

Springer Lehrbuch

Gerd Czycholl

# Theoretische Festkörperphysik

Von den klassischen Modellen  
zu modernen Forschungsthemen

3., aktualisierte Auflage

Mit über 60 Übungsaufgaben mit vollständigen Lösungen im  
Internet unter [www.springer.com](http://www.springer.com) → search: 978-3-540-74789-5



Springer

Prof. Dr. Gerd Czycholl  
Universität Bremen  
FB 1 Physik/Elektrotechnik  
Inst. Theoretische Physik  
28334 Bremen, Deutschland  
e-mail: czycholl@itp.uni-bremen.de

ISBN 978-3-540-74789-5

e-ISBN 978-3-540-74790-1

DOI 10.1007/978-3-540-74790-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenerarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten waren und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Einbandgestaltung: WMX Design GmbH, Heidelberg

Satz und Herstellung: LE-T<sub>E</sub>X Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig

Gedruckt auf säurefreiem Papier

9 8 7 6 5 4 3 2 1

[springer.com](http://springer.com)

# Vorwort zur 3. Auflage

Die Herausgabe der 3. Auflage des Festkörpertheorie-Lehrbuchs gab Gelegenheit zu einer gründlichen Überarbeitung. Dabei wurden die bisher bekannt gewordenen (Druck-) Fehler korrigiert und die – bislang nur auf der Web-Seite des Verlags zugänglichen – Übungsaufgaben sowie die ausführlicheren Angaben zu ergänzender Literatur in das Buch integriert, wobei auch noch einige neue Übungsaufgaben hinzu gekommen sind. Die (Muster-) Lösungen zu den Aufgaben sind aber weiterhin nur im Internet verfügbar. Außerdem sind die Kapitel 8.4 und 12.1 völlig neu geschrieben worden. Das wesentlich ausführlichere Kapitel 8.4 über Halbleiter-Optik enthält jetzt insbesondere eine Herleitung und Beschreibung der Halbleiter-Bloch-Gleichungen, die in der Halbleiter-Theorie aktuell sind. Die Ableitung in Kapitel 12.1, dass die – für den Magnetismus verantwortliche – effektive Spin-Spin-Wechselwirkung eine Konsequenz der Austausch-Wechselwirkung ist, benutzt jetzt den – im Buch ja ausführlich behandelten und benutzten – Formalismus der 2. Quantisierung (, während in den alten Auflagen eine Darstellung in Anlehnung an das bekannte Buch von Ashcroft und Mermin gebracht wurde, das ja auf die 2. Quantisierung verzichtet). Auch einige Bilder wurden verbessert bzw. neu erstellt.

Ich danke allen Kollegen und Studenten, die mich auf (Druck-) Fehler und sonstige Unzulänglichkeiten in der alten Auflage hingewiesen haben. Stellvertretend für alle will ich namentlich erwähnen nur meinen neuen Mitarbeiter Dipl.-Phys. Daniel Mourad, der mir eine ausführliche Liste mit von ihm gefundenen Fehlern hat zukommen lassen. Den Mitarbeitern des Springer-Verlages und der LE-TeXGbr danke ich für ihre Mühe und ihren professionellen Einsatz bei der Fertigstellung des Satzes.

Bremen, im Oktober 2007

*Gerd Czycholl*

# Vorwort zur 2. Auflage

Nach der Übernahme des Physik-Programms des Vieweg-Verlags durch den Springer-Verlag ist es an der Zeit, das vorliegende Lehrbuch zur Festkörpertheorie auch von der Form und Gestaltung her an die Springer-Lehrbuch-Reihe anzupassen, was ein Grund für die Herausgabe dieser 2. Auflage ist. Nach dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahr 2000 sind beim Vieweg-Verlag zahlreiche Stellungnahmen und Kritiken eingegangen, die fast alle sehr positiv waren. Deshalb besteht kein Anlass, an der Grundkonzeption des Buches etwas zu ändern. In einigen dieser Stellungnahmen wurde allerdings bedauert, dass das Buch keine Übungsaufgaben enthält. Genau an diesem Punkt habe ich in der Zwischenzeit gearbeitet und auch eine Sammlung von Übungsaufgaben mit Lösungen zumindest zu den ersten 5 Kapiteln erstellt.

Dabei sind wir etwas neue Wege gegangen, indem wir zahlreiche neue und numerisch zu behandelnde Übungsaufgaben entwickelt und erprobt haben. Damit sollen die an der Theorie der kondensierten Materie interessierten Studierenden schon frühzeitig an das spätestens in Studien- und Diplomarbeiten ohnehin unumgängliche numerische Rechnen gewöhnt werden und mit Programmieren und Rechnerumgang vertraut gemacht werden. Als Programmiersprache haben wir MATLAB gewählt, was sich bei der Erprobung in zwei Festkörpertheorie-Kursen mit Übungen bewährt hat auch für Studierende mit zuvor keiner oder wenig Programmiererfahrung. Die Muster-Lösungen und teilweise darin enthaltenen Programm-Quelltexte sind daher auch überwiegend in MATLAB. Die Aufgaben lassen sich natürlich aber genauso mit Fortran oder C++ lösen. Für die Mitarbeit bei der Konzeption dieser Übungsaufgabensammlung und den Vorschlag, die Numerik in MATLAB durchzuführen, bin ich meiner Mitarbeiterin Dipl. Phys. Claudia Schneider sehr dankbar. Ansonsten sind in der ersten Auflage leider doch noch eine Reihe von (Druck-) Fehlern enthalten, und die Herausgabe dieser 2. Auflage bietet die Gelegenheit, diese zu korrigieren.

Da aber keine grundlegenden Änderungen an Text und Inhalt vorzunehmen waren, ist die vorliegende gedruckte Version im Wesentlichen unverändert aus der ersten Auflage übernommen. Die erwähnten Korrekturen und die hinzugekommenen Übungsaufgaben werden auf der Web-Seite des Verlages zugänglich gemacht.

Bremen, im Januar 2004

*Gerd Czycholl*

# Vorwort zur ersten Auflage

Dieses Buch ist aus Vorlesungen (Theoretische Festkörperphysik I und II, jeweils 4-stündig) hervorgegangen, die ich seit 1986 zunächst an der Universität Dortmund und der RWTH Aachen und ab 1991 mehrfach an der Universität Bremen gehalten habe. Diese Vorlesungen orientierten sich nicht strikt an einem der existierenden und bekannten Festkörperphysik- bzw. Festkörpertheorie-Bücher. Da die einzelnen Kapitel beim Wiederholen der Vorlesung mehrfach geändert und überarbeitet wurden, ist es heute nicht mehr möglich, genau anzugeben, welchem Buch an welchen Stellen genau gefolgt wurde. Ich habe daher im Literaturverzeichnis nur die Bücher angegeben, in die ich selbst bei den Vorlesungsvorbereitungen hereingesehen habe; das Literaturverzeichnis gibt daher bei weitem keine vollständige Übersicht über die existierenden Festkörperphysik-Lehrbücher. Neben diesen erwähnten Büchern lagen mir beim Vorbereiten der Vorlesungen auch noch Fotokopien der Vorlesungs-Manuskripte meiner Kollegen (bzw. zum Teil früheren Lehrer) Prof. Dr. E. Müller-Hartmann (Universität Köln), Prof. Dr. H. Keiter (Universität Dortmund), Prof. Dr. P. H. Dederichs (RWTH Aachen) und meine eigene Mitschrift der Vorlesung von Prof. Dr. B. Mühlischlegel (Universität Köln, zu Kapitel 11) vor. Da wegen des ständigen Überarbeitens das handschriftliche Manuskript mit der Zeit unübersichtlich wurde, habe ich ab ca. 1995 alles neu aufgeschrieben und dann gleich in L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X getippt und als Skript an die Studenten verteilt. Die Abbildungen waren zunächst fotokopiert und eingeklebt; beim wiederholten Halten der Vorlesung wurden dann auch die Abbildungen nach und nach selbst angefertigt im Postscript-Format, einige wenige wurden eingescannt, so daß dann eine vollständig elektronische Version des Vorlesungsskriptes vorlag. Aus diesem Skript ist nun nach nochmaligem Überarbeiten das vorliegende Buch hervorgegangen.

Einen vollständigen Überblick über die Festkörpertheorie kann man unmöglich in einem einzelnen Buch von ca. 300 Seiten geben und auch nicht in einer zweisemestrigen Festkörpertheorie-Vorlesung, die für Studenten im 7. und 8. Semester gedacht ist. Es können daher nur die wichtigsten Grundlagen behandelt werden, und hinsichtlich Anwendungen und aktuellen Forschungsthemen in der theoretischen Festkörperphysik kann jeweils nur eine elementare Einführung gegeben

werden. Selbst dabei kann nicht alles angesprochen werden, und die Stoffauswahl ist – zumindest was die über die in den Kapiteln 1–6.1 gebrachten Grundlagen hinausgehenden Themen angeht – etwas subjektiv; andere Dozenten oder Autoren würden hier vermutlich andere Schwerpunkte und Akzente setzen je nachdem, was sie selbst für besonders aktuell, interessant und wichtig halten. An diesen spezielleren und aktuellen Themen kann in einer solchen Einführung ohnehin nur das Interesse geweckt werden, und für Details muß auf speziellere Literatur bzw. auf entsprechende Spezialvorlesungen verwiesen werden. Vorausgesetzt wird in diesem Buch nur das Standard-Wissen in Theoretischer Physik, insbesondere Quantenmechanik und Statistische Physik, wie man es an deutschen Universitäten üblicher Weise in den Kursvorlesungen Theoretische Physik I–IV bis zum 6. Semester kennenlernt. An Lehrbuch-Inhalten entspricht dies z. B. dem Inhalt von W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik I–VI* und den entsprechenden anderen Lehrbuch-Reihen der allgemeinen Theoretischen Physik. Es wird zwar (zumindest von Kapitel 5 an) die Besetzungszahl-Darstellung („2. Quantisierung“) gebraucht, die spezielleren Methoden der Vielteilchen-Theorie werden aber nicht benutzt und eingeführt; deshalb bleiben die Behandlungen von aktuellen Themen und Wechselwirkungseffekten auf dem Niveau von Molekularfeld-Näherungen. Das Buch ist somit insgesamt für Physik-Studenten ab dem 7. Semester gedacht und auch für Studenten bzw. Physiker geeignet, die in der experimentellen Festkörperphysik arbeiten. Für theoretische Festkörperphysiker dagegen ist das Buch allein in der Regel noch nicht ausreichend, insbesondere weil es noch nicht genügend Vielteilchen-Theorie (und auch keine Gruppen-Theorie) bringt. Um eine Diplomarbeit in theoretischer Physik erfolgreich bearbeiten zu können, muß man sich in der Regel (in der Einarbeitungsphase) noch weitergehende Kenntnisse verschaffen (in Vielteilchentheorie z. B. in etwa im Umfang von W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik VII*).

Ich möchte nun allen danken, die mir beim Anfertigen und Korrigieren des Manuskripts geholfen haben. Mein früherer Mitarbeiter Dipl. Phys. Rene Jursa hat die erste Skriptversion überarbeitet, Druckfehler korrigiert, Abbildungen eingescannt und die Formeln zu den Kapiteln 10–12 in *LATEX* gesetzt. Einige der Abbildungen zu den Kapiteln 4 und 5 hat mir (zum Teil aus seiner Studien- und Diplomarbeit übernommen) mein derzeitiger Mitarbeiter Dipl. Phys. Ilan Schnell zur Verfügung gestellt. Sein Bruder Dipl. Phys. Arvin Schnell hat ein Skript zu meiner Vorlesung „Vielteilchenphysik“ in *LATEX* getippt, aus dem Teile für die Kapitel 8.5 und 12.1 übernommen wurden. Bei einigen der Abbildungen zu Kapitel 1 hat mir mein Sohn Harald geholfen. Auf zahlreiche Druckfehler in der ersten Skriptversion hat mich insbesondere mein früherer Mitarbeiter Dipl. Phys. Andreas Loepert aufmerksam gemacht, einige weitere Druckfehler wurden von anderen Studenten und zu Kapitel 7 von meinem Kollegen Prof. Dr. Joachim Stolze (Universität Dortmund) gefunden.

Ursprünglich hatte der – 1997 aus Gesundheitsgründen eingestellte – Verlag Zimmermann-Neufang vor, das Vorlesungsskript als Buch herauszubringen, und ich danke Prof. Dr. O. Neufang für sein wohlwollendes Interesse und seine freundlichen Erinnerungen und Anfragen; ohne das schlechte Gewissen ihm gegenüber hätte ich mich vielleicht nie zur Fertigstellung und Vervollständigung des Skriptes aufgerafft.

Herrn W. Schwarz vom Vieweg-Verlag danke ich für sein Interesse, seine Ermutigung zur Fertigstellung, Hinweise auf Druckfehler und Mängel, Verbesserungsvorschläge und die abschließende Überarbeitung zur vorliegenden Buchform.

Bremen, im März 2000

*Gerd Czycholl*

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>1</b>	<b>Periodische Strukturen</b>	5
1.1	Kristallstruktur, Bravais-Gitter, Wigner-Seitz-Zelle	5
1.1.1	Kristallisation von Festkörpern	5
1.1.2	Kristall-System und Kristall-Gitter	6
1.1.3	Symmetriegruppe der Kristall-Systeme	9
1.1.4	Bravais-Gitter, primitive Einheitszelle und Wigner-Seitz-Zelle	10
1.1.5	Kristall-Strukturen	13
1.2	Das reziproke Gitter, Brillouin-Zone	15
1.3	Periodische Funktionen	18
1.4	Aufgaben zu Kapitel 1	21
<b>2</b>	<b>Separation von Gitter- und Elektronen-Dynamik</b>	23
2.1	Der allgemeine Festkörper-Hamilton-Operator	23
2.2	Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)	25
2.3	Bindung und effektive Kern-Kern-Wechselwirkung	29
2.4	Aufgaben zu Kapitel 2	36
<b>3</b>	<b>Gitterschwingungen (Phononen)</b>	39
3.1	Harmonische Näherung, dynamische Matrix und Normalkoordinaten	39
3.2	Klassische Bewegungsgleichungen	42
3.3	Periodische oder Born-von-Kármán-Randbedingungen	45
3.4	Quantisierte Gitterschwingungen und Phononen-Dispersionsrelationen	48
3.5	Thermodynamik der Gitterschwingungen (Phononen), Debye- und Einstein-Modell	52

3.6	Phonenen-Spektren und -Zustandsdichten . . . . .	60
3.6.1	Beispiel: Einfach kubisches Gitter . . . . .	60
3.6.2	Phonenen-Zustandsdichte . . . . .	64
3.7	Grenzfall großer Wellenlänge . . . . .	70
3.7.1	Akustische Phononen und elastische Wellen . . . . .	70
3.7.2	Langwellige optische Phononen und elektromagnetische Wellen, Polariton . . . . .	74
3.8	(Neutronen-)Streuung an Kristallen (Phonenen), Debye-Waller-Faktor . . . . .	78
3.9	Anharmonische Korrekturen . . . . .	84
3.10	Aufgaben zu Kapitel 3 . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Nicht wechselwirkende Elektronen im Festkörper</b> . . . . .	93
4.1	Elektron im periodischen Potential, Bloch-Theorem . . . . .	94
4.2	Näherung fast freier Elektronen . . . . .	100
4.3	Effektiver Massentensor, Gruppengeschwindigkeit und $kp$ -Störungsrechnung . . . . .	106
4.4	Modell starker Bindung (Tight-binding-Modell), Wannier-Zustände	109
4.5	Grundideen von numerischen Methoden zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur . . . . .	118
4.5.1	Zellenmethode . . . . .	118
4.5.2	Entwicklung nach ebenen Wellen . . . . .	120
4.5.3	APW-(„Augmented Plane Waves“)-Methode . . . . .	121
4.5.4	Greenfunktions-Methode von Korringa, Kohn und Rostoker, KKR-Methode . . . . .	122
4.5.5	OPW-(„orthogonalized plane waves“)-Methode . . . . .	124
4.5.6	Pseudopotential-Methode . . . . .	126
4.6	Elektronische Klassifikation von Festkörpern . . . . .	127
4.7	Elektronische Zustandsdichte und Fermi-Fläche . . . . .	132
4.8	Quantenstatistik und Thermodynamik der Festkörper-Elektronen . .	137
4.9	Statistik der Elektronen und Löcher in Halbleitern . . . . .	145
4.10	Aufgaben zu Kapitel 4 . . . . .	149
<b>5</b>	<b>Elektron-Elektron-Wechselwirkung</b> . . . . .	155
5.1	Besetzungszahldarstellung („2. Quantisierung“) für Fermionen . . . . .	156
5.2	Modelle wechselwirkender Elektronensysteme in der Festkörperphysik . . . . .	163
5.3	Hartree-Fock-Näherung . . . . .	170
5.3.1	Herleitung aus dem Ritzschen Variationsverfahren . . . . .	170
5.3.2	Herleitung aus einem Minimal-Prinzip für das großkanonische Potential . . . . .	176
5.4	Homogenes Elektronengas in Hartree-Fock-Näherung . . . . .	182

5.5	Elementare Theorie der statischen Abschirmung . . . . .	188
5.5.1	Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung . . . . .	189
5.5.2	Lindhard-Theorie der Abschirmung . . . . .	191
5.5.3	Statische Abschirmung in Halbleitern . . . . .	194
5.6	Anregungen im homogenen Elektronengas, Plasmonen . . . . .	196
5.7	Exzitonen in Halbleitern . . . . .	203
5.8	Grundideen der Dichtefunktional-Theorie . . . . .	210
5.9	Quasi-Teilchen und Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeit . . . . .	219
5.10	Aufgaben zu Kapitel 5 . . . . .	222
<b>6</b>	<b>Elektron-Phonon-Wechselwirkung . . . . .</b>	<b>231</b>
6.1	Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung . . . . .	231
6.2	Renormierung der effektiven Elektronen-Masse . . . . .	236
6.3	Abschirreffekte auf Phononen-Dispersion und Elektron-Phonon-Wechselwirkung . . . . .	239
6.4	Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ionen-Kristallen . . . . .	244
6.5	Das Polaron . . . . .	246
6.6	Aufgaben zu Kapitel 6 . . . . .	250
<b>7</b>	<b>Elektronischer Transport in Festkörpern . . . . .</b>	<b>253</b>
7.1	Einfache phänomenologische Vorstellungen . . . . .	253
7.1.1	Das Drude-Modell für die statische Leitfähigkeit von Metallen . . . . .	253
7.1.2	Drude-Modell für metallischen Transport im Magnetfeld . . . . .	255
7.1.3	Zwei Ladungsträgersorten, Magnetowiderstand . . . . .	258
7.1.4	Phänomenologische Theorie der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	260
7.2	Relationen zwischen den Transportkoeffizienten . . . . .	261
7.3	Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit-Näherung . . . . .	265
7.4	Widerstand von Metallen durch Streuung . . . . .	272
7.4.1	Streuung an Störstellen . . . . .	273
7.4.2	Streuung an Phononen . . . . .	276
7.5	Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Halbleitern . . . . .	282
7.6	Lineare Response Theorie . . . . .	287
7.7	Elektrische Leitfähigkeit in linearer Response-Theorie, Kubo-Formel . . . . .	292
7.8	Störstellenstreuung im Kubo-Formalismus . . . . .	299
7.9	Weiteres zum Transport in Festkörpern . . . . .	306
7.10	Aufgaben zu Kapitel 7 . . . . .	307
<b>8</b>	<b>Optische (bzw. dielektrische) Eigenschaften von Festkörpern . . . . .</b>	<b>311</b>
8.1	Makroskopische Beschreibung . . . . .	311
8.2	Einfache mikroskopische Modelle . . . . .	316
8.2.1	Reflexionskoeffizient von Metallen im Drude-Modell . . . . .	316
8.2.2	Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeit-Näherung, anomaler Skin-Effekt . . . . .	318

8.3	Mikroskopische Theorie der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten . . . . .	322
8.4	Optische Eigenschaften von Halbleitern . . . . .	328
8.4.1	Dipol-Kopplung an das elektromagnetische (optische) Feld . . . . .	329
8.4.2	Zwei-Niveau-Systeme . . . . .	332
8.4.3	Die Halbleiter-Bloch-Gleichungen . . . . .	334
8.5	Polaritonen . . . . .	340
8.5.1	Quantisierung des elektromagnetischen Feldes . . . . .	340
8.5.2	Elektronen in Wechselwirkung mit dem quantisierten Strahlungsfeld . . . . .	343
8.5.3	Das Exziton-Polariton . . . . .	345
8.6	Aufgaben zu Kapitel 8 . . . . .	347
<b>9</b>	<b>Störung der Gitter-Periodizität</b> . . . . .	353
9.1	Oberflächen . . . . .	355
9.2	Störstellen . . . . .	360
9.3	Ungeordnete Systeme . . . . .	364
9.3.1	Die Coherent-Potential-Approximation (CPA) . . . . .	367
9.3.2	Lokalisierung . . . . .	371
9.4	Inhomogene Halbleitersysteme . . . . .	373
9.5	Aufgaben zu Kapitel 9 . . . . .	378
<b>10</b>	<b>Festkörper im äußeren Magnetfeld</b> . . . . .	381
10.1	Ankopplung von Magnetfeldern, Dia- und Paramagnetismus . . . . .	381
10.2	Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente . . . . .	386
10.3	Pauli-Paramagnetismus von Leitungselektronen . . . . .	389
10.4	Landau-Diamagnetismus freier Elektronen . . . . .	391
10.5	Der De-Haas-van-Alphen-Effekt . . . . .	395
10.6	Der Quanten-Hall-Effekt . . . . .	400
10.7	Überblick über weitere im starken Magnetfeld beobachtbare Effekte . . . . .	405
<b>11</b>	<b>Supraleitung</b> . . . . .	407
11.1	Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Befunde . . . . .	407
11.2	Attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung . . . . .	413
11.3	Cooper-Paare . . . . .	417
11.4	BCS-Theorie . . . . .	421
11.5	Stromtragender Zustand in der BCS-Theorie . . . . .	431
11.6	Elektrodynamik der Supraleiter, London-Gleichungen . . . . .	434
11.7	Ginzburg-Landau-Theorie . . . . .	438
11.8	Tunneleffekte mit Supraleitern . . . . .	447
11.8.1	Ein-Elektronen-Tunneln . . . . .	447
11.8.2	Tunneln von Cooper-Paaren, Josephson-Effekt . . . . .	450
11.9	Überblick über weitergehende Aspekte der Supraleitungs-Theorie . . . . .	453

Inhaltsverzeichnis	xvii
<b>12 Kollektiver Magnetismus</b>	459
12.1 Die Austausch-Wechselwirkung	459
12.2 Das Heisenberg-Modell und verwandte Gitter-Modelle	463
12.3 Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell	466
12.4 Spinwellen (Magnonen), Holstein-Primakoff-Transformation	472
12.5 Band-Magnetismus	478
12.6 Hubbard-Modell und antiferromagnetisches Heisenberg-Modell	482
<b>Literaturangaben</b>	489
<b>Sachverzeichnis</b>	493

# Kapitel 0

## Einleitung

Die Festkörperphysik befaßt sich mit den Eigenschaften von Materie im festen Aggregatzustand, insbesondere mit der Struktur, den elektronischen und den thermischen Eigenschaften fester Körper. Ein fester Körper besteht wie alle kondensierte Materie, d. h. Materie, wie wir sie unter normalen Umständen (Drucken und Temperaturen) vorfinden, aus Atomen, die durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Er unterscheidet sich insofern zunächst nur dadurch von einem Molekül, daß die Anzahl der beteiligten Atome so groß ist, daß der Festkörper als ganzes ein makroskopisches Objekt ist. Während in einem Molekül die Zahl der beteiligten Atome zwischen 2 und einigen 1000 beträgt, besteht ein makroskopischer Festkörper aus größerenordnungsmäßig  $10^{23}$  Atomen, also einer unvorstellbar großen Zahl von Konstituenten.

Nach dem vorher Gesagten ist klar, welche physikalischen Methoden wir zu einer mikroskopischen Beschreibung der Eigenschaften eines Festkörpers einsetzen müssen; da er aus Atomen besteht und die chemische Bindung zwischen Atomen dadurch verstanden werden kann, daß es energetisch günstigere Elektronenzustände im Überlapp-Potential zweier Atome geben kann als in den isolierten (weit voneinander entfernten) einzelnen Atomen, müssen wir die Quantenmechanik benutzen. Und da wir es mit einem System aus sehr vielen Atomen zu tun haben, ist der Festkörper (neben dem idealen Gas) das Musterbeispiel für ein System, auf das wir die Methoden der Statistischen Physik anwenden können. Eine Theoretische Festkörperphysik ist daher nichts prinzipiell Neues, sondern sie besteht aus der Anwendung von Quantentheorie und Statistischer Physik auf ein spezielles physikalisches Problem oder auf einen speziellen Hamilton-Operator.

Dabei ist man in der Festkörperphysik in der zunächst glücklichen Lage, daß man den Hamilton-Operator genau kennt. Von den vier bekannten elementaren Wechselwirkungen (schwache Wechselwirkung, starke Wechselwirkung, elektromagnetische Wechselwirkung und Gravitation) spielt für die Festkörperphysik (genau wie für die Atom- und Molekülphysik) nur eine einzige eine Rolle, nämlich die elektromagnetische Wechselwirkung, und für diese kennen wir das entscheidende Potential ganz genau, nämlich das Coulomb-Potential. Während man es in der Elementarteilchenphysik mit der (durch massive Bosonen vermittelten) schwachen,

vereinheitlichten elektro-schwachen oder der durch Gluonen vermittelten starken Wechselwirkung zu tun hat und in der Kernphysik durch den Austausch von Pi-Mesonen ein effektives (kurzreichweitiges) Kernpotential vorliegt, dessen genauen Verlauf (und analytischen Ausdruck) man nicht im Detail kennt, können wir in der Festkörperphysik fast alle Wechselwirkungen bis auf die wohlbekannte Coulomb-Wechselwirkung vergessen. Auch können wir fast immer relativistische Effekte vernachlässigen. Nur für spezielle Effekte muß man manchmal noch andere Wechselwirkungen wie z. B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Betracht ziehen.

Trotzdem ist das grundsätzliche Problem der Festkörperphysik schwierig und nicht in voller Allgemeinheit lösbar. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß wir es mit sehr vielen Teilchen zu tun haben, weswegen wir auch noch die Methoden der Statistischen Physik einsetzen müssen. Aber diese Methoden sind nur dann relativ einfach anzuwenden, wenn wir es mit wechselwirkungsfreien Teilchen zu tun haben, wie es bei den Beispielen, die man in der Kurs-Vorlesung über Statistische Physik kennengelernt, (fast) immer der Fall ist. Die Teilchen (Elektronen und Atomkerne), die einen Festkörper bilden, sind aber alles andere als wechselwirkungsfrei, sondern sie wechselwirken eben gerade über die (langreichweite) Coulomb-Wechselwirkung. Es erscheint zunächst wieder beinahe hoffnungslos zu sein, dieses komplizierte und komplexe Vielteilchen-Problem von  $10^{23}$  miteinander wechselwirkenden Teilchen auch nur ansatzweise behandeln oder lösen zu können.

Um hier weiter zu kommen, war deshalb die Entwicklung von neuen Methoden und Näherungen im Rahmen der Quantentheorie des (schon eingeschränkten) Festkörperproblems notwendig. Diese Methoden folgen von ihrem Konzept her dem immer in der Theoretischen Physik benutzten Prinzip der Abstraktion und Modellbildung. Man versucht, nur gewisse Teilelemente des allgemeinen Festkörperproblems in Betracht zu ziehen, von denen man auf Grund physikalischer Überlegungen annimmt, daß sie die wichtigsten Beiträge zu einem bestimmten physikalischen Effekt oder Phänomen schon enthalten; mathematisch bedeutet dies, daß wir im allgemeinen Festkörper-Hamilton-Operator gewisse Näherungen und Vereinfachungen vornehmen, um einen für ein spezielles Teil-Problem geeigneten effektiven Hamilton-Operator herzuleiten, den wir (im Gegensatz zum ursprünglichen) behandeln (wenn möglich sogar exakt lösen) können. Dabei tritt in der Festkörpertheorie an vielen verschiedenen Stellen das Konzept auf, den Hamilton-Operator derart zu vereinfachen und zu approximieren, daß gewisse Elementaranregungen formal als wechselwirkungsfreie Quasiteilchen (mit Fermi- oder Bose-Charakter) dargestellt werden können. Das einfachste Beispiel für dieses Konzept der Quasiteilchenbeschreibung der Elementaranregungen sind die Phononen: Man separiert erst im allgemeinen Hamilton-Operator Gitter- (d. h. Atomkern- oder Ionenrumpf-) Anteile und Elektronen-Anteil, für den Gitter-Anteil macht man die harmonische Näherung, d. h. man entwickelt bis zur 2. Ordnung um die Gleichgewichtspositionen und findet so einen effektiven Hamilton-Operator, der gekoppelte harmonische Oszillatoren beschreibt, und dieser kann durch eine Hauptachsentransformation diagonalisiert werden und durch Einführung der (aus der Grundvorlesung über Quantenmechanik wohlbekannten) Oszillator- Auf- und Absteige-Operatoren formal in die Form eines Hamilton-Operators gebracht werden, der wechselwirkungs-

freie (Quasi-)Bosonen beschreibt, die wir als Phononen bezeichnen. Und diesen effektiven Phononen-Hamilton-Operator können wir mit den Methoden der elementaren Quanten-Statistik relativ leicht behandeln und verstehen. Dieses Quasiteilchen-Konzept spielt aber auch an anderen Stellen in der Festkörpertheorie eine Rolle; es existieren zahlreiche Quasiteilchen-Beschreibungen von elementaren Anregungen im Festkörper, z. B. Magnonen zur Beschreibung von Spin-Wellen, Polaronen (Elektronen mit Gitterpolarisation), Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare) in der Halbleiterphysik, Polaritonen, Plasmonen, u. v. a.; wenn man das Konzept wechselwirkungsfreier Elektronen benutzt, was man für viele Aspekte mit einigem Recht und gutem Erfolg tun darf, sind die Festkörper-Elektronen streng genommen auch fermionische Quasi-Teilchen, da man die (stets starken und nie wirklich zu vernachlässigenden) Wechselwirkungen in effektive Parameter eines (wechselwirkungsfreien) Einteilchen-Modells gesteckt hat.

Ziel dieser Abhandlung ist neben der Beschreibung der speziellen und wichtigsten festkörperphysikalischen Phänomene daher insbesondere auch, in die spezielle Form der Vereinfachung und Modellbildung und dabei insbesondere in das Quasiteilchen-Konzept einzuführen, um damit die spezielle Arbeitsweise und Sprache des Festkörperphysikers kennenzulernen.

# Kapitel 1

## Periodische Strukturen

### 1.1 Kristallstruktur, Bravais-Gitter, Wigner-Seitz-Zelle

#### 1.1.1 Kristallisation von Festkörpern

Es ist eine experimentelle Erfahrungstatsache, daß der thermodynamisch stabilste Zustand von Materie im allgemeinen der kristalline Zustand ist, bei dem die Atome oder die molekulare Baugruppe periodisch angeordnet sind. Es ist physikalisch unmittelbar klar, daß es für ein System aus mehreren oder beim Festkörper sehr vielen Atomen oder Molekülen, die eine Bindung miteinander eingehen und daher miteinander wechselwirken, eine Gleichgewichtskonfiguration geben muß, die dem absoluten Minimum des Wechselwirkungspotential entspricht. Bei hinreichend tiefen Temperaturen wird diese Gleichgewichtskonfiguration angenommen. Wenn ein System aus sehr vielen gleichen Atomen oder sonstigen molekularen Bausteinen besteht und insgesamt makroskopisch groß ist, muß die Umgebung von jedem Baustein aus gesehen gleich aussehen, womit verständlich wird, daß eine periodische, translationsinvariante Anordnung zustandekommt. Außerdem ist klar, daß eine periodische Anordnung im Vergleich zu anderen denkbaren Anordnungen der geordnetere Zustand mit der größeren Symmetrie ist und damit die geringere Entropie aufweist, so daß der kristalline Zustand bei tiefen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht angenommen wird.

Es gibt auch nicht-kristalline Festkörper, und diese sind gerade besonders interessant und auch Gegenstand aktueller Forschung. Beispiele dafür sind Gläser, amorphe Halbleiter, Polymere, metallische Gläser, Zufallslegierungen, Aufdampfschichten, u. ä. Bei vielen dieser Systeme gibt es noch eine Nahordnung, d. h. die Zahl und Anordnung der nächsten Nachbarn ist noch ähnlich wie im Kristall, die Fernordnung ist jedoch verlorengegangen. Solche amorphen Systeme gewinnt man vielfach durch rasches Erstarren aus der Schmelze, also aus dem flüssigen Zustand, und man kann davon ausgehen, daß man dadurch die atomare Anordnung in der Flüssigkeit einfriert und dem System durch das rasche Abkühlen keine Gelegenheit mehr gibt, in den thermodynamisch stabileren Zustand zu gelangen. Amorphe Sys-

teme wie Gläser befinden sich daher in der Regel nicht im absoluten Minimum der potentiellen Energie sondern höchstens in einem relativen (lokalen) Minimum, aus dem sie aber bei hinreichend tiefen Temperaturen nicht mehr heraus können, weil eine thermisch nicht erreichbare Potentialbarriere zu überwinden ist. Der amorphe Zustand ist daher ein metastabiler Zustand und nicht der thermodynamisch günstigste Zustand.

In der Einführung in die Festkörpertheorie können wir uns auf die Betrachtung des kristallinen Zustands beschränken, zumal gerade die Translationsinvarianz die theoretische Beschreibung enorm erleichtert. So kann man z. B. gerade wegen der Translationssymmetrie die Normalschwingungen von Kristallen und daher einem System von  $10^{23}$  Teilchen vielfach exakt bestimmen, wie wir in Kapitel 3 noch sehen werden, während das für ein viel kleineres Molekül aus 100–1000 Atomen schon schwieriger ist. Da der kristalline Zustand für die Festkörperphysik so wichtig ist, soll in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die möglichen Gitter und Kristallstrukturen gegeben werden und in die für die Kristallbeschreibung üblichen Begriffe und Notationen eingeführt werden.

### 1.1.2 Kristall-System und Kristall-Gitter

Ein idealer Kristall ist unendlich ausgedehnt, nimmt also den gesamten dreidimensionalen Raum ein, und besteht aus einer streng periodischen Wiederholung des gleichen Bauelementes, d. h. des gleichen Atoms oder der gleichen Atomgruppe. Man unterscheidet zunächst Kristall-System, Kristall-Gitter und Kristall-Struktur. Ein Kristall-Gitter besteht aus Gitterpunkten im Raum, die durch Angabe des Ortsvektors zu diesen Punkten zu beschreiben sind. Diese Gittervektoren sind in Dimension  $d$  darstellbar als eine ganzzahlige Linearkombination von  $d$  linear unabhängigen Basisvektoren:

$$\mathbf{R}_\mathbf{n} = \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i ,$$

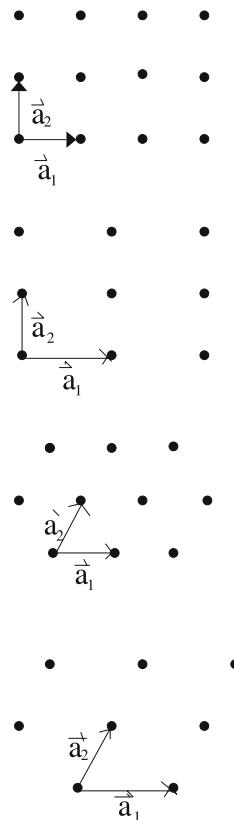
wobei  $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_d)$  ein  $d$ -Tupel von ganzen Zahlen bezeichnet. Die Basisvektoren  $\mathbf{a}_i$  spannen die Einheitszelle auf, deren periodische Fortsetzung den ganzen Raum ausfüllt. Die Basisvektoren müssen nicht orthogonal aufeinander sein, die Winkel zwischen ihnen seien mit  $\alpha_i$  bezeichnet. Das Volumen  $V_{ez}$  der Einheitszelle ist daher für  $d = 2$  gegeben durch  $V_{ez} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ , für  $d = 3$  entsprechend durch das Spatprodukt  $V_{ez} = |\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$ .

Die primitive Einheitszelle ist die kleinste Einheitszelle, deren periodische Wiederholung den Raum ausfüllt. Einheitszellen können nicht beliebig gewählt werden, sondern sie müssen eine bestimmte Symmetrie aufweisen. So kann man z. B. in 2 Dimensionen keine gleichseitigen Fünfecke als Einheitszellen haben, da es nicht gelingt, mit Fünfecken die ganze Ebene auszufüllen. Dagegen kann man dies

mit Quadraten, Rechtecken, Parallelogrammen und regelmäßigen Sechsecken. Man kann mathematisch streng beweisen und anschaulich unmittelbar einsehen, daß es für  $d = 2$  und  $d = 3$  nur Kristall-Gitter mit 2-, 3-, 4- oder 6-zähliger Symmetrie geben kann<sup>1</sup>.

Gemäß der erwähnten Symmetrie unterscheidet man zunächst verschiedene Kristallsysteme. Für  $d = 2$  gibt es 4 Kristallsysteme, nämlich

1. das quadratische System mit  $a_1 = a_2, \alpha_1 = 90^\circ$ , so daß die Einheitszelle aus Quadraten besteht und das Gitter eine 4-zählige Drehsymmetrie, Spiegelung an 2 Achsen und die Inversion als Symmetrieeoperationen hat,
2. das rechtwinklige System mit  $a_1 \neq a_2, \alpha_1 = 90^\circ$ , so daß die Einheitszelle aus Rechtecken besteht und das Gitter nur noch die Spiegelung an 2 Achsen und die Inversion als Symmetrieeoperationen aufweist,
3. das hexagonale System (Dreiecksgitter) mit  $a_1 = a_2$ , aber  $\alpha_1 = 60^\circ$ , so daß die Einheitszellen Rauten sind und das Gitter eine 6-zählige Dreh-Symmetrie, Spiegelungen an 3 Achsen und die Inversion als Symmetrieeoperationen hat,
4. das schiefwinklige Gitter mit  $a_1 \neq a_2, \alpha_1 \neq 90^\circ$ , so daß die Einheitszellen Parallelogramme sind und nur noch die Inversion als Symmetrieeoperation existiert.

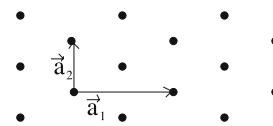


Zu jedem Kristall-System gehören eventuell mehrere (Kristall-)Gitter oder Bravais-Gitter<sup>2</sup>. In 2 Dimensionen gibt es z. B. neben dem einfachen rechtwinkligen Gitter auch noch das zentriert-rechtwinklige Gitter, bei dem sich noch zusätzlich im Zentrum jedes Rechtecks ein Gitterpunkt befindet.

<sup>1</sup> Um so verwunderlicher war Anfang bis Mitte der 1980er-Jahre die Beobachtung von Röntgenbeugungsaufnahmen, die eine 5-zählige Symmetrie aufwiesen; das war die Geburtsstunde der Quasikristalle

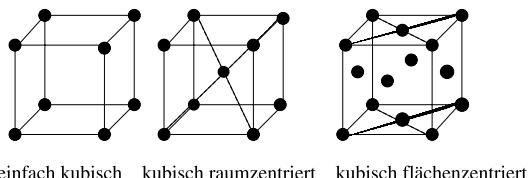
<sup>2</sup> Auguste Bravais, 1811–1863, französischer Naturforscher, Prof. am Polytechnikum in Paris, arbeitete über Kristallphysik und Optik und entdeckte 1850 die 14 Raumgitter für  $d = 3$

Dieses Gitter könnte man als spezielles schiefwinkeliges Gitter auffassen, da es aber alle Symmetrieeigenschaften des rechteckigen Systems aufweist, wird es als eigener Gitter-Typ, als eigene Bravais-Klasse, innerhalb des rechteckigen Kristallsystems aufgefaßt.

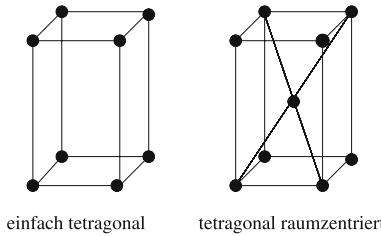


Nachdem der Begriff Kristall-System und Kristall-Gitter an dem Beispiel für  $d = 2$  veranschaulicht worden ist, wollen wir ohne Beweis angeben, welche Kristallsysteme im 3-dimensionalen euklidischen Raum möglich sind. Für  $d = 3$  gibt es 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter, nämlich

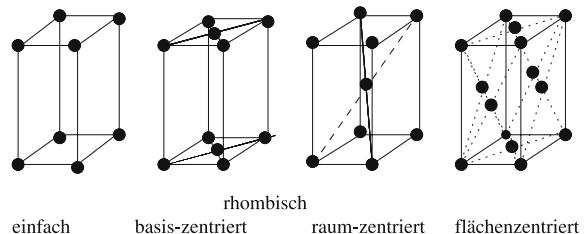
1. das **kubische** System mit einem Würfel als (konventioneller) Einheitszelle, d. h.  $a_1 = a_2 = a_3 = a$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und 3 zugehörigen Bravais-Gittern (einfach-kubisch sc, kubisch-flächenzentriert fcc, kubisch raumzentriert bcc),



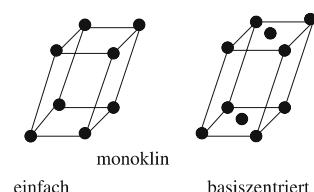
2. das **tetragonale** System mit einem Quader mit quadratischer Grundfläche als Einheitszelle, d. h.  $a_1 = a_2 \neq a_3$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und zwei Bravais-Gittern (einfach tetragonal und tetragonal raumzentriert),



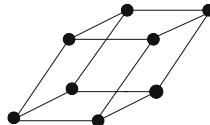
3. das **(ortho)rhombische** System mit einem beliebigen Quader als Einheitszelle, d. h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ , und vier Bravais-Gittern (einfach, basiszentriert, raumzentriert und flächenzentriert),



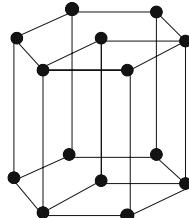
4. das **monokline** System mit einem Paralleliped mit rechtwinkliger Grundfläche als Einheitszelle, d. h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ,  $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^\circ \neq \alpha_2$ , und zwei Bravais-Gittern (einfach oder „primitiv“ und basiszentriert),



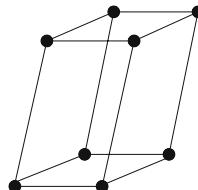
5. das **rhomboedrische** System mit einem Rhomboeder als Einheitszelle (mit gleichseitigen Rauten als Seitenflächen), d. h.  $a_1 = a_2 = a_3$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ , und nur einem zugehörigen Bravais-Gitter,



6. das **hexagonale** System mit einem Parallelepiped mit 2 gleichseitigen Rauten und 4 Rechtecken als Seitenflächen, d. h.  $a_1 = a_2 \neq a_3$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ ,  $\alpha_3 = 120^\circ$  und nur einem Bravais-Gitter,



7. das **trikline** System mit einem beliebigen Parallelepiped als Einheitszelle, d. h.  $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \neq 90^\circ$  und nur einem Bravais-Gitter.



### 1.1.3 Symmetriegruppe der Kristall-Systeme

Die Einteilung in die Kristallsysteme erfolgt gemäß der vorhandenen Symmetrie des Gitters. Jedes ideale, unendlich ausgedehnte Gitter hat zunächst immer Translationsinvarianz bezüglich allen Gittervektoren. Zusätzlich haben die Gitter noch Punktsymmetrien, d. h. es gibt bestimmte diskrete Operationen, die das Gitter unter Festhaltung eines Punktes (des Ursprungs) in sich überführen, z. B. Rotationen um bestimmte Achsen und diskrete Winkel, Spiegelungen an der Ebene, Inversionen (Transformationen  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ). Diese Symmetrioperationen bilden mathematisch eine Gruppe bezüglich ihrer Hintereinanderausführung, nämlich die sogenannte Punktgruppe. Jedes der 7 aufgezählten Kristallsysteme hat eine charakteristische Punktgruppe. Die Gesamtheit aller Symmetrioperationen des Gitters (d. h. Gitter-Translationen plus Punktgruppenoperationen einschließlich Kombinationen von beiden) bilden die sogenannte Raumgruppe des Gitters.

Hier soll auf eine detaillierte Beschreibung der Punktgruppe für alle 7 aufgezählten Kristallsysteme verzichtet werden. Als Beispiel beschreiben wir nur kurz die Punktgruppe für das kubische System, das neben dem hexagonalen System ohnehin das wichtigste Kristallsystem ist. Die folgenden Operationen führen einen Würfel und damit auch ein kubisches Gitter in sich über: Drehungen um  $90^\circ = \frac{2\pi}{4}$  um 3 vierzählige Achsen (durch die Seitenmitten des Würfels), Drehungen um

$120^\circ = \frac{2\pi}{3}$  um 4 dreizählig Drehachsen (Raumdiagonalen) und Drehungen um  $180^\circ = \pi$  um 6 zweizählig Achsen (um die Diagonalen durch zwei gegenüberliegende Kantenmitten), und diese insgesamt 24 Operationen bilden gerade die sogenannte Oktaedergruppe  $O$ , zusätzlich gibt es noch die Inversion (Punktsymmetrie am Ursprung), so daß die kubische Symmetriegruppe  $O_h$  (Oktaedergruppe plus Inversion) 48 Elemente enthält. Dies kann man sich unabhängig auch noch einmal folgendermaßen klar machen: Alle relevanten Funktionen  $f(x, y, z)$  müssen bei Vorliegen von kubischer Symmetrie invariant bleiben bei beliebiger Vertauschung der Koordinaten  $(x, y, z)$ :  $f(x, y, z) = f(y, z, x) = \dots = f(y, x, z)$ , was 6 Operationen entspricht, außerdem müssen sie invariant sein gegen Vorzeichenwechsel:  $f(x, y, z) = f(-x, y, z) = f(x, -y, z) = \dots = f(-x, -y, -z)$ , was  $2^3 = 8$  Operationen entspricht; insgesamt gibt es also  $8 * 6 = 48$  Symmetrieelemente, da beide Grundoperationen beliebig miteinander kombinierbar sind.

Die gruppentheoretische Klassifikation des Kristallsystems und der zugehörigen Symmetrie kann in der Praxis von großer Bedeutung sein. Die Punktsymmetrieelementen haben alle eine natürliche Darstellung als  $3 * 3$ -Matrizen und jedem Element entspricht ein Operator im Hilbert-Raum. Da der Hamilton-Operator in der Regel für den kristallinen Festkörper ebenfalls die Symmetrie des Gitters hat, vertauscht er mit den entsprechenden Operatoren, diese sind also Erhaltungsgrößen, und aus der Quantenmechanik ist bereits bekannt, daß mit solchen zusätzlichen Erhaltungsgrößen z. B. spezielle Entartungen verknüpft sein können. Bei Wegfall oder Störung der Symmetrie werden solche Entartungen dann aufgehoben, was man voraussagen und verstehen kann, wenn man die gruppentheoretische Klassifikation der Kristallsymmetrie und der resultierenden Eigenwerte vorgenommen hat.

### 1.1.4 Bravais-Gitter, primitive Einheitszelle und Wigner-Seitz-Zelle

Wie in der Aufzählung erwähnt, gibt es zu einigen Kristallsystemen, nämlich dem kubischen, orthorhombischen, monoklinen und tetragonalen System, mehrere Bravais-Gitter. Diese kann man sich so entstanden denken, daß in der für das System charakteristischen Einheitszelle noch zusätzliche Gitterpunkte existieren, die zentriert sind entweder räumlich im Mittelpunkt der Zelle (raumzentriert) oder in den Mittelpunkten der 6 Oberflächen der Zelle (flächenzentriert) oder in den Mittelpunkten der beiden Grundflächen (basiszentriert). Die primitive (d. h. kleinstmögliche) Einheitszelle dieser zentrierten Gitter ist dann nicht mehr die für das System und seine Symmetrie charakteristische konventionelle Einheitszelle. Dies soll kurz für die drei kubischen Gitter erläutert werden:

- einfache-kubisches (simple-cubic, sc) Gitter:

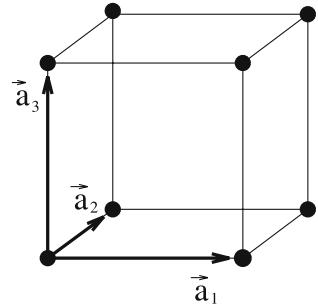
Hier gibt es zu jedem Gitterpunkt 6 nächste Nachbar-Gitterplätze. Die sinnvollste primitive Einheitszelle entspricht der konventionellen Einheitszelle (d. h. der für das System charakteristischen Einheitszelle) und ist damit ein Würfel der Kantenlänge  $a$ , die drei linear unabhängigen Einheitsvektoren, die diese primitive Elementarzelle aufspannen, sind Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbar-

Gitterpunkten und sind bezüglich des entsprechenden kartesischen Koordinatensystems durch

$$\mathbf{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_3 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

gegeben, das Volumen der primitiven Einheitszelle beträgt

$$V_{pEZ} = \mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \det \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} = a^3$$



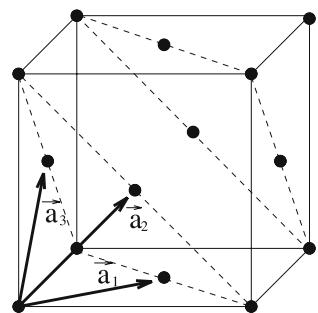
- kubisch-flächenzentriertes (face-centered cubic, fcc) Gitter:

Eine mögliche primitive Einheitszelle wird wieder durch drei linear unabhängige Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbar-Gitterplätzen aufgespannt; insgesamt gibt es zu jedem Gitterpunkt 12 nächste Nachbarn. Bezüglich des kartesischen Koordinatensystems sind mögliche  $\mathbf{a}_i$  daher

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Das Volumen der primitiven Einheitszelle beträgt daher

$$V_{pEZ} = \mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{a^3}{4}$$



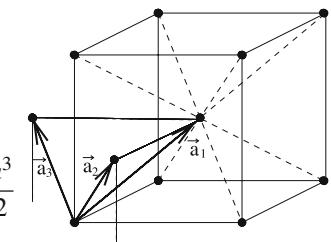
Die Tatsache, daß das Volumen der primitiven Einheitszelle nur ein Viertel des Volumens der konventionellen Einheitszelle (d. h. des Würfels der Kantenlänge  $a$ ) beträgt, bringt zum Ausdruck, daß effektiv 4 Gitterpunkte zu einer konventionellen Einheitszelle gehören. Dies kann man sich auch durch folgende Überlegung klar machen: Die acht Eckpunkte des Würfels gehören jeweils 8 Einheitszellen an, die 6 Flächenmittelpunkte gehören jeweils 2 Einheitszellen an, insgesamt gibt es daher  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$  Gitterpunkte pro konventioneller Elementarzelle (Würfel der Kantenlänge  $a$ ).

- kubisch-raumzentriertes (body-centered cubic, bcc) Gitter:

Für dieses Gitter gibt es 8 nächste Nachbarn, nämlich die Eckpunkte des einen Gitterpunkt umgebenden Würfels der Kantenlänge  $a$ . Drei linear unabhängige Verbindungsvektoren zu diesen nächsten Nachbarn können wieder als Basisvektoren für die primitive Einheitszelle gewählt werden. Eine mögliche Wahl ist daher:

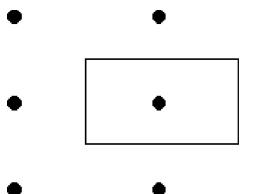
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$V_{pEZ} = \mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{a^3}{2}$$

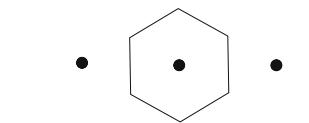


Dies bringt wieder zum Ausdruck, daß es 2 Gitterpunkte pro konventioneller Einheitszelle gibt, nämlich den zentralen und die Eckpunkte mit dem Gewicht  $\frac{1}{8}$ .

Eine weitere gebräuchliche Zelle in Kristallgittern ist die sogenannte Wigner-Seitz<sup>3</sup>-Zelle. Sie ist um einen Gitterpunkt zentriert und kann definiert werden als Menge aller Punkte, deren Abstand zu diesem Gitterpunkt kleiner ist als zu jedem anderen Gitterpunkt. Die Wigner-Seitz-Zelle kann geometrisch konstruiert werden gemäß folgender Vorschrift: Zeichne die Verbindungsstrecken von dem betrachteten Gitterpunkt zu anderen Gitterpunkten (nicht nur nächsten Nachbarn) und konstruiere die Ebenen der Mittelsenkrechten zu diesen Strecken. Dann bildet der kleinste Körper, den die verschiedenen Ebenen miteinander einschließen, die Wigner-Seitz-Zelle. Nur für das einfache-kubische Gitter hat die Wigner-Seitz-Zelle wieder die Form eines Würfels, im allgemeinen ergeben sich kompliziertere Figuren. Die Abbildungen zeigen die Wigner-Seitz-Zellen für einige zweidimensionale Gitter und für das fcc- und das bcc-Gitter. Für das flächenzentrierte Gitter ergibt sich ein Rhombendodekaeder (mit 12 Flächen in Form von gleichseitigen Rhomben entsprechend den 12 nächsten Nachbarn), für das raumzentrierte Gitter ergibt sich ein „abgeschnittener“ Oktaeder (8 Flächen von den Mittelsenkrechten zu den Verbindungsstrecken zu 8 nächsten Nachbarn, die 6 Spitzen des gleichseitigen Oktaeders werden „abgeschnitten“ von den Mittelsenkrechten auf der Verbindungsstrecke zu den 6 übernächsten Nachbarn).

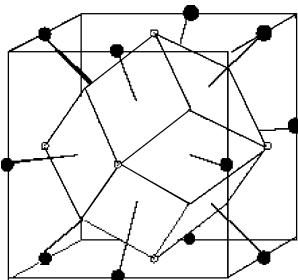


Wigner-Seitz-Zelle des 2d Rechteck-Gitters

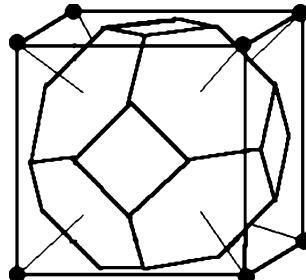


Wigner-Seitz-Zelle des 3d kubisch-flächenzentrierten Gitters

<sup>3</sup> benannt nach E.P. Wigner (\*1902 in Budapest †1995 in Princeton, bedeutender theoretischer Physiker, Pionier in Anwendungen von Symmetrieeigenschaften und gruppentheoretischen Methoden in der Quantentheorie, Nobelpreis 1963 für seine Beiträge zur theoretischen Kernphysik) und seinem Mitarbeiter F. Seitz (amerikanischer Physiker, \*1911)



Wigner-Seitz-Zelle des 3d kubisch-flächenzentrierten Gitters



Wigner-Seitz-Zelle des 3d kubisch-raumzentrierten Gitters

Trotz ihrer verschiedenen Form ist das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle gleich dem der primitiven Einheitszelle.

### 1.1.5 Kristall-Strukturen

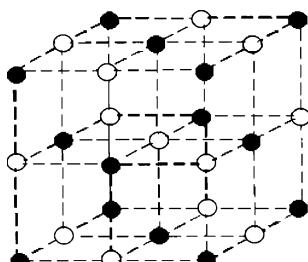
Bisher haben wir nur die möglichen Gittertypen und ihre Symmetrien und Elementarzellen diskutiert. Es ist noch nichts gesagt worden über die Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Erst mit dieser zusätzlichen Angabe erhalten wir die eigentliche Kristall-Struktur. Neben dem Gitter-Typ müssen wir hierzu noch die sogenannte Basis angeben. Bei einer realen Kristallstruktur liegen i. a. mehrere Atome pro primitiver Elementarzelle vor. Zur Angabe der Basis müssen wir die Position der einzelnen Atome innerhalb der Elementarzelle kennen. Die Atompositionen sind dann zu beschreiben durch

$$\mathbf{R}_{n\mu} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\mu$$

wobei  $\mathbf{R}_n$  ein Gittervektor ist und  $\mathbf{R}_\mu$  die Position des  $\mu$ -ten Atoms in der einzelnen Elementarzelle angibt;  $\mathbf{R}_\mu$  ist also auf die einzelne Elementarzelle beschränkt. Hier soll auf einen Überblick über alle wichtigen Kristallstrukturen verzichtet werden, stattdessen sollen einige wichtige Beispiele für Kristallstrukturen kurz präsentiert werden.

- **Natriumchlorid-Struktur**

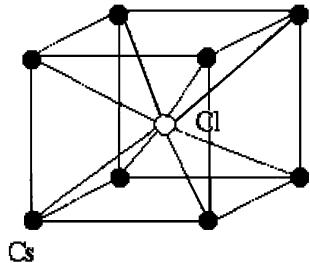
Diese Kristallstruktur besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen Basis (z. B. NaCl) mit einem Atom (z. B. Na) am Punkt  $(0,0,0)$  und dem anderen Atom (z. B. Cl) bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (bezüglich der konventionellen Elementarzelle). Wären die beiden Atome in der Elementarzelle identisch, würde man ein einfaches kubisches Gitter mit



NaCl Gitterkonstanten  $a/2$  erhalten. Speziell für beträgt die Gitterkonstante  $a = 5.6\text{ \AA}$ . Dies ist die charakteristische Größenordnung für Gitterkonstanten. In der NaCl-Struktur kristallisieren außerdem noch z. B. AgBr, KCl, PbS u. v. a.

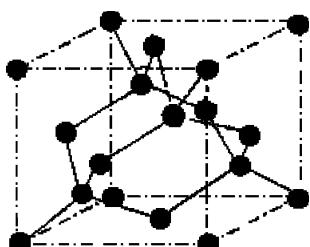
#### • Cäsiumchlorid-Struktur

Diese Struktur besteht aus einem einfachkubischen Gitter mit einer zweiatomigen Basis und einem Atom (z. B. Cs) bei  $(0,0,0)$  und dem anderen Atom (z. B. Cl) bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Wären die beiden Atome identisch, würde man gerade ein kubisch-raumzentriertes Gitter erhalten. Speziell für CsCl beträgt die Gitterkonstante  $a = 4.11\text{ \AA}$ . In der CsCl-Struktur kristallisieren außerdem noch z. B. TlBr, CuZn, AgMg.



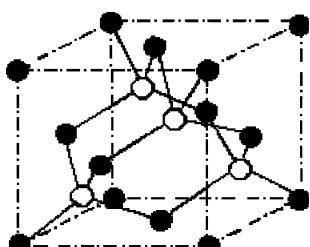
#### • Diamant-Struktur

Bei der Diamantstruktur liegt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vor und eine zweiatomige Basis aus identischen Atomen (z. B. C) bei  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (bezüglich der konventionellen Elementarzelle). In jedem Einheitswürfel befinden sich daher 8 Atome (4 Gitterpunkte des fcc-Gitters \*2). Jedes Atom hat nur 4 nächste Nachbarn und 12 übernächste Nachbarn. Die vier nächsten Nachbarn eines Atoms haben von ihm den Abstand  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  und bilden einen (gleichseitigen) Tetraeder mit Kantenlänge  $a/\sqrt{2}$ . In der Diamantstruktur kristallisieren neben Kohlenstoff (Diamant) insbesondere Si und Ge.



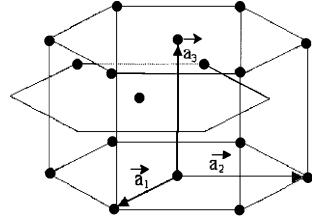
#### • Zinkblende-Struktur

Die Zinkblende-Struktur besteht ebenfalls aus einem fcc-Gitter mit einer zweiatomigen Basis bei  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , im Unterschied zur Diamantstruktur besteht die Basis aber aus 2 verschiedenen Atomen, z. B. Zn und S. Jedes Zn-Atom ist also tetraedrisch von 4 S-Atomen umgeben und umgekehrt. In der ZnS-Struktur kristallisieren viele der (technologisch wichtigen) III-V- und II-VI-Halbleiter, außer ZnS insbesondere GaAs, InAs, ZnSe, CdS u. v. a.



- **Die hexagonal dichteste Kugelpackung**

Die Kristallstruktur der „hexagonal dichtesten Kugelpackung“ („hexagonal closed packed“, hcp) besteht aus einem hexagonalen Gitter mit einer Basis aus zwei identischen Atomen bei  $(0,0,0)$  und  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  bezüglich der Einheitszelle des hexagonalen Gitters. Man kann zeigen, daß bei der fcc-Struktur und bei der hcp-Struktur mit einem Verhältnis  $\frac{a_3}{a_1} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  das kleinstmögliche Volumen eingenommen wird, wenn man die Gitterpunkte mit Kugeln von endlichem Radius  $a_1/2$  besetzt. Daher führt der Name „dichtest gepackt“. Die hcp-Struktur haben viele elementare Festkörper, z. B. Mg, Zn, Cd u. a.



## 1.2 Das reziproke Gitter, Brillouin-Zone

Jedem Bravais-Gitter kann man ein reziprokes Gitter zuordnen, so daß dessen Einheitsvektoren  $\mathbf{b}_j$  orthogonal zu den Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_i$  des realen Gitters sind, durch folgende Vorschrift:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (1.1)$$

wobei

$$V_{pEZ} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (1.2)$$

das Volumen der primitiven Einheitszelle des realen Gitters ist. Für zweidimensionale Gitter benutze man die obige Definition entsprechend mit  $\mathbf{a}_3 = (0, 0, 1)$ . Jeder Gitterpunkt des reziproken Gitters ist dann gegeben durch

$$\mathbf{G} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (1.3)$$

mit ganzzahligem Tripel  $(k_1, k_2, k_3)$ . Die Basisvektoren von direktem und reziprokem Gitter erfüllen dann die Orthogonalitätsrelation

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.4)$$

Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors  $\mathbf{R}_n$  mit einem beliebigen reziproken Gittervektor ist dann immer ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ :

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \sum_{j=1}^3 k_j \mathbf{b}_j = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i k_i \quad (1.5)$$

Umgekehrt ist jeder Vektor  $\mathbf{G}$ , der mit allen Gitter-Vektoren  $\mathbf{R}$  als Skalarprodukt ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  ergibt, ein reziproker Gittervektor; denn sonst hätte er ja eine Darstellung  $\mathbf{G} = \sum_j x_j \mathbf{b}_j$  mit nicht ganzzahligen  $(x_1, x_2, x_3)$ , da die  $\mathbf{b}_j$  auf jeden Fall eine Basis bilden; sei speziell  $x_j$  nicht ganzzahlig, dann wird für den speziellen direkten Gittervektor  $\mathbf{a}_j$  auch  $\mathbf{G}\mathbf{a}_j = 2\pi x_j$  das Skalarprodukt auch kein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$ , Widerspruch.

Das Volumen der (primitiven) Elementarzelle des reziproken Gitters ist gegeben durch

$$\begin{aligned} V_{rEZ} &= |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| = \left( \frac{2\pi}{V_{pEZ}} \right)^3 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)((\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)) = \\ &= \left( \frac{2\pi}{V_{pEZ}} \right)^3 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)[\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)) - \mathbf{a}_3 \cdot ((\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_1)] = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}} \quad (1.6) \end{aligned}$$

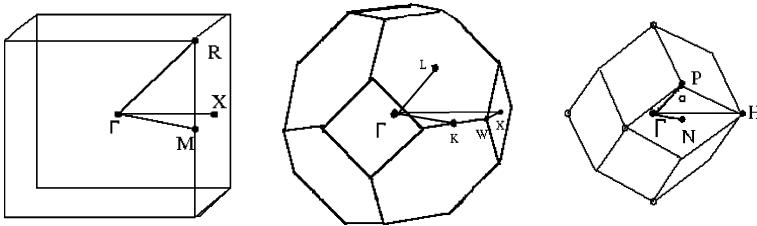
Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters bezeichnet man auch als erste Brillouin-Zone<sup>4</sup>. Das reziproke Gitter des einfach-kubischen Gitters ist wieder ein einfach-kubisches Gitter, das reziproke Gitter des fcc-Gitters ist das bcc-Gitter und umgekehrt. Daher entspricht die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters der Wigner-Seitz-Zelle des bcc-Gitters und umgekehrt. Das reziproke Gitter des reziproken Gitters ist wieder das direkte Gitter. In den folgenden Abbildungen sind die ersten Brillouinzenonen der drei kubischen Gitter dargestellt; hier sind auch spezielle Symmetriepunkte eingezeichnet, die konventionell mit speziellen Buchstaben bezeichnet werden: so heißt der Mittelpunkt der 1. Brillouinzone auch „Gamma-Punkt“  $\Gamma = (0, 0, 0)$ , den Punkt  $\frac{\pi}{a}(1, 0, 0)$  nennt man beim einfach-kubischen bzw. fcc-Gitter auch X-Punkt und beim bcc-Gitter H, und beim einfach-kubischen System nennt man den Punkt  $\frac{\pi}{a}(1, 1, 0)$  N und  $\frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$  R. Die Bezeichnungen der analogen Symmetriepunkte im fcc- und bcc-Gitter kann man den Abbildungen entnehmen. Es ist üblich, die Phononendispersionsrelationen und die elektronischen Energiebänder längs spezieller Symmetrie-Richtungen innerhalb der Brillouinzone zwischen diesen speziellen Punkten darzustellen (vgl. Kapitel 3 und 4).

Durch die reziproken Gittervektoren werden Familien von parallelen Gitterebenen eindeutig beschrieben. Jeder reziproke Gittervektor steht nämlich senkrecht auf einer Familie von Gitterebenen des direkten Bravais-Gitters. Eine Gitterebene eines Bravais-Gitters wird aufgespannt durch drei nicht auf einer Geraden liegende Gitterpunkte, eine Familie von Gitterebenen ist die Gesamtheit der zueinander parallelen Gitterebenen. Zu einer vorgegebenen Familie paralleler Gitterebenen beschreibt nämlich

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{d} \hat{\mathbf{n}} \quad (1.7)$$

---

<sup>4</sup> benannt nach L. Brillouin, \*1889 in Sevres (Frankreich), †1969 in New York, franz. Physiker, Prof. in Paris, ab 1942 in den USA, Arbeiten zu Näherungsmethoden in der Quantenmechanik (u. a. WKB-Methode), zur Festkörperphysik und Quanten-Statistik



**Abb. 1.1** Die erste Brillouinzone für das einfach-kubische, das fcc- und das bcc- Gitter; eingezeichnet sind auch die speziellen Symmetriepunkte, zwischen denen man den Verlauf von Phononen-Dispersionen und elektronischen Energiebändern meist darstellt

einen reziproken Gittervektor, wenn  $\hat{\mathbf{n}}$  der Normalen-Einheitsvektor auf der Familie von Gitterebenen und  $d$  der Abstand benachbarter ist. Dann gilt nämlich für zwei Gittervektoren  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  zu Gitterpunkten aus der gleichen Ebene:

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

da  $\hat{\mathbf{n}} \perp (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ . Sind aber  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  Gittervektoren zu Punkten aus verschiedenen Ebenen der gleichen Familie, die den Abstand  $ld$  haben, dann gilt

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = ld$$

und damit

$$\mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = 2\pi l$$

Da auch der Ursprung in jeder Familie paralleler Gitterebenen enthalten ist, gilt für jeden Gittervektor  $\mathbf{R}$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi l \quad (1.8)$$

mit ganzzahligem  $l$ , womit gezeigt ist, daß oben definiertes  $\mathbf{G}$  tatsächlich reziproker Gittervektor ist. Dies ist auch bereits der kürzeste reziproke Gittervektor, der diese Eigenschaft erfüllt, denn wenn es einen kürzeren gleicher Richtung  $\hat{\mathbf{n}}$  gäbe, dann ergäbe sich für  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  aus benachbarten Ebenen der Familie  $|\mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)| < 2\pi$ , d. h. es gäbe Gittervektoren, für die das Skalarprodukt mit  $\mathbf{G}$  kein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  wäre, Widerspruch. Umgekehrt gibt es zu jedem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  eine Gitterebene und damit auch eine Familie von Gitterebenen, zu denen  $\mathbf{G}$  orthogonal ist, denn sei z. B.

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (1.9)$$

mit ganzzahligem Tripel  $(hkl)$ . Dann ist  $\mathbf{G}$  offenbar orthogonal z. B. zu den linear unabhängigen Gittervektoren

$$\mathbf{R}_1 = k\mathbf{a}_1 - h\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{R}_2 = l\mathbf{a}_1 - h\mathbf{a}_3$$

Durch  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  wird dann eine Gitterebene aufgespannt und durch Verschieben in Endpunkte verschiedener Gitter-Vektoren eine Familie paralleler Gitterebenen bestimmt, auf denen  $\mathbf{G}$  orthogonal ist.

Somit bestimmen die reziproken Gittervektoren also eindeutig eine Familie von zueinander parallelen Ebenen des direkten Gitters. Es ist üblich, Gitterebenen durch Angabe der sogenannten Millerschen Indizes ( $hkl$ ) zu klassifizieren; dies bedeutet gerade, daß  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  der kürzeste zu den Gitterebenen orthogonale reziproke Gittervektor ist. Der Abstand benachbarter Gitterebenen ist dann

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (1.10)$$

### 1.3 Periodische Funktionen

Viele für einen Festkörper bzw. Kristall physikalisch relevante Größen bzw. Funktionen, z. B. das Potential  $V(\mathbf{r})$ , die (Elektronen- oder Ionen-)Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , etc., haben die Translationsinvarianz des Gitters, d. h. sie erfüllen

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.11)$$

für jeden Gittervektor  $\mathbf{R}$  des Bravais-Gitters. Es genügt daher die Kenntnis der Funktionen innerhalb einer einzigen Elementarzelle (oder der Wigner-Seitz-Zelle), um sie schon auf dem gesamten Raum zu kennen. Solche Funktionen lassen sich bekanntlich als Fourier-Reihe darstellen:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \quad (1.12)$$

mit diskreten Fourier-Koeffizienten

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Gr}} \quad (1.13)$$

wobei  $V_{EZ}$  das Volumen der (primitiven) Einheitszelle bezeichnet. Aus der Bedingung  $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  folgt

$$e^{i\mathbf{GR}} = 1 \rightarrow \mathbf{RG} = 2\pi n \quad (1.14)$$

mit ganzzahligem  $n$  für alle Gittervektoren  $\mathbf{R}$ , also läuft die Fourier-Reihe gerade über die reziproken Gittervektoren.

Das Funktionensystem  $\left\{ \frac{1}{\sqrt{V_{EZ}}} e^{i\mathbf{Gr}} \right\}$  bildet eine Basis auf dem Raum der quadrat-integrablen Funktionen auf der Einheitszelle des realen Gitters, falls  $\mathbf{G}$  alle Punkte des reziproken Gitters durchläuft; diese Basis ist periodisch bezüglich Gitter-

vektoren  $\mathbf{R}$  des realen Gitters. Es gelten die folgenden Orthonormalitätsrelationen:

$$\frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{GG}'} \quad (1.15)$$

$$\sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} = V_{EZ} \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1.16)$$

Zum Beweis stellen wir  $\mathbf{r}, \mathbf{G}$  bezüglich der Basisvektoren der primitiven Einheitszellen von realem und reziprokem Gitter dar; dann gilt:

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \mathbf{a}_i, \mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 h_j \mathbf{b}_j$$

mit  $0 \leq x_i \leq 1$ , da  $\mathbf{r} \in EZ$ , aber ganzzahligen  $h_j$ . Damit folgt:

$$\frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r e^{i\mathbf{Gr}} = \prod_{i=1}^3 \int_0^1 dx_i e^{i2\pi x_i h_i} = \begin{cases} 0 & \text{wenn ein } h_i \neq 0 \\ 1 & \text{wenn alle } h_i = 0 \end{cases}$$

Ferner gilt für eine beliebige (also nicht notwendig gitterperiodische) Funktion  $f(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \int d^3r f(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} &= \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{G}} \int_{EZ} d^3r' f(\mathbf{R} + \mathbf{r}') e^{i\mathbf{G}(\mathbf{R} + \mathbf{r}')} = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{G}} \int_{EZ} d^3r' g^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{Gr}'} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{G}} V_{EZ} g_{-\mathbf{G}}^{\mathbf{R}} = V_{EZ} \sum_{\mathbf{R}} g^{\mathbf{R}}(\mathbf{r} = 0) = V_{EZ} \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet  $g^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  diejenige gitterperiodische Funktion, die auf der Einheitszelle um  $\mathbf{R}$  gerade mit der beliebigen Funktion  $f(\mathbf{r})$  übereinstimmt. Wegen der Beliebigkeit von  $f(\mathbf{r})$  ist damit (1.16) bewiesen.

Da das direkte Gitter wieder reziprokes Gitter des reziproken Gitters ist, können wir die Relationen (1.15), (1.16) entsprechend für das reziproke Gitter formulieren:

$$\frac{V_{EZ}}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \quad (1.17)$$

$$\frac{V_{EZ}}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \quad (1.18)$$

### Anwendungsbeispiel: Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung

Wenn freie Teilchen (z. B. Photonen), die als ebene Welle  $e^{i\mathbf{kr}}$  beschrieben werden können, auf einen Kristall einfallen, werden sie an einem gitter-periodischen Potential, das  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  für alle Gittervektoren  $\mathbf{R}$  erfüllt, gestreut und gehen dabei in einen Zustand  $\mathbf{k}'$  über. Wie aus der Quantenmechanik bekannt ist und auch in späteren Kapiteln noch explizit benutzt wird (vgl. z. B. Kapitel 3.8) ist für Größen

wie die Übergangswahrscheinlichkeit (z. B. in Bornscher Näherung) auf jeden Fall das Matrixelement  $\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$  zu bestimmen. Dieses berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{G}}\end{aligned}\quad (1.19)$$

Für die Streuung an Kristallen besteht daher die Auswahlregel

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (1.20)$$

mit  $\mathbf{G}$  einem reziproken Gittervektor. Der Wellenvektor von gestreutem und einfallendem Quant müssen sich also gerade um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Speziell für elastische Streuung mit  $k^2 = k'^2$  führt dies zu der Bedingung

$$2\mathbf{k}\mathbf{G} + \mathbf{G}^2 = 0 \quad (1.21)$$

Wir hatten gesehen, daß der Betrag von reziproken Gittervektoren immer als  $|\mathbf{G}| = \frac{2\pi n}{d}$  mit  $d$  Abstand paralleler Gitterebenen darstellbar ist, auf denen  $\mathbf{G}$  orthogonal steht. Der Photonenwellenvektor ist außerdem durch  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  gegeben, wenn  $\lambda$  die Wellenlänge des benutzten Lichtes ist. Dann folgt:

$$2 \frac{4\pi^2 n}{d\lambda} \cos(\prec(\mathbf{k}, \mathbf{G})) + \frac{4\pi^2 n^2}{d^2} = 0 \quad (1.22)$$

Hieraus ergibt sich die Braggsche Reflexionsbedingung<sup>5</sup>:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.23)$$

Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene, daher gilt  $\prec(\mathbf{k}, \mathbf{G}) = \frac{\pi}{2} + \theta$ .

---

<sup>5</sup> W.H. Bragg (\*1862 in Westward (England), †1942 in London) und sein Sohn W.L. Bragg (\*1890 in Adelaide (Australien), †1971 in Ipswich, England) entwickelten zusammen 1912–13 die Drehkristall-Methode zur Röntgen-Strukturanalyse von Kristallen und die Bragg-Gleichung, gemeinsamer Nobelpreis 1915

## 1.4 Aufgaben zu Kapitel 1

### Aufgabe 1.1 Direktes und reziprokes Gitter

- a) Zeigen Sie, daß das reziproke Gitter des reziproken Gitters wieder das ursprüngliche Gitter ist.
- b) Zeigen Sie, daß fcc- und bcc-Gitter zueinander reziprok sind.

### Aufgabe 1.2 Zentriertes Rechteckgitter

- a) Bestimmen Sie das reziproke Gitter eines zentrierten Rechteckgitters. Welches Bravaisgitter erhält man?
- b) Zeichnen Sie die erste Brillouinzone des zentrierten Rechteckgitters.

### Aufgabe 1.3 Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{CuO}_4$

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  besitzt eine tetragonal raumzentrierte Struktur mit bezüglich der konventionellen Einheitszelle (mit Quadratseitenlänge  $a_1 = a_2 = a \approx 3.8 \text{ \AA}$  und  $a_3 = c \approx 13.2 \text{ \AA}$ ) folgendermaßen angeordneten Atomen:

- Cu bei  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- O bei  $(\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{6}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}), (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}), (1, 1, \frac{5}{6})$
- La bei  $(0, 0, \frac{1}{3}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}), (1, 1, \frac{2}{3})$
- a) Skizzieren Sie diese Struktur durch Darstellung der Atomverteilung in ein (bis vier) konventionellen Elementarzellen.
- b) Wie viele Formeleinheiten hat man pro konventioneller und pro primitiver Elementarzelle?
- c) Überzeugen Sie sich davon, daß jedes Kupfer-Ion von einem (in c-Richtung leicht gestreckten) Oktaeder aus 6 Sauerstoffionen umgeben ist.
- d) Überzeugen Sie sich davon, daß sich im Abstand  $c/2$   $\text{CuO}_2$ -Schichten ausbilden und bestimmen Sie Gitter und Basis dieser zweidimensionalen Schichten.

**Aufgabe 1.4 Wurtzit-Struktur**

Die Wurtzit-Struktur, die bei einigen II-VI-Halbleitern (neben der Zinkblende-Struktur) vorkommt, kann aufgefasst werden als mit einer Basis aus 2 Atomen A und B im Abstand  $\frac{3}{8}|\mathbf{a}_3|$  in z-Richtung besetzte hcp-Struktur. Welches Bravais-Gitter und welche Basis liegen also insgesamt vor? Zeigen Sie, dass (ähnlich wie in der Zinkblendestruktur) jedes B-Atom tetraedrisch von 4 A-Atomen im Abstand  $\frac{3}{8}|\mathbf{a}_3|$  umgeben ist (und umgekehrt).

# Kapitel 2

## Separation von Gitter- und Elektronen-Dynamik

### 2.1 Der allgemeine Festkörper-Hamilton-Operator

Wir beginnen mit der expliziten Angabe des in der Einleitung erwähnten allgemeinen Festkörper-Hamilton-Operators. Ein Festkörper besteht aus  $N_K$  Atomkernen der Massen  $M_k$  und Ladungszahlen  $Z_k$  (d. h. Ladung  $Z_k e$ ), wobei  $e$  die (positive) Elementarladung bezeichnet, und  $N_e$  Elektronen der Ladung  $-e$ . Wegen Ladungsneutralität gilt dann schon einmal

$$N_e = \sum_{k=1}^{N_K} Z_k \quad (2.1)$$

Falls  $N_K$  identische Atomkerne mit Masse  $M$  und Kernladungszahl  $Z$  vorliegen, gilt  $N_e = Z N_K$ .

Unter der Voraussetzung, daß man von relativistischen Effekten absehen kann, läßt sich der Hamilton-Operator (in „1. Quantisierung“) schreiben als:

$$H = T_K + T_e + V_{K-K} + V_{e-e} + V_{e-K} \quad (2.2)$$

wobei

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.3)$$

die kinetische Energie der Elektronen,

$$T_K = \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k} \quad (2.4)$$

die kinetische Energie der Atomkerne,

$$V_{e-e} = \sum_{i < j} v_{e-e} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

die Wechselwirkung der Elektronen untereinander,

$$V_{\text{K-K}} = \sum_{k < l} v_{\text{K-K}} (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l) \quad (2.6)$$

die der Kerne untereinander und

$$V_{\text{e-K}} = \sum_{i,k} v_{\text{e-K}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k) \quad (2.7)$$

die (attraktive) Wechselwirkung zwischen den positiven Atom-Kernen und den negativ geladenen Elektronen bezeichnen.

Hierbei sind  $\mathbf{P}_k$  und  $\mathbf{R}_k$  Impuls und Ort des  $k$ -ten Kerns und  $\mathbf{p}_i$  und  $\mathbf{r}_i$  Impuls und Ort des  $i$ -ten Elektrons. In der obigen allgemeinen Form (2.2)–(2.7) kann der Hamilton-Operator auch die Situation beschreiben, daß die schweren Teilchen nicht die „nackten“ Atomkerne sind sondern die Ionen, d. h. Atomkerne plus innere Schalen, die man vielfach als starr mit dem Kern verbunden betrachten kann. Dann würden die Wechselwirkungspotentiale  $v_{\text{e-e}}$ ,  $v_{\text{K-K}}$  nicht die freien Coulomb-Potentiale sondern durch die inneren Elektronenschalen abgeschirmte effektive Potentiale zwischen den Ionen bzw. zwischen positivem Ion und äußeren Elektronen beschreiben. Wenn wir aber die „nackten“ Kerne betrachten, sind alle drei Wechselwirkungspotentiale  $v_{\text{e-e}}$ ,  $v_{\text{e-K}}$ ,  $v_{\text{K-K}}$  durch die elementare Coulomb-Wechselwirkung gegeben, also gilt für die repulsive Wechselwirkung zwischen 2 Elektronen an den Orten  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ :

$$v_{\text{e-e}} (\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.8)$$

für die abstoßende Wechselwirkung zwischen den nackten Atomkernen  $k, l$ :

$$v_{\text{K-K}} (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l) = \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad (2.9)$$

und für die anziehende Wechselwirkung zwischen dem ( $Z_k$ -fach) positiv geladenem Kern  $k$  und einem negativ geladenem Elektron am Ort  $\mathbf{r}$ :

$$v_{\text{e-K}} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \frac{-Z_k e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \quad (2.10)$$

Um nun die relative Größenordnung der einzelnen Beiträge (2.2) besser abschätzen zu können, gehen wir zu atomaren Einheiten über. Atomradien und damit auch der Abstand der Atome in kondensierter Materie sind von der Größenordnung einiger Å. Die natürliche Längeneinheit ist daher der Bohrsche Radius  $a_0 = \hbar^2/m e^2 = 0.5 \text{ Å} = 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , und entsprechend messen wir Energien in Einheiten von  $E_0 = m e^4 / \hbar^2 = e^2 / a_0 = 0.43 \times 10^{-10} \text{ erg} = 2 \text{ Ry} = 27.2 \text{ eV}$ . Wir ersetzen daher Ortsvektoren gemäß  $\mathbf{r} = a_0 \tilde{\mathbf{r}}$  mit dimensionslosem Vektor  $\tilde{\mathbf{r}}$ , Ortsableitungen (den Nabla-Operator) durch  $\nabla_r = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{a_0} \partial / \partial \tilde{\mathbf{r}}$  und kommen damit nach

einfacher Umrechnung zum dimensionslosen Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H/E_0 = & -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i^2} - \frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{R}}_k^2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} \\ & + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\tilde{\mathbf{R}}_k - \tilde{\mathbf{R}}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_k|} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Offenbar hängt dieser also nur noch von den Kernladungszahlen  $Z_k$  und den Massenverhältnissen  $m/M_k$  ab. Insbesondere ist also die relative Größenordnung des Beitrags der kinetischen Energie der Atomkerne (oder auch der Ionen) genau um diesen Faktor  $m/M_k$  kleiner als die anderen Beiträge zum Hamilton-Operator. Da  $m/M_k$  von der Größenordnung  $10^{-4} - 10^{-5}$  ist, bietet sich eine Entwicklung nach diesem Parameter und damit nach der kinetischen Energie der Atomkerne an. In niedrigster Näherung wird man also die Kerne als unbeweglich ansehen können und somit Elektronen im starren Gitter betrachten und den Einfluß der Bewegung der Kerne (oder Ionen) nur störungstheoretisch berücksichtigen. Diese Kleinheit des Parameters  $m/M_k$  ist also der entscheidende Grund dafür, daß wir Gitter- und Elektronenbewegung in niedrigster Ordnung als voneinander entkoppelt betrachten können (also Gitterschwingungen, d. h. Phononen, und Elektronen zunächst unabhängig voneinander behandeln können) und Korrekturen dazu (d. h. die Elektron-Phonon-Wechselwirkung) störungstheoretisch in Betracht ziehen können. Diese Entkopplung von Gitter- und Elektronen-Freiheitsgraden, die wir mit obigem einfachen Skalenargument qualitativ schon verstehen können, wird im folgenden Kapitel noch etwas quantitativer besprochen werden.

## 2.2 Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)

Die Überlegungen des letzten Abschnittes legen es nahe, die kinetische Energie der (schweren) Kerne als Störung aufzufassen und in niedrigster Ordnung zu vernachlässigen. Wir zerlegen den Festkörper-Hamilton-Operator (2.2) daher gemäß:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + T_K \\ H_0 &= T_e + V_{e-K}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) + V_{e-e}(\underline{\mathbf{r}}) + V_{K-K}(\underline{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

wobei mit  $\underline{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  der  $3N_e$ -dimensionale Vektor der Elektronenorte und mit  $\underline{\mathbf{R}} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  der  $3N_K$ -dimensionale Vektor aller Atomkern-Positionen bezeichnet wurde. Wir nehmen nun an, daß wir die zu  $H_0$  gehörige Schrödinger-Gleichung lösen können; diese Schrödinger-Gleichung ist nur noch eine Differentialgleichung bzgl. der Elektronenpositionen  $\underline{\mathbf{r}}$ , da die Kern-Impulse nicht auftreten in  $H_0$ . Daher gehen die Kern-Orte nur noch als Parameter ein in die zu  $H_0$  gehörige Schrödinger-Gleichung. Mit anderen Worten,  $H_0$  beschreibt das quantenmechanische Problem von  $N_e$  (wechselwirkenden) Elektronen im statischen Potential, das erzeugt wird von  $N_K$  Atomkernen an fixierten Positionen  $\underline{\mathbf{R}}$ . Diese fixierten Kern-

positionen gehen daher auch nur noch als Parameter ein in die elektronischen Wellenfunktionen  $\{\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})\}$  und Eigenwerte  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$ :

$$H_0 \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) = \varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \quad (2.13)$$

wobei  $\{\alpha\}$  einen vollständigen Satz von elektronischen Quantenzahlen beschreibt. Für jede Konfiguration  $\underline{\mathbf{R}}$  der Kerne bilden die  $\{\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})\}$  ein vollständiges Funktionsystem. Eine allgemeine Wellenfunktion  $\psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})$  des vollen Festkörper-Hamilton-Operators  $H$ , d. h. eine Lösung des Eigenwert-Problems

$$H \psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = E \psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \quad (2.14)$$

muß daher für jedes feste  $\underline{\mathbf{R}}$  nach den  $\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})$  entwickelbar sein, also:

$$\psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = \sum_\alpha \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \quad (2.15)$$

Dies liefert in (2.14) eingesetzt:

$$\begin{aligned} (H - E) \psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) &= \sum_\alpha (H_0 + T_K - E) \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) = \\ &= \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) + T_K - E) \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Multipliziert man von links mit  $\phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})$  und integriert über alle Elektronenorte  $\underline{\mathbf{r}}$ , so folgt

$$(T_K + \varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})) \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) + \sum_\alpha A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}}) \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) = E \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) \quad (2.17)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}}) &= - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\underline{\mathbf{r}} \left[ \phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l^2} \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right. \\ &\quad \left. + 2\phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left( \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l} \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Hierbei wurde die Produktregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l^2} (\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}})) &= \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l^2} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) + 2 \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l} \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \\ &\quad + \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial^2}{\partial \underline{\mathbf{R}}_l^2} \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

und die Vollständigkeit und Orthonormiertheit der  $\{\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})\}$  benutzt. Vernachlässigt man nun die Beiträge  $A_{\beta,\alpha}(\underline{\mathbf{R}})$ , d. h. Übergangsmatrixelemente zwischen verschiedenen elektronischen Quantenzahlen  $\alpha, \beta$ , so kommt man auf

$$(T_K + \varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})) \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) = E \chi_\beta(\underline{\mathbf{R}}) \quad (2.20)$$

Dies ist offenbar eine Schrödinger-Gleichung nur für die Atomkerne im effektiven Potential  $\varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})$ ; die elektronischen Eigenenergien bestimmen also (über ihre parametrische Abhängigkeit von den Kernpositionen  $\underline{\mathbf{R}}$ ) das effektive Potential für die Kerne (in das die „nackte“ Coulomb-Abstoßung  $V_{K-K}$  additiv eingeht). Alle Effekte der chemischen Bindung der Kerne aneinander und der energetischen Bevorzugung der Kristallstruktur-Ausbildung müssen hierin enthalten sein und sich darin äußern, daß  $\varepsilon_\beta(\underline{\mathbf{R}})$  für spezielle Positionen  $\underline{\mathbf{R}}_0$  minimal wird.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Eigenenergien  $E$  in (2.20) der reinen Kernbewegung zu bekommen, können wir uns die  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  um diese Gleichgewichtspositionen  $\underline{\mathbf{R}}_0$  bis zur 2. Ordnung in den Auslenkungen entwickelt vorstellen, wie man es bei der (im nächsten Kapitel zu besprechenden) harmonischen Näherung ohnehin tut. Dann hat man es mit (gekoppelten) harmonischen Oszillatoren zu tun, für die die ( $\underline{\mathbf{R}}$ -Abhängigkeit der) elektronischen Eigenenergien das harmonische Potential bilden. Die Gitterenergien  $E$  sind bekanntlich von der Größenordnung der Eigenfrequenz  $E \sim \hbar\omega \sim \sqrt{K/M}$ , wobei die effektive Federkonstante durch  $K \sim \partial^2\varepsilon/\partial R^2$  gegeben ist. Somit gilt für die Eigenenergien  $E$  bzw. die Frequenzen der Kernbewegung die Größenordnungsabschätzung

$$E^2 = \hbar^2\omega^2 \sim \frac{K}{M} \sim \frac{E_{el}}{M\Delta R^2} \sim \frac{E_{el}m^2e^4}{M\hbar^4} = \frac{m}{M}E_{el}^2$$

wobei benutzt wurde, daß Auslenkungen aus den Gleichgewichtspositionen von der Größenordnung Bohrscher Radius sind:  $\Delta R \sim a_0 = \hbar^2/me^2$ . Also sind für die Bewegung (Schwingung) der Atomkerne typische Energien als um einen Faktor  $\sqrt{m/M}$  kleiner als typische elektronische Energien zu erwarten.

Wir müssen nun noch abschätzen, daß die Vernachlässigung der (auf dem Raum der Kern-Wellenfunktionen  $\chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  noch als Operator wirkenden) Beiträge  $A_{\beta\alpha}(\underline{\mathbf{R}})$  gerechtfertigt ist. Da in der Schrödinger-Gleichung (2.13) für die Elektronen die Kern-Kern-Wechselwirkung  $V_{K-K}$  nur als additive Konstante zum Hamilton-Operator auftritt, röhrt die  $\underline{\mathbf{R}}$ -Abhängigkeit der Wellenfunktionen  $\phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})$  im Wesentlichen von der Elektron-Kern-Wechselwirkung  $V_{e-K}$  her. Daher ist nur eine Abhängigkeit von den Relativ-Positionen  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|$  zu erwarten, weswegen auch  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i}$  auf  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$  umgeschrieben werden kann. Damit wird aus dem ersten Beitrag zu  $A_{\beta\alpha}$  in (2.18) im Wesentlichen  $\frac{m}{M} \langle \phi_\beta | T_e | \phi_\alpha \rangle$ , dieser Beitrag ist also um einen Faktor der Größenordnung  $m/M$  kleiner als die kinetische Energie der Elektronen und somit die rein elektronischen Eigenenergien  $\varepsilon_\alpha$  und damit immer noch um einen Faktor  $\sqrt{m/M}$  kleiner als die Eigenenergien der Kernbewegung. Der zweite Beitrag zu  $A_{\beta\alpha}(\underline{\mathbf{R}})$  läßt sich analog folgendermaßen abschätzen:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2M} \int d\underline{\mathbf{r}} \phi_\beta^*(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \phi_\alpha(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) &\sim \frac{\hbar}{M} \langle \phi_\beta | p_{el} | \phi_\alpha \rangle \frac{\partial}{\partial \underline{\mathbf{R}}} \chi_\alpha(\underline{\mathbf{R}}) \sim \\ &\sim \frac{1}{M} \langle p_{el} \rangle \cdot \langle P_{Kern} \rangle \sim \frac{1}{M} \sqrt{mE_{el}} \sqrt{ME_{Kern}} = \\ &= \sqrt{\frac{m}{M} \left( \frac{m}{M} \right)^{\frac{1}{2}} E_{el}^2} = \left( \frac{m}{M} \right)^{\frac{3}{4}} E_{el} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Dieser vernachlässigte energetische Beitrag ist also um einen Faktor  $(m/M)^{3/4}$  kleiner als die rein elektronischen Energien und damit immer noch um einen Faktor  $(m/M)^{1/4}$  kleiner als die berücksichtigten charakteristischen Energien der Bewegung der Kerne im effektiven Potential. Dieser Faktor  $(m/M)^{1/4}$  ist von der Größenordnung  $10^{-1} - 10^{-2}$ .

Die adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung) besteht in der Vernachlässigung der  $A_{\beta\alpha}$ -Terme in der – im Prinzip exakten – Gleichung (2.17). Damit sind die Elektronen- und die Atomkern-Bewegung vollständig separiert voneinander. Im Prinzip muß man also folgendermaßen vorgehen:

1. Zunächst ist für fest vorgegebene Kernpositionen  $\underline{\mathbf{R}} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  die Schrödinger-Gleichung (2.13) für das Elektronenproblem zu lösen. Die Energieeigenwerte  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  hängen von diesen Kernpositionen ab.
2. Anschließend ist für jede feste elektronische Quantenzahl  $\alpha$  die Schrödinger-Gleichung (2.20) zu lösen, wobei die elektronischen Eigenenergien  $\varepsilon_\alpha(\underline{\mathbf{R}})$  das effektive Potential für die Atomkerne bilden.

Die physikalische Motivation für dieses Vorgehen ist die Vorstellung, daß sich das Elektronensystem der Kernbewegung praktisch instantan anpaßt. Auch wenn die Atom-Kerne in Bewegung sind, sieht das elektronische System ein statisches Potential, als wenn die Kerne an den Orten  $\mathbf{R}_i$  fest wären. Dies ist in der Realität nicht der Fall und wäre nur erfüllt, wenn die Kerne fixiert wären, und das wäre nur der Fall, wenn die Kerne eine im Vergleich zu den Elektronen unendlich große Masse hätten, woraus wieder ersichtlich wird, daß das Massenverhältnis  $m/M$  der entscheidende Parameter zur Rechtfertigung der Näherung sein muß. Man kann auch mit den verschiedenen Zeitskalen argumentieren, auf denen sich die Elektronenbewegung und die Bewegung der Atomkerne oder Ionen abspielt. Die Entkopplung ist gerechtfertigt, wenn die Bewegung der Kerne so langsam erfolgt, daß das „viel schnellere“ Elektronensystem Zeit genug hat, sich den neuen Kernpositionen anzupassen und das Kern-System von der elektronischen Zeitskala aus gesehen sich wie ein zeitunabhängiges, statisches System verhält. Man spricht daher auch von „adiabatischer Näherung“, da das Kern-System sich zeitlich so langsam verändert, daß sich für das Elektronensystem immer wieder der Gleichgewichtszustand fester, quasi-statischer Kernpositionen einstellt.

Die Tatsache, daß die einfachsten Korrekturen zu der vollständigen Separation von Elektronen- und Kern-Dynamik gemäß obiger Abschätzung von der Größenordnung  $(\frac{m}{M})^{1/4} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$  sind, zeigt aber auch schon, daß deren Einfluß nicht völlig vernachlässigbar ist und daß die Kopplung von Elektronen- und Gitterdynamik schon eine wichtige Rolle spielt. Das Vorliegen eines kleinen Parameters rechtfertigt aber eine störungstheoretische Behandlung dieses Beitrags, was im späteren Kapitel über die Elektron-Phonon-Kopplung auch explizit durchgeführt wird.

Das Prinzip der adiabatischen Näherung ist schon kurz nach der Entwicklung der Quantenmechanik für Moleküle entwickelt worden (Born und Oppenheimer 1927)<sup>12</sup>. Ziel war die quantenmechanische Erklärung der chemischen Bindung und

<sup>1</sup> M. Born, \* 1882 in Breslau, † 1970 in Göttingen, Promotion 1906 in Göttingen, ab ca. 1910 Arbeiten zur Gitter-Dynamik in Kristallen, ab 1921 als Professor in Göttingen bahnberechen-

damit der Molekülbildung. Daß wir diese Methode hier praktisch unverändert auch in der Festkörperphysik verwenden können, hat ihre Ursache darin, daß Festkörper letztlich nichts anderes sind als makroskopisch große Makromoleküle.

Für jede elektronische Quantenzahl  $\alpha$  ergibt sich eine eigene funktionale Abhängigkeit der Eigenenergie  $\varepsilon_\alpha$  von den Kernpositionen. Wenn chemische Bindung eintritt, ist zu erwarten, daß diese Funktionen für spezielle Konfigurationen  $\{\mathbf{R}_i\}$  Minima aufweisen. Für Festkörper müßten sich dann automatisch die Kristallstrukturen als energetisch günstigste Konfigurationen ergeben. In der Praxis ist diese Born-Oppenheimer-Methode aber kaum in voller Allgemeinheit durchführbar. Man beschränkt sich ohnehin meist nur auf den elektronischen Grundzustand  $\varepsilon_0(\mathbf{R})$ . Zur Berechnung der elektronischen Grundzustandsenergie von Festkörpern sind in den letzten Jahren bis Jahrzehnten effektive und erfolgreiche Methoden entwickelt worden, nämlich die in Kapitel 5.8 zu besprechende Dichtefunktionalmethode in Verbindung mit den in Kapitel 4.5 zu besprechenden Bandstruktur-Berechnungsmethoden. Mit diesen Methoden kann man im Prinzip auch die Kristallstruktur berechnen. Jedoch läßt sich nicht die volle Abhängigkeit der Grundzustandsenergie von  $\mathbf{R}$  berechnen und aus dem absoluten Minimum dieser Funktion dann die Kristallstruktur ablesen, man kann aber die bekannten Kristallstrukturen als Konfigurationen vorgeben und dann die resultierenden Grundzustandsenergien miteinander vergleichen, um festzustellen, welche Struktur bei tiefen Temperaturen zumindest energetisch favorisiert ist.

Da man die Abhängigkeit von  $\varepsilon_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  von den Kernpositionen i. a. nicht berechnen kann, kennt man auch nicht das effektive Potential, in dem sich die Atomkerne als Folge der durch die Elektronen vermittelten Bindung bewegen. Für dieses effektive Potential macht man daher vielfach halbempirische Modellansätze, und die gängigen Modelle zur Beschreibung des effektiven Kern-Kern-Potentials werden im nächsten Abschnitt besprochen.

## 2.3 Bindung und effektive Kern-Kern-Wechselwirkung

Da man das effektive Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ , in dem die Atomkerne sich bewegen, das die Kerne letztlich zusammenhält, und das – zumindest für die Gleichgewichtskonfiguration, also für tiefe Temperaturen – gemäß dem vorigen Abschnitt letztlich aus der Abhängigkeit der elektronischen Grundzustandsenergie  $\varepsilon_0(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$  von den Kernpositionen folgen sollte, im allgemeinen nicht kennt, greift man vielfach auf Modellansätze dafür zurück. Dabei fließen Vorstel-

de Arbeiten zur Formulierung und zu den Grundlagen der Quantenmechanik, 1933 emigriert, ab 1936 Professor in Edinburgh, Arbeiten zur Quantenelektrodynamik und wieder zur Kristall-Gitter-Dynamik, 1953 nach Deutschland zurückgekehrt, Nobelpreis 1954

<sup>2</sup> J.R. Oppenheimer, \*1904 in New York, † 1967 in Princeton, Grund-Studium an der Harvard-University, Promotion 1927 bei M. Born in Göttingen, in den USA weitere Arbeiten zur Quantentheorie, später Leiter des Manhattan-Projekts, das auf sein Betreiben hin ab 1943 in Los Alamos (New Mexico) durchgeführt wurde, ab 1947 an der Princeton-University

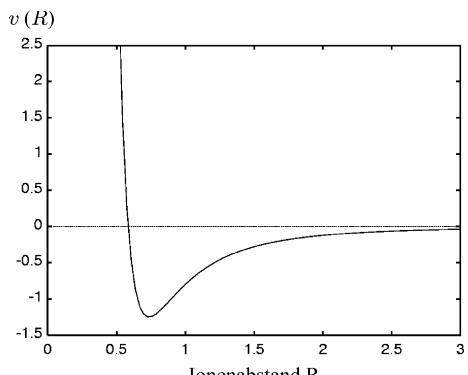
lungen über die dominierende Art der chemischen Bindung in die Modellansätze ein. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Bindungsarten und zugehörigen Modellansätze für Kern-Kern-Wechselwirkungspotentiale zusammengestellt werden.

Streng genommen gibt es keine prinzipiell verschiedenen chemischen Bindungstypen, sondern es gibt eine chemische Bindung, die von den Elektronen vermittelt wird dadurch, daß sie im Potential mehrerer Kerne zusammen ihre Energie absenken können. Wenn wir hier von verschiedenen Bindungstypen sprechen, dann sind verschiedene denkbare Grenzfälle der chemischen Bindung gemeint, die sich z. B. darin unterscheiden, ob die Elektronen stärker an einem Ion lokalisiert sind oder ob die elektronische Wellenfunktion über alle Ionenpositionen in etwa gleichmäßig verteilt ist.

Fast alle Ansätze für effektive Potentiale gehen davon aus, daß man das effektive Potential für  $N$  miteinander wechselwirkende Teilchen als Summe von Zweikörperpotentialen darstellen kann. Für diese Zweikörperpotentiale ist dann die zusätzliche Annahme gerechtfertigt, daß sie nur vom Abstand der beiden Wechselwirkungspartner abhängen. Somit hat man

$$V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{n < m} v(|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} v(|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|) \quad (2.22)$$

Alle relevanten Zweikörperpotentiale  $v(R)$  sind qualitativ von der in Abb. 2.1 wiedergegebenen Form. Sie haben also insbesondere einen stark repulsiven Anteil für hinreichend kleinen Abstand, der bewirkt, daß zwei Atome sich nicht beliebig nahe kommen können. Physikalisch beruht dieser repulsive Anteil einmal auf der Coulomb-Abstoßung der Kerne und zum anderen auf dem Paulischen Ausschließungsprinzip und der Coulomb-Abstoßung der Elektronen. Dieser abstoßende Anteil wird dann wirksam, wenn sich die beiden Atome so nahe kommen, daß die Elektronenhüllen sich zu überlappen beginnen. Dann müssen die Elektronen nämlich wegen des Pauli-Prinzips höher liegende antibindende Orbitale besetzen, was zu einer starken Erhöhung der Energie führt.



**Abb. 2.1** Qualitatives Verhalten eines effektiven Zweikörperpotentials zwischen zwei Ionen mit Abstand  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$

Das Paar-Wechselwirkungspotential wird daher positiv (repulsiv), sobald der Abstand der Atome kleiner wird als die Summe der atomaren Radien. In guter Näherung könnte man hier ein „hard-core“-Potential ansetzen, also

$$v(r) = \infty \quad \text{für} \quad r < r_{at1} + r_{at2} \quad (2.23)$$

dann würde man die einzelnen an der Bindung beteiligten Atome oder Ionen als harte Kugeln mit atomaren Radien  $r_{at1}$  und  $r_{at2}$  betrachten.

Außerdem hat ein einigermaßen realistisches Paar-Potential auch einen attraktiven Anteil (wie in der Skizze) und insbesondere ein absolutes Minimum bei einem bestimmten Abstand  $r_0$ , und es verschwindet für große Abstände  $r$ . Der energetisch günstigste Abstand  $r_0$  entspricht dann dem Gleichgewichtsabstand, welcher von der Größenordnung  $2r_{at}$  ist, und beim Festkörper ist dies auch die Größenordnung der Gitterkonstanten  $a$ . Die gängigen Modellansätze für das Paarpotential sind im folgenden aufgelistet

- van-der-Waals-Bindung

Auch Edelgase, die wegen ihrer abgeschlossenen Schalen so gut wie keine chemischen Reaktionen eingehen und daher nur sehr geringe Wechselwirkungen mit anderen Atomen haben können, kristallisieren für hinreichend tiefe Temperaturen (mit Ausnahme von Helium, welches dies nur unter starkem Druck tut, und damit die einzige Substanz ist, die bei normalen Drucken keinen kristallinen Zustand hat). Es muß daher auch für Edelgasatome ein Wechselwirkungspotential geben. Die physikalische Ursache für solch eine Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen ist die Tatsache, daß es trotz der abgeschlossenen atomaren Elektronenschalen wegen der inneratomaren Ladungsverteilung momentane atomare elektrische Dipolmomente gibt. Die resultierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt zu einem attraktiven Potential  $\sim -\frac{1}{r^6}$ , wie man mit quantenmechanischer Störungsrechnung begründen kann. Dies bezeichnet man auch als van-der-Waals-Wechselwirkung. Hinzu kommt ein repulsiver Anteil für kleine Abstände, den man bei Edelgaskristallen durch ein empirisches  $\frac{1}{r^{12}}$ -Gesetz simuliert. Für den  $r^{-12}$ -Abfall gibt es wohl keine physikalische Begründung, wichtig ist, daß für kleine  $r$  der repulsive, für größere  $r$  der attraktive Anteil dominieren kann, mit einem  $r^{-12}$ -Abfall läßt sich das Minimum und somit der Gleichgewichtsabstand bequem berechnen. Das resultierende Gesamt-Potential ist das

**Lennard-Jones-Potential:**

$$v(r) = 4\epsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) \quad (2.24)$$

Für den Gleichgewichtsabstand ergibt sich dann:

$$r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \quad (2.25)$$

Das effektive Potential eines Kristalls mit  $N$  Atomen wird dann

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = 4\epsilon \sum_{i < j} \left( \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.26)$$

Bei Temperatur  $T = 0$  nehmen die Atome die Positionen eines Bravaisgitters ein; speziell bei Edelgaskristallen ist eine fcc-Struktur die Regel, d. h. die  $\mathbf{R}_{ij}$  in obiger Gleichung durchlaufen dann die Gittervektoren eines fcc-Gitters. Setzt man  $R_{ij} = ap_{ij}$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante der konventionellen Einheitszelle ist, dann sind die  $p_{ij}$  für den Gittertyp charakteristische Zahlenwerte. Man erhält für die Grundzustandsenergie:

$$E_0(a) = 2N\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{a} \right)^{12} \cdot C_{12} - \left( \frac{\sigma}{a} \right)^6 \cdot C_6 \right) \quad (2.27)$$

wobei die  $C_n$  für den betreffenden Gittertyp charakteristische Summen

$$C_n = \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-n} \quad (2.28)$$

sind. Speziell für fcc-Gitter erhält man  $C_{12} = 12.13$ ,  $C_6 = 14.45$ . Die bei  $T = 0$  angenommene Gitterkonstante  $a_0$  bestimmt sich aus der Bedingung, daß  $E_0$  minimal wird, und dies ergibt

$$a_0 = \left( 2 \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma = 1.09 \sigma \quad (2.29)$$

Die zu diesem Wert der Gitterkonstanten gehörige Grundzustandsenergie ist

$$E_0(a_0) = -\frac{1}{2} N \epsilon \frac{C_6^2}{C_{12}} = -8.6 N \epsilon \quad (2.30)$$

Dies ist also die Grundzustandsenergie unter der Annahme, daß die Atome an den Gitterplätzen eines fcc-Gitters mit Gitterkonstanten  $a_0$  in Ruhe sind. Sie entspricht der Kohäsionsenergie („cohesive energy“), d. h. der Bindungsenergie des Kristalls, die hier klassisch berechnet wurde; Quantenkorrekturen kommen hinzu, wenn man die Nullpunktenergie korrekt berücksichtigt.

- Ionen-Bindung

Bei der Ionen-Bindung stellt man sich vor, daß ein oder mehrere Elektronen aus der äußeren Schale des einen Atoms A zum Auffüllen der atomaren Schalen des zweiten Atoms B verwendet werden, so daß positiv geladene  $A^{n+}$  Kationen und negativ geladene  $B^{n-}$  Anionen entstehen, die aneinander durch elektrostatische Anziehung gebunden sind. Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Ionen 1 und 2 mit Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  im Abstand  $r$  ist dann

$$v(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.31)$$

Für ungleichnamige Ionen (Kation und Anion) wird der erste Summand attraktiv, der zweite Summand beschreibt wieder heuristisch eine Abstoßung für kleine Abstände  $r$ . Dabei sind  $n$  und  $B$  freie Parameter, die man eigentlich quantenmechanisch berechnen müßte, in der Regel aber durch Anpassung an Meßgrößen (Ionenabstand, Kompressibilität) empirisch bestimmt. Ein anderer üblicher Ansatz für den heuristischen, kurzreichweiten repulsiven Anteil ist  $v_{\text{rep}}(r) = \lambda e^{-r/\sigma}$ . Wenn es unter Ionenbindung zur Kristallisation kommt, kann man die Bindungsenergie analog zum Vorgehen bei der van-der-Waals-Wechselwirkung wie folgt abschätzen:

Bei  $T = 0$  werden die Gleichgewichtspositionen, also die Ortsvektoren  $\mathbf{R}_{i0}$  eines Gitters angenommen; bezeichnet man wie oben für kubische Gitter die Gitterkonstante bezüglich der konventionellen Elementarzelle wieder mit  $a$  und berücksichtigt, daß der repulsive Anteil nur zwischen nächsten Nachbarn wirksam sein kann, dann folgt:

$$E_0 = V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{N0}) = N \left( Zv_{\text{rep}}(p_{12}a) - \alpha \frac{Q^2}{a} \right) \quad (2.32)$$

wobei  $Z$  die Zahl der nächsten Nachbarn (Koordinationszahl) und  $Q$  die Ionenladung ist. Hierbei ist  $\alpha$  wieder (analog wie zuvor  $C_n$ ) eine für das Gitter charakteristische Konstante, die durch folgende Gittersumme zu bestimmen ist:

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{\text{sign}(Q_i \cdot Q_j)}{p_{ij}} \quad (2.33)$$

Die  $p_{ij}$  sind wieder für das Gitter charakteristische Zahlenwerte, die man aus  $R_{ij} = p_{ij} \cdot a$  erhält.  $\alpha$  bezeichnet man auch als Madelung-Konstante<sup>3</sup>. Die explizite Rechnung ergibt für die NaCl-Struktur  $\alpha_{\text{NaCl}} = 1.74$ , für die CsCl-Struktur  $\alpha_{\text{CsCl}} = 1.76$ .

- Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung kann nur quantenmechanisch verstanden werden und kommt durch die Ausbildung neuer Molekülorbitale im Überlagerungspotential der die Verbindung eingehenden Atome zustande; diese Molekülorbitale sind bindend oder antibindend, je nachdem ob die zugehörige Eigenenergie gegenüber der der freien Atome abgesenkt oder angehoben ist. Die eigentliche kovalente oder homöopolare Bindung findet man insbesondere zwischen gleichartigen Atomen, z. B. im H<sub>2</sub>-Molekül. Sie wird normalerweise von 2 Elektronen gebildet, von denen je eins von den an der Bindung beteiligten Atomen stammt. Die elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Molekülorbital ist vielfach im Zwischenbereich zwischen den Atomen besonders hoch; dann müssen die beiden Elektronen antiparallelen Spin haben wegen des Pau-

---

<sup>3</sup> erstmals berechnet 1918 von E. Madelung, \*1881 in Bonn, † 1972 in Frankfurt, Promotion 1905 in Göttingen, entwickelte schon um 1910 Gitter-Modelle für Kristalle, 1921–1949 Professor für Theoretische Physik in Frankfurt und Arbeiten über Atomphysik und Quantentheorie, sein Sohn O. Madelung (\*1922) wurde auch Festkörper-(Halbleiter)-Theoretiker (Professor in Marburg) und ist Autor des Festkörpertheorie-Lehrbuches [9]

liprinzips (Singlett-Zustand). Man hat es dann meist mit einer gerichteten Bindung zu tun. Kovalente Bindung liegt insbesondere bei den Festkörpern mit Diamantstruktur vor. Die Tatsache, daß die nächsten Nachbarn tetraederförmig um einen Gitterplatz angeordnet sind, zeigt schon, daß vier äquivalente Richtungen von jedem Atom aus für die Bindung bevorzugt werden. Bei C, Si, Ge sind gleiche Atome auf benachbarten Plätzen, d. h. Ionenbindung kann keine Rolle spielen, die Bindung muß rein kovalent sein. Die an der Bindung beteiligten Valenzelektronen gehören nicht mehr einem Atom sondern gleichermaßen und mit annähernd gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit beiden Atomen an.

Für einfache wasserstoffartige Atome kann man die Molekülbildung und die Bindungsenergie als Funktion des Abstands quantenmechanisch berechnen, entweder störungstheoretisch oder mittels geeigneter Ansätze für das Molekül-Orbital, also die molekulare Wellenfunktion (z. B. als Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen). Man erhält dann approximativ explizite, aber relativ komplexe Ausdrücke für die Abstandsabhängigkeit der elektronischen Grundzustandsenergie und damit für das effektive Potential zwischen den Wasserstoffatomen<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(R) &= \frac{Q(R) + A(R)}{1 + S^2(R)} \\ Q(R) &= \frac{e^2}{R} e^{-2R/a} P_1(R/a) \\ A(R) &= \frac{e^2}{a} \left( F_1(R) + e^{-2R/a} P_2(R/a) + F_2(R) \right) \\ S(R) &= P_3(R/a) e^{-R/a} \end{aligned} \quad (2.34)$$

mit bestimmten Polynomen  $P_i$  und tabellierten Funktionen  $F_i$ , wobei hier jetzt  $a$  den Bohrschen Radius bezeichnet. Qualitativ ergibt sich für den bindenden Anteil wieder genau ein Potential der auf Seite 30 skizzierten Art.

Wegen der Komplexität dieser Ausdrücke, und weil er ohnehin nur für das einfachst denkbare, für Festkörper aber gar nicht so interessante H<sub>2</sub>-Molekül hergeleitet wurde, betrachtet man gerne vereinfachende, empirische Modellansätze, z. B.

das **Morse-Potential**

$$V_{\text{eff}}(R) = D \left( e^{-2\alpha(R-r_0)} - 2e^{-\alpha(R-r_0)} \right), \quad (2.35)$$

das drei anzupassende Parameter ( $\alpha, D, r_0$ ) hat, wobei  $r_0$  der Gleichgewichtsabstand und  $-D$  die zugehörige Bindungsenergie ist.

Während beim H<sub>2</sub>-Molekül und entsprechend in allen Molekülen aus gleichen Atomen und bei Festkörpern insbesondere bei solchen mit Diamantstruktur die reine kovalente Bindung vorliegt, gibt es zahlreiche Systeme, bei de-

---

<sup>4</sup> F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer 1992, S. 265

nen die chemische Bindung sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter hat. Dies gilt insbesondere für Festkörper mit Zinkblende-Struktur, bei der ja noch eine tetraedrische Koordination vorliegt aber zu verschiedenenartigen Atomen, z. B. den III–V- und II–VI-Verbindungen wie GaAs, ZnS. Mit abnehmender Valenz der Partner wird der Bindungs-Charakter zunehmend ionischer, d. h. die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist nicht mehr gleichmäßig über die Bindungspartner sondern das Elektron ist stärker am Anion lokalisiert. Der Übergang zwischen ionischer und kovalenter Bindung ist also fließend, es gibt keine prinzipiell verschiedenen chemischen Bindungen.

- Metallische Bindung

Die Bindung der Metalle kommt ebenfalls dadurch zustande, daß Valenzelektronen nicht nur einem Atom angehören. Im Unterschied zur kovalenten Bindung und zur ionischen Bindung gibt es aber keinen bestimmten Nachbarn, zu dem das Elektron mit gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit wie zum Ausgangsatom gehört oder an den das Elektron abgegeben wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist nicht nur über 2 oder wenige Atome bzw. ihren Zwischenraum deutlich von 0 verschieden sondern über den ganzen Festkörper in etwa gleichmäßig verteilt. Die die Festkörperbildung bewirkenden Elektronen sind also frei beweglich innerhalb des Kristalls. Die Valenzelektronen der einzelnen Atome werden zu den Leitungselektronen des Metalls. In Übergangsmetallen tragen auch die teilweise gefüllten innenliegenden d-Schalen erheblich zur Bindung bei. Da die atomaren d-Orbitale relativ stark am einzelnen Atom (Gitterplatz) lokalisiert sind, bekommt der Beitrag der d-Orbitale zur Bindung schon wieder einen kovalenten Charakter. Der Übergang zwischen metallischer und kovalenter Bindung ist also ebenfalls fließend.

- Federmodelle

Wie mehrfach betont ist bei allen denkbaren Bindungen das effektive Wechselwirkungs-Potential zwischen zwei Atomkernen qualitativ immer von der auf Seite 30 dargestellten Form. Es gibt also insbesondere immer einen repulsiven Anteil bei kleinen Abständen und einen attraktiven Anteil und ein Minimum des Potentials, das dem Gleichgewichtsabstand entspricht. Berücksichtigt man, daß zumindest für nicht allzu hohe Temperaturen  $T$  nur kleine Auslenkungen aus dieser Gleichgewichtsposition zu erwarten sind, kann man um diese entwickeln bis zur zweiten Ordnung in den Auslenkungen, d. h. man nähert die Potentialkurve in der Nähe von  $r_0$  durch ein Parabelpotential. Dies ist gleichbedeutend dazu, daß man sich die Wechselwirkung zwischen je zwei Atomkernen als durch effektive „Federn“ vermittelt vorstellt. Das effektive Wechselwirkungspotential ist dann einfach

$$V_{\text{eff}}(R) = V_0 + K(R - r_0)^2 \quad (2.36)$$

mit  $V_0 = V_{\text{eff}}(r_0)$ ,  $K = \frac{\partial^2}{\partial R^2} V_{\text{eff}}(R)|_{R=r_0}$ . Solche effektiven Federmodelle werden oft bei konkreten Berechnungen der charakteristischen Eigenschaften (Ei-

genfrequenzen und Eigenmoden) von Gitterschwingungen (Phonenen) für bestimmte Kristallstrukturen benutzt, was im folgenden Kapitel näher besprochen werden soll.

## 2.4 Aufgaben zu Kapitel 2

### Aufgabe 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Gegeben sei der Hamilton-Operator

$$H = \frac{p_1^2}{2M} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2$$

mit     $[p_l, x_k] = \frac{\hbar}{i}\delta_{lk}$

(d. h. klassisch sind  $(x_l, p_l)$  zueinander kanonisch konjugierte Orts- und Impulskoordinaten)

- a) Bestimmen Sie die exakten Eigenwerte von  $H$ .  
(Stichwort: gekoppelte harmonische Oszillatoren)
- b) Lösen Sie das Problem in Born-Oppenheimer-Näherung, indem Sie (für  $m \ll M$ )

$$T_A = \frac{p_1^2}{2M}$$

als „atomare“ kinetische Energie auffassen, zunächst vernachlässigen und das „elektronische“ Problem

$$\frac{p_2^2}{2m} + \frac{K}{2}x_1^2 + \frac{k}{2}(x_1 - x_2)^2$$

für festen „Parameter“  $x_1$  lösen (d. h. die Eigenwerte  $\varepsilon_{n_1}(x_1)$  bestimmen) und anschließend das atomare Problem

$$\frac{p_1^2}{2M} + \varepsilon_{n_1}(x_1)$$

lösen.

- c) Vergleichen Sie die Näherungslösung aus b) mit der exakten Lösung aus a).

**Aufgabe 2.2 1-dimensionales „Wasserstoff-Molekül-Ion“**

Ein eindimensionaler Modell-Hamilton-Operator für 2 einfach positiv geladene Atomkerne der Masse  $M$  bei  $R_1$  und  $R_2$  und ein negativ geladenes Elektron bei  $x$  kann geschrieben werden als

$$H = \frac{P_1^2}{2M} + \frac{P_2^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} - v(x - R_1) - v(x - R_2) + v(R_1 - R_2)$$

Für die „Coulomb“-Wechselwirkung in einer Dimension machen wir die Modellannahme:

$$v(x) = \frac{e^2}{|x| + \delta}$$

wobei der Parameter  $\delta$  zur Vermeidung einer Singularität eingeführt wurde.

Gemäß dem Konzept der Born-Oppenheimer-Näherung ist zunächst für feste Kernpositionen  $R_1$  und  $R_2$  die elektronische Schrödinger-Gleichung zu lösen. Wählt man o. E. den Ursprung des Koordinatensystems in der Mitte zwischen  $R_1$  und  $R_2$ , d. h.  $R_1 = -a$ ,  $R_2 = +a$  also  $|R_1 - R_2| = 2a$ , dann ist die folgende elektronische Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \left( \frac{e^2}{|x - a| + \delta} + \frac{e^2}{|x + a| + \delta} \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

zu lösen.

- a) Überzeugen Sie sich davon, daß man mit  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$  und  $x = a_0 \tilde{x}$  zur dimensionslosen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{1}{2} \psi''(\tilde{x}) - \left( \frac{1}{|\tilde{x} - \tilde{a}| + \tilde{\delta}} + \frac{1}{|\tilde{x} + \tilde{a}| + \tilde{\delta}} \right) \psi(\tilde{x}) = \tilde{E} \psi(\tilde{x})$$

kommt mit

$$\tilde{E} = \frac{E}{(me^4/\hbar^2)} = \frac{Ea_0}{e^2}.$$

Im folgenden werden die „Tilden“ wieder weggelassen und Energien in Einheiten von  $\frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 2$  Rydberg und Längen in Einheiten von  $a_0 = 0.5 \text{ \AA}$  gemessen.

- b) Diskretisieren Sie obige Differentialgleichung für 201 Stützstellen auf dem Intervall  $[-10., 10.]$  gemäß  $x_i = -10. + (i - 1) * 0.1$ , wählen Sie  $\delta = 0.1$  und zeigen Sie, daß sie zu folgender Differenzengleichung kommen:

$$\begin{aligned} & -\psi(x_{i+1}) - \psi(x_{i-1}) + 2.*\psi(x_i) - 2.*V_i*0.01*\psi(x_i) \\ & = E*0.02*\psi(x_i) \end{aligned}$$

mit

$$V_i = V(x_i) = \frac{1}{|x_i - a| + 0.1} + \frac{1}{|x_i + a| + 0.1}$$

- c) Zeigen Sie, daß Sie eine Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} h_1 & -1. & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1. & h_2 & -1. & 0 & \dots & 0 \\ 0. & -1. & h_3 & -1. & 0. & \dots \\ 0. & 0. & \ddots & \ddots & \ddots & 0. \\ 0. & \dots & 0. & -1. & h_{200} & -1. \\ 0. & \dots & 0. & 0. & -1. & h_{201} \end{pmatrix} \text{ mit } h_i = 2.* (1. - V_i * 0.01)$$

zu diagonalisieren haben und aus deren Eigenwerten  $E_w(n)$  ( $n = 1, \dots, 201$ ) als Eigenwerte der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung näherungsweise  $E_n = E_w(n)/0.02$  bekommen.

- d) Diagonalisieren Sie die Matrix aus c) numerisch (mittels einer geeigneten Routine für Tridiagonalmatrizen), geben Sie die niedrigsten 4 Energieniveaus  $E_1, \dots, E_4$  an und plotten Sie die zugehörigen Eigenzustände für  $a = 1$ . und  $a = 7$ . Interpretieren Sie das Ergebnis physikalisch.  
e) Bestimmen Sie jetzt numerisch die Abhängigkeit von  $a$  bzw. dem Abstand  $|R_1 - R_2| = 2a$  für die niedrigsten beiden Eigenwerte ( $n = 1, 2$ ) und plotten Sie  $E_n(2a) = E_n(|R_1 - R_2|)$ .  
f) Gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung ist das effektive Potential für die beiden Atomkerne gegeben durch

$$V_{\text{eff}}(|R_1 - R_2|) = E_n(|R_1 - R_2|) + \frac{1}{|R_1 - R_2| + 0.1}$$

Plotten Sie den Verlauf dieses effektiven Potentials für  $n = 1, 2$ .

# Kapitel 3

## Gitterschwingungen (Phononen)

### 3.1 Harmonische Näherung, dynamische Matrix und Normalkoordinaten

Wir betrachten in diesem Kapitel  $N$  Massenpunkte (Atomkerne oder Ionen), die miteinander über ein effektives Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  von der im vorigen Kapitel diskutierten Art wechselwirken. Der Hamilton-Operator bzw. die klassische Hamilton-Funktion hat die Gestalt:

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{\mathbf{P}_l^2}{2M_l} + V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (3.1)$$

Es soll gewisse Gleichgewichtspositionen  $\underline{\mathbf{R}}^{(0)} = (\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_N^{(0)})$  geben, die dem absoluten Minimum des Potentials entsprechen. Für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht kann man das Potential bis zur zweiten Ordnung um die Gleichgewichtsorte entwickeln. Setzt man

$$\mathbf{R}_l = (R_{l1}, \dots, R_{ld}) = \underline{\mathbf{R}}_l^{(0)} + \mathbf{u}_l \quad (3.2)$$

( $d$  Dimension), dann folgt durch Entwickeln:

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) &= V(\underline{\mathbf{R}}^{(0)}) + \sum_{l,\alpha} \frac{\partial V}{\partial R_{l\alpha}} \Big|_{\underline{\mathbf{R}}^{(0)}} \cdot u_{l\alpha} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l,m,\alpha,\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{m\beta}} \Big|_{\underline{\mathbf{R}}^{(0)}} \cdot u_{l\alpha} u_{m\beta} + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die harmonische Näherung besteht im Abbruch der Entwicklung nach diesem Term, der quadratisch in den Auslenkungen ist. Der lineare Term verschwindet, da bei den Gleichgewichtspositionen, d. h. am absoluten Minimum des Potentials, die partiellen Ableitungen  $\frac{\partial V}{\partial R_{l\alpha}}(\underline{\mathbf{R}}^{(0)}) = 0$  sein müssen. Die

$$\Phi_{l\alpha,m\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{m\beta}} \Big|_{\underline{\mathbf{R}}^{(0)}} \quad (3.4)$$

bilden eine symmetrische, positiv definite  $dN * dN$ -Matrix; daß sie positiv definit ist, folgt unmittelbar aus der Voraussetzung, daß bei  $\underline{\mathbf{R}}^{(0)}$  ein Minimum vorliegt (und kein Sattelpunkt oder Maximum). Mit der Definition

$$\tilde{u}_{l\alpha} = \sqrt{M_l} u_{l\alpha}, \tilde{p}_{l\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_l}} P_{l\alpha} \quad (3.5)$$

läßt sich der Hamilton-Operator bzw. die Hamilton-Funktion (3.1) in harmonischer Näherung schreiben als:

$$H_{\text{harm}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{\mathbf{p}}}^t \cdot \underline{\underline{\mathbf{p}}} + \underline{\underline{\mathbf{u}}}^t \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{u}}}) \quad (3.6)$$

mit den Spalten- bzw. Zeilenvektoren

$$\underline{\underline{\mathbf{u}}} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_{11} \\ \vdots \\ \tilde{u}_{Nd} \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\mathbf{u}}}^t = (\tilde{u}_{11}, \dots, \tilde{u}_{Nd})$$

und der  $dN * dN$ -Matrix

$$(\underline{\underline{\mathbf{D}}})_{l\alpha, m\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_l M_m}} \Phi_{l\alpha, m\beta} \quad (3.7)$$

Die Matrix  $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$  heißt **dynamische Matrix**, sie ist (wie  $\underline{\underline{\Phi}}$ ) eine reelle, symmetrische, positiv definite  $dN * dN$ -Matrix, die diagonalisiert werden kann. Es existiert also eine orthogonale Transformation (bzw. eine unitäre Transformation, wenn wir komplexe Auslenkungsvektoren  $\underline{\underline{\mathbf{u}}}$  zulassen), die die Matrix diagonalisiert, d. h. es existiert eine orthogonale (unitäre)  $dN * dN$ -Matrix  $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$  mit

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger = \underline{\underline{\Omega}} = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & \dots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \omega_{Nd}^2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Diagonalmatrix mit positiven Diagonalelementen (wegen der positiven Definitheit); hierbei gilt wegen der Orthogonalität bzw. Unitarität

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}}^\dagger \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}} = \underline{\underline{1}} \quad (3.9)$$

(Einheitsmatrix). Durch die entsprechende orthogonale (unitäre) Koordinatentransformation (Drehung im  $dN$ -dimensionalen Raum)

$$\bar{\underline{\mathbf{p}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \tilde{\underline{\mathbf{p}}}, \quad \bar{\underline{\mathbf{u}}} = \underline{\underline{\mathbf{C}}} \cdot \tilde{\underline{\mathbf{u}}} \quad (3.10)$$

kommt man zu neuen verallgemeinerten, kanonisch konjugierten Impulsen  $\bar{\underline{\mathbf{p}}} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_{dN})$  und Koordinaten  $\bar{\underline{\mathbf{u}}} = (\bar{u}_1, \dots, \bar{u}_{dN})$ , bezüglich denen die Hamilton-

Matrix diagonal ist:

$$\begin{aligned} H_{\text{harm}} &= \frac{1}{2} (\underline{\bar{p}}^t \cdot \underline{\bar{p}} + \underline{\bar{u}}^t \cdot \underline{\Omega} \cdot \underline{\bar{u}}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nd} (\bar{p}_i^2 + \omega_i^2 \bar{u}_i^2) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dies ist die Hamiltonfunktion bzw. der Hamilton-Operator von  $dN$  unabhängigen harmonischen Oszillatoren.

Soweit ist die klassische und die quantenmechanische Behandlung identisch. Klassisch handelt es sich um das aus der Mechanik bekannte Problem der „kleinen Schwingungen“ (gekoppelten harmonischen Oszillatoren), das man durch Übergang auf Normalkoordinaten lösen kann, in denen die Oszillatoren entkoppelt sind. Quantenmechanisch erfüllen die Auslenkungen  $u_{l\alpha}$  und die Impulse  $P_{m\beta}$  die üblichen Vertauschungsrelationen

$$[u_{l\alpha}, P_{m\beta}] = i\hbar \delta_{lm} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.12)$$

Dann erfüllen auch noch die transformierten verallgemeinerten (Normal-)Koordinaten  $\bar{u}_i$  und Impulse  $\bar{p}_j$  die analoge Kommutatorrelation

$$[\bar{u}_i, \bar{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, dN) \quad (3.13)$$

Dann kann man in der üblichen, vom eindimensionalen harmonischen Oszillator der Quantentheorie-Grundvorlesung bekannten Form Auf- und Absteigeoperatoren einführen durch

$$b_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \bar{u}_j + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j}} \bar{p}_j, \quad b_j^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \bar{u}_j - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j}} \bar{p}_j \quad (3.14)$$

die die Vertauschungsrelation

$$[b_j, b_k^\dagger] = \delta_{jk}, \quad [b_j, b_k] = [b_j^\dagger, b_k^\dagger] = 0 \quad (3.15)$$

erfüllen, und der Hamiltonoperator lässt sich schreiben als

$$H_{\text{harm}} = \sum_{j=1}^{Nd} \hbar \omega_j \left( b_j^\dagger b_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16)$$

So weit ist die Behandlung Standard und hat noch gar nichts mit Festkörperphysik zu tun. Die Behandlung von Molekülschwingungen verläuft im Prinzip genauso. Das Problem ist die Diagonalisierung der dynamischen Matrix; man weiß zwar mathematisch, daß die dynamische Matrix diagonalisierbar ist, daß also Normalkoordinaten existieren, das konkrete Auffinden derselben, d. h. die konkrete Rechnung zur Diagonalisierung und damit Berechnung der Eigenwerte  $\omega_j$  kann aber noch sehr schwierig sein, insbesondere wenn  $N$  groß ist. Schon für etwas größere Moleküle dürfte dies recht unangenehm werden, zumindest wenn man nicht durch Sym-

metriebetrachtungen das Problem reduzieren kann. Wenn man solche Symmetrien systematisch ausnutzen will, muß man auf Methoden der Gruppentheorie zurückgreifen. Aber selbst bei Ausnutzen aller Symmetrien wird man eventuell nicht um numerische Diagonalsierungen herumkommen.

In der Festkörperphysik scheint das Problem auf den ersten Blick noch schwieriger zu sein als für Moleküle, da wegen  $N = 10^{23}$  die dynamische Matrix extrem groß ist. Es zeigt sich aber, daß man für Festkörper die Diagonalsierung zumindest zum Teil explizit analytisch durchführen kann, wenn man nur eine für Festkörper charakteristische Symmetrie ausnutzt, nämlich die Translationsinvarianz bezüglich Gittervektoren. Wir hatten bisher keine Voraussetzungen über die Gleichgewichtspositionen (Ruhelagen) ( $\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{N0}$ ) der Atome gemacht, wir werden im folgenden annehmen, daß sie sich durch Gittervektoren eines Bravais-Gitters plus eventuell noch einzelnen Ortsvektoren innerhalb der Elementarzelle (bei einer Kristallstruktur mit mehratomiger Basis) darstellen lassen.

## 3.2 Klassische Bewegungsgleichungen

Von diesem Abschnitt an soll das Vorliegen einer Kristallstruktur vorausgesetzt werden. Wir nehmen also an, daß ein Bravais-Gitter vorliegt, beschrieben durch feste Gittervektoren  $\mathbf{R}_{n0}$  und eine Basis aus  $r$  Atomen, deren Position durch Vektoren  $\mathbf{R}_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, r$ ) innerhalb einer Elementarzelle beschrieben sind und deren Massen  $M_\mu$  i. a. verschieden sind. Bezuglich der Gittervektoren  $\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}$  herrscht aber Translationsinvarianz, d. h. die gleiche Atomgruppe wird periodisch wiederholt. Die Vektoren  $\mathbf{R}_{n0} + \mathbf{R}_\mu$  bezeichnen die Gleichgewichtsposition des  $\mu$ -ten Atoms in der Elementarzelle  $n$ . Die Atome schwingen um ihre Gleichgewichtslagen, dann ist ihre momentane (zeitabhängige) Position durch

$$\mathbf{R}_{n\mu} = \mathbf{R}_{n0} + \mathbf{R}_\mu + \mathbf{u}_{n\mu} \quad (3.17)$$

gegeben.  $\mathbf{u}_{n\mu}$  bezeichnet also die Auslenkung des  $\mu$ -ten Atoms in der  $n$ -ten Elementarzelle aus seiner Gleichgewichtsposition. Das Potential ist in harmonischer Näherung durch

$$V = \frac{1}{2} \sum_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\mu\alpha} \partial R_{n'\mu'\alpha'}} u_{n\mu\alpha} u_{n'\mu'\alpha'} = \frac{1}{2} \sum_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} u_{n\mu\alpha} u_{n'\mu'\alpha'} \quad (3.18)$$

gegeben, wobei wir das den Ruhelagen entsprechende Potential (also die klassische Grundzustandsenergie) zu 0 gewählt haben; die  $\alpha, \alpha'$  bezeichnen wie in Abschn. 3.1 die ( $d$  bzw. 3 kartesischen) Koordinaten.

Als klassische Bewegungsgleichung erhält man

$$M_\mu \ddot{u}_{n\mu\alpha} = - \frac{\partial V}{\partial u_{n\mu\alpha}} = - \sum_{n'\mu'\alpha'} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} u_{n'\mu'\alpha'} \quad (3.19)$$

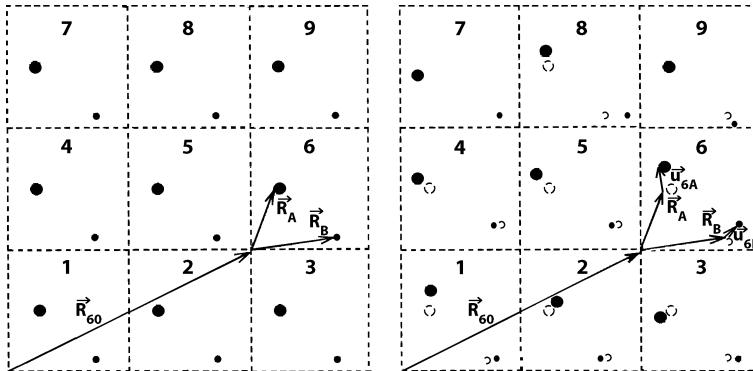


Abb. 3.1 Quadratisches Gitter mit zweiatomiger Basis im Gleichgewicht und mit Auslenkungen

$\Phi_{n\mu\alpha,n'\mu'\alpha'}$  ist also die Kraft in  $\alpha$ -Richtung, die das Atom  $\mu$  in der  $n$ -ten Elementarzelle dadurch erfährt, daß das Atom  $\mu'$  in der  $n'$ -ten Elementarzelle in  $\alpha'$ -Richtung um  $u_{n'\mu'\alpha'}$  ausgelenkt ist. Die  $\Phi_{n\mu\alpha,n'\mu'\alpha'}$  nennt man daher auch Kraftkonstanten. Die elementaren Symmetrieeigenschaften der Matrix  $\underline{\Phi}$  sind einmal die Symmetrie (bezüglich der Indizes), die schon im vorigen Abschnitt festgestellt wurde:

$$\Phi_{n\mu\alpha,n'\mu'\alpha'} = \Phi_{n'\mu'\alpha',n\mu\alpha} \quad (3.20)$$

Außerdem wird bei gleichmäßiger Auslenkung aller Atome um den gleichen Verschiebungsvektor nur der ganze Kristall verschoben, was aber keine Kraft zwischen den Massenpunkten untereinander hervorrufen darf. Daher muß gelten:

$$\sum_{n'\mu'} \Phi_{n\mu\alpha,n'\mu'\alpha'} = 0 \quad (3.21)$$

Schließlich darf wegen der Translationsinvarianz bei einem streng periodischen Gitter die Kraftkonstanten-Matrix nicht von den Gittervektoren  $\mathbf{R}_{n0}$ ,  $\mathbf{R}_{n'0}$  einzeln abhängen, sondern sie kann nur vom Relativ-Abstand  $\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}$  abhängig sein, also

$$\Phi_{n\mu\alpha,n'\mu'\alpha'} = \Phi_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}) \quad (3.22)$$

Von jedem Gitterplatz aus betrachtet muß das System ja gleich aussehen. Hier wird also gerade die Translationsinvarianz bezüglich Verschiebungen um Gittervektoren des Bravais-Gitters ausgenutzt.

Die Lösung der Bewegungsgleichung (3.19) kann nun in den folgenden Schritten erfolgen. Zunächst machen wir für die Zeitabhängigkeit den Ansatz:

$$u_{n\mu\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} v_{n\mu\alpha} e^{-i\omega t} \quad (3.23)$$

Dann folgt für die zeitunabhängigen Koeffizienten  $v_{n\mu\alpha}$  die Gleichung

$$\omega^2 v_{n\mu\alpha} = \sum_{n'\mu'\alpha'} D_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}) v_{n'\mu'\alpha'} \quad \text{mit } \underline{D} = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_{\mu'}}} \underline{\Phi} \quad (3.24)$$

Dies ist nun eine Eigenwertgleichung für die symmetrische Matrix  $\underline{D}$ , die dynamische Matrix, welche bei  $N$  Elementarzellen (Gitterpunkten) eine  $dNr * dNr$ -Matrix ist. Es müssen dann auch  $dNr$  positive Eigenwerte existieren. Für die Abhängigkeit vom Gitterplatz  $n$  kann der Ansatz

$$v_{n\mu\alpha} = w_{\mu\alpha} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n0}} \quad (3.25)$$

gemacht werden. Einsetzen in die Eigenwertgleichung führt zu

$$\omega^2 w_{\mu\alpha} = \sum_{\mu'\alpha'} \sum_{n'} D_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{n'0} - \mathbf{R}_{n0})} w_{\mu'\alpha'} \quad (3.26)$$

Statt der Summe über alle Gitter-Elementarzellen  $n'$  bzw. Gittervektoren  $\mathbf{R}_{n'0}$  kann man auch über alle Differenzenvektoren summieren, welche auch Gittervektoren sind. Definiert man dann

$$D_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{q}) = \sum_n D_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{R}_{n0}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n0}} \quad (3.27)$$

dann gilt für die fouriertransformierte dynamische Matrix offenbar die Eigenwertgleichung

$$\omega^2 w_{\mu\alpha} = \sum_{\mu'\alpha'} D_{\mu\alpha,\mu'\alpha'} (\mathbf{q}) w_{\mu'\alpha'} \quad (3.28)$$

Dies ist für jedes  $\mathbf{q}$  nur noch ein  $dr * dr$ -Eigenwertproblem; bei einer einatomigen Basis ist in 3 Dimensionen also z. B. nur noch eine  $3 * 3$ -Matrix zu diagonalisieren, was relativ problemlos ist. Für jedes  $\mathbf{q}$  gibt es also im allgemeinen Fall (Dimension  $d$  und  $r$  Atome pro Elementarzelle)  $dr$  Eigenwerte  $\omega_j(\mathbf{q})$  ( $j = 1, \dots, dr$ ) und entsprechende  $dr$ -dimensionale Eigenvektoren ( $e_{\mu\alpha}^{(j)}$ ); jeder dieser  $dr$ -dimensionalen Eigenvektoren kann wieder in  $r$  gewöhnliche  $d$ -dimensionale Vektoren  $\mathbf{e}_{\mu}^{(j)}$ , die als Einheitsvektoren gewählt werden können und deren Richtungen die Auslenkungsrichtungen des  $\mu$ -ten Atoms bezeichnen, zerlegt werden, und diese Vektoren nennt man auch Polarisations-Vektoren.

Insgesamt haben wir damit als spezielle Lösungen unserer ursprünglichen Bewegungsgleichung (3.19) gefunden:

$$\mathbf{u}_{n\mu}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu}}} \mathbf{e}_{\mu}^{(j)} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_{n0} - \omega_j(\mathbf{q})t)} \quad (3.29)$$

Die allgemeinen Lösungen ergeben sich als Linearkombinationen dieser speziellen Lösungen für die Auslenkung des Atoms  $\mu$  in der  $n$ -ten Elementarzelle.

Wir haben also hier die Diagonalisierung der dynamischen  $dNr * dNr$ -Matrix tatsächlich partiell analytisch ausgeführt und auf die Diagonalisierung einer  $dr * dr$ -Matrix zurückgeführt. Dabei haben wir die Translationsinvarianz explizit benutzt, indem wir vorausgesetzt haben, daß die dynamische Matrix  $\underline{D}(\mathbf{R}_{n0}, \mathbf{R}_{n'0})$  nur vom Differenzenvektor  $\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0}$  abhängt. Dies erlaubte die Fouriertransformation, d. h. den Übergang zur  $\mathbf{q}$ -abhängigen dynamischen Matrix  $\underline{D}(\mathbf{q})$ , welche nur noch eine

$dr * dr$ -Matrix ist. Die im vorigen Kapitel angesprochene unitäre Transformation hat hier daher speziell die Gestalt

$$C_{\mathbf{R},\mathbf{q}} \sim e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \quad (3.30)$$

wenn  $\mathbf{R}$  Gittervektoren bezeichnet. Da wir durch den Ansatz mit der komplexen Exponentialfunktion für die Zeitabhängigkeit der Auslenkungen komplexe Auslenkungsvektoren benutzen, muß auch eine unitäre Transformation zur Diagonalisierung führen. Wie man es aus der klassischen Mechanik kennt, könnte man auch mit reellen Ansätzen (z. B.  $\cos(\omega t)$ -Zeitabhängigkeit) arbeiten, der komplexe Ansatz ist aber bequemer zum Rechnen. Dies hängt aber auch noch von den benutzten Randbedingungen ab, und den möglichen und den in der Festkörpertheorie üblichen Randbedingungen, die überall (z. B. bei den elektronischen Eigenzuständen) und nicht nur hier bei den Gitterschwingungen benutzt werden, ist der nächste Abschnitt gewidmet.

### 3.3 Periodische oder Born-von-Kármán-Randbedingungen

In diesem Abschnitt sollen die sogenannten Born-von-Kármán<sup>1</sup>-Randbedingungen, die in der Festkörpertheorie allgemein üblich sind, besprochen und motiviert werden. Jeder reale Festkörper ist natürlich endlich, es gibt also eine endliche Anzahl  $N$  von Elementarzellen und eine Oberfläche, die sehr interessante Effekte haben kann. Wenn man aber die realistische Oberfläche in Betracht ziehen will, dann geht die Translationsinvarianz, die viele konkrete Rechnungen erleichtert, verloren. Translationsinvarianz bezüglich Gittervektoren besteht ja nur bei einem unendlich ausgedehnten, den ganzen Raum ausfüllenden Bravais-Gitter; wenn es Oberflächen gibt, sind einzelne Gitterpunkte oder Elementarzellen der Oberfläche näher als andere und streng genommen besteht keine Translationsinvarianz mehr. Andererseits ist physikalisch klar, daß es weit im Inneren des Kristalls keine große Rolle spielen sollte, wie weit die Oberfläche entfernt ist. Da der Kristall auf der atomaren Längenskala sehr groß ist, sollte sich die Oberfläche für die „meisten“ Atome und Gitterzellen gar nicht bemerkbar machen.

Um nun beides zu berücksichtigen, einerseits die Endlichkeit des Systems, die endliche Gesamtzahl  $N$  der Atome, und andererseits doch volle Translationsinvarianz und völlige Gleichberechtigung aller Gitterzellen mathematisch zu realisieren, benutzt man in der Regel periodische Randbedingungen (auch „zyklische Randbedingungen“ genannt). Man kann sich dazu vorstellen, den ganzen endlichen Kristall periodisch fortzusetzen und zu wiederholen und damit dann doch den ganzen Raum auszufüllen oder aber man kann sich vorstellen, die ers-

---

<sup>1</sup> T. von Kármán, \*1881 in Budapest, †1963 in Aachen, bedeutender Aerodynamiker, Arbeiten über Strömungslehre, Tragflügelprofile etc., 1909 Professor für Mechanik und Aerodynamik an der RWTH Aachen, untersuchte um 1912 mit M. Born die Schwingungen der Gitter-Atome, 1930–1949 am Caltech in Kalifornien

te und letzte Atomlage als miteinander gekoppelt aufzufassen; in einer Dimension würde das einem Schließen der linearen Kette zu einem Ring entsprechen, bei dem man das erste und das  $N$ -te Atom miteinander koppelt und damit zu Nachbarn macht. In zwei Dimensionen kann man periodische Randbedingungen ebenfalls noch veranschaulichen, man verbiegt die endliche Fläche dann zu einem Torus. In drei Dimensionen ist eine geometrische Veranschaulichung nicht mehr möglich, wenn man periodische Randbedingungen in alle drei Richtungen ( $x, y, z$ ) fordert.

Mathematisch bedeutet dies, daß, wenn  $L_\alpha$  die Abmessungen des Systems in  $\alpha$ -Richtung bezeichnet, alle für das System physikalisch relevanten Funktionen die Randbedingung

$$f(\dots, x_\alpha + L_\alpha, \dots) = f(\dots, x_\alpha, \dots) \quad (3.31)$$

erfüllen müssen. In der Festkörperphysik werden die interessierenden Funktionen (z. B. die Auslenkungen  $\mathbf{u}_{n\mu}$ ) vom Elementarzellenindex  $n$  bzw. dem zugehörigen Gittervektor  $\mathbf{R}_n$  abhängen:  $f_n = f(\mathbf{R}_n)$ . Beschreibt man diesen durch das ganzzahlige Zahlentupel  $(n_1, \dots, n_d)$  bzgl. einer Basis  $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_d$  von primitiven Translationen, und sei  $N_\alpha a_\alpha$  die Länge des gesamten Kristalls in  $\alpha$ -Richtung, dann gilt bei periodischen Randbedingungen

$$f(\mathbf{R}_n) = f(\mathbf{R}_n + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha) \quad (\alpha = 1, \dots, d) \quad (3.32)$$

Die Gesamtzahl der Einheitszellen ist dann

$$N = \prod_{\alpha=1}^d N_\alpha$$

Zwischen auf dem Gitter definierten Funktionen  $f_n = f(\mathbf{R}_n)$  und ihren Fouriertransformierten gilt bei periodischen Randbedingungen der Zusammenhang:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \sum_n f(\mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \\ f(\mathbf{R}_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} f(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Dann folgt aus (3.32)

$$N_\alpha \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_\alpha = 2\pi q_\alpha N_\alpha = 2\pi l_\alpha, \quad \text{mit } l_\alpha \text{ ganze Zahl} \quad (3.34)$$

$$\text{wobei } \mathbf{q} = \sum_{\alpha=1}^d q_\alpha \mathbf{b}_\alpha$$

angesetzt wurde und die  $\{\mathbf{b}_\alpha, \alpha = 1, \dots, d\}$  die zu den  $\mathbf{a}_\alpha$  gehörigen primitiven Einheitsvektoren des reziproken Gitters sind. Offenbar nehmen die erlaubten Fourierkoeffizienten nur diskrete Werte an:

$$q_\alpha = \frac{l_\alpha}{N_\alpha} \quad (3.35)$$

Es ist ausreichend, die  $\mathbf{q}$  auf die erste Brillouinzone (oder die primitive Elementarzelle des reziproken Gitters) zu beschränken, d. h.

$$l_\alpha \in \{1, \dots, N_\alpha\} \text{ oder } l_\alpha \in \left\{-\frac{N_\alpha}{2}, \dots, \frac{N_\alpha}{2} - 1\right\} \quad (3.36)$$

weil das Hinzufügen eines reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}$  zu  $\mathbf{q}$  wegen  $\exp(i\mathbf{GR}_n) = 1$  nichts Neues gibt. Es gibt daher genau  $N$  verschiedene, diskrete (nicht äquivalente)  $\mathbf{q}$ -Werte. Für  $\mathbf{q}, \mathbf{q}' \in$  1. Brillouin-Zone gilt die Rechenregel:

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (3.37)$$

wie man leicht nachrechnet: Es gilt nämlich

$$\mathbf{R}_n = \sum_{\alpha=1}^d n_\alpha \mathbf{a}_\alpha, \mathbf{q} = \sum_{\beta=1}^d \frac{l_\beta}{N_\beta} \mathbf{b}_\beta$$

Damit folgt wegen  $\mathbf{a}_\alpha \cdot \mathbf{b}_\beta = 2\pi\delta_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_n e^{i\mathbf{R}_n(\mathbf{q}-\mathbf{q}')} &= \prod_{\alpha=1}^d \frac{1}{N_\alpha} \sum_{n_\alpha=1}^{N_\alpha} \exp\left(i2\pi n_\alpha \frac{l_\alpha - l'_\alpha}{N_\alpha}\right) \\ &= \begin{cases} 0 & \text{falls } l_\alpha \neq l'_\alpha \text{ für ein } \alpha \in \{1, \dots, d\} \\ 1 & \text{falls } l_\alpha = l'_\alpha \text{ für alle } \alpha \in \{1, \dots, d\} \end{cases} \end{aligned}$$

da

$$\sum_{n=1}^N a^n = \frac{1-a^N}{1-a} \cdot a \quad \text{und} \quad e^{2\pi i l} = 1$$

Für einen realen, endlichen Kristall wären eigentlich starre Randbedingungen realistischer als die hier vorgestellten und diskutierten periodischen Randbedingungen. Im Hinblick auf die Gitterschwingungen sind starre Randbedingungen z. B. die Forderung, daß die Oberflächenatome nicht mehr ausgelenkt werden. Dann bilden sich stehende Wellen im Kristall aus, zu beschreiben z. B. durch eine  $\sin(\mathbf{q}\mathbf{R})$ -artige Ortsabhängigkeit, die bei geeigneten  $\mathbf{q}$  die starren Randbedingungen erfüllen kann. Auch dann existieren  $N$  diskrete, aber für große  $N$  dicht liegende erlaubte  $\mathbf{q}$ -Werte aus der ersten Brillouin-Zone. Randbedingungen bei einem endlichen Kristall bewirken, daß die Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  (und damit natürlich auch die Wellenlängen) nur diskrete Werte annehmen können. Es ist aber physikalisch einsichtig, daß es für makroskopische Eigenschaften auf die genauen Randbedingungen nicht ankommen kann. Insbesondere hängt die Dispersionsrelation  $\omega(\mathbf{q})$  nicht von den Randbedingungen ab, was man für das Beispiel der linearen Kette leicht nachrechnen kann. Bei periodischen Randbedingungen betrachtet man laufende Gitter-Wellen statt stehenden Gitterwellen, was mathematisch dadurch zum Ausdruck kommt, daß die

komplexe e-Funktion  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}$  statt  $\sin(\mathbf{q}\mathbf{R})$  die Ortsabhängigkeit beschreibt. Die Quantisierungsbedingung für die  $\mathbf{q}$  hängt allerdings von den Randbedingungen ab. Da die  $\mathbf{q}$ -Werte in der ersten Brillouinzone aber sehr dicht liegen, spielt das für die makroskopischen physikalischen Eigenschaften keine Rolle mehr. Man ersetzt ohnehin in der Regel die eigentlich auftretenden diskreten  $\mathbf{q}$ -Summen durch Integrale, also:

$$\sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ} f(\mathbf{q}) \rightarrow \frac{N}{V_{1.BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q f(\mathbf{q}) \quad (3.38)$$

Hierbei ist  $V_{1.BZ}$  das ( $k$ -Raum-)Volumen der 1. Brillouin-Zone,  $\frac{N}{V_{1.BZ}} d^3 q$  ist daher die Zahl der  $\mathbf{q}$ -Werte im „infinitesimalen“  $\mathbf{q}$ -Raum-Volumen  $d^3 q$  um  $\mathbf{q}$ . Gemäß Gleichung (1.6) gilt (für Dimension  $d = 3$ )

$$V_{1.BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{pEZ}}$$

und da  $N \cdot V_{pEZ} = V$ , das Gesamt-Volumen des Systems (Kristalls) ist, gilt

$$\sum_{\mathbf{q} \in 1.BZ} f(\mathbf{q}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d^3 q f(\mathbf{q}) \quad (3.39)$$

Von dieser Ersetzung der  $\mathbf{q}$ -Summen durch Integrale wird in vielen praktischen Rechnungen in der Festkörperphysik explizit Gebrauch gemacht; Integrale sind nämlich in der Regel einfacher zu berechnen als diskrete Summen. Gerechtfertigt ist die Ersetzung, wenn die  $\mathbf{q}$ -Werte in der Brillouin-Zone genügend dicht liegen, also für große  $N$ . Mathematisch exakt wird die Beziehung erst im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \text{const.}$  Zumindest dann, wenn der thermodynamische Limes gerechtfertigt ist, ist auch der Unterschied zwischen periodischen und realistischeren Randbedingungen nicht mehr relevant.

### 3.4 Quantisierte Gitterschwingungen und Phononen-Dispersionsrelationen

Wir betrachten jetzt also eine Kristallstruktur bestehend aus einem Bravais-Gitter aus  $N$  primitiven Einheitszellen mit periodischen Randbedingungen und einer Basis aus  $r$  Atomen pro Einheitszelle, die Gesamtzahl der Atome ist also  $N * r$ . Gemäß Abschn. 3.3 gibt es dann genau  $N$  nicht-äquivalente  $\mathbf{q}$ -Werte in der 1. Brillouin-Zone, und gemäß Abschn. 3.2 ist für jedes  $\mathbf{q}$  die (Fouriertransformierte) dynamische Matrix  $\underline{\underline{D}}(\mathbf{q})$  (eine  $dr * dr$ -Matrix) zu diagonalisieren und hat  $dr$  positive Eigenwerte  $\omega_j^2(\mathbf{q})$ . Insgesamt gibt es somit genau  $dNr$  Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$ , wie es nach den Überlegungen aus Abschn. 3.1 ja auch sein muß. Die unitäre Transformation, die die dynamische Matrix partiell (d. h. in Bezug auf den Gitter-Vektor-Index) diagonalisiert, ist also gerade die diskrete Fourier-Transformation, die Matrixele-

mente der entsprechenden Matrix  $\underline{\underline{C}}$  (gemäß der Notation von Abschn. 3.1) sind somit:

$$C_{\mathbf{q}, \mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.40)$$

Der Hamilton-Operator in harmonischer Näherung schreibt sich dann gemäß (3.16) als

$$H_{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{dr} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( b_{j\mathbf{q}}^\dagger b_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.41)$$

Hierbei erfüllen die Oszillator-Auf- und Absteige-Operatoren  $b_{j\mathbf{q}}^{(\dagger)}$  gemäß (3.15) die Vertauschungsrelation

$$\left[ b_{j\mathbf{q}}, b_{j'\mathbf{q}'}^\dagger \right] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{jj'}, \quad \left[ b_{j\mathbf{q}}^\dagger, b_{j'\mathbf{q}'}^\dagger \right] = [b_{j\mathbf{q}}, b_{j'\mathbf{q}'}] = 0 \quad (3.42)$$

Dies sind die Vertauschungsrelationen für Bose<sup>2</sup>-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Die Elementaranregungen des Hamilton-Operators in harmonischer Näherung, also die quantisierten Normalschwingungen, verhalten sich also wie die eines Systems wechselwirkungsfreier Bosonen. Diese nennt man auch Phononen. Phononen sind keine wirklichen Teilchen sondern Quasiteilchen. Insbesondere gibt es keine Teilchenzahlerhaltung (und deshalb auch kein chemisches Potential). Auch in dieser Hinsicht verhalten sich Phononen analog wie Photonen (Quanten des elektromagnetischen Feldes). In der Tat weist auch die Thermodynamik der Phononen (quantisierten Gitterwellen) eine enge Analogie zur Thermodynamik des Photonengases (Hohlraum-Strahlung, quantisierte elektromagnetische Wellen) auf.

Die möglichen Gesamtenergien der Gitterschwingungen, also die Eigenenergien von  $H_{\text{harm}}$ , sind (einschließlich der Nullpunktenergie) gegeben durch:

$$E = \sum_{j\mathbf{q}} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( n_{j\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.43)$$

Hierbei können die Besetzungszahlen (Quantenzahlen des einzelnen harmonischen Oszillators  $j\mathbf{q}$ )  $n_{j\mathbf{q}}$  alle natürlichen Zahlen annehmen. Die einzelnen Zustände des Gitterschwingungs-Spektrums können also beliebig oft besetzt werden. Auch darin drückt sich wieder der Bosonen-Charakter der Anregungen aus.

Zu jedem der (dicht liegenden)  $\mathbf{q}$ -Werte gibt es  $dr$   $\omega_j(\mathbf{q})$ , ( $j = 1, \dots, dr$ ). Man bekommt also  $dr$  verschiedene Dispersionsrelationen, also  $dr$  Zweige des Phononen-Spektrums. Alle  $\omega_j(\mathbf{q})$  sind periodisch bezüglich reziproker Gittervektoren  $\mathbf{G}$ :

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (3.44)$$

Dies folgt unmittelbar aus der entsprechenden Relation für die  $\mathbf{q}$ -abhängige dynamische Matrix  $\underline{\underline{D}}(\mathbf{q})$ , Gleichung (3.27) (wegen  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$ ), denn  $\omega_j(\mathbf{q})$  ist ja Eigenwert

<sup>2</sup> S.N. Bose, \*1896 in Kalkutta, †1974 ebd., indischer Physiker, bedeutende Arbeiten zur statistischen Thermodynamik, begründete 1924 für Photonen die Bose-Einstein-Statistik

von dieser Matrix. Ferner gibt es  $d$  Phononen-Zweige, für die  $\omega_j(\mathbf{q}) \rightarrow 0$  für  $q \rightarrow 0$ , und zwar gehen diese speziellen Dispersionen linear mit  $q$  gegen 0. Dies folgt unmittelbar aus folgender Überlegung:

Betrachte spezielle Auslenkungen der Atome des Kristalls, so daß alle Atome in die gleiche Koordinatenrichtung  $\alpha$  schwingen und die Auslenkungen aller  $r$  Atome einer einzelnen Gitterzelle genau gleich sind; die Auslenkungen  $\mathbf{u}_{n\mu}^{(j)}$  gemäß (3.29) sind für diese speziellen Zweige  $j$  dann also nicht mehr vom Atomindex  $\mu$  abhängig und es tritt nur noch eine Koordinatenrichtung  $\alpha$  auf. Aus der Bewegungsgleichung (3.19) bzw. der Eigenwertgleichung (3.26) wird dann

$$M_\mu \omega_j^2(\mathbf{q}) u_\alpha e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} = \sum_{n' \mu'} \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha} u_\alpha e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}} \quad (3.45)$$

Alle Atome werden also in gleiche Richtung ausgelenkt, innerhalb einer Elementarzelle sind die Auslenkungen sogar genau gleich, von Elementarzelle zu Elementarzelle haben sie aber eine Phasenverschiebung gemäß dem  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n}$ -Faktor. Entwickeln wir nun beide Seiten dieser Gleichung für kleine  $q$ , dann folgt:

$$\begin{aligned} & M_\mu (\omega_j(0) + \nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}=0} \cdot \mathbf{q} + \dots)^2 = \\ &= \sum_{\mathbf{R}\mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha}(\mathbf{R}) \left( 1 - i\mathbf{q}\mathbf{R} - \frac{1}{2} (\mathbf{q}\mathbf{R})^2 + \dots \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Vergleichen wir nun die verschiedenen Ordnungen in  $\mathbf{q}$  auf der linken und rechten Seite, so ergibt sich:

- 0. Ordnung in  $\mathbf{q}$ :

$$M_\mu \omega_j^2(0) = \sum_{\mathbf{R}\mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha}(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.47)$$

wegen Gleichung (3.21). Für diese speziellen Phononenzweige  $j$ , bei denen alle Atome in der Elementarzelle gleichförmig ausgelenkt werden, muß die Schwingungs-Eigenfrequenz also gegen 0 gehen für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ :

$$\omega_j(\mathbf{q} = 0) = 0 \quad (3.48)$$

Der physikalische Grund ist der, daß im Limes  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , also im extrem langwelligen Grenzfall, auch keine Modulation von Gitterzelle zu Gitterzelle mehr vorhanden ist (der  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}$ -Faktor ist durch 1 approximiert), also alle Auslenkungen zu einem festen Zeitpunkt identisch werden, was einer Verschiebung des ganzen Kristalls entspricht, aber keine Gitterschwingung anregen kann.

- 1. Ordnung in  $\mathbf{q}$ :

In linearer Ordnung in  $\mathbf{q}$  ergibt sich:

$$M_\mu 2\omega_j(0) \cdot (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}=0} \cdot \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}\mu'} \Phi_{\mu\alpha, \mu'\alpha}(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) \quad (3.49)$$

Die linke Seite verschwindet immer noch wegen  $\omega_j(0) = 0$ , also muß auch die rechte Seite verschwinden. Wir finden daher eine weitere Symmetrierelation für die Matrix  $\Phi$ :

$$\sum_{\mathbf{R}\mu'} \Phi_{\mu\alpha,\mu'\alpha'}(\mathbf{R}) \mathbf{R} = 0 \quad (3.50)$$

- 2. Ordnung in  $\mathbf{q}$ :

In 2. Ordnung ergibt sich:

$$M_\mu (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}=0} \cdot \mathbf{q})^2 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mu'} \Phi_{\mu\alpha,\mu'\alpha'}(\mathbf{R}) (\mathbf{R}\mathbf{q})^2 \quad (3.51)$$

Diese Ordnung verschwindet im allgemeinen nicht. Man erkennt, daß  $\omega_j(\mathbf{q})$  linear mit  $\mathbf{q}$  gegen 0 gehen sollte, genauer

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha\alpha'} c_{\alpha\alpha'} q_\alpha q_{\alpha'} \text{ für kleine } |q| \quad (3.52)$$

Für die Phononenzweige, für die die Atome innerhalb einer Elementarzelle gleichmäßig ausgelenkt werden und schwingen, ist also eine lineare Dispersionsrelation und ein Verschwinden der Eigenfrequenzen für kleine  $q$  zu erwarten. In Dimension  $d$  hat man  $d$  derartige Zweige zu erwarten (entsprechend den  $d$  Raumrichtungen  $\alpha$ ). Diese Phononenzweige nennt man auch akustische Phononen, weil sie den Gitterschwingungen entsprechen, die durch Schallwellen angeregt werden können und die Schall durch den Kristall transportieren. Insgesamt sind  $dr$  Phononenzweige zu erwarten, und die restlichen  $d(r-1)$  Zweige nennt man auch optische Phononen. Anschaulich entsprechen sie Schwingungsanregungen, bei denen die verschiedenen Atome in einer Elementarzelle nicht im Gleichtakt sondern gegeneinander schwingen. In Ionen-Kristallen, bei denen die Massenpunkte einer Elementarzelle verschiedenartige Ladungen haben, können derartige Schwingungen durch elektromagnetische Felder, insbesondere also optisch angeregt werden, daher röhrt der Name. Die Eigenfrequenzen für derartige Anregungen verschwinden nicht für  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Man verwendet den Begriff optisches Phonon allgemeiner auch für Gitterschwingungen, die nicht unbedingt optisch anregbar sind, z. B. solche in Kristallen mit kovalenter Bindung und gleichartigen Atomen in der Elementarzelle, wenn sie die Eigenschaft des Gegeneinanderschwingens der Atome in der Elementarzelle und des Nichtverschwindens der Frequenz für  $\mathbf{q} = 0$  erfüllen. Bei Kristallen mit einatomiger primitiver Elementarzelle gibt es demnach nur akustische Phononen.

Neben der Klassifikation nach akustischen und optischen Phononen ist noch eine nach transversalen und longitudinalen Phononen üblich. Zumindest für gewisse Symmetrierichtungen des Kristalls können die Auslenkungen entweder parallel oder senkrecht zum Wellenvektor  $\mathbf{q}$  sein. Entsprechend spricht man von longitudinalen bzw. transversalen Phononenzweigen. Man unterscheidet demnach insgesamt transversal-optische (TO), longitudinal optische (LO), transversal akustische (TA) und longitudinal akustische (LA) Phononenzweige. Man sollte aber

anmerken, daß bei beliebig gewählten  $\mathbf{q}$ -Richtungen nicht immer eine eindeutige Klassifikation als longitudinal oder transversal möglich ist.

Typische Dispersionsverläufe  $\omega(\mathbf{q})$  werden in Abschn. 3.6 berechnet und diskutiert.

### 3.5 Thermodynamik der Gitterschwingungen (Phononen), Debye- und Einstein-Modell

Der Hamilton-Operator (3.41) für die Gitterschwingungen in harmonischer Näherung beschreibt formal wechselwirkungsfreie Bosonen. Wenn wir daher die thermischen Eigenschaften eines Festkörpers berechnen wollen, die auf die möglichen Schwingungsanregungen zurückzuführen sind, haben wir formal ein Standard-Problem der statistischen Physik zu behandeln, nämlich das von wechselwirkungsfreien Bosonen. Für ein derartiges ideales Quantengas ist die Besetzungszahldarstellung und die großkanonische Behandlung zweckmäßig. Da die Phononen aber Quasiteilchen sind, gilt keine Teilchenzahlerhaltung und es gibt daher kein chemisches Potential. Daher wird die Behandlung vollkommen analog wie die des Photongases (Hohlraumstrahlung) aus der Kursvorlesung über Statistische Physik. Man kann alternativ auch das Problem von  $dNr$  ungekoppelten harmonischen Oszillatoren mit Hilfe der kanonischen Gesamtheit behandeln. Wegen des Fehlens eines chemischen Potentials wird diese kanonische Behandlung und die großkanonische Behandlung in Besetzungszahldarstellung identisch.

Die innere Energie des Phononensystems ist durch den Erwartungswert des Hamilton-Operators (3.41) gegeben, also:

$$E = \langle H_{\text{harm}} \rangle = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( \langle b_{\mathbf{q}j}^\dagger b_{\mathbf{q}j} \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (3.53)$$

Hierbei ist der thermische Erwartungswert des Besetzungszahl-Operators durch die Bose-Funktion gegeben:

$$\langle n_{\mathbf{q}j} \rangle = \langle b_{\mathbf{q}j}^\dagger b_{\mathbf{q}j} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1} \quad (3.54)$$

Wie üblich ist  $T$  die absolute Temperatur und  $k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.61 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  die Boltzmann-Konstante. Dieses Ergebnis kann man auch noch einmal elementar herleiten wie folgt:

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand  $n$  eines einzelnen Oszillators ist gegeben durch

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

mit der Zustandssumme

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

Für die mittlere Besetzungszahl folgt dann

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n \left( n \cdot e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}} \right) = -\frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \sum_n e^{-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}} \\ &= -\frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \\ &= \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Bose-Funktion erhält man explizit für die innere Energie:

$$E = \sum_{\mathbf{q}, j} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.55)$$

Hierbei tritt die endliche Nullpunktenergie

$$E_0 = \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{1}{2} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \quad (3.56)$$

die temperaturunabhängig ist, noch explizit als additive Konstante auf.

In zwei Grenzfällen kann man die  $\mathbf{q}$ -Summen analytisch ausrechnen bzw. abschätzen:

- Grenzfall hoher Temperaturen

Da die Phononen-Frequenzspektren nach oben begrenzt sind, existieren Temperaturen, die

$$k_B T \gg \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \text{ für alle } j, \mathbf{q} \quad (3.57)$$

erfüllen. Dann erhält man durch Entwickeln der Exponentialfunktion

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{q}, j} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left( \frac{1}{1 + \hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T + \dots - 1} + \frac{1}{2} \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{q}, j} k_B T \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{k_B T} + \dots \right) \quad (3.58) \end{aligned}$$

In führender Ordnung bleibt also in Dimension  $d$  für einen Kristall aus  $N$  Einheitszellen und  $r$  Atomen pro Einheitszelle:

$$E(T) = dNr k_B T \quad \text{für } k_B T \gg \hbar\omega \quad (3.59)$$

Dies ist gerade das

### Dulong-Petit-Gesetz<sup>3</sup>

für die innere Energie von  $dNr$  klassischen harmonischen Oszillatoren. Nach den Gesetzen der klassischen statistischen Mechanik (Gleichverteilungs-Satz) trägt jeder Freiheitsgrad (jede Impuls- oder Ortskoordinate, die quadratisch in die Hamilton-Funktion eingeht,) mit  $\frac{1}{2}k_B T$  zur inneren Energie bei. Daraus resultiert z. B. sofort das  $\frac{3}{2}Nk_B T$ -Gesetz für das klassische, einatomige ideale Gas oder das  $\frac{5}{2}Nk_B T$ -Gesetz für zweiatomige ideale Gase. Ein klassischer eindimensionaler Oszillator hat demnach zwei Freiheitsgrade, einen der kinetischen und einen der potentiellen Energie, und da die Gitterschwingungen des  $d$ -dimensionalen Kristalls mit  $r$  Atomen pro Einheitszelle in harmonischer Näherung durch  $dNr$  ungekoppelte harmonische Oszillatoren zu beschreiben sind, ist nach dem Gleichverteilungssatz eine innere Energie von  $dNrk_B T$  zu erwarten. Im Grenzfall hoher Temperaturen bestätigt sich also das klassische Resultat.

- Grenzfall tiefer Temperaturen

Für jede noch so tiefe Temperatur  $T$  gibt es Schwingungs-Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  mit  $\hbar\omega_j(\mathbf{q}) < k_B T$ , da ja zumindest die Frequenzen der immer vorhandenen akustischen Phononen gegen 0 gehen für  $q \rightarrow 0$ . Daher ist eine Annahme  $k_B T \ll \hbar\omega$  und eine Entwicklung nach dem entsprechenden kleinen Parameter nicht möglich, zumindest nicht für die akustischen Phononenzweige. Man kann aber annehmen, daß die Temperatur so tief ist, daß nur noch akustische Phononen im linearen Dispersionsbereich  $\omega \sim q$  thermisch angeregt werden können. Dann treten in der  $\mathbf{q}$ -Summe als angeregte Zustände nur noch die  $d$  akustischen Zweige auf und es gilt:

$$E - E_0 = \sum_{qs} \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} \quad (3.60)$$

Hierbei bezeichnet  $s$  die akustischen Zweige und  $c_s$  die zugehörige Proportionalitätskonstante zwischen Frequenz  $\omega_s(\mathbf{q})$  und Wellenzahl  $q$ . Diese Konstante  $c_s$  hat die Dimension einer Geschwindigkeit und ist mit der Schallgeschwindigkeit zu identifizieren. Im allgemeinen kann man aber verschiedene Schallgeschwindigkeiten für die verschiedenen akustischen Zweige erwarten, insbesondere ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit für transversale und longitudinale Zweige vielfach verschieden. Ersetzt man die  $\mathbf{q}$ -Summe gemäß (3.39) durch ein Integral, so folgt:

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_s \int d^d q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^d} \sum_s \frac{(k_B T)^d}{(\hbar c_s)^d} k_B T \int d^d x \frac{x}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (3.61)$$

---

<sup>3</sup> P.L. Dulong, 1785–1838, französischer Chemiker, fand mit Petit das klassische Gesetz für die spezifische Wärme bzw. Wärmekapazität, weitere Arbeiten über Wärmemessung, thermische Ausdehnungskoeffizienten, etc.

Hierbei wurde die Substitution  $x = \frac{\hbar c_s}{k_B T} \cdot q$  gemacht. Das ursprüngliche  $\mathbf{q}$ -Integral ist über die erste Brillouinzone oder die primitive Einheitszelle des reziproken Gitters zu erstrecken, wenn man davon absieht, daß am Rande der Brillouinzone eigentlich kein lineares Dispersionsgesetz mehr gültig ist; dies kann aber vernachlässigt werden, da für hinreichend tiefe  $T$  für die Zustände am Rande der Brillouinzone  $\hbar\omega \gg k_B T$  gilt und daher die Besetzungswahrscheinlichkeit exponentiell klein ist wegen des Bosefaktors. Die  $d$  Komponenten  $q_\alpha$  sind daher in den Grenzen von 0 bis  $\frac{\pi}{a}$  zu integrieren, die durch Substitution daraus entstandenen  $x_\alpha$ -Integrale sind entsprechend von 0 bis  $\frac{\pi\hbar c_s}{ak_B T}$  zu erstrecken. Für hinreichend tiefe Temperaturen  $T$ , d. h. für

$$k_B T \ll \frac{\pi\hbar c_s}{a} \quad (3.62)$$

kann die obere Integrationsgrenze daher durch  $\infty$  approximiert werden. Dann kann das  $d$ -dimensionale Integral wegen der Isotropie des Integranden auf ein eindimensionales Integral reduziert werden. Speziell für  $d = 3$  erhält man so:

$$E - E_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} 3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\bar{c}_s)^3} 4\pi \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{V}{(\hbar\bar{c}_s)^3} (k_B T)^4 \quad (3.63)$$

Hierbei wurde eine über die drei möglichen Zweige und eventuell noch (bei Vorliegen von Anisotropien in der Schallgeschwindigkeit) über die verschiedenen Richtungen gemittelte Schallgeschwindigkeit  $\bar{c}_s$  eingeführt; außerdem wurde im letzten Schritt für das bestimmte Integral

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (3.64)$$

benutzt.

Der auf den Schwingungsanregungen des Kristalls beruhende Beitrag zur inneren Energie folgt für ein dreidimensionales System also einem charakteristischen  $T^4$ -Gesetz für tiefe Temperaturen. Dies ist völlig analog wie beim Photonen-Gas (Hohlraumstrahlung), bei dem es allerdings im gesamten Temperaturbereich gilt. Es ist letztlich zurückzuführen auf die lineare Dispersion  $\omega \sim q$ , die bei Photonen immer und bei Phononen für die energetisch niedrig liegenden Anregungen vorliegt, und auf den Bose- und Quasiteilchen-Charakter der Anregungen.

Aus der inneren Energie ist unmittelbar die experimentell relativ leicht zugängliche spezifische Wärme  $C_V$  (pro Volumen) zu bestimmen. Wir erhalten somit für dreidimensionale Systeme

für tiefe Temperaturen

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 \quad (3.65)$$

für hohe Temperaturen

$$C_V = 3 \frac{N}{V} r k_B \quad (3.66)$$

Der Gitteranteil der spezifischen Wärme zeigt demnach ein  $T^3$ -Verhalten für tiefe Temperaturen  $T$  und geht gegen einen konstanten Beitrag für hohe  $T$ , wenn alle Schwingungsmoden thermisch angeregt werden können. Dies ist experimentell gut bestätigt.

Ein vereinfachendes Modell, das beide Grenzfälle korrekt enthält und dazwischen einigermaßen sinnvoll zu interpolieren vermag, ist das

### Debye-Modell<sup>4</sup>

Dabei werden die folgenden Annahmen gemacht:

1. Es gilt im gesamten relevanten  $\mathbf{q}$ -Bereich ein lineares Dispersionsgesetz

$$\omega(\mathbf{q}) = c_s q \quad (3.67)$$

wobei wieder eine geeignet gewählte mittlere Schallgeschwindigkeit  $c_s$  gemeint ist.

2. Die Brillouinzone wird durch eine Kugel vom Radius  $q_D$  ersetzt. Diese „Debye-Wellenzahl“  $q_D$  ist so zu bestimmen, daß die Zahl der Zustände gleich der Zahl  $N$  der Atome ist. Dann hat diese Kugel das gleiche Volumen wie die Brillouin-Zone, die sie ersetzt. Der Sinn der Einführung dieser „Debye-Kugel“ ist einziger, daß dann alle Integranden und Integrationsbereiche Kugelsymmetrie aufweisen und das konkrete Ausführen der Integrale vereinfacht wird. Die Debye-Wellenzahl ist demnach definiert durch:

$$\sum_{\mathbf{q}, |\mathbf{q}| \leq q_D} 1 = N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{q}| \leq q_D} d^3 q \cdot 1 = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq q^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q_D^3}{3} \quad (3.68)$$

Daraus ergibt sich:

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}} \quad (3.69)$$

Die Debye-Wellenzahl ist also allein durch die Dichte der Atome im Kristall bestimmt, die auch im thermodynamischen Limes endlich bleibt.

Für die innere Energie erhält man für 3 Dimensionen im Debye-Modell:

$$\begin{aligned} E - E_0 &= 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{q}| \leq q_D} d^3 q \frac{\hbar c_s q}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{q_D} dq \frac{\hbar c_s q^3}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} = \\ &= 3 \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B T \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (3.70)$$

---

<sup>4</sup> P. Debye, \*1884 in Maastricht, †1966 in Ithaca (New York), Promotion 1910 in München, lehrte Physik an den Universitäten Zürich, Utrecht, Göttingen und Leipzig, 1935 am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin, 1940 in die USA emigriert und Chemie-Professor an der Cornell-University in Ithaca (N.Y.), Chemie-Nobelpreis 1936, schlug 1916 die Benutzung von gepulverten Proben für Röntgen-Untersuchungen der Kristallstruktur vor (Debye-Scherrer-Aufnahmen), arbeitete über Dipolmomente, Atomanordnung in Molekülen, Lichtstreuung in Gasen, u. v. a.

wobei im letzten Schritt wieder die Substitution

$$x = \frac{\hbar c_s q}{k_B T}$$

gemacht wurde. Man definiert üblicherweise eine Debye-Temperatur  $\Theta_D$  und eine Debye-Frequenz  $\omega_D$  durch

$$k_B \Theta_D = \hbar c_s q_D = \hbar \omega_D \quad (3.71)$$

Benutzt man dann noch  $V = \frac{6\pi^2 N}{q_D^3}$ , so folgt:

$$E - E_0 = 9N \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (3.72)$$

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

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial}{\partial T} (E - E_0) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \hbar c_s q^3 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1} \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \hbar c_s q^3 \frac{\hbar c_s q}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar c_s q / k_B T}}{(e^{\hbar c_s q / k_B T} - 1)^2} = \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 9 \frac{N}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Für tiefe Temperaturen kann man wieder die obere Integrationsgrenze durch  $\infty$ ersetzen und es ergibt sich wegen

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} &= \frac{4\pi^4}{15} = 25.97 \\ C_V &= 234 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{N}{V} k_B \end{aligned} \quad (3.74)$$

Für hohe Temperaturen, d. h.  $\frac{\Theta_D}{T} \ll 1$  kann man den Integranden nach  $x$  entwickeln und erhält somit

$$C_V = 9 \frac{N}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B \int_0^{\Theta_D/T} dx x^2 = 3 \frac{N}{V} k_B \quad (3.75)$$

also wieder das Dulong-Petit-Gesetz für drei akustische Zweige, die ja beim Debye-Modell nur berücksichtigt sind. Für mittlere Temperaturen  $T$  muß man die

Debye-Funktionen

$$f_D(x) = \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1} \text{ bzw. } \tilde{f}(x) = \int_0^x dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2}$$

numerisch berechnen bzw. man findet sie tabelliert<sup>5</sup>, so daß eine Berechnung der vollen  $T$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme möglich wird und im Hoch- und Tieftemperatur-Grenzfall das exakte Verhalten reproduziert wird.

Die Debye-Temperatur kann für die verschiedenen Materialien durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse für die spezifische Wärme bestimmt werden.  $\Theta_D$  ist typischer Weise von der Größenordnung  $10^2 - 10^3$  K. Solche Temperaturen bzw. die zugehörigen Energien von  $\sim 10^{-2}$  eV sind charakteristisch für die Phononen. Dies ist auch in Einklang mit der Abschätzung aus der Born-Oppenheimer-Näherung, daß Gitterenergien um  $\sqrt{\frac{m}{M}}$  kleiner sein sollten als elektronische Energien: die relevante elektronische Energieskala ist von der Größenordnung  $1 - 10$  eV (wie schon beim elementaren Wasserstoff-Problem), Phononenenergien sollten daher um einen Faktor  $10^{-2}$  kleiner sein. Für verschiedene Materialien findet man Debye-Temperaturen tabelliert und findet so z. B. für Al:  $\Theta_D = 394$  K, C(Diamant):  $\Theta_D = 1860$  K, K:  $\Theta_D = 100$  K. Eng damit zusammen hängt auch die Größenordnung der Schallgeschwindigkeit, die bekanntlich bei  $c_s \sim 10^2 - 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  liegt. Wegen  $\hbar c_s q_D = k_B \Theta_D$  und  $q_D \sim \frac{\pi}{a} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$  findet man

$$\Theta_D \sim \frac{10^{-15} \text{ eV s} 10^3 \text{ ms}^{-1} 10^{10} \text{ m}^{-1}}{10^{-4} \text{ eVK}^{-1}} \sim 10^2 \text{ K}$$

(wegen  $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Nms} = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg s} = 6.59 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ ).

Ein anderes, stark vereinfachendes Modell für Gitterschwingungen ist das

### Einstein-Modell<sup>6</sup>

Es macht die – im Vergleich zum Debye-Modell – noch einfache Annahme

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_0 \quad \text{für alle } j, \mathbf{q} \quad (3.76)$$

Dann erhält man für die innere Energie

$$E = E_0 + 3Nr \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \quad (3.77)$$

und für die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} E = 3 \frac{N}{V} r \frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2} = 3 \frac{N}{V} r k_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (3.78)$$

<sup>5</sup> z. B. in: Abramowitz, Stegun: Handbook of Mathematical Functions, Dover Publications New York (1970)

<sup>6</sup> A. Einstein, \*1879 in Ulm, †1955 in Princeton, einer der bedeutendsten Physiker des 20. Jahrhunderts, 1905 3 bahnbrechende Arbeiten zur kinetischen Gastheorie (Brownsche Bewegung), speziellen Relativitätstheorie und Quantentheorie des Lichtes, 1906 erste Quantentheorie der Gitterschwingungen, die das Verschwinden der spezifischen Wärme für sehr tiefe Temperaturen erklären konnte, Professor in Prag, Zürich und ab 1914 in Berlin, 1916 allgemeine Relativitätstheorie, Physik-Nobelpreis 1921, 1933 emigriert und seitdem am neuegründeten Institute for Advanced Studies an der Princeton University in New Jersey

Hierbei wurde wieder die für das Phononen-System charakteristische Einstein-Temperatur eingeführt durch

$$k_B\Theta_E = \hbar\omega_0 \quad (3.79)$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen ( $T \gg \Theta_E$ ) erhält man durch Entwickeln der Exponentialfunktion ( $e^{\Theta_E/T} \approx 1 + \Theta_E/T + \dots$ )

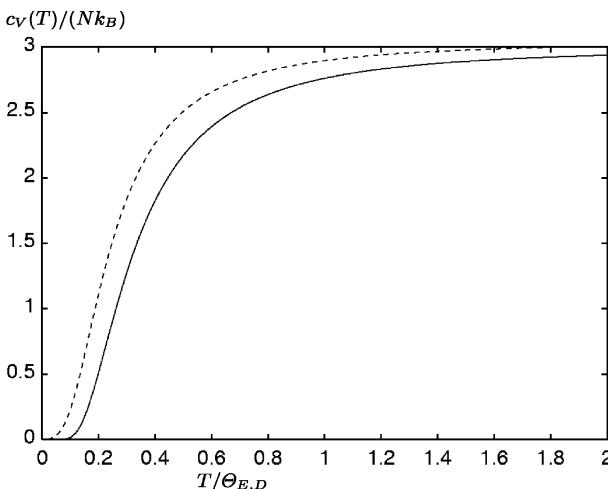
$$E - E_0 = 3Nrk_B T \quad C_V = 3\frac{N}{V}rk_B \quad (3.80)$$

wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Im Grenzfall tiefer Temperaturen ( $T \ll \Theta_E$ ) ist die Exponentialfunktion sehr groß, so daß man die 1 im Nenner dagegen vernachlässigen kann, d. h. die Ersetzung  $e^{\Theta_E/T} - 1 \approx e^{\Theta_E/T}$  ist gerechtfertigt. Dann ergibt sich:

$$E - E_0 = 3Nrk_B\Theta_E e^{-\Theta_E/T} \quad C_V = 3\frac{N}{V}rk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (3.81)$$

Innere Energie und spezifische Wärme verschwinden also exponentiell für  $T \rightarrow 0$ . Dies ist charakteristisch für Systeme mit einer Lücke im Anregungsspektrum. Beim Einstein-Modell liegt ja gerade eine Lücke von  $\hbar\omega_0 = k_B\Theta_E$  vor, denn diese endliche Energie ist aufzuwenden, um eine Schwingungsanregung zu erzeugen.

Das experimentell bestätigte charakteristische  $T^3$ -Gesetz für die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen ist also im Einstein-Modell nicht enthalten. Der Grund dafür liegt darin, daß die lineare Dispersionsrelation für akustische Phononen und das dadurch bedingte Verschwinden der Anregungsenergie für  $q \rightarrow 0$  nicht berücksichtigt ist, da ja ein konstantes,  $q$ -unabhängiges  $\omega_0$  angenommen wurde. Man könnte daher schlußfolgern, daß das Einstein-Modell schlechter ist als das Debye-Modell. Dies ist aber nicht der Fall, denn es gibt ja Schwingungsanregungen, deren



**Abb. 3.2** Temperaturabhängigkeit des Gitter-Anteils der spezifischen Wärme im Debye-Modell (gestrichelte Kurve) und im Einstein-Modell (ausgezogene Kurve)

Frequenz endlich bleibt für  $q \rightarrow 0$ , nämlich die optischen Phononen. Tatsächlich ist die  $q$ -Abhängigkeit (Dispersion) bei optischen Phononen auch relativ klein, so daß die Annahme einer  $q$ -unabhängigen Frequenz nicht völlig unrealistisch ist für optische Phononen. Zusammenfassend kann man daher sagen, daß das Einstein-Modell eine brauchbare und physikalisch sinnvolle Näherung für die optischen Phononen gibt, während das Debye-Modell die akustischen Phononen einigermaßen korrekt beschreibt.

## 3.6 Phononen-Spektren und -Zustandsdichten

Für realistischere, mikroskopischere Berechnungen als im Rahmen des Debye-Modells sind Modellannahmen über das Wechselwirkungspotential notwendig und die Diagonalisierung der dynamischen Matrix ist für eine gegebene Kristallstruktur konkret durchzuführen. Die einfachsten Beispiele einer einatomigen und einer zweiatomigen linearen Kette findet man in fast allen Büchern und Skripten auch zur experimentellen Festkörperphysik explizit durchgerechnet. Hier soll daher ein nicht ganz so einfaches Beispiel besprochen werden, nämlich das Phononen-Spektrum für ein Modell eines dreidimensionalen Gitters.

### 3.6.1 Beispiel: Einfach kubisches Gitter

Wir betrachten ein einatomiges, einfache kubische Gitter mit Gitterkonstanten  $a$  und Kopplung von nächsten und übernächsten Nachbaratomen. Man kann sich diese Kopplungen als durch Federn bestimmter Stärke vermittelt denken. Wenn die Atome am Gitterplatz  $\mathbf{R}_n$  und  $\mathbf{R}_m$  durch eine Feder der Federkonstanten  $k$  verbunden sind und um  $\mathbf{u}_n$  bzw.  $\mathbf{u}_m$  aus ihren Ruhelagen ausgelenkt werden, dann ist der entsprechende Beitrag zur potentiellen Energie gegeben durch:

$$\begin{aligned} V_{nm} &= \frac{k}{2} (|\mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n - \mathbf{R}_m - \mathbf{u}_m| - |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|)^2 \\ &\approx \frac{k}{2} \left( \frac{1}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \cdot (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m) \right)^2 \end{aligned} \quad (3.82)$$

Die Feder soll also im entspannten Zustand sein, wenn die Atome (Massenpunkte) ihre Gleichgewichtspositionen  $\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m$  einnehmen. Im Mehrdimensionalen gehen also nicht nur einfach die Federkonstanten in die dynamische Matrix ein, und es gibt trotz harmonischer Federkopplung auch anharmonische Beiträge, weil die Federn ja nicht nur in Richtung der Verbindungsvektoren der Ruhelagen gedehnt oder gestaucht werden können. Nehmen wir an, daß nächste Nachbarn durch Federn der Stärke  $k_1$ , übernächste Nachbarn durch Federn der Stärke  $k_2$  gekoppelt sind, dann folgt für den Potential-Beitrag in harmonischer Näherung:

$$V = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2} \left( \frac{k_1}{2a^2} \sum_{\Delta n.N.} (\Delta \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\Delta} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}))^2 + \frac{k_2}{4a^2} \sum_{\Delta' \ddot{u}.n.N.} (\Delta' \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\Delta'} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}))^2 \right) \quad (3.83)$$

Hierbei korrigiert der erste Faktor  $\frac{1}{2}$  die Doppelzählung der gleichen Kopplung und der 2. Faktor  $\frac{1}{2}$  röhrt vom Federpotential her. Dabei durchläuft  $\Delta$  die 6 Vektoren  $(\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$  und  $\Delta'$  die 12 Vektoren  $(\pm a, \pm a, 0), (\pm a, 0, \pm a), (0, \pm a, \pm a)$ , es gilt  $|\Delta| = a, |\Delta'| = \sqrt{2}a$ . Bezeichnen wir die Gittervektoren  $\mathbf{R}$  durch die ganzzahligen Tripel  $(n, m, l)$  bezüglich der kubischen primitiven Einheitsvektoren, dann gilt für  $\Delta = \pm a \mathbf{e}_x$ :

$$\Delta \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\Delta} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}) = a (u_{(n \pm 1, m, l)x} - u_{(n, m, l)x})$$

und entsprechend für die anderen Nächste-Nachbar-Vektoren  $\Delta$ . Für  $\Delta' = (a, a, 0)$  folgt entsprechend:

$$\Delta' \cdot (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\Delta'} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}) = a (u_{(n+1, m+1, l)x} - u_{(n, m, l)x} + u_{(n+1, m+1, l)y} - u_{(n, m, l)y})$$

und analoge Ausdrücke für die anderen 11 möglichen Verbindungsvektoren zu über-nächsten Nachbarn.

Für das Potential in harmonischer Näherung erhalten wir demnach

$$V = V_{n.N.} + V_{\ddot{u}.n.N.} \quad (3.84)$$

mit

$$\begin{aligned} V_{n.N.} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\Delta n.N.} \frac{k_1}{2|\Delta|^2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \Delta_\alpha \Delta_\beta (2u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}\beta} - u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}+\Delta\beta} - u_{\mathbf{R}+\Delta\alpha} u_{\mathbf{R}\beta}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\Delta n.N.} \frac{k_1}{|\Delta|^2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \Delta_\alpha \Delta_\beta (u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}\beta} - u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}+\Delta\beta}) \end{aligned} \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned} V_{\ddot{u}.n.N.} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\Delta' \ddot{u}.n.N.} \frac{k_2}{2|\Delta'|^2} \\ &\times \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \Delta'_\alpha \Delta'_\beta (2u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}\beta} - u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}+\Delta'\beta} - u_{\mathbf{R}+\Delta'\alpha} u_{\mathbf{R}\beta}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\Delta' \ddot{u}.n.N.} \frac{k_2}{|\Delta'|^2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \Delta'_\alpha \Delta'_\beta (u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}\beta} - u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}+\Delta'\beta}) \end{aligned} \quad (3.86)$$

Durch Vergleich mit (3.18) kann man nun die explizite Gestalt der Matrixelemente  $\Phi_{\alpha, \beta}(\mathbf{R})$  ablesen:

$$\begin{aligned} \Phi_{xx}(\mathbf{R} = 0) &= 2k_1 + 4k_2 & \Phi_{xx}(\mathbf{R} = (a, 0, 0)) &= -k_1 & \Phi_{xx}(\mathbf{R} = (a, a, 0)) &= -\frac{k_2}{2} \\ \Phi_{xy}(\mathbf{R} = 0) &= 0 & \Phi_{xy}(\mathbf{R} = (a, 0, 0)) &= 0 & \Phi_{xy}(\mathbf{R} = (a, \pm a, 0)) &= \mp \frac{k_2}{2} \end{aligned} \quad (3.87)$$

Unter Benutzung der kubischen Symmetrie können die anderen Matrixelemente und ihre Werte für andere Verbindungsvektoren  $\mathbf{R} \in \{\Delta n.N., \Delta' \ddot{u}.n.N.\}$  geschlossen werden.

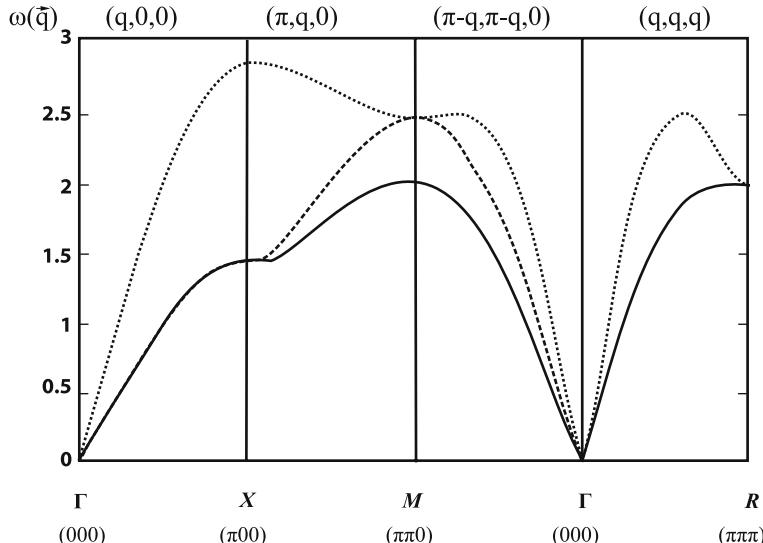
Für die Matrixelemente der  $\mathbf{q}$ -abhängigen dynamischen Matrix erhalten wir so:

$$D_{xx}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \left[ 2k_1 + 4k_2 - k_1(e^{-iq_x a} + e^{iq_x a}) - \frac{k_2}{2} \left( e^{iq_x a} e^{iq_y a} + e^{iq_x a} e^{-iq_y a} + e^{-iq_x a} e^{iq_y a} + e^{-iq_x a} e^{-iq_y a} + e^{iq_x a} e^{iq_z a} + e^{iq_x a} e^{-iq_z a} + e^{-iq_x a} e^{iq_z a} + e^{-iq_x a} e^{-iq_z a} \right) \right] =$$

$$= \frac{1}{M} [2k_1(1 - \cos(q_x a)) + 2k_2(2 - \cos(q_x a) \cos(q_y a) - \cos(q_x a) \cos(q_z a))] \\ D_{xy}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{M} \frac{k_2}{2} (e^{iq_x a} e^{iq_y a} - e^{iq_x a} e^{-iq_y a} - e^{-iq_x a} e^{iq_y a} + e^{-iq_x a} e^{-iq_y a}) = \\ = \frac{1}{M} 2k_2 \sin(q_x a) \sin(q_y a) \quad (3.89)$$

Die übrigen Matrixelemente der  $\mathbf{q}$ -abhängigen dynamischen Matrix erhält man durch Vertauschung der Indizes  $x, y, z$  wegen der kubischen Symmetrie. Zur Bestimmung der Eigenfrequenzen  $\omega_j^2(\mathbf{q})$  ist jetzt für jedes  $\mathbf{q}$  eine  $3 \times 3$ -Matrix zu diagonalisieren durch Lösen der Säkulargleichung  $\det(\underline{\underline{D}}(\mathbf{q}) - \omega^2 \underline{\underline{1}}) = 0$ . Dies läuft auf die Lösung einer kubischen Gleichung hinaus, was analytisch zwar noch möglich ist, aber auf längliche, unübersichtliche Ausdrücke führt. Daher wurde die  $3 \times 3$ -Matrix numerisch diagonalisiert unter Benutzung von Standard-Algorithmen<sup>7</sup>. Um eine eindimensionale Darstellung zu erhalten, aus der die wesentlichen Eigenschaften des Frequenzspektrums schon ersichtlich sind, ist es üblich,  $\mathbf{q}$  längs bestimmter Symmetriee-Richtungen der Brillouinzone zu variieren und aufzutragen. Es gibt bestimmte, ausgezeichnete Symmetriee-Punkte in der Brillouinzone, für die sich eine spezielle Nomenklatur eingebürgert hat, wie es auch schon einmal in Abschn. 1.2 (s. Seite 17) besprochen wurde. Beim einfach kubischen Gitter ist die Brillouinzone auch ein Würfel im q-Raum der Kantenlänge  $\frac{2\pi}{a}$ , siehe auch Abbildung 1.1. Ein ausgezeichneter Punkt ist daher der Mittelpunkt der Brillouinzone, der sogenannte  $\Gamma$ -Punkt (000). Weitere ausgezeichnete Punkte sind der X-Punkt ( $\frac{\pi}{a} 00$ ), der M-Punkt ( $\frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} 0$ ) und R-Punkt ( $\frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a}$ ), welcher ein Eckpunkt der Brillouinzone ist. In der Abbildung ist der Verlauf der Dispersionsskurven  $\omega_j(\mathbf{q})$  dargestellt, zunächst für  $\mathbf{q} = (q_x 00)$  vom  $\Gamma$ -Punkt zum X-Punkt variierend, also für  $0 \leq q_x \leq \frac{\pi}{a}$ , dann für  $\mathbf{q}$  vom X-Punkt zum M-Punkt variierend, also für  $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a} q_y 0)$  und  $0 \leq q_y \leq \frac{\pi}{a}$ , dann vom M-Punkt zurück zum  $\Gamma$ -Punkt, also für  $\mathbf{q} = q(110)$  und  $\frac{\pi}{a} \geq q \geq 0$  und schließlich noch einmal vom  $\Gamma$ -Punkt zum R-Punkt, also längs der Raumdiagonale, also für  $\mathbf{q} = q(111)$  und  $0 \leq q \leq \frac{\pi}{a}$ . Hierbei sind die Frequenzen in Einheiten von  $\sqrt{k_1/M}$  gemessen und es wurde speziell  $k_1/k_2 = 2$  angenommen.

<sup>7</sup> z. B. der Routinen „eisrs1, tred2, tq12“ aus der CERN-Programmbibliothek oder noch einfacher mittels der Matlab-Routine „eig“



**Abb. 3.3** Phononen-Dispersionen für ein einatomiges einfach-kubisches Gitter mit nächster und übernächster Nachbarkopplung längs ausgewählter Richtungen in der 1. Brillouin-Zone

Man erkennt deutlich, daß es im allgemeinen (für beliebige Richtungen in der Brillouinzone) drei Phonenzweige gibt. Speziell in (100)-Richtung sind allerdings zwei Zweige entartet, und zwar die beiden transversalen Zweige. Dies ist anschaulich physikalisch unmittelbar einsichtig, da es wegen der kubischen Symmetrie egal sein muß, ob für eine in x-Richtung propagierende transversale Gitterwelle die Massenpunkte in y- oder in z-Richtung schwingen. Speziell für diese (100)-Richtung im  $\mathbf{q}$ -Raum läßt sich der Dispersionsverlauf auch mühelos analytisch angeben, da für  $q_y = q_z = 0$  die dynamische Matrix  $\underline{D}(\mathbf{q})$  schon diagonal ist wegen  $\sin(q_y a) = \sin(q_z a) = 0$ . Da außerdem  $\cos(q_y a) = \cos(q_z a) = 1$  gilt, erhalten wir nach (3.88) für  $\mathbf{q} = (q_x 00)$ :

$$\begin{aligned} D_{xx}(\mathbf{q}) &= \omega_l^2(\mathbf{q}) = \frac{2k_1 + 4k_2}{M}(1 - \cos(q_x a)) \\ D_{yy}(\mathbf{q}) &= D_{zz}(\mathbf{q}) = \omega_{l1,2}^2(\mathbf{q}) = \frac{2k_2}{M}(1 - \cos(q_x a)) \end{aligned} \quad (3.90)$$

Für die gewählten Parameter  $k_1 = 2k_2$  variiert daher der longitudinale Zweig von 0 bis  $2\sqrt{2}\sqrt{k_1/M}$ , die beiden transversalen Zweige aber nur von 0 bis  $\sqrt{2}\sqrt{k_1/M}$ , wie es auch der Zeichnung entspricht; ansonsten folgt die Dispersion (wie im Ein-dimensionalen) einem Verlauf gemäß  $\sqrt{1 - \cos(q_x a)} = \sqrt{2}\sin(q_x a/2)$ . Linear sind die Dispersionsverläufe offenbar nur in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes, was auch einsichtig ist, da nur dort die Bedingung kleiner  $q$  erfüllt ist. Der Anstieg ist aber in den verschiedenen Richtungen der Brillouinzone und für longitudinale und transversale Moden verschieden, die Schallgeschwindigkeit ist also nicht isotrop bei realeren

Gitterstrukturen. Die lineare Näherung für  $\omega_j(\mathbf{q})$  scheint in einem relativ großen Bereich der Brillouinzone brauchbar zu sein. Außerdem gibt es eine maximale Frequenz bei  $\sqrt{\frac{2k_1+4k_2}{M}} = 2\sqrt{2}\sqrt{\frac{k_1}{M}}$ .

### 3.6.2 Phononen-Zustandsdichte

Für viele praktische Zwecke ist man gar nicht an der vollen Information interessiert, die einem die detaillierte Kenntnis der Dispersionsrelationen  $\omega_j(\mathbf{q})$  liefert. Vielfach reicht die Kenntnis, ob es zu bestimmten Frequenzen Schwingungsanregungen gibt und wenn ja, wie viele. Die Größe, die diese Information enthält und charakteristisch für das Phononenspektrum ist, ist die Zustandsdichte  $n(\omega)$ . Sie ist definiert als Zahl der Schwingungs-Zustände mit Eigenfrequenz im Frequenzintervall  $d\omega$  bei  $\omega$  pro Frequenzintervall  $d\omega$  und pro Volumen oder pro Einheitszelle; beide Normierungen sind gebräuchlich und unterscheiden sich nur um einen Faktor atomare Dichte  $N/V$ . In Formeln lautet die Definition der Zustandsdichte:

$$n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) = \frac{V}{N} \sum_j \int_{1.BZ} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (3.91)$$

Offenbar gilt

$$n(\omega)\Delta\omega = \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' n(\omega') = \frac{1}{N} \sum_{j,\mathbf{q}} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\omega' \delta(\omega' - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (3.92)$$

$$= \frac{1}{N} \cdot (\text{Zahl der Zustände zwischen } \omega \text{ und } \omega + \Delta\omega) \quad (3.93)$$

Insgesamt ist die Zustandsdichte hier auf  $dr$  normiert:

$$\int_0^\infty d\omega n(\omega) = d \cdot r \quad (3.94)$$

Wegen

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\delta} = -\pi \delta(x)$$

lässt sich die Zustandsdichte auch schreiben als:

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N} \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \text{Im} \frac{1}{\omega + i0 - \omega_j(\mathbf{q})} \quad (3.95)$$

Ein wesentlicher Grund für die Einführung der Zustandsdichte ist die Tatsache, daß viele Größen letztlich nur von der Frequenz oder Energie abhängen; vom Wellenvektor hängen sie nur implizit über  $\omega_j(\mathbf{q})$  ab. Solche Größen (wie z. B. die innere

Energie) lassen sich darstellen als:

$$\tilde{Q} = \sum_{j\mathbf{q}} Q(\omega_j(\mathbf{q})) \quad (3.96)$$

und müßten eigentlich durch Berechnung der  $\mathbf{q}$ -Summe bzw. des entsprechenden  $d$ -dimensionalen  $\mathbf{q}$ -Integrals berechnet werden. Kennt man jedoch die dem Schwingungsspektrum entsprechende Zustandsdichte  $n(\omega)$ , gilt

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty d\omega n(\omega) Q(\omega) \quad (3.97)$$

Mithin ist nur noch ein eindimensionales Integral über die Zustandsdichte zu berechnen. Viele Meßgrößen lassen sich somit als Frequenzintegral über das Produkt aus Zustandsdichte und einer für die Meßgröße charakteristischen Funktion darstellen, und wenn man die Zustandsdichte einmal kennt, sind nur noch eindimensionale  $\omega$ -Integrale statt mehrdimensionaler  $\mathbf{q}$ -Integrale auszuführen.

Die Gleichung

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega \quad (3.98)$$

definiert eine Fläche  $S(\omega)$  im  $\mathbf{q}$ -Raum, nämlich die Fläche der  $\mathbf{q}$ -Punkte, für die die zugehörige Frequenz genau gleich  $\omega$  ist. Die Zustandsdichte ist daher proportional dem Volumen einer Schale im  $\mathbf{q}$ -Raum, die von den Flächen  $S(\omega), S(\omega + \Delta\omega)$  gebildet wird. Es gilt daher

$$n(\omega)d\omega = \frac{V}{N} \sum_j \int_{S(\omega)} \frac{ds}{(2\pi)^d} dq_\perp \quad (3.99)$$

wobei  $ds$  ein Flächenelement von  $S(\omega)$  bezeichnet und  $dq_\perp$  den Abstand zur Fläche  $S(\omega + d\omega)$  bei diesem Punkt der Oberfläche. Somit gibt das Integral insgesamt das gesuchte Schalen-Volumen. Für die Punkte auf der Schale  $S(\omega + d\omega)$  gilt, wenn  $\mathbf{q}$  ein Punkt auf  $S(\omega)$  ist:

$$\omega_j(\mathbf{q} + d\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q}) + \nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q}) \cdot d\mathbf{q} = \omega + d\omega \quad (3.100)$$

Daraus folgt:

$$d\omega = \nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q}) \cdot d\mathbf{q} = |\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q})| \cdot dq_\perp \quad (3.101)$$

Damit erhält man für die Zustandsdichte

$$n(\omega) = \frac{V}{N} \sum_j \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{S(\omega)} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q})|} \quad (3.102)$$

Die Zustandsdichte ist somit also durch ein Oberflächenintegral über die Fläche zu konstantem  $\omega$  gegeben. Im Eindimensionalen wird dies besonders einfach, da die „Fläche“ nur aus einem Punkt besteht; es ist daher nur die Ableitung der Dispersionsrelation zu berechnen und  $q$  durch  $\omega$  zu substituieren. Bei einer einatomigen linearen Kette mit Kopplung („Feder“ mit Federkonstanten  $K$ ) zu nächsten Nach-

barn ist die Dispersion für einen (longitudinalen oder transversalen) Zweig gegeben durch

$$\omega^2(q) = \frac{2K}{M} (1 - \cos(qa)) = \frac{4K}{M} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (3.103)$$

Daraus ergibt sich

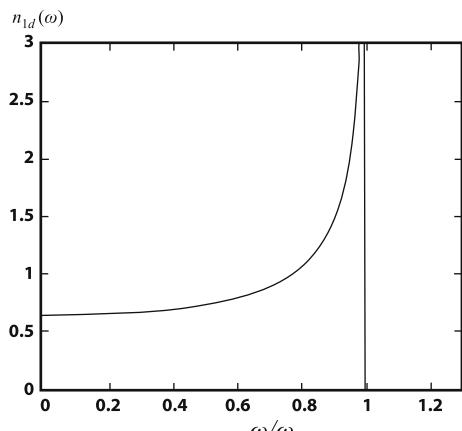
$$\begin{aligned} \omega(q) &= 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \rightarrow (q > 0) \\ \frac{d\omega}{dq} &= a\sqrt{\frac{K}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) = a\sqrt{\frac{K}{M} \left(1 - \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right)} \end{aligned} \quad (3.104)$$

Die eindimensionale Phononen-Zustandsdichte ist daher (Faktor 2 wegen gleichen Verhaltens für positive und negative  $q$ ):

$$n_{1d}(\omega) = \frac{2a}{2\pi a\sqrt{\frac{K}{M} - \frac{\omega^2}{4}}} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \quad (3.105)$$

mit der maximalen Frequenz  $\omega_m = 2\sqrt{\frac{K}{M}}$ . Diese für ein eindimensionales System typische Phononen-Zustandsdichte mit der für  $d = 1$  charakteristischen (inversen Wurzel-) van-Hove-Singularität bei  $\omega_m$  ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Für das im vorigen Unterabschnitt besprochene Beispiel des einfach-kubischen Systems mit nächster und übernächster Nachbarn-Kopplung ist die numerisch berechnete Zustandsdichte in Abbildung 3.5 gezeigt; die Frequenz ist dabei (wie in Abbildung 3.3) in Einheiten von  $\sqrt{\frac{k_1}{M}}$  gemessen. Man erkennt deutlich einen Anstieg der Zustandsdichte proportional  $\omega^2$  für kleine  $\omega$ , aber reichhaltige, für das Gitter und die berücksichtigten Kopplungen charakteristische Strukturen im mittleren Frequenzbereich. Das Spektrum endet bei der Frequenz  $\omega_m = 2\sqrt{2}$ , wie man es schon aus den  $\omega_j(\mathbf{q})$ -Dispersionskurven in Abbildung 3.3 ablesen kann.



**Abb. 3.4** Phononen-Zustandsdichte für eine einatomige lineare Kette

Das Verhalten für kleine  $\omega$  ist eine direkte Konsequenz der linearen Dispersionsrelation; im Gültigkeitsbereich derselben ergibt sich  $|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})| = c_s$  und die Flächen konstanter Frequenz sind  $d$ -dimensionale Kugeln. Daher hat man für kleine  $\omega$  das folgende Verhalten der Zustandsdichte:

$$\text{für } d = 1 : n(\omega) = \frac{L}{N} \frac{1}{2\pi c_s} = \frac{a}{2\pi c_s} = \text{const.} \quad (3.106)$$

$$\text{für } d = 2 : n(\omega) = 2 \frac{F}{N} 2\pi \frac{q}{(2\pi)^2 c_s} = 2 \frac{a^2}{2\pi c_s^2} \omega \quad (3.107)$$

$$\text{für } d = 3 : n(\omega) = 3 \frac{V}{N} 4\pi \frac{q^2}{(2\pi)^3 c_s} = \frac{3a^3}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 \quad (3.108)$$

Speziell für das Debye-Modell und  $d = 3$  gilt das berechnete  $\omega^2$ -Verhalten der Zustandsdichte im ganzen Bereich, d. h. es gilt

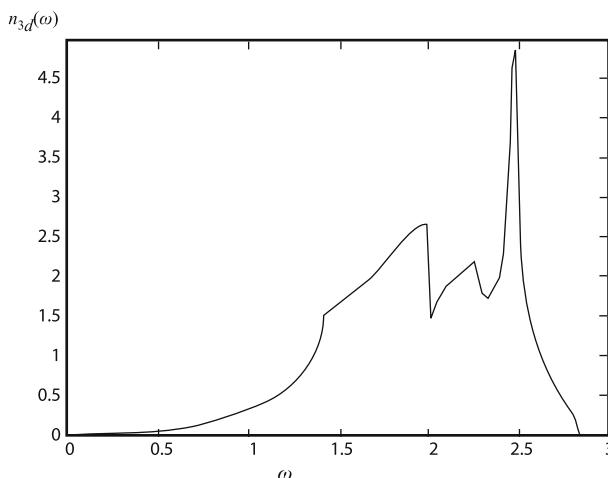
$$n_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3a^3}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 & \text{für } 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.109)$$

Daraus ergibt sich

$$\int_0^{\omega_D} n_D(\omega) d\omega = \frac{3a^3}{6\pi^2 c_s^3} \omega_D^3 = 3 \quad (3.110)$$

wobei die Relationen ((3.69), (3.71)) für die Debye-Frequenz eingesetzt wurden. Die Normierung auf 3 entspricht den drei akustischen Zweigen. Die Zustandsdichte des Einsteinmodells ist noch simpler und einfach durch eine Deltafunktion gegeben:

$$n_E(\omega) = d \cdot r \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.111)$$



**Abb. 3.5** Phononen-Zustandsdichte für das 3-dimensionale einfache kubische System mit nächster und übernächster Nachbar-Kopplung

Eine charakteristische Eigenschaft von realistischeren Zustandsdichten sind Singularitäten bei bestimmten Frequenzen  $\omega_c$ , was man an der in Abbildung 3.5 gezeichneten Zustandsdichte erkennen kann. Diese Singularitäten nennt man van-Hove-Singularitäten<sup>8</sup>. Sie sind charakteristisch für die Dimension und den Gittertyp und treten genau für die Frequenzen auf, für die Dispersionsrelationen  $\omega_j(\mathbf{q})$  für bestimmte Zweige  $j$  eine waagerechte Tangente haben, also  $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q}) = 0$  erfüllen. Für das im vorigen Unterabschnitt besprochene Beispiel gibt es solche Singularitäten daher insbesondere bei  $\omega_c = \sqrt{2}, 2, 2.5, 2\sqrt{2}$ , wie die auf Seite 63 dargestellten Dispersionskurven erkennen lassen. Man erkennt unschwer an den entsprechenden Werten  $\omega_c$  ein singuläres Verhalten der in Abb. 3.5 dargestellten Zustandsdichte. Formal liegt dies daran, daß in der Darstellung (3.102) für die Zustandsdichte der Integrand für spezielle Werte von  $\mathbf{q}$  divergiert für die entsprechenden Werte  $\omega_c$ .

Die Art der Singularität kann man analytisch abschätzen. Es gibt offenbar zwei Arten von Punkten im  $\mathbf{q}$ -Raum mit  $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q}) = 0$ , nämlich Extrema (Maxima oder Minima) von  $\omega_j(\mathbf{q})$  und Sattelpunkte; für unser Beispiel ist bei  $\omega_c = \omega_m = 2\sqrt{2} = 2.82$  sicher ein Maximum, bei  $\omega_c = \sqrt{2}$  aber ein Sattelpunkt vorhanden. Man kann nun in der Umgebung des kritischen Punktes  $\mathbf{q}_c$  die Dispersionsrelation entwickeln, wobei man wegen  $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_j(\mathbf{q}) = 0$  bis zur zweiten Ordnung gehen muß. Dies führt für  $d = 3$  zu:

$$\begin{aligned}\omega &= \omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q}_c) + \nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}_c} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \omega(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}_c} (q_i - q_{ci})(q_j - q_{cj}) + \dots\end{aligned}\quad (3.112)$$

Durch eine Hauptachsentransformation (Diagonalisierung der symmetrischen  $3 \times 3$ -Matrix  $(\frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \omega(\mathbf{q})|_{\mathbf{q}_c})$ ) kann man dies auf folgende Form bringen:

$$\omega = \omega_c + \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i \kappa_i^2 \quad (3.113)$$

Hier sind nun vier Fälle denkbar:

1. alle  $\varepsilon_i > 0$ , dann liegt ein Minimum vor,
2. alle  $\varepsilon_i < 0$ , dann liegt ein Maximum vor,
3.  $\varepsilon_1, \varepsilon_2 > 0, \varepsilon_3 < 0$ , dann liegt ein Sattelpunkt vom Typ 1 vor,
4.  $\varepsilon_1 > 0, \varepsilon_2, \varepsilon_3 < 0$ , dann liegt ein Sattelpunkt vom Typ 2 vor.

Das Verhalten der Zustandsdichte in der Umgebung von  $\omega_c$  ist dann gemäß (3.91) im Wesentlichen gegeben durch

$$n(\omega) \sim \int d^3 \mathbf{k} \delta \left( \omega - \omega_c - \sum_i \varepsilon_i \kappa_i^2 \right) \quad (3.114)$$

---

<sup>8</sup> L. van Hove, \*1924 in Brüssel, †1990, belgischer theoretischer Physiker, 1954 Professor in Utrecht, Arbeiten u. a. zur Quantenfeldtheorie, Vielteilchenphysik, Theorie der Neutronenstreuung, Phasenübergänge, Transporttheorie, ab 1961 Leiter der Theorie-Abteilung am CERN in Genf

Im Fall des Minimums führt die Substitution  $x_i = \sqrt{\varepsilon_i} \kappa_i$  unmittelbar zu

$$\begin{aligned} n(\omega) &\sim \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}} \int dx dy dz \delta(\omega - \omega_c - x^2 - y^2 - z^2) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}} 4\pi \int dr r^2 \delta(\omega - \omega_c - r^2) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}} 2\pi \int d\tilde{r} \sqrt{\tilde{r}} \delta(\omega - \omega_c - \tilde{r}) \\ &\sim \sqrt{\omega - \omega_c} \end{aligned} \quad (3.115)$$

Im Fall des Maximums ergibt sich durch die Substitution  $x_i = \sqrt{|\varepsilon_i|} \kappa_i$  analog

$$n(\omega) \sim \sqrt{\omega_c - \omega} \quad (3.116)$$

Insbesondere verschwindet die Zustandsdichte am oberen Rand des Spektrums für 3-dimensionale Systeme also wie  $\sqrt{\omega_c - \omega}$ .

Im Fall eines Sattelpunktes, also bei kritischen Punkten im Inneren des Spektrums, kann man das singuläre Verhalten analog abschätzen, z. B. durch Übergang zu Zylinderkoordinaten. Substituiert man bei einem Sattelpunkt vom Typ 1 ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2 > 0, \varepsilon_3 < 0$ ):  $x_i = \sqrt{|\varepsilon_i|} \kappa_i$  und geht dann zu Zylinderkoordinaten über, so folgt:

$$\begin{aligned} n(\omega) &\sim \frac{2\pi}{\sqrt{|\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3|}} \int dr r dz \delta(\omega - \omega_c - r^2 + z^2) \\ &\sim \int dr \frac{r}{\sqrt{r^2 + \omega_c - \omega}} \sim \sqrt{r^2 + \omega_c - \omega} \Big|_0^{r_m} = C - \sqrt{\omega_c - \omega} \end{aligned} \quad (3.117)$$

Analog kann man bei einem Sattelpunkt 2. Ordnung abschätzen:

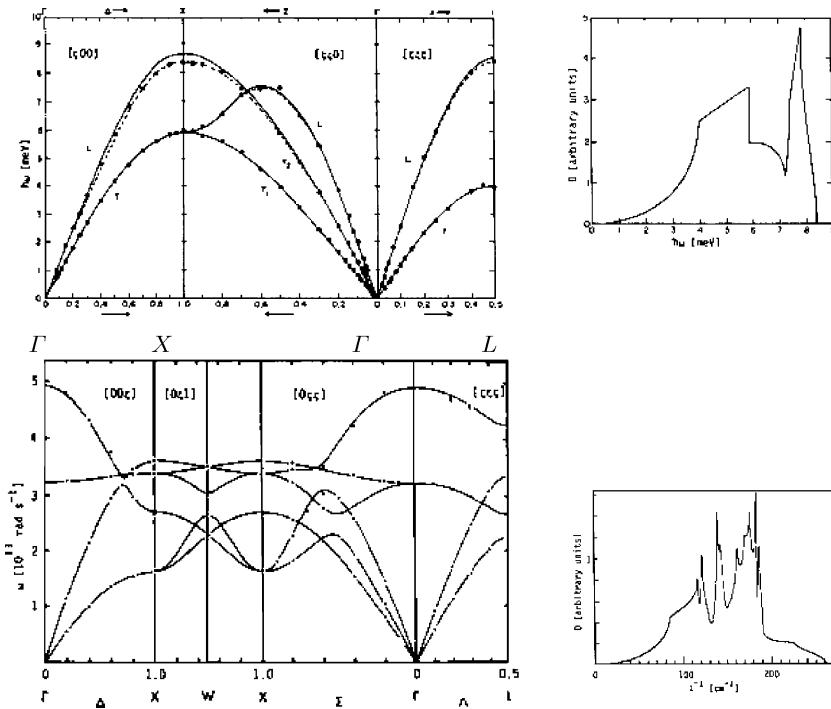
$$n(\omega) \sim C - \sqrt{\omega - \omega_c} \quad \text{für: } \omega > \omega_c \quad (3.118)$$

Es gibt auch noch van-Hove-Singularitäten höherer Ordnung, z. B. wenn  $\varepsilon_i = 0$  gilt. Analoge Abschätzungen über die Art der Singularität kann man auch für 1- und 2-dimensionale Systeme vornehmen. Für  $d = 2$  sind Sprung-Singularitäten an den Extrema der Dispersionsrelationen, speziell also am oberen Rand des Spektrums, und logarithmische van-Hove-Singularitäten innerhalb des Spektrums typisch, für  $d = 1$  findet man  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ -Singularitäten am Rand des Spektrums.

Zum Abschluß dieses Abschnitts sind in Abbildung 3.6 für kristallines Ar und für NaCl gemessene und berechnete Phononen-Dispersionskurven und daraus abgeleitete Phononen-Zustandsdichten dargestellt.<sup>9</sup> Bei dem einatomigen fcc-Systemen Ar erkennt man eine deutliche qualitative Ähnlichkeit mit dem mit dem Nächsten-Nachbarn-Feder-Modell berechneten fcc-Spektrum. Insbesondere sind die typischen van-Hove-Singularitäten auszumachen. Bei den zweiatomigen fcc-Gitter von NaCl erkennt man zusätzlich die optischen Zweige; in der Zustandsdichte sind diese in drei Dimensionen jedoch nicht notwendig durch eine Lücke vom akustischen Teil des Phononen-Spektrums getrennt.

---

<sup>9</sup> aus: H. Biltz, W. Kress: Phonon Dispersion Relations in Insulators, Springer Series in Solid State Sciences 10 (1979)



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

## 3.7 Grenzfall großer Wellenlänge

### 3.7.1 Akustische Phononen und elastische Wellen

Im Grenzfall großer Wellenlänge oder kleiner  $q$  kann man unter Umständen die diskreten, atomare Struktur vernachlässigen und stattdessen im Kontinuumslimes arbeiten. Dies ist gerechtfertigt, wenn auf einer Längenskala gearbeitet wird, die sehr groß ist gegenüber der Gitterkonstanten  $a$ , also etwa der Längenskala der Wellenlänge der Schallwellen. Dieser Grenzübergang von der diskreten Gitterstruktur zum Kontinuum im Grenzfall  $a \ll 1/q$  soll in diesem Abschnitt vollzogen werden.

Da nur akustische Phononen betrachtet werden, genügt es, mit einer einatomigen Basis zu arbeiten; sonst kann man sich die verschiedenen Atome der Einheitszelle als im Schwerpunkt der Einheitszelle vereinigt denken. Wir gehen dann aus von der klassischen Bewegungsgleichung (3.19):

$$M\ddot{u}_{n\alpha} = - \sum_{n'\alpha'} \Phi_{n\alpha, n'\alpha'} u_{n'\alpha'} \quad (3.119)$$

Wir nehmen nun an, daß nur Auslenkungen  $u_{n'\alpha'}$  an Punkten  $\mathbf{R}_{n'}$  in der Umgebung von  $\mathbf{R}_n$  auf die dortige Masse eine Kraft ausüben, wie es bei den Modellen der Kopplungen an nächste und übernächste Nachbarn, etc., ohnehin vorausgesetzt wurde. Da außerdem über die Distanz weniger Gittervektoren nur eine langsame Veränderung der  $\mathbf{u}_n$  vorliegen soll, ist eine Entwicklung gerechtfertigt:

$$\begin{aligned} u_{n'\alpha'} = u_{\alpha'}(\mathbf{R}_{n'}) &= u_{\alpha'}(\mathbf{R}_n) + \sum_{\beta} \frac{\partial u_{\alpha'}(\mathbf{R}_n)}{\partial r_{\beta}} (R_{n'\beta} - R_{n\beta}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\beta\beta'} \frac{\partial^2 u_{\alpha'}(\mathbf{R}_n)}{\partial r_{\beta} \partial r_{\beta'}} (R_{n'\beta} - R_{n\beta})(R_{n'\beta'} - R_{n\beta'}) \end{aligned} \quad (3.120)$$

Setzt man diese Entwicklung in (3.119) ein und benutzt die elementaren Symmetrierelationen (3.21) (bzw. (3.47) und (3.50)) für die Matrix  $\underline{\underline{\Phi}}$ , d.h.

$$\sum_{n'} \Phi_{n\alpha, n'\alpha'} = 0, \quad \sum_{n'} \Phi_{n\alpha, n'\alpha'} \cdot (\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n) = 0 \quad (3.121)$$

so ergibt sich:

$$M\ddot{u}_{\alpha}(\mathbf{R}_n) = -\frac{1}{2} \sum_{n'\alpha'\beta\beta'} \Phi_{n\alpha, n'\alpha'} \cdot (R_{n'\beta} - R_{n\beta})(R_{n'\beta'} - R_{n\beta'}) \frac{\partial^2 u_{\alpha'}(\mathbf{R}_n)}{\partial r_{\beta} \partial r_{\beta'}} \quad (3.122)$$

Dividiert man noch durch das Volumen der Einheitszelle, faßt die Auslenkungen als kontinuierliches Auslenkungsfeld  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  auf und definiert als Dichte  $\rho = M/V_{EZ}$  und die neuen Konstanten

$$C_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = -\frac{1}{2V_{EZ}} \sum_{n'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) \cdot (R_{n'\beta} - R_{n\beta})(R_{n'\beta'} - R_{n\beta'}) \quad (3.123)$$

so erhält man schließlich die Wellengleichung

$$\rho \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha'\beta\beta'} C_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \frac{\partial^2}{\partial r_{\beta} \partial r_{\beta'}} u_{\alpha'}(\mathbf{r}, t) \quad (3.124)$$

Die Koeffizienten  $C_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$  bilden einen Tensor 4. Stufe  $\underline{\underline{\underline{\underline{C}}}}$ , den

### Tensor der elastischen Konstanten

Die Elemente dieses Tensors erfüllen gewisse Symmetrierelationen, z. B.

$$C_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = C_{\alpha'\alpha, \beta'\beta} = C_{\alpha\alpha', \beta'\beta} \quad (3.125)$$

Schon wegen dieser relativ elementaren Symmetrie gibt es nicht etwa 81 verschiedene elastische Konstanten sondern maximal 36 elastische Konstanten. Tatsächlich existieren sogar nur maximal 21 verschiedene elastische Konstanten. Durch weitere Symmetrieverlegungen können diese nochmals erheblich reduziert werden, und z. B. für ein kubisches System bleiben letztlich nur 3 verschiedene elastische

Konstanten, nämlich  $C_{xx,xx}$ ,  $C_{xx,yy}$ ,  $C_{xy,xy}$ . Die elastischen Konstanten lassen sich also mikroskopisch auf die Kraftkonstanten  $\Phi_{\alpha,\alpha'}$  zurückführen. Umgekehrt erlaubt eine Messung der elastischen Konstanten Rückschlüsse auf  $\underline{\underline{\Phi}}$ . Die elastischen Konstanten bestimmen einerseits die elastischen Wellen in einem klassischen kontinuierlichen Medium, die gemäß obiger Überlegung als langwelliger Grenzfall der Gitterwellen und damit der Phononen aufgefaßt werden können. Andererseits kann man die elastischen Konstanten auch aus statischen Messungen erhalten, z. B. indem man Verformungen unter Einfluß von äußeren Kräften oder Volumenänderungen durch Anlegen von Druck mißt.

Da in der Kursvorlesung über Theoretische Mechanik in der Regel keine Elastizitätsmechanik mehr behandelt wird, sollen im Folgenden kurz die Grundzüge der Elastizitätstheorie zusammengestellt werden: Man betrachtet ein Verschiebungsfeld  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ . Im elastischen Bereich sind die Auslenkungen insgesamt relativ klein gegenüber den Abmessungen des Systems. Man kann daher einen linearen Zusammenhang annehmen:

$$u_\alpha = \sum_{\alpha'} v_{\alpha\alpha'} x_{\alpha'} \quad (3.126)$$

Den Tensor  $\underline{\underline{v}}$  kann man nun in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegen gemäß

$$v_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{2}(v_{\alpha\alpha'} + v_{\alpha'\alpha}) + \frac{1}{2}(v_{\alpha\alpha'} - v_{\alpha'\alpha}) = \underline{\underline{\varepsilon}}_{\alpha\alpha'} + \underline{\underline{\omega}}_{\alpha\alpha'} \quad (3.127)$$

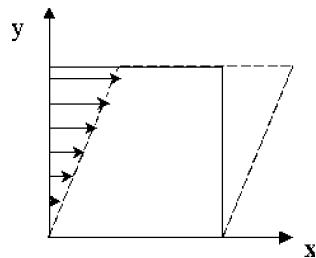
Man kann sich dann davon überzeugen, daß  $\underline{\underline{\omega}}$  eine reine Drehung und  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  eine Dehnung des Körpers beschreibt. Den symmetrischen Tensor  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  bezeichnet man auch als Dehnungstensor, der antisymmetrische Tensor  $\underline{\underline{\omega}}$  hat nur 3 unabhängige Elemente, die man auch als Komponenten eines 3-dimensionalen (Pseudo-)Vektors  $\underline{\underline{\omega}} = \underline{\omega}$  auffassen kann, so daß  $\underline{\underline{\omega}} \cdot \mathbf{a} = \underline{\omega} \times \mathbf{a}$  gilt.

### Beispiele:

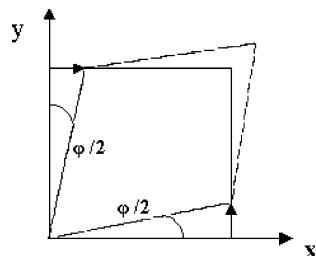
1. Die durch

$$\underline{\underline{v}} = \begin{pmatrix} 0 & \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ d. h. } u_x = \varphi y, \quad u_y = u_z = 0$$

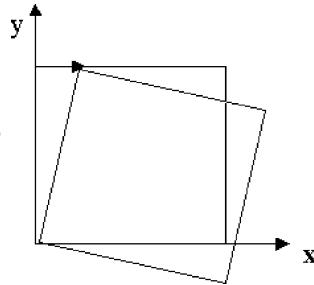
beschriebene Verformung setzt sich zusammen aus einer reinen Dehnung,



$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\varphi}{2} & 0 \\ \frac{\varphi}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ d. h. } u_x = \frac{\varphi}{2} y, \quad u_y = \frac{\varphi}{2} x, \quad u_z = 0$$

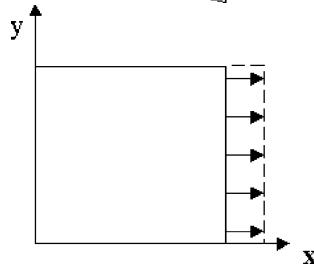


$$\underline{\underline{\omega}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\varphi}{2} & 0 \\ -\frac{\varphi}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ d. h. } u_x = \frac{\varphi}{2}y, \quad u_y = -\frac{\varphi}{2}x, \\ u_z = 0$$



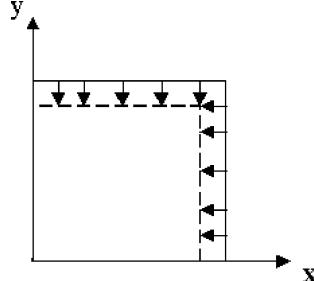
2. Eine einfache einachsige Dehnung wird beschrieben durch den Tensor:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ d. h. } u_x = \varepsilon_{11}x, \quad u_y = u_z = 0$$



3. Eine (allseitige) Kompression wird beschrieben durch

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \text{ d. h. } u_x = \varepsilon x, \quad u_y = \varepsilon y, \\ u_z = \varepsilon z$$



Für allgemeine  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  lassen sich die Elemente des Dehnungstensors schreiben als:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) \quad (3.128)$$

Auf ein Volumenelement eines kontinuierlichen Körpers mit Massendichte  $\rho(\mathbf{r})$  wirken neben Volumenkräften (wie der Gravitation) auch innere Kräfte, die von den anderen Volumenelementen auf dieses ausgeübt werden. Diese Kräfte kann man als Flächenkräfte auf die Oberflächen des Volumenelementes auffassen; die Kräfte pro Flächeneinheit nennt man Spannung oder Druck. Ist  $d\mathbf{f}$  Normalenvektor auf einem Flächenelement  $df$ , das das betrachtete  $dV$  von einem benachbarten  $dV'$  trennt, dann ist die auf  $df$  wirkende Kraft im allgemeinen nicht unbedingt parallel zu  $d\mathbf{f}$ . Für die innere Kraft auf  $df$  gilt daher

$$d\mathbf{K} = \underline{\underline{\sigma}} d\mathbf{f} \quad (3.129)$$

wobei  $\underline{\underline{\sigma}}$  den Spannungstensor bezeichnet. Dieser ist symmetrisch und im allgemeinen ortsabhängig. Bei Abwesenheit von äußereren (Volumen-)Kräften gilt daher für ein (Teil-)Volumen  $\Delta V$  des Körpers die Bewegungsgleichung

$$\int_{\Delta V} \rho(\mathbf{r}) \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t) d^3 r = \int_{O(\Delta V)} \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}) d\mathbf{f} \quad (3.130)$$

Durch Anwendung des Gaußschen Satzes wird daraus:

$$\rho \ddot{u}_\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \quad (3.131)$$

Die Spannungen werden vielfach verursacht durch Dehnungen, und als einfachste Annahme wird man einen linearen Zusammenhang fordern. Das ist gerade die Generalisierung des Hooke'schen Gesetzes. Der allgemeine lineare Zusammenhang zwischen zwei Tensoren zweiter Stufe (hier Spannungs- und Dehnungs-Tensor) wird durch einen Tensor 4. Stufe beschrieben, und dies ist der Tensor der elastischen Konstanten:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (3.132)$$

Da sowohl Spannungs- als auch Dehnungs-Tensor symmetrisch sind, haben beide maximal 6 unabhängige Matrixelemente; der zwischen ihnen transformierende Elastizitäts-Tensor kann daher maximal 36 Matrixelemente haben; da er selbst aber wieder symmetrisch ist, bleiben maximal 21 elastische Konstanten. Aus ihnen lassen sich meßbare, für Körper und Material charakteristische Größen berechnen, wie z. B. der Kompressionsmodul oder der Schermodul.

Setzt man nun (3.132), (3.128) in (3.131) ein, so folgt:

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\alpha' \beta' \beta} C_{\alpha \alpha', \beta \beta'} \frac{\partial^2}{\partial x_\beta \partial x_{\beta'}} u_{\alpha'} \quad (3.133)$$

Dies stimmt mit (3.124) überein, womit klar wird, daß und wie die elastischen Konstanten aus den mikroskopischeren Parametern der „Kraftkonstanten-Matrix“  $\underline{\underline{\Phi}}$  zu bestimmen sind.

### 3.7.2 Langwellige optische Phononen und elektromagnetische Wellen, Polariton

Wir betrachten in diesem Abschnitt einen Ionen-Kristall mit zwei Ionen pro Elementarzelle. In einem solchen System existieren optische Phononenzweige. Im langwelligen Grenzfall werden die unterschiedlich geladenen Ionen in allen Elementarzellen gleichmäßig gegeneinander ausgelenkt und schwingen gegeneinander. Zunächst kann man sich anschaulich physikalisch plausibel machen, daß für  $q \rightarrow 0$  die longitudinalen optischen (LO) Phononen eine höhere Frequenz oder Energie haben müssen als die transversal optischen (TO) Phononen. Für kleine  $q$  schwingen nämlich im Wesentlichen ganze Teilgitter des Untergitters der positiven Ionen gegen das entsprechende Teilgitter des Untergitters der negativen Ionen. Dadurch kommt es zu einer Oberflächenladung und zu einem makroskopischen elektrischen Feld.

Bei LO-Phonenen wirkt dieses Feld auch für kleine  $q \neq 0$  so, daß es die Verschiebung rückgängig zu machen versucht, verstärkt also die Rückstellkräfte und damit die relevanten Kraftkonstanten. Bei TO-Phonenen ist dies aber zumindest für makroskopisch große Kristalle und kleine endliche  $q$  nicht mehr der Fall; es entsteht zwar noch ein Feld durch die Oberflächenladungen, es bewirkt aber keine Kraft in der transversalen Auslenkungsrichtung mehr. Diese Überlegung macht es plausibel, daß für Ionenkristalle allgemein gilt:

$$\omega_{LO}(\mathbf{q}) > \omega_{TO}(\mathbf{q}) \text{ für } q \rightarrow 0 \quad (3.134)$$

Da die langwelligen optischen Phononen makroskopische elektrische Felder erzeugen, ist eine Kopplung an elektromagnetische Wellen der entsprechenden Frequenzen zu erwarten. Trägt man die (lineare) Dispersionsrelation für Licht (Photonen) in das Diagramm für die Phononendispersion ein, so ist zunächst klar, daß die Lichtgerade extrem steil verläuft und die optischen Phononen-Dispersionen sehr nahe an  $q = 0$  schneidet. Das liegt daran, daß in die Photonen-Dispersions-Beziehung  $\omega = cq$  die Lichtgeschwindigkeit statt der Schallgeschwindigkeit eingeht, die etwa um einen Faktor  $10^4$  größer ist. Daher kann man die Dispersion der optischen Phononen ganz vernachlässigen und mit den Frequenzen der LO- bzw. TO-Phonenen bei  $q = 0$  arbeiten. Wie bei den langwelligen akustischen Phononen gehen wir zu einem Auslenkungsvektor  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_+(\mathbf{r}, t) - \mathbf{u}_-(\mathbf{r}, t)$  über, der nicht mehr vom diskreten Gittervektor sondern kontinuierlich vom Ort  $\mathbf{r}$  abhängt. Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes wird auf die geladenen Ionen eine zusätzliche Kraft ausgeübt, die als Inhomogenität in die Bewegungsgleichungen eingeht. Diese sind daher von der Form:

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\omega_0^2 \mathbf{u} + e^* \mathbf{E} \quad (3.135)$$

Hierbei ist  $e^*$  eine effektive Ladung der Ionen. Die Verschiebung der unterschiedlich geladenen Ionen gegeneinander bewirkt ein elektrisches Dipolmoment und, wie wir es aus der Elektrodynamik in Materie wissen, nach Mittelung über mikroskopische Bereiche, einen zusätzlichen expliziten Beitrag zur Polarisation. Auch ohne Auslenkung der Ionen kann aber schon eine Polarisation in der Materie durch das  $\mathbf{E}$ -Feld bewirkt werden, z. B. durch Verschiebung der Elektronen in den (inneren) Schalen der Ionen. Es sind daher zwei Beiträge zur Polarisation zu erwarten, also:

$$\mathbf{P} = \beta \mathbf{u} + \gamma \mathbf{E} \quad (3.136)$$

Als Lösungen kann man wie üblich ebene Wellen ansetzen:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{qr} - \omega t)} \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i(\mathbf{qr} - \omega t)} \quad \mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{i(\mathbf{qr} - \omega t)} \quad (3.137)$$

Dann ergibt sich:

$$\mathbf{u} = \frac{e^*}{\omega_0^2 - \omega^2} \cdot \mathbf{E} \quad (3.138)$$

$$\mathbf{P} = \left( \frac{\beta e^*}{\omega_0^2 - \omega^2} + \gamma \right) \mathbf{E} = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (3.139)$$

wobei letztere Gleichung der Standard-Definition der (i. a. frequenzabhängigen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  aus der Elektrodynamik (im cgs-System) entspricht. Wir erhalten also:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \left( \gamma + \frac{\beta e^*}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (3.140)$$

$\omega_0$  soll hierbei die Frequenz des TO-Phonons sein,  $\omega$  ist die Frequenz des Lichtes, d. h. des elektromagnetischen Feldes, das das System zu erzwungenen Schwingungen anregt. Die noch unbekannten phänomenologischen Konstanten kann man durch die Werte der Dielektrizitätskonstanten für kleine und für große Frequenzen ausdrücken. Es gilt offenbar:

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi \left( \gamma + \frac{\beta e^*}{\omega_0^2} \right), \quad \epsilon_\infty = 1 + 4\pi\gamma \quad (3.141)$$

Daraus ergibt sich:

$$\epsilon(\omega) = \frac{\omega_0^2 \epsilon_0 - \omega^2 \epsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (3.142)$$

Damit haben wir die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für kleine  $q$  bestimmt; es gilt  $\epsilon(\omega = 0) = \epsilon_0$  und  $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty$ . Hierbei bedeutet  $\omega \rightarrow \infty$  streng genommen nur  $\omega \gg \omega_0$ ; wenn  $\omega$  in die Größenordnung elektronischer Anregungen kommt, gibt es noch weitere Modifikationen.

Wir müssen jetzt noch mit der gefundenen dielektrischen Funktion in die Maxwellgleichungen eingehen; diese gehen mit dem Ansatz der ebenen Welle wie üblich über in:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \times \mathbf{B} &= -\frac{\omega}{c} \epsilon(\omega) \mathbf{E}, \quad \mathbf{q} \times \mathbf{E} = \frac{\omega}{c} \mathbf{B} \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{B} &= 0, \quad \epsilon(\omega) \mathbf{q} \cdot \mathbf{E} = 0 \end{aligned} \quad (3.143)$$

Offenbar sind die Felder in der Regel transversal mit einer möglichen Ausnahme, nämlich wenn

$$\epsilon(\omega) = 0 \quad (3.144)$$

gilt. Für diese spezielle Frequenz

$$\omega_l^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_0^2 \quad (3.145)$$

ist also, falls gleichzeitig  $\mathbf{B} = 0$  gilt, die Transmission einer longitudinalen Welle möglich. Dies entspricht gerade dem LO-Phonon, also  $\omega_l = \omega_{LO}$ ,  $\omega_0 = \omega_{TO}$ . Die obige Beziehung (3.145) heißt auch Lyddane-Sachs-Teller-Relation, die die Aufspaltung zwischen LO- und TO-Phonon mit der statischen und der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten in Verbindung bringt. Gemäß der Überlegung zu Beginn dieses Unterabschnitts gilt  $\omega_l > \omega_0$  und daher auch  $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ .

Für  $\epsilon(\omega) \neq 0$  müssen die elektromagnetischen Wellen, die durch den Kristall propagieren können, wie üblich transversal sein. Es folgt dann

$$\begin{aligned}\mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}) &= \mathbf{q} \cdot (\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}) - q^2 \mathbf{E} = \frac{\omega}{c} \mathbf{q} \times \mathbf{B} = -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon(\omega) \mathbf{E} \\ \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\omega_0^2 \epsilon_0 - \omega^2 \epsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} &= q^2\end{aligned}\quad (3.146)$$

Dies wird eine quadratische Gleichung für  $\omega^2$  (und damit eine biquadratische Gleichung für  $\omega$ ) mit der Lösung

$$\omega_{1,2}^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\epsilon_\infty} \left[ c^2 q^2 + \omega_0^2 \epsilon_0 \pm \sqrt{(c^2 q^2 + \omega_0^2 \epsilon_0)^2 - 4 c^2 q^2 \omega_0^2 \epsilon_\infty} \right] \quad (3.147)$$

Es gibt also zwei Zweige von transversalen Anregungen, wenn eine elektromagnetische Welle an die optischen Phononen ankoppelt. Diese gekoppelte Anregung nennt man auch

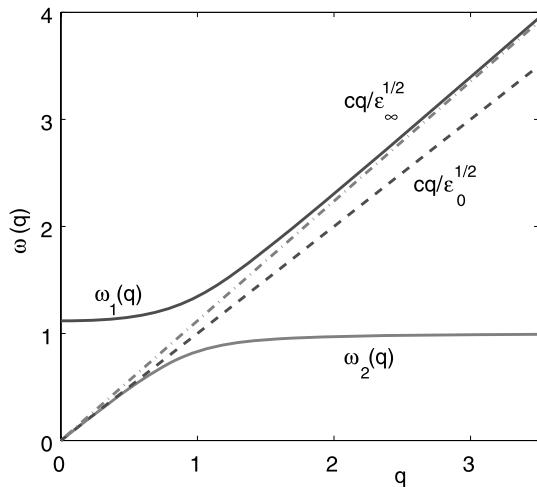
### Polariton.

Ein Polariton ist also eine Anregung bestehend aus aneinander gekoppelter elektromagnetischer Welle und (optischer) Gitterwelle bzw. im Quantenbild ein Mischzustand aus Photon und transversalem optischen Phonon. Für  $q \rightarrow 0$  geht der obere Zweig offenbar über in

$$\omega_1 \rightarrow \omega_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} = \omega_l = \omega_{LO} \quad (3.148)$$

also die Frequenz des LO Phonons. Der zweite Zweig verhält sich für kleine  $q$  wie

$$\omega_2 \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_0}} \quad (3.149)$$



**Abb. 3.7** Dispersionsverlauf des (Phonon-) Polaritons

Dies entspricht gerade der Propagation einer elektromagnetischen Welle im Medium mit der (statischen) Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$ , also dem Brechungsindex  $n = \sqrt{\epsilon_0}$ . Für große  $q$  gehen die Polariton-Dispersioen über in

$$\omega_1 = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_\infty}} \quad (3.150)$$

$$\omega_2 = \omega_0 = \omega_{TO} \quad (3.151)$$

Der erste (obere) Zweig verhält sich dann also wie ein Photon im Medium mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$ , der zweite (untere) Zweig entspricht dem einfachen TO-Phonon. Für Frequenzen zwischen  $\omega_{TO}$  und  $\omega_{LO}$  gibt es keine durch den Kristall propagierende Lösungen (zumindest für kleine  $q$ , also große Wellenlängen). In diesem verbotenen Frequenzbereich können also keine Wellen durch den Kristall propagieren, weder elektromagnetische Wellen noch Gitterwellen. Eine auf den Ionenkristall einfallende elektromagnetische Welle in diesem Frequenzintervall wird daher nicht in den Kristall eindringen und muß somit totalreflektiert werden.

### 3.8 (Neutronen-)Streuung an Kristallen (Phononen), Debye-Waller-Faktor

Streuexperimente sind eine besonders wichtige Art von Experimenten, die Aufschluß über die physikalischen Eigenschaften der Probe geben. Speziell in der Festkörperphysik ist Neutronenstreuung sehr wichtig, da Impuls und Energie der Neutronen gerade von der richtigen Größenordnung für Anregungen im Kristall sind. Viele der in diesem Abschnitt diskutierten Formeln gelten aber allgemeiner auch für andere Arten von Streuexperimenten.

Ein monochromatischer Neutronenstrahl bestehend aus Neutronen mit Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  und folglich mit Energie  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N}$  falle auf eine Probe, also auf einen Kristall, dessen physikalische Eigenschaften untersucht werden sollen. Man stellt dann unter einem bestimmten Winkel relativ zur Einfallrichtung einen Detektor auf und mißt die Zahl der um diesen Winkel gestreuten Neutronen. Mehr Information erhält man, wenn man energieaufgelöst mißt, also die Zahl der um den Winkel gestreuten Neutronen mit einer bestimmten Energie bestimmt. Die Meßgröße ist dann direkt der

$$\begin{aligned} & \text{doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt} \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \\ & \frac{\text{Zahl d. in } d\Omega \text{ um } \Omega \text{ gestreuten Teilchen mit Energieübertr. in } \hbar d\omega \text{ um } \hbar\omega}{\text{Zahl der pro Zeiteinheit und Flächeneinheit einfallenden Teilchen } d\Omega \cdot d\omega} = \\ & = \frac{N_s(\Omega, \omega)}{N_a d\Omega d\omega} \quad (3.152) \end{aligned}$$

mit

$$N_a = \frac{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}}{\text{Fläche * Zeit}} = \text{Teilchenstrom} = \frac{\hbar k}{M_N} \cdot n_N \quad (3.153)$$

$$N_s(\Omega, \omega) = N_s(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{i,f} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \cdot W(\mathbf{k}i \rightarrow \mathbf{k}'f) n_N \frac{\text{Vol}}{(2\pi)^3} d^3 k' \quad (3.154)$$

Hierbei ist  $n_N$  die Teilchen-(Neutronen-)Dichte,  $W(\mathbf{k}i \rightarrow \mathbf{k}'f)$  ist die (quantenmechanische) Übergangswahrscheinlichkeit für einen Übergang des Neutrons vom Zustand  $\mathbf{k}$  in den Zustand  $\mathbf{k}'$  bei gleichzeitigem Übergang der Probe (des Kristalls) vom Anfangs-(„initial“-)Zustand  $i$  in den End-(„final“-)Zustand  $f$ , der statistische Faktor gibt die thermodynamische Wahrscheinlichkeit an, daß der (Vielteilchen-)Zustand  $i$  des Kristalls besetzt ist ( $Z$  ist die gesamte Festkörper-Zustandssumme), und der Faktor  $\frac{\text{Vol}}{(2\pi)^3} d^3 k'$  ist die Zahl der Neutronenendzustände im Volumen  $\text{Vol}$ . Berücksichtigt man, daß  $d^3 k' = k'^2 dk' d\Omega$  gilt und wegen der Energieerhaltung

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2M_N} (k^2 - k'^2) = E_i - E_f, \quad (3.155)$$

daß daher  $\hbar k' dk' = M_N d\omega$  folgt, so geht der Streuquerschnitt über in

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left( \frac{M_N}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{\text{Vol}}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{i,f} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} W(\mathbf{k}i \rightarrow \mathbf{k}'f) \quad (3.156)$$

Für die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\mathbf{k}i \rightarrow \mathbf{k}'f)$  verwenden wir nun

**Fermis goldene Regel**<sup>10</sup>:

$$W(\mathbf{k}i \rightarrow \mathbf{k}'f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}i | V | \mathbf{k}'f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (3.157)$$

Hierbei ist  $V$  das Wechselwirkungspotential zwischen Neutronen und Kristall. Die Neutronen-Anfangs- und -Endzustände sind Zustände freier Teilchen, also ebene Wellen  $e^{i\mathbf{kr}}/\sqrt{\text{Vol}}$ . Daher folgt:

$$\langle \mathbf{k}i | V | \mathbf{k}'f \rangle = \frac{1}{\text{Vol}} \int d^3 r e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} \langle i | V | f \rangle \quad (3.158)$$

Neutronen als neutrale Teilchen vom Durchmesser eines Nukleons wechselwirken einerseits mit den Atomkernen, an denen sie gestreut werden können, zumindest wenn nur solche Materialien und Neutronenenergien benutzt werden, bei denen keine Kernreaktionen eintreten, zum anderen wechselwirkt der Spin der Neutronen auch mit eventuell im System vorhandenen magnetischen Momenten. Hier soll die magnetische Neutronenstreuung nicht betrachtet werden, dann ist das Wechselwirkungspotential Neutron-Kristall also zu beschreiben durch:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_n v_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (3.159)$$

---

<sup>10</sup> benannt nach Enrico Fermi, s. Fußnote S. 135

Hierbei ist  $v(\mathbf{r}) = v_0 \delta(\mathbf{r})$  das Wechselwirkungspotential Neutron-Atomkern; dieses kann durch ein Deltapotential ersetzt werden, da die Reichweite von der Größenordnung Atomkernradius ( $\sim 10^{-13}$  cm) ist, also extrem klein gegenüber der Längenskala Gitterkonstante ( $\sim 10^{-8}$  cm = 1 Å), auf der wir in der Festkörperphysik sonst arbeiten. Damit folgt:

$$\langle \mathbf{k}i | V | \mathbf{k}'f \rangle = \frac{v_0}{Vol} \sum_n \langle i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} | f \rangle \quad (3.160)$$

wobei  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  den Impulsübertrag bezeichnet. Für den Streuquerschnitt erhält man:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left( \frac{M_N}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{k'}{k} \frac{N}{Vol} v_0^2 S(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.161)$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\hbar}{ZN} \sum_{i,f} e^{-E_i/k_B T} \sum_{n,n'} \langle i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} | f \rangle \langle f | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}} | i \rangle \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \\ &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} \langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} e^{iHt/\hbar} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}} e^{-iHt/\hbar} \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} \langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}} (t) \rangle \end{aligned} \quad (3.162)$$

wobei die Zeitabhängigkeit von Operatoren im Heisenberg-Bild gemeint ist und benutzt wurde

$$\begin{aligned} \delta(\hbar\omega) &= \frac{1}{\hbar} \delta(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \\ \langle A \cdot B(t) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{i,f} e^{-E_i/k_B T} \langle i | A | f \rangle \langle f | e^{iHt/\hbar} B e^{-iHt/\hbar} | i \rangle \end{aligned}$$

Mit Neutronenstreuung mißt man also unmittelbar den dynamischen Strukturfaktor des Kristalls, und dieser hängt zusammen mit einer bestimmten Korrelationsfunktion vom Typ  $\langle AB(t) \rangle$ , wobei die Operatoren  $A, B$  durch die Auslenkungen bestimmt werden.

Die Positionen der Atomkerne sind bei Vorliegen von Gitterschwingungen zeitabhängig und gegeben durch:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n0} + \mathbf{u}_n \quad (3.163)$$

wobei die  $\mathbf{R}_{n0}$  die festen Gittervektoren (Gleichgewichtspositionen) und die  $\mathbf{u}_n$  die Auslenkungen sind. Damit gilt:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{n0} - \mathbf{R}_{n'0})} \langle \exp(i\mathbf{q}\mathbf{u}_n) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{u}_{n'})(t) \rangle \quad (3.164)$$

Zur Weiterrechnung werden zwei über das hier besprochene Problem hinaus nützliche und wichtige Operatorbeziehungen verwendet, nämlich einmal die sogenannte

Baker-Hausdorff-Formel:

$$e^A e^B = e^{(A+B)} e^{[A,B]/2} \quad (3.165)$$

für je zwei Operatoren  $A, B$  mit  $[A, [A, B]] = [[A, B], B] = 0$

Beweis:

Definiere  $f(x) = e^{-xB} A e^{xB}$ . Dafür gilt:  $f'(x) = [A, B]$  (x-unabhängig), falls  $[B, [A, B]] = 0$ . Somit:  $f(x) = [A, B]x + A$ , d. h.:

$$e^{-xB} A = (A + [A, B]x)e^{-xB}$$

Speziell für  $x = 1$  folgt:

$$e^{-B} A e^B = [A, B] + A$$

Definiere nun  $g(x) = e^{x(A+B)} e^{-xB} e^{-xA}$ . Dafür gilt:  $g'(x) = e^{x(A+B)} (A + B - B) e^{-xB} e^{-xA} + e^{x(A+B)} e^{-xB} (-A) e^{-xA}$ .

Also:  $g'(x) = e^{x(A+B)} [A, e^{-xB}] e^{-xA} = -e^{x(A+B)} [A, B] x e^{-xB} e^{-xA} = -[A, B] x g(x)$ . Also:

$g(x) = e^{-x^2[A,B]/2}$ . Speziell für  $x = 1$  folgt:  $g(1) = e^{(A+B)} e^{-B} e^{-A} = e^{-[A,B]/2}$ , was der Behauptung entspricht.

Ferner gilt die folgende Aussage:

Wenn  $a, a^\dagger$  Bose-Operatoren sind mit  $[a, a^\dagger] = 1$  und  $L = xa + ya^\dagger$  eine Linear-kombination dieser Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, dann gilt für den thermodynamischen Erwartungswert bezüglich eines in den  $a, a^\dagger$  diagonalen Hamilton-Operators  $h = \varepsilon a^\dagger a$ :

$$\langle e^L \rangle = e^{\langle L^2 \rangle / 2} \quad (3.166)$$

Beweis:

Es gilt zunächst unter Benutzung der Baker-Haussdorff-Formel:

$\langle e^L \rangle = \langle e^{(xa+ya^\dagger)} \rangle = \langle e^{xa} e^{ya^\dagger} \rangle e^{-xy/2}$ . Setze:  $k(x) = e^{-xa^\dagger a} a e^{xa^\dagger a}$ . Dann gilt  $k(0) = a$ ,  $k'(x) = e^{-xa^\dagger a} (-a^\dagger aa + aa^\dagger a) e^{xa^\dagger a} = k(x)$ . Somit:  $k'(x) = k(x)$ , also:  $k(x) = ae^x$  oder  $e^{-xa^\dagger a} = e^x a e^{-xa^\dagger a}$ . Damit folgt schließlich für  $h(x) = \langle e^{xa} e^{ya^\dagger} \rangle$   $h'(x) = \frac{1}{Z} Sp(e^{-\varepsilon a^\dagger a / k_B T} a e^{xa} e^{ya^\dagger}) = \frac{1}{Z} Sp(e^{\varepsilon / k_B T} a e^{-\varepsilon a^\dagger a / k_B T} e^{xa} e^{ya^\dagger}) = \frac{1}{Z} e^{\varepsilon / k_B T} Sp(e^{-\varepsilon a^\dagger a / k_B T} e^{xa} e^{ya^\dagger} a)$ . Gemäß einer oben hergeleiteten Regel gilt:  $e^{ya^\dagger} a = (a - y[a, a^\dagger]) e^{ya^\dagger}$ , woraus schließlich folgt:

$$h'(x) = e^{\varepsilon / k_B T} (h'(x) - yh(x)), \text{ also}$$

$$h'(x) = \frac{y e^{\varepsilon / k_B T}}{e^{\varepsilon / k_B T} - 1} h(x)$$

Damit:  $h(x) = \exp\left[\frac{xye^{\epsilon/k_B T}}{e^{\epsilon/k_B T}-1}\right]$  und

$$\langle e^L \rangle = h(x)e^{-xy/2} = \exp\left[\frac{xy}{2} \frac{e^{\epsilon/k_B T}+1}{e^{\epsilon/k_B T}-1}\right]. \text{ Andererseits:}$$

$$\langle L^2 \rangle = \langle (xa + ya^\dagger)^2 \rangle = xy \langle aa^\dagger + a^\dagger a \rangle = xy(2 \langle a^\dagger a \rangle + 1) = xy\left(\frac{2}{e^{\epsilon/k_B T}-1} + 1\right) = xy \frac{e^{\epsilon/k_B T}+1}{e^{\epsilon/k_B T}-1} \text{ Somit offenbar:}$$

$$\exp\left(\frac{1}{2} \langle L^2 \rangle\right) = \langle e^L \rangle \text{ q. e. d.}$$

Wenn nun  $A, B$  beides Operatoren sind, die sich als Linearkombinationen von Bose-Erzeugern und -Vernichtern darstellen lassen, folgt in Kombination der beiden Theoreme:

$$\langle e^A e^B \rangle = \left\langle e^{A+B+\frac{1}{2}(AB-BA)} \right\rangle = e^{\frac{1}{2}(\langle (A+B)^2 \rangle + [A,B])} = e^{\frac{1}{2}\langle A^2 + 2AB + B^2 \rangle} \quad (3.167)$$

Dies führt zu:

$$\langle e^{i\mathbf{q}\mathbf{u}_n} \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{u}_{n'}(t)} \rangle = e^{-2W} e^{\langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_n) \cdot (\mathbf{q}\mathbf{u}_{n'}(t)) \rangle} \quad (3.168)$$

mit

$$2W = \langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_n)^2 \rangle = \langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_{n'}(t))^2 \rangle \quad (3.169)$$

dem sogenannten Debye-Waller-Faktor. Damit ergibt sich für den dynamischen Strukturfaktor:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n0}} \exp[\langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_0)(\mathbf{q}\mathbf{u}_n)(t) \rangle] \quad (3.170)$$

Nun entwickeln wir für kleine Auslenkungen, d. h. wir nähern

$$\exp[\langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_0)(\mathbf{q}\mathbf{u}_n)(t) \rangle] = 1 + \langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_0)(\mathbf{q}\mathbf{u}_n)(t) \rangle \quad (3.171)$$

Analysiert man die Beiträge zum Strukturfaktor nun einzeln, so ergibt sich in 0. Ordnung in den Auslenkungen

$$S_{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \delta(\omega) N \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{q}} \quad (3.172)$$

wobei  $\mathbf{G}$  die reziproken Gittervektoren durchläuft. Der Vektor  $\mathbf{q}$  ist ja der Impulsübertrag des Neutrons,  $\mathbf{q}$  ist daher nicht auf die erste Brillouinzone beschränkt. Wir erhalten daher die Bedingung, daß in 0. Ordnung in den Auslenkungen, also für das starre Gitter in den Gleichgewichtspositionen, nur Neutronenreflexe vorkommen, bei denen der übertragene Impuls einem reziproken Gittervektor entspricht. Das ist wieder nichts anderes als die Braggsche Reflexionsbedingung. Rein elastische Streuung ohne Energieübertrag kann unter den Winkeln stattfinden, für die der Impulsübertrag einem reziproken Gittervektor entspricht. Elastische Bragg-Peaks sind nach dieser Rechnung aber auch bei endlichen Temperaturen zu erwarten, der Debye-Waller-Faktor bestimmt die Abnahme ihrer Intensität mit zunehmender Temperatur.

In erster Ordnung in den Auslenkungen drücken wir diese durch Phononen-Erzeuger und Vernichter aus gemäß:

$$\mathbf{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{k})}} \left( a_{\mathbf{k}j} + a_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right) \mathbf{e}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n0}} \quad (3.173)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{q}\mathbf{u}_0)(\mathbf{q}\mathbf{u}_n)(t) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'jj'} \frac{\hbar}{2M\sqrt{\omega_j(\mathbf{k})\omega_{j'}(\mathbf{k}')}} \times \\ &\times \left\langle \left( a_{\mathbf{k}j} + a_{-\mathbf{k}j}^\dagger \right) (\mathbf{qe}_j(\mathbf{k})) (\mathbf{qe}_{j'}(\mathbf{k}')) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_{n0}} \left( a_{\mathbf{k}'j'} + a_{-\mathbf{k}'j'}^\dagger \right) (t) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{k})} (\mathbf{qe}_j(\mathbf{k})) (\mathbf{qe}_j(-\mathbf{k})) \left( \left\langle a_{-\mathbf{k}j}^\dagger a_{\mathbf{k}j}(t) \right\rangle + \left\langle a_{\mathbf{k}j} a_{\mathbf{k}j}^\dagger(t) \right\rangle \right) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n0}} \end{aligned} \quad (3.174)$$

Wir berücksichtigen nun noch:

$$\left\langle a_{\mathbf{k}j}^\dagger a_{\mathbf{k}j}(t) \right\rangle = \left\langle a_{\mathbf{k}j}^\dagger a_{\mathbf{k}j} \right\rangle e^{-i\omega_j(\mathbf{k})t}, \left\langle a_{\mathbf{k}j} a_{\mathbf{k}j}^\dagger(t) \right\rangle = \left\langle a_{\mathbf{k}j} a_{\mathbf{k}j}^\dagger \right\rangle e^{+i\omega_j(\mathbf{k})t}$$

Unter Benutzung von

$$\sum_n e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{k})\mathbf{R}_{n0}} = N\delta_{-\mathbf{k},\mathbf{q}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i(\omega \pm \omega_j(\mathbf{k}))t} = \delta(\omega \pm \omega_j(\mathbf{k})) \quad (3.175)$$

ergibt sich endlich für den Strukturfaktor in 1. Ordnung in den Auslenkungen:

$$\begin{aligned} S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W} \sum_j \frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{q})} (\mathbf{qe}_j(\mathbf{q}))^2 \left( \left\langle a_{\mathbf{q}j}^\dagger a_{\mathbf{q}j} \right\rangle \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \right. \\ &\quad \left. + \left( 1 + \left\langle a_{-\mathbf{q}j}^\dagger a_{-\mathbf{q}j} \right\rangle \right) \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \right) \end{aligned} \quad (3.176)$$

Als Funktion von  $\omega$  sind in  $S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$  also scharfe Delta-Peaks genau bei den Phononen-Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  zu erwarten. Genau aus diesem Grund kann man durch Messung des Strukturfaktors mit Neutronenstreuung das Phononen-Spektrum explizit ausmessen. Die höheren (bis jetzt vernachlässigten) Beiträge geben dagegen einen kontinuierlichen Beitrag, aus dem die charakteristischen Peaks herausragen. Die Neutronen können also beim Streuprozeß im Kristall Phononen absorbieren oder emittieren, dann werden sie inelastisch gestreut, nehmen also Energie auf oder geben Energie an den Kristall ab.

Wir wollen dieses Kapitel beenden mit Anmerkungen über mögliche Alternativen zu Neutronenstreu-Experimenten, also über Streuung von anderen Teilchen (Quanten) am Kristall. Insbesondere ist Röntgen-Streuung möglich. Röntgenquanten haben ja gerade eine Wellenlänge von der richtigen Größenordnung (wie auch die relevanten Neutronen) von einigen Å. Daher ist Röntgenbeugung ja auch mindestens so gut geeignet zur Kristallstrukturbestimmung wie Neutronenbeugung. Im

Prinzip kann man sich vorstellen, daß Röntgenquanten auch in der Lage sind, Phononen zu absorbieren oder emittieren. Dies ist aber, wenn es denn existiert, extrem schwer zu messen, und das liegt an der relevanten Energieskala. Röntgenquanten haben nämlich eine Energie von ca.  $10^3$  eV, durch Absorption oder Emission eines Phonons erfahren sie eine relative Energieänderung von  $10^{-5}$ , was nur schwer meßbar ist und im Untergrund (der ohnehin vorhandenen Verbreiterung des elastischen Bragg-Peaks) verschwinden sollte.

Eine andere Möglichkeit ist Licht-Streuung. Auch sichtbares Licht kann unter Absorption oder Emission von Phononen gestreut werden. Das gestreute Lichtquant hat dann die Energie

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \quad (3.177)$$

Der relative Energieübertrag ist dann von der Größenordnung  $10^{-2}$  und damit meßbar (auflösbar). Die Wellenzahl von sichtbaren Photonen ist aber viel kleiner als die von Phononen (die Wellenlänge von sichtbarem Licht liegt bei  $10^3$  Å, ist also um eben diesen Faktor größer als die Gitterkonstante und damit eine typische Wellenlänge von Gitterwellen. Daher kann man mit Lichtstreuung die Brillouinzone nur im Bereich sehr kleiner  $q$  ausmessen, während man mit Neutronen die gesamte Brillouinzone und damit auch das gesamte Phononen-Spektrum ausmessen kann.

Lichtstreuung an akustischen Phononen heißt auch Brillouin-Streuung.

Lichtstreuung an optischen Phononen heißt auch Raman-Streuung.

Bei Phononen-Absorption (Energieerhöhung der gestreuten Photonen) spricht man auch von der Anti-Stokes-Komponente im Spektrum des gestreuten Lichts, bei Phononen-Emission hat der Kristall Energie und Impuls vom Photon übertragen bekommen; den entsprechenden Teil des Spektrums nennt man auch Stokes-Komponente.

### 3.9 Anharmonische Korrekturen

Alle Betrachtungen dieses Kapitels waren bisher auf die harmonische Näherung beschränkt, d. h. die potentielle Energie wurde in eine Taylorreihe nach den Auslenkungen entwickelt, und diese Reihe wurde nach dem zweiten Glied abgebrochen. Natürlich kann man im Prinzip Korrekturen zur harmonischen Näherung in Betracht ziehen, indem man die nächsten Ordnungen in dieser Reihenentwicklung berücksichtigt. Der Beitrag 3. Ordnung in den Auslenkungen ist von der Form:

$$V^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_{nml} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^3}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta} \partial R_{l\gamma}} |_0 u_{n\alpha} u_{m\beta} u_{l\gamma} \quad (3.178)$$

Die Auslenkungen  $u_{n\alpha}$  kann man weiterhin nach Phononen- Auf- und Absteigeoperatoren entwickeln gemäß (3.173), denn der Zusammenhang zwischen den  $b_{\mathbf{q}j}, b_{\mathbf{q}j}^\dagger$  und den Impulsen und Auslenkungen  $P_{n\alpha}, u_{m\beta}$  stellt lediglich eine kanonische Transformation dar und hat nichts mit der harmonischen Näherung zu tun. In

der harmonischen Näherung führt diese kanonische Transformation allerdings zur Diagonalisierung des Hamiltonoperators, was nicht mehr der Fall ist, wenn man anharmonische Korrekturen in Betracht zieht. Durch die  $b, b^\dagger$  ausgedrückt wird  $V^{(3)}$  von der Form

$$V^{(3)} = \sum_{\mathbf{k}_1 j_1 \mathbf{k}_2 j_2 \mathbf{k}_3 j_3} D_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3}^{j_1 j_2 j_3} \left( b_{\mathbf{k}_1 j_1} + b_{-\mathbf{k}_1 j_1}^\dagger \right) \left( b_{\mathbf{k}_2 j_2} + b_{-\mathbf{k}_2 j_2}^\dagger \right) \left( b_{\mathbf{k}_3 j_3} + b_{-\mathbf{k}_3 j_3}^\dagger \right) \quad (3.179)$$

Offenbar treten hier jetzt explizit Drei-Phonen-Prozesse auf, z. B. die gegenseitige Vernichtung zweier Phononen unter Emission eines dritten Phonons beschrieben durch Prozesse der Art  $b_{\mathbf{k}_1 j_1}^\dagger b_{\mathbf{k}_2 j_2} b_{\mathbf{k}_3 j_3}$ . Die Impulse (Wellenzahlen) sind dabei allerdings nicht völlig unabhängig, sondern der Gesamtimpuls bleibt erhalten bei diesem „Phonon-Splitting“. Die Phonenanzahl ist nicht mehr erhalten bei Berücksichtigung dieser Korrekturen. In zweiter Ordnung Störungsrechnung nach  $V^{(3)}$  und in erster Ordnung in  $V^{(4)}$  entsteht u. a. eine Phonon-Phonon-Streuung, die Mitnahme anharmonischer Korrekturen führt daher zu Termen, die zumindest formal von der Gestalt einer Wechselwirkung zwischen den Phononen sind.

Mindestens für zwei reale und wichtige Phänomene ist die Mitnahme von anharmonischen Korrekturen von entscheidender Bedeutung, nämlich für das Verstehen von thermischer Ausdehnung und der Wärmeleitung. Im streng harmonischen System gäbe es keine thermische Ausdehnung von Kristallen, was der Erfahrung widerspricht. Bei einem harmonischen System werden zwar mit höherer Temperatur energetisch höher liegende Oszillator-Zustände angeregt, diese schwingen aber weiterhin um den gleichen Mittelpunkt, d. h. der Mittelwert der Auslenkung bleibt unverändert. Schon bei Berücksichtigung der einfachsten anharmonischen Beiträge wird aber auch die mittlere Auslenkung größer mit zunehmender Größe der Anregung, d. h. aber auch mit zunehmender Temperatur, bei der die höhere Anregung besetzt wird. Außerdem gäbe es im rein harmonischen Kristall eine unendlich gute Wärmeleitfähigkeit. Um zu verstehen, daß die Wärmeleitung endlich ist, muß man Störstellen und eben anharmonische Korrekturen berücksichtigen, die wegen der endlichen Lebensdauer durch die Möglichkeit, daß ein Phonon vernichtet wird oder in zwei andere Phononen aufspaltet, zu einer endlichen thermischen Leitfähigkeit führen.

## 3.10 Aufgaben zu Kapitel 3

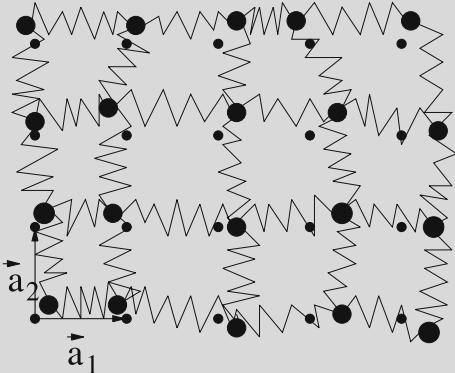
### Aufgabe 3.1 Gitterwellen auf dem Quadratgitter

Betrachten Sie ein Quadratgitter aus Atomen der Masse  $M$  (mit periodischen Randbedingungen). Die potentielle Energie habe die Form

$$V = \frac{\alpha}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left[ (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\mathbf{a}_1} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}})^2 + (\mathbf{u}_{\mathbf{R}+\mathbf{a}_2} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}})^2 \right]$$

wobei  $\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}$

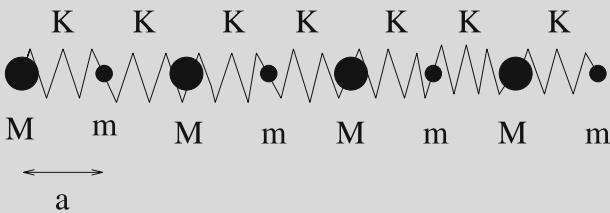
die (primitive) Elementarzelle des quadratischen Gitters aufspannen.



Bestimmen Sie die Dispersionsrelation  $\omega(\mathbf{q})$  der möglichen Gitterschwingungen.

### Aufgabe 3.2 Lineare Kette mit 2 Atomsorten pro Einheitszelle

Betrachten Sie eine Kette aus 2 verschiedenen Atomen der Massen  $M$  und  $m$ , die über Federn der Federkonstanten  $K$  gekoppelt sind.



Der Gleichgewichtsabstand zweier benachbarter Atome sei  $a$ ; in der Ruhelage ist das System also periodisch mit Gitterkonstanten  $2a$ .

- a) Zeigen Sie, daß die Dispersionsrelation der Eigenschwingungen durch

$$\omega^2 = \frac{K}{Mm} \left[ M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos(2qa)} \right]$$

gegeben ist.

- b)** Diskutieren und skizzieren Sie die Dispersionsrelation; betrachten Sie insbesondere die Fälle  $qa \rightarrow 0, 2qa \rightarrow \pi$ .
- c)** Zeigen Sie, daß man für  $m = M$  das Ergebnis der monoatomaren Kette erhält.

### Aufgabe 3.3 Lineare Kette mit starren Randbedingungen

Betrachten Sie eine lineare Kette aus  $N + 1$  Atomen der Masse  $M$ , die durch gleiche Federn (Federkonstante  $k$ ) gekoppelt sind und im (entspannten) Gleichgewichtszustand den Abstand der Gitterkonstanten  $a$  haben, mit starren Randbedingungen, d. h. die Auslenkungen  $u_n$  des  $n$ -ten Atoms müssen die Randbedingung  $u_0 = u_N = 0$  erfüllen ( $N + 1$  Atome, wovon aber nur die Atome  $1, \dots, N - 1$  schwingen können, während die Atome 0 und  $N$  festgehalten werden). Stellen Sie die Bewegungsgleichung auf und lösen Sie diese mit dem Ansatz

$$u_n = A \sin(nqa) e^{i\omega t}$$

Bestimmen Sie die Dispersionsrelation  $\omega(q)$ . Welche  $q$ -Werte sind erlaubt?

### Aufgabe 3.4 Innere Energie bei der linearen harmonischen Kette

Betrachten Sie noch einmal das Modell von  $N$  über Federn der Federkonstante  $k$  gekoppelten Massenpunkten  $m$  mit Gleichgewichtsabstand (Gitterkonstanten)  $a$  und periodischen Randbedingungen. Bekanntlich ist hierfür die Dispersionsrelation der Phonionen gegeben durch

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

$$\text{mit } q = -\frac{\pi}{a} + n \frac{2\pi}{Na}, \quad n = 1, \dots, N \text{ (aus der 1. Brillouin-Zone)}$$

- a)** Bestimmen Sie die innere Energie und die spezifische Wärme im Grenzfall hoher Temperaturen.
- b)** Zeigen Sie, daß sich die innere Energie durch Übergang von der  $q$ -Summe zum Integral (im thermodynamischen Limes) in folgender Form schreiben läßt:

$$E = \frac{Na}{\pi} \int_0^{\pi/a} dq \hbar \omega(q) \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega(q)} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

- c) Bestimmen Sie die innere Energie (relativ zur Grundzustandsenergie) und die spezifische Wärme im Grenzfall tiefer Temperaturen  $T$ , wobei  $T$  so niedrig sein soll, daß man für  $\hbar\omega(q) < k_B T$  entwickeln kann  $\hbar\omega(q) = \sqrt{\frac{k}{m}}\hbar a q = c_s q$ . Präzisieren Sie die Bedingung für „niedrige“ Temperatur.
- d) Zeigen Sie, daß man in Debye-Näherung (d. h. der Annahme  $\hbar\omega(q) = c_s q$  für alle  $q$ ) für die innere Energie erhält

$$E(T) = \frac{Na}{c_s \pi} (k_B T)^2 D_1 \left( \frac{c_s \pi}{ak_B T} \right) + \frac{N \pi c_s}{2a}$$

wobei die Debye-Funktionen definiert sind über

$$D_n(x) = \int_0^x dt \frac{t^n}{e^t - 1}$$

Diese findet man tabelliert, z. B. in Abramowitz-Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Kapitel 27, oder man kann sie relativ leicht numerisch berechnen. Was ergibt sich in Debye-Näherung für tiefe und hohe Temperaturen?

- e) Berechnen Sie die niedrigsten nicht verschwindenden Korrekturen zur Debye-Näherung. Machen Sie hierzu in dem Integral aus b) die Substitution  $x = \hbar\omega(q)\beta$ . Entwickeln Sie dann im Integranden einen Ausdruck der Form

$$\sqrt{1 - \left( \frac{k_B T a}{2c_s} x \right)^2}$$

bis zur niedrigsten nichtverschwindenden Ordnung in  $k_B T$ . Wie gut ist diese Entwicklung gerechtfertigt?

- f) Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit von innerer Energie und spezifischer Wärme exakt numerisch (durch numerisches Berechnen des Integrals in b), und in Debye-Näherung und mit den ersten Korrekturen aus e) zur Debye-Näherung und plotten Sie die 3 Ergebnisse für  $E(T)/N$  und  $c_V(T)/N$ .

### Aufgabe 3.5 Quantenkorrekturen zum Dulong-Petit-Gesetz

Berechnen Sie die innere Energie und spezifische Wärme von Phononen in der Hochtemperatur-Entwicklung bis zu Beiträgen proportional zu  $1/T$  bzw.  $1/T^2$ .

**Aufgabe 3.6 Phononen-Zustandsdichten**

Man kann die Phononen-Zustandsdichte numerisch u. a. auch mittels der Definition (3.93) bestimmen. Dazu diskretisiert man ein endliches Frequenzintervall  $[0, \Omega_m]$ , in dem Eigenfrequenzen zu erwarten sind, in  $N_\omega$  Stücke der Länge  $\Delta\omega = \frac{\Omega_m}{N_\omega}$ , wählt repräsentativ  $N_q$  verschiedene  $\mathbf{q}$ -Werte, bestimmt die zugehörigen Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  und bestimmt die Zahl  $N(\omega_n)$  der Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  in den einzelnen Intervallen  $[\omega_{n-1}, \omega_n]$  (mit  $\omega_n = \frac{n}{N_\omega} \Omega_m$ ,  $n = 1, \dots, N_\omega$ ). Die Zustandsdichte an den diskreten Stellen  $\omega_n$  ist dann einfach

$$n(\omega_n) = \frac{N(\omega_n)}{N_q \Delta\omega}$$

Damit im Mittel mehr als ein Zustand pro Frequenzintervall liegen, muß gelten  $N_\omega \ll N_q$ .

- a)** Bestimmen Sie auf diese Weise noch einmal numerisch die Zustandsdichte der eindimensionalen harmonischen linearen Kette, also für die Dispersionsrelation

$$\omega(q) = \omega_m \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad \text{mit} \quad \omega_m = 2\sqrt{\frac{K}{M}}$$

und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem exakten analytischen Ergebnis (3.106).

- b)** Bestimmen Sie die Zustandsdichte für das 2-dimensionale Phononensystem aus Übung 3.1, also für die Phononendispersion

$$\omega(\mathbf{q}) = 2\sqrt{\frac{\alpha}{M}} \sqrt{\sin^2\left(\frac{q_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{q_y a}{2}\right)}$$

Beachte: Aus Symmetriegründen reicht es, die  $\mathbf{q}$ -Werte nur aus einem Simplex (Dreieck) eines Quadranten der Brillouinzone zu wählen.

**Aufgabe 3.7 Phononen-Spektrum und -Zustandsdichte für fcc-Gitter**

Betrachten Sie ein dreidimensionales einatomiges fcc-Gitter mit harmonischer Nächste-Nachbarn-Kopplung (Atome der Masse  $M$ , gekoppelt über „Feder“ der Federkonstanten  $k$ ).

- a)** Zeigen Sie, daß die  $q$ -abhängige dynamische Matrix gegeben ist durch

$$D_{ii}(\mathbf{q}) = \frac{2k}{M} \left[ 2 - \cos\left(q_i \frac{a}{2}\right) \sum_{j \neq i} \cos\left(q_j \frac{a}{2}\right) \right]$$

$$D_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{2k}{M} \sin\left(q_i \frac{a}{2}\right) \sin\left(q_j \frac{a}{2}\right)$$

( $i, j \in \{1, 2, 3\} = \{x, y, z\}$ ), wobei  $a$  die Gitterkonstante der konventionellen Einheitszelle sein soll. Gehen Sie analog vor wie in Abschn. 3.6.1 bei der Ableitung von (3.88).

- b)** Diagonalisieren Sie die dynamische Matrix numerisch und plotten Sie die resultierenden Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  als Funktion von  $q$ , indem Sie  $\mathbf{q}$  längs ausgewählter Richtungen im  $\mathbf{q}$ -Raum variieren. Stellen Sie  $\omega(\mathbf{q})$  insbesondere dar für Variation längs der  $(1, 0, 0)$ -Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt  $(0, 0, 0)$  zum X-Punkt  $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ , also für  $\mathbf{q} = (q, 0, 0) q \in [0, \frac{2\pi}{a}]$ , für Variation längs der  $(1, 1, 0)$ -Richtung, also für  $\mathbf{q} = (q, q, 0) q \in [0, \frac{2\pi}{a}]$ , und längs der  $(1, 1, 1)$ -Richtung vom  $\Gamma$ -Punkt zum L-Punkt, also für  $\mathbf{q} = (q, q, q) q \in [0, \frac{\pi}{a}]$ .

Identifizieren Sie kritische Punkte und kritische Frequenzen  $\omega_c$ , an denen (van-Hove-)Singularitäten der Zustandsdichte zu erwarten sind.

- c)** Bestimmen Sie mittels der Methode aus Aufgabe 3.6 die Zustandsdichte der (akustischen) Phononen im fcc-Gitter.

Hinweis: Wie in Aufgabe 3.6.b reicht es wieder,  $\mathbf{q}$  nur innerhalb eines Simplexes im ersten Oktanten des  $\mathbf{q}$ -Raums zu variieren.

### Aufgabe 3.8 van-Hove-Singularitäten in 2 Dimensionen

Bestimmen Sie die Art der Singularitäten, die in der (Phononen-)Zustandsdichte eines 2-dimensionalen Systems in der Umgebung von kritischen Frequenzen  $\omega_c$  auftreten. Eine kritische Frequenz liegt dann vor, wenn es  $\mathbf{q}$ -Werte mit  $\omega_c = \omega(\mathbf{q})$  und  $\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q}) = 0$  gibt.

Hinweis: Gehen Sie analog vor wie bei der Diskussion der 3-dimensionalen van-Hove-Singularitäten in (3.114)–(3.118). Diskutieren Sie gesondert Extrema (Maxima) und Sattelpunkte der Dispersionsrelation.

### Aufgabe 3.9 Kontinuumslices der linearen harmonischen Kette

Betrachten Sie noch einmal das Modell der einatomigen, linearen harmonischen Kette (Massen  $M$ , Federkonstanten  $k$ , Gitterkonstante  $a$ ) und vollziehen Sie an den Bewegungsgleichungen für dieses Modell explizit den Kontinuumslices (vgl. Abschnitt 3.7.1). Welche Näherungen werden gemacht und wann sind diese gültig? Lösen Sie die resultierende partielle Differentialglei-

chung mit einem geeigneten Exponentialansatz. Welche Dispersionsrelation ergibt sich und wie vergleicht sich diese mit der exakten für die lineare Kette?

### Aufgabe 3.10 Mittleres Auslenkungsquadrat

Gegeben sei ein d-dimensionaler Kristall ( $N$  Gitterplätze) mit einem Atom (der Masse  $M$ ) pro Elementarzelle;  $\mathbf{R}_n$  sei der Gittervektor und  $\mathbf{u}_n$  die Auslenkung des Atoms der  $n$ -ten Elementarzelle. In harmonischer Näherung lässt sich der Phononen-Hamilton-Operator bekanntlich schreiben als

$$H = \sum_{\mathbf{q}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( b_{\mathbf{q}, j}^\dagger b_{\mathbf{q}, j} + \frac{1}{2} \right)$$

- a) Zeigen Sie, daß für die  $j$ -te Komponente des Auslenkungsvektors gilt:

$$u_{n,j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{q})}} \left( b_{\mathbf{q}, j} + b_{-\mathbf{q}, j}^\dagger \right)$$

(wobei das kartesische Koordinatensystem zugrunde gelegt wurde, bzg. dem die dynamische Matrix diagonal ist).

- b) Berechnen Sie die mittlere thermische Auslenkung  $\langle \mathbf{u}_n \rangle$ .  
c) Zeigen Sie, daß für das mittlere Auslenkungsquadrat gilt:

$$\langle \mathbf{u}_n^2 \rangle = \frac{1}{2M} \int d\omega n(\omega) \frac{1}{\omega} \coth(\beta \hbar \omega)$$

wobei  $n(\omega)$  die Phononen-Zustandsdichte bezeichnet.

- d) Begründen Sie, daß  $\langle \mathbf{u}_n^2 \rangle$  für  $d = 1, 2$  divergiert, für  $d = 3$  aber nicht. Welche Konsequenzen hat dies?  
e) Zeigen Sie, daß für hohe Temperaturen gilt:

$$\langle \mathbf{u}_n^2 \rangle = k_B T \frac{1}{\hbar M} \int d\omega n(\omega) \frac{1}{\omega^2}$$

- f) Berechnen Sie  $\langle \mathbf{u}_n^2 \rangle$  im Debye-Modell.  
g) Der Kristall schmilzt, wenn die mittlere Auslenkung einen bestimmten Bruchteil der Gitterkonstanten erreicht (Lindemannsches Schmelzkriterium), wenn also

$$\langle \mathbf{u}_n^2 \rangle = x_s^2 a^2$$

gilt. Leiten Sie daraus und aus e), f) eine Formel für die Schmelztemperatur her.

**Aufgabe 3.11 Anharmonische Korrekturen**

Um den Einfluß von anharmonischen Korrekturen zu untersuchen, betrachten wir nur einen einzelnen Oszillator unter dem Einfluß einer anharmonischen Störung:

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{k}{2}x^2 - \alpha x^3$$

$(\alpha > 0)$

- a) Berechnen Sie den quantenmechanischen Erwartungswert

$$\langle x \rangle_n$$

im Zustand  $|n\rangle$  in erster nichtverschwindender Ordnung Störungsrechnung in  $\alpha$ .

Hinweis: Wenden Sie die quantenmechanische Störungsrechnung für den Zustand  $|n\rangle$  an!

Für welche  $n$  ist diese Störungsrechnung sinnvoll? (Skizzieren Sie dazu den Potentialverlauf!)

- b) Berechnen Sie anschließend den thermodynamischen Erwartungswert  $\langle x \rangle$  in niedrigster Ordnung in  $\alpha$ . Wie kann man  $\langle x \rangle$  interpretieren und welche Temperaturabhängigkeit erhalten Sie für diese Größe?

# Kapitel 4

## Nicht wechselwirkende Elektronen im Festkörper

In diesem Kapitel werden wir eine Reihe von vereinfachenden und eigentlich nicht realistischen Modellannahmen machen, die aber sehr nützlich sind, um die Grundlagen der elektronischen Struktur von Festkörpern zu verstehen. In späteren Kapiteln werden wir dann sehen, wie man zumindest einige dieser Annahmen rechtferingen kann. Zunächst soll das Gitter als starr betrachtet werden, d. h. die Gitterbausteine (die Ionen) sind an festen Positionen  $\mathbf{R}_n$ . Diese Annahme ist auch im Sinn der Born-Oppenheimer-Näherung zur Entkopplung von Gitter- und Elektronen-Freiheitsgraden vernünftig. Zusätzlich wollen wir annehmen, daß die Positionen der Atomkerne die Gittervektoren eines Bravais-Gitters sind. Dies ist streng genommen nur für sehr tiefe Temperaturen gültig; wir werden trotzdem später die Thermodynamik für Elektronen in einem streng periodischen Potential berechnen, also den Einfluß endlicher Temperatur in Betracht ziehen, obwohl wir wissen, daß es bei jeder endlichen Temperatur auch Auslenkungen der Ionen aus den Gleichgewichtslagen gibt. Die gröbste Vernachlässigung dieses Kapitels ist aber die, jegliche Wechselwirkung der Elektronen untereinander wegzulassen. Da die Coulomb-Abstoßung der Elektronen groß ist (Größenordnung einige eV), gibt es dafür zunächst keinen naheliegenden Grund. In einem späteren Kapitel werden wir aber die Elektron-Elektron-Wechselwirkung explizit betrachten und dabei sehen, daß man vielfach ein wechselwirkendes Elektronensystem auf ein nichtwechselwirkendes System mit effektiven Parametern abbilden kann; die Wechselwirkung steckt dann nur noch in den Parametern, die in der Regel selbstkonsistent zu bestimmen sind. Wenn wir also zulassen, daß das Einteilchen-Potential, das wir in diesem Kapitel betrachten werden, nicht unbedingt das Potential ist, das von den nackten Atomkernen oder Ionen erzeugt wird, sondern ein effektives Potential ist, in dessen Parameter auch noch Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit einfließen, dann wird verständlich, daß die vorgestellte Behandlung und die einzuführenden Begriffe trotz der zunächst unrealistisch erscheinenden Grundannahme relevant und nützlich wird.

Wir betrachten also im ganzen Kapitel 4 den Hamilton-Operator:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{n=1}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $N_e$  die Zahl der Elektronen,  $N$  die Zahl der Gitterpunkte (Einheitszellen),  $m$  Elektronenmasse,  $\mathbf{p}_i$  der Impuls des  $i$ -ten Elektrons,  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  ist das Potential, das ein einzelnes Elektron durch die  $n$ -te Einheitszelle erfährt. Auch bei Vorliegen einer Basis, also mehr als einem Atom pro Einheitszelle, ist das Potential so darstellbar wegen

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_{\mu} \tilde{v}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{\mu}) \quad (4.2)$$

Einen Hamilton-Operator der Art (4.1) nennt man Einteilchen-Hamiltonoperator, auch wenn er viele Elektronen beschreiben soll. Bei mehreren Elektronen setzt er sich nämlich einfach additiv aus Einteilchen-Anteilen zusammen, weswegen die exakten Eigenfunktionen sich als (antisymmetrisiertes) Produkt der Einteilchen-Eigenfunktionen darstellen lassen. Es reicht daher tatsächlich, ein Einteilchen-Problem zu lösen, um auch die Eigenwerte und Eigenzustände des Gesamt-Systems aus  $N_e$  Elektronen zu kennen. Der Vielteilchencharakter geht dabei ausschließlich über die Antisymmetrisierung ein, die notwendig ist, um das Pauli-Prinzip und damit die Fermi-Statistik zu erfüllen. Ein echter Vielteilchen-Hamilton-Operator enthält dagegen Wechselwirkungsterme  $\tilde{v}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  und ist daher nicht mehr als Summe von Einteilchenanteilen darstellbar; die exakte Vielteilchen-Eigenfunktion ist dann auch nicht mehr als Slater-Determinante (also als Produkt von Einteilchen-Eigenfunktionen) darstellbar.

In diesem Kapitel ist daher letztlich nur das Problem eines einzigen Elektrons im periodischen Potential zu behandeln.

## 4.1 Elektron im periodischen Potential, Bloch-Theorem

Wir betrachten zunächst nur ein einzelnes Elektron im periodischen Potential, also die zeitunabhängige Schrödinger<sup>1</sup>-Gleichung:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

wobei  $V(\mathbf{r})$  translationsinvariant ist bezüglich Gittervektoren, also

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.4)$$

erfüllt für jeden Gittervektor  $\mathbf{R}$ . Diese Translationsinvarianz und damit besondere Symmetrie des Systems ist mit speziellen Erhaltungsgrößen verknüpft, die mit dem

---

<sup>1</sup> E. Schrödinger, \*1887 in Wien, †1961 ebd., Prof. in Stuttgart, Breslau, Zürich, Berlin, Oxford und Graz, 1938 emigriert und in Dublin tätig, 1956 nach Wien zurückgekehrt, entwickelte 1926 die Wellenmechanik und Schrödinger-Gleichung, 1927 Nachweis der Äquivalenz zu Heisenbergs Matrizenmechanik, lehnte Kopenhagener (statistische) Deutung der Quantenmechanik ab, spätere Arbeiten u. a. zur Gravitationstheorie, einheitlichen Feldtheorie und zu naturphilosophischen Fragen, Nobelpreis 1933 (gemeinsam mit P.A.M. Dirac)

Hamilton-Operator vertauschen, und zwar sind dies hier die Translationsoperatoren  $T_{\mathbf{R}}$  um Gittervektoren. Der Translationsoperator ist definiert durch

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.5)$$

für jede beliebige Funktion  $f(\mathbf{r})$ . Jedes  $T_{\mathbf{R}}$  vertauscht mit dem Hamilton-Operator:

$$[T_{\mathbf{R}}, H] = 0 \quad (4.6)$$

Es gilt nämlich:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}Hf(\mathbf{r}) &= T_{\mathbf{R}}\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r} + \mathbf{R})\right)f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \\ &= \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = HT_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Die Translationsoperatoren vertauschen auch untereinander:

$$[T_{\mathbf{R}}, T_{\mathbf{R}'}] = 0, \quad T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad (4.7)$$

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

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

wobei  $\psi(\mathbf{r})$  die gemeinsamen Eigenfunktionen bezeichnet und  $c(\mathbf{R})$  die Eigenwerte von  $T_{\mathbf{R}}$ . Diese erfüllen die folgenden Relationen:

$$c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}'), \quad c(\mathbf{R})c(-\mathbf{R}) = 1, \quad c(\mathbf{R})^2 = c(2\mathbf{R}) \quad (4.9)$$

Außerdem folgt aus der Normierung:

$$1 = \int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 = \int d^3r |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = \int d^3r |c(\mathbf{R})|^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 = |c(\mathbf{R})|^2$$

woraus insgesamt folgt:

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (4.10)$$

Die Eigenfunktionen des gitterperiodischen Hamiltonoperators erfüllen also

$$\boxed{\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})} \quad (4.11)$$

Die Eigenfunktionen sind also nicht unbedingt gitterperiodisch, sondern sie können sich von Einheitszelle zu Einheitszelle durch einen Phasenfaktor unterscheiden. Die Elektronendichte wird dann allerdings wieder gitterperiodisch wegen

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \quad (4.12)$$

Um die Endlichkeit des Systems zu berücksichtigen, was insbesondere auch nötig ist, um die Eigenfunktionen normieren zu können, und trotzdem die volle Translationssymmetrie vorliegen zu haben, die ja zur Klassifizierung der Eigenfunktionen sehr wichtig ist, verwenden wir wieder periodische Randbedingungen. Die Eigenfunktionen erfüllen dann die Randbedingungen

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha) \quad (4.13)$$

wobei die  $\mathbf{a}_\alpha, \alpha = 1, \dots, d$  die primitive Einheitszelle aufspannen und  $N_\alpha$  die Systemlänge in  $\alpha$ -Richtung ist, d. h. die Gesamtzahl der Einheitszellen ist  $N = N_1 \cdot \dots \cdot N_d$ . Die  $\mathbf{k}$ -Werte, die auch wieder auf die erste Brillouinzone beschränkt werden können, sind dann quantisiert und nehmen (wie bei den Phononen)  $N$  diskrete Werte an, d. h.

$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^d \frac{n_\alpha}{N_\alpha} \mathbf{b}_\alpha \text{ mit } n_\alpha \in \left\{ -\frac{N_\alpha}{2}, \dots, +\frac{N_\alpha}{2} \right\} \quad (4.14)$$

Der Translationsoperator ist auch explizit gegeben durch

$$T_{\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{Rp}/\hbar} \quad (4.15)$$

Es folgt nämlich durch Taylorentwickelung

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{R}\nabla)^n f(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{Rp} \right)^n f(\mathbf{r}) \\ &= \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{Rp} \right) f(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Zu einer gemeinsamen Eigenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  von Hamiltonoperator und Translationsoperator mit  $e^{i\mathbf{kR}}$  Eigenwert von  $T_{\mathbf{R}}$  definieren wir eine Funktion

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{kr}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

Diese Funktionen  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sind dann gitterperiodisch, erfüllen also:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \text{ für jeden Gitter-Vektor } \mathbf{R} \quad (4.18)$$

Es gilt nämlich:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{kr} + i\mathbf{kR}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{kr}} e^{-i\mathbf{kR}} e^{i\mathbf{kR}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Also lassen sich die normierten Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischem Potential darstellen als

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

(4.19)

mit gitterperiodischem Bloch-Faktor  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Dies ist das

### Bloch-Theorem<sup>2</sup>

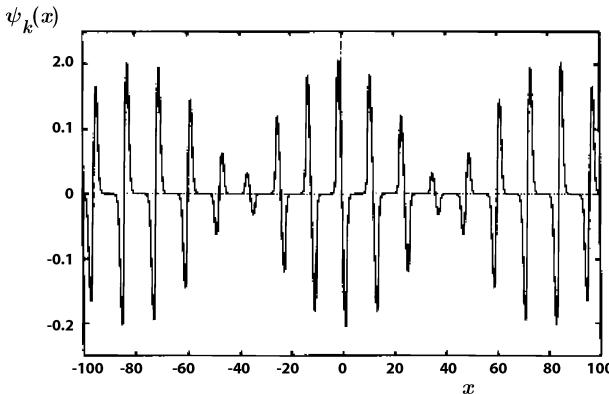
Die Einteilchen-Eigenfunktionen eines gitterperiodischen Hamilton-Operators sind gegeben durch das Produkt einer ebenen Welle mit dem gitterperiodischen Bloch-Faktor. Man kann demnach über den ganzen Kristall ausgedehnte Eigenzustände benutzen, die sich als ebene Welle mit Wellenzahl  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone darstellen lassen, welche mit einer gitterperiodischen Funktion, eben dem Blochfaktor, moduliert werden.

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

$$\begin{aligned} H\sqrt{V}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)e^{i\mathbf{kr}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon e^{i\mathbf{kr}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}e^{i\mathbf{kr}}\left(-k^2 + 2i\mathbf{k}\nabla + \nabla^2\right)u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})e^{i\mathbf{kr}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Somit hat man für jedes  $\mathbf{k}$  aus der 1. Brillouin-Zone eine partielle Differentialgleichung für  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  zu lösen:

$$h(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\right)^2 + V(\mathbf{r})\right]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.20)$$



**Abb. 4.1** Bloch-Zustand für ein eindimensionales periodisches Potential mit Gitterkonstante  $a = 12$  für  $k = 0.15\frac{\pi}{a}$

<sup>2</sup> F. Bloch, \*1905 in Zürich, †1983 in Zürich, promovierte 1928 in Leipzig bei Heisenberg über die Quantentheorie von Elektronen im periodischen Potential, 1930 Arbeit zum Ferromagnetismus und Domänen-(„Bloch“-)Wänden, 1933 emigriert und ab 1934 an der Stanford University in Kalifornien, Arbeiten über magnetisches Moment des Neutrons und Entwicklung der Kernspin-Resonanz, dafür Nobelpreis 1952

Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  geht hier als Parameter ein. Weil  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periodisch bezüglich Gittertranslationen ist, handelt es sich um eine Randwertaufgabe auf der einzelnen Einheitszelle, also auf einem endlichen, mikroskopischen Gebiet. Als Lösungen sind daher für jedes feste  $\mathbf{k}$  diskrete Eigenwerte  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  und zugehörige Eigenfunktionen  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  zu erwarten. Diese können auf der Einheitszelle orthonormiert werden, so daß gilt:

$$\frac{1}{V_{pEZ}} \int_{V_{pEZ}} d^3 r u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} \quad (4.21)$$

Damit erfüllen die Blochfunktionen  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} & \int_V d^3 r \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} \int_{V_{pEZ}(\mathbf{R})} d^3 r e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\mathbf{r})} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}+\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{R}+\mathbf{r})} u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{R}+\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{R}} \frac{1}{V_{pEZ}} \int_{V_{pEZ}} d^3 r u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Eigenfunktionen  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  und Energie-Eigenwerte  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  für das Problem eines Elektrons im periodischen Potential sind also durch zwei Quantenzahlen zu klassifizieren, nämlich den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone und den Index  $n$ , der die diskreten Eigenwerte des Randwertproblems für die Blochfaktoren  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  numeriert. Dies ist analog zum Index  $j$  beim Phononenproblem, der die verschiedenen Zweige des Phononenspektrums abzählte. Hier heißtt der Index  $n$  Band-Index. Im Unterschied zu den Phononen, wo es nur eine endliche Zahl von Zweigen gibt, gibt es unendlich viele Bänder; denn der effektive Hamiltonoperator  $h(\mathbf{k})$  ist selbstadjungiert und seine Eigenfunktionen  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  bilden eine Basis auf dem Raum der über der Elementarzelle  $V_{pEZ}$  quadratintegrablen Funktionen. Daher muß auch die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = V_{pEZ} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.23)$$

erfüllt sein. Die  $\mathbf{k}$ -Vektoren in der ersten Brillouinzone sind für ein endliches System mit periodischen (oder auch mit realistischen) Randbedingungen streng genommen ebenfalls diskret; da es sich beim Kristall aber um ein makroskopisches Volumen handelt, liegen die erlaubten  $\mathbf{k}$ -Werte dicht in der Brillouin-Zone und werden vielfach auch als kontinuierliche Variable betrachtet. Als Funktion von  $\mathbf{k}$  sind die Dispersionsrelationen  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  stetige Funktionen. An speziellen Punkten oder auch längs Linien oder Flächen in der Brillouinzone, insbesondere auch am Rand derselben, kann es zu Bandentartungen kommen, d. h. daß für diese speziellen  $\mathbf{k}$  und  $n \neq n'$  gilt  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})$ .

Das Bloch-Theorem ist so fundamental wichtig für die gesamte Festkörperphysik, daß hier noch ein zweiter Beweis dafür vorgeführt werden soll, der ohne den Translationsoperator auskommt. Da das Potential streng periodisch ist, können wir

es in einer Fourier-Reihe entwickeln, wobei die Fourier-Koeffizienten durch die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  bestimmt sind, wie wir in Abschnitt 1.3 schon gelernt haben:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \quad (4.24)$$

mit

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{pEZ}} \int_{pEZ} d^3 r V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Gr}} \quad (4.25)$$

Die gesuchte Wellenfunktion setzen wir ebenfalls als Fourier-Reihe an:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \quad (4.26)$$

Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  ist dabei nicht als periodisch bezüglich Gittertranslationen vorauszusetzen, sondern sie muß die Randbedingungen erfüllen, hier also speziell periodische Randbedingungen. Daher gilt

$$\mathbf{q} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} \mathbf{b}_{\alpha} \text{ mit } n_{\alpha} \text{ ganze Zahl} \quad (4.27)$$

wobei die  $\mathbf{b}_{\alpha}, \alpha = 1, \dots, 3$  das reziproke Gitter (und damit den  $\mathbf{k}$ -Raum) aufspannen und  $N_{\alpha}$  die Systemlänge in  $\alpha$ -Richtung ist. Die  $\mathbf{q}$  sind hier zunächst noch nicht auf die erste Brillouinzone beschränkt; jede Funktion, die periodische Randbedingungen erfüllt, lässt sich so darstellen, auch wenn sie nichts mit den Eigenfunktionen für ein periodisches Potential zu tun hat. Setzen wir nun die Fourier-Entwicklung für das (periodische) Potential und für die Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \right) \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{Gr}} \right) c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} + \sum_{\mathbf{qG}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\mathbf{r}} c_{\mathbf{q}} = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \right) e^{i\mathbf{qr}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \end{aligned}$$

Also gilt:

$$\sum_{\mathbf{q}} \left[ \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \right] e^{i\mathbf{qr}} = 0 \quad (4.28)$$

Da die Funktionen  $e^{i\mathbf{qr}}$  ein Orthonormalsystem bilden, folgt:

$$\left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} = 0 \quad (4.29)$$

Wie erwähnt, kann  $\mathbf{q}$  hierbei noch alle mit periodischen Randbedingungen verträglichen Werte annehmen und ist noch nicht auf die erste Brillouin-Zone beschränkt. Zu jedem  $\mathbf{q}$  existiert aber ein eindeutiges  $\mathbf{k} \in 1. B. Z.$  und ein eindeutiges  $\tilde{\mathbf{G}}$  reziproker Gitter-Vektor, so daß  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \tilde{\mathbf{G}}$ . Damit ergibt sich:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \tilde{\mathbf{G}})^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}-\tilde{\mathbf{G}}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (4.30)$$

Dies stellt für jedes  $\mathbf{k} \in 1. B. Z.$  ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten  $c_{\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}}$  dar. Verknüpft werden dabei offenbar nur Koeffizienten, die sich durch reziproke Gittervektoren unterscheiden. Für jedes  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone hat man also ein eigenes Gleichungssystem, das von denen zu anderen  $\mathbf{k}'$  entkoppelt ist. Man kann die möglichen Lösungen daher nach  $\mathbf{k}$  klassifizieren und erhält so:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (4.31)$$

Also lassen sich die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung darstellen als:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

mit  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone und

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.33)$$

(wegen  $e^{-i\mathbf{GR}} = 1$ ). Diese Aussage entspricht gerade wieder dem Bloch-Theorem.

## 4.2 Näherung fast freier Elektronen

In diesem Abschnitt wird vom Modell freier Elektronen ausgegangen und das periodische Potential als Störung betrachtet, die in quantenmechanischer, zeitunabhängiger Störungsrechnung behandelt werden soll. Wir gehen aus von der Fourier-transformierten Schrödinger-Gleichung (4.30):

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (4.34)$$

mit  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone und  $\mathbf{G}, \mathbf{G}_0$  reziproken Gittervektoren. In 0. Ordnung im Potential kann man dieses ganz vernachlässigen ( $V \approx 0$ ) und erhält sofort

$$\varepsilon_{\mathbf{G}_0}^{(0)}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 \quad (4.35)$$

Hierbei ist die Gitterstruktur schon berücksichtigt, weil ja ein reziprokes Gitter und eine Brillouinzone eingeführt worden ist. Die Potentialstärke ist aber noch vernachlässigt, und streng genommen macht sich das Gitter erst durch ein periodisches Potential bemerkbar. Für wirklich freie (nicht-relativistische) Elektronen hat man wie immer die Dispersion

$$\varepsilon^{(0)}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (4.36)$$

und als Eigenfunktionen ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{Vol}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (4.37)$$

wobei  $Vol$  das Volumen des Systems (Kristalls) ist und  $\mathbf{q}$  alle mit periodischen Randbedingungen kompatiblen Wellenvektoren durchläuft (also nicht auf die erste Brillouinzone beschränkt). Jedes  $\mathbf{q}$  lässt sich aber eindeutig darstellen als Summe eines  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone und eines reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}_0$ , wenn man irgendeine Gitterstruktur zugrundelegt:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}_0 \quad \varepsilon_{\mathbf{G}_0}^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 \quad \psi_{\mathbf{G}_0}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{Vol}} e^{-i\mathbf{G}_0\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (4.38)$$

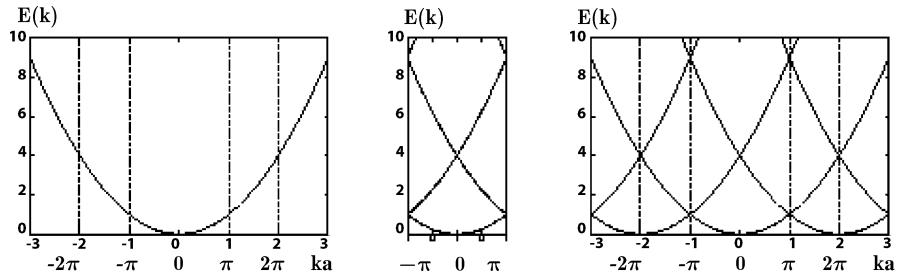
Eigenenergien und -funktionen sind dann durch zwei Quantenzahlen charakterisiert, nämlich den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone und den reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}_0$ . Die Eigenfunktionen lassen sich darstellen als Produkt der ebenen Welle  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  und der Funktion  $e^{-i\mathbf{G}_0\mathbf{r}}$ ; letzteres ist eine gitterperiodische Funktion und entspricht dem Bloch-Faktor im Fall freier Elektronen. Wir haben also für das Trialbeispiel eines Gitters mit verschwindend kleinem (periodischem) Potential das Bloch-Theorem noch einmal bestätigt; die reziproken Gittervektoren übernehmen hier die Rolle der Band-Indizes  $n$ .

Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom reduzierten Zonenschema und vom ausgedehnten Zonenschema. Dies ist in Abbildung 4.2 für ein eindimensionales System veranschaulicht. Die Bandstruktur wirklich freier Elektronen ist eine Parabel; durch Verschieben um reziproke Gittervektoren in die erste Brillouinzone kommt man zum reduzierten Zonenschema; hier gibt es zu jedem  $k$  aus der 1. Zone mehrere (unendlich viele) erlaubte Energieniveaus, die sich im reziproken Gittervektor ( $\mathbf{k}$ , um den sie gegenüber der freien Parabel verschoben sind,) unterscheiden. Setzt man diese Bandstruktur innerhalb der ersten Brillouinzone nun in die anderen höheren Brillouinzenen periodisch fort, kommt man zum ausgedehnten Zonenschema.

---

Wenn ein endliches periodisches Potential angeschaltet wird, kann zunächst der Potentialnullpunkt so gewählt werden, daß die 0. Fourier-Komponente, d. h. der Potentialmittelwert verschwindet:

$$V_0 = \frac{1}{V_{pEZ}} \int_{pEZ} d^3 r V(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.39)$$



**Abb. 4.2** Dispersion freier Elektronen und ihre Darstellung im reduzierten und ausgedehnten Zonenschema für ein eindimensionales System

Dann folgt aus der Fouriertransformierten Schrödinger-Gleichung:

$$\left( \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} = - \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \quad (4.40)$$

Hierbei ist  $\varepsilon$  die gesuchte neue Eigenenergie im Band  $\mathbf{G}_0$  bei Anwesenheit des Potentials, und nach obigen Überlegungen sollte sie sich nicht allzu sehr von  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)}$  unterscheiden. Wenn das Potential schwach ist, sind nur kleine Abweichungen vom Verhalten freier Elektronen zu erwarten. Daher wird die Klassifikation der Bänder nach reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  zunächst weiterhin möglich und sinnvoll sein. Betrachten wir nun das Band zu  $\mathbf{G}_0$ , dann kann man annehmen, daß die Fourier-Koeffizienten  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  für  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0$  klein sind, da sie ja für  $V \rightarrow 0$  verschwinden. Schreiben wir die entsprechende Gleichung des linearen Gleichungssystems für die Koeffizienten  $\mathbf{G}$  aber für die Eigenenergie im Band  $\mathbf{G}_0$  noch einmal hin:

$$\left( \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = - \sum_{\tilde{\mathbf{G}} \neq \mathbf{G}} V_{\tilde{\mathbf{G}}-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}} = -V_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} - \sum_{\tilde{\mathbf{G}} \neq \mathbf{G}_0, \mathbf{G}} V_{\tilde{\mathbf{G}}-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\tilde{\mathbf{G}}} \quad (4.41)$$

Hier können wir nun den letzten Term vernachlässigen, da alle Summanden mindestens von Ordnung  $V^2$  sind, während der erste Summand auf der rechten Seite höchstens linear in  $V$  ist, da  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}$  von Ordnung  $O(1)$  ist. Damit folgt:

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{V_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} \quad (4.42)$$

Setzt man dies in (4.40) ein, folgt:

$$\left( \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} = \sum_{\mathbf{G}} \frac{V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0} V_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0} \quad (4.43)$$

und damit:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0} \frac{|V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} \quad (4.44)$$

Dies entspricht der quantenmechanischen Brillouin-Wigner-Störungsreihe bis zur zweiten Ordnung in der Störung  $V$ ; beachte, daß die zu bestimmende Eigenenergie  $\varepsilon$  auf der rechten Seite noch selbst im Nenner auftritt. Wenn keine Entartung vorliegt und der Störterm wirklich immer klein ist, kann auf der rechten Seite die gesuchte Energie  $\varepsilon$  durch ihre 0. Näherung  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)}$  ersetzt werden; man ist dann auf jeden Fall exakt bis zur Ordnung  $V^2$  im periodischen Potential als Störung. Dann erhält man:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0} \frac{|V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} \quad (4.45)$$

Dies entspricht gerade der Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe bis zur 2. Ordnung. Im Bereich der Brillouinzone, in dem keine Bandentartungen der ungestörten freien Elektronen-Energien auftreten, sind die in Störungsrechnung 2. Ordnung im periodischen Potential berechneten Eigenenergien also um Terme der Größenordnung  $\frac{V^2}{\Delta\varepsilon}$  modifiziert gegenüber den Energien für freie Elektronen, wobei  $\Delta\varepsilon$  der Energieabstand benachbarter Bänder ist. In der Regel gilt daher  $|\Delta\varepsilon| = |\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}| \gg |V|$ , und dann ist die Näherung für die Eigenenergien auch gut. Es gibt jedoch spezielle  $\mathbf{k}$ -Punkte in der Brillouinzone, bei denen Entartung vorliegt, d.h. bei denen die zu verschiedenen reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}_0 \neq \mathbf{G}_1$  gehörigen ungestörten (freie Elektronen-) Eigenwerte entartet sind, also  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)}$  erfüllen. In der Umgebung dieser  $\mathbf{k}$ -Punkte ist die Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung nicht mehr möglich wegen des divergierenden Nenners, ein Problem, daß einem in der Praxis häufig bei (zu naiver Anwendung von) Störungsrechnung begegnen kann. In der Regel liegt die Entartung aber nur für zwei reziproke Gittervektoren vor, dann darf man für  $\mathbf{k}$  in der Umgebung dieses Entartungspunktes in dem entsprechenden Summanden von (4.44) die gesuchte Eigenenergie im Nenner noch nicht durch die 0. Ordnung ersetzen, da man dann durch 0 dividieren würde, was schlecht ist; für alle übrigen  $\mathbf{G}$  ist die vorherige Ersetzung dagegen erlaubt. Deshalb erhält man:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} + \frac{|V_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_0}|^2}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)}} + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0, \mathbf{G}_1} \frac{|V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}} \quad (4.46)$$

Vernachlässigt man den letzten Term, der wie zuvor bei den  $\mathbf{k}$ -Werten, die nicht in der Nähe von Entartungspunkten sind, als klein angesehen werden darf, erhält man eine quadratische Gleichung für die gesuchten Eigenwerte mit der Lösung:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} \pm \sqrt{\left( \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)} \right)^2 + 4|V_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}_1}|^2} \right] \quad (4.47)$$

Genau am Entartungspunkt  $\mathbf{k}$ , wo  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^{(0)}$  gilt, erhalten wir jetzt zwei neue Eigenenergien

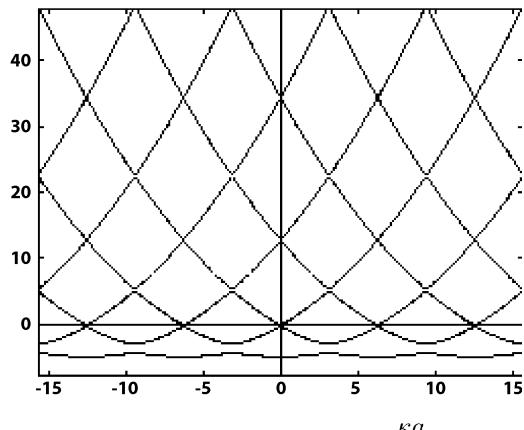
$$\varepsilon^\pm(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_0}^{(0)} \pm |V_{\mathbf{G}_0-\mathbf{G}_1}| \quad (4.48)$$

Die Entartung wird durch die Anwesenheit des periodischen Potentials also aufgehoben. Die für Bänder freier Elektronen bei  $\mathbf{k}$  zusammenfallenden Eigenenergien werden aufgespalten und sind durch eine Energie-Lücke  $2|V_{\mathbf{G}_0 - \mathbf{G}_1}|$  voneinander getrennt. Man versteht so das Zustandekommen von Energie-Bändern, d. h. Energienintervallen, in denen Eigenenergien liegen, und von Energielücken, d. h. Intervallen, in denen keine erlaubten Energiewerte für den Kristall vorkommen. Die Aufspaltung und damit die Größe der Energiefülle ist direkt durch die Stärke des Potentials bestimmt.

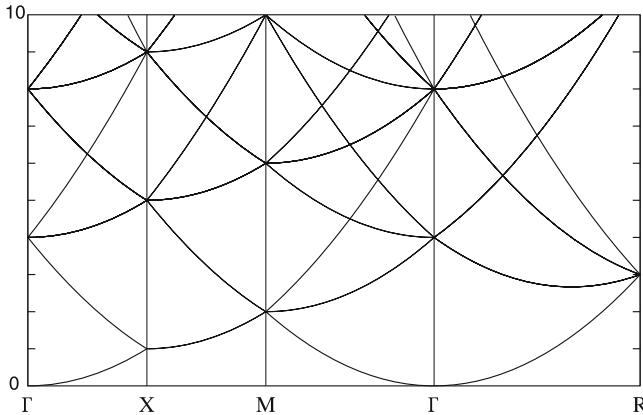
Als einfaches dreidimensionales Beispiel für freie Elektronenbänder bei Anwesenheit einer Kristallstruktur mit zugehörigem reziproken Gitter sind in der folgenden Abbildung 4.4 die Bänder (in 0. Ordnung im Potential) für eine einfache kubische Struktur längs der üblichen Haupt-Symmetrierichtungen der Brillouinzone dargestellt. Hierbei wird der Bandindex durch reziproke Gittervektoren wie  $\mathbf{G} = (0, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1), \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0), \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1), \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1), \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)$  bestimmt. Längs der Hauptsymmetrierichtungen sind aber immer einige der zu den o. g. reziproken Gittervektoren gehörigen Bänder entartet, so daß in der Abbildung maximal 7 verschiedene Bänder zu unterscheiden sind. Die Energie ist in Einheiten von  $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$  gemessen, was bei  $a \sim 5 \text{ Å}$  von der Größenordnung  $10^{-1} \text{ eV}$  ist. Längs der (100)-Richtung ergibt sich qualitativ ungefähr das vom eindimensionalen Fall her bekannte Ergebnis. In den anderen Richtungen wird die Situation aber komplizierter. Insbesondere erlaubt diese Darstellung schon ein qualitatives Verständnis dafür, daß das Bandminimum des höher liegenden Bandes an einer anderen Stelle im  $\mathbf{k}$ -Raum liegt als das Bandmaximum des darunter liegenden Bandes.

Somit kann man das Auftreten von indirekten Bandlücken qualitativ schon im Modell quasi-freier Elektronen verstehen als Folge der Kristallstruktur und des Faltens der quadratischen Dispersionsrelation von freien Elektronen in die 1.

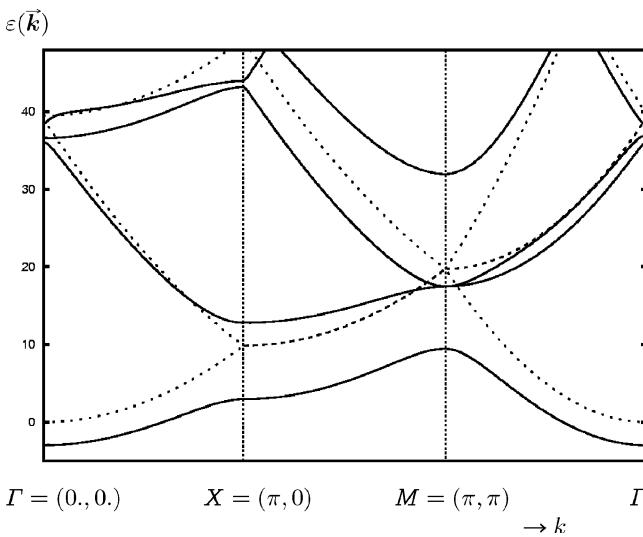
$$\varepsilon(k)$$



**Abb. 4.3** Bandstruktur fast freier Elektronen im eindimensionalen periodischen Potential im ausgedehnten Zonenschema



**Abb. 4.4** Bandstruktur freier Elektronen für ein einfach-kubisches Gitter längs ausgewählter Symmetrierichtungen in der 1. Brillouin-Zone



**Abb. 4.5** Bandstruktur freier (gestrichelt) und quasifreier (durchgezogene Linien) Elektronen auf einem 2-dimensionalen quadratischen Gitter

Brillouinzone. Dies wird auch noch einmal ersichtlich aus dem zweiten, in Abbildung 4.5 dargestellten Beispiel, wo für ein zweidimensionales quadratisches Gitter die freie Elektronenbandstruktur (gestrichelte Linien) und die resultierende Bandstruktur für quasifreie Elektronen (bei Berücksichtigung weniger Fourier-Komponenten eines periodischen Potentials) dargestellt ist wie üblich längs spezieller Richtungen in der 1. Brillouinzone. Auch hierbei existieren indirekte Bandlücken.

### 4.3 Effektiver Massentensor, Gruppengeschwindigkeit und kp-Störungsrechnung

In diesem Abschnitt sollen einige Aspekte der  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit in Bändern genauer studiert werden. Wir gehen dazu aus von der Schrödinger-Gleichung (4.20) für die Blochfaktoren. Diese kann man umschreiben in:

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[ \varepsilon_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.49)$$

wobei  $\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$  den Impulsoperator bezeichnet. Hierin soll nun der Term  $\sim \mathbf{kp}$  als Störung betrachtet werden; dann kann man für  $|\mathbf{k}| \ll |\mathbf{G}|$  die Energieniveaus und -zustände näherungsweise mittels quantenmechanischer Störungsrechnung bestimmen. In nullter Ordnung in  $\mathbf{k}$  hat man

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n0}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(0) u_{n0}(\mathbf{r}) \quad (4.50)$$

zu lösen. Dies entspricht wieder einer einfachen Schrödinger-Gleichung mit periodischen Randbedingungen bezüglich der Einheitszellen. In zweiter Ordnung quantenmechanischer Störungsrechnung erhält man nun:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_n(0) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0 | \mathbf{kp} | n'0 \rangle \langle n'0 | \mathbf{kp} | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)} \quad (4.51)$$

Bei der Herleitung von (4.51) wurde folgendes benutzt:

1. quantenmechanische Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung, d. h.:

Gegeben sei Hamilton-Operator  $H = H_0 + H_1$ ,  $|n^{(0)}\rangle$  bezeichne Eigenzustände von  $H_0$ , d. h.  $H_0|n^{(0)}\rangle = E_{n0}|n^{(0)}\rangle$ . Dann sind die Energie-Eigenwerte  $E_n$  des vollen  $H$  bis zur zweiten Ordnung in  $H_1$  näherungsweise gegeben durch:

$$E_n = E_{n0} + \langle n^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n^{(0)} | H_1 | n'^{(0)} \rangle \langle n'^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle}{E_{n0} - E_{n'0}}$$

Diese ist eine elementare und wichtige Relation aus der Quantenmechanik, die so nur anwendbar ist, wenn keine Entartung vorliegt. Sie wurde auch schon in (4.45) benutzt und für das spezielle Problem dort abgeleitet. Die Voraussetzung der Nicht-Entartung ist beim vorliegenden Problem vielfach erfüllt, da am  $\Gamma$ -Punkt ( $\mathbf{k} = 0$ ) die Bänder zu verschiedenem Bandindex in der Regel nicht entartet sind.

2. In (4.51) wurde die Ket-Schreibweise für die Blochfaktoren benutzt, also  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n\mathbf{k} \rangle$

3. Da das periodische Potential Inversionssymmetrie hat, d. h.  $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$  erfüllt, hat die Eigenfunktion zu  $\mathbf{k} = 0$  ebenfalls Inversionssymmetrie, daher verschwindet das Diagonalelement von  $\mathbf{kp}$ :

$$\langle 0n | \mathbf{kp} | 0n \rangle = 0$$

Daher tritt kein Glied linear in der Störung auf.

Gleichung (4.51) kann auch geschrieben werden als

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_n(0) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\alpha\alpha'} k_\alpha k_{\alpha'} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0 | p_\alpha | n'0 \rangle \langle n'0 | p_{\alpha'} | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)} \quad (4.52)$$

In der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes ist somit im allgemeinen in jedem Band für kleine  $k$  eine quadratische  $k$ -Abhängigkeit zu erwarten, wenn das Potential inversionssymmetrisch ist. In allen Bändern, auch den höher liegenden, hat man daher zumindest für kleine  $k$  das Verhalten wie bei freien Elektronen. Allerdings ist schon in Ordnung  $k^2$  im allgemeinen eine Anisotropie zu erwarten, außerdem kann die sogenannte effektive Masse drastisch verschieden sein von der freien Elektronenmasse.

Man definiert den **Tensor der effektiven Masse** im Band mit Bandindex  $n$  durch

$$\left( \frac{1}{m^*(n)} \right)_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0 | p_\alpha | n'0 \rangle \langle n'0 | p_{\alpha'} | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)} \quad (4.53)$$

wobei  $m$  die freie Elektronen-Masse ist. Dann gilt offenbar

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(0) + \sum_{\alpha\alpha'} \left( \frac{1}{2m^*(n)} \right)_{\alpha\alpha'} \hbar^2 k_\alpha k_{\alpha'} \quad (4.54)$$

Wenn  $m^*$  diagonal und isotrop ist, hat man also wieder genau die Dispersionsrelation freier Teilchen vorliegen, aber mit modifizierter effektiver Masse  $m^*$ . Die effektive Masse kann drastisch verschieden sein vom Wert freier Elektronen, sie kann kleiner oder viel größer sein als  $m$ , sie kann sogar negativ sein. Dies ist immer dann der Fall, wenn  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  eine negative Krümmung hat, also speziell bei Maxima der Dispersionsrelation. Dann röhrt der Haupt-Beitrag in der  $n'$ -Summe im Term zweiter Ordnung der Störungsreihe von Bändern  $n'$ , die bei  $\mathbf{k} = 0$  energetisch höher liegen, so daß die  $n'$ -Summe insgesamt negativ wird. Negative effektive Massen finden ihre natürliche physikalische Interpretation als Löcher (d. h. Elektronen-Fehlstellen) im fast gefüllten Energieband.

Auch für ein  $\mathbf{k}_0 \neq 0$  kann man eine  $\mathbf{kp}$ -Störungsrechnung durchführen und eine effektive Masse definieren. Allerdings sind dann stärkere Abweichungen vom freien Elektronenverhalten zu erwarten. Insbesondere gibt es kein Argument mehr, weshalb der in  $\mathbf{k}$  lineare Term in der Störungsrechnung verschwinden sollte. Berücksichtigt man, daß für den Differentialoperator  $h(\mathbf{k})$  im Randwertproblem (4.20) für die  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  gilt:

$$h(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) = h(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{k} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.55)$$

so findet man in Verallgemeinerung von (4.51)

$$\begin{aligned}\varepsilon_n(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) &= \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \langle \psi_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | \psi_{n\mathbf{k}_0} \rangle \\ &\quad + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{k} \mathbf{p} | \psi_{n'\mathbf{k}_0} \rangle \langle \psi_{n'\mathbf{k}_0} | \mathbf{k} \mathbf{p} | \psi_{n\mathbf{k}_0} \rangle}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}\end{aligned}\quad (4.56)$$

Hierbei wurde benutzt:

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | \psi_{n'\mathbf{k}_0} \rangle = \langle n\mathbf{k}_0 | e^{-i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} | n'\mathbf{k}_0 \rangle = \langle n\mathbf{k}_0 | (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}_0) | n'\mathbf{k}_0 \rangle \quad (4.57)$$

Es gilt also

$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{p} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (4.58)$$

Diese Relation ist die Verallgemeinerung des von freien Elektronen bekannten Gesetzes  $\langle \mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k} \rangle = \hbar \mathbf{k}$ . Die Blochfunktion  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ist aber im Gegensatz zur ebenen Welle keine Eigenfunktion des Impulsoperators  $\mathbf{p}$  mehr.

Für  $\mathbf{k}_0 \neq 0$  kann man auch einen effektiven Masse-Tensor definieren durch

$$\left( \frac{1}{m^*(n\mathbf{k}_0)} \right)_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}}|_{\mathbf{k}_0} \quad (4.59)$$

Die Ableitung der Energiedispersion eines Bandes nach dem Wellenvektor hat die physikalische Bedeutung einer Gruppengeschwindigkeit. Dies wird durch folgende elementare Überlegung klar: Man stelle sich ein Wellenpaket als Überlagerung von Blochfunktionen in der Umgebung eines festen  $\mathbf{k}$  vor, also

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\varepsilon_n(\mathbf{k}+\mathbf{k})t/\hbar} = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}+\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i[(\mathbf{k}+\mathbf{k})\mathbf{r} - \varepsilon_n(\mathbf{k}+\mathbf{k})t/\hbar]} \\ &= e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \varepsilon_n(\mathbf{k})t/\hbar)} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})t/\hbar)}\end{aligned}\quad (4.60)$$

Das Wellenpaket setzt sich also zusammen aus einer Blochwelle multipliziert mit einer räumlichen Verteilung, die sich mit der Geschwindigkeit  $\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$  gleichförmig bewegt. Kennt man den effektiven Massentensor und die Gruppengeschwindigkeit, dann kann man die Bandstruktur lokal, d. h. in der Umgebung bestimmter  $\mathbf{k}$ -Punkte aus der ersten Brillouin-Zone schon ganz gut beschreiben.

Zum Schluß dieses Abschnitts sollen noch einige wichtige, aber einfache und einem beinahe selbstverständlich vorkommende Symmetrierelation der Elektronen-dispersion angeführt werden. Es gilt zunächst das

### Kramers-Theorem<sup>3</sup>

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k}) \quad (4.61)$$

---

<sup>3</sup> H.A. Kramers, \*1894 in Rotterdam, †1952 in Oegstgeest (Niederlande), holländischer Physiker, Prof. in Utrecht, Delft und Leiden, Arbeiten zur Dispersionstheorie (mit Kronig) und zur Quantentheorie des Elektrons, sagte 1924 den Raman-Effekt voraus

falls das Potential Inversionssymmetrie hat. Dies ist leicht zu beweisen, da der Hamilton-Operator dann mit dem Paritätsoperator  $P$  (definiert durch  $P\phi(\mathbf{r}) = \phi(-\mathbf{r})$ ) vertauscht. Somit folgt:

$$\begin{aligned} HP\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= H\psi_{n\mathbf{k}}(-\mathbf{r}) = PH\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})P\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ T_{\mathbf{R}}P\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= T_{\mathbf{R}}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(-\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}P\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Also ist  $P\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(-\mathbf{r})$  Eigenfunktion von  $H$  und Translations-Operator  $T_{\mathbf{R}}$  zum Wellenvektor  $-\mathbf{k}$  und Energieeigenwert  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Analog kann man folgern, daß gilt:

$$\varepsilon_n(\underline{\underline{D}}\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (4.63)$$

wenn  $\underline{\underline{D}}$  eine Symmetrieeoperation des zugrundeliegenden Gitters ist. Schließlich vermerken wir noch die triviale Relation

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (4.64)$$

für jeden reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$ , wenn man denn die Dispersionsrelationen über die erste Brillouinzone hinaus fortsetzen will.

## 4.4 Modell starker Bindung (Tight-binding-Modell), Wannier-Zustände

Obwohl das Modell quasifreier Elektronen schon ein qualitatives Verständnis der Ausbildung von Energiebändern und Bandlücken und von für bestimmte Bravais-Gitter charakteristischen Besonderheiten in der Bandstruktur erlaubt, ist es für quantitative Bandstruktur-Berechnungen in der Regel nicht geeignet. Die Grundannahme eines schwachen periodischen Potentials, nach dem Störungsrechnung möglich ist, ist nämlich in der Regel nicht gegeben. Das Potential ist vielmehr als stark anzusehen. Eine alternative Methode zum Verstehen des Aufbaus der elektronischen Energiebänder startet daher vom umgekehrten Grenzfall der stark gebundenen, lokalisierten Elektronen. Man startet dabei von den isolierten Atomen, nimmt an, daß die atomaren Eigen-Zustände und -Energien bekannt sind und untersucht die Modifikation dieser Zustände, wenn man die Atome nahe zusammenbringt, so daß sie miteinander in Beziehung treten, chemische Bindungen eingehen und Kristalle bilden. Hat man ein isoliertes Atom  $a$  im Ort  $\mathbf{R}$ , dann soll also das atomare Problem

$$H_{at,\mathbf{R}}\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_n\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.65)$$

als gelöst vorausgesetzt werden. Hierbei gilt

$$H_{at,\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.66)$$

$v(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  ist also wie immer das (in der Regel attraktive) Potential, das ein Elektron durch ein Atom (bzw. ein Molekül oder eine Atomgruppe) am Ort  $\mathbf{R}$  erfährt. Die Quantenzahlen  $n$  bezeichnen also einen vollständigen Satz von atomaren Quantenzahlen, bei wasserstoffartigen Atomen gilt also z. B.  $n = (\tilde{n}, l, m, \sigma)$ , wobei  $\tilde{n}$  die Hauptquantenzahl,  $(l, m)$  die Quantenzahlen des Bahndrehimpulses und  $\sigma = \pm \frac{1}{2}$  die Spinquantenzahl ist. Solange Effekte wie Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt sind, sind bei einem System ohne Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander alle Zustände bzgl. des Spins entartet. Zu untersuchen ist nun, wie das als bekannt vorausgesetzte atomare Problem modifiziert wird, wenn das Atom nicht mehr isoliert ist sondern in einem Kristall von anderen gleichartigen Atomen umgeben ist. Der volle Hamilton-Operator für ein einzelnes Festkörperelektron lässt sich dann darstellen als

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = H_{at, \mathbf{R}} + \Delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (4.67)$$

$$\text{mit } \Delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \quad (4.68)$$

Letzteres ist also das Potential aller anderen Atome außer dem am Ort  $\mathbf{R}$ , und dieses soll hier als Störung betrachtet werden, wenn wir die Modifikation der atomaren Zustände und Energien durch die Anwesenheit der anderen Atome untersuchen wollen.

Hinter dieser Behandlung steckt die folgende Grundidee: Aus der elementaren Theorie der chemischen Bindung ist bekannt, daß die (für die Bindung verantwortlichen) atomaren Niveaus aufspalten in zwei Niveaus, wenn man zwei Atome zusammenbringt, nämlich in einen bindenden und einen antibindenden Zustand; bringt man drei Atome zusammen, ist eine Aufspaltung in drei Niveaus zu erwarten, etc., bringt man also  $N$  Atome zusammen, spalten die  $N$  für die separierten Atome entarteten Niveaus auf in  $N$  verschiedene Energieniveaus, und ist  $N$  sehr groß, dann liegen diese  $N$  Zustände dicht und bilden somit praktisch ein Kontinuum von Zuständen in einem bestimmten Energieintervall, eben das Energieband.

Zur Konstruktion eines geeigneten Ansatzes für die Wellenfunktion des vollen Festkörper-Hamilton-Operators  $H$  aus den atomaren Wellenfunktionen von  $H_{at, \mathbf{R}}$  starten wir von folgender Überlegung: Wenn die atomaren Wellenfunktionen  $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  so schnell abfallen, daß sie in dem Bereich, in dem  $\Delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  von 0 verschieden ist, bereits verschwinden, dann werden die Zustände noch nicht aufgespalten, die atomaren Zustände sind dann also auch Eigenzustände des vollen  $H$ :

$$H \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = (H_{at, \mathbf{R}} + \Delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.69)$$

Sie sind dann allerdings noch nicht in der Form von Blochzuständen, aber ein Blochzustand lässt sich sofort konstruieren durch:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.70)$$

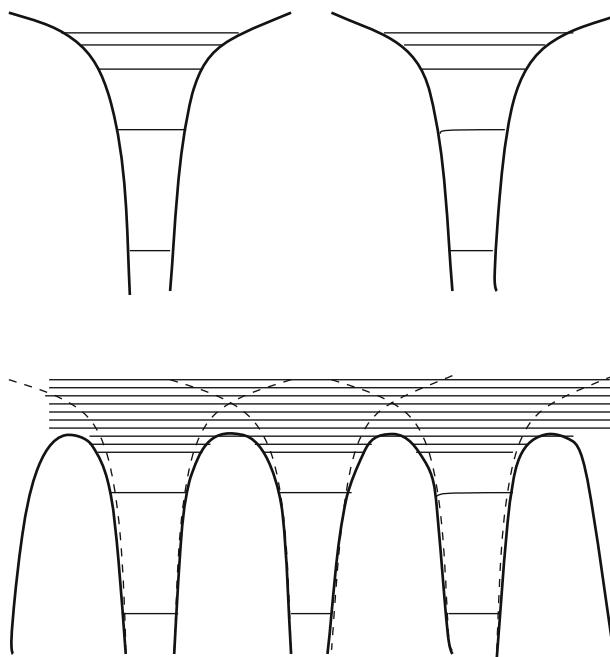
Offenbar erfüllt das so definierte  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die Periodizitätsbedingung

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.71)$$

und hat somit die elementaren Eigenschaften einer Blochfunktion. Außerdem gilt

$$H \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.72)$$

Die atomaren Niveaus bleiben dann also auch im Festkörper Eigenenergien, wir bekommen dispersionslose ( $\mathbf{k}$ -unabhängige) Bänder, wenn die atomaren Zustände so stark lokalisiert sind, daß sie im Bereich der anderen Atome schon auf 0 abgefallen sind. Dies kann aber nur für innere Rumpf-Zustände eine brauchbare Annahme sein. Für Kristalle oder auch schon für Moleküle muß es ja gerade zur Bindung kommen dadurch, daß sich die Zustände überlappen, die Elektronen also allen beteiligten Atomen angehören können. Für diese Zustände, d. h. zumindest für die äußeren atomaren Niveaus, ist die Annahme  $\Delta V_{\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 0$  also nicht mehr gerechtfertigt. Trotzdem können wir die Gleichung (4.70) noch als Ansatz für die gesuchte Blochfunktion verwenden. Die so konstruierten Blochfunktionen erfüllen dann zwar die Bloch-Bedingung (4.11), sie sind aber keine exakten Eigenzustände für den Kristall.



**Abb. 4.6** Schematische Darstellung des Bandaufbaus aus den atomaren Niveaus bei Überlagerung der atomaren Potentiale

Sie sind nicht orthonormiert, sondern es gilt:

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{n'\mathbf{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \varphi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_{n'}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \alpha_{nn'}(\mathbf{R})\end{aligned}\quad (4.73)$$

Dabei ist

$$\alpha_{nn'}(\mathbf{R}) = \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_{n'}(\mathbf{r}) \quad (4.74)$$

der direkte Überlapp der an den Gitterplätzen 0 und  $\mathbf{R}$  lokalisierten atomaren Funktionen  $\varphi_n, \varphi_{n'}$ .

Benutzen wir nun trotzdem die Funktionen (4.70) als Ansatz für die gesuchten Kristall-Eigenzustände, auch wenn es keine exakten Eigenzustände sein können, dann erhalten wir gemäß dem Ritzschen Verfahren der Quantenmechanik als beste Näherung für die Energie-Eigenwerte im Rahmen des Ansatzes:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle} \quad (4.75)$$

Der Normierungsfaktor im Nenner wurde oben berechnet, es verbleibt also die Berechnung des Matrixelements des Hamiltonoperators bezüglich der angesetzten Wellenfunktion.

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n\mathbf{k}} | H | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= E_n \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \sum_{\mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_1} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)\end{aligned}\quad (4.76)$$

Es ist über ein Produkt von drei Funktionen  $\varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2), v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3), \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$  zu integrieren; jeder dieser Faktoren stellt eine um  $\mathbf{R}_i$  lokalisierte Funktion dar, ist also nur in der Umgebung des betreffenden Zentrums  $\mathbf{R}_i$  deutlich von 0 verschieden. Sind daher alle drei Positionen  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$  paarweise verschieden von einander, sind in allen Raumbereichen mindestens 2 der 3 Faktoren klein, sind aber zwei  $\mathbf{R}_i$  gleich und nur vom dritten verschieden, gibt es einen Integrationsbereich, in dem der Integrand nicht so sehr klein ist. Es sind daher drei Fälle zu betrachten:

1.  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_3$

$$\beta := \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_1} \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \Delta V_{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \int d^3 r \varphi_n^*(\mathbf{r}) \Delta V_0(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.77)$$

Dies entspricht dem Erwartungswert des Potentials aller anderen Atome im atomaren Zustand des an einem festen Gitterplatz, den man o. E. zu 0 wählen kann, befindlichen Atoms und liefert eine konstante Energieverschiebung gegenüber dem atomaren Energieniveau.

2.  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_1$ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \quad (4.78) \\ &= \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \lambda(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

3.  $\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_1$ . Dann treten die oben schon diskutierten Dreizentren-Integrale auf, bei denen in allen Integrationsbereichen mindestens zwei der drei Faktoren klein sind. Daher sollen diese Beiträge vernachlässigt werden, also

$$\int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \approx 0 \quad (4.79)$$

Im (wegen der Nicht-Orthonormalität des Ansatzes für  $\psi_{n\mathbf{k}}$  notwendigen) Normierungsfaktor im Nenner kommt man gemäß (4.74) zu einem analogen Ausdruck, nämlich

$$\int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) \quad (4.80)$$

Damit finden wir insgesamt für die Bandstruktur in **Tight-binding-Näherung**:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n + \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \lambda(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})} \quad (4.81)$$

$$\text{mit } \beta = \int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R} \neq 0} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.82)$$

$$\lambda(\mathbf{R}) = \int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.83)$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d^3r \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (4.84)$$

Zusätzlich wird in der Regel noch die Annahme gemacht, daß die auftretenden  $\mathbf{R}$ -Summen auf nächste oder übernächste Nachbarn beschränkt werden können; dies ist physikalisch zu rechtfertigen, da wegen der guten Lokalisierung der atomaren Wellenfunktionen  $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  der Überlapp mit zunehmendem Abstand der Atome schnell klein werden sollte.

### Wannier-Funktionen<sup>4</sup>

Die Grundidee der Tight-binding-Methode ist es, die Blochfunktionen aus an den Atomrümpfen lokalisierten Zuständen zu konstruieren. Die Bandstruktur, d. h. die Dispersionsrelation  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , folgt dann aus Matrixelementen des atomaren Potenti-

---

<sup>4</sup> G.H. Wannier, \*1911 in Basel, †1983 in Eugene (Oregon), Promotion 1935 in Basel, ab 1936/39 in den USA, 1949–60 bei den Bell-Labs, ab 1961 an der University of Oregon, führte die Wannier-Exzitonen und Wannier-Funktionen ein, auch Beiträge zur Lösung des 2-d Ising-Modells und zu Ionen-Transport in Gasen, zuletzt am Problem elektronischer Energiebänder bei Anwesenheit elektrischer und magnetischer Felder interessiert

als bezüglich solcher lokalisierter Zustände. Die einfachste Wahl für diese sind atomare Wellenfunktionen  $\varphi_n(\mathbf{r})$ . Diese bilden aber keine Orthonormalbasis des Festkörper-Hilbertraums. Es existiert aber eine Basis von lokализierten Zuständen, die eine Orthonormal-Basis bilden, und dies sind die Wannier-Zustände. Diese sind definiert durch:

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.85)$$

Man rechnet nämlich leicht nach:

$$\begin{aligned} \int d^3r w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) w_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_1 - \mathbf{k}'\mathbf{R}_2)} \int d^3r \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{l\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{nl} = \delta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \delta_{nl} \end{aligned} \quad (4.86)$$

Die  $\mathbf{k}$ -Summen sind wieder auf die erste Brillouin-Zone beschränkt. Umgekehrt lassen sich auch Bloch-Funktionen als Linearkombination von Wannier-Zuständen darstellen:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.87)$$

Wenn wir also in Gleichung (4.70) statt der lokalisierter atomaren Funktionen die Wannier-Funktionen benutzen, wird die weitere Rechnung im Prinzip exakt; das Matrixelement des direkten Überlapps  $\alpha(\mathbf{R})$  verschwindet wegen der Orthonormalität und wir bekommen als Dispersionsrelation:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \tilde{E}_n + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \tilde{\lambda}(\mathbf{R}) \quad (4.88)$$

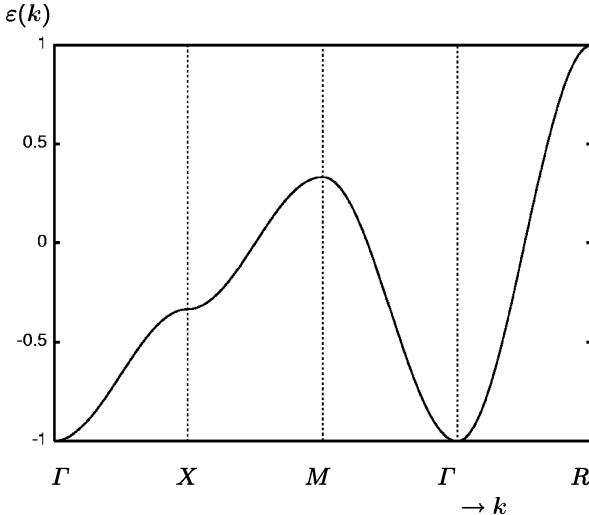
$$\text{mit } \tilde{E}_n = \int d^3r w_n^*(\mathbf{r}) \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) w_n(\mathbf{r}) \quad (4.89)$$

$$\text{und } \tilde{\lambda}(\mathbf{R}) = \int d^3r w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_n(\mathbf{r}) \quad (4.90)$$

Vernachlässigt wurden hierbei wie zuvor Dreizentren-Beiträge, für die das Produkt von zwei Wannierfunktionen und dem lokalen Potential an drei verschiedenen Gitterplätzen zu integrieren wäre. Konsistent mit dieser Vernachlässigung ist aber die Annahme, daß die  $\tilde{\lambda}(\mathbf{R})$  nur für nächste oder allenfalls noch übernächste Nachbarn merklich von 0 verschieden sind. Die einfachste und oft benutzte Tight-binding-Annahme ist daher:

$$\tilde{\lambda}(\mathbf{R}) = \begin{cases} t & \text{für } \mathbf{R} \text{ Nächster-Nachbar-Vektor} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.91)$$

Den einen Parameter  $t$  nennt man auch Hüpf(„Hopping“)-Matrixelement, weil es ja mit der Wahrscheinlichkeit dafür zusammenhängt, daß ein Elektron von einem Gitterplatz zu seinem nächsten Nachbarn übergeht und dadurch mobil und delokalisiert



**Abb. 4.7** Verlauf der 3-dimensionalen einfach-kubischen Tight-binding-Dispersion längs der Haupt-Symmetrie-Richtungen

wird. Für eine eindimensionale lineare Kette erhält man dann die Dispersion

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t \cos(ka) \quad (4.92)$$

( $a$  Gitterkonstante). Für ein dreidimensionales einfach-kubisches System folgt entsprechend

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (4.93)$$

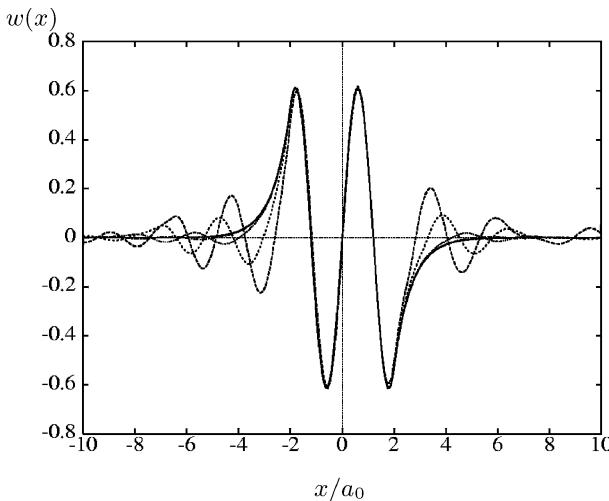
Solche Kosinusterme sind charakteristisch für Dispersionsrelationen in Tight-Binding-Näherung. In Abbildung 4.7 ist diese Tight-binding-Bandstruktur für  $6|t| = 1$  längs der üblichen Haupt-Symmetrie-Richtungen der einfach-kubischen Brillouin-Zone aufgetragen. Man erhält also ein Band zentriert um  $\varepsilon_0$ , den Erwartungswert des Hamiltonoperators in einem Wannierzustand, und von der Breite  $12|t|$ . Das Hopping-Matrixelement  $t$  kann im allgemeinen positiv oder negativ sein. Indem wir hier das gleiche  $t$  für alle drei Richtungen angenommen haben, haben wir s-artige (räumlich isotrope) Wannier-Zustände vorausgesetzt. Für kleine  $|\mathbf{k}|$  kann man die Dispersion entwickeln und erhält:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 6t + a^2 t \mathbf{k}^2 \quad (4.94)$$

also ein Verhalten an der Bandkante wie bei freien Elektronen mit isotroper effektiver Masse

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 t} \quad (4.95)$$

Die Tight-binding-Näherung scheint physikalisch ziemlich vernünftig zu sein, zumindest wenn bezüglich der Wannierbasis arbeitet. Leider kennt man die



**Abb. 4.8** Wannier-Funktionen in einer Dimension

Wannier-Funktionen aber nicht. Wenn man die Definitionsgleichung benutzen will, muß man die Blochfunktionen kennen und das Problem damit schon gelöst haben.

Für ein eindimensionales periodisches Modellpotential in Form von Potentialtöpfen der Breite  $4a_0$  und verschiedene Gitterkonstanten ( $4.5a_0 - 7a_0$ ) explizit numerisch berechnete Wannier-Funktionen sind in Abb. 4.8 dargestellt. Je größer die Gitterkonstante ist desto stärker lokalisiert ist die Wannier-Funktion, desto besser stimmt sie also mit der „atomaren Wellenfunktion“ (Eigenfunktion des einzelnen Potentialtopfs) überein; bei kleinerer Gitterkonstanten gibt es aber Oszillationen in den Bereichen der benachbarten Potentialtöpfe. Nur unter der Annahme, daß der Blochfaktor  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  fast nicht von  $\mathbf{k}$  abhängt, kann man die explizite Gestalt der Wannier-Funktion analytisch berechnen und erhält nach (4.85) für ein einfaches kubisches System

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \quad (4.96)$$

$$\sim u_{n\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \frac{\sin(\pi(x - R_x)/a) \sin(\pi(y - R_y)/a) \sin(\pi(z - R_z)/a)}{\pi^3(x - R_x)(y - R_y)(z - R_z)}$$

also in der Tat eine um  $\mathbf{R}$  lokalisierte und schnell abfallende Funktion. Andererseits gibt es auch keine Rechtfertigung für eine  $\mathbf{k}$ -Unabhängigkeit der Blochfaktoren.

Man kann auch auf die Kenntnis der expliziten Gestalt der Wannierfunktionen verzichten und die Hüpfamplitude als effektiven Parameter benutzen, der auch als Fit-Parameter zum Anpassen an experimentelle Daten dienen kann. Vielfach versucht man aber auch, geeignete Ansätze und Näherungen für die Wannier-Funktionen zu machen.

Denkt man sich die Hüpf-Matrixelemente als Parameter vorgegeben, dann arbeitet man mit einem Modell-Hamilton-Operator, der in Matrixdarstellung bezüglich der Wannier-Basis die folgende explizite Gestalt hat:

$$H = \sum_{n\mathbf{R}} \tilde{E}_n |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}| + \sum_{n,\mathbf{R},\mathbf{R}'} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |n\mathbf{R}\rangle \langle n\mathbf{R}'| \quad (4.97)$$

z. B. mit

$$t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \begin{cases} t & \text{für } \mathbf{R}, \mathbf{R}' \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.98)$$

Hierbei ist in Ortsdarstellung  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | n\mathbf{R} \rangle$ . Das Hopping-Matrixelement benutzt man als Parameter, dann geht in die Bandstruktur nur noch die Gittersymmetrie ein. Wenn ein guter Fit nur mit dem nächsten Nachbar Hopping nicht funktioniert, muß man eventuell Hopping zu übernächsten Nachbarn etc. zulassen.

Wenn man die Parameter des Tight-binding Hamilton-Operators aber explizit berechnen will, dann muß man auch die Wannier-Funktionen kennen. Eine mögliche und nach dem Vorherigen naheliegende Möglichkeit wäre, sie durch die atomaren Wellenfunktionen zu approximieren, also die Näherung

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.99)$$

zu benutzen. Dann wird der Bandindex übrigens identisch mit den atomaren Quantenzahlen; man spricht deshalb auch von 3s-Bändern, 3d-Bändern, etc., verwendet also genau die atomare Klassifizierung auch für Festkörper-Bänder. Wie oben ausgeführt, besteht der wesentliche Nachteil dieser Approximation darin, daß die atomaren Wellenfunktionen zu verschiedenen Gitterplätzen  $\mathbf{R}$  nicht orthonormiert sind. Eine Verbesserung liefert die sogenannte

### LCAO-Methode.

Die Abkürzung „LCAO“ steht für „linear combination of atomic orbitals“. Wie dieser Name schon zum Ausdruck bringt, ersetzt man dabei die Wannierfunktionen nicht durch ein einzelnes atomares Orbital, sondern man setzt sie als Linearkombination von atomaren Orbitalen an. Dabei kann es sich z. B. um die fünf 3d-Zustände beim Kupfer oder um die vier 2s- und 2p-Zustände beim Kohlenstoff handeln. Man setzt dann also für die Wannierfunktionen in einem Unterraum  $U$  der atomaren Zustände an:

$$w(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{n \in U} a_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.100)$$

Dann kann man die Koeffizienten  $a_n$  als Variationsparameter benutzen und optimale Koeffizienten bestimmen, so daß z. B. wenigstens innerhalb des Unterraums die Zustände orthonormiert sind.

## 4.5 Grundideen von numerischen Methoden zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur

Will man über die LCAO-Methode hinausgehen und im Prinzip die Wannier- oder Bloch-Funktionen exakt bestimmen statt mit (eventuell optimierten) Ansätzen dafür zu arbeiten, bleibt nichts anderes übrig als die Lösung der Schrödinger-Gleichung konkret durchzuführen. Dies ist bei einem dreidimensionalen Kristallpotential aber auch nicht trivial und nur numerisch durchzuführen und selbst dabei sind bestimmte Näherungen und Annahmen üblich und unumgänglich. Die Grundideen dieser verschiedenen numerischen Methoden werden im Folgenden kurz dargestellt.

### 4.5.1 Zellenmethode

Das Grundproblem ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (4.101)$$

Bei der sogenannten Zellenmethode oder Wigner-Seitz-Methode versucht man, diese Gleichung zunächst nur auf einer Wigner-Seitz-Zelle zu lösen und die Blochbedingung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.102)$$

zu benutzen, um daraus die volle Lösung für den ganzen Festkörper zu erhalten. Das Problem dabei ist, daß das Potential  $V(\mathbf{r})$  auch innerhalb einer Zelle nicht rotationssymmetrisch ist. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß die dreidimensionale Schrödinger-Gleichung für rotationssymmetrische Potentiale relativ simpel wird und sich auf ein effektives eindimensionales Problem reduzieren läßt. Das Potential der Wigner-Seitz-Zelle um den Gittervektor  $\mathbf{R} = 0$  ist ja gegeben durch

$$V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = v(|\mathbf{r}|) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (4.103)$$

Hierbei wurde im letzten Schritt berücksichtigt, daß das Potential  $v$  vielfach als kugelsymmetrisch angenommen werden darf, zumindest wenn nur ein Atom in der Elementarzelle ist. Das gesamte Zellspotential wird dann aber i. a. nicht kugelsymmetrisch sein, da sich auch die atomaren Potentiale der anderen (insbesondere der benachbarten) Kristall-Zellen im Bereich der Wigner-Seitz-Zelle um 0 bemerkbar machen.

Der qualitative Verlauf eines 2-dimensionalen periodischen Potentials ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Aus dem darunter skizzierten 2-dimensionalen Contourplot („Höhenlinien“) ist ersichtlich, daß nur am Zentrum der Zelle das Potential näherungsweise kugelsymmetrisch ist, da hier das Potential des Atoms bei  $\mathbf{R} = 0$  überwiegt gegenüber den Potentialbeiträgen der Nachbarzellen, weiter außen werden

sich jedoch eben diese Nachbaratome bemerkbar machen und die Contourlinien gleichen Potentials werden keine Kugeln (bzw. Kreise beim zweidimensionalen Plot) mehr sein sondern sich der Symmetrie der Wigner-Seitz-Zelle anpassen (quadratische Symmetrie im gezeichneten Beispiel); insbesondere ergeben sich Potential-Maxima im Zwischenbereich zwischen den Wigner-Seitz-Zellen.

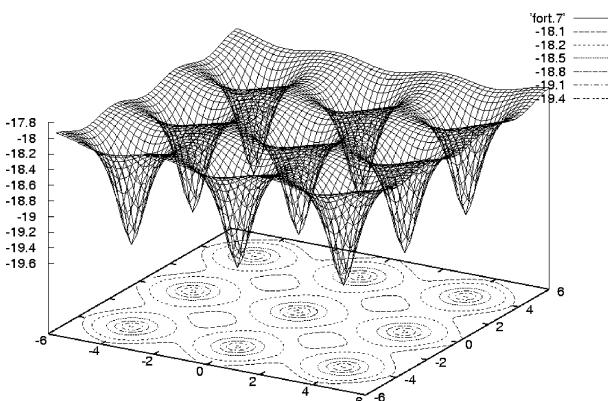
Die Grundidee der Wigner-Seitz-Methode ist nun die, das tatsächliche Zellennpotential  $V(\mathbf{r})$  näherungsweise durch ein rotationssymmetrisches Potential zu ersetzen. Der einfachste Ansatz dafür ist das atomare Potential  $v(r)$  der betrachteten Zelle, d. h. daß man den Einfluß der Nachbarzellen im Bereich der Wigner-Seitz-Zelle um 0 einfach vernachlässigt. Damit das Problem volle Kugelsymmetrie erhält, ersetzt man noch die Wigner-Seitz-Zelle durch eine Kugel gleichen Volumens. Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für das nunmehr kugelsymmetrische Problem einer einzelnen Wigner-Seitz-Zelle kann man dann im Prinzip so vorgehen wie es aus der Quantenmechanik bekannt ist, d. h. man macht den Separationsansatz

$$\psi(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\chi_l(r) \quad (4.104)$$

wobei  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  die Kugelflächenfunktionen bezeichnet und der radiale Anteil  $\chi_l(r)$  die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r}\chi_l'(r) - \left( \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}V(r) \right) \chi_l(r) = -\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon\chi_l(r) \quad (4.105)$$

erfüllen muß. Als Differentialgleichung betrachtet kann man für jedes  $\varepsilon$  eine Lösung konstruieren, numerisch z. B. durch Aufintegration mittels Runge-Kutta-Verfahren und Verbesserungen davon. Ein Eigenwert-Problem mit eventuell nur diskreten Lösungen entsteht aus der Differentialgleichung dadurch, daß spezielle Randbedingungen gefordert werden. In der Atomphysik ist die geeignete Randbedingung das Verschwinden der Lösung im Unendlichen, hier in der Festkörperphysik ist aber ei-



**Abb. 4.9** Qualitativer Verlauf eines 2-dimensionalen periodischen Potentials

ne andere Randbedingung zu fordern, und diese ergibt sich im Wesentlichen aus der Bloch-Bedingung.

Konkret geht man folgendermaßen vor: Aus den durch Aufintegration zu bestimmtem festen  $\epsilon$  und festen Drehimpuls-Quantenzahlen  $l, m$  gefundenen Lösung  $\chi_{le}(r)$  ergibt sich eine allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Linearkombination zu:

$$\psi_\epsilon(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_{le}(r) \quad (4.106)$$

In der Praxis wird man hierbei nur endlich viele Koeffizienten  $A_{lm}$  berücksichtigen. Als Anschlußbedingung für die Wellenfunktion und ihre erste Ableitung ergibt sich dann aus der Blochbedingung

$$\psi_\epsilon(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_\epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.107)$$

$$\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \nabla \psi_\epsilon(\mathbf{r}) = -e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \nabla \psi_\epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (4.108)$$

für  $\mathbf{r}$  auf der Oberfläche der Wigner-Seitz-Zelle. Dies ist nicht für alle  $\mathbf{r}$  auf der Oberfläche erfüllbar, schon wegen der nicht voll zueinander passenden Gittersymmetrie der wirklichen Wigner-Seitz-Zelle und der der Lösung zugrundgelegten Kugelsymmetrie. Daher wird man es für endlich viele ausgewählte  $\mathbf{r}$  fordern und zwar entsprechend viele wie man Koeffizienten  $A_{lm}$  mitnimmt. Dann liefern die Randbedingungen ein homogenes Gleichungssystem für die  $A_{lm}$ . Nichttriviale Lösungen existieren, wenn die entsprechende Matrix singulär ist, die Determinante also verschwindet. Dies liefert dann eine Beziehung zwischen  $\epsilon$  und  $\mathbf{k}$ , also die Dispersionsrelation  $\epsilon(\mathbf{k})$ .

Der wesentliche Unterschied zu der im vorigen Abschnitt besprochenen LCAO-Methode liegt also darin, daß man hier die Festkörper-Wellenfunktion als Linearkombination von lokalen (d. h. auf der Wigner-Seitz-Zelle gefundenen) Lösungen der Schrödinger-Gleichung bildet, die auch schon die der Kristall-Situation angepaßten Randbedingungen erfüllt, während man bei der LCAO Linearkombinationen von atomaren Wellenfunktionen bildet, die atomare Randbedingungen (Verschwinden im Unendlichen) erfüllen.

### 4.5.2 Entwicklung nach ebenen Wellen

Im Prinzip kann man, wie es in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschrieben wurde, auch das periodische Potential in einer Fourier-Reihe entwickeln (mit reziproken Gittervektoren als Fourier-Komponenten) und man kann versuchen, die Fouriertransformierte Schrödinger-Gleichung (4.30) zu lösen. In der Praxis muß man sich dann bei numerischen Lösungen wieder auf die Mitnahme endlich vieler reziproker Gittervektoren beschränken. Dann erhält man den Blochfaktor über die Beziehung (4.33). Dies kann als Übung für das Beispiel eines eindimensionalen Kosinus-Potentials explizit durchgeführt werden.

Für realistischere Potentiale ist die Methode aber nicht besonders nützlich. Es zeigt sich nämlich, daß für eine quantitative befriedigende Lösung bis zu hundert

oder mehr ebene Wellen mitgenommen werden müssen. Der Grund dafür ist, daß die Blochfaktoren in der Nähe der Atomkerne rasch oszillieren. Diese kurzweligen Oszillationen lassen sich nur mit ebenen Wellen zu großem reziprokem Gittervektor  $\mathbf{G}$  wiedergeben. Daher dienen die vielen mitzunehmenden ebenen Wellen letztlich nur dazu, die inneren Oszillationen zu beschreiben, die aber in atomaren Wellenfunktionen automatisch enthalten sind.

### 4.5.3 APW-(„Augmented Plane Waves“)-Methode

Slater schlug 1937 eine Kombination der Wigner-Seitz-Methode mit der Entwicklung nach ebenen Wellen vor, nämlich die Methode der „erweiterten ebenen Wellen (augmented plane waves)“. Dazu wird die Wigner-Seitz-Zelle in zwei Bereiche eingeteilt: einen Bereich um das Zentrum der Wigner-Seitz-Zelle, in dem man ein kugelsymmetrisches Atompotential annimmt, und einen Bereich, in dem man ein konstantes Potential annimmt.

Dies berücksichtigt, daß das wirkliche Potential in der Tat relativ flach sein muß in den Zwischenbereichen zwischen den Atomrumpfen, also insbesondere am Rand der Wigner-Seitz-Zelle.

Dies nennt man auch „Muffin-Tin-Potential“<sup>5</sup>. Das angesetzte Potential ist also von der Form

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \\ v_0 = v(r_0) = 0 & \text{falls } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 \text{ für alle } \mathbf{R} \end{cases} \quad (4.109)$$

Ein 2-dimensionales „Muffin-Tin-Potential“ (und ein Muffin-Backblech) sind in Abbildung 4.10 dargestellt; aus dem Contourplot des Potentialverlaufs wird deutlich, daß im Unterschied zum realen Potentialverlauf aus Abbildung 4.9 jetzt „Kugelsymmetrie“ um das Zentrum jeder Elementarzelle besteht.

Praktisch geht man nun wie folgt vor: Man löst wieder die radiale Schrödinger-Gleichung innerhalb der Kugel wie bei der Zellen-Methode und erhält so wieder

$$\psi_\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_{l\varepsilon}(r) \quad (4.110)$$

Diese Lösung muß nun am Rand der Muffin-Tin-Kugel an die Lösungen im Zwischenbereich angepaßt werden, welche ebene Wellen

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (4.111)$$

sind. Die Anschlußbedingungen liefern einen Zusammenhang zwischen  $\varepsilon$  und  $\mathbf{k}$  und damit die Dispersionsrelation  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Für eine exakte Anpassung müßte man unendlich viele Koeffizienten mitnehmen, in der Praxis muß man sich wieder auf endlich

---

<sup>5</sup> „muffin“: rundes englisches bzw. amerikanisches Teegebäck; „muffin tin“ in den USA übliches Backblech für „muffins“

viele Drehimpulskoeffizienten beschränken, konkret die der betrachteten atomaren Schale, aus denen sich die Bänder bilden.

Die APW-Methode und Muffin-Tin-Potentiale sind weit verbreitet bei konkreten Bandstruktur-Berechnungen und scheinen sich bewährt zu haben. Etwas willkürlich scheint die unnatürliche scharfe Abgrenzung zwischen Core-Bereich und Zwischenbereich zu sein und die Wahl des Radius  $r_0$  der Muffin-Tin-Kugel. Angeblich sind die Ergebnisse allerdings nicht empfindlich gegenüber dieser Wahl; mitunter wird  $r_0$  so groß gewählt, daß das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle gleich dem der Muffin-Tin-Kugel ist („Atomic Sphere Approximation, ASA“), zumindest in der zur Zeit weit verbreiteten LMTO-Methode („linearized muffin tin orbitals“).

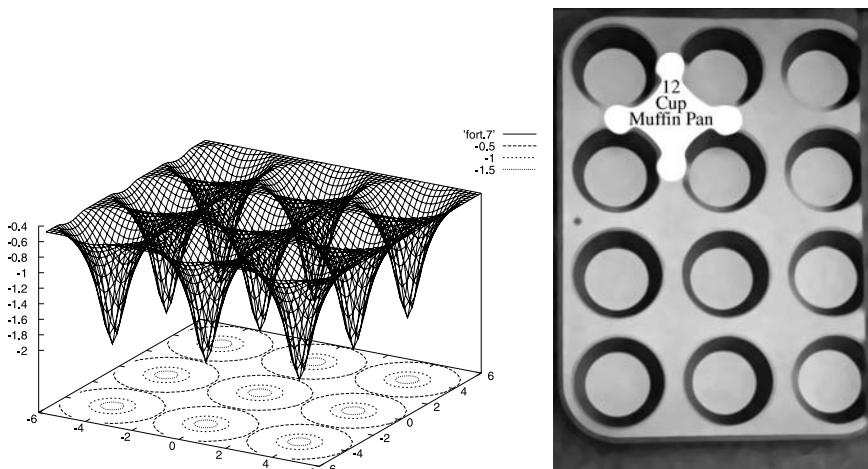
#### 4.5.4 Greenfunktions-Methode von Korringa, Kohn und Rostoker, KKR-Methode

Eine eng mit der APW-Methode verwandte Methode, die in der Regel auch vom Muffin-Tin-Ansatz ausgeht, ist die Greenfunktions-Methode, die zuerst von Korringa, Kohn und Rostoker vorgeschlagen wurde. Man geht dazu aus von der Greenfunktion zur Schrödinger-Gleichung, die definiert ist durch:

$$\left( \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.112)$$

Kennt man die Lösung  $G_\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  dieser Gleichung, dann ist nämlich die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  für ein konkretes Potential  $V(\mathbf{r})$  gegeben durch

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' G_\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (4.113)$$



**Abb. 4.10** 2-dimensionales Muffin-Tin-Potential mit zugehörigem Contour-Plot und Foto eines amerikanischen „Muffin-Tins“

Green-Funktionen sind ursprünglich eingeführt worden zur Konstruktion von speziellen Lösungen für inhomogene Differentialgleichungen; insbesondere können die Green-Funktionen für die vorgegebenen Randbedingungen bestimmt werden und dann für beliebige Inhomogenitäten die spezielle Lösung zur vorgegebenen Randbedingung konstruiert werden, wie man es insbesondere in der Elektrodynamik bei Randwertproblemen der Elektrostatik und bei der Konstruktion der Lösung der inhomogenen Wellengleichung für die Potentiale (in Lorentzezeichnung) benutzt. Hier sieht man, daß man Green-Funktionen auch bei homogenen Differentialgleichungen benutzen kann, indem man einen Teil der Differentialgleichung, hier konkret den Potential-Term, formal als Inhomogenität auffaßt. Mit Gleichung (4.113) hat man dann allerdings noch keine explizite Lösung sondern zunächst nur eine zur Schrödinger-Gleichung äquivalente Integralgleichung gefunden. Die Randbedingungen sind aber automatisch schon eingebaut, wenn man die entsprechende Green-Funktion benutzt. Konkret für ein Kristallpotential vom Muffin-Tin-Typ

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (4.114)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \int d^3 r' G_{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') v(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|) \psi(\mathbf{r}') = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \int d^3 r'' G_{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{R}) v(r'') \psi(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}) = \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int d^3 r' G_{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) v(r') \psi(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.115)$$

Im letzten Schritt wurde die Bloch-Bedingung  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$  benutzt. Das  $r'$ -Integral ist nur noch über eine einzelne Muffin-Tin-Kugel zu erstrecken, es geht also nur die Greenfunktion für ein einzelnes kugelsymmetrisches Potential, das hier sogar nur endliche Reichweite hat, ein. Die zu bestimmende Bloch-Funktion muß also die Integralgleichung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \tilde{G}_{\mathbf{k}, \varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') v(r') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (4.116)$$

$$\text{mit } \tilde{G}_{\mathbf{k}\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} G_{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) \quad (4.117)$$

erfüllen. Damit geht die  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit und die Kristallstruktur nur über die Green-Funktion  $\tilde{G}_{\mathbf{k}\varepsilon}$  ein. Die Greenfunktion für die einzelne Muffin-Tin-Kugel entspricht aber der bekannten Greenfunktion für ein kugelsymmetrisches Problem:

$$G_{\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{e^{i\sqrt{2me/\hbar^2}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (4.118)$$

Damit ist dann auch  $\tilde{G}_{\mathbf{k}\varepsilon}$  explizit bekannt. Die Integralgleichung (4.113) ist damit aber immer noch nicht gelöst. Man kann ein Funktional definieren, aus dem sich die Integralgleichung als Funktionalableitung ergibt, nämlich

$$\Lambda[\psi] = \int d^3r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v(r) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d^3r \int d^3r' \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) v(r) \tilde{G}_{\mathbf{k}\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') v(r') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (4.119)$$

Variation nach  $\psi^*$ , also  $\frac{\delta \Lambda}{\delta \psi^*}$ , reproduziert wieder die Integralgleichung (4.116). Setzt man dann wieder wie zuvor die Wellenfunktion als Linearkombination aus Produkten von Kugelflächenfunktionen und Radial-Wellenfunktionen an, also

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_l(r) \quad (4.120)$$

dann wird  $\Lambda[\psi]$  eine quadratische Form in den  $A_{lm}$  und die Minimalbedingung wird zur Bedingung  $\frac{\partial \Lambda}{\partial A_{lm}} = 0$ , was zu einem homogenen linearen Gleichungssystem führt. Nichttriviale Lösungen existieren, wenn gilt

$$\det \left( \frac{\partial \Lambda}{\partial A_{lm}} \right) = 0 \quad (4.121)$$

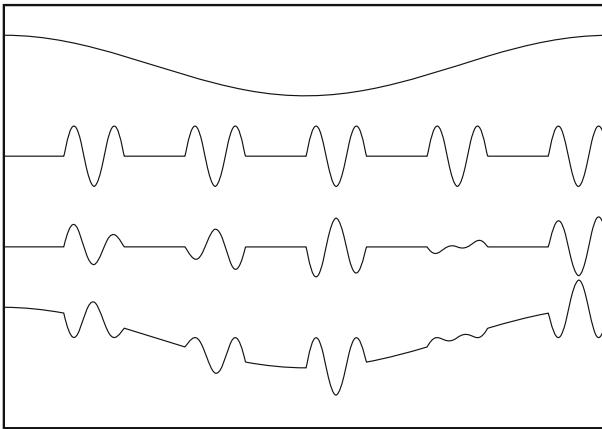
Dies liefert eine Beziehung zwischen  $\varepsilon$  und  $\mathbf{k}$  und somit die Dispersionsrelation  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Natürlich können in der Praxis wieder nur endlich viele Koeffizienten  $A_{lm}$  mitgenommen werden, schon allein damit die zu berechnende Determinante endlich wird.

#### 4.5.5 OPW-(„orthogonalized plane waves“)-Methode

Die Blochfaktoren auch für die äußeren Valenzelektronen weisen in der Nähe der Kerne wie besprochen kurzwellige Oszillationen auf. Diese sind letztlich deshalb vorhanden, weil die Wellenfunktionen orthogonal auf den Eigenzuständen der inneren Core-Elektronen sein müssen. Statt die Blochfunktionen nach ebenen Wellen zu entwickeln kann man sie nach orthogonalisierten ebenen Wellen entwickeln, die von vornehmlich schon orthogonal zu den Zuständen der inneren Elektronen sind. Dadurch sind dann auch die Oszillationen, die die Entwicklung nach ebenen Wellen ungeeignet machte, automatisch berücksichtigt.

Wir nehmen an, daß die inneren Core-Zustände praktisch keinen Überlapp zwischen verschiedenen Elementarzellen haben, so daß die inneren, tiefliegenden „Bänder“ des Festkörpers dispersionslos sind. Seien also  $\varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  diese inneren atomaren Eigenfunktionen mit Eigenenergien  $E_l$ , dann kann man sich Core-Blochfunktionen konstruieren durch

$$\psi_{l\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_{l\mathbf{k}}^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.122)$$



**Abb. 4.11** Schematische Darstellung einer ebenen Welle, von periodischen (auf die Einheitszelle beschränkten) Rumpfzuständen, einer aus den atomaren Rumpfzuständen gemäß (4.122) konstruierten Blochfunktion und der gemäß (4.123) konstruierten orthogonalisierten ebenen Welle (OPW)

(vergleiche auch Gleichung (4.70); für die inneren Zustände wird dieser Ansatz aber exakt oder zumindest eine sehr gute Näherung sein). Der gesuchte Blochzustand der äußeren (Valenz- oder Leitungs-)Bänder kann nun angesetzt werden zu

$$|\psi_{n\mathbf{k}}^b\rangle = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{l < n} |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c | \mathbf{k}\rangle \quad (4.123)$$

wobei  $|\mathbf{k}\rangle$  der Zustand der freien ebenen Welle sein soll, also  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ . Der so angesetzte Zustand ist automatisch orthogonal auf allen inneren Rumpf-Zuständen, wie man unmittelbar nachrechnen kann:

$$\langle \psi_{l\mathbf{k}}^c | \psi_{n\mathbf{k}}^b \rangle = 0 \quad (4.124)$$

Von der Konstruktion her setzt man also eine ebene Welle an und modifiziert diese im Bereich der Corezustände, und erhält so automatisch eine Wellenfunktion, die im Bereich der Ionenrümpfe starke Oszillationen hat, ansonsten aber sich wie eine ebene Welle verhält. Dieser Ansatz erscheint physikalisch sehr vernünftig zu sein. Natürlich ist es nicht notwendig, die orthogonalisierte ebene Welle nur für  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone zu betrachten. Läßt man auch kürzere Wellenlängen zu, dann kann man für  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone den wirklichen Blochzustand als Linearkombination von OPWs ansetzen

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}^b\rangle \quad (4.125)$$

Man kommt hierbei dann aber (im Unterschied zur Entwicklung nach einfachen ebenen Wellen) in der Regel mit relativ wenigen reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  aus. Durch Variation des Energiefunktional kann man die im Rahmen des Ansatzes optimalen Koeffizienten  $a_{\mathbf{k}\mathbf{G}}$  bestimmen.

### 4.5.6 Pseudopotential-Methode

Die Pseudopotential-Methode stellt eine Erweiterung der OPW-Methode dar und knüpft unmittelbar an diese an. Man kann den Projektionsoperator auf die Core-Zustände definieren durch

$$P_{\mathbf{k}} = \sum_l |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \quad (4.126)$$

Definiere ferner die Linearkombination von ebenen Wellen (mit den gleichen Koefzienten  $a_{\mathbf{k}\mathbf{G}}$  wie in (4.125))

$$|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (4.127)$$

Dann gilt für die zu bestimmende Blochfunktion

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = (1 - P_{\mathbf{k}})|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (4.128)$$

Aus der Schrödinger-Gleichung für die  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$

$$H|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_n(\mathbf{k})|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (4.129)$$

folgt dann

$$\begin{aligned} H(1 - P_{\mathbf{k}})|\phi_{\mathbf{k}}\rangle &= H|\phi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_{l < n} H|\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \phi_{\mathbf{k}}\rangle = H|\phi_{\mathbf{k}}\rangle - \sum_{l < n} E_l |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \phi_{\mathbf{k}}\rangle \\ &= \varepsilon_n(\mathbf{k}) \left( 1 - \sum_{l < n} |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \right) |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \end{aligned}$$

Daraus folgt eine effektive Schrödinger-Gleichung für die Linearkombination ebener Wellen  $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ :

$$\left[ H + \sum_{l < n} (\varepsilon_n(\mathbf{k}) - E_l) |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \right] |\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_n(\mathbf{k}) |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (4.130)$$

Die  $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ , die als Linearkombinationen weniger ebener Wellen darstellbar sind, sind also Eigenzustände zu den gesuchten Eigenenergien  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  allerdings nicht vom ursprünglichen Kristall-Hamilton-Operator sondern von einem effektiven Hamilton-Operator, der Elektronen im Pseudopotential

$$V_{ps} = V + \sum_{lcore} (\varepsilon_n(\mathbf{k}) - E_l) |\psi_{l\mathbf{k}}^c\rangle \langle \psi_{l\mathbf{k}}^c| \quad (4.131)$$

beschreibt. Das Pseudopotential ist kein wirkliches Potential sondern formal ein Operator oder ein nichtlokales Potential, das insbesondere die zu bestimmende Eigenenergie noch einmal selbst enthält und das die Einflüsse der inneren Schalen enthält. Dafür kommt man aber mit relativ wenig Entwicklungskoeffizienten aus. Im Pseudopotential ist der stark bindende Anteil des tatsächlichen Potenti-

als durch das Abziehen der Projektion auf die inneren Core-Zustände, die ja gerade durch diesen bindenden Anteil zustande kommen, eliminiert. Das Pseudopotential kann daher tatsächlich als schwach angenommen werden, so daß die Störungsrechnung von Abschnitt 4.2, also die Methode der quasifreien Elektronen, anwendbar wird, wenn man statt des wirklichen Potentials das Pseudopotential benutzt. Das stellt sich auch vielfach als unempfindlich gegen weitergehende Näherungen am Pseudopotential heraus, z. B. die Ersetzung der gesuchten Bandenergien durch eine konstante Energie von der richtigen Größenordnung, etwa der Fermi-Energie.

Abschließend möchte ich noch anmerken, daß die hier besprochenen Methoden nützlich und notwendig sind, um die elektronische Bandstruktur von bestimmten Materialien auch in quantitativen Details beschreiben und verstehen zu können. Für ein qualitatives Verständnis reichen meiner Ansicht nach auch einfache Methoden wie die Tight-binding-Näherung vollkommen aus. Eine quantitative Beschreibung kann man andererseits gar nicht erwarten, wenn man die von der Größenordnung niemals vernachlässigbare Coulomb-Wechselwirkung nicht in Betracht zieht, wie es aber hier bei Annahme nur eines periodischen Einteilchen-Potential durchgehend geschehen ist. Erst zu Ende der Siebziger-Jahre ist eine Methode entwickelt worden, die Coulomb-Wechselwirkungen im Rahmen von Bandstrukturberechnungen zu berücksichtigen gestattet, nämlich die Dichtefunktional-Theorie in Verbindung mit der Lokalen-Dichte-Näherung. Diese Methode wird im Kapitel 5 über den Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung besprochen. Es zeigt sich dabei aber, daß letztlich wieder eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung zu lösen ist für ein Elektron in einem effektiven, selbstkonsistent zu bestimmenden periodischen Potential, das die Einflüsse der Wechselwirkung implizit enthält. Die hier besprochenen Methoden zur Berechnung von elektronischen Bandstrukturen sind daher zusammen mit dem Selbstkonsistenz-Problem der Dichtefunktional-Theorie von großer praktischer Bedeutung.

## 4.6 Elektronische Klassifikation von Festkörpern

Die elektronischen Einteilchen-Zustände im Festkörper sind also bei Berücksichtigung des Spins durch drei Quantenzahlen  $(l, \mathbf{k}, \sigma)$  zu charakterisieren, wobei  $l$  den Bandindex,  $\mathbf{k}$  den Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone und  $\sigma$  den Spin bezeichnet. Elektronen sind Fermionen, da sie den Spin  $\frac{1}{2}$  haben, und unterliegen somit dem Pauli-Prinzip, d. h. jeder Einteilchenzustand kann maximal einfach besetzt werden. Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung, wie es in diesem Kapitel ja noch durchgehend der Fall ist, kann der Eigenzustand für  $N_e$  Elektronen durch Angabe der Besetzungszahlen der Einteilchenzustände beschrieben werden, also durch  $|\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}\rangle$  mit  $n_{l\mathbf{k}\sigma} \in \{0, 1\}$  und es gilt dann

$$H |\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}\rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right) |\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}\rangle = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} n_{l\mathbf{k}\sigma} \epsilon_l(\mathbf{k}) |\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}\rangle \quad (4.132)$$

Im Grundzustand werden die energetisch niedrigst liegenden Einteilchenzustände besetzt so lange, bis alle  $N_e$  Elektronen untergebracht sind. Die Energie, die zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand liegt, heißt Fermi-Energie  $E_F$ . Diese ist zu bestimmen durch

$$\sum_{\substack{l \mathbf{k} \sigma \\ |\varepsilon_l(\mathbf{k})| < E_F}} 1 = 2 \sum_{\substack{l \mathbf{k} \\ |\varepsilon_l(\mathbf{k})| < E_F}} 1 = N_e \quad (4.133)$$

Die Grundzustands-Energie ist gegeben durch

$$E_0 = 2 \sum_{\substack{l \mathbf{k} \\ |\varepsilon_l(\mathbf{k})| < E_F}} \varepsilon_l(\mathbf{k}) \quad (4.134)$$

In jedem Band  $l$  gibt es genau  $N$  verschiedene  $\mathbf{k}$ -Werte und daher i. a. (bei Berücksichtigung des Spins)  $2N$  verschiedene Einteilchenzustände, wenn  $N$  die Zahl der Elementarzellen ist. Bei  $T = 0$  werden diese Zustände von unten gefüllt bis alle Elektronen untergebracht sind. Es gibt nun zwei Möglichkeiten:

- Ein Band ist ganz gefüllt, das darüber liegende Band ganz leer. Die Fermienergie fällt dann in die Band-Lücke oder Energie-Lücke zwischen oberstem gefüllten Band und unterstem leeren Band. Das oberste ganz gefüllte Band heißt dann Valenzband. Es sind nur Anregungen aus dem Grundzustand möglich, wenn mindestens diese Energie der Bandlücke aufgebracht wird, die in der Regel zwischen 1 und 7 eV liegt. Man hat es mit Halbleitern oder Isolatoren zu tun.
- Die Fermienergie liegt innerhalb eines Bandes, das noch nicht ganz gefüllt ist. Ein solches bei  $T = 0$  nicht vollständig gefülltes Band nennt man auch Leitungsband (auch wenn es noch völlig leer ist). Der Abstand zwischen oberstem besetztem und unterstem unbesetztem Niveau ist dann praktisch 0 (von der Größenordnung  $10^{-22}$  eV), daher sind Anregungen mit beliebig kleinem Energieaufwand möglich, es handelt sich um ein Metall.

Wenn  $Z_e$  die Zahl der Elektronen pro primitiver Elementarzelle ist (bei einer einatomigen Basis ist daher  $Z_e$  die Kernladungszahl wegen Ladungsneutralität), dann ist die Gesamt-Elektronenzahl  $N_e = N Z_e$ . Wenn nun  $Z_e$  ungerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden  $\frac{Z_e - 1}{2}$  Bänder ganz gefüllt und das  $\frac{Z_e + 1}{2}$ -te Band wird nur halb gefüllt. Nach dieser simplen Vorstellung ist daher immer ein Metall zu erwarten, wenn  $Z_e$  ungeradzahlig ist, was auch vielfach zutrifft. Wenn aber  $Z_e$  gerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden die untersten  $\frac{Z_e}{2}$  Bänder ganz gefüllt und es ist also ein Halbleiter oder Isolator zu erwarten. Dies ist weniger gut erfüllt, da die Voraussetzung (nicht überlappende Bänder) vielfach nicht gegeben ist.

Konkret kann man bei der Diskussion die voll abgeschlossenen Schalen (entsprechend einer Edelgaskonfiguration mit gerader Elektronenzahl) außer Betracht lassen

und nur die äußersten, noch nicht vollständig gefüllten Schalen diskutieren. Sei also  $Z'_e$  die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale.

- $Z'_e = 1$  Dieser Fall liegt vor bei: Li, K, Na, Rb, Cs (Alkali-Metalle) und bei Cu, Ag, Au (Edelmetalle).

Man erwartet ein halbgefülltes s-Band als Leitungsband und daher gute Metalle.

- $Z'_e = 3$  Dieser Fall liegt vor bei: Al, Ga, In, Tl.

Die Fermienergie sollte innerhalb der p-Bänder liegen, es sind Metalle zu erwarten.

- $Z'_e = 2$

Dieser Fall liegt vor bei den Erdalkalimetallen Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Dies sind Metalle trotz gerader Elektronenzahl, weil p- und s-Bänder überlappen und es keine Energielücke zwischen p- und s-Bändern gibt. Schon im freien Atom sind s- und p-Zustände ja vielfach fast entartet.

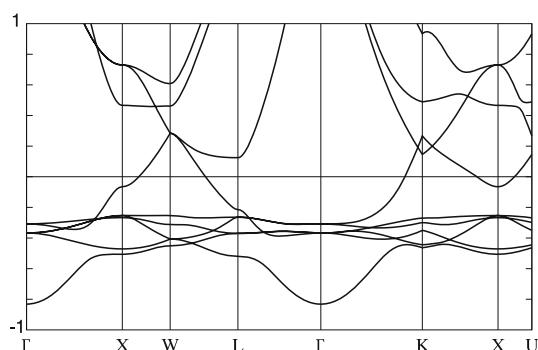
- Übergangsmetalle

Die Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn haben alle eine atomare Elektronenkonfiguration  $3d^{n(+1)}4s^{2(1)}$ . Die 3d- und 4s-Niveaus sind energetisch benachbart; die resultierenden 3d- und 4s-Bänder überlappen. Die 4s-Zustände sind weniger gut an den Atomrumpfen lokalisiert als die atomaren 3d-Zustände. Die 3d-Bänder sind daher wesentlich schmäler als das 4s-Band. s-Band und 3d-Bänder kreuzen sich daher und hybridisieren miteinander.

Als Beispiel ist die Bandstruktur für Kupfer in Abb. 4.12 dargestellt. Man erkennt deutlich fünf relativ flache (und daher schmale) 3d-Bänder und das breite 4s-Band. Beim Kupfer liegt die Fermienergie außerhalb des Bereichs der d-Bänder, die Leitungselektronen an der Fermikante haben daher reinen s-Charakter. Bei Fe, Co, Ni etc. liegt die Fermi-Energie aber im Bereich der d-Bänder. Wegen des Überlapps der Bänder liegt die Fermienergie nicht in einer Lücke für gerade und ungerade  $Z'_e$ , also hat man metallisches Verhalten.

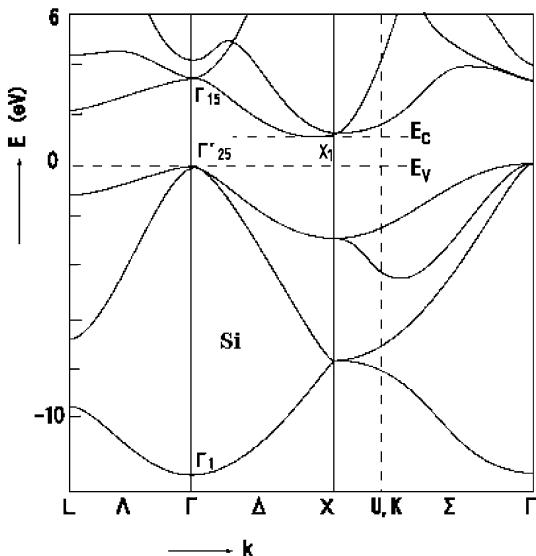
- Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems

Diese Systeme kristallisieren vielfach in der Diamantstruktur, also mit 2 Atomen pro Elementarzelle, so daß die Elektronenzahl pro Elementarzelle  $Z'_e = 8$  beträgt. Aus den atomaren s- und p-Orbitalen bilden sich pro Atom 4  $sp^3$ -Hybrid-Orbitale, die man durch Linearkombinationen der atomaren s- und p-



**Abb. 4.12** Bandstruktur von Kupfer längs der Haupt-Symmetriee-Richtungen der fcc-Brillouin-Zone

**Abb. 4.13** Bandstruktur von Silizium



Wellenfunktionen darstellen kann gemäß

$$s + p_x + p_y + p_z \quad s + p_x - p_y - p_z \quad s - p_x + p_y - p_z \quad s - p_x - p_y + p_z$$

Diese bilden vier gleichberechtigte tetraedrisch ausgerichtete Orbitale. Dadurch kommen die Tetraeder bei der Diamantstruktur zustande. Insgesamt gibt es also 8 Orbitale pro Elementarzelle und daher 8 Bänder, die spinentartet sind, zumindest solange man die Spin-Bahn-Kopplung noch außer Betracht lässt. Es bilden sich 4 Valenzbänder und 4 Leitungsbänder aus, die Valenzbänder sind ganz gefüllt mit den 8 Elektronen und die Fermienergie fällt in eine Bandlücke, die beim C (Diamant) so groß ist, daß ein Isolator vorliegt. Beim technisch wichtigsten Halbleiter Silizium liegt eine indirekte Bandlücke vor.

- III-V- und II-VI-Halbleiter<sup>6</sup>

In diesen technisch wichtigen Systemen wie *GaAs*, *InSb*, *ZnSe*, *ZnS* ist die Situation qualitativ ähnlich wie beim Si, nur daß es sich eben um zwei verschiedene Atome pro Elementarzelle handelt. Insgesamt liegen auch  $Z'_e = 8$  Valenzelektronen pro Elementarzelle vor, die die 4 Valenzbänder bei  $T = 0$  komplett füllen, während die 4 Leitungsbänder leer bleiben. Die Fermienergie liegt in der Energielücke, die meist eine direkte Lücke darstellt.

- Elemente der 5. Gruppe des Periodensystems

Elemente wie Sb, As, Bi haben 5 Valenzelektronen in der äußeren Atomenschale, kristallisieren aber in Strukturen mit 2 Atomen pro Elementarzelle,

<sup>6</sup> Die Bandstrukturbilder für die Halbleiter Si, GaAs und ZnSe sind entnommen aus: M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky: Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer Series in Solid-State Sciences 75 (1989)

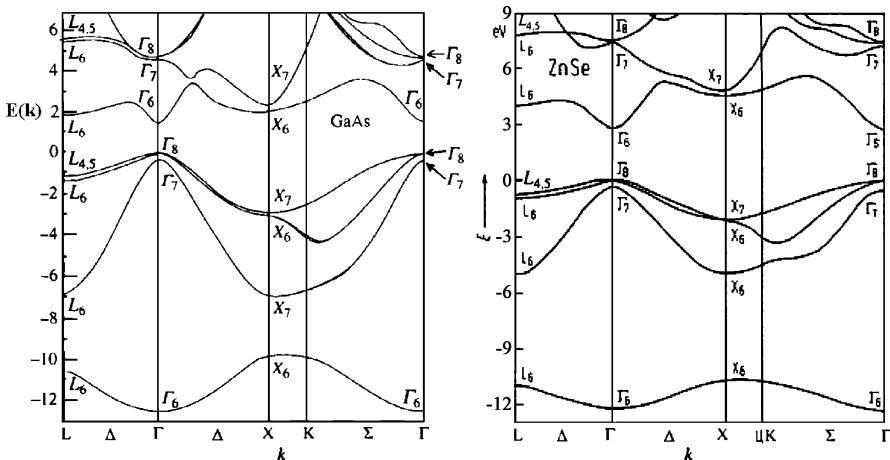


Abb. 4.14 Bandstrukturen des III–V Halbleiters GaAs und des II–VI-Halbleiters ZnSe

so daß  $Z'_e = 10$  gilt. Trotzdem sind es in der Regel keine Halbleiter sondern Halbmetalle, da Bandüberlapp vorliegt, so daß das fünfte Band nicht ganz gefüllt wird und stattdessen das sechste Band schon partiell gefüllt wird.

- Ionenkristalle aus Elementen der 1. und 7. Gruppe

Das sind Systeme wie NaCl, KBr, NaJ, etc., die in der NaCl-Struktur oder der CsCl-Struktur kristallisieren, also wieder mit 2 Atomen pro Elementarzelle. So mit hat man wieder  $Z'_e = 8$  und daher einen Halbleiter oder Isolator zu erwarten, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

- Fester Wasserstoff

Einatomiger fester Wasserstoff sollte eigentlich ein ideales Metall sein mit der Fermienergie in der Mitte des 1s-Bandes. Leider existiert aber atomarer Wasserstoff (H) unter normalen Umständen nicht im festen Aggregatzustand, sondern nur molekularer Wasserstoff H<sub>2</sub>. Bei festem H<sub>2</sub> hat man aber wieder 2 Elektronen pro Elementarzelle und daher einen Isolator vorliegen. Man kann sich das auch so vorstellen, daß die 1s-Zustände des atomaren Wasserstoffs bei der Molekülbildung aufspalten in das bonding und antibonding Molekül-Orbital; der Bonding-Zustand wird doppelt besetzt (von einem Spin-auf- und einem Spin-ab-Elektron). Wenn die H<sub>2</sub>-Moleküle einen Kristall bilden, spalten die Molekülorbitale zu Bändern auf, das vom bonding Orbital erzeugte Band wird aber genau vollständig gefüllt, die Fermi-Energie liegt in der Lücke zwischen dem bonding und dem antibonding Band.

Es hat immer wieder Spekulationen über metallischen atomaren Wasserstoff gegeben. Dieser soll angeblich nicht nur ein gutes Metall sein sondern sogar ein Supraleiter. Wenn überhaupt existiert er aber nur unter extrem hohen Drücken und konnte auf der Erde noch nicht realisiert werden. Es gibt (schwer widerlegbare) Theorien, daß im Inneren von Saturn oder Jupiter der Druck für metallischen, atomaren, supraleitenden Wasserstoff ausreichend ist und dieser die Ursache für das Magnetfeld des Planeten ist.

## 4.7 Elektronische Zustandsdichte und Fermi-Fläche

Die in den vorigen Abschnitten besprochene Bandstruktur  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  liefert die volle Dispersionsrelation für die Elektronen im Festkörper. Vielfach ist man an dieser vollen Information aber gar nicht interessiert, sondern es reicht zu wissen, in welchem Energiebereich Zustände überhaupt möglich sind und wie viele Zustände es in einem bestimmten Energiebereich gibt und wo Energielücken liegen. Dazu definiert man eine

### elektronische Zustandsdichte

wie bei den Phononen durch

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \delta(E - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (4.135)$$

$\rho(E) \cdot \Delta E$  ist die Zahl der elektronischen Einteilchen-Zustände mit Energie zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$  pro Einheitszelle. Die Fermienergie ist bestimmt durch die Beziehung:

$$\int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) = Z_e \quad (4.136)$$

Manchmal betrachtet man auch nur die Zustandsdichte für einzelne Bänder, in der Regel Leitungs- bzw. Valenzbänder. Es gelten ganz ähnliche Beziehungen, wie sie schon bei der Besprechung der Phononen-Zustandsdichte in Abschnitt 3.6 vorgekommen sind, nämlich u. a.

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E + i0) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \frac{1}{E + i0 - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (4.137)$$

und man kann die Zustandsdichte auch wieder durch ein Oberflächenintegral über eine Fläche konstanter Energie ausdrücken

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \sum_n \int_{S(E)} \frac{ds}{|\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}|} \quad (4.138)$$

Hierbei ist  $S(E)$  eine Fläche konstanter Energie im  $k$ -Raum und gemäß (4.58) ist

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$$

die Gruppengeschwindigkeit des  $n$ -ten Bandes. Besonders einfach wird die Zustandsdichte freier Elektronen, also von Elektronen mit der Dispersionsrelation  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Dann gilt  $\mathbf{v}_k = \frac{\hbar k}{m}$  und mit  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$  folgt aus (4.138)

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int_{S(E)} \frac{ds}{\hbar k/m} = \frac{V}{N} \frac{4\pi k^2 m}{4\pi^3 \hbar^2 k} = \frac{Vm}{N\pi^2 \hbar^2} = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (4.139)$$

Dies folgt nicht nur aus dem Oberflächenintegral über eine Fläche konstanter Energie gemäß (4.138) sondern auch aus der Definition (4.135)

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{2V}{N(2\pi)^3} \int d^3k \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \\ &= \frac{V}{4\pi^3 N} 4\pi \int dk k^2 \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{V}{\pi^2 N} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad (4.140)\end{aligned}$$

Eine Wurzelsingularität an der Bandkante, also  $\rho(E) \sim \sqrt{E}$  ist charakteristisch für elektronische Zustandsdichten dreidimensionaler Systeme. Entsprechend kann man zeigen, daß für 2-dimensionale Systeme die Zustandsdichte einen Sprung macht an der Bandkante und für eine eindimensionale elektronische Zustandsdichte eine  $1/\sqrt{E}$ -Singularität an der Bandkante charakteristisch ist. Beziiglich von van-Hove-Singularitäten gilt im übrigen wieder das bei den Phononen-Zustandsdichten bereits Diskutierte. Es gibt insbesondere neben den Singularitäten an der Bandkante (Wurzelsingularitäten  $\sim \sqrt{E - E_c}$  in Dimension  $d = 3$ , Sprung für  $d = 2$ ) auch wieder innere Singularitäten an kritischen Punkten, an denen  $\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_n(\mathbf{k}) = 0$  ist. Das Verhalten der Zustandsdichte an diesen kritischen Punkten ist völlig analog wie bei den Phononen-Zustandsdichten.

Als Beispiel ist in Abb. 4.15 die Zustandsdichte  $\rho_3(E)$  für das einfache-kubische Tight-binding-Band

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (4.141)$$

gezeigt, wieder für  $6|t| = 1$ . (Vgl. die Bandstruktur auf Seite 115.) Man erkennt die Wurzelsingularitäten an den Bandkanten und Singularitäten der Art  $C - \sqrt{|E - E_c|}$  bei den kritischen Punkten, bei denen Sattelpunkte der Dispersionsrelation vorliegen. Diese Zustandsdichte kann auch berechnet werden unter Benutzung von

$$\begin{aligned}G(z) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))} = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3 N} \int d^3k \frac{1}{z - 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))} = \\ &= -i \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int_0^\infty d\lambda e^{i\lambda z} J_0^3(2t\lambda) \quad (4.142)\end{aligned}$$

wobei

$$J_0(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx e^{-iy\cos(x)} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dx e^{-iy\cos(x)} \quad (4.143)$$

die Bessel-Funktion 0. Ordnung ist, die tabelliert bzw. für numerische Rechnungen in Programmbibliotheken zu finden ist.

Die Tight-binding-Zustandsdichten für die lineare Kette und das zweidimensionale Quadrat-Gitter sind für  $2|t| = 1$ , bzw.  $4|t| = 1$ , in Abbildung 4.16 ebenfalls abgebildet. Die eindimensionale Tight-binding-Zustandsdichte kann man explizit

analytisch angeben zu

$$\rho_1(E) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - E^2}} & \text{für } -2|t| < E < 2|t| \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.144)$$

Die zweidimensionale Tight-binding-Zustandsdichte kann über die daraus folgende Relation

$$\rho_2(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_2(E + i0) \text{ mit } G_2(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dx \frac{1}{\sqrt{(z - 2t \cos(x))^2 - 1}} \quad (4.145)$$

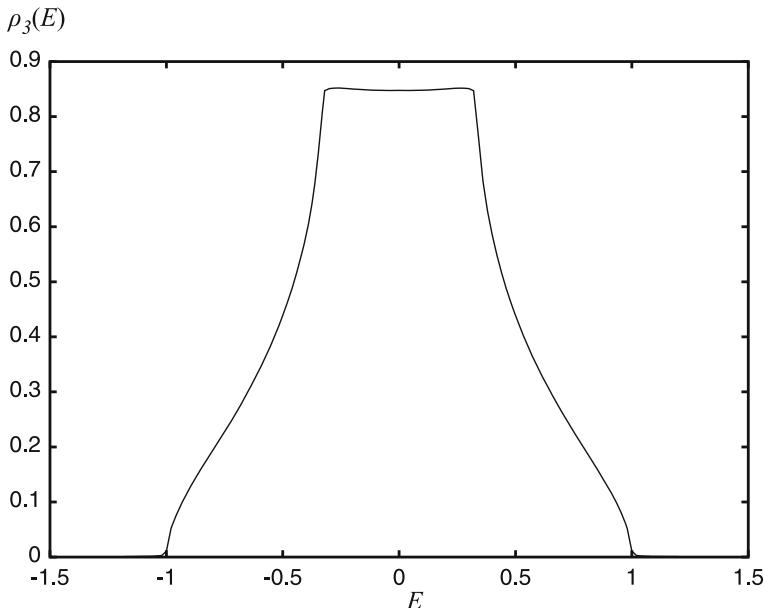
berechnet werden; sie lässt sich auch durch das vollständige elliptische Integral 1. Art

$$K(\lambda) = \int_0^\pi \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \lambda^2 \cos^2 \phi}} \quad (4.146)$$

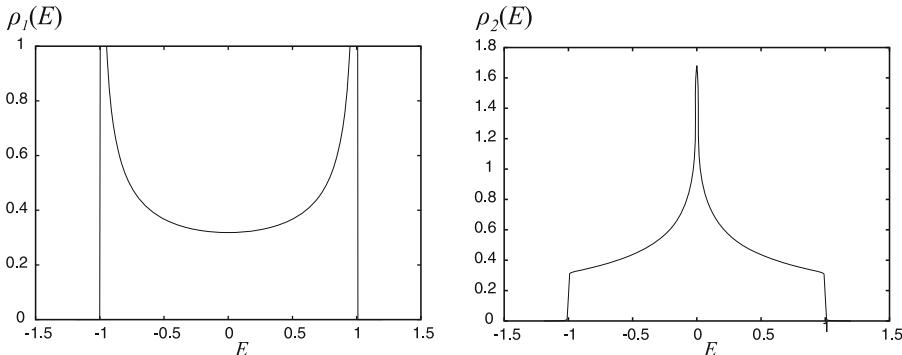
ausdrücken zu

$$\rho_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2|t|} K\left(\sqrt{1 - \frac{E^2}{16t^2}}\right) & \text{für } |E| < 4|t| \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.147)$$

Eine realistischere Zustandsdichte für Kupfer, d. h. für die auf Seite 129 gezeigte Bandstruktur, ist in Abb. 4.17 dargestellt; die Gesamtelektronenzahl in den äußersten



**Abb. 4.15** Elektronische Zustandsdichte für das 3-dimensionale einfache-kubische Tight-binding-Band



**Abb. 4.16** Zustandsdichten für das ein- und zweidimensionale einfache-kubische Tight-binding-Band

(3d- und 4s-)Schalen ist hier  $Z'_e = 11$  und legt die Fermienergie (hier zu 0 gewählt) fest. Die d-Bänder haben eine relativ hohe Zustandsdichte und eine schmale Bandbreite; die 4-s-Zustandsdichte ist dagegen wesentlich kleiner, das s-Band ist dafür breiter. Die 4s-Elektronen verhalten sich wie quasi-freie Elektronen.

### Fermi-Fläche

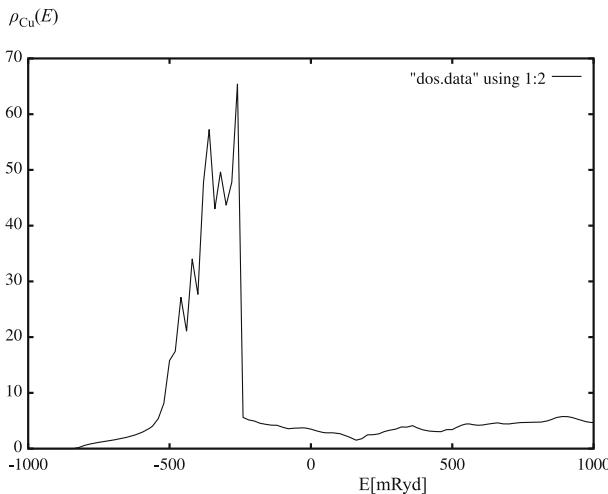
Es wurden bereits die Flächen konstanter Energie  $S(E)$  im  $\mathbf{k}$ -Raum eingeführt, die definiert sind durch

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = E \quad (4.148)$$

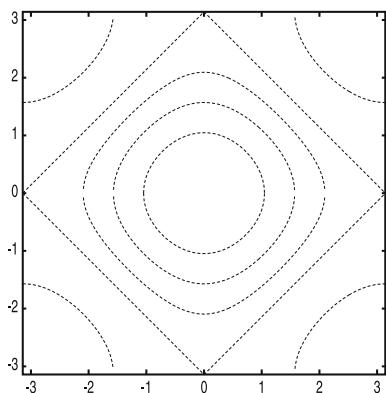
Besonders wichtig ist die Fermi-Fläche<sup>7</sup>  $S(E_F)$ , die den im Grundzustand besetzten Teil des  $\mathbf{k}$ -Raums vom unbesetzten Teil trennt. Auch die Fermi-Fläche ist charakteristisch für bestimmte Materialien und bestimmte Kristallstrukturen. Nur für freie Elektronen ist die Fermi-Fläche einfach eine Kugeloberfläche. Schon im Modell freier Elektronen oder fast freier Elektronen bei Zugrundelegen einer speziellen Kristallstruktur kann die Fermifläche aber relativ kompliziert werden, falls die „Fermi-Kugel“ die Grenze der Brillouin-Zone schneidet. Die Fermifläche ist dann keine geschlossene, einfach zusammenhängende Fläche mehr. Es können insbesondere bei Berücksichtigung realistischer Bandstrukturen höchst komplexe Fermi-Flächen mit interessanter topologischer Struktur entstehen.

Für das zweidimensionale quadratische Tight-binding-Band sind die „Flächen“ (Linien) konstanter Energie  $S(E)$  in Abbildung 4.18 dargestellt; je nach vorgegebener Elektronenzahl (Füllung) werden dies die Fermi-„Flächen“. Für kleine Füllung hat man offenbar annähernd eine Fermi-„Kugel“, bei halber Füllung wird die Fermi-Fläche aber flach und der Fermi-Körper ein Quadrat und bei mehr als halber Füllung schneiden die Fermi-Linien die Grenzen der Brillouin-Zone. Die Fermifläche

<sup>7</sup> E. Fermi, \*1904 in Rom, †1954 in Chicago, studierte in Pisa und promovierte mit 21 Jahren, ging dann nach Göttingen zu M. Born, ab 1926 Professor in Rom und Arbeit über das Elektronengas unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips, ab 1934 an künstlicher Radioaktivität interessiert, Physik-Nobelpreis 1938, von Stockholm aus wegen seiner Abneigung gegen den Faschismus in die USA emigriert, arbeitete in Chicago an der Realisierung von nuklearen Kettenreaktionen



**Abb. 4.17** Zustandsdichte von Cu im Bereich der 3d- und 4s-Bänder; die Energie ist in Einheiten von  $\text{mRyd} = 1.36 \times 10^{-2} \text{ eV}$  gemessen



**Abb. 4.18** Fermi-„Fläche“ für das 2-dimensionale quadratische Tight-binding-Band für verschiedene Fermi-Energien  $E_F/(2|t|) = -1.5, -1., -0.5, 0., 1.$

ist dann innerhalb der 1. Brillouinzone nicht mehr einfach zusammenhängend. Im ausgedehnten Zonenschema erkennt man aber (vgl. Abbildung 4.19), daß bei dieser Situation in zwei Dimensionen doch wieder eine geschlossene „Fläche“ vorliegt, die ein leeres, unbesetztes Gebiet des  $\mathbf{k}$ -Raums einschließt. Die Fermifläche wird somit wieder zunehmend eine Kugel, die aber nicht Elektronenzustände umschließt sondern Lochzustände. Mögliche dreidimensionale Fermi-Flächen sind in den Abbildungen 4.20, 4.21 wiedergegeben, einmal für das 3-dimensionale einfache-kubische Tight-binding-Band bei halber Füllung (d. h. die Dispersion aus Abbildung 4.7 auf Seite 115 bzw. die Zustandsdichte aus Abbildung 4.15 für  $E_F = 0.$ ) und für Kupfer (d. h. die Dispersion aus Abbildung 4.12). In beiden Fällen erkennt man die „Hälse“ der Fermiflächen, die sich zum Rand der Brillouin-Zone hin ausbilden.

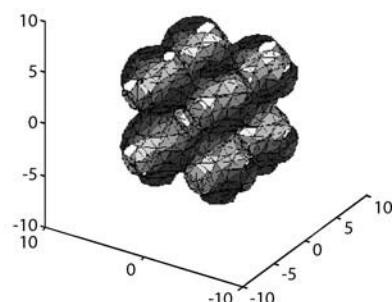
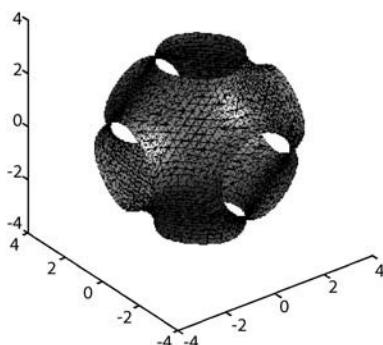
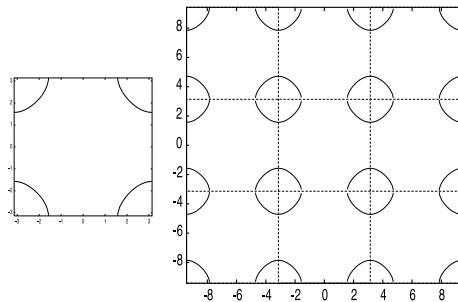
## 4.8 Quantenstatistik und Thermodynamik der Festkörper-Elektronen

Wie es aus der Vorlesung über Statistische Physik bekannt ist, ist die Besetzungszahldarstellung besonders geeignet zur Beschreibung der Vielteilchenzustände eines Elektronensystems. Ein elektronischer Vielteilchen-Zustand im Festkörper wird demnach beschrieben durch  $| \{n_{l\mathbf{k}\sigma}\} \rangle$ , wobei für Fermionen die Besetzungszahl für den Einteilchenzustand  $l\mathbf{k}\sigma$   $n_{l\mathbf{k}\sigma}$  nur die Werte 0 oder 1 annehmen kann wegen des Pauli-Prinzips.<sup>8</sup> Speziell für das wechselwirkungsfreie System sind diese Zustände in Besetzungszahldarstellung bezüglich der Einteilchen-Blochzustände auch bereits Eigenzustände des Hamilton-Operators, d. h. es gilt

$$H| \{n_{l\mathbf{k}\sigma}\} \rangle = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} n_{l\mathbf{k}\sigma} \epsilon_l(\mathbf{k}) | \{n_{l\mathbf{k}\sigma}\} \rangle \quad (4.149)$$

wobei wegen der Teilchenzahlerhaltung

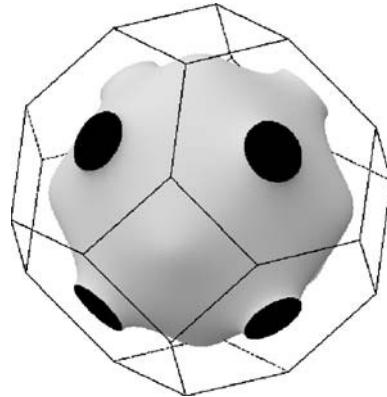
**Abb. 4.19** 2-dimensionale Fermiflächen beim quadratischen Gitter bei  $E_F/(2|t|) = 1$ . in der 1. Brillouin-Zone und im ausgedehnten Zonenschema



**Abb. 4.20** Fermifläche für das einfach-kubische Tight-binding-Band bei halber Füllung in der 1. Brillouinzone (links) und über mehrere Brillouinzenen (ausgedehntes Zonenschema)

<sup>8</sup> W. Pauli, \*1900 in Wien, †1958 in Zürich, 1923 Hochschullehrer in Hamburg, postulierte 1924 Existenz des Spins und 1925 das nach ihm benannte Ausschlußprinzip, 1928 Professor an der ETH Zürich, postulierte 1931 Existenz des Neutrinos, Physik-Nobelpreis 1945

**Abb. 4.21** Fermi-Fläche (und 1. Brillouinzone) von Kupfer



$$N_e = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} n_{l\mathbf{k}\sigma} = 2 \sum_{l\mathbf{k}} n_{l\mathbf{k}\sigma} \quad (4.150)$$

erfüllt sein muß. Bei endlichen Temperaturen können auch angeregte Zustände besetzt werden, und gemäß der Statistischen Physik behandelt man das Problem zweckmäßig mittels der großkanonischen Gesamtheit. Eine zentrale Größe ist die großkanonische Zustandssumme:

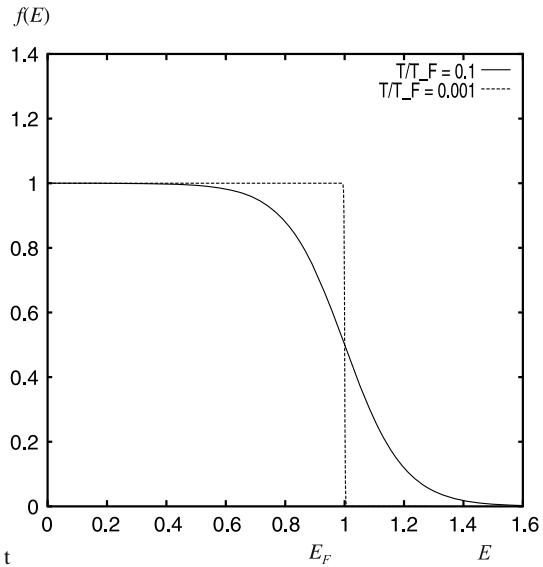
$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \sum_{\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}} \exp \left( -\beta \sum_{l\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu) n_{l\mathbf{k}\sigma} \right) \\ &= \sum_{\{n_{l\mathbf{k}\sigma}\}} \prod_{l\mathbf{k}\sigma} \exp(-\beta (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu) n_{l\mathbf{k}\sigma}) \\ &= \prod_{l\mathbf{k}\sigma} (1 + \exp(-\beta (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu))) \end{aligned} \quad (4.151)$$

wobei wie immer  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  gesetzt ist. Das chemische Potential  $\mu$  ist dabei zu bestimmen aus der Forderung, daß die mittlere Teilchenzahl gleich der vorgegebenen Teilchenzahl  $N_e$  ist:

$$\langle N_e \rangle = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} \langle n_{l\mathbf{k}\sigma} \rangle = N_e \quad (4.152)$$

und die mittlere Besetzungszahl für einen Einteilchen-Zustand  $l\mathbf{k}\sigma$  kann man analog zur Zustandssumme leicht berechnen zu

$$\begin{aligned} \langle n_{l\mathbf{k}\sigma} \rangle &= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{\{n_{l'\mathbf{k}'\sigma'}\}} \exp \left( -\beta \sum_{l'\mathbf{k}'\sigma'} (\varepsilon_{l'}(\mathbf{k}') - \mu) n_{l'\mathbf{k}'\sigma'} \right) n_{l\mathbf{k}\sigma} = \\ &= \frac{1}{Z_{GK}} \prod_{(l'\mathbf{k}'\sigma') \neq (l\mathbf{k}\sigma)} (1 + \exp(-\beta (\varepsilon_{l'}(\mathbf{k}') - \mu))) \\ &\quad \times \exp(-\beta (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu)) \\ &= \frac{\exp(-\beta (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu))}{1 + \exp(-\beta (\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \mu))} \end{aligned} \quad (4.153)$$

**Abb. 4.22** Fermi-Funktion

Die mittlere Besetzungszahl ist also gegeben durch die Fermi-Verteilung:

$$\langle n_{l\mathbf{k}\sigma} \rangle = f(\varepsilon_l(\mathbf{k})) \quad (4.154)$$

mit der Fermi-Funktion

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - \mu)) + 1} \quad (4.155)$$

Für  $T \rightarrow 0$  gilt

$$\exp((E - \mu)/k_B T) = \begin{cases} \infty & \text{für } E > \mu \\ 0 & \text{für } E < \mu \end{cases} \quad (4.156)$$

und daher

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < \mu \\ 0 & \text{für } E > \mu \end{cases} \quad (4.157)$$

Die Fermi-Funktion wird also eine Stufenfunktion für  $T = 0$ . Das chemische Potential  $\mu(T)$ , das im allgemeinen temperaturabhängig ist, geht daher für  $T \rightarrow 0$  in die Fermi-Energie über:

$$\mu(T = 0) = E_F \quad (4.158)$$

Dies entspricht der Interpretation des chemischen Potentials in der Thermodynamik als der Energie, die aufzuwenden ist, um ein weiteres Teilchen in das System zu bringen.

Von Interesse sind Größen wie die innere Energie des Elektronensystems; diese ist gegeben durch

$$U = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} \langle n_{l\mathbf{k}\sigma} \rangle \varepsilon_l(\mathbf{k}) = N \int dE f(E) \rho(E) E \quad (4.159)$$

wobei die gesamte elektronische Zustandsdichte (pro Einheitszelle),  $\rho(E)$ , in (4.135) definiert ist. Damit läßt sich auch die Teilchenzahl-Bedingung, die das chemische Potential festlegt, ausdrücken gemäß

$$N_e = \sum_{l\mathbf{k}\sigma} \langle n_{l\mathbf{k}\sigma} \rangle = N \int dE \rho(E) f(E) \quad (4.160)$$

Geht man zu den auf die Einheitszelle normierten Größen Energie pro Einheitszelle  $u = U/N$  und Elektronenzahl pro Einheitszelle  $Z_e = N_e/N$  über, lauten die entsprechenden Relationen

$$u(T) = \int dE \rho(E) f(E) E \quad Z_e = \int dE \rho(E) f(E) \quad (4.161)$$

Zur Auswertung von Integralen vom Typ

$$\int dE H(E) f(E)$$

benutzen wir hier speziell die sogenannte

### Sommerfeld-Entwicklung<sup>9</sup>

Vorausgesetzt, daß  $H(E)$  eine halbwegs vernünftige Funktion ist (insbesondere mehrfach stetig differenzierbar und auch integrierbar ist und für  $E \rightarrow -\infty$  verschwindet), gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE K(E) \left( -\frac{df}{dE} \right) \quad (4.162)$$

was durch partielle Integration folgt, wobei  $K(E)$  die Stammfunktion zu  $H(E)$  sein soll, also

$$K(E) = \int_{-\infty}^E dE' H(E') \quad (4.163)$$

Die negative Ableitung der Fermi-Funktion ist explizit gegeben durch

$$-\frac{df}{dE} = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)(e^{-\beta(E-\mu)} + 1)} \quad (4.164)$$

Sie ist symmetrisch um das chemische Potential  $\mu$  und fällt nach beiden Seiten hin (weg vom chemischen Potential) sehr schnell, nämlich exponentiell, ab. Für  $T \rightarrow 0$  geht die Ableitung in eine Delta-Funktion über (klar, da Fermifunktion zur Stufenfunktion wird). Für endliche Temperatur ist die Ableitung der Fermifunktion nur in einem relativ kleinen Intervall um  $\mu$ , welches in etwa proportional zur Temperatur

<sup>9</sup> A. Sommerfeld, \*1868 in Königsberg, †1951 in München, Professor für Theoretische Physik in München 1906–1931, Beiträge zu allen Gebieten und Autor eines bekannten Lehrbuchs der Theoretischen Physik, insbesondere Arbeiten zur Atomphysik, Erweiterung des Bohrschen Atommodells, Einführung der Azimuth- und magnetischen Quantenzahl, Arbeiten zur Wellenmechanik und der Theorie der Elektronen in Metallen, Doktorvater von Pauli und Heisenberg

größer wird, merklich von 0 verschieden; in der Praxis (bei numerischen Rechnungen z. B.) stellt sich heraus, daß nur ein endliches Intervall  $[\mu - 10.k_B T, \mu + 10.k_B T]$  betrachtet werden muß, die Zustandsdichteintegrale also faktisch nur über ein endliches Intervall zu erstrecken sind. Daher macht es auch in der Praxis nichts aus, daß Zustandsdichten eventuell einige der genannten Voraussetzungen nicht erfüllen (z. B. Differenzierbarkeit an den Bandkanten wegen der van-Hove-Singularitäten). Da das Energie-Integral nur über ein kleines Intervall um  $\mu$  zu erstrecken ist, entwickelt man nun die Funktion  $K(E)$  in eine Taylor-Reihe um  $\mu$ , also:

$$K(E) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (E - \mu)^n \frac{d^n K(E)}{dE^n} \Big|_{E=\mu} \quad (4.165)$$

Setzt man dies in das zu berechnende Integral ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dEH(E)f(E) &= \int_{-\infty}^{\mu} dEH(E) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d^{n-1}H(E)}{dE^{n-1}} \Big|_{E=\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left( -\frac{df}{dE} \right) \end{aligned} \quad (4.166)$$

Es gehen in die Reihe also nur Ableitungen der zu integrierenden Funktion  $H(E)$  am chemischen Potential  $\mu$  und von  $H(E)$  unabhängige Integrale über  $(E - \mu)^n$  multipliziert mit der Ableitung der Fermifunktion ein. Da aber  $-\frac{df}{dE}$  symmetrisch um  $\mu$  ist, treten hier nur gerade Potenzen  $n$  auf. Damit hat man schließlich nach Substitution  $x = \beta(E - \mu)$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dEH(E)f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dEH(E) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}H(E)}{dE^{2n-1}} \Big|_{E=\mu} \quad (4.167)$$

$$\text{mit } a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \quad (4.168)$$

Die  $a_n$  können analytisch berechnet werden zu

$$a_n = \left( 2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n) \quad (4.169)$$

wobei die Riemannsche Zeta-Funktion  $\zeta(x)$  definiert ist durch

$$\zeta(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^x} = 1 + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \dots \quad (4.170)$$

Speziell gilt

$$a_1 = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \quad a_2 = \frac{7}{4} \zeta(4) = \frac{7}{4} \frac{\pi^4}{90} = \frac{7\pi^4}{360} \quad (4.171)$$

Wertet man nun die Integrale in (4.161) unter Benutzung der Sommerfeld-Entwicklung aus, so ergibt sich

$$Z_e = \int_{-\infty}^{\mu} dE \rho(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + O(T^4) \quad (4.172)$$

$$u = \int_{-\infty}^{\mu} E \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \rho'(\mu) + \rho(\mu)) + O(T^4) \quad (4.173)$$

Für tiefe Temperaturen ( $k_B T \ll E_F$ , was auch bei Raumtemperatur noch gut erfüllt ist zumindest für Metalle), weicht  $\mu(T)$  von der Fermi-Energie  $E_F$  auch nur noch um relativ kleine Werte von der Ordnung  $(k_B T)^2$  ab. Daher gilt

$$\int_{-\infty}^{\mu(T)} dE \rho(E) = \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) + (\mu - E_F) \rho(E_F) = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F)$$

Damit folgt:

$$Z_e = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(E_F) \quad (4.174)$$

Somit erhält man die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials der Elektronen für tiefe Temperaturen zu

$$\boxed{\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\rho'(E_F)}{\rho(E_F)} (k_B T)^2} \quad (4.175)$$

Für die innere Energie pro Einheitszelle ergibt sich

$$\begin{aligned} u &= \int_{-\infty}^{E_F} dEE \rho(E) + (\mu - E_F) E_F \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (E_F \rho'(E_F) + \rho(E_F)) = \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} dEE \rho(E) - \frac{\pi^2}{6} E_F \rho'(E_F) (k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 E_F \rho'(E_F) \\ &\quad + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho(E_F) \end{aligned}$$

Somit ergibt sich als Temperaturabhängigkeit der inneren Energie pro Einheitszelle für tiefe Temperaturen

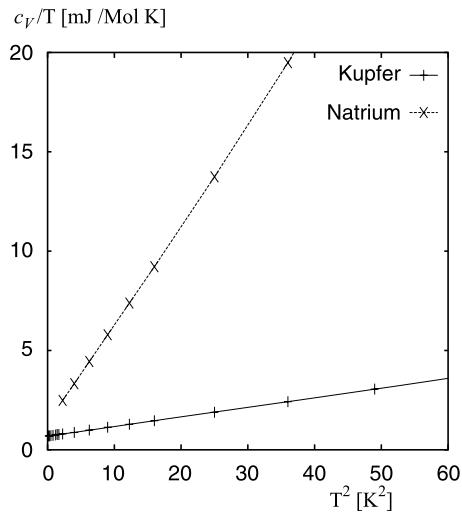
$$\boxed{u(T) = u_0 + \frac{\pi^2}{6} \rho(E_f) (k_B T)^2} \quad (4.176)$$

Damit folgt für die spezifische Wärme pro Elementarzelle

$$\boxed{c_V = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 T} \quad (4.177)$$

Falls die Zustandsdichte bei der Fermienergie nicht verschwindet, was bei Metallen immer der Fall ist, liegt also ein lineares Temperaturgesetz der spezifischen Wärme vor bedingt durch den elektronischen Beitrag.

**Abb. 4.23** Experimentell bestimmte Werte der spezifischen Wärme von Kupfer und Natrium, aufgetragen in der Form  $c_V/T$  als Funktion von  $T^2$



Unter Einbeziehung des in Abschnitt 3.5 diskutierten Beitrags der akustischen Phononen hat man für die spezifische Wärme von Metallen daher bei tiefen Temperaturen zu erwarten

$$c_V(T) = \gamma T + AT^3 \quad (4.178)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 \text{ und } A = \frac{12\pi^4}{5} k_B \frac{1}{\Theta_D^3}$$

Dies ist die spezifische Wärme pro Einheitszelle; der Phononen-Anteil unterscheidet sich daher um den Faktor  $\frac{N}{V}$  von der in (3.74) berechneten spezifischen Wärme pro Volumen;  $\Theta_D$  ist die Debye-Temperatur. Dieses Gesetz ist experimentell gut bestätigt. Es ist üblich  $c_V/T$  als Funktion von  $T^2$  aufzutragen, dann gibt der Achsenabschnitt direkt den linearen, elektronischen spezifischen Wärmekoeffizienten  $\gamma$  und der Anstieg ergibt den Phononen-Koeffizienten  $A$  (und damit auch die Debye-Temperatur).

Experimentell ist es üblich, wie in Abbildung 4.23<sup>10</sup>, die spezifische Wärme pro Mol (und nicht pro Einheitszelle) anzugeben; dann ist also mit der Avogadrozahl  $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$  zu multiplizieren, da ein Mol eines Stoffes  $N_A$  Moleküle enthält. Mit  $N_A k_B = R = 8.3 \frac{\text{Joule}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} = 1.99 \frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{K}}$  ergibt sich also für den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme pro Mol:

$$C = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) R k_B T \quad (4.179)$$

<sup>10</sup> Experimentelle Daten entnommen aus: Y.S. Touloukian, E.H. Buyco, „Thermophysical Properties of Matter“, Vol. 4 (Plenum 1970)

Speziell für freie Elektronen bzw. das für viele Metalle anwendbare<sup>11</sup> Modell quasifreier Elektronen mit effektiver Masse  $m^*$  ist die Zustandsdichte gemäß ((4.139), (4.140)) gegeben durch

$$\rho(E) = \frac{2^{1/2}Vm^{*3/2}}{N\pi^2\hbar^3}\sqrt{E} \quad (4.180)$$

Wenn dann  $Z_e$  die Zahl der Elektronen in diesem obersten Leitungsband (quasi-)freier Elektronen ist, ist die Fermienergie zu bestimmen aus

$$Z_e = \int_0^{E_F} dE \rho(E) = \frac{2^{3/2}Vm^{*3/2}}{3N\pi^2\hbar^3} E_F^{3/2} \quad (4.181)$$

Also ist die Fermienergie für freie Elektronen explizit gegeben durch

$$E_F = \left( 3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m^*} = \frac{3}{2} \frac{Z_e}{\rho(E_F)} \quad (4.182)$$

Damit gilt also

$$\rho(E_F) = \frac{3Z_e}{2E_F} = 3 \frac{Z_e}{\hbar^2 \left( 3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{\frac{2}{3}}} m^* \sim m^* \quad (4.183)$$

Im Modell (quasi-)freier Elektronen ist die Zustandsdichte an der Fermikante und damit der lineare Temperatur-Koeffizient  $\gamma$  der spezifischen Wärme demnach direkt proportional zur effektiven Masse  $m^*$ . Die Messung dieses Koeffizienten  $\gamma$  erlaubt daher eine – im Prinzip einfache – Bestimmung der effektiven Masse. Man findet so, daß in vielen einfachen Metallen (wie Na, K, Cu, Ag, Mg, Ca, Ba, Al, Zn) die effektive Masse tatsächlich von der Größenordnung her in etwa der Masse von freien Elektronen entspricht, so daß das Modell freier Elektronen überraschend gut zu sein scheint. Es gibt aber auch drastische Abweichungen. In Halbmetallen (z. B. Bi) findet man eine wesentlich kleinere effektive Masse ( $m^* \sim 0,1m$ ), in Übergangsmetallen findet man wesentlich größere effektive Massen ( $m^* \approx 10 - 30m$  z. B. in Nb, Mn, Pd, Ni). Der Grund hierfür ist einmal eine im Vergleich zu den s- und p-Bändern höhere Zustandsdichte in den schmalen d-Bändern, in denen die Fermienergie bei den Übergangsmetallen liegt, zum anderen sind aber insbesondere auch Korrelationseffekte (d. h. Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) wichtig und geben einen wesentlichen Beitrag zum  $\gamma$ -Koeffizienten und damit zur effektiven Masse  $m^*$ . Noch größere  $\gamma$ -Koeffizienten der spezifischen Wärme und daraus geschlossene effektive Massen von  $m^*$  bis zu  $100 - 1000m$  findet man bei den sogenannten Schwer-Fermionen-Systemen (z. B.  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeAl}_3$ , u. a.); hier sind Korrelationseffekte dominant, und die Untersuchung von Schwer-Fermionen-Systemen ist experimentell und theoretisch ein aktueller Forschungsgegenstand der Festkörperphysik.

---

<sup>11</sup> zumindest dann, wenn die Fermienergie nicht zu weit von der Bandkante entfernt ist

## 4.9 Statistik der Elektronen und Löcher in Halbleitern

Die konkreten Rechnungen und Ergebnisse des vorigen Kapitels beziehen sich auf metallische Festkörper; insbesondere ist nur dafür die Sommerfeld-Entwicklung sinnvoll. In diesem Abschnitt sollen daher noch einmal gesondert die thermischen elektronischen Eigenschaften von Halbleitern betrachtet werden. Das einfachst denkbare Halbleiter-Modell ist ein Zweiband-Modell bestehend aus einem Valenzband und einem Leitungsband, die durch eine Energielücke der Größe  $\Delta$  voneinander getrennt sind. Man hat dann also eine Valenzband-Zustandsdichte  $\rho_v(E)$ , deren untere Bandkante o. E. zu 0 gewählt werden kann und deren obere Bandkante mit  $E_v$  bezeichnet sei, und eine Leitungsband-Zustandsdichte  $\rho_c(E)$  mit der unteren Bandkante  $E_c > E_v$  und es gilt  $E_c - E_v = \Delta$ . Die Bänder sollen nicht überlappen und die Gesamtzustandsdichte ist  $\rho(E) = \rho_v(E) + \rho_c(E)$ . Die Fermienergie liegt in der Bandlücke, und für die üblichen Halbleiter ist  $\Delta$  von der Größenordnung einige eV, so daß für alle erreichbaren Temperaturen  $k_B T \ll \Delta$  erfüllt ist. Für  $T = 0$  ist nur das Valenzband gefüllt, d. h. es gilt

$$Z_e = \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) = \int_0^{E_F} dE \rho(E) \quad (4.184)$$

Für endliche Temperaturen  $T$  gilt

$$Z_e = \int_0^{\infty} dE f(E) \rho(E) = \int_0^{E_v} dE f(E) \rho_v(E) + \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E) \quad (4.185)$$

Somit ergibt sich:

$$\int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) = \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E) \quad (4.186)$$

Dies besagt nichts anderes, als daß die Zahl der (thermisch angeregten) Elektronen im Leitungsband

$$n_e(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E) \quad (4.187)$$

gleich der Zahl der unbesetzten Zustände im Valenzband

$$n_h(T) = \int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) \quad (4.188)$$

sein muß, und diese unbesetzten Zustände, also Elektronenfehlstellen im Valenzband interpretiert man auch als (positiv geladene) Löcher. Bei undotierten, intrinsischen Halbleitern gilt daher:

$$n_e(T) = n_h(T) \quad (4.189)$$

Das chemische Potential  $\mu$  liegt im Inneren der Bandlücke, dabei allerdings nicht notwendigerweise genau im Zentrum, sondern dies hängt von den effektiven Massen

und damit den Zustandsdichten  $\rho_{c,v}(E)$  von Leitungs- und Valenzband und von der Temperatur ab. Es gilt die Umformung

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{-(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (4.190)$$

Dies ist ebenfalls eine Fermi-Verteilung, aber für negative Energien. Die Wahrscheinlichkeit, ein Loch im Valenzband bei einer Energie  $-|E - \mu|$  vorzufinden, ist also ebenfalls durch eine Fermi-Verteilung bestimmt. Löcher unterliegen somit ebenfalls der Fermi-Statistik aber mit von der Fermi-Energie aus nach unten gemessener Energie.

Es gilt

$$E_v < \mu < E_c \text{ und } E_c - \mu \gg k_B T \text{ und } \mu - E_v \gg k_B T \quad (4.191)$$

Daher folgt für Energien  $E > E_c$  innerhalb des Leitungsbandes:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E-\mu)/k_B T}$$

und für Energien  $E < E_v$  innerhalb des Valenzbandes

$$1 - f(E) = \frac{1}{e^{(\mu-E)/k_B T} + 1} \approx e^{-(\mu-E)/k_B T} \quad (4.192)$$

Weil die Energielücke groß ist gegenüber thermischen Energien, können die Fermi-Verteilungen in dem Energiebereich, wo die Zustandsdichten nicht verschwinden, also durch eine klassische Boltzmann-Verteilung ersetzt werden.

Somit hat man:

$$n_e(T) = e^{-(E_c-\mu)/k_B T} \int_{E_c}^{\infty} dE \rho_c(E) e^{-(E-E_c)/k_B T} \quad (4.193)$$

und entsprechend

$$n_h(T) = e^{-(\mu-E_v)/k_B T} \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) e^{-(E_v-E)/k_B T} \quad (4.194)$$

In der Nähe der Bandkanten verhalten sich in der Regel Valenz- und Leitungselektronen-Zustandsdichte wie die von freien Elektronen mit effektiver Masse. Daher sind die folgenden Annahmen für die Zustandsdichten plausibel:

$$\begin{aligned} \rho_c(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \\ \rho_v(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_h)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.195)$$

(vergleiche Gleichungen (4.139), (4.140)). Dann ergibt sich

$$n_e(T) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} e^{-(E_c-\mu)/k_B T} (k_B T)^{3/2} 2 \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} =$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \frac{V}{N} \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - \mu)/k_B T} \\
n_v(T) &= \frac{V}{2\pi^2\hbar^3 N} (2m_h)^{3/2} e^{-(\mu - E_v)/k_B T} (k_B T)^{3/2} 2 \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \\
&= 2 \frac{V}{N} \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(\mu - E_v)/k_B T}
\end{aligned} \tag{4.196}$$

Hierbei wurde die Substitution  $x^2 = (E - E_c)/(k_B T)$  bzw.  $x^2 = (E_v - E)/(k_B T)$  gemacht,  $\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \sqrt{\pi}/4$  benutzt und  $\sqrt{E_v/k_B T} \approx \infty$  genähert, was plausibel ist, da die Valenzbandbreite  $E_v$  auch groß gegenüber üblichen Temperaturen ist.

Aus der Bedingung  $n_e = n_h$ , erhält man dann für das chemische Potential:

$$\mu(T) = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln \left( \frac{m_h}{m_e} \right) \tag{4.197}$$

Für  $T = 0$  liegt das chemische Potential  $\mu(0) = E_F$  also genau im Zentrum der Bandlücke, bei endlichen Temperaturen aber nicht mehr, sondern die Abweichung von der Fermienergie variiert i. a. linear mit der Temperatur<sup>12</sup>; ob  $\mu(T)$  mit der Temperatur nach oben (zum Leitungsband hin) oder nach unten (zum Valenzband hin) wandert, hängt vom Verhältnis der effektiven Massen von Elektronen und Löchern ab. Durch Dotieren mit andersvalenten Fremdatomen kann die Lage der Fermi-Energie aber leicht verändert werden gegenüber der Lage genau in der Bandmitte. Um eine Größenordnung für die Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur in intrinsischen Halbleitern angeben zu können, nehmen wir  $\Delta = 1 \text{ eV}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  an; die Ladungsträgerdichte ist im Wesentlichen durch den Faktor  $e^{-\Delta/2k_B T} \approx e^{-15} \sim 10^{-7} - 10^{-6}$  bestimmt, so daß von den  $10^{23}$  Elektronen des Festkörpers etwa  $10^{17}$  im Leitungsband sind.

Die spezifische Wärme von Halbleitern kann man analog berechnen wie die Loch- und Elektronenzahlen. Hier soll der Rechengang nur kurz skizziert und ein näherungsweises Ergebnis angegeben werden, detailliertere Rechnungen dazu sind dem Leser als Übung überlassen. Wir gehen aus von der Definitions-Gleichung für die spezifische Wärme pro Einheitszelle:

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = \int dEE\rho(E) \frac{\partial f}{\partial T} = \int_0^{E_v} dEE\rho_v(E) \frac{\partial f}{\partial T} + \int_{E_c}^\infty dEE\rho_c(E) \frac{\partial f}{\partial T} \tag{4.198}$$

Wegen

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \left( -\frac{e^{\beta(E-\mu)}}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)^2} \right) \left( -\frac{E-\mu}{k_B T^2} - \beta \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \tag{4.199}$$

---

<sup>12</sup> im Unterschied zur gemäß (4.175) quadratischen  $T$ -Abhängigkeit in Metallen

ergibt sich, da nur über Energien weit entfernt vom chemischen Potential zu integrieren ist

$$c_V = e^{\beta(E_v - \mu)} \int_0^{E_v} dEE \left( \frac{E - \mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_v(E) e^{\beta(E - E_v)} \\ + e^{-\beta(E_c - \mu)} \int_{E_c}^{\infty} dEE \left( \frac{E - \mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_c(E) e^{-\beta(E - E_c)} \quad (4.200)$$

Für tiefe Temperaturen sind von führender Ordnung die Terme mit Vorfaktor  $\frac{1}{k_B T^2}$ , d. h. die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials kann vernachlässigt werden und man hat  $\mu = E_F = \frac{1}{2}(E_v + E_c)$ . Damit ergibt sich

$$c_V = \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{k_B T^2} \left( \int_0^{E_v} dEE (E - E_F) \rho_v(E) e^{-\beta(E_v - E)} \\ + \int_{E_c}^{\infty} dEE (E - E_F) \rho_c(E) e^{-\beta(E - E_c)} \right) \quad (4.201)$$

Substituiert man analog wie oben bei der Berechnung der Integrale zu  $n_e, n_h$ , so reproduzieren sich in führender Ordnung in der Temperatur diese Integrale mit Vorfaktoren  $E_{v,c}, (E_{v,c} - E_F)$ . Somit ergibt sich schließlich

$$c_V = 2 \frac{V}{N} \frac{k_B}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \frac{\Delta}{2} \left( m_e^{3/2} E_c - m_h^{3/2} E_v \right) \frac{e^{-\Delta/2k_B T}}{\sqrt{k_B T}} \quad (4.202)$$

oder speziell für gleiche effektive Masse im Valenz- und Leitungs-Band:

$$c_V = 2 \frac{V}{N} k_B \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\Delta^2}{2} \frac{e^{-\Delta/2k_B T}}{\sqrt{k_B T}} \quad (4.203)$$

Die spezifische Wärme geht also exponentiell gegen 0 für  $T \rightarrow 0$ . Ein solches Exponentialgesetz, genauer ein Verhalten  $c_V \sim e^{-\Delta/k_B T}/(k_B T)^\alpha$  ist charakteristisch für Systeme mit einer Lücke im Anregungsspektrum. Ein solches Verhalten hatten wir konkret auch schon einmal beim Einsteinmodell für Phononen gefunden. Der Exponent  $\alpha$  ist dabei allerdings von Details des Spektrums (der Dimension, Zustandsdichte, etc.) abhängig; hier beim Halbleiter-Modell mit wurzelförmigen Zustandsdichten ergibt sich  $\alpha = \frac{1}{2}$ , für Einstein-Phononen war  $\alpha = 2$ , für ein- oder zweidimensionale elektronische Zustandsdichten und z. B. eine konstante Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichte ergeben sich noch andere Werte für dieses  $\alpha$ .

## 4.10 Aufgaben zu Kapitel 4

### Aufgabe 4.1 Attraktives Kronig-Penney-Modell

Betrachten Sie das eindimensionale periodische Potential

$$V(x) = -v_0 \sum_n \delta(x - na) \quad (v_0 > 0)$$

also attraktive Delta-Peaks an den Gitterplätzen  $na$ .

Lösen Sie die Schrödinger-Gleichung für gebundene Zustände (d. h. mit Eigenenergien  $E < 0$ ).

Anleitung: Machen Sie den Ansatz

$$\psi(x) = C_n e^{\kappa(x-na)} + D_n e^{-\kappa(x-na)} \quad \text{für } na < x < (n+1)a$$

Wie hängt  $\kappa$  mit den gesuchten Eigenenergien zusammen? Zeigen Sie, daß die erste Ableitung bei  $x = na$  (oder  $x = (n+1)a$ ) einen Sprung der Größe

$$-\frac{2mv_0}{\hbar^2} \psi(na)$$

macht. Benutzen Sie ferner das Bloch-Theorem

$$\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x)$$

um einen Zusammenhang zwischen den Koeffizienten  $C_{n+1}, D_{n+1}$  und  $C_n, D_n$  zu bekommen und leiten Sie ein homogenes Gleichungssystem für  $C_n, D_n$  her. Wann hat dieses nicht-triviale Lösungen?

Zeigen Sie, daß zwischen  $\kappa$  (und damit möglichen Eigenenergien) und  $k$  die Beziehung

$$\kappa \cosh(\kappa a) - \frac{mv_0}{\hbar^2} \sinh(\kappa a) = \kappa \cos(ka)$$

erfüllt sein muß, damit Eigenwerte existieren. Diskutieren Sie diese Beziehung graphisch und bestimmen Sie den Energierbereich, in dem Energieniveaus liegen können. Plotten Sie  $\kappa(k)$  bzw.  $E(k)$ .

---

<sup>12</sup> R. de L. Kronig, W.G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A130, 499 (1931), abgedruckt in „Mathematical Physics in One Dimension“, p. 243 (Academic Press New York 1966)

**Aufgabe 4.2 Kronig-Penney-Modell mit Potentialmulden endlicher Breite**

In der Originalarbeit von Kronig und Penney<sup>13</sup> wurden keine Delta-Potentiale sondern Potentialtöpfe endlicher Breite  $b$  und Tiefe  $v_0$  behandelt, was analytisch etwas aufwendiger wird als in Aufgabe 4.1, numerisch aber zweckmäßiger ist.

Wir betrachten also jetzt das periodische Potential

$$V(x) = \begin{cases} -v_0 & \text{für } na < x < na + b \\ 0 & \text{für } na + b < x < (n+1)a \end{cases} \quad (b < a)$$

Lösen Sie die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

durch Diskretisierung (analog wie in Aufgabe 2.2).

Hinweis: Wählen Sie konkret  $N = 20$  Gitterplätze (Einheitszellen) mit periodischen Randbedingungen,  $a = 1$  und Energieeinheiten so, daß  $\hbar^2/2m = 1$  ist, betrachten Sie das endliche Intervall  $[0, 20]$  und wählen Sie als Diskretisierungsschritt  $h = 0.1$ . Dann hat die diskretisierte Schrödinger-Gleichung die Form:

$$-\psi_{i+1} - \psi_{i-1} + 2 * \psi_i + V(x_i) * h * h * \psi_i = E * h * h * \psi_i$$

mit  $x_i = i * h$ ,  $i = 1, \dots, 200$

Um periodische Randbedingungen zu realisieren, muß der Diskretisierungspunkt  $i = 0$  mit  $i = N = 200$  und  $i = N + 1 = 201$  mit  $i = 1$  identifiziert werden, d. h. die Hamilton-Matrix muß entsprechende nicht verschwindende Matrixelemente  $h(1, 200) = h(200, 1)$  haben.

Plotten Sie den Potentialverlauf, einige ausgewählte Eigenzustände und die niedrigsten 40 oder 60 Energieeigenwerte.

**Aufgabe 4.3 Faktoren für das Kronig-Penney-Modell**

Betrachten Sie das gleiche Problem wie in Aufgabe 4.2. Gemäß Gleichung (4.20) muß der Blochfaktor in einer Dimension die Randwert-(Eigenwert-)Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u_k}{dx^2} - \frac{\hbar^2 ik}{m} \frac{du_k}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_k + V(x)u_k(x) = E_k u_k(x)$$

erfüllen mit periodischen Randbedingungen auf der Einheitszelle, z. B.  $[0, 1]$ . Lösen Sie dieses Randwertproblem ebenfalls durch Diskretisierung und tragen Sie die niedrigsten 3 Energie-Eigenwerte  $E_{nk}$  als Funktion von  $k$  auf. Variieren Sie  $k$  einmal im Bereich  $[-\pi, \pi]$  (1.Brillouin-Zone bei  $a = 1$ ) und auch im Bereich  $[-2\pi, 2\pi]$  („ausgedehntes Zonenschema“) und variieren Sie auch die Potentialstärke  $v_0$  (etwa  $v_0 = 0, 10, 20, 50, 100$ ). Plotten Sie auch einige ausgewählte Bloch-Zustände.

#### Aufgabe 4.4 Kosinuspotential

Betrachten Sie das eindimensionale periodische Potential

$$V(x) = v_0 \cos\left(2\pi \frac{x}{a}\right)$$

Bestimmen Sie die Energiebänder näherungsweise mittels der Methode der fast freien Elektronen.

#### Aufgabe 4.5 Symmetrie der Bandstruktur

Wenn  $\underline{\underline{D}}$  eine Symmetrieeoperation (Drehung oder Spiegelung, Element der Punktgruppe) bezeichnet, die das Gitter in sich selbst überführt, kann man einen zugehörigen Operator  $\hat{D}$  auf dem Hilbertraum definieren durch:

$$\hat{D}f(\mathbf{r}) = f(\underline{\underline{D}}\mathbf{r})$$

Dann vertauscht  $\hat{D}$  mit dem Hamilton-Operator (für wechselwirkungsfreie Elektronen im Gitterpotential).

Zeigen Sie, daß die Bandstruktur (Eigenenergien) erfüllen:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\underline{\underline{D}}\mathbf{k})$$

Hinweis: Zeigen Sie zunächst, daß

$$\hat{D}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\underline{\underline{D}}\mathbf{r})$$

Eigenzustand zum Hamilton-Operator  $H$  ist zur Eigenenergie  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Zeigen Sie dann

$$\psi_{\mathbf{k}}(\underline{\underline{D}}\mathbf{r}) = \psi_{\underline{\underline{D}}^{-1}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Untersuchen Sie dazu, wie ein beliebiger Translationsoperator  $T_{\mathbf{R}}$  auf  $\psi_{\mathbf{k}}(\underline{\underline{D}}\mathbf{r})$  wirkt.

**Aufgabe 4.6 Kronig-Penney-Modell in Tight-Binding-Näherung**

Behandeln Sie das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 4.1 in Tight-Binding-Näherung, indem Sie zuerst das „atomare Problem“ (nur ein einzelnes attraktives Deltapotential) exakt lösen und die Überlapp-Matrixelemente der „atomaren“ Wellenfunktionen explizit berechnen. Vergleichen Sie das Ergebnis für die Bandstruktur mit dem exakten Ergebnis aus Aufgabe 4.1.

**Aufgabe 4.7 Tight-Binding-Bandstrukturen**

Bestimmen Sie unter Benutzung der Tight-Binding-Annahme (4.91) nur für Nächste-Nachbar-Vektoren die Energiedispersion eines Tight-Binding-Bandes für ein fcc-Gitter und ein bcc-Gitter und plotten Sie die Bandstruktur längs ausgewählter Richtungen der Brillouin-Zone.

**Aufgabe 4.8 Tight-Binding-Modell  
für das zweidimensionale Dreiecksgitter**

Bestimmen Sie die Tight-Binding-Dispersion und die resultierende Zustandsdichte für Elektronen auf einem Dreiecksgitter bei Berücksichtigung nur von Nächste-Nachbar-Hüpfen.

**Aufgabe 4.9 Wannier-Funktionen**

Bestimmen Sie für das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 4.2 aus den dort berechneten Blochfunktionen numerisch die Wannier-Funktionen  $w_l(x - na)$  gemäß Definition (4.85) und vergleichen Sie sie mit entsprechenden „atomaren“ Zuständen  $\varphi_l(x - na)$  (Eigenzustände des einzelnen Potentialtopfs gleicher Breite und Tiefe). Variieren Sie gegebenenfalls die Potentialstärke (Tiefe der Töpfe) und die Gitterkonstante.

**Aufgabe 4.10 Tight-Binding-Zustandsdichte für fcc- und bcc-Gitter**

Betrachten Sie das Nächste-Nachbar-Tight-Binding-Modell auf einem fcc- bzw. bcc-Gitter, d. h. die in Aufgabe 4.7 hergeleiteten Dispersionsrelationen.

- Bei welchen Energien sind van-Hove-Singularitäten zu erwarten und welcher Art sind diese?
- Bestimmen Sie numerisch die Zustandsdichten  $\rho(E)$ . Benutzen Sie die für die numerische Bestimmung von Phononen-Zustandsdichten in Aufgaben 3.6, 3.7 entwickelten Methoden.

**Aufgabe 4.11 Fermi-Fläche für Tight-Binding-Bänder**

Bestimmen und plotten Sie die Fermi-Fläche für Nächste-Nachbarn Tight-Binding-Dispersionen für verschiedene Füllungsgrade, d.h. Gesamt-Elektronenzahlen, bzw. Lagen der Fermi-Energie  $E_F$  für ein kubisches Gitter Ihrer Wahl (sc, fcc oder bcc), gegebenenfalls zunächst auch nur für ein zweidimensionales Gitter.

**Aufgabe 4.12 Freie Elektronen in 2 Dimensionen**

Betrachten Sie freie Elektronen mit Dispersion

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

in 2 Dimensionen.

- a) Bestimmen Sie den Zusammenhang von Fermi-Wellenzahl  $k_F$  und der Fermi-Energie  $E_F$  mit der Teilchen-Dichte  $n = N/F$  ( $N$  Gesamt-Elektronenzahl,  $F$  Fläche (bzw. „Volumen“ des 2-dimensionalen Systems)).
- b) Bestimmen Sie die Zustandsdichte  $\rho(E)$ .
- c) Bestimmen Sie das chemische Potential  $\mu(T)$ , insbesondere seine Temperatur-Abhängigkeit, d.h. die ersten Korrekturen zu  $E_F$ .
- d) Bestimmen Sie die innere Energie  $U(T)$  und die spezifische Wärme  $c_V(T)$  bis zu ersten Korrekturen zum linearen  $T$ -Gesetz.

**Aufgabe 4.13 Temperaturabhängigkeit von chemischem Potential und innerer Energie**

Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials und der inneren Energie freier nicht-relativistischer Fermionen numerisch auch für höhere Temperaturen  $T \sim T_F$ . In geeignet gewählten dimensionslosen Einheiten gilt

$\rho(E) = \sqrt{E}$  und das chemische Potential ist zu bestimmen aus

$$1 = \int_0^\infty dE \rho(E) f(E)$$

mit der Fermifunktion

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$$

Diskutieren Sie den Hochtemperatur-Grenzfall ( $T > T_F$ ) auch analytisch.

**Aufgabe 4.14 Spezifische Wärme von Halbleitern**

- a) Bestätigen Sie für das Halbleiter-Modell (4.195) mit wurzelförmiger (und somit 3-dimensionaler) Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichte das Ergebnis (4.202) bzw. (4.203) für die spezifische Wärme durch explizites Nachrechnen, d. h. vollziehen Sie die (nur kurz skizzierten) Zwischenstufen zwischen den Gleichungen (4.200)–(4.202).
- b) Betrachten Sie das folgende Halbleitermodell mit konstanten Valenz- und Leitungsband-Zustandsdichten:

$$\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & \text{für } 0 < E < E_0 \text{ und } E_0 + \Delta < E < 2E_0 + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dann liegt offenbar eine Lücke der Größe  $\Delta$  vor und für 1 Elektron pro Elementarzelle fällt die Fermi-Energie in diese Lücke.

Bestimmen Sie für dieses Modell die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Grenzfall tiefer Temperaturen.

# Kapitel 5

## Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wir haben im letzten Kapitel die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt, was letztlich quantitativ nicht zu rechtfertigen ist. Quantenmechanisch hat man dann nur ein Einteilchenproblem zu lösen, nämlich das eines Elektrons im periodischen Potential, was zumindest schon die Ausbildung von Energiebändern und Bandlücken verstehen lässt. Ein Vielteilchenproblem wurde nur in Form des aus der Grundvorlesung über Statistische Physik bekannten idealen Fermigases behandelt, aber dabei werden Vielteilcheneffekte nur über das Pauli-Prinzip berücksichtigt. Echte Wechselwirkungen und Korrelationen zwischen den Elektronen sind bisher nicht betrachtet worden.

In diesem Kapitel sollen die Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung untersucht werden. Wir betrachten  $N_e$  Elektronen in einem äußerem (in der Regel wieder gitterperiodischen) Potential und mit einer abstoßenden Wechselwirkung untereinander. Der Hamilton-Operator lässt sich dann schreiben als:

$$H = H_0 + H_1 \quad (5.1)$$

$$\text{mit } H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} h_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) \quad (5.2)$$

$$H_1 = \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (5.3)$$

Hierbei ist streng mikroskopisch gesehen die Wechselwirkung  $u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  die Coulomb-Abstoßung, also

$$u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.4)$$

Mitunter benutzt man hier aber auch andere, effektive Wechselwirkungen, z. B. eine abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung, dann betrachtet man nicht mehr alle Elektronen und Ladungen des Systems mikroskopisch, sondern denkt sich bestimmte Einflüsse, z. B. die der inneren Schalen, bereits als in einem effektiven Einteilchenpotential  $V(\mathbf{r})$  enthalten. Andererseits muß es bei einer voll mikroskopischen Behandlung und damit Benutzung des „nackten“ Coulomb-Potentials für  $u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

auch möglich sein, Effekte wie Abschirmung, Dielektrizitätskonstanten, abgeschirmtes Coulomb-Potential, effektives Einteilchen-Potential mikroskopisch herzuleiten. Das gelingt aber nur noch näherungsweise. Überhaupt sind bei Berücksichtigung der Wechselwirkung fast keine exakten Aussagen und Resultate mehr erzielbar.

## 5.1 Besetzungszahldarstellung („2. Quantisierung“) für Fermionen

Die Form ((5.1)–(5.3)) des Hamilton-Operators  $H$  werden wir im Folgenden als „1. Quantisierung“ bezeichnen. Wir werden in diesem Abschnitt eine für die systematische Behandlung von Wechselwirkungseffekten besonders geeignete Darstellung des Hamiltonoperators in Besetzungszahl-Darstellung oder „2. Quantisierung“ angeben. Dazu nehmen wir einmal an, daß wir das Einteilchen-Problem exakt lösen können. Betrachten wir speziell das  $i$ -te Elektron, dann soll gelten:

$$h_i |k_\alpha\rangle^{(i)} = \varepsilon_{k_\alpha} |k_\alpha\rangle^{(i)}$$

oder in Ortsdarstellung

$$h_i \varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r}_i) = \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) \varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{k_\alpha} \varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r}_i) \quad (5.5)$$

Hierbei ist  $\{k_\alpha\}$  ein vollständiger Satz von Einteilchen-Quantenzahlen, in der Festkörperphysik also z. B.  $k_\alpha \equiv (l\mathbf{k}\sigma)$  ( $l$  Bandindex,  $\mathbf{k} \in 1.BZ$  Wellenvektor,  $\sigma$  Spin), wenn man die Bloch-Zustände als Einteilchenbasis benutzt. Das Pauli-Prinzip, das man als weiteres Grund-Axiom der Quantenmechanik für Fermionen, also Systeme identischer Teilchen mit halbzahligem Spin, auffassen kann, besagt nun, daß physikalisch nur der Teilraum des Produktraums der  $N_e$  Einteilchen-Hilberträume realisiert ist, der aus den in den Teilchenindizes total antisymmetrischen Wellenfunktionen besteht. Eine Basis dieses total antisymmetrischen  $N_e$ -Teilchen-Hilbertraums  $\mathcal{H}_A(N_e)$  bilden die sogenannten Slater-Determinanten<sup>1</sup>, die man aus den Einteilchen-Basiszuständen aufbauen kann gemäß:

$$\begin{aligned} |\Psi_{k_1 \dots k_{N_e}}(1 \dots N_e)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{P \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P} |k_{P(1)}\rangle^{(1)} \dots |k_{P(N_e)}\rangle^{(N_e)} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} |k_1\rangle^{(1)} & \dots & |k_1\rangle^{(N_e)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ |k_{N_e}\rangle^{(1)} & \dots & |k_{N_e}\rangle^{(N_e)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(|k_\alpha\rangle^{(i)}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

---

<sup>1</sup> J.C. Slater, \*1900 in Oak Park (Illinois, USA), †1976 in Florida, amerikanischer Physiker, Professor in Harvard, am MIT und der University of Florida (Gainesville), Arbeiten zur Quanten-Theorie, speziell zur Atom- und Molekülstruktur und zur Festkörpertheorie

Hierbei bezeichnet  $P$  die Elemente der Permutationsgruppe  $S_{N_e}$  von  $N_e$  Elementen,  $\chi_P$  ist der Charakter der Permutation (d. h. die Zahl der Transpositionen, die zu der Permutation führen). Der Produktzustand  $|k_1\rangle^{(1)}|k_2\rangle^{(2)}\dots|k_{N_e}\rangle^{(N_e)}$  würde bedeuten, Teilchen 1 ist im Zustand  $k_1$ , Teilchen 2 im Zustand  $k_2$ , u. s. w., Teilchen  $N_e$  im Zustand  $k_{N_e}$ ; da die Teilchen aber ununterscheidbar sind, muß es egal sein, ob Teilchen 1 oder Teilchen 2 oder Teilchen  $N_e$  im Zustand  $k_1$  etc. ist, daher ist über alle möglichen Permutationen zu summieren, der Vorfaktor  $1/\sqrt{N_e!}$  sorgt gerade dafür, daß der Zustand wieder normiert ist. Es soll aber betont werden, daß sich nicht alle Zustände des  $N_e$ -Teilchen-Hilbert-Raums  $\mathcal{H}_A(N_e)$  als Slater-Determinante von Einteilchen-Zuständen darstellen lassen; die aus einer vollständigen Einteilchenbasis zu bildenden Slater-Determinanten bilden aber eine Basis von  $\mathcal{H}_A(N_e)$ . Das dem Pauli-Prinzip entsprechende allgemeine quantenmechanische Postulat bezieht sich auf die Antisymmetrie der Gesamt-Wellenfunktion, die geläufige Form des Pauli-Prinzips

„Zwei Fermionen eines Vielteilchensystems können nicht im gleichen Einteilchen-Zustand sein“

gilt dagegen nur speziell für die Slater-Determinanten, denn wenn zwei Einteilchen-Quantenzahlen  $k_\alpha$  gleich wären, wären zwei Zeilen der Determinante gleich und die Determinante muß verschwinden.

Die durch die Slater-Determinanten beschriebene Basis von  $\mathcal{H}_A(N_e)$  kann auch in Besetzungszahldarstellung angegeben werden, wie sie ja auch bereits bei der (großkanonischen) Behandlung des idealen Fermi-Gases in der Statistischen Physik (und im vorigen Kapitel) benutzt wurde. Wenn es ohnehin egal ist, ob Teilchen 1, Teilchen 2, etc., oder Teilchen  $N_e$  im Einteilchenzustand  $k_\alpha$  ist, braucht man diese Möglichkeiten erst gar nicht mehr anzugeben und über alle Permutationen zu summieren, sondern kann stattdessen einfach angeben, wie viele der ohnehin ununterscheidbaren  $N_e$  Teilchen im Zustand  $k_\alpha$  sind. Dann gibt man also für eine abzählbare Einteilchen-Basis  $\{k_\alpha | \alpha \in N\}$  den Basis-Zustand in der Form  $|\{n_{k_\alpha}\}\rangle = |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle$  an, wobei  $n_{k_\alpha}$  die Besetzungszahl des Zustandes  $k_\alpha$  ist. Wenn die Gesamt-Teilchenzahl  $N_e$  ist und es sich um Fermionen handelt, muß erfüllt sein:

$$n_{k_\alpha} \in \{0, 1\} \text{ und } \sum_{\alpha=1}^{\infty} n_{k_\alpha} = N_e \quad (5.7)$$

Die letzte Summationseinschränkung ist für das praktische Arbeiten in der Besetzungszahldarstellung noch etwas lästig. Man kann sie aber einfach weglassen. Das bedeutet jedoch, daß man eventuell verschiedene Gesamt-Teilchen-Zahlen betrachtet, also nicht mehr genau im  $N_e$ -Teilchen-Hilbertraum arbeitet sondern im sogenannten Fock-Raum<sup>2</sup>

$$\mathcal{H}_{A,\text{Fock}} = \mathcal{H}_A(0) \oplus \mathcal{H}_A(1) \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_A(N_e) \oplus \dots \quad (5.8)$$

<sup>2</sup> W.A. Fock, \*1898 in St. Petersburg, †1974 ebd.9, sowjetischer Physiker, ab 1932 Professor in Leningrad, grundlegende Arbeiten zur Quantentheorie und Relativitätstheorie, entwickelte 1930 Näherungsverfahren für die Wellengleichung von Vielteilchen-Systemen („Hartree-Fock-Approximation“) und allgemein die Quantentheorie für Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl (Quantenmechanik im „Fock-Raum“)

der also als direkte Summe über alle möglichen Teilchenzahlen  $N_e$  der antisymmetrischen  $N_e$ -Teilchen-Hilbert-Räume definiert ist. Dies entspricht dem Vorgehen der Statistischen Physik bei der großkanonischen Behandlung, bei der über das chemische Potential ja nur gefordert wird, daß die mittlere Teilchenzahl der vorgegebenen Teilchenzahl entspricht.

Auf dem oben definierten Fock-Raum kann man nun neue Operatoren definieren, die die Teilchenzahl gerade um 1 ändern, und die daher als Erzeugungs-Operatoren (Erzeuger) bzw. Vernichtungs-Operatoren (Vernichter) bezeichnet werden. Für Fermionen kann man diese Operatoren folgendermaßen definieren:

$$\begin{aligned} c_{k_\alpha}|n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle &= (-1)^{S_\alpha} n_{k_\alpha}|n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha} - 1, \dots\rangle \\ c_{k_\alpha}^\dagger|n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle &= (-1)^{S_\alpha}(1 - n_{k_\alpha})|n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha} + 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.9)$$

mit  $S_\alpha = \sum_{\delta=1}^{\alpha-1} n_{k_\delta}$

Offenbar gilt:

$$\begin{aligned} c_{k_\alpha}|\dots 1..0 \dots \overbrace{0}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle &= 0 \\ c_{k_\alpha}|\dots 1..0 \dots \overbrace{1}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle &= \pm |\dots 1..0 \dots \overbrace{0}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle \\ c_{k_\alpha}^\dagger|\dots 1..0 \dots \overbrace{0}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle &= \pm |\dots 1..0 \dots \overbrace{1}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle \\ c_{k_\alpha}^\dagger|\dots 1..0 \dots \overbrace{1}^{\alpha} \dots 1 \dots\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (5.10)$$

Das Vorzeichen hängt dabei von der Besetzung der anderen Zustände ab wegen des Vorfaktors  $(-1)^{S_\alpha}$ ; dies hängt gerade mit der Antisymmetrie des Zustands zusammen. Es gilt

$$\begin{aligned} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\alpha}|n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle &= (-1)^{S_\alpha} n_{k_\alpha} c_{k_\alpha}^\dagger |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha} - 1, \dots\rangle \\ &= (-1)^{S_\alpha} n_{k_\alpha} (-1)^{S_\alpha} (1 - (n_{k_\alpha} - 1)) |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle \\ &= (-1)^{2S_\alpha} n_{k_\alpha} (2 - n_{k_\alpha}) |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle \\ &= n_{k_\alpha} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle \end{aligned}$$

weil für  $n_{k_\alpha} \in \{0, 1\}$  gilt:  $n_{k_\alpha}(2 - n_{k_\alpha}) = n_{k_\alpha}$ .

$$\begin{aligned} c_{k_\alpha} c_{k_\alpha}^\dagger |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle &= (-1)^{2S_\alpha} (n_{k_\alpha} + 1)(1 - n_{k_\alpha}) |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle \\ &= (1 - n_{k_\alpha}) |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.11)$$

Der Operator  $c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\alpha}$  hat als Eigenwert gerade die Besetzungszahl  $n_{k_\alpha}$ . Der Teilchenzahloperator ist daher gegeben durch:

$$\hat{N}_e = \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\alpha} \quad (5.12)$$

Die Fermionen-Erzeuger und -Vernichter erfüllen die Antikommutator-Beziehungen

$$\{c_{k_\alpha}, c_{k_\beta}\} = 0 = \left\{ c_{k_\alpha}^\dagger, c_{k_\beta}^\dagger \right\}, \quad \left\{ c_{k_\alpha}, c_{k_\beta}^\dagger \right\} = \delta_{\alpha\beta} \quad (5.13)$$

Der Antikommutator zweier Operatoren  $A, B$  ist dabei definiert durch:

$$\{A, B\} = [A, B]_+ = AB + BA \quad (5.14)$$

Von den Antikommutator-Relationen (5.13) ist der Beweis für gleiche  $\alpha$  mit (5.11) schon erbracht, da daraus  $c_{k_\alpha} c_{k_\alpha}^\dagger = 1 - c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\alpha}$  folgt; es muß daher nur noch für verschiedene Quantenzahlen  $k_\alpha \neq k_\beta$  das Antikommutieren der Fermionen-Erzeuger und -Vernichter gezeigt werden. Dazu sei ohne Einschränkung  $\alpha < \beta$ :

$$\begin{aligned} & c_{k_\alpha} c_{k_\beta} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots, n_{k_\beta}, \dots\rangle \\ &= (-1)^{S_\alpha} (-1)^{S_\beta} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha} - 1, \dots, n_{k_\beta} - 1, \dots\rangle \\ & c_{k_\beta} c_{k_\alpha} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots, n_{k_\beta}, \dots\rangle \\ &= (-1)^{S_\alpha} (-1)^{S_\beta - 1} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha} - 1, \dots, n_{k_\beta} - 1, \dots\rangle \\ &= -c_{k_\alpha} c_{k_\beta} |n_{k_1}, \dots, n_{k_\alpha}, \dots, n_{k_\beta}, \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.15)$$

Völlig analog folgt für  $\alpha < \beta$ :

$$c_{k_\alpha} c_{k_\beta}^\dagger = -c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\alpha} \quad c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger = -c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\alpha}^\dagger \quad (5.16)$$

Insbesondere ergibt sich aus diesen Antikommutator-Relationen:

$$c_{k_\alpha}^2 = c_{k_\alpha}^{\dagger 2} = 0 \quad (5.17)$$

d. h. es ist nicht möglich, zwei Teilchen mit der gleichen Einteilchenquantenzahl  $k_\alpha$  zu erzeugen, d. h. das Pauli-Prinzip ist automatisch berücksichtigt, wenn die Erzeuger und Vernichter die obigen Antikommutator-Relationen erfüllen.

### Feldoperatoren:

Mit den Einteilchenwellenfunktionen  $\varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | k_\alpha \rangle$ , die zu der gewählten Einteilchenbasis gehören, und den Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren lassen sich auch sogenannte Feldoperatoren definieren durch:

$$\hat{\Phi}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r}) c_{k_\alpha}, \quad \hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \varphi_{k_\alpha}^*(\mathbf{r}) c_{k_\alpha}^\dagger \quad (5.18)$$

Die Feldoperatoren  $\hat{\Phi}(\mathbf{r})$  ( $\hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r})$ ) vernichten (erzeugen) ein Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  (während die Erzeuger und Vernichter das gleiche für ein Teilchen in einem bestimmten Einteilchenzustand tun). Die Feldoperatoren erfüllen die Vertauschungsrelation

$$\{\hat{\Phi}^{(\dagger)}(\mathbf{r}), \hat{\Phi}^{(\dagger)}(\mathbf{r}')\} = 0, \quad \{\hat{\Phi}(\mathbf{r}), \hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.19)$$

Dies kann unmittelbar auf die Vertauschungsrelation (5.13) und die Vollständigkeitsrelation für die Basis-Wellenfunktionen:

$$\sum_{\alpha} \varphi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k\alpha}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

zurückgeführt werden. Die Feldoperatoren sind darstellungsfrei und können nach verschiedenen Einteilchen-Basisystemen (mit zugehörigen Einteilchen-Wellenfunktionen und Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren) entwickelt werden. Formal ersetzen die Vernichter (Erzeuger) dabei die Entwicklungskoeffizienten bei der Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion nach den Basiswellenfunktionen.

### Operatoren in Besetzungszahl-Darstellung

Es kommen in der Praxis bei der Beschreibung von Vielteilchen-Systemen sogenannte Einteilchen-Operatoren und Zweiteilchen-Operatoren vor. In „1. Quantisierung“ lässt sich ein Einteilchen-Operator für ein  $N_e$ -Teilchensystem schreiben als

$$A^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_e} A^{(1)}(\mathbf{r}_i) \quad (5.20)$$

Ein Einteilchenoperator setzt sich also additiv aus Beiträgen zusammen, von denen jeder nur für ein einzelnes der  $N_e$  Teilchen wirksam ist. Beispiele für Einteilchen-Operatoren sind also der Anteil des Hamilton-Operators  $H_0$  in (5.2) bzw. seine Anteile kinetische Energie und äußeres Potential, aber auch viele andere Operatoren wie Strom-Operator, Teilchendichte-Operator sind Einteilchen-Operatoren.

Ein Zweiteilchen-Operator ist dagegen in „1. Quantisierung“ von der Form

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.21)$$

Ein Zweiteilchen-Operator lässt sich also nicht in die Summe von nur noch auf ein einzelnes Teilchen wirkenden Anteilen zerlegen, sondern alle Summanden wirken simultan auf zwei verschiedene Teilchen. Ein Beispiel für einen Zweiteilchen-Operator ist die Coulomb-Wechselwirkung, also der Anteil  $H_1$  (5.3) des Hamilton-Operators (5.1).

Einen Einteilchen-Operator kann man wie folgt durch die oben eingeführten Erzeuger und Vernichter ausdrücken. Wir betrachten wieder eine vollständige, orthonormierte Einteilchen-Basis und fügen für jedes  $i$  zweimal einen Einheitsoperator  $\langle^{(i)(i)} k_{\alpha} |$  in der Form  $\sum_{\alpha} |k_{\alpha}\rangle \langle^{(i)(i)} k_{\alpha}| = 1$  ein. Dann folgt:

$$\begin{aligned} A^{(1)} &= \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{\infty} |k_{\alpha}\rangle \langle^{(i)(i)} k_{\alpha}| A^{(1)}(\mathbf{r}_i) \sum_{\beta=1}^{\infty} |k_{\beta}\rangle \langle^{(i)(i)} k_{\beta}| = \\ &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{\infty} \langle k_{\alpha} | A^{(1)}(\mathbf{r}) | k_{\beta} \rangle \sum_{i=1}^{N_e} |k_{\alpha}\rangle \langle^{(i)(i)} k_{\beta}| \end{aligned} \quad (5.22)$$

Hierbei wurde schon berücksichtigt, daß das Matrixelement von  $A^{(1)}$  bezüglich der Einteilchenzustände nicht mehr vom Teilchen-Index  $i$  abhängt:

$$\langle^{(i)} k_\alpha | A^{(1)}(\mathbf{r}_i) | k_\beta \rangle = \int d^3 r_i \varphi_{k_\alpha}^*(\mathbf{r}_i) A^{(1)}(\mathbf{r}_i) \varphi_{k_\beta}(\mathbf{r}_i) = \langle k_\alpha | A^{(1)}(\mathbf{r}) | k_\beta \rangle \quad (5.23)$$

Nun gilt:

$$\sum_{i=1}^{N_e} |k_\alpha\rangle \langle^{(i)(i)} k_\beta| = c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta} \quad (5.24)$$

Denn wendet man den Operator  $\sum_{i=1}^{N_e} |k_\alpha\rangle \langle^{(i)(i)} k_\beta|$  auf einen  $N_e$ -Teilchen-Zustand an, ergibt sich nur dann etwas Nichtverschwindendes, wenn der Einteilchenzustand  $k_\beta$  in diesem Vielteilchenzustand enthalten ist, dann ergibt sich wegen der Orthonormiertheit aber 1 und der Einteilchenzustand  $|k_\beta\rangle$  innerhalb dieses Vielteilchenzustands wird ersetzt durch  $|k_\alpha\rangle$ . Es wird also die Besetzung des Einteilchenzustandes  $k_\beta$  ersetzt durch die Besetzung des Einteilchenzustands  $k_\alpha$ , also ein Teilchen im Zustand  $k_\beta$  vernichtet und dafür im Zustand  $k_\alpha$  erzeugt.

Somit gilt für einen Einteilchenoperator in Besetzungszahl-Darstellung:

$$A^{(1)} = \sum_{\alpha, \beta=1}^{\infty} A_{k_\alpha, k_\beta}^{(1)} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta} \quad (5.25)$$

mit:

$$A_{k_\alpha, k_\beta}^{(1)} = \langle k_\alpha | A^{(1)}(\mathbf{r}) | k_\beta \rangle \quad (5.26)$$

Jeder Einteilchenoperator ist in Besetzungszahldarstellung also eindeutig als Linearkombination über alle möglichen Paare von Erzeugern und Vernichtern gegeben, wobei die Koeffizienten genau die Matrixelemente des Einteilchen-Operators bezüglich der Einteilchen-Basiszustände sind.

Die entsprechende Betrachtung kann man für einen Zweiteilchen-Operator machen. Schiebt man hier insgesamt 4 aus dem vollständigen Einteilchen-Basisssystem zu bildende Einsen ein, folgt:

$$\begin{aligned} A^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} |k_\alpha\rangle \langle^{(i)} k_\beta | \langle^{(j)(i)} k_\alpha | \langle^{(j)} k_\beta | A^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | k_\gamma \rangle \langle^{(j)} k_\delta | \langle^{(i)(j)} k_\gamma | \langle^{(i)} k_\delta | \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} \sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle \langle^{(i)} k_\beta | \langle^{(j)(i)} k_\gamma | \langle^{(i)} k_\delta | \end{aligned} \quad (5.27)$$

mit dem Zweiteilchen-Matrixelement

$$\begin{aligned} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} &= \langle^{(i)} k_\alpha | \langle^{(j)} k_\beta | A^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | k_\gamma \rangle \langle^{(j)} k_\delta | = \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{k_\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_\beta}^*(\mathbf{r}') A^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{k_\gamma}(\mathbf{r}') \varphi_{k_\delta}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.28)$$

was wieder unabhängig von den Teilchenindizes  $i, j$  ist, da darüber ja integriert wird bei der Matrixelementbildung in Ortsdarstellung.

Wendet man den Operator  $\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(j)} \langle k_\gamma|^{(j)} \langle k_\delta|^{(i)}$  auf einen  $N_e$ -Teilchenzustand an, ergibt sich nur dann etwas von Null Verschiedenes, wenn der Einteilchen-Zustand  $k_\gamma$  und der Einteilchenzustand  $k_\delta$  in dem Vielteilchenzustand enthalten (besetzt) war, und die Anwendung des o. g. Operators führt diese Einteilchenzustände über in die Einteilchenzustände  $k_\alpha, k_\beta$ . Bei Anwendung dieses Operators werden also die vorher besetzten Einteilchenzustände  $k_\gamma, k_\delta$  unbesetzt und dafür die Zustände  $k_\alpha, k_\beta$  besetzt, es werden also Teilchen in  $k_\gamma, k_\delta$  vernichtet und dafür in  $k_\alpha, k_\beta$  wieder erzeugt. Daher gilt:

$$\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(j)} \langle k_\gamma|^{(j)} \langle k_\delta|^{(i)} = c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \quad (5.29)$$

Damit lässt sich der Zweiteilchen-Operator  $A^{(2)}$  in Besetzungszahldarstellung mit Hilfe der Fermionen-Erzeuger und -Vernichter darstellen als:

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \quad (5.30)$$

$$A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} = \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{k_\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_\beta}^*(\mathbf{r}') A^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_{k_\gamma}(\mathbf{r}') \varphi_{k_\delta}(\mathbf{r}) \quad (5.31)$$

Also sind alle Operatoren als Linearkombinationen von Produkten aus Erzeugern und Vernichtern darzustellen mit Koeffizienten, die gerade die Matrixelemente des Einteilchen- bzw. Zweiteilchen-Operators in den Einteilchen-Zuständen sind.

Die Operatoren kann man auch mit Hilfe der darstellungs-freien Feldoperatoren ausdrücken und zwar gemäß

$$A^{(1)} = \int d^3 r \hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r}) A^{(1)}(\mathbf{r}) \hat{\Phi}(\mathbf{r}) \quad (5.32)$$

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Phi}^\dagger(\mathbf{r}') A^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\Phi}(\mathbf{r}') \hat{\Phi}(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

Setzt man hier nämlich die Entwicklung (5.18) der Feldoperatoren nach einer bestimmten Einteilchenbasis ein, reproduzieren sich gerade die Entwicklungen (5.25), (5.30).

Man hat daher das folgende „Kochrezept“ zur Konstruktion der Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren in Besetzungszahldarstellung:

Bilde die Erwartungswerte der Ein- bzw. Zweiteilchen-Operatoren bezüglich von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\phi(\mathbf{r})$  und ersetze dann die Wellenfunktionen durch Feldoperatoren  $\Phi(\mathbf{r})$ , die die Vertauschungsrelationen (5.19) erfüllen.

Die Wellenfunktionen der elementaren Quantenmechanik werden also durch Operatoren ersetzt, also „quantisiert“, indem man bestimmte Vertauschungsrelationen

dafür fordert. Daher röhrt der etwas irreführende und seltsame, aber gebräuchliche Name „2. Quantisierung“ für die Besetzungszahldarstellung.

Speziell der Hamilton-Operator (5.1)–(5.3) läßt sich nunmehr in Besetzungszahldarstellung (2. Quantisierung) schreiben als:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\alpha} \varepsilon_{k_{\alpha}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta,\gamma\delta} u_{k_{\alpha}k_{\beta},k_{\gamma}k_{\delta}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\beta}}^{\dagger} c_{k_{\gamma}} c_{k_{\delta}} \quad (5.34)$$

wobei die Einteilchen-Eigenbasis des Einteilchen-Hamiltonoperators  $H_0$  benutzt wurde und

$$u_{k_{\alpha}k_{\beta},k_{\gamma}k_{\delta}} = \int d^3r \int d^3r' \varphi_{k_{\alpha}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_{\beta}}^*(\mathbf{r}') u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_{k_{\gamma}}(\mathbf{r}') \varphi_{k_{\delta}}(\mathbf{r}) \quad (5.35)$$

gilt. Die zugrundeliegende Einteilchen-Basis muß aber keine Eigenbasis von  $H_0$  bzw.  $h_i$  sein; es kann auch jede andere Basis des Einteilchen-Hilbertraums benutzt werden, dann hat  $H_0$  aber auch Nichtdiagonal-Elemente.

Der Hamilton-Operator und andere Observable sind in der Besetzungszahldarstellung auf dem gesamten Fockraum definiert. Die Teilchenzahl bleibt aber erhalten, d. h. sie vertauschen mit dem Teilchenzahl-Operator. Dies folgt einfach daraus, daß in jedem Summand der Entwicklung nach Erzeugern und Vernichtern gleich viele Erzeuger wie Vernichter auftreten.

## 5.2 Modelle wechselwirkender Elektronensysteme in der Festkörperphysik

Nach den im vorigen Abschnitt aufgestellten Regeln kann ein allgemeiner Hamilton-Operator angegeben werden, der miteinander wechselwirkende Elektronen in einem Kristall beschreibt. In erster Quantisierung ist dieser rein elektronische Hamilton-Operator von der Form

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.36)$$

mit gitterperiodischem (äußerem Einteilchen-)Potential

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.37)$$

für jeden Gittervektor  $\mathbf{R}$ . Gemäß dem Kapitel 4 ist die Bloch-Basis  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  eine mögliche Einteilchenbasis, bezüglich der wir den Hamilton-Operator in Besetzungszahl-Darstellung angeben können, und nach den Regeln des vorigen Abschnitts hat der Hamilton-Operator in 2. Quantisierung explizit die Gestalt:

$$H = \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_n(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{n\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \times \sum_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)\dots(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} u_{(n_1\mathbf{k}_1\sigma_1)(n_2\mathbf{k}_2\sigma_2),\dots(n_4\mathbf{k}_4\sigma_4)} c_{n_1\mathbf{k}_1\sigma_1}^{\dagger} c_{n_2\mathbf{k}_2\sigma_2}^{\dagger} c_{n_3\mathbf{k}_3\sigma_3} c_{n_4\mathbf{k}_4\sigma_4} \quad (5.38)$$

Hierbei bezeichnet  $n, n_j$  die Bandindizes,  $\mathbf{k}, \mathbf{k}_j$  die Wellenvektoren aus der ersten Brillouin-Zone und  $\sigma, \sigma_j$  den Spin der Kristallelektronen. Das Wechselwirkungs-Matrixelement ist explizit gegeben durch

$$\begin{aligned} u_{(n_1 \mathbf{k}_1 \sigma_1)(n_2 \mathbf{k}_2 \sigma_2), (n_3 \mathbf{k}_3 \sigma_3)(n_4 \mathbf{k}_4 \sigma_4)} &= \\ = \int d^3 r \int d^3 r' \psi_{n_1 \mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{n_2 \mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{n_3 \mathbf{k}_3}(\mathbf{r}') \psi_{n_4 \mathbf{k}_4}(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_1 \sigma_4} \delta_{\sigma_2 \sigma_3} \end{aligned} \quad (5.39)$$

wobei  $\psi_{n \mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die Bloch-Funktionen bezeichnet. Da die Wechselwirkung nicht vom Spin abhängt, ergeben die Spinanteile bei der Bildung der Matrixelemente einfach Deltarelationen, d. h. physikalisch, daß der Spin nicht geändert wird durch die Coulomb-Wechselwirkung.

Man wird fast nie den obigen elektronischen Festkörper-Hamilton-Operator in voller Allgemeinheit betrachten, sondern man zieht nur bestimmte Anteile dieses Operators explizit in Betracht. In den Vernachlässigungen, die man dabei macht, besteht gerade die physikalische Modell-Bildung; hier fließt ein, welche Anteile als besonders wichtig betrachtet werden zur Erklärung eines bestimmten Effektes. Die Modell-Bildung ist auch aus praktischen Gründen notwendig, da man den Hamilton-Operator in voller Allgemeinheit noch nicht einmal näherungsweise behandeln kann. Aber selbst wenn man numerisch eines Tages den vollen Hamilton-Operator behandeln könnte und alle experimentellen Ergebnisse rechnerisch bestätigen bzw. vorhersagen könnte, wäre die Modell-Bildung noch gerechtfertigt und notwendig, um zu erkennen, welche Anteile und Wechselwirkungen des vollen Hamilton-Operators denn für welche Effekte dominant verantwortlich sind.

Eine Möglichkeit der Modell-Bildung besteht darin, nur noch die äußeren (Valenz- und Leitungs-)Bänder in Betracht zu ziehen und die inneren, abgeschlossenen Bänder nicht mehr zu berücksichtigen oder die inneren Elektronen als Rumpf-Elektronen und damit Ionen mit partiell gefüllten inneren Schalen statt der nackten Atomkerne zu betrachten. Im einfachsten Fall wird man dann nur noch ein einzelnes Band, nämlich das Leitungsband mitnehmen. Ein solches Einband-Modell ist sicher für bestimmte Metalle gerechtfertigt und hat dann explizit die Gestalt:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} c_{\mathbf{k}_1 \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}_3 \sigma'} c_{\mathbf{k}_4 \sigma} \quad (5.40)$$

Nimmt man des weiteren an, daß man die nicht wechselwirkenden (unkorrelierten) Elektronen durch (quasi-)freie Elektronen beschreiben kann, dann gilt:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ und } \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (5.41)$$

und man kann das Wechselwirkungs-Matrixelement explizit berechnen zu

$$u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} = \frac{1}{V^2} \int d^3 r \int d^3 r' e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}'} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k}_3 \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_4 \mathbf{r}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \int d^3 r \frac{1}{V} \int d^3 r'' e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3)\mathbf{r}''} \frac{e^2}{r''} e^{i(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3)\mathbf{r}} = \\
&= \frac{4\pi e^2}{V |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3|^2} \delta_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1}
\end{aligned} \tag{5.42}$$

Im letzten Schritt wurde die Substitution  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  gemacht und es wurde die Fourier-Transformation des Coulomb-Potentials benutzt:

$$\begin{aligned}
\int d^3 r \frac{e^{i\mathbf{qr}}}{r} &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int d^3 r \frac{e^{i\mathbf{qr}} e^{-\alpha r}}{r} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr r^2 2\pi \int_{-1}^{+1} du e^{iqru} \frac{e^{-\alpha r}}{r} = \\
&= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr \frac{2\pi}{iq} \left( e^{(iq-\alpha)r} - e^{-(iq+\alpha)r} \right) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi}{iq} \left( -\frac{1}{iq-\alpha} - \frac{1}{iq+\alpha} \right) \\
&= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi 2iq}{iq(q^2 + \alpha^2)} = \frac{4\pi}{q^2}
\end{aligned} \tag{5.43}$$

Hierbei wurde das Integrationsvolumen  $V$  nach Unendlich geschoben und ein Konvergenz erzeugender Faktor  $e^{-\alpha r}$  eingeführt, da sonst das Fourier-Integral divergieren würde; am Schluß der Rechnung wurde dann der Grenzfall  $\alpha \rightarrow 0$  ausgeführt. Die  $1/q^2$ -Divergenz der Fourier-Transformierten des Coulomb-Potentials hängt direkt mit dem langsamen Abfall  $1/r$  des Coulomb-Potentials im Ortsraum zusammen. Aus der obigen Berechnung der Fouriertransformierten des Coulomb-Potentials geht hervor, daß ein abgeschirmtes Coulomb-Potential, z. B. ein Yukawa-Potential  $\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ , die Fouriertransformierte  $\sim \frac{1}{q^2 + \alpha^2}$  hat, die nicht mehr divergiert für  $q \rightarrow 0$ .

Der Hamilton-Operator für freie Elektronen mit Coulomb-Abstoßung untereinander hat damit explizit die Form:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \tag{5.44}$$

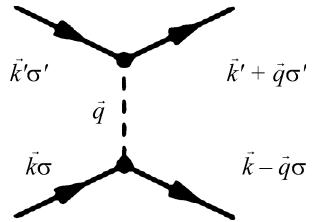
Dieses Modell nennt man gewöhnlich auch

### Homogenes Elektronengas

Der Wechselwirkungssterm hat eine einfache, physikalisch anschauliche Interpretation, die man auch gewöhnlich diagrammatisch darstellt:

Ein Elektron mit Spin  $\sigma$  wird durch die Wechselwirkung vom Zustand  $\mathbf{k}$  in den Zustand  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  gestreut, das zweite, mit dem ersten wechselwirkende Elektron mit Spin  $\sigma'$  wird vom Zustand  $\mathbf{k}'$  in den Zustand  $\mathbf{k}' + \mathbf{q}$  gestreut; durch die Wechselwirkung wird also der Impuls  $\mathbf{q}$  vom ersten auf das zweite Elektron übertragen, der Spin bleibt dagegen erhalten. Diagrammatisch zeichnet man einlaufende Linien für Vernichter, auslaufende Linien für Erzeuger und stellt die Wechselwirkung gewöhnlich durch eine gestrichelte oder geschwungene Linie dar; an die Linien schreibt man in der Regel die Quantenzahlen, die Wechselwirkungslinie bekommt hier den übertragenen Impuls als „Quantenzahl“.

**Abb. 5.1** Diagrammatische Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Streuung)



Eine andere mögliche Einteilchenbasis bilden die in Abschn. 4.4 eingeführten Wannierfunktionen  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | n\mathbf{R} \rangle$ . Bezuglich diesen ist allerdings der Einteilchenanteil nicht mehr diagonal. Der allgemeinste elektronische Hamilton-Operator ist in Wannierdarstellung gegeben durch:

$$H = \sum_{n\mathbf{R}, n'\mathbf{R}', \sigma} t_{n\mathbf{R}, n'\mathbf{R}'\sigma} c_{n\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{n'\mathbf{R}'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{(n_1\mathbf{R}_1)\dots(n_4\mathbf{R}_4)} u_{(n_1\mathbf{R}_1)(n_2\mathbf{R}_2), (n_3\mathbf{R}_3)(n_4\mathbf{R}_4)} c_{n_1\mathbf{R}_1\sigma}^\dagger c_{n_2\mathbf{R}_2\sigma'}^\dagger c_{n_3\mathbf{R}_3\sigma'} c_{n_4\mathbf{R}_4\sigma} \quad (5.45)$$

mit:

$$\begin{aligned} t_{n\mathbf{R}, n'\mathbf{R}'} &= \langle n\mathbf{R} | \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) | n'\mathbf{R}' \rangle \\ &= \int d^3 r w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) w_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} u_{(n_1\mathbf{R}_1)(n_2\mathbf{R}_2), (n_3\mathbf{R}_3)(n_4\mathbf{R}_4)} &= \langle n_1\mathbf{R}_1 | \langle n_2\mathbf{R}_2 | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | n_3\mathbf{R}_3 \rangle | n_4\mathbf{R}_4 \rangle \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' w_{n_1}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) w_{n_2}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} w_{n_3}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_3) w_{n_4}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) \end{aligned} \quad (5.47)$$

So weit ist der Hamilton-Operator der Festkörperelektronen formal wieder exakt in Wannier-Darstellung. Die Modellbildung besteht nun wieder in vereinfachenden Annahmen und Vernachlässigungen von einzelnen Anteilen dieses Operators. Zunächst wird man wieder die inneren Bänder, also die inneren Rumpfzustände außer Betracht lassen und nur Leitungsbänder oder Valenz- und Leitungsbänder berücksichtigen. Außerdem macht man gewöhnlich die Annahme, daß wegen der guten Lokalisierung der Wannier-Funktionen nur wenige Matrixelemente des Einteilchen-Hamilton-Operators, nämlich nur die Diagonalelemente sowie Nächste-Nachbar- und eventuell noch Übernächste-Nachbar-Matrixelemente, von Bedeutung sein können. Und schließlich macht man dann noch analoge vereinfachende Annahmen für das Wechselwirkungs-Matrixelement. Bezuglich der Einteilchen-Matrixelemente ist dies ganz im Sinne der in Abschn. 4.4 besprochenen Tight-binding-Näherung.

Konkret heißt dies, daß nur noch ein einzelnes Band und dafür nur die Matrixelemente

$$E_0 = t_{\mathbf{R}, \mathbf{R}} = \langle \mathbf{R} | \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) | \mathbf{R} \rangle \text{ und } t = t_{\mathbf{R}, \mathbf{R} + \Delta} = \langle \mathbf{R} | \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) | \mathbf{R} + \Delta \rangle \quad (5.48)$$

in Betracht gezogen werden; hierbei bezeichnet  $\Delta$  Gittervektoren zu nächsten Nachbarn. Macht man analoge Annahmen für das Wechselwirkungs-Matrixelement, dann beschränkt man sich hierfür ebenfalls auf Diagonalelemente und Beiträge nächster und allenfalls noch übernächster Nachbarn. Konkret können dabei mitgenommen werden:

$$U = u_{\mathbf{R}\mathbf{R}, \mathbf{R}\mathbf{R}} = \int d^3 r \int d^3 r' |w(\mathbf{r})|^2 |w(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.49)$$

$$V = u_{\mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta, \mathbf{R} + \Delta} = \int d^3 r \int d^3 r' |w(\mathbf{r})|^2 |w(\mathbf{r}' - \Delta)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.50)$$

$$X = u_{\mathbf{R}\mathbf{R}, \mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta} = \int d^3 r \int d^3 r' w^*(\mathbf{r}) w(\mathbf{r} - \Delta) |w(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.51)$$

$$u_{\mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta, \mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta} = \int d^3 r \int d^3 r' w^*(\mathbf{r}) w^*(\mathbf{r}' - \Delta) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} w(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \Delta), \quad (5.52)$$

$$u_{\mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta, \mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta'} = \int d^3 r \int d^3 r' w^*(\mathbf{r}) w^*(\mathbf{r}' - \Delta) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} w(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \Delta') \quad (5.53)$$

und andere Beiträge, bei denen in der  $\mathbf{r}$ - bzw.  $\mathbf{r}'$ -Integration nur in benachbarten Elementarzellen lokalisierte Wannier-Funktionen auftreten. Anmerken sollte man hier noch, daß es eventuell schon nicht mehr gerechtfertigt ist, die Wechselwirkungs-Matrixelemente mit der „nackten“ Coulomb-Wechselwirkung zu bilden, wenn man die Ein-Band-Näherung macht. Weil die Ionen nämlich durch die besetzten inneren Schalen polarisierbar werden und damit Abschirmung möglich wird, ist eine abgeschirmte (und damit kurzreichweitigere) Coulomb-Wechselwirkung vermutlich realistischer als die nackte. Von Hubbard<sup>3</sup> stammt eine Abschätzung über die Größenordnung der einzelnen Beiträge im Fall von 3d-Bändern; diese Abschätzung ist wohl erzielt worden mit Benutzung von atomaren 3d-Wellenfunktionen als Ansatz für die entsprechenden Wannier-Funktionen. Danach sind folgende Größenordnungen realistisch:

- für das gitterplatz-diagonale „Hubbard-U“:  $U = u_{\mathbf{R}\mathbf{R}, \mathbf{R}\mathbf{R}} = 20 \text{ eV}$ ,
- für die Nächste-Nachbar-(Dichte-)Wechselwirkung  $V = u_{\mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta, \mathbf{R} + \Delta} = 6 \text{ eV}$ ,
- für die „konditionelle Hüpf“-Wechselwirkung  $X = u_{\mathbf{R}\mathbf{R}, \mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta} = 0.5 \text{ eV}$ ,
- und  $u_{\mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta, \mathbf{R}\mathbf{R} + \Delta} = \frac{1}{40} \text{ eV}$

---

<sup>3</sup> J. Hubbard, \*1931, †1980, englischer Festkörpertheoretiker, Arbeiten zur Elektronen-Korrelation im homogenen Elektronengas und in Systemen mit schmalen Energiebändern, zur Anwendung der Funktionalintegral-Methode und zum Ferromagnetismus von Eisen, zunächst in Harwell (England) und ab 1976 am IBM-Forschungszentrum in San Jose (Kalifornien) tätig

wobei alle anderen Beiträge als noch kleiner angesehen werden; das Einteilchen-, „Hüpf“-Matrixelement wird gewöhnlich als von der Größenordnung  $t \approx 1 \text{ eV}$  abgeschätzt. Durch Abschirmeffekte sollte insbesondere die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung noch weiter reduziert werden auf  $V \approx 2 - 3 \text{ eV}$ . Hubbard schlug daher vor, nur den dominanten Wechselwirkungs-Beitrag zu berücksichtigen, und das ist die gitterplatz-diagonale Hubbard-Wechselwirkung  $U$ , die wegen des Pauli-Prinzips nur zwischen Elektronen mit verschiedenem Spin wirken kann, die aber im gleichen atomaren Zustand sind. Dieses

### Hubbard-Modell

ist daher gegeben durch

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_{\Delta n, N} t c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{R}\sigma\sigma'} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma'} c_{\mathbf{R}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_{\Delta n, N} t c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} + U \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\uparrow} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\downarrow} \end{aligned} \quad (5.54)$$

wobei noch das Diagonalelement  $E_0$  zu 0 gewählt wurde. Das Hubbard-Modell hat also nur zwei Parameter, nämlich das Hüpf-Matrixelement  $t$ , das die Bandbreite und die Delokalisierung der Elektronen im betrachteten Band bestimmt, wenn keine Wechselwirkung vorliegt, und die gitterplatz-diagonale Coulomb-Korrelation  $U$ . Es ist daher das denkbar einfachste Modell für ein wechselwirkendes Elektronensystem. Eine Wechselwirkung wird nur berücksichtigt für zwei Elektronen am gleichen Gitterplatz, die dann wegen des Pauli-Prinzips automatisch unterschiedlichen Spin haben müssen. Die eigentlich sehr langreichweite Coulomb-Wechselwirkung wird also durch eine extrem kurzreichweite, gitterplatz-diagonale Wechselwirkung ersetzt. Trotz seiner Einfachheit und dem Vorliegen von zwei exakt lösbar Grenzfällen  $t = 0$  und  $U = 0$  und Forschungsarbeiten über einen Zeitraum von mehr als 30 Jahren ist das Hubbard-Modell auch heute noch nicht befriedigend zu behandeln und ist weiterhin aktueller Forschungsgegenstand. Es enthält so interessante Eigenschaften wie metallisches Verhalten, Isolatorverhalten, einen Metall-Isolator-Übergang, Antiferromagnetismus, eventuell auch Ferromagnetismus und Supraleitung, je nach Wahl der Parameter ( $t$ ,  $U$ , Bandfüllung, d. h. Elektronenzahl  $Z_e$ , Gittertyp und räumliche Dimension).

Schon bei Benutzung der obigen einfachen Abschätzungen über die Größenordnungen der Parameter ist man aber nicht ganz konsequent, wenn man das Hüpfmatrixelement  $t$  berücksichtigt und die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung  $V$  vernachlässigt. Realistischer ist daher das

### erweiterte Hubbard-Modell

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_{\Delta n, N} t c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} + U \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\uparrow} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\downarrow} \\ &\quad + \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{R}\Delta} \sum_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma} c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma'} \end{aligned} \quad (5.55)$$

Manchmal möchte man auch nur den Effekt der Nächste-Nachbar-Wechselwirkung untersuchen; dann braucht man den Spin nicht mit zu berücksichtigen, da zwischen Elektronen in Wannierzuständen oder atomaren Zuständen an nächsten Nachbar-Gitterplätzen die Coulomb-Wechselwirkung vom Spin unabhängig ist. Dies führt zum

### spinlosen Fermionen-Modell

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\Delta n, N} t c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta} + \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{R}\Delta} c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}+\Delta}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta} \quad (5.56)$$

Obwohl das Modell vielleicht nicht sehr realistisch ist, weil es keine „spinlosen“ Fermionen gibt, ist es interessant, da es einen Phasenübergang beschreiben kann; zumindest bei halbgefülltem Band kann nämlich neben der homogenen Phase auch eine Phase mit räumlicher Überstruktur auftreten, so daß die Gitterplätze abwechselnd eine größere und kleinere mittlere Besetzungszahl für die Elektronen haben.

Das Hubbard-Modell wurde zumindest von Hubbard vorgeschlagen zur Beschreibung des Bandmagnetismus in Übergangsmetallen, bei denen die 3d-Bänder entscheidend sind. Daher hat Hubbard ja die Parameter auch für 3d-Zustände abgeschätzt; bei schmalen Bändern wie den d-Bändern ist nämlich die Tendenz zur Lokalisierung an einem einzelnen Gitterplatz stärker ausgeprägt und daher die lokale Wechselwirkung besonders wichtig. Gerade für 3d-Bänder ist es aber andererseits nicht gerechtfertigt, nur ein einzelnes Band zu berücksichtigen, wie es beim eigentlichen Hubbard-Modell der Fall ist. In der Form (5.54) beschreibt das Modell eher ein schmales s-Band, da es einerseits nur zweifach (spin-)entartet ist, und andererseits auch die Hüpfmatrixelemente für alle Nachbar-Vektoren als gleich angenommen wurden, was so nur bei einer s-artigen Symmetrie (kugelsymmetrisch um den Gitterplatz) gelten kann. Außerdem sollte man die atomar pro Spinrichtung fünffach entarteten 3d-Bänder berücksichtigen, die auch nach Aufhebung der Entartung und im Festkörper noch eng zusammenliegen und überlappen. Realistischer gerade für Übergangsmetalle ist daher ein

### Mehrband-Hubbard-Modell

$$H = \sum_{\mathbf{R}\Delta\sigma} \sum_{n,n'} t_{n\mathbf{R},n'\mathbf{R}+\Delta} d_{n\mathbf{R}\sigma}^\dagger d_{n'\mathbf{R}+\Delta\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},n,n',\sigma,\sigma'} \left( U d_{n\mathbf{R}\sigma}^\dagger d_{n\mathbf{R}\sigma} d_{n'\mathbf{R}\sigma'}^\dagger d_{n'\mathbf{R}\sigma'} + I d_{n\mathbf{R}\sigma}^\dagger d_{n'\mathbf{R}\sigma} d_{n'\mathbf{R}\sigma'}^\dagger d_{n\mathbf{R}\sigma'} \right) \quad (5.57)$$

Hierbei wurde die Annahme einer reinen gitterplatz-diagonalen Wechselwirkung beibehalten, aber auch Inter-Band-Wechselwirkung (zwischen Elektronen am gleichen Gitterplatz, aber in verschiedenen d-Zuständen) berücksichtigt. Es hat sich inzwischen erwiesen, daß gerade durch den hier explizit berücksichtigten Austauschterm  $I$  beim Mehrband-Hubbard-Modell leichter magnetische Ordnung auftritt als beim ursprünglichen Einband-Hubbard-Modell.

Andererseits kann man zumindest vom mathematisch-theoretischen Standpunkt her auch argumentieren, daß man trotz der aufgeführten unrealistischen Eigenschaf-

ten zunächst einmal das einfache Einband-Hubbard-Modell verstehen sollte, bevor man Behandlungen der realistischeren Modelle völlig vertrauen darf.

## 5.3 Hartree-Fock-Näherung

Eine fundamentale Näherung zur Behandlung wechselwirkender Elektronensysteme nicht nur in Festkörpern, sondern auch z. B. in Atomen und Molekülen ist die Hartree<sup>4</sup>-Fock-Näherung. Die Grundidee sollte jedem Physiker vertraut sein. Die Hartree-Fock-Näherung kann auf verschiedene Weise hergeleitet werden, nämlich aus dem Ritzschen Variationsprinzip der Quantenmechanik mit einem geeigneten Ansatz für den Grundzustand, aus einem Variationsprinzip für die freie Energie (bzw. das großkanonische Potential) und mit speziellen, diagrammatischen Methoden der Vielteilchentheorie. Die erste Methode kommt mit der 1. Quantisierung aus und sollte auch experimentell arbeitenden Physikern vertraut sein; wenn man aber den Formalismus der „2. Quantisierung“ beherrscht, ist die 2. Herleitung noch knapper und einleuchtender und erlaubt die Durchführung der Näherung direkt am Hamiltonoperator; diese Formulierung der Hartree-Fock-Näherung sollte daher allen theoretisch interessierten und arbeitenden Physikern vertraut sein. Die erwähnten, spezielle Methoden voraussetzenden Verfahren zur Ableitung der Hartree-Fock-Näherung sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie unmittelbar erkennen lassen, wie die Näherung systematisch verbessert werden kann. Da die speziellen Methoden der Vielteilchen-Theorie hier nicht vorausgesetzt und auch nicht besprochen werden sollen, werden im Folgenden nur die beiden anderen Herleitungen der Hartree-Fock-Näherung angegeben.

### 5.3.1 Herleitung aus dem Ritzschen Variationsverfahren

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß für einen gegebenen Hamilton-Operator  $H$  das Energie-Funktional

$$E\{\psi\} = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (5.58)$$

sein absolutes Minimum für den Grundzustand  $|\psi_0\rangle$  von  $H$  annimmt (Ritzsches<sup>5</sup> Variationsverfahren für den Grundzustand). Wenn man den Grundzustand nicht kennt, kann man aber Ansätze für diesen machen, die eventuell noch von bestimmten Parametern abhängen, und die beste Näherung für den Grundzustand im Rahmen des

---

<sup>4</sup> D.R. Hartree, \*1897 in Cambridge (England), †1958 ebd., Prof. für mathematische Physik in Manchester und Cambridge, entwickelte quantenmechanische Approximationsverfahren und numerische Verfahren zur Lösung ballistischer und hydrodynamischer Probleme

<sup>5</sup> benannt nach W. Ritz, \*1878 in Sitten (Schweiz), †1909 in Göttingen, Schweizer Mathematiker und Physiker, der 1907 ein Variationsverfahren zur Lösung von Eigenwertproblemen und Randwertaufgaben entwickelte

Ansatzes erhält man für das  $|\psi\rangle$ , für das obiges Energie-Funktional sein Minimum annimmt. Würde man bezüglich aller Zustände minimieren und das absolute Minimum finden, hätte man auch den exakten Grundzustand. In der Praxis kann man aber in der Regel nicht bezüglich aller Zustände variieren, sondern muß sich auf eine bestimmte Teilklasse von Zuständen beschränken, und wenn man in dieser Klasse den Zustand gefunden hat, der das Energiefunktional minimiert, ist man dem Grundzustand in dieser Klasse am nächsten gekommen, hat also die beste Näherung für den Grundzustand im Rahmen des Ansatzes gefunden.

Hier betrachten wir den Hamilton-Operator ((5.1)–(5.3)) für wechselwirkende Elektronen in 1. Quantisierung und setzen den Grundzustand als Slaterdeterminante aus Einteilchen-Zuständen an, also:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{P \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P} |k_{P(1)}^{(1)} \rangle \dots |k_{P(N_e)}^{(N_e)} \rangle \quad (5.59)$$

mit zunächst noch beliebigen (aber orthonormierten) Einteilchen-Zuständen  $|k_\alpha\rangle$ . Es soll noch einmal betont werden, daß man die Eigenzustände und damit auch den Grundzustand des wechselwirkenden Problems im allgemeinen nicht als Slater-Determinante von Einteilchen-Zuständen darstellen kann. Die Näherung besteht gerade darin, den Grundzustand trotzdem so anzusetzen und aus dem Ritzschen Variationsprinzip dann eine Bestimmungsgleichung für die Zustände  $|k_\alpha\rangle$  herzuleiten, so daß sich die best mögliche Näherung für den Grundzustand im Rahmen dieses Ansatzes ergibt.

Wenn die Einteilchenzustände als orthonormiert vorausgesetzt werden, ist auch der Gesamt-Zustand  $|\psi\rangle$  schon normiert; es muß daher nur das Matrixelement des Hamiltonoperators in diesem Zustand berechnet werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P + \chi_{\tilde{P}}} \langle k_{\tilde{P}(N_e)}^{(N_e)} | \dots \langle k_{\tilde{P}(1)}^{(1)} | H | k_{P(1)}^{(1)} \rangle \dots | k_{P(N_e)}^{(N_e)} \rangle \\ &= \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle \end{aligned} \quad (5.60)$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} h_i | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \\ &\times \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P} (-1)^{\chi_{\tilde{P}}} \langle k_{\tilde{P}(N_e)}^{(N_e)} | \dots \langle k_{\tilde{P}(1)}^{(1)} | h_i | k_{P(1)}^{(1)} \rangle \dots | k_{P(N_e)}^{(N_e)} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P + \chi_{\tilde{P}}} \prod_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{P(j), \tilde{P}(j)} \langle k_{\tilde{P}(i)}^{(i)} | h_i | k_{P(i)}^{(i)} \rangle \end{aligned} \quad (5.61)$$

Für jeden festen Teilchenindex  $i$  müssen die Permutationen  $P$  und  $\tilde{P}$  also für alle  $j \neq i$  miteinander übereinstimmen wegen der Orthonormiertheit der Einteilchen-Wellenfunktionen, dann müssen sie aber auch für den letzten Wert übereinstimmen, d. h.  $P(i) = \tilde{P}(i)$ , also  $P = \tilde{P}$  und somit:

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P \in S_{N_e}} \langle^{(i)} k_{P(i)} | h_i | k_{P(i)} \rangle^{(i)} \quad (5.62)$$

Wenn  $P$  alle  $N_e!$  Permutationen durchläuft, durchläuft  $P(i)$  alle Zahlen von 1 bis  $N_e$  und zwar genau  $(N_e - 1)!$  mal; denn für jedes feste  $P(i)$  können die anderen  $N_e - 1$  Indizes noch einmal beliebig durchpermutiert werden, wofür es  $(N_e - 1)!$  Möglichkeiten gibt. Somit folgt:

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{(N_e - 1)!}{N_e!} \sum_{\alpha=1}^{N_e} \langle^{(i)} k_\alpha | h_i | k_\alpha \rangle^{(i)} = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \langle k_\alpha | h | k_\alpha \rangle \quad (5.63)$$

Im letzten Schritt wurde wieder benutzt, daß das Matrixelement  $\langle^{(i)} k_\alpha | h_i | k_\alpha \rangle^{(i)}$  unabhängig vom Teilchenindex  $i$  ist, da z. B. in Ortsdarstellung ja gerade über die Teilchenkoordinate  $\mathbf{r}_i$  integriert wird. Die zum Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators  $H_0$  gehörige Gesamtenergie des  $N_e$ -Teilchen-Systems setzt sich also einfach additiv aus den Einteilchen-Energien zusammen.

Analog wird nun der Erwartungswert von  $H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}$  in dem als Slater-Determinante angesetzten Zustand berechnet:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{N_e!} \\ &\times \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P} (-1)^{\chi_{\tilde{P}}} \langle^{(N_e)} k_{\tilde{P}(N_e)} | \dots \langle^{(1)} k_{\tilde{P}(1)} | u_{ij} | k_{P(1)} \rangle^{(1)} \dots | k_{P(N_e)} \rangle^{(N_e)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{\chi_P + \chi_{\tilde{P}}} \\ &\times \prod_{l=1, l \neq i, j}^{N_e} \delta_{P(l), \tilde{P}(l)} \langle^{(i)} k_{\tilde{P}(i)} | \langle^{(j)} k_{\tilde{P}(j)} | u_{i,j} | k_{P(j)} \rangle^{(j)} | k_{P(i)} \rangle^{(i)} \end{aligned}$$

Die Permutationen  $P, \tilde{P}$  müssen für  $N_e - 2$  Terme ( $l \neq i, l \neq j$ ) übereinstimmen wegen der Orthonormiertheit der Einteilchen-Zustände. Dann bleiben aber diesmal zwei Möglichkeiten übrig, nämlich  $P(i) = \tilde{P}(i)$  und  $P(j) = \tilde{P}(j)$  oder  $P(i) = \tilde{P}(j)$  und  $P(j) = \tilde{P}(i)$ . Im ersten Fall sind  $P, \tilde{P}$  wieder identisch, im zweiten unterscheiden sie sich gerade um eine Vertauschung der Teilchen  $i, j$ , weswegen  $(-1)^{\chi_P} (-1)^{\chi_{\tilde{P}}} = -1$  folgt. Daher ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{N_e!} \sum_{P \in S_{N_e}} \left[ \langle^{(i)} k_{P(i)} | \langle^{(j)} k_{P(j)} | u_{ij} | k_{P(j)} \rangle^{(j)} | k_{P(i)} \rangle^{(i)} \right. \\ &\quad \left. - \langle^{(i)} k_{P(j)} | \langle^{(j)} k_{P(i)} | u_{ij} | k_{P(j)} \rangle^{(j)} | k_{P(i)} \rangle^{(i)} \right] \quad (5.64) \end{aligned}$$

Wenn  $i \neq j$  gilt und  $P$  alle Permutationen durchläuft, durchläuft  $P(i)$  alle Zahlen von 1 ...  $N_e$  und  $P(j)$  all diese Zahlen mit Ausnahme von  $P(i)$ ; alle anderen Werte

von  $P(l)$  für  $l \neq i, l \neq j$  können dabei wieder beliebig permutiert werden, so daß es  $(N_e - 2)!$  verschiedene Möglichkeiten gibt. Damit folgt:

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{(N_e - 2)!}{N_e!} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left[ \langle^{(i)} k_\alpha | \langle^{(j)} k_\gamma | u_{ij} | k_\gamma \rangle | k_\alpha \rangle - \langle^{(i)} k_\gamma | \langle^{(j)} k_\alpha | u_{ij} | k_\gamma \rangle | k_\alpha \rangle \right] \quad (5.65)$$

Die Matrixelemente sind wieder unabhängig von  $i, j$  (da über die entsprechenden Koordinaten integriert wird). Daher ergibt die  $i, j$ -Doppelsumme gerade den Faktor  $N_e(N_e - 1)$  und es verbleibt:

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left[ \langle^{(i)} k_\alpha | \langle^{(j)} k_\gamma | u_{ij} | k_\gamma \rangle | k_\alpha \rangle - \langle^{(i)} k_\gamma | \langle^{(j)} k_\alpha | u_{ij} | k_\gamma \rangle | k_\alpha \rangle \right] \quad (5.66)$$

Die Summationseinschränkung  $\gamma \neq \alpha$  kann man fallenlassen, da sich für  $\gamma = \alpha$  beide Terme gegenseitig aufheben.

In der Regel bestehen die Quantenzahlen und die Zustände aus einem Bahn- und einem Spinanteil und das Wechselwirkungspotential ist das Coulomb-Potential, also

$$|k_\alpha\rangle = |\tilde{k}_\alpha \sigma\rangle = |\tilde{k}_\alpha\rangle |\sigma\rangle, u_{ij} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma} \sum_{\sigma, \sigma'} \left[ \langle^{(i)} \tilde{k}_\alpha \sigma | \langle^{(j)} \tilde{k}_\gamma \sigma' | u_{ij} | \tilde{k}_\gamma \sigma' \rangle | \tilde{k}_\alpha \sigma \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle^{(i)} \tilde{k}_\gamma \sigma' | \langle^{(j)} \tilde{k}_\alpha \sigma | u_{ij} | \tilde{k}_\gamma \sigma' \rangle | \tilde{k}_\alpha \sigma \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.67)$$

Offenbar ergeben sich im zweiten Summanden bei der Skalarproduktbildung im Spinraum Delta-Relationen  $\delta_{\sigma\sigma'}$ , der 2. Summand tritt also nur für gleiche Spinzrichtung auf. Speziell in Ortsdarstellung hat das gesamte Energie-Funktional nun die Gestalt:

$$\begin{aligned} E\{\psi\} &= E\{\varphi_{k_\alpha}(\mathbf{r})\} = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha} \int d^3 r \varphi_{\tilde{k}_\alpha}^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \varphi_{\tilde{k}_\alpha}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma, \sigma} \int d^3 r \\ &\quad \times \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \sum_{\sigma'} |\varphi_{\tilde{k}_\alpha}(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}')|^2 - \varphi_{\tilde{k}_\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\tilde{k}_\gamma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\tilde{k}_\alpha}(\mathbf{r}') \varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (5.68)$$

Das Energie-Funktional hängt von allen Einteilchen-Wellenfunktionen des Ansatzes ab. Gesucht sind die optimalen Wellenfunktionen, die das Funktional minimieren. Für diese muß die Variation des Energie-Funktional verschwinden. Wir variieren für festes  $k_\beta = (\tilde{k}_\beta \sigma)$  nach dem Zustand  $\langle k_\beta |$  bzw. nach der Wellenfunktion  $\varphi_{\tilde{k}_\beta}^*(\mathbf{r})$  unter der Nebenbedingung der Normiertheit der Zustände, die wir mit

Lagrange-Multiplikatoren  $\varepsilon_\beta$  zum Energiefunktional addieren, d. h. es wird

$$\delta \left( E\{\varphi_{\tilde{k}_\gamma}\} - \varepsilon_\beta \left( \int d^3r |\varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right) = 0 \quad (5.69)$$

bestimmt bei Variation nach einer Wellenfunktion zu festem  $(\tilde{k}_\beta \sigma)$ . Im zweiten Wechselwirkungsbeitrag tritt diese Wellenfunktion zweimal auf, nämlich in der  $\gamma$ - und in der  $\alpha$ -Summe. Die Variation ergibt dann:

$$\begin{aligned} h(\mathbf{r}) \varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r}) + \sum_{\gamma, \sigma'} \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r}) \\ - \sum_\gamma \int d^3r' \varphi_{\tilde{k}_\gamma}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r}') \varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_\beta \varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.70)$$

Dies sind die Hartree-Fock-Gleichungen zur Bestimmung der Einteilchen-Wellenfunktionen, mit denen die Slater-Determinante die beste Näherung für den wahren Grundzustand ergibt. Ohne Wechselwirkung ergibt sich gerade die Schrödinger-Gleichung für die Einteilchen-Wellenfunktionen. Aus der Wechselwirkung resultieren zwei Anteile, die man auch als Hartree-Beitrag und Fock- oder Austausch-Beitrag bezeichnet, und bei Mitnahme nur des ersten Summanden bezeichnet man die Näherung auch als Hartree-Näherung und die obigen Gleichungen ohne den letzten Term der linken Seite heißen Hartree-Gleichungen. Die Hartree- und die Hartree-Fock-Gleichungen stellen  $N_e$  nichtlineare Gleichungen für die Einteilchen-Wellenfunktionen dar, die man in der Praxis nur durch Iteration lösen kann. Der Hartree-Beitrag hat dabei eine einfache, physikalisch intuitive Interpretation: Die Elektronen, die die quantenmechanischen Einteilchenwellenfunktionen mit Quantenzahlen  $k_\gamma$  besetzen, bewirken eine Ladungsdichte

$$\rho(\mathbf{r}') = e \sum_{\gamma, \sigma'} |\varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}')|^2 \quad (5.71)$$

und diese Ladungsdichte erzeugt am Orte  $\mathbf{r}$  ein elektrostatisches Potential

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d^3r' \sum_{\gamma, \sigma'} |\varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}')|^2 \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.72)$$

Das Elektron im Zustand  $k_\beta$  am Orte  $\mathbf{r}$  spürt dieses von allen anderen Elektronen erzeugte effektive Potential, dieses geht in die Schrödinger-Gleichung wie ein äußeres Potential ein. Der Unterschied zu einem einfachen Einteilchen-Problem liegt darin, daß die genaue Stärke dieses Potentials, die ja von der Verteilung der Elektronen in dem System und damit von den zu bestimmenden Wellenfunktionen abhängt, erst selbst noch durch Lösung der Hartree-Gleichungen zu berechnen ist. Man spricht daher auch von einem Selbstkonsistenz-Problem. Näherungen von der Art der Hartree- und der Hartree-Fock-Näherung, bei denen also ein einzelnes Teilchen in einem von allen anderen Teilchen erzeugten effektiven Feld betrachtet wird, bezeichnet man auch als „Mean-Field-Näherung“ („Näherung des mittleren Feldes“) oder Molekularfeld-Näherung.

Der Fock-Term ist noch etwas komplizierter als der Hartree-Beitrag, da die zu bestimmende Wellenfunktion  $\varphi_{\tilde{k}_\beta}$  im Integranden steht. Das Austausch-Potential ist daher ein nichtlokales Potential, die zu bestimmende Wellenfunktion  $\varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r})$  geht in die Gleichungen nicht nur am Aufpunkt  $\mathbf{r}$  ein, sondern auch an allen anderen Orten  $\mathbf{r}'$ . Es liegt also eine komplizierte, nichtlineare Integro-Differentialgleichung vor. Der Austausch-(Fock-)Term hat kein klassisches, physikalisch anschauliches Analogon (wie der Hartree-Beitrag), sondern er ist ein Quanteneffekt und unmittelbare Folge der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Er ergibt sich in der quantenmechanischen Behandlung automatisch, wenn von korrekt antisymmetrisierten Wellenfunktionen ausgegangen wird. Würde man mit einem einfachen Produktansatz von Einteilchenwellenfunktionen arbeiten, würde sich der Hartree-Term ebenfalls ergeben, nicht aber der Fock-Term.

Die Energien  $\varepsilon_\beta$  sind ursprünglich als Lagrange-Parameter eingeführt worden. Interpretiert man die Hartree-Fock-Gleichungen als Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im effektiven Potential, bekommen die  $\varepsilon_\beta$  die Bedeutung von Energie-Eigenwerten. Es sind aber keine Einteilchenenergien im üblichen Sinne, was insbesondere daraus ersichtlich wird, daß die Gesamt-Energie nicht der Summe der effektiven Einteilchenenergien entspricht:

$$E_{HF} \neq \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \quad (5.73)$$

Multipliziert man die Hartree-Fock-Gleichungen (5.70) nämlich auf beiden Seiten mit  $\varphi_{\tilde{k}_\beta}^*(\mathbf{r})$ , integriert über  $\mathbf{r}$  und summiert über  $\beta$  und den Spin, so ergibt sich:

$$\sum_{\beta\sigma} \varepsilon_{\beta} = \sum_{\sigma} \sum_{\beta} \int d^3 r |\varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r})|^2 h(\mathbf{r}) + \quad (5.74)$$

$$\sum_{\beta,\gamma,\sigma} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \sum_{\sigma'} |\varphi_{\tilde{k}_\beta}(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}')|^2 - \varphi_{\tilde{k}_\beta}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\tilde{k}_\gamma}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\tilde{k}_\alpha}(\mathbf{r}') \varphi_{\tilde{k}_\gamma}(\mathbf{r}) \right]$$

Ein Vergleich mit der Gleichung (5.69) für das Energiefunktional, welches ja bei Einsetzen der korrekt bestimmten Wellenfunktionen die Energie im Hartree-Fock-Zustand ergibt, zeigt, daß die Wechselwirkungsenergie doppelt gezählt wird bei Summation der Hartree-Fock-Einteilchenenergien. Dies hat seine Ursache darin, daß für einen festen Zustand  $\beta$  die Wechselwirkung mit den Elektronen in allen anderen besetzten Zuständen  $\gamma$  im Rahmen der Näherung berücksichtigt worden ist. Summiert man aber über alle  $\beta$ , dann berücksichtigt man auch noch einmal von der anderen Quantenzahl  $\gamma$  aus gesehen die Wechselwirkung mit dem Elektron im Zustand  $\beta$ , d. h. man zählt alle Wechselwirkungsenergien doppelt. Es gilt daher

$$\sum_{\beta\sigma} \varepsilon_{\beta} = E\{\psi\} + E_{WW} = E\{\psi\} + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + 2 \langle \psi | H_1 | \psi \rangle \quad (5.75)$$

Folgende Überlegung zeigt aber, welche physikalische Bedeutung wir den Hartree-Fock-Einteilchen-Energien eventuell doch noch beimessen können. Ge-

geben sei ein wechselwirkendes  $N_e$ -Teilchensystem, in das ein weiteres Teilchen  $N_e + 1$  gebracht wird. Unter der Annahme, daß die Zustände der ersten  $N_e$  Teilchen unverändert bleiben, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 E_{HF}^{(N_e+1)} &= \sum_{\alpha=1}^{N_e+1} \langle k_\alpha | h(\mathbf{r}) | k_\alpha \rangle + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left[ \langle k_\alpha | \langle k_\gamma | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_\gamma \rangle | k_\alpha \rangle - \langle k_\alpha | \langle k_\gamma | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_\alpha \rangle | k_\gamma \rangle \right] = \\
 &= E_{HF}^{(N_e)} + \langle k_{N_e+1} | h(\mathbf{r}) | k_{N_e+1} \rangle + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\gamma \leq N_e} \left[ \langle k_{N_e+1} | \langle k_\gamma | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_\gamma \rangle | k_{N_e+1} \rangle - \langle k_{N_e+1} | \langle k_\gamma | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_{N_e+1} \rangle | k_\gamma \rangle \right] + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \leq N_e} \left[ \langle k_\alpha | \langle k_{N_e+1} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_{N_e+1} \rangle | k_\alpha \rangle - \langle k_\alpha | \langle k_{N_e+1} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k_\alpha \rangle | k_{N_e+1} \rangle \right] = \\
 &= E_{HF}^{(N_e)} + \varepsilon_{k_{N_e+1}}
 \end{aligned} \tag{5.76}$$

Die Hartree-Fock-Einteilchen-Energie  $\varepsilon_{k_{N_e+1}}$  ist also gerade die Energie, die aufzubringen ist, um dieses  $(N_e + 1)$ -te Teilchen dem  $N_e$ -Teilchensystem zuzufügen. Diese Aussage bezeichnet man auch als Koopmans-Theorem.

### 5.3.2 Herleitung aus einem Minimal-Prinzip für das großkanonische Potential

Die fundamentale Größe, die man für einen vorgegebenen Hamilton-Operator  $H$  zu berechnen hat, ist die Zustandssumme oder das daraus abzuleitende großkanonische Potential

$$\Phi_{GK} = -k_B T \ln Z_{GK} = -k_B T \ln S p e^{-\beta(H - \mu N)} \tag{5.77}$$

Für einen Hamilton-Operator mit Wechselwirkung kann man die Zustandssumme aber leider in der Praxis im allgemeinen nicht berechnen, ohne Wechselwirkung allerdings sehr leicht, wie es aus der Kursvorlesung über Statistische Physik und aus Abschn. 4.8 bekannt ist. Daher versucht man, den wirklichen Hamiltonoperator des wechselwirkenden Elektronensystems

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2, k_3 k_4} u_{k_1 k_2, k_3 k_4} c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \tag{5.78}$$

durch einen möglichst guten effektiven Einzelchen-Hamilton-Operator

$$H_{\text{eff}} = \sum_k x_k c_k^\dagger c_k \tag{5.79}$$

mit noch zu bestimmenden effektiven Einteilchenenergien  $x_k$  zu approximieren. Man braucht noch ein Kriterium dafür, was man unter „möglichst gut“ zu verstehen hat. Dies liefert einem ein

### Minimalprinzip für das großkanonische Potential

Betrachte dazu auf der Menge aller (auf dem vorgegebenen Fock-Raum denkbaren) Dichteoperatoren  $\rho$  das Funktional

$$\Phi[\rho] = Sp(\rho(H - \mu N + k_B T \ln \rho)) \quad (5.80)$$

Speziell für den großkanonischen Dichteoperator

$$\rho_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

gilt dann

$$\begin{aligned} \Phi[\rho_{GK}] &= Sp\{\rho_{GK}[H - \mu N + k_B T(-\beta(H - \mu N)) - k_B T \ln Z_{GK}]\} \\ &= -k_B T \ln Z_{GK} = \Phi \end{aligned} \quad (5.81)$$

Das Funktional  $\Phi[\rho]$  hat dafür also den Wert des großkanonischen Potentials. Nun gilt für einen beliebigen Dichteoperator  $\rho$

$$\Phi[\rho_{GK}] \leq \Phi[\rho] \quad (5.82)$$

Das Funktional  $\Phi[\rho]$  nimmt sein absolutes Minimum also für den großkanonischen Dichteoperator an und der Wert des Funktionals entspricht dann dem großkanonischen Potential. Zum Beweis der obigen Ungleichung vermerken wir zunächst, daß für je zwei Dichteoperatoren  $\rho, \rho'$  gilt:

$$Sp(\rho \ln \rho) \geq Sp(\rho \ln \rho') \quad (5.83)$$

Denn sei  $\{|v\rangle\}$  Eigenbasis von  $\rho'$ ,  $\{|\alpha\rangle\}$  Eigenbasis von  $\rho$ , dann gilt:

$$Sp[\rho(\ln \rho' - \ln \rho)] = \sum_{\alpha} [\rho_{\alpha}(\langle \alpha | \ln \rho' | \alpha \rangle - \ln \rho_{\alpha})] = \sum_{\alpha, v} \rho_{\alpha} \quad (5.84)$$

$$\begin{aligned} |\langle \alpha | v \rangle|^2 (\ln \rho'_v - \ln \rho_{\alpha}) &= \sum_{\alpha, v} \rho_{\alpha} |\langle \alpha | v \rangle|^2 \ln \frac{\rho'_v}{\rho_{\alpha}} \leq \sum_{\alpha, v} \rho_{\alpha} |\langle \alpha | v \rangle|^2 \left( \frac{\rho'_v}{\rho_{\alpha}} - 1 \right) \\ &= \sum_{\alpha, v} (\rho'_v |\langle \alpha | v \rangle|^2 - \rho_{\alpha} |\langle \alpha | v \rangle|^2) = Sp \rho' - Sp \rho = 0 \end{aligned}$$

wobei die fundamentale Ungleichung  $\ln x \leq x - 1$  benutzt wurde. Damit folgt:

$$\begin{aligned} \Phi[\rho] &= Sp(\rho(H - \mu N)) + k_B T Sp(\rho \ln \rho) \geq \\ &\quad Sp(\rho(H - \mu N)) + k_B T Sp(\rho \ln \rho_{GK}) = \\ &= Sp(\rho(H - \mu N)) - k_B T \beta Sp(\rho(H - \mu N)) - k_B T Sp(\rho \ln Z_{GK}) \\ &= -k_B T \ln Z_{GK} = \Phi = \Phi[\rho_{GK}] \end{aligned} \quad (5.85)$$

Wir betrachten nun einerseits den großkanonischen Dichteoperator  $\rho_{GK}$  zum eigentlich interessierenden Wechselwirkungs-Hamilton-Operator  $H$  mit zugehörigem großkanonischen Potential  $\Phi = \Phi[\rho_{GK}] = \Phi_H$  und andererseits den Dichteoperator

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{1}{Z_{\text{eff}}} e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)} \quad (5.86)$$

mit zugehörigem großkanonischen Potential  $\Phi_{\text{eff}} = -k_B T \ln Z_{\text{eff}}$ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} \Phi[\rho_{\text{eff}}] &= Sp(\rho_{\text{eff}}(H - \mu N + k_B T \ln \rho_{\text{eff}})) \\ &= Sp(\rho_{\text{eff}}[H - \mu N + k_B T(-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N) - \ln Z_{\text{eff}})]) \end{aligned} \quad (5.87)$$

Somit folgt:

$$\boxed{\Phi[\rho_{\text{eff}}] = \langle H - H_{\text{eff}} \rangle_{\text{eff}} + \Phi_{\text{eff}} \geq \Phi_H} \quad (5.88)$$

Hierbei sind die thermodynamischen Mittelwerte bezüglich des effektiven Hamilton-Operators zu berechnen, also:

$$\langle A \rangle_{\text{eff}} = \frac{1}{Z_{\text{eff}}} Sp(A e^{-\beta(H_{\text{eff}} - \mu N)}) \quad (5.89)$$

Wir müssen nun den effektiven Einteilchen-Hamilton-Operator  $H_{\text{eff}}$  bestimmen, für den  $\Phi[\rho_{\text{eff}}]$  minimal wird, dann kommt dieses Funktional dem des wirklichen Wechselwirkungs-Hamilton-Operators und somit dem gesuchten großkanonischen Potential am nächsten. Wir setzen dazu den Hamilton-Operator  $H$  und  $H_{\text{eff}}$  aus (5.78), (5.79) in das obige Funktional ein und minimieren bezüglich der noch unbekannten Einteilchen-Parameter von  $H_{\text{eff}}$  und erhalten:

$$\Phi[\rho_{\text{eff}}] = \Phi_{\text{eff}} + \sum_k (\varepsilon_k - x_k) \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2, k_3 k_4} u_{k_1 k_2, k_3 k_4} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} \quad (5.90)$$

Nun gilt für Vierererwartungswerte von Fermionen-Erzeugern und -Vernichtern bezüglich einem wechselwirkungsfreien (Einteilchen-)Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} &= \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} \right\rangle_{\text{eff}} \delta_{k_2 k_3} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} \delta_{k_1 k_4} \\ &\quad - \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} \delta_{k_2 k_4} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \right\rangle_{\text{eff}} \delta_{k_1 k_3} \end{aligned} \quad (5.91)$$

wie man leicht als Übungsaufgabe nachrechnen kann. Damit minimiert man nun  $\Phi[\rho_{\text{eff}}]$  bezüglich der gesuchten Parameter  $x_k$  des effektiven Einteilchen-Hamilton-Operators und erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi[\rho_{\text{eff}}]}{\partial x_k} &= \frac{\partial \Phi_{\text{eff}}}{\partial x_k} - \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} + \sum_{k'} (\varepsilon_{k'} - x_{k'}) \frac{\partial}{\partial x_k} \left\langle c_{k'}^\dagger c_{k'} \right\rangle_{\text{eff}} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} u_{k_1 k_2, k_2 k_1} \left( \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_k} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} + \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_k} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \right) \end{aligned} \quad (5.92)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} u_{k_1 k_2, k_1 k_2} \left( \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_k} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} + \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x_k} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \right)$$

Nun gilt:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \Phi_{\text{eff}} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left( -k_B T \ln S p e^{-\beta \Sigma_{k'} (x_{k'} - \mu) c_{k'}^\dagger c_{k'}} \right) = \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} \quad (5.93)$$

Berücksichtigt man ferner noch die allgemein gültige Symmetrie der Wechselwirkungs-Matrixelemente

$$u_{k_1 k_2, k_3 k_4} = u_{k_2 k_1, k_4 k_3} \neq u_{k_2 k_1, k_3 k_4} \quad (5.94)$$

so ergibt sich nach Umbenennung der Summationsindizes

$$0 = \sum_{k_1} \frac{\partial \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}}}{\partial x_k} \left( \varepsilon_{k_1} - x_{k_1} + \sum_{k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \right) \quad (5.95)$$

Eine mögliche Lösung dieser Minimierungsbedingung ist offenbar:

$$x_k = \varepsilon_k + \sum_{k_2} (u_{k k_2, k_2 k} - u_{k k_2, k k_2}) \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \quad (5.96)$$

Der beste effektive Einteilchen-Hamilton-Operator ist also gegeben durch:

$$H_{\text{eff}} = \sum_k \left( \varepsilon_k + \sum_{k_2} (u_{k k_2, k_2 k} - u_{k k_2, k k_2}) \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \right) c_k^\dagger c_k \quad (5.97)$$

Dieser Hamilton-Operator kommt dem eigentlich interessierenden wechselwirkenden Hamilton-Operator in so weit am nächsten, als daß der Wert des Funktionalen  $\Phi[\rho]$  bei dem zu  $H_{\text{eff}}$  gehörigen  $\rho_{\text{eff}}$  minimal wird und somit dem großkanonischen Potential von  $H$  am nächsten kommt, zumindest auf der Menge aller möglichen Einteilchen-Ersatz-Hamilton-Operatoren. Die Parameter  $x_k$  sind noch selbstkonsistent zu bestimmen; sie hängen insbesondere noch von den thermodynamischen Besetzungszahlen der Zustände  $k_2$  ab, die selbst erst wieder aus  $H_{\text{eff}}$  zu bestimmen sind.

Für den Grundzustand ist das Ergebnis (5.96) für die Diagonalelemente des effektiven Hamilton-Operators äquivalent zur im vorigen Unterabschnitt hergeleiteten effektiven Hartree-Fock-Schrödinger-Gleichung (5.70); diese schreibt sich nämlich darstellungsfrei als

$$\varepsilon_k |k\rangle + \sum_{k_2 \neq k} (\langle k_2 | u | k_2 \rangle |k\rangle - \langle k_2 | u | k \rangle |k_2 \rangle) = \tilde{\varepsilon}_k |k\rangle \quad (5.98)$$

wobei nur über alle besetzten (in der Slater-Determinante vorkommenden) Zustände  $|k_2\rangle$  summiert wird, d. h. für  $T = 0$  über alle Zustände mit  $\tilde{\varepsilon}_k \leq E_F$ . Diese Summa-

tionseinschränkung kann man auch durch den Fermifaktor  $\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \rangle$  zum Ausdruck bringen.

Man kann die Hartree-Fock-Näherung gemäß obigem Ergebnis einfach am ursprünglichen Hamilton-Operator in 2. Quantisierung konstruieren gemäß der Vorschrift, daß man das Produkt der vier Fermionen-Operatoren (2 Erzeuger und 2 Vernichter) im Wechselwirkungsanteil auf alle möglichen Weisen ersetzt durch das Produkt von je einem Erzeuger und Vernichter multipliziert mit dem thermodynamischen Erwartungswert der beiden übrigen Erzeuger und Vernichter. Die einfach zu merkende Entkopplungsvorschrift, die zur Hartree-Fock-Näherung führt, lautet also:

$$\begin{aligned} c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} &\rightarrow \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} \right\rangle c_{k_1}^\dagger c_{k_4} + \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_4} \right\rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_3} \\ &\quad - \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \right\rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} - \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_4} \right\rangle c_{k_1}^\dagger c_{k_3} \end{aligned} \quad (5.99)$$

Setzt man an, daß der effektive Ersatz-Hamilton-Operator wie der Einteilchen-Anteil diagonal in  $k$  sein soll, ergeben sich Deltarelationen  $\delta_{k_1 k_4} \delta_{k_2 k_3}$  für die ersten beiden und  $\delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4}$  für die zweiten beiden Summanden und es folgt:

$$\begin{aligned} H \rightarrow H_{\text{eff}} &= \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} \left( u_{k_1 k_2, k_2 k_1} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} + u_{k_1 k_2, k_2 k_1} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right. \\ &\quad \left. - u_{k_1 k_2, k_1 k_2} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right) \end{aligned} \quad (5.100)$$

Einfache Umnumerierung führt wieder zum selben effektiven Hamilton-Operator wie zuvor. Bei späteren Anwendungen der Hartree-Fock-Näherung werden wir zu ihrer Formulierung stets einfach diese Entkopplung am Hamilton-Operator in 2. Quantisierung vornehmen (und nicht mehr das Funktional  $\Phi[\rho]$  minimieren).

Abschließend soll noch angemerkt werden, daß die Näherung für das großkanonische Potential nicht das großkanonische Potential zum effektiven Hamilton-Operator ist, sondern der Wert des Funktional  $\Phi[\rho_{\text{eff}}]$ ; dies kam ja dem wirklichen großkanonischen Potential am nächsten. Der Unterschied zu  $\Phi_{\text{eff}}$  ist gemäß obigem gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Phi[\rho] &= \langle H - H_{\text{eff}} \rangle_{\text{eff}} + \Phi_{\text{eff}} \\ &= \Phi_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} u_{k_1 k_2, k_3 k_4} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} \\ &\quad - \sum_{k_1 k_2} u_{k_1 k_2, k_2 k_1} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \\ &\quad + \sum_{k_1 k_2} u_{k_1 k_2, k_1 k_2} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} = \end{aligned} \quad (5.101)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \\
&\quad - \sum_{k_1 k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} = \\
&= \Phi_{\text{eff}} - \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}}
\end{aligned}$$

Durch das Abziehen des letzten Terms wird nämlich gerade wieder eine Doppelzählung des Wechselwirkungsterms bei der Bildung von thermodynamischen Erwartungswerten bezüglich  $H_{\text{eff}}$  korrigiert.

Auch für die innere Energie würde man den Wechselwirkungsterm doppelt zählen, wenn man die innere Energie aus  $H_{\text{eff}}$  bestimmen würde. Es gilt nämlich

$$\langle H_{\text{eff}} \rangle_{\text{eff}} = \sum_k \varepsilon_k \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} + \sum_{k_1 k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}} \quad (5.102)$$

aber

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle_{\text{eff}} &= \sum_k \varepsilon_k \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} u_{k_1 k_2, k_3 k_4} \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_3} c_{k_4} \right\rangle_{\text{eff}} = \quad (5.103) \\
&= \sum_k \varepsilon_k \left\langle c_k^\dagger c_k \right\rangle_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} (u_{k_1 k_2, k_2 k_1} - u_{k_1 k_2, k_1 k_2}) \left\langle c_{k_1}^\dagger c_{k_1} \right\rangle_{\text{eff}} \left\langle c_{k_2}^\dagger c_{k_2} \right\rangle_{\text{eff}}
\end{aligned}$$

wobei die (für Erwartungswerte bezüglich wechselwirkungsfreier, Einteilchen-Hamilton-Operatoren gültige) Entkopplung (5.91) des Vierererwartungswertes vorgenommen wurde. Offenbar tritt der Wechselwirkungsterm im Erwartungswert des wirklichen Hamilton-Operators  $H$  mit einem Faktor  $\frac{1}{2}$  auf, während dieser Faktor fehlt, wenn man den Erwartungswert des effektiven Einteilchen-Ersatz-Hamilton-Operators berechnet. Bei diesem würde die Wechselwirkungsenergie also doppelt gezählt.

Bei der hier vorgeführten Herleitung der Hartree-Fock-Näherung aus einem Minimalprinzip für das großkanonische Potential, die letztlich auf eine einfach zu merkende Entkopplungsvorschrift am Hamilton-Operator in 2. Quantisierung (Besetzungsanzahldarstellung) führt, war die Faktorisierung von Vierer-Erwartungswerten in die Summe aller möglichen Produkte von Zweier-Erwartungswerten entscheidend. Diese Regel (5.91) kann man auch als Spezialfall des allgemeiner gültigen Wick-Theorems<sup>6</sup> auffassen, das nur für thermodynamische Erwartungswerte bezüglich (effektiven) Einteilchen-Hamilton-Operatoren gültig ist. Diese Regel führte hier automatisch zu zwei Summanden, die wieder als Hartree- und Fock-(Austausch-)Term interpretierbar sind.

---

<sup>6</sup> G.C. Wick, \*1909 in Turin, †1992 ebd., italienischer theoretischer Physiker, 1940 Nachfolger Fermis in Rom, ab 1946 in den USA tätig (u. a. in Berkeley, Kalifornien), 1951 Wicksches Theorem für relativistische Quantenfeldtheorie, das später Anwendungen in Festkörper- und Kerntheorie fand, 1977 nach Italien (zunächst Pisa) zurückgekehrt

## 5.4 Homogenes Elektronengas in Hartree-Fock-Näherung

In diesem Kapitel soll das Modell eines freien Elektronengases aus  $N_e$  Elektronen mit Coulombabstoßung untereinander betrachtet werden, also im Wesentlichen der Modell-Hamilton-Operator (5.44). Um aber einen Festkörper zu simulieren, muß aber für Ladungsneutralität gesorgt werden, d. h. es muß gleich viel positive Ladung vorhanden sein wie negative Ladung. Realistisch wäre es, dies durch Anordnung von positiven Punktladungen auf einem Bravais-Gitter zu modellieren, dann hätte man es aber nicht mehr mit freien Elektronen sondern mit Gitter-Elektronen zu tun, die Eigenfunktionen wären keine einfachen ebenen Wellen sondern Bloch-Funktionen, und auch die einfache  $k^2$ -Dispersion wäre streng nicht gültig sondern nur in der Nähe der Bandkanten. Daher ersetzt man in dem hier betrachteten Modell die positiven Ionen durch eine konstante, gleichmäßig verschmierte positive Hintergrund-Ladungsdichte  $e\rho_0 = e\frac{N_e}{V}$ . Dieses Modell wird auch „Jellium“<sup>7</sup> genannt.

In erster Quantisierung ist der Hamilton-Operator für dieses Modell gegeben durch

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^{N_e} \int_V d^3 r' \frac{\rho_0 e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.104)$$

Wegen Ladungsneutralität sind die positive und negative Ladungsdichte gleich, also gilt:

$$\rho_0 = \int_V d^3 r' \sum_{\mathbf{k}\sigma} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')|^2 \quad (5.105)$$

wobei  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die (in Hartree-Fock-Näherung noch zu bestimmenden) Einteilchen-Wellenfunktionen sind. Offenbar ergeben aber ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (5.106)$$

als Einteilchen-Wellenfunktionen die homogene Ladungsdichte. Damit hebt sich gemäß ((5.70)–(5.72)) der Hartree-Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beim Jellium gerade gegen das Potential der homogenen positiven Hintergrundladung auf. Daher bleibt für dieses Modell nur der Fock-Anteil übrig und die Hartree-Fock-Gleichung (5.70) hat explizit die Gestalt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{k}'} \int d^3 r' \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{HF}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.107)$$

Diese Gleichung ist nun mit obigen ebenen Wellen als Einteilchen-Wellenfunktionen erfüllbar und man erhält:

$$\varepsilon_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \quad (5.108)$$

---

<sup>7</sup> von engl. jelly: Gallert, Gelee, gleichmäßig erstarrte Masse

Hierbei wurde benutzt

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int d^3 r' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} &= \\ \frac{1}{V} \int d^3 r' e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= \frac{4\pi e^2}{V |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.109)$$

was sich aus (5.43) ergibt (Fourier-Transformation des Coulomb-Potentials). Für den Grundzustand ist die  $\mathbf{k}'$ -Summe über die energetisch niedrigst liegenden, besetzten Zustände bis zur Fermikante zu erstrecken. Diese  $k'$ -Summe kann explizit berechnet werden durch Übergang zum Integral gemäß:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}', k' < k_F} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} &= \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^{+1} \frac{du}{k^2 + k'^2 - 2kk'u} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} k_F \left[ \frac{1}{2} + \frac{1 - (k/k_F)^2}{4(k/k_F)} \ln \left| \frac{1 + k/k_F}{1 - k/k_F} \right| \right] \end{aligned} \quad (5.110)$$

Die Einteilchenenergien in Hartree-Fock-Näherung sind demnach explizit gegeben durch:

$$\boxed{\epsilon_{HF}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right]} \quad (5.111)$$

Speziell für  $k = 0$  (Bandminimum) erhält man

$$\epsilon_{HF}(\mathbf{k} = 0) = -2 \frac{e^2 k_F}{\pi} \quad (5.112)$$

wobei  $\frac{1}{x} \ln(1+x) \approx 1$  für  $|x| \ll 1$  benutzt wurde. Für  $k = k_F$  ergibt sich:

$$\epsilon_{HF}(k_F) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \quad (5.113)$$

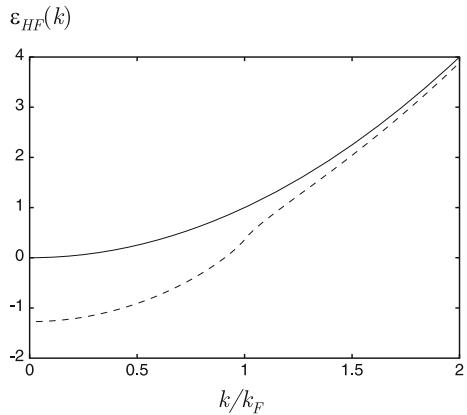
Der Verlauf von  $\epsilon_{HF}(k)$  ist in Abbildung 5.2 dargestellt; die gestrichelte Kurve zeigt die Hartree-Fock-Dispersion, die durchgezogene Kurve die Dispersion freier Elektronen  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Hier ist  $k_F = (3\pi^2 \rho_0)^{1/3}$  benutzt (vgl. (4.182)) und Energien sind in Einheiten von  $\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV} = 1 \text{ Ryd}$  gemessen ( $a_0$  Bohrscher Radius).

Es ist üblich, die Elektronendichte  $\rho_0$  durch einen dimensionslosen Parameter  $r_s$  zu charakterisieren, den man auch „Elektronengas-Parameter“ nennt und der definiert ist durch

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{\rho_0} \quad (5.114)$$

mit  $a_0$  Bohrschem Radius;  $r_s a_0$  ist also der Radius einer Kugel, die im Mittel ein Elektron enthält,  $r_s$  ist ein Maß für den mittleren Abstand zweier Elektronen (ge-

**Abb. 5.2** Hartree-Fock-Dispersion des homogenen Elektronengases (gestrichelt) und (quadratische) Dispersion freier Elektronen



messen in Bohrschen Radien). Damit wird  $k_F^3 = \frac{9\pi}{4} \frac{1}{r_s^3 a_0^3}$  und es gilt:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \left( \frac{1.92}{r_s} \right)^2 \left( \frac{k}{k_F} \right)^2, \quad e^2 k_F = \frac{e^2}{a_0} \frac{1.92}{r_s} \quad (5.115)$$

(wegen  $(\frac{9\pi}{4})^{1/3} = 1.92$ ). Die obige Darstellung von  $\varepsilon_{HF}(k)$  ist speziell für  $\frac{1.92}{r_s} = 1$  erfolgt. Man erkennt die logarithmische Singularität an der Fermikante, welche als Artefakt der Näherung angesehen werden muß, wie später noch diskutiert wird.

Die Gesamtenergie des homogenen Elektronengases in Hartree-Fock-Näherung kann man nun auch elementar berechnen, wobei man, wie im vorigen Abschnitt betont wurde, aufpassen muß, die Wechselwirkungsenergie nicht doppelt zu zählen. Daher gilt für die Gesamtenergie

$$E_{HF} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \sum_{k < k_F} \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right] \quad (5.116)$$

Hierbei resultiert der erste Faktor 2 von der Summe über die zwei Spinrichtungen. Alle  $k$ -Summen können durch Übergang zum dreidimensionalen  $k$ -Integral explizit berechnet werden. Es ergibt sich:

$$2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 V}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 V}{10m\pi^2} k_F^5 \quad (5.117)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| &= \frac{V}{2\pi^2 k_F} \int_{-k_F}^{+k_F} dk (k_F^2 k - k^3) \ln(k_F + k) \\ &= \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 \end{aligned} \quad (5.118)$$

Wegen  $N_e = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$  gilt

$$E_{HF} = N_e \left( \frac{3\hbar^2}{10m} k_F^2 - \frac{3e^2}{4\pi} k_F \right) \quad (5.119)$$

Drückt man wieder  $k_F$  durch den dimensionslosen Parameter  $r_s$  aus gemäß  $k_F = \frac{1.92}{r_s a_0}$ , so ergibt sich:

$$E_{HF} = \frac{N_e \hbar^2}{2ma_0^2} \left( \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right) = E_{kin} + E_{ex} \quad (5.120)$$

wobei die beiden Summanden entsprechend ihrer Herkunft als gesamte kinetische Energie und Austauschenergie des Systems bezeichnet werden. Die Gesamt-Energie ist extensiv (proportional zur Teilchenzahl  $N_e$ ). Der Einteilchen-Beitrag, also die Grundzustandsenergie der wechselwirkungsfreien Elektronen, ist außerdem proportional zur Fermi-Energie des korrelationsfreien Systems bzw. zum Quadrat des Fermi-Impulses. Dies ist die gesamte kinetische Energie des Elektronensystems, also gilt

$$E_{kin} \sim N_e k_F^2 \sim N_e \rho_0^{2/3} \quad (5.121)$$

Der Austauschbeitrag zur Energie ist dagegen proportional zu  $k_F$ , d. h.

$$E_{ex} \sim N_e k_F \sim N_e \rho_0^{1/3} \quad (5.122)$$

Es soll noch kurz klar gemacht werden, daß die gleichen Resultate aus der in Abschn. 5.3.2 besprochenen Behandlung der Hartree-Fock-Näherung im Formalismus der 2. Quantisierung hergeleitet werden können. Der Hamilton-Operator für das Jellium lautet in 2. Quantisierung

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} \end{aligned} \quad (5.123)$$

(vergleiche auch das Modell des homogenen Elektronengases in (5.44)). Hierbei ist  $\rho(\mathbf{q})$  die Fouriertransformierte der Teilchendichte, die wie oben wegen Ladungsneutralität die gleiche sein soll für die positive Hintergrundladung wie für die Elektronen. Der 2. Term beschreibt daher das attraktive Einteilchenpotential, das durch diese positive Hintergrundladung bewirkt wird. Um keine Probleme durch die Divergenz ( $\frac{1}{q^2}$ -Verhalten) des Coulomb-Matrixelementes zu bekommen, wird hier noch formal mit ortsabhängigen Ladungsdichten und einer deswegen  $q$ -abhängigen Fouriertransformierten gearbeitet. Die Hartree-Fock-Entkopplung gemäß den Re-

geln von Abschn. 5.3.2 führt zum effektiven Hamilton-Operator:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}\sigma} \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{4\pi e^2}{q^2} \left( \langle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right) \quad (5.124)$$

Mit

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (5.125)$$

erkennt man wieder, daß sich der Hartree-Beitrag und die attraktive Einteilchen-Wechselwirkung der positiven Hintergrund-Ladung gegenseitig aufheben und es bleibt:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \frac{4\pi e^2}{q^2} \underbrace{\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \rangle}_{\delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}'}} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \langle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (5.126)$$

Die effektiven Einteilchen-Energien für Elektronen im Zustand  $\mathbf{k}\sigma$  in Hartree-Fock-Näherung können wir nun direkt ablesen zu

$$\varepsilon_{HF}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \langle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle \quad (5.127)$$

Im allgemeinen sind die Hartree-Fock-Einteilchen-Energien also temperaturabhängig, was man in der Hartree-Fock-Behandlung nur für den Grundzustand nicht erkennen kann.

Der effektive Hamilton-Operator (5.126) beschreibt formal wechselwirkungsfreie Elektronen in einem effektiven Einteilchen-Potential. Die Ortsabhängigkeit dieses Austauschpotentials  $V_{ex}(\mathbf{r})$  kann man noch explizit berechnen; nach den Regeln zur Darstellung eines Hamiltonoperators in Besetzungszahldarstellung muß gelten:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | V_{ex}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{V} \int d^3 r V_{ex}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle \frac{4\pi e^2}{V |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \quad (5.128)$$

Dies wird erfüllt von

$$V_{ex}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle \frac{e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} e^2}{r} \quad (5.129)$$

weil ja die Fouriertransformierte des Coulomb-Potentials gerade  $\frac{4\pi e^2}{q^2}$  ergibt. Für  $T = 0$  lässt sich die  $\mathbf{k}'$ -Summe explizit berechnen durch Übergang zum  $k'$ -Integral:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}'} \right\rangle e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} &= \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^{+1} du e^{-ik'r u} \\ &= \frac{V}{2\pi^2 r} \underbrace{\int_0^{k_F} dk' k' \sin(k'r)}_{-\frac{d}{dr} \int_0^{k_F} dk' \cos(k'r)} = \frac{-V}{2\pi^2 r} \frac{d}{dr} \frac{\sin(k_F r)}{r} \\ &= \frac{-V}{2\pi^2} \left( \frac{k_F \cos(k_F r)}{r^2} - \frac{\sin(k_F r)}{r^3} \right) \end{aligned} \quad (5.130)$$

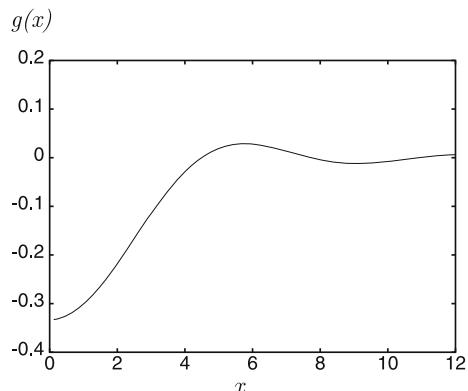
Mit  $V = 3\pi^2 \frac{N_e}{k_F^3}$  ergibt sich für das Austauschpotential

$$\begin{aligned} V_{ex}(\mathbf{r}) &= \frac{V}{2\pi^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^2 \left( \frac{k_F \cos(k_F r)}{r^3} - \frac{\sin(k_F r)}{r^4} \right) \\ &= \frac{3}{2} N_e e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{e^2}{r} g(k_F r) \end{aligned} \quad (5.131)$$

mit

$$g(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^3} \quad (5.132)$$

Das Austauschpotential und auch die damit zusammenhängende Austausch-Ladungsdichte oszillieren also mit der Wellenzahl  $k_F$  um 0. Insgesamt werden die Einteilchenenergien durch den Austauschbeitrag abgesenkt. Bei  $k = k_F$  gibt es jedoch eine Anomalie in Form einer logarithmischen Divergenz. Dort divergiert die Ableitung der Dispersionsrelation, was auch noch zu einer verschwindenden Zustandsdichte an der Fermikante führen würde. Dies ist unrealistisch und letztlich eine Konsequenz der  $\frac{1}{q^2}$ -Divergenz im Wechselwirkungsterm, und diese röhrt wieder daher, daß das Coulomb-Potential so langreichweitig ist. Alle Probleme werden



**Abb. 5.3** Verhalten der Funktion  $g(x)$  im Austauschpotential

beseitigt, wenn man statt mit einer nackten Coulomb-Wechselwirkung mit einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung arbeitet. Andererseits müssen die beweglichen Ladungen des Systems selbst die Abschirmung bewirken können. Dies ist beim hier besprochenen Modell des homogenen Elektronengases auch tatsächlich der Fall, aber noch nicht in Hartree-Fock-Näherung. Um Abschirmung zu berücksichtigen, muß man über die Hartree-Fock-Näherung hinausgehen; dies ist aber nur möglich bei Benutzung von speziellen Methoden der Vielteilchen-Theorie, die hier nicht besprochen werden können. Elementare Theorien der dielektrischen Abschirmung werden wir aber im nächsten Abschnitt kennenlernen.

## 5.5 Elementare Theorie der statischen Abschirmung

Bekanntlich verursacht ein elektrisches Feld in einem Medium mit beweglichen Ladungen eine Verschiebung dieser Ladungen, d.h. eine Polarisation des Mediums und dadurch eine Veränderung des Feldes, so daß das ursprüngliche äußere Feld abgeschirmt wird. Wie aus der Elektrodynamik bekannt ist, kommt auf diese Weise der Unterschied zwischen  $D$ - und  $E$ -Feld zustande. Die für das Medium charakteristische Materialkonstante ist die (statische) Dielektrizitätskonstante, die im allgemeinen eine tensorielle Größe ist. Während man in der Elektrodynamik diese Dielektrizitätskonstante phänomenologisch einführt, muß es in einer mikroskopischen Theorie des Mediums möglich sein, sie auch mikroskopisch zu berechnen. Dies gelingt aber wieder nur approximativ, und die beiden einfachsten Näherungsverfahren zur Behandlung von statischer Abschirmung und zur Berechnung der statischen Dielektrizitätskonstanten sollen hier besprochen werden. Als Modell für das Medium werden wir insbesondere wieder eine Art Jellium mit frei beweglichen Elektronen betrachten.

Zunächst sollen ein paar einfache, im Prinzip aus der Elektrodynamik bekannte Beziehungen zwischen externer und induzierter Ladung und externem und induziertem elektrostatischen Potential bzw. Feld zusammengestellt werden. Dazu verwenden wir zweckmäßig die räumlichen Fouriertransformierten der entsprechenden Größen. Zwischen externem Potential  $\Phi^{ext}(\mathbf{q})$  und Gesamt-Potential  $\Phi(\mathbf{q})$  und der externen Ladungsdichte  $\rho^{ext}(\mathbf{q})$ , induzierten  $\rho^{ind}(\mathbf{q})$  und gesamten Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{q})$  bestehen die Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\Phi^{ext}(\mathbf{q}) &= \epsilon(\mathbf{q})\Phi(\mathbf{q}), q^2\Phi^{ext}(\mathbf{q}) = 4\pi\rho^{ext}(\mathbf{q}), q^2\Phi(\mathbf{q}) = 4\pi\rho(\mathbf{q}) \\ \rho^{ind}(\mathbf{q}) &= \rho(\mathbf{q}) - \rho^{ext}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\Phi(\mathbf{q})\end{aligned}\quad (5.133)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\Phi^{ext}(\mathbf{q}) &= \left(1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q})\right)\Phi(\mathbf{q}) \\ \boxed{\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\frac{\rho^{ind}(\mathbf{q})}{\Phi(\mathbf{q})}}\end{aligned}\quad (5.134)$$

### 5.5.1 Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung

Zu berechnen ist also die induzierte Ladungsdichte oder die Änderung der Ladungsdichte bei Anwesenheit eines elektrostatischen Potentials  $\Phi(\mathbf{r})$ . Hierbei soll  $\Phi(\mathbf{r})$  im allgemeinen das volle elektrostatische Potential sein unter Einbeziehung der Modifikation durch die Ladungsumverteilung selbst. Man hat es dann mit einem Selbstkonsistenz-Problem zu tun. Wie erwähnt nehmen wir an, daß im System bewegliche, quasi-freie Elektronen vorhanden sind; die Elektronen wechselwirken miteinander und verursachen selbst einen Beitrag zum elektrostatischen Potential; dies soll aber nur im Rahmen einer Art Hartree-Näherung berücksichtigt werden. Daher startet man mit der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) - e\Phi(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.135)$$

Wir nehmen nun an, daß es sich nur um ein räumlich langsam veränderliches Potential  $\Phi(\mathbf{r})$  handelt und daß wir das Gesamtsystem in Untersysteme teilen können, so daß in jedem Untersystem das Potential konstant ist; das  $\Phi(\mathbf{r})$  soll also auf einer makroskopischen Längenskala variieren. Andererseits sollen die Untersysteme groß genug sein, daß die Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik anwendbar werden. Dann hat man in jedem Untersystem ein freies Elektronengas vorliegen aber mit von Untersystem zu Untersystem verschiedenem konstanten Potential und damit variiender mittlerer Teilchenzahl. Die Teilchendichte wird dadurch also ortsabhängig, und ist in jedem Untersystem durch die Fermiverteilung bestimmt:

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\Phi(\mathbf{r}) - \mu\right)\right] + 1} \quad (5.136)$$

Hierbei wurde die  $\mathbf{k}$ -Summe in der üblichen Weise durch ein  $k$ -Integral ersetzt, der Spin durch einen Faktor 2 berücksichtigt und durch das Volumen des Teilvolumens bereits dividiert, um die Teilchendichte im Teilvolumen bei  $\mathbf{r}$  zu erhalten. Ohne elektrostatisches Potential ist die Teilchendichte wie üblich ortsunabhängig und gegeben durch

$$n_0(\mu) = \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] + 1} \quad (5.137)$$

und man kann die ortsabhängige Teilchendichte auch schreiben als

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mu + e\Phi(\mathbf{r})) \quad (5.138)$$

Die Differenz zwischen der ortsabhängigen Teilchendichte ohne elektrostatischem Feld bzw. Potential und der konstanten Teilchendichte bei Anwesenheit des Feldes bestimmt gerade die durch das Feld verursachte Veränderung der Teilchen- und damit Ladungsdichte. Die induzierte Ladungsdichte ist daher gegeben durch:

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = -e(n_0(\mu + e\Phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)) \quad (5.139)$$

Im Fall eines schwachen Potentials erhält man durch Entwickeln eine konstante ( $\mathbf{q}$ -unabhängige) Suszeptibilität

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (5.140)$$

Damit folgt für die statische Dielektrizitätskonstante in Thomas-Fermi-Näherung<sup>8</sup>:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \quad (5.141)$$

mit der Thomas-Fermi-Wellenzahl

$$k_{TF}^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (5.142)$$

Um die Bedeutung von  $k_{TF}$  zu illustrieren betrachten wir als einfachst denkbare Beispiel die Abschirmung des Potentials einer äußeren Punktladung:

$$\Phi^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r}, \Phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad (5.143)$$

Das Gesamtpotential ist dann in Thomas-Fermi-Näherung gegeben durch

$$\Phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \Phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_{TF}^2} \quad (5.144)$$

Wie wir es bei der Berechnung der Fouriertransformation des Coulomb-Potentials schon benutzt hatten, ergibt sich durch Rücktransformation im Ortsraum

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r} e^{-k_{TF} r} \quad (5.145)$$

Das Gesamtpotential ist also ein abgeschirmtes Coulomb-Potential, das für kleine Abstände sich wie ein normales Coulomb-Potential verhält für große Abstände aber exponentiell gegen 0 geht.  $1/k_{TF}$  ist die charakteristische Längenskala, auf der der Übergang zwischen den beiden Verhaltensweisen passiert;  $1/k_{TF}$  ist also ein Maß für die Reichweite des Potentials. Für die Fourier-Transformierte solch eines abgeschirmten Coulomb-Potentials gibt es offenbar auch keine Probleme mehr mit Divergenzen für  $q \rightarrow 0$ ; dies ist schon wegen des allgemeinen Prinzips „kurzreichweitig im Ortsraum → langreichweitig im  $q$ -Raum“ klar. Ein solches durch einen exponentiellen Abklingfaktor modifiziertes Coulomb-Potential bezeichnet man auch als Yukawa-Potential<sup>9</sup>

<sup>8</sup> benannt nach L.H. Thomas (amerikanischer Physiker britischer Herkunft, Prof. in Columbus, Ohio, und an der Columbia-University in New York, Arbeiten zur Atomphysik und Spin-Bahn-Wechselwirkung) und E. Fermi, siehe Fußnote S.135

<sup>9</sup> H. Yukawa, 1907–1981, japanischer Physiker, hat 1935 ein derartiges Potential zwischen Nukleonen angegeben, das durch den Austausch von Bosonen mit endlicher Ruhemasse vermittelt wird; diese stellten sich später als die 1937 in der Höhenstrahlung gefundenen Pi-Mesonen heraus; Nobelpreis 1949

Die Thomas-Fermi-Theorie ist sehr simpel; der schwache Punkt ist die Benutzung der Gleichgewichtsverteilung für freie Teilchen in einem konstanten Potential auch bei einem räumlich variierenden Potential. Dies ist allerdings ein mögliches Standardverfahren zur Behandlung von Nicht-Gleichgewichtsprozessen durch räumliche Inhomogenitäten. In der Statistischen Physik kennen wir ja eigentlich nur die statistischen Operatoren (Dichteoperatoren) für das thermische Gleichgewicht. Eine Möglichkeit, Nichtgleichgewichts-Phänomene zu behandeln, besteht gerade in der Annahme einer langsamen räumlichen Variation und der damit begründeten Zerlegung des Systems in Untersysteme, so daß in jedem Untersystem thermisches Gleichgewicht herrscht. So behandelt man insbesondere auch Temperaturgradienten und Phänomene wie Wärmeleitung. Andererseits kann man aber auch versuchen, diesen Punkt zu verbessern. Da man ohnehin auch in der Thomas-Fermi-Näherung im ortsabhängigen Potential linearisiert hat, kann man dieses auch gleich störungstheoretisch berücksichtigen. Dies führt zur

### 5.5.2 Lindhard-Theorie der Abschirmung

Mit Hilfe der statischen, quantenmechanischen Störungsrechnung kann man die Änderung der Energieniveaus und der Eigenzustände infolge einer zeitunabhängigen Störung berechnen. In niedrigster (linearer) Ordnung in der Störung  $H_1 = -e\Phi(\mathbf{r})$  gilt dabei nach Quantenmechanik:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\psi_{\mathbf{k}}^0\rangle + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\psi_{\mathbf{k}'}^0\rangle \langle \psi_{\mathbf{k}'}^0| H_1 | \psi_{\mathbf{k}}^0\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} \quad (5.146)$$

Speziell hier bei der Behandlung von Abschirmung durch ein homogenes Elektronengas sind die ungestörten Eigenzustände  $|\psi_{\mathbf{k}}^0\rangle$  ebene Wellen und es gilt daher

$$\langle \psi_{\mathbf{k}'}^0 | H_1 | \psi_{\mathbf{k}}^0 \rangle = -\frac{e}{V} \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) = -e\Phi(\mathbf{q}) \quad (5.147)$$

mit  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . Damit ergibt sich für die Teilchendichte am Ort  $\mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \\ &= 2 \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})|^2 + 2 \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{q}) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{r}}}{\hbar^2 \left( \frac{\mathbf{k}\mathbf{q}}{m} - \frac{q^2}{2m} \right)} \end{aligned} \quad (5.148)$$

Für die induzierte Ladungsdichte ergibt sich so

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\mathbf{r}) &= \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{q}/m - q^2/2m)} - \frac{1}{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{q}/m + q^2/2m)} \right) \Phi(\mathbf{q}) \\ &= \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \Phi(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}}{\hbar^2 \mathbf{k}\mathbf{q}/m} \end{aligned} \quad (5.149)$$

Offenbar gilt

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}}{\hbar^2 \mathbf{k}\mathbf{q}/m} \Phi(\mathbf{q}) \quad (5.150)$$

und damit

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}}{\hbar^2 \mathbf{k}\mathbf{q}/m} = e^2 \int \frac{d^3 k}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}}{\hbar^2 \mathbf{k}\mathbf{q}/m} \quad (5.151)$$

Dies ist die (statische) Lindhard-Suszeptibilität.<sup>10</sup> Speziell für kleine  $q$  folgt für die Fermifunktionen durch Entwickeln:

$$f_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}/2} = \frac{1}{\exp \left[ \beta \left( \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} \pm \mathbf{q}/2)^2}{2m} - \mu \right) \right] + 1} = f_{\mathbf{k}} \mp \frac{\hbar^2 \mathbf{k}\mathbf{q}}{2m} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} \quad (5.152)$$

Damit kürzt sich der Nenner in (5.151) heraus, die Suszeptibilität wird  $q$ -unabhängig und es bleibt nur die Ableitung an der Fermikante. Die Lindhard-Suszeptibilität geht also für  $q \rightarrow 0$  in die Thomas-Fermi-Suszeptibilität über. Also kann man das obige Thomas-Fermi-Ergebnis aus der hier durchgeführten störungstheoretischen Behandlung reproduzieren. Dies ist konsistent mit der bei der Thomas-Fermi-Näherung gemachten Voraussetzung eines räumlich langsam veränderlichen Potentials: Wenn etwas räumlich nur langsam variiert und damit langreichweitig ist, ist die Fouriertransformierte kurzreichweitig und damit nur für kleine  $q$  merklich von 0 verschieden.

Für beliebige  $\mathbf{q}$  ist die Lindhardsche Dielektrizitätskonstante gegeben durch

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{e^2 m}{\hbar^2 \pi^2 q^2} \int d^3 k \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}}{\mathbf{k}\mathbf{q}} \quad (5.153)$$

Offenbar gilt  $\epsilon(\mathbf{q}) = \epsilon(-\mathbf{q})$  und es folgt:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4e^2 m}{\pi^2 \hbar^2 q^2} \int d^3 k \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{q^2 + 2\mathbf{k}\mathbf{q}} = 1 + \frac{4e^2 m}{\pi^2 \hbar^2 q^2} 2\pi \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} \frac{du}{q^2 + 2kqu} \quad (5.154)$$

Die verbleibenden Integrale sind für  $T = 0$  elementar analytisch berechenbar und man erhält als Ergebnis für die statische Lindhard-Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4mk_F e^2}{\pi \hbar^2 q^2} F \left( \frac{q}{2k_F} \right) \quad (5.155)$$

---

<sup>10</sup> J. Lindhard, \*1922, †1997 in Aarhus (Dänemark), dänischer theoretischer Physiker, Schüler von Niels Bohr, arbeitete in den 50-er-Jahren am dielektrischen Response des Elektronengases und über das Eindringen von Ionenstrahlen in Festkörper (Ionen-Implantation etc.), seit 1957 Professor in Aarhus

mit der in (5.110) schon einmal aufgetretenen Lindhard-Funktion

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (5.156)$$

die in Abbildung 5.4 graphisch dargestellt ist. Da  $F(x) \rightarrow 1$  für  $x \rightarrow 0$ , gilt im Grenzfall  $\frac{q}{2k_F} \ll 1$

$$\varepsilon(q) \rightarrow 1 + \frac{4mk_F e^2}{\pi \hbar^2 q^2} = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \quad (5.157)$$

was ja dem Thomas-Fermi-Ergebnis entspricht. Für  $q \rightarrow 0$  divergiert die Dielektrizitätskonstante, daher wird ein langwelliges Störpotential vollständig abgeschirmt, da  $V_{\mathbf{q}}/\varepsilon(\mathbf{q})$  verschwindet.

Asymptotisch verschwindet die Lindhard-Funktion für große  $x$  proportional zu  $\frac{1}{x^2}$ , die Suszeptibilität ist daher proportional  $1/q^2$  und die Abweichung der Dielektrizitätskonstanten von 1 geht wie  $1/q^4$ . Kurzwellige Störpotentiale mit  $q \gg 2k_F$  werden also nur schwach abgeschirmt. Für  $q \approx 2k_F$  verhält sich die Dielektrizitätskonstante wie

$$\varepsilon(q) \approx 1 + \left( \frac{k_{TF}}{2k_F} \right)^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{q}{2k_F} \right) \ln \frac{2}{\left| 1 - \frac{q}{2k_F} \right|} \right] \quad (5.158)$$

Sie hat also insbesondere eine logarithmische Singularität bei  $q = 2k_F$ , die „ $2k_F$ -Singularität“.

Es lässt sich nun ebenfalls – wie bei der Thomas-Fermi-Näherung – analytisch abschätzen, wie das abgeschirmte Coulomb-Potential einer Punktladung in der Lindhard-Näherung explizit aussieht. Setzt man  $\varepsilon(q) = 1 + \frac{g^2(q)}{q^2}$  mit  $g^2(q) = k_{TF}^2 F(\frac{q}{2k_F})$ , dann gilt für das abgeschirmte Potential

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \Phi(q) e^{i\mathbf{qr}} = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{4\pi Q}{q^2 + g^2(q)} e^{i\mathbf{qr}}$$

$$F(x)$$

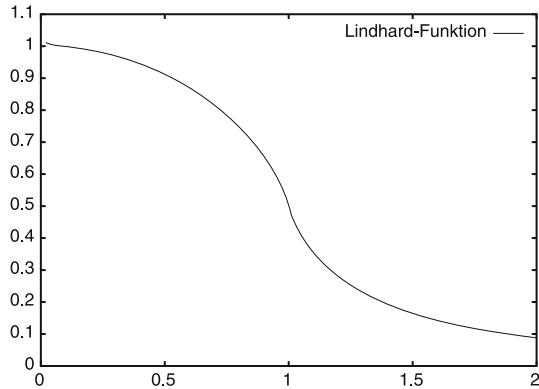


Abb. 5.4 Lindhard-Funktion

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 \Phi(q) \int_{-1}^{+1} du e^{iqr u} = \frac{1}{r} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dq q \Phi(q) \sin(qr) \\
&= \frac{Q}{r} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{q \sin(qr)}{q^2 + g^2(q)}
\end{aligned} \tag{5.159}$$

Zur analytischen Berechnung des letzten  $q$ -Integrals kann man sich davon überzeugen, daß ein von der  $2k_F$ -Singularität herrührender Beitrag dominant wird. Nach etwas Umrechnung mittels Residuentechnik folgt schließlich für das abgeschirmte Coulomb-Potential in Lindhard-Näherung:

$$\Phi(r) = CQ \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \text{ mit } C = \left( \frac{k_{TF}}{4k_F \epsilon(2k_F)} \right)^2 \tag{5.160}$$

Statt des kurzreichweitigen Yukawa-Potentials in Thomas-Fermi-Näherung erhält man also ein langreichweites, oszillierendes Potential, das für große  $r$  wie  $1/r^3$  abfällt. Diese Oszillationen nennt man auch „Friedel-Oszillationen“.

### 5.5.3 Statische Abschirmung in Halbleitern

In Halbleitern sind Anregungen infolge eines äußeren elektrostatischen Potentials  $\Phi(\mathbf{r})$  nur durch Übergänge vom Valenz- in das Leitungsband möglich. Man kann daher nicht mehr wie bei Metallen mit dem Modell freier Elektronen arbeiten, um Abschirmeffekte zu beschreiben, sondern muß explizit mehrere Bänder in Betracht ziehen. Analog zu (5.146) gilt für die durch die Anwesenheit von  $\Phi(\mathbf{r})$  modifizierten Zustände in niedrigster Ordnung Störungsrechnung

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}) + \sum_{n' \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}'n'}^0(\mathbf{r}) \frac{\int d^3 r' \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}') (-e\Phi(\mathbf{r}')) \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}')}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \tag{5.161}$$

Die Änderung der Ladungsdichte infolge der Wirkung des elektrostatischen Potentials wird folglich

$$\begin{aligned}
\rho^{ind}(\mathbf{r}) &= 2e^2 \sum_{n \mathbf{k}n' \mathbf{k}'} f(E_n(\mathbf{k})) \left( \psi_{\mathbf{k}n}^{0*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'n'}^0(\mathbf{r}) \frac{\int d^3 r' \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}')}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} + \right. \\
&\quad \left. + \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}) \frac{\int d^3 r' \psi_{\mathbf{k}n}^{0*}(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'n'}^0(\mathbf{r}')}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \right) = \\
&= 2e^2 \sum_{n \mathbf{k}n' \mathbf{k}'} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}'))}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}) \\
&\quad \times \int d^3 r' \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}')
\end{aligned} \tag{5.162}$$

Wir benutzen nun die Fouriertransformation und ihre Umkehrung für  $\rho^{ind}(\mathbf{r})$ ,  $\Phi(\mathbf{r})$ :

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d^3r e^{-i\mathbf{qr}} \rho^{ind}(\mathbf{r}), \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} \Phi(\mathbf{q}) \quad (5.163)$$

Es gilt, da die ungestörten Eigenfunktionen  $\psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r})$  Bloch-Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi_{\mathbf{k}'n'}^{0*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{qr}} \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \int d^3r u_{\mathbf{k}'n'}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \\ &= \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\mathbf{R}}}_{\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r u_{\mathbf{k}'n'}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.164)$$

Damit ergibt sich die Fouriertransformierte der induzierten Ladungsdichte zu

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}, n, n'} \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} |M_{n,n'}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \Phi(\mathbf{q}) \quad (5.165)$$

mit

$$\begin{aligned} M_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int d^3r \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^{0*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{qr}} \psi_{\mathbf{k}n}^0(\mathbf{r}) \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}n' | e^{i\mathbf{qr}} | \mathbf{k}n \rangle \end{aligned} \quad (5.166)$$

Bis hierhin ist noch gar nicht benutzt worden, daß wir Halbleiter betrachten wollen. Es ist lediglich eine Verallgemeinerung der Lindhard-Behandlung auf den Fall, in dem die ungestörten Eigenfunktionen nicht mehr als ebene Wellen sondern als Blochfunktionen zu beschreiben sind, vorgenommen worden. Ersetzt man umgekehrt hier wieder  $|\mathbf{k}n\rangle$  durch ebene Wellen, ergibt sich  $M_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 1$  und das Lindhard-Ergebnis wird reproduziert. Speziell für Halbleiter macht man die folgenden Annahmen:

- Für  $T = 0$  ist nur das Valenzband  $n \equiv v$  besetzt, die ungestörten Leitungsbandzustände  $c \equiv n'$  sind unbesetzt
- Die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsbandenergien wird näherungsweise durch die konstante Bandlücke approximiert:

$$E_c(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_v(\mathbf{k}) \approx \Delta \quad (5.167)$$

Für  $n \neq n'$  verschwinden die Matrixelemente  $M_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  für  $q \rightarrow 0$  wegen der Orthonormalität der Blochzustände zu verschiedenem Bandindex. Daher gilt für kleine  $q$ :

$$M_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \sim \alpha q \quad (5.168)$$

Damit folgt für die Suszeptibilität

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 n_0 \frac{\alpha^2 q^2}{\Delta} \quad (5.169)$$

mit  $n_0 = N_e/V$  der Elektronendichte. Für Halbleiter und Isolatoren verschwindet die Suszeptibilität also für  $q \rightarrow 0$  proportional zu  $q^2$ , und der physikalische Grund dafür ist letztlich, daß nur Anregungen zwischen verschiedenen Bändern (Valenz- und Leitungsband) möglich sind, weswegen die Matrixelemente mindestens linear in  $q$  sind und der Energienenner konstant gleich der Energie-Lücke ist. Folglich gilt für die Dielektrizitätskonstante für kleine  $q$ :

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2 \alpha^2 n_0}{\Delta} \quad (5.170)$$

Die statische Dielektrizitätskonstante hat bei Halbleitern also einen endlichen Wert für  $q = 0$ . Es ist also keine so gute Abschirmung wie in Metallen möglich. Das Potential einer Punktladung  $Q$  wird in Halbleitern daher modifiziert in

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{\epsilon(0)r} \quad (5.171)$$

Es bleibt also ein langreichweitiges  $1/r$ -Potential nur mit durch die Dielektrizitätskonstante modifizierter Stärke. In einem Metall können die Leitungselektronen durch ihre gute Beweglichkeit sich so arrangieren, daß in genügend großem Abstand die Punktladung nicht mehr zu spüren ist, da das Gesamtpotential wesentlich schneller abfällt als das nackte Coulomb-Potential. In Halbleitern ist die Abschirmung (durch die Elektronen zumindest) wesentlich schwächer.

Eine grobe Abschätzung über die Größenordnung von  $\alpha$  kann man finden unter Benutzung der allgemein gültigen Vertauschungsrelation  $[[H, e^{i\mathbf{qr}}], e^{-i\mathbf{qr}}] = -\frac{\hbar^2 q^2}{m}$  woraus folgt

$$\langle v | [[H, e^{i\mathbf{qr}}], e^{-i\mathbf{qr}}] | v \rangle = \sum_{v'} (E_v - E_{v'}) |\langle v | e^{i\mathbf{qr}} | v' \rangle|^2 = -\frac{\hbar^2 q^2}{m} \quad (5.172)$$

Damit kann man abschätzen

$$\alpha^2 \sim \frac{\hbar^2}{m\Delta} \quad (5.173)$$

Da in (5.172) aber im Unterschied zu (5.165) über ein vollständiges System von Eigenzuständen  $|v'\rangle$  des Hamilton-Operators summiert wird, kann dieses Resultat nicht exakt sein sondern nur eine Abschätzung; eine reale Dielektrizitätskonstante von Halbleitern hat insbesondere eine (schwache)  $q$ -Abhängigkeit.

## 5.6 Anregungen im homogenen Elektronengas, Plasmonen

In diesem Abschnitt wird nochmals das homogene Elektronengas betrachtet, also der Hamilton-Operator in 2. Quantisierung

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \rho^\dagger(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \quad (5.174)$$

mit

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, v_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \quad (5.175)$$

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}, \rho^\dagger(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (5.176)$$

welches die Fourier-Transformierte des Teilchendichte-Operators und deren adjungierter Operator sind.

Ohne Wechselwirkungsterm sind im Grundzustand alle Einteilchen-Zustände  $\mathbf{k}$  mit  $|k| \leq k_F$  besetzt, und das gilt auch für das System mit Wechselwirkung zumindest in Hartree-Fock-Näherung. Die einfachst denkbaren Anregungen des Systems bestehen daher in der Vernichtung eines Elektrons in einem Zustand  $\mathbf{k}$  unterhalb der Fermikante und der Erzeugung des Elektrons in einem anderen zuvor unbesetzten Zustand  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ , der folglich oberhalb der Fermikante liegen muß. Es wird somit eine Elektronenfehlstelle also ein „Loch“ in der Fermikugel und zugleich ein Teilchen mit Impuls (Wellenvektor) außerhalb der Fermikugel erzeugt. Man spricht daher auch von Teilchen-Loch-Anregungen. Verbunden mit einer solchen Teilchen-Loch-Anregung, die thermisch oder bei  $T = 0$  z. B. optisch (d. h. durch Photonen) oder Wechselwirkung mit anderen Teilchen erzeugt werden kann, ist ein Energie- und Impulsübertrag. Dem erzeugten Teilchen-Loch-Paar kann man daher die Energie und den Impuls:

$$E_{TL}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ und } \hbar \mathbf{q} \quad (5.177)$$

zuordnen. Hierbei gilt  $|\mathbf{k}| \leq k_F$  und  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| \geq k_F$ . Daher folgt:

$$E_{TL}(\mathbf{q}) \geq 0, E_{TL}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2}{m} \left( kq \cos \vartheta + \frac{q^2}{2} \right) \begin{cases} \leq \frac{\hbar^2}{m} \left( k_F q + \frac{q^2}{2} \right) \\ \geq \frac{\hbar^2}{m} \left( -k_F q + \frac{q^2}{2} \right) \end{cases} \quad (5.178)$$

Im Energie-Impuls-Diagramm von Abbildung 5.5 liegen die Energien der Teilchen-Loch-Anregungen also in dem schraffierten, von den beiden Parabelästen und der  $q$ -Achse begrenzten Bereich. Bei diesen Anregungsenergien gibt es also keine eindeutige Zuordnung zwischen Energie und Impuls mehr, sondern zu einem vorgegebenen Impuls  $q$  kann es mehrere mögliche Teilchen-Loch-Anregungen mit zugehörigen Energien geben. Neben diesen einzelnen Teilchen-Loch-Anregungen, die es schon bei einem völlig wechselwirkungsfreien System oder einem System aus ungeladenen Fermionen gibt, existieren auch noch kollektive Anregungen des homogenen Elektronen-Gases. Dies kann man sich schon durch die folgende einfache Überlegung klar machen: Lenkt man in einem Jellium-System das Elektronengas als ganzes um eine Strecke  $\mathbf{u}$  gegenüber der positiven Hintergrundladung aus, entsteht natürlich eine Polarisierung pro Volumeneinheit von

$$\mathbf{P} = -ne\mathbf{u} \quad (5.179)$$

wobei  $n$  die Elektronendichte ist. Diese bewirkt ein elektrisches Feld pro Volumeneinheit

$$\mathbf{E} = 4\pi\mathbf{P} = -4\pi n e \mathbf{u} \quad (5.180)$$

Dieses wiederum bewirkt eine rücktreibende Kraft auf die Elektronen; pro Volumeneinheit gilt daher die Bewegungsgleichung

$$n m \ddot{\mathbf{u}} = -4\pi n^2 e^2 \mathbf{u} \quad (5.181)$$

Dies ist offenbar die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators. Es sind also harmonische Schwingungen des Elektronensystems als ganzes um die Gleichgewichtslage zu erwarten. Die charakteristische Frequenz für diese kollektive Schwingung ist gegeben durch die

### Plasma-Frequenz

$$\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad (5.182)$$

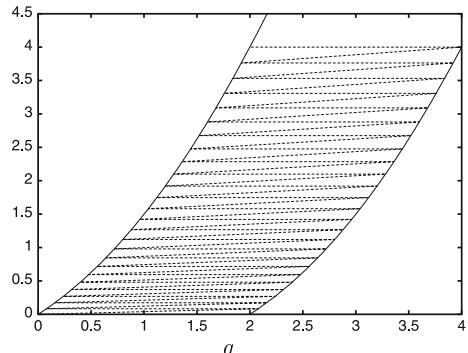
Schon nach dieser einfachen, klassischen Überlegung sind also neben den elementaren Teilchen-Loch-Anregungen auch noch kollektive Anregungen des Elektronensystems als ganzes zu erwarten. Die quantisierten Plasma-Schwingungs-Anregungen nennt man auch

### Plasmonen

Auch die folgende Überlegung aus der klassischen Elektrodynamik zeigt noch einmal, daß bei der oben angegebenen Plasmafrequenz eine besondere Reaktion des Elektronensystems zu erwarten ist. Aus den Maxwellgleichungen für ein leitendes Medium

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (5.183)$$

$$E_{TL}(q)$$



**Abb. 5.5** Energiebereich der Teilchen-Loch-Anregungen im Elektronengas

folgt nämlich mit  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  (Ohmsches Gesetz)

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + 4\pi\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) = 0 \quad (5.184)$$

Mit dem Ansatz einer ebenen Welle  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$  ergibt sich

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \quad (5.185)$$

also eine komplexe Wellenzahl. Der Imaginärteil führt zu einem exponentiellen Abklingen einer elektromagnetischen Welle im leitfähigen Medium, was als physikalische Ursache die Energieabsorption aus der Welle durch Umwandlung in kinetische Energie des Elektronensystems hat. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist allerdings auch frequenzabhängig. Die einfachste phänomenologische Theorie der Leitfähigkeit, nämlich die Drude-Theorie (siehe auch Kapitel 7.1), soll hier kurz skizziert werden. Im elektrischen Wechselfeld gilt für Elektronen die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\mathbf{v}} + \frac{m}{\tau} \mathbf{v} = e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (5.186)$$

wobei  $\frac{m}{\tau} \mathbf{v}$  eine phänomenologische Reibungskraft ist und  $\tau$  als Stoßzeit oder Lebensdauer der Elektronen interpretiert werden kann. Mit dem Ansatz  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$  ergibt sich

$$m \left( -i\omega + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v}_0 = e\mathbf{E}_0 \quad (5.187)$$

Daraus folgt für die Stromdichte

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)} \mathbf{E} \quad (5.188)$$

Die komplexe, frequenzabhängige Leitfähigkeit ist demnach

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1-i\omega\tau} \quad (5.189)$$

Im Grenzfall  $\omega\tau \gg 1$  wird die „Leitfähigkeit“ rein imaginär

$$\sigma_P \approx i \frac{ne^2}{m\omega} \quad (5.190)$$

und die Beziehung zwischen Wellenzahl und Frequenz geht über in

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \right) \quad (5.191)$$

mit der Plasma-Frequenz  $\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$ . Der (komplexe) Brechungsindex ist folglich gegeben durch

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (5.192)$$

Für Frequenzen  $\omega < \omega_P$  und  $\tau\omega \gg 1$  wird der Brechungsindex daher rein imaginär und die Welle kann nicht im Metall propagieren, sondern wird reflektiert. Für Frequenzen  $\omega > \omega_P$  ist der Brechungsindex dagegen reell und die Welle kann in das Metall (das „Plasma“ aus freien Elektronen und positiven Ladungen) eindringen. Löst man obige Gleichung nach  $\omega$  auf, ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\omega^2 = \omega_P^2 + c^2 k^2 \quad (5.193)$$

Nachdem wir uns so durch zwei verschiedene klassische Überlegungen von der Bedeutung der für das jeweilige Plasma (Metall) charakteristischen Frequenz  $\omega_P$  überzeugt haben, soll noch eine mikroskopisch quantenmechanische Ableitung für die Existenz einer kollektiven Anregungsmoden folgen.

Betrachtet man die Zeitabhängigkeit der Operatoren  $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$ , die die elementaren Anregungen beschreiben und deren  $\mathbf{k}$ -Summe die Fourier-Transformierte der Teilchendichte ist, so gilt im Heisenbergbild die Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{i}{\hbar} [H, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}] \quad (5.194)$$

Unter Benutzung der Kommutatorregeln

$$\left[ c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right] = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (5.195)$$

und

$$\left[ c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''}, c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right] = \quad (5.196)$$

$$\begin{aligned} & \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{k}''} \delta_{\sigma\sigma''} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} + \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} \\ & - \delta_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\mathbf{k}} \delta_{\sigma\sigma''} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} - \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\mathbf{k}} \delta_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} \end{aligned}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \left( c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right) = (E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \\ & + \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{k}'\sigma'} v_{\mathbf{q}'} \left( c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}''-\mathbf{q}'\sigma''}^\dagger c_{\mathbf{k}''\sigma''} - c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\sigma} \right) \end{aligned} \quad (5.197)$$

Da auf der rechten Seite dieser Bewegungsgleichung offenbar Produkte aus vier Fermionen-Erzeugern bzw. -Vernichtern auftreten, schließt sich die Bewegungsgleichung nicht, sondern man erhält eine unendliche Hierarchie von Gleichungen. Dies ist charakteristisch für die Anwendung von Bewegungsgleichungs-Methoden auf Systeme wechselwirkender Elektronen-Systeme. Es sind Näherungen notwendig,

um die Gleichungen zu schließen, und die aus der Hartree-Fock-Behandlung her naheliegende Näherung besteht darin, das Produkt aus vier Fermi-Operatoren in geeigneter Weise zu ersetzen durch das Produkt aus einem Erwartungswert aus zwei Fermi-Operatoren mal einem Produkt aus einem Erzeuger und Vernichter. Dies führt hier zur Näherung

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \left( c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right) &= (E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \\ &+ \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{k}'\sigma'} v_{\mathbf{q}'} \left( \left\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right\rangle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \left\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\sigma} \right\rangle c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right) \end{aligned} \quad (5.198)$$

Man rechnet leicht nach, daß sich für die zweite naheliegende Entkopplung die beiden Summanden gegenseitig kompensieren. Man kann sich nun weiterhin davon überzeugen, daß nur für  $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$  ein nicht verschwindender Beitrag verbleibt. Denn zumindest wenn man die Erwartungswerte bezüglich des Hartree-Fock-Hamilton-Operators berechnet, müssen diese diagonal in  $\mathbf{k}$  sein. Außerdem kann man argumentieren, daß für beliebige  $\mathbf{q}'$  die Matrixelemente von  $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\sigma}$  und des entsprechenden Operators im zweiten Summanden komplexe Zahlen sind mit Phasenfaktoren, die nicht miteinander korreliert sind. Summiert man daher über  $\mathbf{q}'$ , sollten sich die Beiträge der beiden Summanden gegenseitig wegheben mit Ausnahme des Beitrags von  $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ . Wegen dieser Begründung mit den unkorrelierten Phasenfaktoren für  $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$  nennt man diese Näherung auch

### Random Phase Approximation (RPA)

Die RPA ist letztlich eine mit der Hartree-Fock-Näherung konsistente Approximation für Zweiteilchen-Anregungen. Man erhält nun in RPA die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \left( c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right) &= (E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \\ &+ (f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k}+\mathbf{q}))) v_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \end{aligned} \quad (5.199)$$

Für Eigenzustände muß sich eine Zeitabhängigkeit der Art  $e^{i\omega t}$  ergeben, woraus nach Summation über  $\mathbf{k}, \sigma$  folgt:

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} = \rho^\dagger(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} v_{\mathbf{q}} \frac{f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k}+\mathbf{q}))}{\hbar\omega - E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + E(\mathbf{k})} \rho^\dagger(\mathbf{q}) \quad (5.200)$$

Also erhält man für die möglichen Eigenfrequenzen  $\omega$  die implizite Gleichung

$$F_{\mathbf{q}}(\omega) := \sum_{\mathbf{k}\sigma} v_{\mathbf{q}} \frac{f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k}+\mathbf{q}))}{\hbar\omega + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}+\mathbf{q})} = 1 \quad (5.201)$$

Die Funktion  $F_{\mathbf{q}}(\omega)$  ist in Abbildung 5.6 qualitativ dargestellt; sie hat offenbar einfache Pole bei den Teilchen-Loch-Anregungsenergien  $E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})$ . Zwischen je zwei Polen muß sie auch einmal den Wert 1 annehmen. Also existiert auch beim

wechselwirkenden System das Kontinuum von Teilchen-Lochanregungen, die Anregungsenergien sind allerdings leicht verschoben gegenüber denen des wechselwirkungsfreien Systems. Da die Funktion  $F_{\mathbf{q}}(\omega)$  für  $\omega \rightarrow \infty$  proportional  $\frac{1}{\omega}$  asymptotisch gegen 0 geht, muß sie auch für Frequenzen  $\omega$  außerhalb des Teilchen-Loch-Kontinuums noch einmal den Wert 1 annehmen. Es existiert daher für jedes  $\mathbf{q}$  eine Anregungsenergie  $E_p(\mathbf{q}) = \hbar\omega_p(\mathbf{q})$ , die nicht aus einer Teilchen-Loch-Anregung des wechselwirkungsfreien Systems hervorgeht, und dies ist gerade die kollektive Plasmaschwingung. Für kleine  $|\mathbf{q}|$  kann die Frequenz dieser kollektiven Anregung analytisch abgeschätzt werden. Wegen  $v_{\mathbf{q}} = v_{-\mathbf{q}}$  gilt auch  $F_{\mathbf{q}}(\omega) = F_{-\mathbf{q}}(\omega)$ . Dann folgt durch Umbenennung der Summationsindizes

$$F_{\mathbf{q}}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f(E(\mathbf{k})) v_{\mathbf{q}} \frac{2(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}))}{\hbar^2 \omega^2 - (E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}))^2} \quad (5.202)$$

Im Bereich der kollektiven Mode gilt  $\hbar\omega \gg E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \left( \mathbf{k}\mathbf{q} + \frac{q^2}{2} \right)$ . Damit folgt durch Entwickeln in niedrigster Ordnung:

$$1 = \frac{4\pi e^2}{V q^2 \hbar^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} f(E(\mathbf{k})) \frac{2\hbar^2}{m} \left( \frac{q^2}{2} + \mathbf{k}\mathbf{q} \right) \quad (5.203)$$

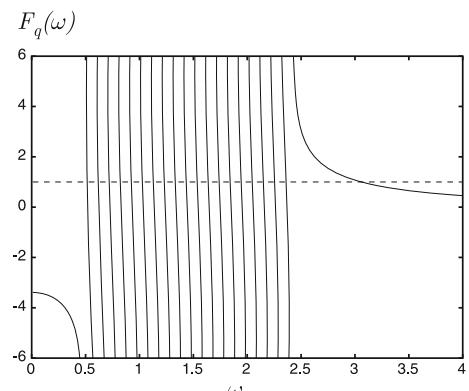
Aus Symmetriegründen ( $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$  etc.) gilt

$$\sum_{\mathbf{k}} f(E(\mathbf{k})) (\mathbf{k}\mathbf{q}) = 0$$

Somit folgt wegen  $N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f(E(\mathbf{k}))$  für die Frequenz der kollektiven Anregungs-mode in niedrigster Ordnung:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{mV} \quad (5.204)$$

Dies ist gerade wieder die oben eingeführte Plasma-Frequenz; treibt man die Entwicklung eine Ordnung weiter, kann man auch für kleine  $q$  die  $q$ -Abhängigkeit der



**Abb. 5.6** Graphische Bestimmung der Anregungsenergien

Frequenz der kollektiven Plasma-Anregung berechnen und findet

$$\omega_p(q) = \omega_p \left( 1 + \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m^2 \omega_p^2} q^2 \right) \quad (5.205)$$

## 5.7 Exzitonen in Halbleitern

In diesem Abschnitt wird eine für Halbleiter wichtige und experimentell beobachtbare Konsequenz der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen besprochen, nämlich die als Exzitonen bezeichneten gebundenen Zustände zwischen einem Elektron im Leitungsband und dem im Valenzband zurückgebliebenen Loch. Für ein qualitatives Verständnis wird von vorne herein nur ein einfaches, rudimentäres Modell behandelt, das aber die für den zu beschreibenden Effekt wichtigsten Anteile enthält. Ausgangspunkt ist im Prinzip der allgemeine elektronische Festkörper-Hamilton-Operator (5.39) in 2. Quantisierung bei Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Zur Vereinfachung werden die folgenden Modellannahmen gemacht:

1. Es werden nur zwei Bänder berücksichtigt, nämlich ein Valenzband und ein Leitungsband. Der wechselwirkungsfreie Anteil des Hamilton-Operators hat daher die Form

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left( E_v(\mathbf{k}) c_{v\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}} + E_l(\mathbf{k}) c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{l\mathbf{k}} \right) \quad (5.206)$$

wobei die Indizes  $v, l$  für Valenz- und Leitungsband stehen.

2. Von der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird nur die Wechselwirkung zwischen Elektronen im Leitungsband und im Valenzband mitgenommen. Es wird also nur der folgende Anteil des allgemeinen Wechselwirkungs-Hamilton-Operators berücksichtigt:

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} c_{v\mathbf{k}_1}^\dagger c_{l\mathbf{k}_2}^\dagger c_{l\mathbf{k}_3} c_{v\mathbf{k}_4} \quad (5.207)$$

Insbesondere werden also die Wechselwirkungen der Leitungs- und Valenzelektronen untereinander nicht mit in Betracht gezogen. Dem liegt die Annahme zugrunde, daß in der Valenz- und Leitungs-Band-Struktur  $E_{v,l}(\mathbf{k})$  diese Wechselwirkungen schon effektiv (zumindest z. B. in einer Art Hartree-Fock-Behandlung) berücksichtigt sind.

3. Es wird angenommen, daß die zu bestimmenden angeregten Zustände unabhängig vom Spin sind, der Spin-Index wird daher weggelassen. In der Realität eventuell vorstellbare Unterschiede zwischen Singlett- und Triplett-Anregungen können daher mit diesen Modellannahmen nicht beschrieben werden.
4. Von den Wechselwirkungsmatrixelementen sollen auch nur die der direkten Wechselwirkung berücksichtigt werden, d. h. Austauschterme werden vernachlässigt. Quantitativ gibt es dafür zunächst keine Begründung, es zeigt sich aber,

daß der zu beschreibende Effekt qualitativ schon in dem stark vereinfachenden Modell enthalten ist, von Austauschtermen etc. sind daher nur quantitative Korrekturen zu erwarten. Das Wechselwirkungs-Matrixelement ist somit gegeben durch

$$u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} = \int d^3 r \int d^3 r' \varphi_{v\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \varphi_{l\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{l\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}') \varphi_{v\mathbf{k}_4}(\mathbf{r}) \quad (5.208)$$

Hierbei sind die  $\varphi_{l,v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  bei Kristallen die Valenz- bzw. Leitungsband-Blochfunktionen. Außerdem wurde eine endliche statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Valenz- und Leitungselektron berücksichtigt; diese soll von der Abschirmung infolge aller anderen nicht explizit berücksichtigten Ladungen (Elektronen und Ionen) herrühren.

5. Es wird später auch noch die weiter vereinfachende Modellannahme benutzt, daß eine direkte Lücke am  $\Gamma$ -Punkt vorliegt und die Bandstrukturen in der Umgebung der oberen Valenz- bzw. unteren Leitungsbandkante in einem effektiven Massen-Bild beschreibbar sind. Dies bedeutet konkret für die Bandstrukturen die Annahmen:

$$E_v(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}, E_l(\mathbf{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_l} \quad (5.209)$$

Hierbei ist  $\Delta$  die (direkte) Bandlücke,  $m_l$  die effektive Masse der Leitungselektronen und  $-m_v$  die effektive Masse der Valenzelektronen, die an der oberen Valenzbandkante negativ ist. Elektronen mit negativer effektiver Masse kann man auch als Löcher mit positiver effektiver Masse interpretieren. Ein positiv geladenes Loch wird dann erzeugt, wenn ein Elektron vernichtet wird. Man kann daher Erzeuger und Vernichter für Löcher im Valenzband definieren durch

$$h_{\mathbf{k}}^\dagger = c_{v\mathbf{k}}, h_{\mathbf{k}} = c_{v\mathbf{k}}^\dagger \quad (5.210)$$

Die Loch-Operatoren erfüllen dann ebenfalls die üblichen Fermionen-Vertauschungsregeln. Löcher sind also Quasiteilchen mit Fermionencharakter, positiver Masse  $m_v$  und positiver Ladung. Im Lochbild erhält der gesamte Modell-Hamilton-Operator die Form

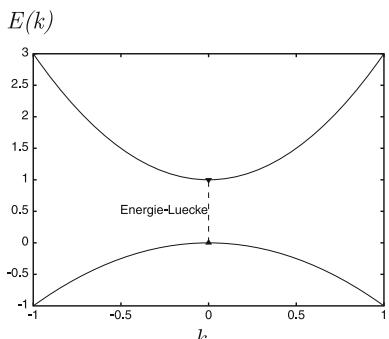


Abb. 5.7 Valenz- und Leitungsband-Dispersion in Halbleitern

$$H = H_0 + H_1 = E_0 + \Delta + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} h_{\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_l} c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{l\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} h_{\mathbf{k}_4}^\dagger h_{\mathbf{k}_1} c_{l\mathbf{k}_2}^\dagger c_{l\mathbf{k}_3} \quad (5.211)$$

wie sich durch einfache Anwendung der Fermionen-Vertauschungsregeln ergibt. Aus der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung wird im Lochbild also automatisch eine attraktive Wechselwirkung zwischen Elektron im Leitungsband und positivem Loch im Valenzband.

Im Grundzustand sind alle Valenzbandzustände besetzt und alle Leitungsbandzustände unbesetzt. Der Vielteilchen-Grundzustand ist also gegeben durch

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} c_{v\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle \quad (5.212)$$

wobei  $|0\rangle$  den Vakuum-Zustand beschreibt. Die Grundzustandsenergie ist einfach:

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) \quad (5.213)$$

Die Anwendung sowohl des Leitungsband-Anteils als auch des Wechselwirkungs-Anteils des Hamilton-Operators auf den Grundzustand ergibt 0 weil der Leitungs-Elektronen-Vernichtungs-Operator auf das Vakuum angewandt 0 ergibt. Es soll nun der einfachste angeregte Zustand für das beschriebene Modell konstruiert werden; Anregungen können nur durch Übergänge von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband entstehen. Ein physikalisch plausibler Ansatz für den einfachsten angeregten Zustand ist daher

$$|\phi\rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{l\mathbf{k}}^\dagger h_{\mathbf{k}'}^\dagger |\Phi_0\rangle \quad (5.214)$$

Der angeregte Zustand ist also angesetzt als Linearkombination über alle Möglichkeiten, ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Die Koeffizienten  $a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  sind jetzt so zu bestimmen, daß  $|\Phi\rangle$  ein Eigenzustand von  $H$  wird. Die Anwendung des Hamilton-Operators auf  $|\Phi\rangle$  liefert

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left( \left[ \sum_{\mathbf{k}_1} E_v(\mathbf{k}_1) - E_v(\mathbf{k}') + E_l(\mathbf{k}) \right] c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle \right. \\ & + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} c_{v\mathbf{k}_1}^\dagger c_{l\mathbf{k}_2}^\dagger c_{l\mathbf{k}_3} c_{v\mathbf{k}_4} c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle \Big) = E_0 |\Phi\rangle \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}')) a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_1} c_{l\mathbf{k}_2}^\dagger c_{v\mathbf{k}_4} |\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (5.215)$$

wie sich unmittelbar aus den Anti-Kommator-Relationen für die Fermionen-Erzeuger und -Vernichter ergibt. Durch Umnummerierung der Summationsindizes folgt:

$$\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[ a_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (E_0 - E + E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}')) - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3} \right] c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle = 0 \quad (5.216)$$

Da die Zustände  $c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle$  ein Orthonormalsystem bilden, folgt ein homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten:

$$a_{\mathbf{kk}'} (E_0 - E + E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}')) - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_3} = 0 \quad (5.217)$$

Ohne Wechselwirkung erhält man das naiv anschaulich zu erwartende Ergebnis für die Anregungsenergien:

$$\Delta E = E - E_0 = E_l(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}') = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_l} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_v} \quad (5.218)$$

Der niedrigste angeregte Zustand liegt dann gerade um die Energie-Lücke  $\Delta$  über der Grundzustandsenergie, wie man es im Einteilchenbild für Halbleiter erwartet. Wie aus den Gleichungen (5.216), (5.217) aber schon ersichtlich ist, sind bei Berücksichtigung der Wechselwirkung die Zustände  $c_{l\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle$  selbst keine Eigenzustände des Hamiltonoperators, sondern nur durch geeignete Linearkombinationen dieser Zustände können Eigenzustände konstruiert werden, und die Anregungsenergien sind gegenüber denen von wechselwirkungsfreien Teilchen und Löchern abgesenkt.

Zur weiteren Vereinfachung sei angenommen, daß die Wechselwirkungs-Matrixelemente  $u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}$  näherungsweise durch die von freien Teilchen ausgedrückt werden können. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß die Blochfaktoren bei der Berechnung dieser Coulomb-Matrixelemente vernachlässigt werden und die Blochfunktionen durch ebene Wellen ersetzt werden. Da sich Abschirmung in Halbleitern nur in einer konstanten Dielektrizitätskonstanten bemerkbar macht, ergibt sich wieder die Fouriertransformierte des abgeschirmten Coulomb-Potentials, also:

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} &= \frac{1}{V^2} \int d^3 r \int d^3 r' e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}'} \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k}_3 \mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}_4 \mathbf{r}} \\ &= \frac{4\pi e^2}{\epsilon V} \frac{1}{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2|^2} \delta_{\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4} \end{aligned} \quad (5.219)$$

Damit folgt aus (5.217)

$$(\Delta E - \Delta) a_{\mathbf{kk}'} = \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m_l} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_v} \right) a_{\mathbf{kk}'} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{\epsilon V q^2} a_{\mathbf{k}' + \mathbf{q} \mathbf{k} + \mathbf{q}} \quad (5.220)$$

Diese Eigenwertgleichung für die Koeffizientenmatrix ( $a_{\mathbf{kk}'}$ ) ist äquivalent zur Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_v} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \tilde{E} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.221)$$

Setzt man hier nämlich die Zweiteilchen-Wellenfunktion als Linearkombination ebener Wellen an

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2)} \quad (5.222)$$

und für die Coulomb-Wechselwirkung die Fouriertransformation ein

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{Vq^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (5.223)$$

so folgt

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left( \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_l} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_v} - \tilde{E} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V\varepsilon q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right) a_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2)} \quad (5.224) \\ &= \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \left[ \left( \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_l} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_v} - \tilde{E} \right) a_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V\varepsilon q^2} a_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q} \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}} \right] e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2)} \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität der ebenen Wellen reproduziert sich (5.220). Elektron und Defektelektron (Loch) verhalten sich also genauso wie zwei freie Teilchen mit Massen  $m_l, m_v$  und entgegengesetzten Elementarladungen. Man hat es also mit einem effektiven Wasserstoffproblem zu tun, nur daß statt des schweren Protons hier das positive Teilchen, das Loch im Valenzband, die Masse  $m_v$  hat, und diese effektive Masse ist wesentlich kleiner als die Protonenmasse. Es ist daher nicht gerechtfertigt, wie beim quantenmechanischen Wasserstoffproblem das positive Teilchen näherungsweise als ruhend anzusehen, sondern man muß das quantenmechanische Zweiteilchenproblem behandeln. Dazu führt man die Schwerpunkt- und Relativkoordinaten ein durch

$$\mathbf{X} = \frac{m_l \mathbf{r}_1 + m_v \mathbf{r}_2}{m_l + m_v}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (5.225)$$

Die Schrödinger-Gleichung (5.221) geht dann über in

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2(m_v + m_l)} \nabla_{\mathbf{X}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right) \psi = \tilde{E} \psi \quad (5.226)$$

mit  $\mu = \frac{m_l m_v}{m_l + m_v}$  der effektiven Masse. Diese Gleichung kann durch Separation gelöst werden. Für die Schwerpunktkoordinate ergibt sich das Verhalten eines freien Teilchens und für die Relativkoordinate verbleibt ein einfaches effektives Wasserstoff-Problem. Für die Eigenfunktionen und Eigenwerte ergibt sich daher:

$$\psi_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{X}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{X}} F_n(\mathbf{r}), \quad \tilde{E}_{\mathbf{k}, n} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2(m_l + m_v)} - \frac{E_B}{n^2} \quad (5.227)$$

Hierbei ist die Bindungsenergie

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} \quad (5.228)$$

das Analogon zur Rydberg-Energie beim üblichen Wasserstoffproblem und unterscheidet sich von diesem durch das Auftreten der reduzierten Masse  $\mu$  statt der

freien Elektronenmasse und durch das Auftreten des Faktors  $1/\varepsilon^2$ . Wegen der statischen Abschirmung ist die effektive Ladung  $e/\sqrt{\varepsilon}$ ;  $F_n(\mathbf{r})$  bezeichnet die aus der Quantenmechanik bekannten Wasserstoff-Eigenfunktionen.

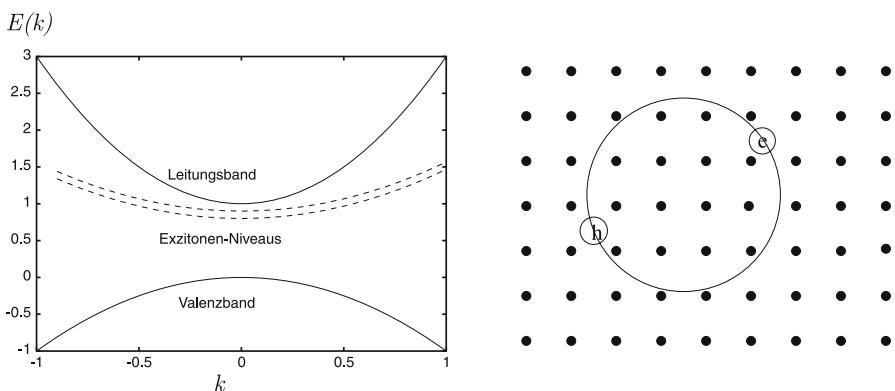
Die physikalische Interpretation des so gefundenen Ergebnisses ist die folgende: Das Elektron im Leitungsband und das Loch im Valenzband binden sich aneinander auf Grund der (abgeschirmten) Coulomb-Anziehung und bilden so ein neues Quasiteilchen, das Exziton. Die gebundenen Zustände des Exzitons sind wasserstoffähnlich, ein Exziton weist somit gewisse Analogien zu einem Wasserstoffatom auf. Das Exziton als ganzes kann sich wie ein freies Teilchen mit Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  bewegen. Die niedrigstenergetisch angeregten Zustände bestehen also nicht aus quasifreien Elektronen im Leitungsband und quasifreiem Loch im Valenzband, sondern es gibt energetisch niedriger liegende gebundene Exzitonenzustände infolge der Coulomb-Wechselwirkung. Die Energiedifferenz zwischen den angeregten (Exzitonen-)Zuständen und dem Halbleiter-Grundzustand beträgt

$$\Delta E = \Delta + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2(m_l + m_v)} - \frac{E_B}{n^2} \text{ mit ganzzahligem } n \quad (5.229)$$

Für den niedrigsten angeregten Zustand ergibt sich

$$\Delta E_1 = \Delta - E_B = \Delta - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} \quad (5.230)$$

Der „Bohrsche Radius“ und damit die räumliche Größe eines Exzitons unterscheidet sich um einen Faktor  $\varepsilon \frac{m}{\mu}$  vom wirklichen Bohrschen Radius  $a_0 = 0.5$ . Dies kann in manchen Halbleitern von der Größenordnung 100 und mehr sein; dann ist das Exziton also ausgedehnt (im Vergleich zu Gitterkonstanten). Bei der Ableitung des obigen Ergebnisses wurde insbesondere benutzt, daß nichtwechselwirkendes Elektron und Loch als quasifreie Teilchen beschreibbar sind mit ebenen Wellen als Eigenfunktionen. Diese aus freien Teilchen aufgebauten und relativ delokalisierten,



**Abb. 5.8** Schematische Darstellung der energetischen Lage der Exzitonen-Niveaus und eines Wannier-Exzitons im Gitter

also räumlich weit ausgedehnten Exzitonen mit großem Bahnradius bezeichnet man auch als

### Wannier<sup>11</sup>- oder Mott<sup>12</sup>-Exzitonen

Es gibt aber auch gut lokalisierte Exzitonen mit kleinem Bahnradius; im Extremfall befinden sich das Loch und das daran elektrostatisch gebundene Leitungselektron stets am gleichen Atom. Dann benutzt man zweckmäßig auch die lokalisierte Wannier-Basis statt der delokalisierten Bloch-Basis (bzw. der ebenen Wellen) zur Beschreibung des Problems in Besetzungszahldarstellung. Der Wechselwirkungs-Hamilton-Operator schreibt sich ganz allgemein, diesmal unter Berücksichtigung von Austauschtermen, in Wannier-Darstellung als:

$$H_1 = \sum_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_4} \left( u_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_4}^{vl, lv} c_{v\mathbf{R}_1}^\dagger c_{l\mathbf{R}_2}^\dagger c_{l\mathbf{R}_3} c_{v\mathbf{R}_4} + u_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_4}^{vl, vl} c_{v\mathbf{R}_1}^\dagger c_{l\mathbf{R}_2}^\dagger c_{v\mathbf{R}_3} c_{l\mathbf{R}_4} \right) \quad (5.231)$$

mit

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_4}^{vl, lv} &= \int d^3r \int d^3r' \ w_v^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) w_l^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_2) \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ &\quad \times w_l(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_3) w_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) \\ u_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_4}^{vl, vl} &= \int d^3r \int d^3r' \ w_v^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) w_l^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_2) \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ &\quad \times w_v(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_3) w_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) \end{aligned} \quad (5.232)$$

Wenn die Wannier-Funktionen gut lokalisiert sind, kann man mit analogen Argumenten wie in Abschn. 4.4 über die Tight-binding-Näherung und in Abschn. 5.2 über die Begründung von Hubbard-Modell und verwandten Modellen annehmen, daß die an verschiedenen Gitterplätzen lokalisierten Wannier-Funktionen nur wenig Überlapp haben. Daher sollten die Matrixelemente mit  $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_4$  und  $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_3$  zumindest deutlich größer sein als die übrigen. Bei Berücksichtigung nur dieser dominanten Terme ergibt sich:

$$H_1 = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \left( u_{\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}'\mathbf{R}}^{vl, lv} c_{v\mathbf{R}}^\dagger c_{l\mathbf{R}'}^\dagger c_{l\mathbf{R}'} c_{v\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}\mathbf{R}', \mathbf{R}'\mathbf{R}}^{vl, vl} c_{v\mathbf{R}}^\dagger c_{l\mathbf{R}'}^\dagger c_{v\mathbf{R}'} c_{l\mathbf{R}'} \right) \quad (5.233)$$

Der erste Wechselwirkungsbeitrag beschreibt die Wechselwirkung eines Lochs am Orte  $\mathbf{R}$  mit einem Elektron am Orte  $\mathbf{R}'$ , der zweite beschreibt ein Hüpfen sowohl des Elektrons als auch des Lochs vom gleichen Gitterplatz  $\mathbf{R}$  zu einem anderen Gitterplatz  $\mathbf{R}'$ . Es ist plausibel und mit den ohnehin gemachten Annahmen konsistent, hierbei für  $\mathbf{R}, \mathbf{R}'$  nur nächste oder übernächste Nachbarn zuzulassen. Der zweite Wechselwirkungsanteil ermöglicht dann eine Propagation eines gebundenen Elektron-Loch-Paares als ganzes durch den Kristall.

<sup>11</sup> G.H. Wannier, s. Fußnote S. 113

<sup>12</sup> Sir Neville Mott, \*1905 in Leeds, †1996 in Milton Keynes (England), englischer theoretischer Physiker, Arbeiten über Streuung atomarer Teilchen und elektrische und mechanische Eigenschaften von Metallen und Halbleitern, insbesondere amorphe (ungeordnete) Systeme, Nobelpreis 1977

In dieser Näherung bleiben Valenzband-Loch und Leitungsband-Elektron also stets am gleichen Gitterplatz; die Anregung, also das Exziton, ist somit gut lokalisiert. Man spricht dabei auch vom

### Frenkel-Exziton<sup>13</sup>

Solche gut lokalisierten Exzitonen findet man insbesondere in Ionenkristallen mit großer Lücke, z. B. den Alkalihalogeniden, und in Molekülkristallen mit größeren (organischen) Molekülen, z. B. in Anthrazin.

Man kann auch Exzitonen-Erzeugungs-Operatoren einführen durch

$$B_{\mathbf{R}} = c_{l\mathbf{R}}^\dagger c_{v\mathbf{R}} = c_{l\mathbf{R}}^\dagger h_{\mathbf{R}}^\dagger \quad (5.234)$$

und entsprechende Vernichter. Diese sind allerdings keine einfachen Teilchen-Operatoren, d. h. sie erfüllen nicht exakt Bose-Vertauschungsregeln, wie man es für ein Paar aus Fermionen annehmen könnte.

Insgesamt ist der Übergang zwischen Frenkel- und Wannier-Exziton fließend. Solange man die exakten Bloch- oder Wannier-Funktionen benutzt, sind beide Darstellungen äquivalent. Zur Unterscheidung zwischen Wannier- und Frenkel-Exzitonen ist es durch die verschiedenartigen Approximationen gekommen. Bei Benutzung der Wannier-Funktionen als Basis wurde deren gute Lokalisierung angenommen, was dann auch auf an einem Gitterplatz lokalisierte Anregungen führt. In Bloch-Darstellung wurde dagegen mit der Näherung ebener Wellen für die Bloch-Zustände aus Leitungs- und Valenzband gearbeitet, was zu dem effektiven Wasserstoff-Problem und damit dem Mott-Wannier-Exziton führt. Obwohl diese Vorstellung weit verbreitet ist und die experimentell beobachtbaren Exzitonen-Zustände sich vielfach gut nach einem effektiven Wasserstoff-Spektrum klassifizieren lassen, ist die zugehörige Näherung streng genommen zweifelhaft, wie folgende simple Überlegung zeigt: Betrachtet man nämlich die Anregung eines Valenzelektrons vom Zustand  $\mathbf{k}$  in das Leitungsband mit gleichem  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouin-Zone, dann müssen die zugehörigen Eigenzustände, aus denen das Coulomb-Matrixelement berechnet wird, orthogonal sein, da sie ja gleiches  $\mathbf{k}$  aber verschiedenen Band-Index als Quantenzahl haben. Approximiert man die Eigenzustände dagegen durch ebene Wellen, sind sie für gleiches  $\mathbf{k}$  nicht mehr orthogonal. Der – bei der Ableitung des Spektrums des Mott-Wannier-Exzitons vernachlässigte – Bloch-Faktor kann also doch entscheidende Bedeutung haben.

## 5.8 Grundideen der Dichtefunktional-Theorie

Bei den numerischen Berechnungen der elektronischen Eigenschaften konkreter Materialien, für Festkörper also bei Bandstruktur-Berechnungen, muß die Coulomb-

---

<sup>13</sup> J.I. Frenkel, \*1894 in Rostow (Rußland), †1952 in Leningrad, sowjetischer Festkörperphysiker, seit 1921 Professor in Leningrad, Untersuchungen zur Leitfähigkeit von Metallen und zu Fehlstellen in Kristallgittern (Frenkel-Defekte), führte Begriff des Exzitons ein

Wechselwirkung der Elektronen untereinander auch berücksichtigt werden. Hier hat sich im Verlauf der letzten 10–20 Jahre die Dichtefunktional-Theorie und innerhalb derselben die sogenannte Lokale-Dichte-Näherung durchgesetzt und wird routinemäßig eingesetzt. Die Grundidee der Dichtefunktional-Theorie und der Lokale-Dichte-Näherung soll daher in diesem Abschnitt besprochen werden.

Wir betrachten also weiterhin  $N_e$  Elektronen mit Coulomb-Abstoßung untereinander in einem äußeren Potential, das für Festkörper als gitterperiodisch angenommen werden kann. Der Hamiltonoperator in erster Quantisierung ist also wieder gegeben durch

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.235)$$

Eine Größe von Interesse für diesen Hamilton-Operator ist der Grundzustand und insbesondere die Grundzustandsenergie  $E_0$ . Im Prinzip muß man dazu die volle Schrödinger-Gleichung lösen und der Eigenzustand mit der kleinsten Eigenenergie ist der Grundzustand. Die Grundidee der Dichtefunktional-Theorie ist es nun, statt der komplizierten, antisymmetrischen Grundzustands-Wellenfunktion  $\psi_0(x_1, \dots, x_{N_e})$  die Teilchendichte

$$n_0(\mathbf{r}) = \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_{N_e} \psi_0^*(x_1, \dots, x_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_0(x_1, \dots, x_{N_e}) \quad (5.236)$$

im Grundzustand zu betrachten. Es besagt nämlich das

### Theorem von Hohenberg<sup>14</sup> und Kohn<sup>15</sup>:

Die Grundzustandsenergie ist ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$ :  $E_0 = E\{n_0(\mathbf{r})\}$ .

Jedem (Vielteilchen-)Zustand  $|\psi\rangle$  (bzw. jeder Vielteilchen-Wellenfunktion) kann man über

$$E\{|\psi\rangle\} = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (5.237)$$

eine Energie zuordnen, die Energie ist also ein Funktional der Wellenfunktion, andererseits gehört zu jeder Wellenfunktion gemäß  $n(\mathbf{r}) = \langle\psi|\sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)|\psi\rangle$  auch eine bestimmte Teilchendichte. Die Aussage des Hohenberg-Kohn-Theorems ist nun, daß für den Grundzustand von  $H$  diese Zusammenhänge eindeutig sein müssen. Zum Grundzustand  $|\psi_0\rangle$  gehört auch eine bestimmte Grundzustands-Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$ . Zu beweisen bleibt daher, daß dieser Zusammenhang auch eineindeutig ist, daß also nicht zwei verschiedene Grundzustände die gleiche Einteilchendichte haben können. Der Beweis verläuft indirekt, d.h. wir nehmen an, es gäbe zwei verschiedene Grundzustände  $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$  mit gleicher Teilchendichte  $n(\mathbf{r}) =$

<sup>14</sup> P.C. Hohenberg, \*1934 in Neuilly-sur-Seine (Frankreich), Ph.D. 1962 an der Harvard University, ab 1964 bei den Bell Labs tätig, ab 1975 kurze Zeit Professor in München, Arbeiten zur Theorie der Supraleitung und Suprafluidität, Elektronentheorie des Festkörpers und zu Phasenübergängen und kritischen Phänomenen

<sup>15</sup> s. Fußnote Seite 216

$\langle \psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \langle \psi' | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi' \rangle = n'(\mathbf{r})$ . Wenn aber  $|\psi\rangle$  und  $|\psi'\rangle$  beides Grundzustände sein sollen und von Entartung abgesehen werden soll, dann müssen es Grundzustände zu verschiedenen Hamilton-Operatoren  $H, H'$  sein. Da bei vorgegebener Elektronenzahl  $N_e$  aber die kinetische Energie und die Wechselwirkungsenergie im Hamilton-Operator gleich sein müssen, können sich  $H, H'$  nur im Einteilchenpotential  $V \neq V'$  unterscheiden. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle = E' + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle = \\ &= E' + \int d^3 r (V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})) n'(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.238)$$

Vertauscht man  $H, H'$ , so folgt entsprechend:

$$E' < E + \int d^3 r (V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \quad (5.239)$$

Die Addition der beiden Ungleichungen führt wegen der Annahme  $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$  zum Widerspruch. Also bestimmt die Vorgabe einer bestimmten Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  als Grundzustands-Teilchendichte das Einteilchenpotential  $V$  eindeutig und damit den Hamilton-Operator  $H$  und damit die Grundzustandsenergie  $E_0$ .

Für einen beliebigen, antisymmetrischen  $N_e$ -Teilchen-Zustand  $\psi(x_1, \dots, x_{N_e})$  gilt nach dem Ritzschen Variationsprinzip:

$$E_0 = E\{n_0(\mathbf{r})\} \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (5.240)$$

Zu  $|\psi\rangle$  gehört die Teilchen-Dichte  $n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle$ , der gemäß

$$E\{n(\mathbf{r})\} = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (5.241)$$

eine Energie zugeordnet werden kann, dann gilt also die folgende Aussage:

Diejenige Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$ , für die das Energie-Dichte-Funktional  $E\{n(\mathbf{r})\}$  sein absolutes Minimum annimmt, ist die Grundzustands-Teilchendichte und der zugehörige Wert des Funktions  $E_0 = E\{n_0(\mathbf{r})\}$  die Grundzustandsenergie von  $H$ . Also hat man ein Variationsprinzip vorliegen:

$$\delta E\{n(\mathbf{r})\} = 0 \quad (5.242)$$

unter der Nebenbedingung

$$\int d^3 r n(\mathbf{r}) = N_e \quad (5.243)$$

Berücksichtigt man die Nebenbedingung wie üblich durch einen Lagrange-Parameter  $\mu$ , folgt

$$\delta \left[ E\{n(\mathbf{r})\} - \mu \left( \int d^3 r n(\mathbf{r}) - N_e \right) \right] = 0 \quad (5.244)$$

Zu variierten ist dabei auf der Menge aller möglichen Teilchendichten  $n(\mathbf{r})$ , die über

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (5.245)$$

aus einem  $N_e$ -Teilchen-Zustand  $|\psi\rangle$  bestimmbar sind.

Das Problem ist, daß die funktionale Abhängigkeit  $E\{n(\mathbf{r})\}$  nicht bekannt ist. Man kann das Energie-Dichte-Funktional zerlegen gemäß

$$E\{n(\mathbf{r})\} = T\{n(\mathbf{r})\} + V\{n(\mathbf{r})\} + U\{n(\mathbf{r})\} \quad (5.246)$$

mit dem Dichtefunktional der kinetischen Energie:

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} | \psi \rangle \quad (5.247)$$

Dichtefunktional der potentiellen Energie:

$$V\{n(\mathbf{r})\} = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int d^3 r V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (5.248)$$

Dichtefunktional der Wechselwirkungsenergie:

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \langle \psi | \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi \rangle \quad (5.249)$$

Offenbar kennt man explizit nur die relativ triviale funktionale Abhängigkeit des Einteilchenpotentials  $V\{n(\mathbf{r})\}$ . Dagegen sind die Funktionale für die kinetische Energie und die Wechselwirkungsenergie nicht explizit bekannt. Ein naheliegender Ansatz für das Dichtefunktional der Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.250)$$

Dies entspricht der klassischen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie einer Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r}) = -en(\mathbf{r})$ . Quantenmechanisch ist dies aber nur der Hartree-Beitrag, wie ein Vergleich mit (5.69) zeigt, und schon in der noch sehr einfachen Hartree-Fock-Näherung gibt es Korrekturen dazu. Allgemeiner setzt man daher an:

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x\{n(\mathbf{r})\} \quad (5.251)$$

wobei  $E_x\{n(\mathbf{r})\}$  die Austausch-Korrelations-Energie ist, deren funktionale Abhängigkeit von der Dichte  $n(\mathbf{r})$  weiterhin unbekannt ist, genauso wie auch das Dichtefunktional der kinetischen Energie noch unbekannt ist.

Um ein explizites Beispiel für die Anwendung der Dichtefunktional-Methode durchrechnen zu können, machen wir einen einfachen Ansatz für das Funktional der kinetischen Energie und vernachlässigen den Austausch-Korrelationsbeitrag. Im Abschn. 5.4 für das homogene Elektronengas haben wir für die kinetische Energie gefunden (vgl. (5.117)):

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} V k_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} V n_0^{5/3} \quad (5.252)$$

wobei  $N_e = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$  benutzt wurde und  $n_0 = \frac{N_e}{V}$  die (beim homogenen Elektronengas konstante) Dichte bezeichnet. In Verallgemeinerung dieser Relation kann man daher für das Dichte-Funktional der kinetischen Energie ansetzen

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \int d^3r (n(\mathbf{r}))^{5/3} \quad (5.253)$$

Die einzige Rechtfertigung für die Benutzung dieses Ansatzes besteht darin, daß er für das homogene Elektronengas korrekt wird. Das gesamte Energie-Dichte-Funktional ist in dieser Näherung damit gegeben durch:

$$\begin{aligned} E\{n(\mathbf{r})\} &= \frac{3(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{10m} \int d^3r (n(\mathbf{r}))^{5/3} + \int d^3r V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (5.254)$$

Minimierung unter Berücksichtigung der Nebenbedingung liefert:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3} + V(\mathbf{r}) \\ + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} (n(\mathbf{r}))^{2/3} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu \end{aligned} \quad (5.255)$$

mit

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') \quad (5.256)$$

(äußeres Einteilchenpotential plus selbstkonsistent zu bestimmendes Hartree-Potential). Dies führt zu

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (\mu - V_{eff}(\mathbf{r})) \right]^{3/2} \quad (5.257)$$

Dies stimmt für  $T = 0$  gerade mit (5.136) überein (wenn man  $-e\Phi(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r})$  setzt), wie man leicht sieht, wenn man das  $k$ -Integral in (5.136) für  $T = 0$  bis zur (ortsabhängigen) Fermi-Kante ausrechnet. Also reproduziert sich gerade die Thomas-Fermi-Näherung aus obigem Ansatz für das Dichte-Funktional der kinetischen Energie. Da in diesem Ansatz der für freie Elektronen gültige Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Dichte auch für ortsabhängige Probleme und Dichten benutzt wird, behandelt man die Elektronen lokal wie freie Elektronen. Dies ist konsistent mit der der Thomas-Fermi-Theorie zugrundeliegenden Annahme einer langsam räumlichen Variation, so daß in der Umgebung von  $\mathbf{r}$  das System als homogen (das Potential als konstant) angenommen werden kann. Daher ist es nicht verwunderlich, daß man die Thomas-Fermi-Näherung reproduziert. Mit obiger Gleichung hat man noch nicht die abschließende Lösung gefunden, da ja  $V_{eff}(\mathbf{r})$  selbst wieder von  $n(\mathbf{r})$  abhängt. Man hat also noch ein Selbstkonsistenz-Problem bzw. eine Integralgleichung zu lösen, die man in eine Differentialglei-

chung (Poisson-Gleichung) überführen kann. Dies soll hier nicht weiter ausgeführt werden, weil nämlich die Thomas-Fermi-Näherung viel zu grob ist für realistische quantitative Rechnungen; hier soll sie nur als einfaches Anwendungsbeispiel für die Methode dienen.

Man braucht insbesondere einen besseren Ansatz für das Dichte-Funktional der kinetischen Energie. Die allgemeinen Überlegungen zur Existenz eines Energie-Dichte-Funktional wie oben gelten auch für ein hypothetisches wechselwirkungsfreies Elektronensystem. Für einen wechselwirkungsfreien  $N_e$ -Teilchen-Hamilton-Operator

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} \tilde{V}(\mathbf{r}_i) \quad (5.258)$$

sind die Wellenfunktionen bekanntlich als Slater-Determinanten von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$  darstellbar:

$$\psi(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(\psi_i(\underline{x}_j)) \quad (5.259)$$

Die Teilchendichte für das wechselwirkungsfreie System wird einfach:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.260)$$

und die Energie in diesem Zustand  $|\psi\rangle$  und damit zu dieser Teilchen-Dichte  $n(\mathbf{r})$  ist einfach

$$E\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \tilde{V}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.261)$$

Auch in diesem einfachen Fall des wechselwirkungsfreien Systems kennt man die funktionale Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Teilchendichte nur implizit. Dies legt es nun nahe, die gleiche implizite Darstellung für das Dichte-Funktional der kinetischen Energie auch für das eigentlich interessierende wechselwirkende Elektronensystem anzusetzen. Der Ansatz lautet also:

$$T\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.262)$$

falls sich die Teilchendichte darstellen lässt als

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.263)$$

mit noch unbekannten Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Man setzt damit implizit voraus, daß die noch unbekannte Grundzustands-Teilchendichte des wechselwirkenden Hamilton-Operators auch Teilchendichte zu einem noch unbekannten effek-

tiven Einteilchen-Hamilton-Operator sein kann. Dies ist allerdings nicht sicher, für Wellenfunktionen zumindest gilt es ja nicht. Auch wenn es möglich ist, die exakte Grundzustands-Dichte durch Einteilchen-Wellenfunktionen darzustellen, ist nicht sicher, daß sich die kinetische Energie in der gleichen Weise wie beim wechselwirkungsfreien System durch diese Einteilchen-Wellenfunktionen darstellen läßt. Der obige Ansatz für das Funktional der kinetischen Energie soll trotzdem benutzt werden, dann hält mit best möglich bestimmten Einteilchen-Wellenfunktionen, und Korrekturen zur kinetischen Energie, die letztlich auch Konsequenzen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sein müssen, können mit in das auch noch unbestimmte Austausch-Korrelationspotential gesteckt werden. Mit diesem Ansatz sieht unser gesamtes Energie-Dichte-Funktional jetzt also folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} E\{n(\mathbf{r})\} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x\{n(\mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (5.264)$$

$E_x\{n(\mathbf{r})\}$  enthält jetzt alle Austausch-Korrelationsbeiträge von der Wechselwirkungsenergie und eventuell noch Wechselwirkungs-Korrekturen zur kinetischen Energie. Für den Grundzustand soll dieses Funktional minimal werden. Dann ist es aber auch möglich, nach den noch unbekannten Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  zu variieren unter der Nebenbedingung, daß diese normiert sind. Dies führt zum Variationsproblem

$$\delta_{\psi_i^*} \left\{ E\{n(\mathbf{r})\} - \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_j \left( \int d^3r |\psi_j(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0 \quad (5.265)$$

Daraus resultiert die Differentialgleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_x\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5.266)$$

Dies sind die

### Kohn-Sham-Gleichungen<sup>16 17</sup>

für die effektiven Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Sie sind offensichtlich von der Form einer Einteilchen-Schrödinger-Gleichung bei Vorliegen des effektiven Einteilchen-Potentials:

---

<sup>16</sup> W. Kohn, \*1923 in Wien, seit 1947 US-Bürger, Promotion 1948 an der Harvard-University, seit 1960 Professor an der University of California San Diego (UCSD), zahlreiche bedeutende Beiträge zur Festkörpertheorie, entwickelte insbesondere die Dichtefunktional-Theorie, dafür Chemie-Nobelpreis 1998, jetzt in Santa Barbara lebend und immer noch aktiv

<sup>17</sup> L.J. Sham, \*1938 in HongKong, Studium in England und Promotion 1963 in Cambridge, entwickelte 1964 als PostDoc an der UCSD bei W.Kohn die Kohn-Sham-Gleichungen, und die Grundlagen der LDA, seit 1968 Professor an der UCSD und über Halbleiter-Theorie, Supraleitung u. a. tätig

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_x\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (5.267)$$

Solange alle Einflüsse von Austausch-Korrelationsenergie und Wechselwirkungsbeiträgen zur kinetischen Energie in dem immer noch unbekannten Funktional  $E_x\{n(\mathbf{r})\}$  stecken, sind die Kohn-Sham-Gleichungen formal exakt zumindest unter der Voraussetzung, daß sich die Dichte gemäß (5.263) durch Einteilchen-Wellenfunktionen darstellen läßt. Die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i$  und -Energien  $\varepsilon_i$  haben selbst keine direkte physikalische Bedeutung; sie sind lediglich Hilfsgrößen zur Bestimmung der Dichte über (5.263). Insgesamt liegt noch ein Selbstkonsistenzproblem vor, da die zu bestimmende Dichte ja in das effektive Einteilchenpotential eingeht. Dies wird in der Regel numerisch iterativ gelöst. Die wesentlichen Schritte einer solchen Iterationsprozedur sind die folgenden:

1. Start mit einer geeignet gewählten Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$
2. Bestimmung des effektiven Einteilchenpotentials  $V_{eff}(\mathbf{r})$
3. Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen, also einer effektiven Einteilchen-Schrödinger-Gleichung für die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ ; da bei Festkörpern mit dem Einteilchenpotential auch das effektive Potential gitterperiodisch ist, kommen hier die Bandstruktur-Berechnungs-Methoden aus Abschn. 4.5 zum Einsatz
4. Bestimmung der neuen Teilchen-Dichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  aus den  $\psi_i$  über (5.263)
5. Vergleich von  $n(\mathbf{r}), \tilde{n}(\mathbf{r})$ ; stimmen sie noch nicht überein, setze  $n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r})$  und lasse Iterationsschleife von 2. an erneut durchlaufen, ansonsten ist man fertig und kennt Grundzustands-Dichte und -Energie.

Im Prinzip liegt also ein ähnliches Selbstkonsistenzproblem vor wie bei den Hartree-Fock-Gleichungen (5.70), aber die Kohn-Sham-Gleichungen sind insofern einfacher, als das effektive Potential ein lokales Potential wird. Bei den Kohn-Sham-Gleichungen ist es durch die Wiedereinführung der Wellenfunktionen insbesondere gelungen, das Dichte-Funktional der kinetischen Energie im Wesentlichen exakt zu behandeln (zumindest wenn man alle Korrekturen in das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_x\{n(\mathbf{r})\}$  steckt). Damit hat man jedenfalls einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der Thomas-Fermi-Näherung erzielt.

Es bleibt aber das Problem, daß man das Dichte-Funktional des Austausch-Korrelations-Anteils nicht kennt, und hierfür ist man weiterhin auf Näherungen, Annahmen und Ansätze angewiesen. Der einfachste Ansatz hierfür benutzt die gleiche Argumentation wie bei der Thomas-Fermi-Näherung für die kinetische Energie: Für das homogene Elektronengas kennen wir aus Abschn. 5.4 die Abhängigkeit der Korrelationsenergie von der (in diesem Fall homogenen,  $\mathbf{r}$ -unabhängigen) Teilchendichte  $n_0$  zumindest in Hartree-Fock-Näherung. Nach (5.119) gilt nämlich beim homogenen Elektronengas:

$$E_x = -\frac{3e^2}{4\pi} N_e k_F = -\frac{3e^2}{4\pi} V n_0 (3\pi^2 n_0)^{1/3} \quad (5.268)$$

(wegen  $n_0 = \frac{N_e}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ ). Daher ist ein möglicher Ansatz für die Dichteabhängigkeit der Austausch-Korrelations-Energie im allgemeinen Fall

$$E_x\{n(\mathbf{r})\} = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d^3r (n(\mathbf{r}))^{4/3} \quad (5.269)$$

Die einzige Rechtfertigung für diesen („Hartree-Fock-Slater“-)Ansatz besteht wieder darin, daß für das homogene Elektronengas das Hartree-Fock-Resultat reproduziert wird. Man macht somit eine Art Thomas-Fermi-Näherung, aber für das Austausch-Korrelations-Funktional, und dafür scheint eine derartige Näherung wesentlich unproblematischer zu sein als für die kinetische Energie. Das resultierende Austauschpotential, also der vom Korrelations-Austausch-Energie-Funktional herührende Beitrag zum effektiven Einteilchenpotential wird einfach

$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (5.270)$$

Das Austauschpotential (oder Korrelations-Austausch-Potential) am Orte  $\mathbf{r}$  hängt in dieser Näherung also nur von der Dichte am gleichen Ort  $\mathbf{r}$  ab. Eine derartige Näherung nennt man daher auch Lokale-Dichte-Näherung (LDA). Allgemeiner kann man sich vorstellen und wird es in der Realität auch der Fall sein, daß das Austauschpotential auch von den Teilchendichten an allen anderen Orten abhängt, wie es ja selbst beim simplen Hartree-Potential schon der Fall ist. Dann müssen und werden wohl auch kompliziertere funktionale Abhängigkeiten zwischen Austausch-Korrelations-Energie und der Teilchendichte vorliegen.

In der Praxis verwendet man bei aktuellen Bandstruktur-Berechnungen in der Regel wohl heuristisch bestimmte, gegenüber (5.269) verbesserte Ansätze für das Austausch-Korrelations-Funktional, bleibt aber im Rahmen der Lokale-Dichte-Näherung. Vielfach führt man dabei noch effektive Parameter ein, bezüglich denen man noch optimieren kann. Ein gängiger Ansatz für das Austausch-Potential ist z. B.

$$V_x(\mathbf{r}) = \beta(n(\mathbf{r}))(n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (5.271)$$

mit einer empirisch bestimmten Funktion  $\beta(x)$ . Für das homogene Elektronengas ist es möglich, mittels spezieller diagrammatischer Methoden der Vielteilchentheorie systematische Verbesserungen zur Hartree-Fock-Näherung zu berechnen, und die entsprechenden Korrekturen zur Gesamtenergie kann man wie beim Hartree-Fock-Ergebnis (5.119) auch wieder durch den Fermi-Impuls bzw. den dimensionslosen Elektronengasparameter  $r_s$  oder die (konstante) Dichte  $n_0$  ausdrücken. Ersetzt man dann wieder wie oben  $n_0$  durch  $n(\mathbf{r})$ , bekommt man einen neuen Ansatz für das Dichte-Funktional der Austausch-Korrelations-Energie in Lokale-Dichte-Näherung. Im Grenzfall des homogenen Elektronengases reproduziert dieser Ansatz dann die Verbesserung der Hartree-Fock-Näherung. Heutzutage benutzt man bei LDA-Anwendungen vielfach einen Ansatz für das Austausch-Korrelationspotential, so daß für konstante Dichte die (numerisch) exakte (Quanten-Monte-Carlo-)Lösung für die Grundzustandsenergie des homogenen Elektronen-Gases wiedergegeben wird.

Die heute üblichen numerischen „First-principles-ab-initio“-Methoden „ohne anpaßbare Parameter“ zur Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern unter Berücksichtigung von Wechselwirkungseffekten im Rahmen der Dichtefunktional-Behandlung und der LDA kommen also auch noch nicht völlig ohne Annahmen, Ansätze und Näherungen aus, auch wenn es sich manchmal anders anhört. Andererseits sind diese Methoden meist sehr erfolgreich, und es gelingt vielfach exzellente Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, und der Erfolg heiligt bekanntlich die Mittel (und Näherungen).

Die Dichtefunktional-Theorie lässt sich erweitern, indem man neben der Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  noch die Magnetisierungsdichte  $m(\mathbf{r})$  als zweite fundamentale Variable einführt bzw. die Energie als Funktional der Teilchendichten  $n_\sigma(\mathbf{r})$  für die beiden Spinrichtungen  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  betrachtet, wobei die gesamte Teilchendichte durch  $n(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) + n_\downarrow(\mathbf{r})$  und die Magnetisierungsdichte durch  $m(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})$  gegeben ist. Dies ist immer dann notwendig, wenn man magnetische Substanzen beschreiben will, also Materialien, bei denen im Grundzustand eine endliche Magnetisierung vorliegt. Dies ist im Zusammenhang mit Bandstrukturberechnungen wichtig, wenn man voraussagen will, ob der Festkörper einen ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Grundzustand hat, oder bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Die resultierenden Verallgemeinerungen der oben besprochenen Kohn-Sham-Gleichungen und die Lokale-Spin-Dichte-Näherung (LSDA) sind elementar und werden daher hier nicht mehr explizit besprochen. Betont werden soll aber noch einmal, daß die Dichtefunktional-Theorie und damit auch die Methoden zur Berechnung von elektronischen Bandstrukturen auf die Beschreibung des Grundzustandes beschränkt bleiben. Man kann also berechnen und voraussagen, ob eine Substanz bei  $T = 0$  einen magnetischen Grundzustand hat, kann aber nicht die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung oder die Curie-Temperatur berechnen.

## 5.9 Quasi-Teilchen und Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeit

Viele der in diesem Kapitel besprochenen Methoden zur Behandlung der wechselwirkenden Elektronen-Systeme versuchen, das Vierteilchen-Problem auf ein effektives Einteilchenproblem abzubilden. So wird in der Hartree-, Hartree-Fock- und der Dichtefunktional-Theorie ein effektives Einteilchen-Potential eingeführt, dessen Parameter dann selbstkonsistent zu bestimmen sind, da sie von der Besetzung der Zustände bzw. der Dichte der Elektronen abhängen. Daß eine Beschreibung durch bzw. Abbildung auf ein effektives Einteilchen-Problem in vielen Fällen möglich ist und offenbar gut funktioniert, rechtfertigt im Nachhinein erst die so erfolgreiche Benutzung des in Kapitel 4 ausführlich behandelten Modells wechselwirkungsfreier Elektronen. Wechselwirkungseffekte sind nämlich streng genommen niemals klein und niemals zu vernachlässigen oder als schwache Störung aufzufassen. Daher gibt es eigentlich keine freien Elektronen im Festkörper, aber in vielen Festkörpern und insbesondere in Metallen verhalten sich die elektronischen Anregungen noch so wie

die von freien Teilchen mit – im Vergleich zu freien Elektronen mehr oder weniger stark – veränderten, effektiven Parametern. Das Bild der freien Elektronen mit quadratischer Dispersion bleibt vielfach noch anwendbar, allerdings muß man diesen dann eine – gegenüber wirklich freien Elektronen meist stark – veränderte effektive Masse zuschreiben. Alle Wechselwirkungseffekte stecken dann in diesem effektiven und eigentlich selbstkonsistent zu bestimmenden Parameter effektive Masse, die zu unterscheiden ist von der in Kapitel 4 eingeführten, nur auf Bandstrukturreffekten beruhenden effektiven Elektronenmasse. Freie Elektronen im Festkörper sind daher streng genommen Quasi-Teilchen, also Anregungen, die sich formal wie freie Teilchen verhalten bzw. beschreiben lassen.

Von Landau<sup>18</sup> wurde in den 50-er-Jahren eine phänomenologische Theorie für wechselwirkende Elektronensysteme vorgeschlagen, die von folgenden Postulaten ausgeht: Der Grundzustand des Systems miteinander wechselwirkender Fermionen, welches man auch Fermi-Flüssigkeit nennt, geht – wie bei adiabatischem Einschalten der Wechselwirkung – eindeutig aus dem Grundzustand des wechselwirkungsfreien „Fermi-Gases“ hervor, die Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  bleiben gute Quantenzahlen, es gibt weiterhin eine Dispersionsrelation  $\varepsilon(\mathbf{k})$  und die Gesamtenergie ist ein Funktional der Besetzungszahlen  $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}$ , und da die Quasiteilchen weiter Fermionen-Charakter haben sollen, müssen die  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  wie die Fermi-Funktion bei  $T = 0$  einen Sprung an der Fermifläche haben, es bleibt also insbesondere eine scharfe Fermifläche erhalten. Der Ansatz, die Gesamtenergie als Funktional der Besetzungszahlen aufzufassen, ist analog zu dem Grundansatz der Dichtefunktional-Theorie, die Energie als Funktional der Teilchendichte aufzufassen. Auch hier ist dieses Funktional aber unbekannt und sicher komplizierter als die einfache, für freie Elektronen gültige Beziehung

$$E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_0(\mathbf{k})$$

Auch den Quasiteilchen kann man aber eine Dispersion zuordnen über

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\delta E \{n_{\mathbf{k}'\sigma'}\}}{\delta n_{\mathbf{k}\sigma}} \quad (5.272)$$

wobei  $\delta E$  die Änderung der Gesamtenergie durch eine Anregung, also durch Änderung aller Besetzungszahlen um  $\delta n_{\mathbf{k}\sigma}$  ist. Bei Vorhandensein von Wechselwirkung hängt diese Quasiteilchendispersion aber in komplizierter und nicht bekannter Weise von allen anderen Besetzungszahlen  $n_{\mathbf{k}'\sigma'}$  ab. Formal kann man diese Besetzungszahlen wieder wie bei freien Fermionen als Fermifunktionen schreiben:

---

<sup>18</sup> L.D. Landau, \*1908 in Baku (Aserbaidschan), †1968 in Moskau, einer der bedeutendsten russischen Physiker, bahnbrechende Beiträge auf allen Gebieten der Theoretischen Physik, von der Theorie der Metalle über stellare Materie, kosmische Strahlung, Plasma-Physik, Kernphysik bis zur Hydrodynamik, zahlreiche Effekte und Theorien tragen seinen Namen (Landau-Diamagnetismus, Landau-Dämpfung in der Plasma-Physik, Landau-Schnitte in der Hochenergie-Physik), Begründer einer berühmten Schule für Theoretische Physik in Moskau und Herausgeber des umfassenden Lehrbuch-Werkes, Physik-Nobelpreis 1962, auch dadurch bekannt geworden, daß er nach einem schweren Autounfall 1962 mehrfach aus klinisch totem Zustand wiederbelebt wurde, erreichte aber danach seine Schaffenskraft nicht wieder

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \mu)/k_B T} + 1} \quad (5.273)$$

Wegen der erwähnten Abhängigkeit der  $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$  von allen Besetzungszahlen ist dies jedoch nur eine implizite Gleichung für  $n_{\mathbf{k}\sigma}$ , dessen tatsächliche  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit – auch bei  $T = 0$  – nicht von der vertrauten Gestalt der Fermifunktion ist. Die Änderung der Gesamtenergie infolge von Anregungen lässt sich schreiben als

$$\delta E\{n_{\mathbf{k}'\sigma'}\} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 \delta n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} f_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} \delta n_{\mathbf{k}\sigma} \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (5.274)$$

Der letzte Term stammt gerade vom Wechselwirkungsbeitrag zur Gesamtenergie, da dieser Beitrag nur existiert, wenn sich sowohl die  $\mathbf{k}\sigma$ - als auch die  $\mathbf{k}'\sigma'$ -Besetzung ändern. Die Quasiteilchen-Dispersion lässt sich dann schreiben als

$$\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 + \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'} = \epsilon_F + \frac{\hbar^2 k_F (k - k_F)}{m} + \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} \delta n_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (5.275)$$

wobei im letzten Schritt um die Fermifläche herum linearisiert wurde, weil bei tiefen Temperaturen nur Anregungen in den Bereich um die Fermifläche möglich sind.

Sinn und Erfolg der Landauschen Fermiflüssigkeits-Theorie liegen darin, daß es gelingt, mit wenigen phänomenologischen Parametern Relationen zwischen Größen wie spezifischer Wärme, magnetischer Suszeptibilität, Kompressibilität herzuleiten, die experimentell nachprüfbar sind, und die phänomenologischen Parameter der Fermi-Flüssigkeitstheorie sind demnach die effektive Masse  $m^*$  und die  $f_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}$  für die Quasiteilchen-Wechselwirkung.

Im Unterschied zu den freien Fermionen haben die Quasiteilchen allerdings eine endliche Lebensdauer in einem Zustand  $\mathbf{k}$ . Das Konzept der elementaren Anregung mit Impuls  $\mathbf{k}$  macht aber nur dann Sinn, wenn die Dämpfung klein ist gegenüber der Anregungsenergie. Man kann aber zeigen, daß für Fermionen die Lebensdauer  $\tau$  auf Grund der Streuung von Elektronen aneinander  $\tau \sim \frac{1}{T^2}$  erfüllt, so daß bei hinreichend tiefen Temperaturen  $T$  die inverse Lebensdauer immer als klein im Vergleich zur Anregungsenergie angesehen werden kann.

Es ist möglich, die phänomenologische Fermi-Flüssigkeitstheorie von Landau mikroskopisch zu begründen. Ausgehend von einem allgemeinen, mikroskopischen Hamilton-Operator für wechselwirkende Elektronensysteme der Art (5.34) oder (5.39) kann man durch Störungsrechnung nach dem Wechselwirkungs-Term zeigen, daß die wesentlichen Annahmen bzw. Aussagen der Landau-Theorie Ordnung für Ordnung in der Störungsreihe erfüllt sind, d.h. bis zu beliebiger Ordnung in der Wechselwirkung und daher wohl auch nach – in der Praxis meist nicht möglicher – Aufsummation der Störungsreihe, was dem exakten Ergebnis entsprechen sollte, falls die Störungsreihe konvergiert. Zum Beweis dieser Aussage braucht man aber den mathematischen Apparat der Vierteilchen-Theorie mit Green-Funktionen, Feynman-Diagrammen, etc., weshalb dies hier nicht besprochen werden kann. Die

obige Aussage gilt zumindest für dreidimensionale Systeme, für eindimensionale Systeme hingegen mit Sicherheit nicht.

Die meisten Metalle und auch das Fermi-System  ${}^3\text{He}$  lassen sich sehr gut als Fermi-Flüssigkeit beschreiben, zumindest solange sie im Normalzustand bleiben, also kein Phasenübergang in eine supraleitende (bzw. superfluide beim  ${}^3\text{He}$ ) oder magnetische Phase eintritt. Erst in jüngster Zeit werden zunehmend auch metallische Systeme gefunden und untersucht, bei denen offenbar keine Fermiflüssigkeits-Eigenschaft vorliegt. Dies ist ein aktueller Forschungsgegenstand und kann an reduzierter Dimension (z. B. quasi-zweidimensionale Systeme), an der Nähe zu einem (magnetischen) Phasenübergang oder an Unordnung liegen.

## 5.10 Aufgaben zu Kapitel 5

### Aufgabe 5.1 Einteilchen-Operatoren in Besetzungszahldarstellung

Bestimmen Sie für freie Elektronen in einem Kasten vom Volumen  $V$  mit periodischen Randbedingungen den Impulsoperator, Stromdichte-Operator und den Operator der Teilchendichte in 2. Quantisierung bezüglich der Eigenzustände.

### Aufgabe 5.2 Fermionisches 2-Niveau-System und Besetzungszahldarstellung

Gegeben sei ein Fermi-System mit 2 Einteilchenzuständen  $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ , die den (2-dimensionalen) Einteilchen-Hilbertraum aufspannen.

- Welche Dimension hat der Zweiteilchen-Hilbertraum, welche Dimension hat der Fock-Raum? Geben Sie die Basis des Fockraums in Form von Slater-Determinanten und in Besetzungszahldarstellung explizit an.
- Bestimmen Sie bezüglich dieser Basis die Matrixdarstellung der Fermionen-Erzeuger und -Vernichter  $c_i, c_i^\dagger$  ( $i = 1, 2$ ) sowie der Besetzungszahl-Operatoren  $n_i = c_i^\dagger c_i$ .
- Rechnen Sie die Antikommutatorrelationen

$$\{c_i, c_j\} = \left\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\right\} = 0; \left\{c_i, c_j^\dagger\right\} = \delta_{ij}$$

explizit durch Matrix-Multiplikation der in b) bestimmten Matrizen nach.

- Ein Hamilton-Operator

$$H = H_0 + H_1$$

mit Einteilchen-Anteil  $H_0$  und Wechselwirkungs-(Zweiteilchen-)Anteil  $H_1$  habe bezüglich der  $|\varphi_i\rangle$  die Matrixelemente

$$\langle \varphi_i | H_0 | \varphi_i \rangle = \varepsilon ; \langle \varphi_i | H_0 | \varphi_j \rangle = t$$

$${}^{(1)}\langle \varphi_1 | {}^{(2)}\langle \varphi_2 | H_1 | \varphi_2 \rangle {}^{(2)}| \varphi_1 \rangle {}^{(1)} = U ; {}^{(1)}\langle \varphi_1 | {}^{(2)}\langle \varphi_2 | H_1 | \varphi_1 \rangle {}^{(2)}| \varphi_2 \rangle {}^{(1)} = J$$

Geben Sie  $H$  in 2. Quantisierung und in Matrixdarstellung (bezüglich der ursprünglichen Einteilchen-Basis) an. Bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenzustände von  $H$ .

- e) Geben Sie  $H$  in 2. Quantisierung bezüglich der Eigenzustände von  $H_0$  an. Welcher Zusammenhang besteht zwischen diesen Erzeugern und Vernichtern und den ursprünglichen (in a)–d) betrachteten)?

### Aufgabe 5.3 Wicksches Theorem

- a) Zeigen Sie, daß für wechselwirkungsfreie Fermionen, die in Eigendarstellung durch einen Hamilton-Operator der Art

$$H = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha}$$

beschrieben werden können, für (großkanonische) Erwartungswerte gilt:

$$\begin{aligned} \langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} c_{\alpha_4} \rangle &= \langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_4} \rangle \langle c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_3} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_4} \delta_{\alpha_2 \alpha_3} \\ &\quad - \langle c_{\alpha_1}^{\dagger} c_{\alpha_3} \rangle \langle c_{\alpha_2}^{\dagger} c_{\alpha_4} \rangle \delta_{\alpha_1 \alpha_3} \delta_{\alpha_2 \alpha_4} \end{aligned}$$

- b) Folgern Sie aus a), daß auch bezüglich jeder anderen Einteilchenbasis  $\{|n\rangle\}$  für wechselwirkungsfreie Fermionen gilt:

$$\langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_2}^{\dagger} c_{n_3} c_{n_4} \rangle = \langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_4} \rangle \langle c_{n_2}^{\dagger} c_{n_3} \rangle - \langle c_{n_1}^{\dagger} c_{n_3} \rangle \langle c_{n_2}^{\dagger} c_{n_4} \rangle$$

Bezüglich dieser Basis ist der Hamilton-Operator i. a. nicht diagonal, also von der Form

$$H = \sum_{n,m} t_{nm} c_n^{\dagger} c_m$$

Hinweis: Durch eine unitäre Transformation  $c_n = \sum_{\alpha} u_{n\alpha} c_{\alpha}$  muß  $H$  diagonalisierbar sein, so daß a) angewendet werden kann und anschließend die kanonische Transformation rückgängig gemacht werden kann.

**Aufgabe 5.4 Wechselwirkendes 2-Teilchen-Modell in einer Dimension**

Wir betrachten folgendes 2-Teilchen-Modell für eine Art Helium-Atom in einer Dimension in geeigneten dimensionslosen Koordinaten:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - 2V(|x_1|) - \frac{d^2}{dx_2^2} - 2V(|x_2|) + V(|x_1 - x_2|)$$

mit  $V(x) = \frac{2}{x + \delta}$

(„abgeschnittenes“ eindimensionales Coulomb-Potential, siehe Aufgabe 2.2, Faktoren 2 vor Einteilchen-Potential wegen 2-fach geladenem Atomkern).

- a) Bestimmen Sie den Hamilton-Operator in 2. Quantisierung in der Form

$$H = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2, i_3 i_4 \sigma \sigma'} u_{i_1 i_2, i_3 i_4} c_{i_1 \sigma}^\dagger c_{i_2 \sigma'}^\dagger c_{i_3 \sigma'} c_{i_4 \sigma}$$

bezüglich der Eigenzustände  $|i\rangle$  des Einteilchen-Hamilton-Operators, d. h. die  $\varphi_i(x) = \langle x | i \rangle$  sollen erfüllen:

$$\left( -\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) \right) \varphi_i(x) = \varepsilon_i \varphi_i(x)$$

Bestimmen Sie die  $\varepsilon_i$  und die Coulomb-Matrixelemente für  $i, i_l \in \{1, 2\}$  numerisch unter Benutzung der in Aufgabe 2.2 entwickelten Methode zur Lösung der eindimensionalen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung.

- b) Bestimmen Sie die energetisch niedrigsten Zwei-Teilchen-Zustände exakt und in Hartree-Fock-Näherung unter der Voraussetzung, daß man sich auf die niedrigsten beiden (Ortsraum)-Einteilchen-Quantenzahlen (d. h. wieder  $i, i_l \in \{1, 2\}$ ) beschränken kann. Behandeln Sie gesondert den Singlett-Fall (antiparallele Spins, „Ortho-Helium“) und den Triplet-Fall (Gesamtspin 1, „Para-Helium“).

**Aufgabe 5.5 1-dimensionales Helium-Atom-Modell**

Betrachten Sie noch einmal das 2-Teilchen-Modell aus Aufgabe 5.4 für ein Helium-Atom in einer Dimension:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - 2V(|x_1|) - \frac{d^2}{dx_2^2} - 2V(|x_2|) + V(|x_1 - x_2|)$$

mit  $V(x) = \frac{2}{x + \delta}$

(„abgeschnittenes“ eindimensionales Coulomb-Potential, siehe Aufgabe 2.2, Faktoren 2 vor Einteilchen-Potential wegen 2-fach geladenem Atomkern).

- a) Bestimmen Sie die Grundzustandsenergie in Hartree(-Fock)-Näherung in 1. Quantisierung durch Lösen der Hartree-Fock-Gleichung (5.69).

Zeigen Sie dazu zunächst, daß die Hartree-Fock-Gleichung für diesen Fall explizit gegeben ist durch

$$\left( -\frac{d^2}{dx^2} - 2V(|x|) + V_{HF}(x) \right) \phi_{HF1}(x) = \varepsilon_{HF1} \phi_{HF1}(x)$$

mit:  $V_{HF}(x) = \int dx' \frac{2|\phi_{HF1}(x')|^2}{|x-x'| + \delta}$

Lösen Sie diese effektive Schrödinger-Gleichung mit der bekannten Diskretisierungsmethode iterativ ausgehend von der Lösung des einfachen Einteilchenproblems. Die Hartree-Fock-Grundzustandsenergie dieses 2-Elektronen-Problems ist dann gegeben durch

$$E_{HF0} = 2\varepsilon_{HF1} - \int dx \int dx' \frac{2|\phi_{HF1}(x)|^2 |\phi_{HF1}(x')|^2}{|x-x'| + \delta}$$

wobei das letzte Doppelintegral abzuziehen ist, um die Doppelzählung des Wechselwirkungsbeitrags zu vermeiden.

Bestimmen Sie  $E_{HF0}$  und vergleichen Sie das Resultat mit dem in Aufgabe 5.4 bestimmten (Näherungs-)Ergebnis für die Grundzustandsenergie.

- b) Bestimmen Sie  $H$  in 2. Quantisierung bezüglich der Einteilchenbasis der Hartree-Fock-Eigenfunktionen  $\phi_{HFi}(x)$  und bestimmen Sie darin die (niedrigsten) 2-Teilchen Energien eigenwerte und vergleichen Sie mit dem Ergebnis von Aufgabe 5.4.
- c) Ausgehend von der physikalischen Idee, daß ein einzelnes Elektron nicht den 2-fach geladenen Kern „sieht“ sondern einen durch das 2. Elektron abgeschirmten Kern mit effektiver Ladung  $1 < Z < 2$  kann man – analog wie beim wirklichen Helium-Problem<sup>19</sup> – als Variationsansatz für die 2-Teilchen-Grundzustands-Wellenfunktion verwenden:

$$\psi(x_1, x_2) = \varphi_Z(x_1) \varphi_Z(x_2)$$

wobei  $\varphi_Z(x)$  die Grundzustands-Einteilchen-Wellenfunktion für den  $Z$ -fach geladenen Kern ist.  $\varphi_Z(x)$  erfüllt also:

$$\left( -\frac{d^2}{dx^2} - ZV(|x|) \right) \varphi_Z(x) = \varepsilon_{Z0} \varphi_Z(x)$$

Der symmetrische Produktansatz für die 2-Teilchen-Wellenfunktion im Ortsraum ist hier möglich, da ein Spin-Singlett (also eine antisymmetrischer Spin-Zustand) für den Grundzustand angenommen werden kann.

Bestimmen Sie  $\varphi_Z(x)$  für verschiedene  $Z \in [1,2]$  numerisch und daraus eine Näherung für die Grundzustandsenergie  $E_0(Z)$  im Rahmen des Ansatzes. Plotten Sie  $E_0(Z)$  als Funktion von  $Z$  und bestimmen Sie das optimale  $Z_0$ ; vergleichen Sie  $E_0(Z_0)$  mit den anderen in Aufgabe 5.4 und 5.5 gewonnenen Näherungen für die Grundzustandsenergie dieses Modells.

### Aufgabe 5.6 Zweiplatz-Hubbard-Modell

Das Hubbard-Modell (5.53) für den Fall, daß nur 2 Gitterplätze 1 und 2 vorhanden sind, lautet explizit:

$$\begin{aligned} H = & \varepsilon_0 \left( c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \right) \\ & + t \left( c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} + c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} \right) \\ & + U \left( c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow} + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow} \right) \end{aligned}$$

- a) Bestimmen Sie die Zwei-Teilchen-Eigenenergien analytisch exakt. Behandeln Sie dazu wieder den Fall paralleler und antiparalleler Spins separat. Plotten Sie die Ergebnisse als Funktion von  $U/t$ .

Anleitung: Für antiparallele Spins ist eine Basis des Zweiteilchen-Hilbertraums gegeben durch:

$$c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{2\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

Bestimmen Sie die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators bezüglich dieser Basis und diagonalisieren Sie die resultierende 4\*4-Matrix.

- b) Bestimmen Sie den Grundzustand in Hartree-Fock-Näherung und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem exakten Resultat aus a).

### Aufgabe 5.7 Hartree-Fock-Näherung für Zwei-Teilchen-System

Wiederholen Sie die in der Vorlesung vorgeführte Herleitung der Hartree-Fock-Näherung aus dem Ritzschen Variationsverfahren noch einmal explizit für ein Zwei-Teilchen-System.

Betrachten Sie also konkret einen Zwei-Teilchen-Hamilton-Operator, der in 1. Quantisierung in der Form

<sup>19</sup> siehe z. B. F.Schwabl, Quantenmechanik, Kap. 13.2.3 (Springer 1992)

$$H = h(r_1) + h(r_2) + v(r_1 - r_2)$$

geschrieben werden kann, und machen Sie für die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion den (antisymmetrisierten) Produkt-Ansatz

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_n(r_1)\phi_m(r_2) - \phi_m(r_1)\phi_n(r_2))$$

wobei  $n, m$  Einteilchen-Quantenzahlen bezeichnen. Berechnen Sie dafür  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  und bestimmen Sie durch Variation nach den  $\phi_n^*(r)$  unter der Nebenbedingung der Normiertheit der Einteilchen-Wellenfunktionen die Hartree-Fock-Gleichungen.

### Aufgabe 5.8 Hartree-Näherung

Betrachten Sie wieder den  $N$ -Teilchen Hamilton-Operator in 1. Quantisierung

$$H = \sum_{i=1}^N h(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_i - r_j)$$

und setzen Sie die  $N$ -Teilchen-Wellenfunktion einfach als (nicht symmetriertes) Produkt aus Einteilchen-Wellenfunktionen an (statt der korrekt antisymmetrisierten Slater-Determinante), also

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{n_i}(r_i) = \phi_{n_1}(r_1) \dots \phi_{n_N}(r_N)$$

a) Zeigen Sie, dass sich dann für den Energie-Erwartungswert ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_i \int dr \phi_{n_i}^*(r) h(r) \phi_{n_i}(r) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int dr \int dr' \phi_{n_i}^*(r) \phi_{n_j}^*(r') v(r - r') \phi_{n_j}(r') \phi_{n_i}(r) \end{aligned}$$

b) Zeigen Sie, dass sich durch Variation nach einem festen  $\phi_n^*(r)$  unter der Nebenbedingung der Normiertheit die Hartree-Gleichungen

$$h(r) \phi_n(r) + \sum_j \int dr' |\phi_{n_j}(r')|^2 v(r - r') \phi_n(r) = \epsilon_n \phi_n(r)$$

ergeben.

**Aufgabe 5.9 homogenes Elektronengas**

Bestätigen Sie die Gleichungen (5.110) und (5.118) durch explizites Nachrechnen der  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ -Integrale, d. h. zeigen Sie:

a)

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}', k' < k_F} \frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{1}{2\pi^2} k_F \left[ \frac{1}{2} + \frac{1 - (k/k_F)^2}{4(k/k_F)} \ln \left| \frac{1 + k/k_F}{1 - k/k_F} \right| \right]$$

b)

$$\sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$$

**Aufgabe 5.10 Thomas-Fermi-Näherung in der Atomphysik**

Ein Atom besteht aus einem  $Z$ -fach positiv geladenen Atomkern und der ihn umgebenden Elektronenhülle. In Hartree-Näherung ist das Potential für ein einzelnes Elektron am Orte  $\mathbf{r}$  daher gegeben durch:

$$V(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') - \frac{Ze^2}{r} \quad (5.276)$$

wobei  $n(\mathbf{r})$  die Elektronendichte ist.

In Thomas-Fermi-Näherung nimmt man an, daß das Potential  $V(\mathbf{r})$  so langsam variiert, daß es in einer Umgebung von  $\mathbf{r}$  praktisch konstant ist. Dann hat man bei  $\mathbf{r}$  ein lokales, homogenes Elektronengas vorliegen.

a) Begründen Sie, daß aus diesen Annahmen folgt:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{[2m(\varepsilon_F - V(\mathbf{r}))]^{3/2}}{3\pi^2} \quad (5.277)$$

wobei  $\varepsilon_F$  die Energie des höchsten besetzten Niveaus ist.

- b) Begründen Sie, daß für ein neutrales Atom  $\varepsilon_F = 0$  gilt.  
 c) Zeigen Sie, daß sich aus (5.276) die Poisson-Gleichung ergibt und leiten Sie daraus und aus b) unter der Annahme sphärischer Symmetrie für  $r > 0$  die Thomas-Fermi-Gleichungen

$$-\frac{3\pi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) = 4e^2 [-2mV(r)]^{3/2} \quad (5.278)$$

her.

d) Zeigen Sie, daß sich daraus mit der Substitution

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \Phi(x), \quad r = Z^{-1/3}bx, \quad b = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} a_0, \quad a_0 = \frac{1}{me^2}$$

die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = x^{-1/2} \Phi^{3/2}(x) \quad (5.279)$$

ergibt mit den Randbedingungen

$$\Phi(0) = 1, \quad \Phi(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$

( $\hbar = 1$  in dieser Aufgabe!)

e) Lösen Sie die Differentialgleichung (5.279) numerisch und plotten Sie  $\Phi(x)$  bzw.  $V(r)$  und  $4\pi r^2 n(r)$ .

### Aufgabe 5.11 Abschirmung in 1-dimensionalen Elektronensystemen

- a) Bestimmen Sie für ein eindimensionales freies Elektronengas mit quadratischer Dispersion  $\varepsilon(k) = k^2$  die Lindhard-Suszeptibilität  $\chi(q)$  analytisch.
- b) Um ein Gefühl für die erforderliche Genauigkeit bei numerischen  $k$ -Integralen zu bekommen, lösen Sie das gleiche Problem numerisch und vergleichen Sie das analytische und das numerische Ergebnis für  $\chi(q)$ .
- c) Bestimmen Sie jetzt numerisch  $\chi(q)$  für ein eindimensionales Tight-Binding-Band  $\varepsilon(k) = -\cos(k)$  mit Fermi-Energie in der Bandmitte.

### Aufgabe 5.12 Verallgemeinerte Lindhard-Suszeptibilität für Halbleiter und Metalle

Betrachten Sie noch einmal das Kronig-Penney-Modell aus Aufgabe 4.3 etwa für  $v_0 = 50$ . Wie in Aufgabe 4.3 kann man die Bloch-Faktoren  $u_{nk}(x)$  und die Energie-Eigenwerte  $\varepsilon_n(k)$  explizit numerisch berechnen. Berechnen Sie daraus die  $q$ -abhängige Suszeptibilität, die (in verallgemeinerter Lindhard-Näherung) gemäß Gleichung (5.165) der Vorlesung in geeigneten dimensionslosen Einheiten gegeben ist durch:

$$\chi(q) = \sum_{n,n',k} \frac{f(\varepsilon_n(k)) - f(\varepsilon_{n'}(k+q))}{\varepsilon_n(k) - \varepsilon_{n'}(k+q)} |M_{n,n'}(k, q)|^2$$

$$\text{mit: } M_{n,n'}(k, q) = \langle u_{n',k+q} | u_{nk} \rangle$$

- a) für Halbleiter, wenn die Fermienergie in der Bandlücke zwischen 2. und 3. Energieband liegt,
- b) für Metalle, wenn die Fermienergie in der Mitte des 2. Energiebandes liegt.  
Plotten Sie die  $q$ -Abhängigkeit von  $\chi(q)$  und diskutieren Sie das Ergebnis.

**Aufgabe 5.13 Kommutatoren mit Fermi-Operatoren**

Zeigen Sie, daß für Fermionen-Erzeuger und -Vernichter gilt:

$$\begin{aligned} \left[ c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_4}, c_{k_5}^\dagger c_{k_6} \right] = & \delta_{k_4 k_5} c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_6} + \delta_{k_2 k_5} c_{k_1}^\dagger c_{k_6} c_{k_3}^\dagger c_{k_4} \\ & - \delta_{k_3 k_6} c_{k_1}^\dagger c_{k_2} c_{k_5}^\dagger c_{k_4} - \delta_{k_1 k_6} c_{k_5}^\dagger c_{k_2} c_{k_3}^\dagger c_{k_4} \end{aligned}$$

# Kapitel 6

## Elektron-Phonon-Wechselwirkung

### 6.1 Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Wir haben uns ganz am Anfang in Kapitel 2 bei Besprechung der Born-Oppenheimer-Näherung davon überzeugt, daß man die elektronischen Freiheitsgrade, d. h. die Dynamik der Elektronen, und die Gitterfreiheitsgrade, d. h. die Dynamik der Ionen, in guter Näherung als voneinander entkoppelt betrachten kann. Entsprechend haben wir dann in Kapitel 3 nur die Gitterschwingungen (Phononen) betrachtet und in Kapitel 4 und 5 nur die Elektronen. Wir wissen aber schon aus der Behandlung der Born-Oppenheimer-Näherung, daß es Korrekturen zu dieser Entkopplung gibt, die man nach Potenzen von  $\sqrt{m/M}$  klassifizieren kann. In diesem Kapitel sollen diese Korrekturen in niedrigster nichtverschwindender Ordnung berücksichtigt werden.

In Kapitel 4 und 5 hatten wir in der Regel vorausgesetzt, daß das Einteilchenpotential  $V(\mathbf{r})$  gitterperiodisch ist, also  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  erfüllt ist. Dies bedeutet, daß die Ionen (oder Atomkerne) ihre Gleichgewichtspositionen einnehmen und sich nicht bewegen. Dies kann aber eigentlich nur bei  $T = 0$  der Fall sein, bei jeder endlichen Temperatur werden die Ionen aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt sein und es liegt zu einer festgehaltenen Zeit  $t$  kein periodisches Potential mehr vor. In diesem Kapitel sollen die Konsequenzen davon untersucht werden.

Wir betrachten dazu zunächst wieder den elektronischen Teil des Gesamt-Hamilton-Operators, der in erster Quantisierung (wie schon oft dagewesen) gegeben ist durch

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (6.1)$$

Das Einteilchenpotential läßt sich als Linearkombination der Beiträge der einzelnen Einheitszellen schreiben, also

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6.2)$$

Im Unterschied zu den Kapiteln 4 und 5 sollen jetzt aber Auslenkungen aus den Gleichgewichtspositionen zugelassen sein, d. h. die  $\mathbf{R}_n$  sind selbst keine Gittervektoren eines Bravais-Gitters mehr sondern es gilt

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n0} + \mathbf{u}_n \quad (6.3)$$

wobei  $\mathbf{R}_{n0}$  ein Gittervektor ist und  $\mathbf{u}_n$  die Auslenkung des  $n$ -ten Ions aus der Gleichgewichtsposition. Zur Vereinfachung soll hier zunächst nur ein einatomiges Gitter betrachtet werden, die Verallgemeinerung auf die Behandlung mehrerer Atome pro Elementarzelle ist elementar einfach. Für kleine Auslenkungen  $\mathbf{u}_n$  kann man das Potential der einzelnen Einheitszelle entwickeln:

$$\begin{aligned} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) &= v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n0} - \mathbf{u}_n) \\ &= v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n0}) - \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n0}) \cdot \mathbf{u}_n \end{aligned} \quad (6.4)$$

Schreibt man den Einteilchenanteil des Elektronen-Hamilton-Operators als

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} h(\mathbf{r}_i) \quad (6.5)$$

dann gilt also

$$h(\mathbf{r}_i) = \underbrace{\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}_{V_{per}(\mathbf{r}_i)} + \underbrace{\sum_{n=1}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{n0})}_{V_{el-ph}(\mathbf{r}_i)} - \underbrace{\sum_{n=1}^N \nabla v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{n0}) \cdot \mathbf{u}_n}_{\nabla v(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{u}_n} \quad (6.6)$$

In 2. Quantisierung bezüglich der Bloch-Darstellung wird der erste translationsinvariante (periodische) Anteil des Potentials,  $V_{per}(\mathbf{r})$  zusammen mit der kinetischen Energie diagonal, der 2. Anteil  $V_{el-ph}(\mathbf{r})$  hat aber Nichtdiagonal-Elemente in Blochdarstellung.  $V_{el-ph}(\mathbf{r})$  ist nämlich nicht translationsinvariant bezüglich Gittervektoren  $\mathbf{R}_{n0}$ , da die Auslenkungen  $\mathbf{u}_n$  von Gitterplatz zu Gitterplatz verschieden sind. Beschränkt man sich zur Vereinfachung auf ein einzelnes Band, erhält der Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators die Gestalt:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \langle \mathbf{k} | V_{el-ph}(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6.7)$$

Hierbei wurde schon benutzt, daß die Matrixelemente von  $V_{el-ph}$  spindiagonal sein müssen; die Potentialänderung durch die Auslenkung eines Ions hat ja keinerlei Einfluß auf den Spin. Dieses Matrixelement kann man nun noch etwas weiter umformen gemäß

$$\langle \mathbf{k} | V_{el-ph} | \mathbf{k}' \rangle = \int d^3 r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \sum_{l=1}^N \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l0}) \mathbf{u}_l \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (6.8)$$

Das Potential  $v(\mathbf{r})$  eines einzelnen Ions (bzw. einer einzelnen Einheitszelle) kann

man in einer Fourier-Reihe entwickeln gemäß

$$\begin{aligned} v(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \text{ mit } v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} v(\mathbf{r}) \\ &\rightarrow \nabla v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Somit ergibt sich:

$$\langle \mathbf{k} | V_{el-ph} | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k} v_{\mathbf{k}} \int d^3 r \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{l0})} \mathbf{u}_l \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (6.10)$$

Die Auslenkungen  $\mathbf{u}_l$  kann man bekanntlich als Linearkombination von Phononen-Erzeugern und -Vernichtern darstellen gemäß (vgl. (3.173)):

$$\mathbf{u}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger) \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{l0}} \quad (6.11)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | V_{el-ph} | \mathbf{k}' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{k}j} i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}} \underbrace{\sum_{l=1}^N e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\mathbf{R}_{l0}}}_{\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{k}-\mathbf{k})\mathbf{R}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{k}-\mathbf{k})\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})} \\ &\times \underbrace{\frac{1}{V} \int d^3 r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}_{\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger)} \\ &= \sqrt{N} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{q}j} i(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) v_{\mathbf{q}+\mathbf{G}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_j(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger) \\ &\times \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Der elektronische Einteilchen-Hamilton-Operator ist bei Berücksichtigung von Auslenkungen in 2. Quantisierung also gegeben durch

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{G}j\sigma} M_{\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{G}}^j (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}\sigma} \\ &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{G}j\sigma} M_{\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{G}}^j (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^\dagger) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \end{aligned} \quad (6.13)$$

mit dem Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung

$$M_{\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{G}}^j = -\sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_j(\mathbf{q})}} i(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) v_{\mathbf{q}+\mathbf{G}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.14)$$

Diesen Hamilton-Operator (oder manchmal etwas speziellere, daraus ableitbare Versionen) bezeichnet man auch als

### Fröhlich-Modell<sup>1</sup>

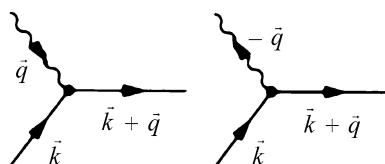
der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Der Term hat eine einfache, physikalisch anschauliche Interpretation:

Durch die Auslenkungen kommt es zu Übergängen oder Streuungen der Elektronen von Bloch-Zuständen mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  in Zustände mit Wellenvektor  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$  unter Absorption (Vernichtung) eines Phonons mit Wellenzahl  $\mathbf{q}$  oder unter Emission eines Phonons mit Wellenzahl  $-\mathbf{q}$ . Es ist üblich diese Prozesse durch Diagramme wie in Abb. 6.1 darzustellen.

Am „Wechselwirkungs-Vertex“ eines solchen Diagramms herrscht Impulserhaltung. Dabei kann  $\mathbf{k}$  auf die erste Brillouin-Zone beschränkt werden; liegt dann  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  außerhalb der 1. Brillouin-Zone, dann kann man einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  so addieren, daß  $\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$  wieder in der ersten Brillouin-Zone liegt. Solche Prozesse nennt man auch Umklapp-Prozesse, weil das Addieren des reziproken Gittervektors den Impuls fast in die entgegengesetzte Richtung transformieren kann. Bleibt dagegen  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  mit  $\mathbf{k}$  in der ersten Brillouin-Zone, ist kein reziproker Gittervektor mehr zu addieren. Diese Prozesse heißen Normal-Prozesse. Für Normal-Prozesse zumindest existiert offenbar nur eine Kopplung der Elektronen an die longitudinalen Phononen, wie aus dem Skalarprodukt  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})$  ersichtlich ist; transversale Phononen mit Auslenkungsrichtung  $\sim \mathbf{e}_j$  senkrecht zum Phononen-Wellenvektor  $\mathbf{q}$  ergeben offenbar keinen Beitrag zur effektiven Elektronenstreuung, da das Matrixelement verschwindet.

Bei obiger Herleitung des Hamilton-Operators der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in 2. Quantisierung wurde eigentlich nur eine Näherung gemacht, nämlich die Linearisierung in den Auslenkungen, also die Taylor-Entwicklung des Elektron-Ion-Potentials mit Abbruch nach dem ersten Glied. Dabei wurden das Elektron-Ion-Potential und sein Gradient noch in eine Fourier-Reihe entwickelt, was im Prinzip exakt ist. Die Auslenkungen wurden nach Phononen-Erzeugern und -Vernichtern entwickelt, was immer möglich und exakt ist, auch wenn man über die einfache harmonische Näherung hinausgeht. Die Berechnung der elektronischen Matrixelemente in Bloch-Darstellung und spezielle Gittersummen aus der Fourier-Entwicklung und der Entwicklung nach Phononen-Operatoren liefern

**Abb. 6.1** Elementarer Elektron-Phonon-Vertex mit Phonon-Absorption oder -Emission



<sup>1</sup> H. Fröhlich, \*1905 in Rexingen (Neckar), †1991 in Liverpool, 1932/33 Professor in Freiburg, nach England emigriert und Professor in Bristol und Liverpool, Arbeiten zur Festkörpertheorie, insbesondere zur Theorie der Dielektrika und Supraleitung, 1950 berühmte Arbeit zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Delta-Relationen, die sich gerade als Impulserhaltung interpretieren lassen. Das Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrix-Element ist im Wesentlichen also durch den Gradienten des Elektron-Ion-Potentials bestimmt. Explizit hingeschrieben haben wir den Hamilton-Operator aber zunächst nur für ein Einband-Modell und für nur ein Atom pro Elementarzelle, so daß nur akustische Phononen auftreten können. Eine Verallgemeinerung auf mehrere elektronische Bänder ist sicher unproblematisch und würde nur die Zahl der Indizes erhöhen. Ein Einband-Modell ist andererseits im Prinzip ausreichend, da durch die Phononen in der Regel keine Interband-Streuung verursacht wird. Interessanter wird die Zulassung von mehratomigen Einheitszellen, da dann auch optische Phononen an die Elektronen koppeln können.

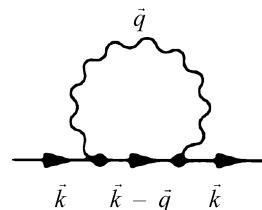
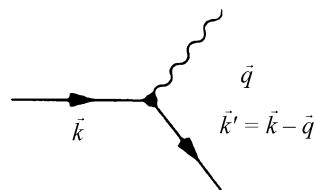
Der gesamte Festkörper-Hamilton-Operator läßt sich nach obigen Überlegungen folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}\nu\sigma} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\nu\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\nu\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\nu\mathbf{q}\mathbf{G},j\sigma} M_{\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{G}}^j \left( b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^{\dagger} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{G}\nu\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\nu\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q} \sigma \sigma' \nu \nu'} u_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \nu \mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \nu', \mathbf{k}_2 \nu' \mathbf{k}_1 \nu} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \nu \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q} \nu' \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2 \nu' \sigma'} c_{\mathbf{k}_1 \nu \sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( b_{\mathbf{q}j}^{\dagger} b_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.15)$$

wobei  $\nu$  den Bandindex bezeichnen soll und Interband-Streuungen vernachlässigt sind.

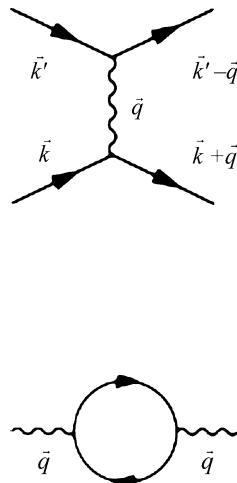
Zum Abschluß sollen die wichtigsten Konsequenzen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung aufgezählt werden:

1. Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ist offenbar keine gute Quantenzahl mehr für die Elektronen, sie werden von  $\mathbf{k}$  nach  $\mathbf{k}'$  gestreut. Die Elektronen haben folglich eine endliche Lebensdauer im Blochzustand  $\mathbf{k}$ . Daraus resultiert insbesondere ein wesentlicher Beitrag zum elektrischen Widerstand.
2. Die elektronischen Eigenzustände und Eigenwerte werden modifiziert. Insbesondere kann es zu einer Mitbewegung einer Gitterpolarisation mit dem Elektron durch das Gitter kommen. Unter bestimmten Umständen spricht man dabei von einem neuen Quasiteilchen, dem Polaron, das aus Elektron plus der es umgebenden Polarisationswolke besteht. Das Polaron hat eine größere effektive Masse als ein normales Leitungselektron.



3. Das von einem Elektron emittierte Phonon kann von einem anderen Elektron wieder absorbiert werden, so daß dieses Phonon eine effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung überträgt. Diese kann attraktiv sein, was der Mechanismus der (herkömmlichen) Supraleitung ist. Dies kann man anschaulich auch so verstehen, daß die von einem Elektron induzierte Gitterpolarisation zu einem späteren Zeitpunkt von einem 2. Elektron noch attraktiv gespürt wird wegen der Ansammlung (Auslenkung) positiver Ionenladung.
4. Die Phononen-Eigenschaften und effektiven Frequenzen werden ebenfalls renormiert durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Insbesondere existieren Prozesse, bei denen ein propagierendes Phonon zwischenzeitlich von Elektronen absorbiert werden kann bzw. ein Elektron-Loch-Paar erzeugt.

Insgesamt existiert hier eine weitgehende Analogie zu Prozessen und Vorstellungen, die in der Quanten-Elektrodynamik von Bedeutung sind. Elektronen koppeln an elektromagnetische Felder, die quantisiert als Linearkombinationen von Photonen-Erzeugern und -Vernichtern darstellbar sind. Den oben diskutierten Phänomenen und Konsequenzen entsprechen in der Quanten-Elektrodynamik z. B. die Renormierung von Elektronen-Masse und -Ladung durch die umgebende Photonen-Wolke, die Übertragung der elektromagnetischen Wechselwirkung durch den Austausch eines Photons, die Erzeugung eines Elektron-Loch- bzw. Elektron-Positron-Paares („Paar-Erzeugung“).



## 6.2 Renormierung der effektiven Elektronen-Masse

In diesem Abschnitt soll der Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern abgeschätzt werden. Dazu soll die Änderung der Grundzustandsenergie störungstheoretisch berechnet werden. Nach der quantenmechanischen Störungsrechnung gilt bekanntlich:

$$E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + \langle n | V | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | V | m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (6.16)$$

wenn  $V$  ein Stör-Term im Hamilton-Operator ist und  $|n\rangle, |m\rangle$  die ungestörten Eigenzustände mit Eigenwerten  $E_n^{(0)}, E_m^{(0)}$ . Wir gehen nun aus vom elektronischen Grundzustand  $|0\rangle$  mit Grundzustandsenergie

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}, (k < k_F)} \varepsilon_{\mathbf{k}}$$

$\varepsilon_{\mathbf{k}}$  bezeichnet die rein elektronischen Energie-Eigenwerte, also die Bandstruktur bei Abwesenheit von Phononen und Elektron-Phonon-Kopplung; vom Band- und Spin-Index soll hier abgesehen werden bzw.  $\mathbf{k}$  soll allgemein für einen Satz von Einteilchen-Quantenzahlen stehen. Im ungestörten Grundzustand sind keine Phononen angeregt. Dann ergibt sich für die Grundzustandsenergie in 2. Ordnung Störungsrechnung nach der Elektron-Phonon-Kopplung:

$$E^{(2)} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{\langle 0 | b_{-\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} | 0 \rangle |M_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \quad (6.17)$$

Hierbei wird von Umklapp-Prozessen abgesehen, außerdem wird nur der eine relevante (longitudinal akustische) Phononen-Zweig berücksichtigt, und es wird über Zwischenzustände summiert, in denen ein Phonon mit Impuls  $-\mathbf{q}$  vorhanden ist und ein Elektron mit Impuls  $\mathbf{k}$  in einen Zustand mit Impuls  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  gestreut ist. Es gilt daher

$$E_0 - E_n = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$$

Die Elektronen-Erzeuger und -Vernichter in den Matrixelementen sorgen automatisch dafür, daß nur solche  $\mathbf{k}, \mathbf{q}$  auftreten, für die  $|\mathbf{k}| < k_F$  und  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| > k_F$  gilt. Dies kann man (auch für  $T = 0$ ) durch Fermi-Faktoren  $f(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  bzw.  $(1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}))$  zum Ausdruck bringen. Die modifizierte Grundzustandsenergie ist somit gegeben durch:

$$E^{(2)} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2 f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}))}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \quad (6.18)$$

Dies ist die gesamte Grundzustandsenergie des  $N_e$ -Elektronen-Systems bei Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bis zur 2. Ordnung. Wie ändert sich aber die Eigenenergie eines einzelnen Elektrons, welche Modifikation erfährt also die Bandstruktur? Es ist anschaulich physikalisch schon klar, daß Modifikationen insbesondere in der Nähe der Fermi-Kante zu erwarten sind. Zumindest für metallische Systeme erlaubt ja das Einschalten der Elektron-Phonon-Kopplung ein dauerndes Herausstreuen des Elektrons aus dem besetzten Einteilchenzustand  $\mathbf{k}$  in unbesetzte Zustände  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ , und das sollte Elektronen an der Fermikante besonders leicht möglich sein. Welche Energie einem einzelnen Elektron an der Fermikante infolge der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zuzuordnen ist, kann durch folgende simple Überlegung abgeschätzt werden. Wir stellen uns vor, daß einem gegebenen  $N_e$ -Elektronen-System, dessen Grundzustandsenergie durch obigen Ausdruck gegeben ist, ein weiteres Elektron zugefügt wird. Dieses zusätzliche Elektron muß

einen Zustand  $\mathbf{k}_0$  direkt oberhalb der Fermi-Kante besetzen und hätte im ungestörten Fall daher die Energie  $\varepsilon_{\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ . Im gestörten Fall, also unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung in 2. Ordnung Störungsrechnung, muß man diesem zusätzlichen Elektron aber die Energie  $E_{\mathbf{k}_0}$  zuordnen, um die sich die Grundzustandsenergie durch das Zufügen dieses Elektrons ändert. Das zusätzliche Elektron kann einmal selbst wieder in alle unbesetzten Zustände übergehen unter Phononen-Emission, zum anderen ist aber der Zustand  $\mathbf{k}_0$  für die übrigen Elektronen im Fermi-Sek nicht mehr zugänglich, da  $\mathbf{k}_0$  ja jetzt besetzt ist. Daher gilt

$$E_{\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{k}_0, \mathbf{q}}|^2 (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}}))}{\varepsilon_{\mathbf{k}_0} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}, \mathbf{q}}|^2 f(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \quad (6.19)$$

Vernachlässigt man die  $k$ -Abhängigkeit von  $M_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}$ , was zumindest dann korrekt ist, wenn man die Bloch-Faktoren durch 1 ersetzen kann und daher für Metalle bei Gültigkeit des Modells freier Elektronen gerechtfertigt sein sollte, und berücksichtigt man  $|M_{\mathbf{q}}|^2 = |M_{-\mathbf{q}}|^2$ , dann kann man die letzten beiden Summanden zusammenfassen und erhält

$$E_{\mathbf{k}_0} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}_0} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2 f(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}}) \hbar\omega_{-\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0})^2 - \hbar^2 \omega_{-\mathbf{q}}^2} \quad (6.20)$$

Dies ist also die Modifikation der elektronischen Bandstruktur in der Nähe der Fermikante bedingt durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wenn diese in 2. Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt wird. Der erste Summand ergibt eine glatte Funktion von  $\mathbf{k}_0$  und bewirkt daher in der Regel nur eine Verschiebung von  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ . Der zweite Summand hat aber durch den Fermi-Faktor eine scharfe Struktur gerade an der Fermi-Kante. Berechnet man den Gradienten von  $E_{\mathbf{k}}$ , so ist für die Korrektur, also die Abweichung zum einfachen freien Elektronenverhalten, dieser von der Fermi-Funktion herrührende Anteil dominant, da die Ableitung der Fermifunktion bei tiefen Temperaturen ja eine Delta-Funktion ergibt. Daher gilt:

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \approx \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}_0} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2 \nabla_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}}) \hbar\omega_{-\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0})^2 - \hbar^2 \omega_{-\mathbf{q}}^2} = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (1 - \alpha_{\mathbf{k}})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (6.21)$$

mit

$$\alpha_{\mathbf{k}_0} = - \sum_{\mathbf{q}} \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2 \hbar\omega_{-\mathbf{q}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - E_F)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}_0})^2 - \hbar^2 \omega_{-\mathbf{q}}^2} \quad (6.22)$$

Wenn  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}$  beide an der Fermikante sind, wird dies zu einem Oberflächenintegral über die Fermifläche.  $\alpha_{\mathbf{k}_0}$  ist dann positiv und gegeben durch

$$\alpha_{\mathbf{k}_0} \sim \int dS_{\mathbf{k}} \frac{2|M_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \quad (6.23)$$

Der Anstieg der elektronischen Dispersion wird also verkleinert an der Fermikante durch die Elektron-Phonon-Kopplung, die effektive Elektronenmasse nimmt also zu und zwar ebenfalls um diesen Faktor  $\alpha$ :

$$m^* = m(1 + \alpha) \quad (6.24)$$

### 6.3 Abschirmeffekte auf Phononen-Dispersion und Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird verursacht durch das attraktive Potential, das Elektronen durch die Ionen oder Atomkerne spüren, und dies ist letztlich das elektrostatische Coulomb-Potential. Allerdings ist dies in der Regel kein nacktes Coulomb-Potential, sondern dieses ionische Potential ist abgeschirmt durch die anderen Elektronen und insbesondere auch die Elektronen in den inneren Schalen. Nachdem wir im vorigen Kapitel elementare Theorien der Abschirmung kennengelernt haben, können wir den Einfluß von Abschirmung auf die Ionen-Potentiale und damit auf die Phononen und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung qualitativ und phänomenologisch diskutieren.

Bei der Diskussion der akustischen Phononen wurde schon herausgestellt, daß es für alle Kristalle eine langwellige Schwingungsmodus gibt, bei der alle Ionen nahezu gleichförmig aus der Ruhelage ausgelenkt werden. Die Ionen sind aber auch geladene Teilchen der positiven Ladung  $Ze$ , und wenn alle Ionen gleichförmig ausgelenkt werden, wird die ionische Ladungsdichte gegenüber ihrer Ruhelage verschoben. Bleiben die Elektronen in ihrer Gleichgewichtslage, dann erwartet man eine kollektive Plasma-Schwingung des Ionensystems um seine Gleichgewichtslage. Die ionische Plasma-Frequenz ist gegeben durch:

$$\Omega_P^2 = 4\pi \frac{Z^2 e^2 n_i}{M} \quad (6.25)$$

wobei  $n_i$  die Ionen-Dichte und  $M$  die Ionen-Masse ist. Dieses vermeintliche Ergebnis einer kollektiven, gleichförmigen Schwingung aller Ionen mit der konstanten ionischen Plasma-Frequenz steht im Widerspruch zu Ergebnissen des Kapitels 3, wonach die Eigenfrequenz im langwelligen Grenzfall linear mit  $q$  verschwinden sollte. Der physikalische Grund dafür, daß die ionische Plasma-Frequenz bei Phononen nicht maßgebend ist, liegt darin, daß bei Auslenkung der Ionen die Elektronen nicht in ihren Ruhelagen bleiben sondern sich der Ionenbewegung anpassen, ihr folgen und so die eventuell entstehende Polarisation gleich wieder abschirmen.

Für Metalle kann man für große Wellenlängen (kleine  $q$ ) die Abschirmung in Thomas-Fermi-Näherung beschreiben. Danach gilt für die Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \quad (6.26)$$

mit der Thomas-Fermi Wellenzahl

$$k_{TF}^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$$

Das durch die Auslenkung der Ionen verursachte rücktreibende elektrische Feld wird also von den gut beweglichen Elektronen abgeschirmt und ist um den Faktor  $1/\epsilon(q)$  kleiner als das nackte Feld ohne Abschirmung. Entsprechend ändert sich

die zu erwartende Schwingungsfrequenz in

$$\omega^2 = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(\mathbf{q})} = \frac{4\pi Z^2 e^2 n_i}{M(q^2 + k_{TF}^2)} q^2 \quad (6.27)$$

Für kleine  $q$  erhält man

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\pi Z^2 e^2 n_i}{M k_{TF}^2}} q \quad (6.28)$$

Wie für akustische Phononen erwartet ergibt sich also eine lineare Dispersionsbeziehung zwischen Frequenz  $\omega(q)$  und Wellenzahl  $q$ . Die Schallgeschwindigkeit von Metallen ist nach diesen Überlegungen näherungsweise gegeben durch

$$c = \sqrt{\frac{4\pi Z^2 e^2 n_i}{M k_{TF}^2}} \quad (6.29)$$

Dies kann noch etwas umgerechnet werden unter Benutzung des Zusammenhangs zwischen Ionen- und Elektronendichte  $n_i = n_e/Z$  (wegen Ladungsneutralität) und unter Benutzung von  $n_e = k_F^3 / 3\pi^2$  und  $k_{TF}^2 = 4me^2k_F/\pi\hbar^2$  (vgl. (5.157)):

$$c^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 n_i}{M k_{TF}^2} = \frac{4\pi Z e^2 k_F^3 \pi \hbar^2}{M 4me^2 k_F 3\pi^2} = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M} v_F^2 \quad (6.30)$$

wobei  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen ist ( $mv_F^2 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{m}$ ). Das Verhältnis zwischen Schall-Geschwindigkeit und elektronischer Fermi-Geschwindigkeit ist also durch die Wurzel des Verhältnisses aus Elektronen- und Ionenmasse bestimmt

$$\frac{c}{v_F} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (6.31)$$

was mit früheren Abschätzungen über die relevanten Größenordnungen übereinstimmt. Das obige Resultat für die Schallgeschwindigkeit in Metallen nennt man auch

### Bohm-Staver-Relation<sup>2</sup>

Die Ionen selbst bewirken ebenfalls eine Abschirmung von (äußeren) Potentialen. Da die Ionenbewegung aber auf einer anderen Zeitskala verläuft als die Elektronenbewegung, muß man für die ionische Abschirmung die dynamische Abschirmung berücksichtigen, also mit einer frequenzabhängigen ionischen Dielektrizitätskonstanten arbeiten, während die elektronische Abschirmung noch statisch behandelt werden kann. Der durch die nackten, nicht durch Elektronen abgeschirmte Ionen verursachte Beitrag zur Dielektrizitätskonstanten wäre dann gegeben

---

<sup>2</sup> benannt nach D. Bohm (\*1917, †1992, amerikanischer Physiker, ab 1961 in London tätig, Arbeiten zur Plasma-Physik, zu Plasmaschwingungen von Metall-Elektronen und besonders bekannt für den Aharonov-Bohm-Effekt) und seinen Mitarbeiter Tor Staver

durch

$$\varepsilon_{\text{ion}}^{(0)} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2}$$

Da die Ionen aber selbst abgeschirmt werden, ist hier die „nackte“ Plasma-Frequenz  $\Omega_p$  zu ersetzen durch  $\Omega_p/\varepsilon_{el}(q) = \omega(q)$ . Der ionische Anteil der Dielektrizitätskonstanten ist daher

$$\varepsilon_{\text{ion}} = 1 - \frac{\omega^2(q)}{\omega^2} \quad (6.32)$$

Die gesamte Dielektrizitätskonstante, die durch elektronische und ionische Abschirmung verursacht wird, ist dann gegeben durch

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_{el}(q)} \frac{1}{\varepsilon_{\text{ion}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2}} \frac{1}{1 - \frac{\omega^2(q)}{\omega^2}} \quad (6.33)$$

Ein „nacktes“ Coulomb-Potential  $\frac{4\pi e^2}{q^2}$  geht dann über in ein abgeschirmtes der Art

$$\frac{4\pi e^2}{q^2 + k_{TF}^2} \left( 1 + \frac{\omega(q)^2}{\omega^2 - \omega^2(q)} \right) \quad (6.34)$$

Zwei verschiedene Elektronen mit Impulsen  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  im System (Metall) spüren also untereinander nicht die nackte Coulomb-Abstoßung sondern die abgeschirmte Wechselwirkung

$$v_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + k_{TF}^2} \left( 1 + \frac{\omega^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \right) \quad (6.35)$$

Bei der Wechselwirkung zweier Elektronen ist die relevante Energie- oder Frequenzskala die Energiedifferenz  $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}$  zwischen den Elektronen. Wenn die Energiedifferenz zwischen den Elektronen deutlich größer als die Phononen-Energien (von der Größenordnung Debye-Energie) ist, ist der Phononenanteil bzw. ionische Anteil zur Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung demnach zu vernachlässigen, man erhält wieder die elektronisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung gemäß der Thomas-Fermi-Approximation. Ist aber die Energiedifferenz kleiner als die Debye-Energie, ist der zweite, von den Phononen herrührende Beitrag negativ, und die gesamte effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann negativ, also attraktiv werden. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß die Phononen eine effektive anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen in einer Schale der Dicke Debye-Energie  $\hbar\omega_D$  um die Fermi-Fläche vermitteln können, was die mikroskopische Ursache der (herkömmlichen) Supraleitung ist. Eine mikroskopische, weniger phänomenologisch-heuristische Herleitung dieser effektiven attraktiven durch Phononenaustrausch vermittelten Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird daher im Kapitel über Supraleitung erfolgen.

Der durch die ionische Abschirmung bewirkte Zusatzbeitrag zur Wechselwirkung zweier Elektronen in den Zuständen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  ist also gegeben durch

$$v_{\mathbf{kk}'}^{ep} = \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + k_{TF}^2} \frac{\hbar^2 \omega^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})^2 - \hbar^2 \omega^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \quad (6.36)$$

Andererseits kann man die durch die Ionen übertragene effektive Wechselwirkung zweier Elektronen auch störungstheoretisch aus dem Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Kopplung abschätzen. Die Zustände

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{k \leq k_F} c_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle \quad |\Phi_1\rangle = c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle \quad (6.37)$$

sind beide Eigenzustände des ungestörten, wechselwirkungsfreien elektronischen Hamilton-Operators,  $|\Phi_0\rangle$  ist der Grundzustand (gefüllter Fermisee) und  $|\Phi_1\rangle$  ein spezieller angeregter Zustand, bei dem zwei Elektronen aus den Zuständen  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  unterhalb der Fermienergie in zuvor unbesetzte Zustände  $\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}' + \mathbf{q}$  übergegangen (gestreut worden) sind. Ohne Berücksichtigung der Elektron-Elektron- und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung gibt es keine Matrixelemente des Hamilton-operators zwischen diesen beiden Zuständen  $|\Phi_0\rangle, |\Phi_1\rangle$ . Bei Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung existiert aber ein nichtverschwindendes Matrixelement zwischen dem (modifizierten) Grundzustand  $|\tilde{\Phi}_0\rangle$  und dem Zustand  $|\Phi_1\rangle$ . Nach quantenmechanischer Störungsrechnung gilt nämlich für den modifizierten Grundzustand in niedrigster Ordnung in der Störung  $H_1$ :

$$|\tilde{\Phi}_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{l \neq 0} \frac{|l\rangle \langle l| H_1 |\Phi_0\rangle}{E_0 - E_l} \quad (6.38)$$

Somit folgt:

$$\langle \Phi_1 | H_1 | \tilde{\Phi}_0 \rangle = \sum_{l \neq 0} \frac{\langle \Phi_1 | H_1 | l \rangle \langle l | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_l} \quad (6.39)$$

Wenn  $H_1$  der Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist, dann kommen für festes  $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}$  nur zwei Zwischenzustände  $|l\rangle$  infrage, bei denen jeweils ein Phonon angeregt ist, nämlich

$$|l_1\rangle = b_{\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} |\Phi_0\rangle \text{ und } |l_2\rangle = b_{-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}'} |\Phi_0\rangle \quad (6.40)$$

Die zugehörigen Energienenner sind:

$$E_0 - E_{l_1} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad \text{und} \quad E_0 - E_{l_2} = \epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}} \quad (6.41)$$

Insgesamt erhält man somit für das Matrixelement  $\langle \Phi_1 | H_1 | \tilde{\Phi}_0 \rangle$ , welches ja gerade die effektive Wechselwirkung der Elektronen  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  beschreibt:

$$v_{\mathbf{kk}'}^{ep} = \langle \Phi_1 | H_1 | \tilde{\Phi}_0 \rangle = \frac{|M_{\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} + \frac{|M_{\mathbf{k}',-\mathbf{q}}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}} \quad (6.42)$$

Berücksichtigt man hier noch, daß wegen Energierhaltung  $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}$  gilt, daß  $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$  gilt und die Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrixelemente in guter Näherung unabhängig von  $\mathbf{k}$  sind und  $M_{\mathbf{q}} = M_{-\mathbf{q}}$  erfüllen, so folgt:

$$v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{ep} = \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \hbar^2\omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (6.43)$$

Hieraus erkennt man wieder, daß die effektive durch Phononenaustrausch vermittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung negativ, also anziehend, ist, wenn  $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| < \hbar\omega_{\mathbf{q}}$  ist, was für die Erklärung der Supraleitung von entscheidender Bedeutung ist. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem aus der phänomenologischen Überlegung bezüglich der ionischen und elektronischen Abschirmungen erhaltenen Ergebnis (6.36), so erhält man für das Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung:

$$|M_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{4\pi e^2}{V(q^2 + k_{TF}^2)} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (6.44)$$

Für kleine  $|q|$  sollte das Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung bei Metallen daher proportional  $\sqrt{q}$  sein aufgrund der obigen qualitativen und heuristischen Überlegungen. Dies ist aber durchaus im Einklang mit dem Ergebnis

$$M_{\mathbf{q}} \sim \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{e} \mathbf{q} v_{\mathbf{q}}$$

bei  $q$ -unabhängiger Fourier-Transformierten  $v_{\mathbf{q}} = v_0$  des Elektron-Ion-Potentials, und dies ist wiederum bei sehr kurzreichweiten Potentialen (exakt bei Delta-Potentialen) im Ortsraum erfüllt, was nur bei hinreichend starker Abschirmung zu treffend sein kann.

Benutzt man noch die für freie Elektronen erhaltene Abschätzung über die Thomas-Fermi-Wellenzahl

$$\frac{4\pi e^2}{k_{TF}^2} = \frac{2E_F}{3n_e}$$

wobei  $E_F$  die Fermienergie ist und  $n_e$  die Elektronendichte, dann erhält man für kleine  $q \ll k_{TF}$  für die Elektron-Phonon-Kopplung in Metallen die Abschätzung

$$|M_{\mathbf{q}}|^2 \approx \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}} E_F}{3n_e V} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}} E_F}{3N_e} \quad (6.45)$$

Diese Form von  $|M_{\mathbf{q}}|^2$  und insbesondere die Proportionalität zu  $q$  für kleine  $q$  (bzw. das Verhalten proportional zur Dispersion von akustischen Phononen) hat auch wichtige und experimentell überprüfbare Konsequenzen für den durch die Elektron-Phonon-Streuung bewirkten Anteil des elektrischen Widerstands von Metallen, was ebenfalls später (im Kapitel über elektronischen Transport in Festkörpern) noch besprochen wird.

## 6.4 Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ionen-Kristallen

Während in Metallen die Abschirmung so stark ist, daß die Elektronen ein kurzreichweitiges effektives Ionen-Potential spüren statt des ursprünglichen attraktiven, langreichweitigen Coulomb-Potentials, bleibt in Ionenkristallen das Coulomb-Potential maßgebend und spürbar. Es wird zwar auch abgeschirmt, aber nur um einen konstanten Faktor und bleibt somit insbesondere langreichweitig. In Ionenkristallen gibt es außerdem entgegengesetzte Auslenkungen der unterschiedlich geladenen Ionen, also optische Phononen, und diese Schwingungen erzeugen langreichweite Dipolfelder, an die Elektronen koppeln können.

Ausgangspunkt soll der allgemeine Elektron-Phonon-Hamilton-Operator aus Kapitel 6.1 sein, leicht verallgemeinert auf den Fall mehrerer Ionen pro Elementarzelle:

$$H_{el-ph} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sum_{\mathbf{q}, j, \mathbf{G}} M_{\mathbf{k}, \mathbf{q} + \mathbf{G}}^{j, \alpha} \left( b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}, j}^\dagger \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (6.46)$$

mit

$$M_{\mathbf{k}, \mathbf{q} + \mathbf{G}}^{j, \alpha} = -i \sqrt{\frac{\hbar N}{2M_\alpha \omega_j(\mathbf{q})}} (\mathbf{q} + \mathbf{G}) \mathbf{e}_\alpha^{(j)}(\mathbf{q}) v_{\alpha, \mathbf{q} + \mathbf{G}} \int d^3 r u_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.47)$$

Zur weiteren Vereinfachung sollen nun die folgenden Annahmen gemacht werden:

- Die Bloch-Faktoren sollen durch Konstanten approximiert werden, wie es streng nur für ein freies Elektronensystem gerechtfertigt ist.
- Umklapp-Prozesse sollen vernachlässigt werden, d. h.  $\mathbf{G} = 0$ .
- Es sollen nur zwei Ionen pro Elementarzelle, ein positiv geladenes und ein negativ geladenes, betrachtet werden, d. h.  $\alpha = 1, 2$ .

Die Elektron-Ionenpotentiale sind somit ein attraktives und ein repulsives, konstant abgeschirmtes Coulomb-Potential:

$$v_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = F \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|}, v_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = -F \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \quad (6.48)$$

Deren Fourier-Transformierte sind:

$$v_{1, \mathbf{q}} = \frac{4\pi F Z e^2}{V q^2}, v_{2, \mathbf{q}} = -\frac{4\pi F Z e^2}{V q^2} \quad (6.49)$$

wobei  $Z$  die Ladungszahl der Ionen ist und  $V$  das System-Volumen.

Bei optischen Phononen werden die Ionen entgegengesetzt ausgelenkt, d. h.  $\mathbf{e}_1 = -\mathbf{e}_2$ ; außerdem gibt es wegen des Skalarprodukts  $\mathbf{e}_\alpha \mathbf{q}$  wieder nur Wechselwirkung von Elektronen mit longitudinalen Phononen. Berücksichtigt man nur diese Longitudinalkomponente und faßt die Matrixelemente der Elektron-Phonon-Kopplung für beide Atome in der Elementarzelle zusammen, erhält man

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{q}} &= M_{\mathbf{q}}^1 + M_{\mathbf{q}}^2 = -i \sqrt{\frac{\hbar N}{2\tilde{M}\omega_{LO}(q)}} q(v_{1\mathbf{q}} - v_{2\mathbf{q}}) \\ &= -i \sqrt{\frac{\hbar}{2N\tilde{M}\omega_{LO}}} F \frac{8\pi Ze^2}{V_{EZ}q} \end{aligned} \quad (6.50)$$

Hierbei wurde eine Art reduzierter Masse der beiden Ionen eingeführt über

$$\frac{1}{\sqrt{\tilde{M}}} = \frac{1}{\sqrt{M_1}} + \frac{1}{\sqrt{M_2}} \quad (6.51)$$

Außerdem wurde im letzten Schritt die  $q$ -Abhängigkeit der optischen Dispersionsrelation vernachlässigt. Daraus ergibt sich insgesamt eine für die Kopplung der Elektronen an optische Phononen bei Ionenkristallen typische  $1/q$ -Abhängigkeit des Elektron-Phonon-Matrixelements. Vielfach wird erst der Hamilton-Operator der Elektron-Phonon-Wechselwirkung speziell mit dieser Kopplung an optische Phononen in Ionenkristallen als Fröhlich-Modell bezeichnet. Im folgenden soll der effektive Abschirmfaktor  $F$  noch näher bestimmt werden. Die effektive Wechselwirkung, die zwei Elektronen im Kristall spüren, setzt sich zusammen aus der (durch alle anderen Ladungen mit Ausnahme der betrachteten Ionen) abgeschirmten Coulomb-Abstoßung und der effektiven Wechselwirkung, die durch die Ankopplung an die Ionen, d. h. durch die optischen Phononen, vermittelt wird. Daher gilt für die gesamte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$

$$\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 V q^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_\infty V q^2} - \frac{2 |M_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar \omega_{LO}} = \frac{4\pi e^2}{V q^2} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{16\pi Z^2 e^2}{\tilde{M} \omega_{LO}^2 V_{EZ}} F^2 \right) \quad (6.52)$$

Hierbei ist  $\epsilon_\infty$  die Dielektrizitätskonstante, die sich aus der von allen anderen Ladungen (Elektronen, z. B. in inneren Schalen) bewirkten Abschirmung ergibt. Für die effektive, durch die Phononen vermittelte Wechselwirkung wurde das Ergebnis des vorigen Abschnitts verwendet, wobei für die Elektronen gleiche Energie angenommen wurde. Hieraus erhält man für den oben heuristisch eingeführten Abschirmfaktor  $F$ , der die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron bestimmt

$$F = \sqrt{\frac{\tilde{M} V_{EZ} \omega_{LO}^2}{16\pi Z^2 e^2}} \sqrt{\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}} \quad (6.53)$$

Daraus folgt dann für das Elektron-Phonon-Matrixelement der Kopplung an longitudinal optische Phononen in Ionenkristallen

$$M_{\mathbf{q}} = -i \sqrt{2\pi \hbar \omega_{LO}} \frac{e}{\sqrt{V}q} \sqrt{\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}} \quad (6.54)$$

Wie die Symbole bereits suggerieren, sind die Abschirmkonstanten die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$ . Bei niedrigen Frequenzen bzw. im statischen Fall wird die effektive Wechselwirkung

durch alle anderen Ladungen im Kristall bewirkt, also durch die Ionen und alle Elektronen (in inneren und äußeren Schalen). Bei hohen Frequenzen können die Ionen aber der Schwingung des Feldes nicht mehr folgen, daher bleibt dann im Wesentlichen nur noch der elektronische Anteil der Abschirmung. Der Beitrag zur Abschirmung von allen anderen Ladungen mit Ausnahme der schwingungsfähigen Ionen wird daher von der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten beschrieben, die gesamte Abschirmung einschließlich des Ionenbeitrags wird bei niedrigen Frequenzen von der statischen Dielektrizitätskonstanten beschrieben. Es wurde früher schon einmal (bei der Besprechung der Lydanne-Sachs-Teller-Relation) herausgestellt, daß gilt

$$\epsilon_{\infty} < \epsilon_0$$

Der Vorteil der hier gefundenen Darstellung ist es, daß das Elektron-Phonon-Matrixelement durch unabhängig meßbare Größen ausgedrückt werden konnte. Die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante kann aus optischen Messungen (Brechungsindex) bestimmt werden, die statische Dielektrizitätskonstante durch Einbringen des Kristalls in ein statisches elektrisches Feld (Plattenkondensator), und die Frequenz des longitudinal optischen Phonons kann unabhängig davon bestimmt werden.

## 6.5 Das Polaron

Wenn sich ein einzelnes Elektron in einem Ionen-Kristall bewegt, wird es sich nicht wie ein freies oder ein einfaches Bandelektron verhalten, sondern es wird durch die Ankopplung an optische Phononen eine Änderung seiner Energie erfahren. Anschaulich verursacht das negativ geladene Elektron an jedem Punkt des Gitters eine Gitterpolarisation, lenkt also die Ionen aus ihren Ruhelagen aus und zwar die unterschiedlich geladenen Ionen in entgegengesetzte Richtungen. So mit erzeugt das Elektron ein optisches Phonen. Andererseits wird ein hinreichend langsames Elektron auch immer wieder selbst von der Gitterpolarisation beeinflußt, oder mit anderen Worten, es absorbiert das Phonen selbst wieder. Das Elektron bewegt sich also mit der von ihm selbst induzierten Polarisationswolke durch den Ionen-Kristall, und diese Elementaranregung Elektron plus Polarisationswolke nennt man auch Polaron. Es ist anschaulich physikalisch einleuchtend, daß solch ein Polaron eine deutlich vergrößerte effektive Masse hat gegenüber dem freien Elektron.

In diesem Abschnitt soll eine Abschätzung für die effektive Masse des Polaron gegeben werden im relativ einfachen Fall schwacher Kopplung, in dem eine störungstheoretische Behandlung ausreichend ist. Der physikalisch interessantere Fall starker oder mittlerer Kopplung erfordert die Anwendung speziellerer Methoden, die über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen. Wir betrachten nur ein einzelnes Elektron mit ungestörter Eigenenergie  $E_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Im ungestörten

Grundzustand ist kein Phonon angeregt. Die Eigenenergie des Elektrons bei Berücksichtigung der Kopplung an die optischen Phononen ist dann in 2. Ordnung Störungsrechnung gegeben durch:

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2}{E_0(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{LO}} \quad (6.55)$$

Hierbei wird die  $q$ -Abhängigkeit der Frequenz des longitudinal-optischen Phonons wieder vernachlässigt (das optische Phonon also in Einstein-Näherung behandelt). Es gilt daher:

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{k}) &= E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2}{E_0(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{LO}} \\ &= \frac{a^2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q}{q^2} \frac{1}{-\frac{\hbar^2}{2m}q^2 + \frac{\hbar^2}{2m}2\mathbf{k}\mathbf{q} - \hbar\omega_{LO}} \end{aligned} \quad (6.56)$$

mit

$$a^2 = 2\pi\hbar\omega_{LO}e^2 \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (6.57)$$

Die weitere Rechnung ergibt dann:

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{k}) &= -\frac{a^2}{4\pi^2} \int dq \int_{-1}^{+1} du \frac{1}{\hbar\omega_{LO} + \frac{\hbar^2}{2m}q^2 - \frac{\hbar^2}{2m}2kqu} \\ &= -\frac{ma^2}{2\pi^2\hbar^2} \int_0^\infty dq \frac{1}{2kq} \ln \frac{\frac{2m}{\hbar}\omega_{LO} + q^2 + 2kq}{\frac{2m}{\hbar}\omega_{LO} + q^2 - 2kq} \end{aligned} \quad (6.58)$$

Eigentlich ist das dreidimensionale  $q$ -Integral über die erste Brillouinzone zu erweitern; um das Integral explizit auswerten zu können, wurde hier aber Isotropie angenommen und das Integral in Kugelkoordinaten ausgewertet, dann ist die obere Integrationsgrenze für das  $q$ -Integral nach Unendlich zu verschieben. Ferner ist es konsistent mit den bereits gemachten Annahmen, das Integral nur für kleine  $k$  auszuwerten; die Benutzung einer quadratischen Dispersion für das Elektron entspricht ja der Effektiv-Masse-Näherung, die ohnehin nur für kleine  $k$  gültig ist. Dann kann man den Integranden auch entwickeln gemäß

$$\ln \frac{1+x}{1-x} = 2 \left( x + \frac{1}{3}x^3 \right)$$

und erhält

$$\Delta E(\mathbf{k}) = -\frac{ma^2}{2\pi^2\hbar^2} \int_0^\infty dq \frac{1}{2kq} 2 \left( \frac{2kq}{\frac{2m}{\hbar}\omega_{LO} + q^2} + \frac{1}{3} \frac{(2kq)^3}{\left( \frac{2m}{\hbar}\omega_{LO} + q^2 \right)^3} \right) \quad (6.59)$$

Unter Benutzung der elementaren Integrale

$$\int_0^\infty \frac{dx}{x^2 + \gamma} = \frac{\pi}{2\sqrt{\gamma}}, \quad \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{(x^2 + \gamma)^3} = \frac{\pi}{16\gamma^{3/2}} \quad (6.60)$$

ergibt sich

$$\Delta E(\mathbf{k}) = -\frac{ma^2}{\pi^2\hbar^2} \frac{\pi}{2\sqrt{\frac{2m}{\hbar}\omega_{LO}}} - \frac{4}{3}k^2 \frac{\pi}{16\left(\frac{2m}{\hbar}\omega_{LO}\right)^{3/2}} \frac{ma^2}{\pi^2\hbar^2} \quad (6.61)$$

Einsetzen der Konstanten  $a^2$  aus (6.57) ergibt schließlich

$$E(\mathbf{k}) = -\hbar\omega_{LO}\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(1 - \frac{\alpha}{6}\right) \quad (6.62)$$

mit der dimensionslosen Konstanten

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar\omega_{LO}} \sqrt{\frac{2m\omega_{LO}}{\hbar}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \quad (6.63)$$

$\alpha$  ist im Wesentlichen das geeignet dimensionslos gemachte Elektron-Phonon-Matrixelement und spielt die Rolle einer Kopplungskonstanten. Die hier durchgeführte Störungsrechnung ist gültig nur im Bereich  $|\alpha| \ll 1$  (Fall schwacher Kopplung). Korrekturen zum obigen Ergebnis können nach Potenzen von  $\alpha$  klassifiziert werden. Im Fall starker Kopplung ( $|\alpha| \gg 1$ ), der z.B. bei den meisten Alkali-Halogenid-Kristallen vorliegt, ist Störungsrechnung nach  $\alpha$  nicht mehr anwendbar und andere theoretische Methoden (Funktionalintegrale, Variationsansätze, etc.) müssen eingesetzt werden.

Aus obigem störungstheoretischen Ergebnis erkennt man zweierlei Einfluß der Kopplung an das longitudinal optische Phonon. Zum einen gibt es eine konstante Energieabsenkung  $-\hbar\omega_{LO}\alpha$ , d.h. das Eigenwertspektrum ist nach unten verschoben gegenüber dem freier Elektronen ohne Ankopplung an Phononen. Um dieses Minimum herum hat man es wieder mit einem Anregungsspektrum quasifreier Teilchen zu tun, wie man aus der  $k^2$ -Dispersion erkennt, die Anregungen haben aber eine gegenüber den quasifreien Elektronen veränderte effektive Masse

$$m^* = \frac{m}{1 - \frac{\alpha}{6}} \sim m \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right) \quad (6.64)$$

wobei letztere Entwicklung nach  $\alpha$  konsistent ist mit den zuvor gemachten Ergebnissen, die alle nur störungstheoretisch in linearer Ordnung in  $\alpha$  ihre Gültigkeit haben. Das Elektron plus die es umgebende Polarisationswolke bilden also einen eigenen Typ von Elementaranregung, eben das Polaron, das sich als quasifreies Teilchen in einem Ionenkristall bewegen kann, und das Elektron plus Polarisationswolke muß eine andere (größere) effektive Masse haben als das freie Elektron. Formal gibt es

hier Analogien zur Quantenelektrodynamik, wo Elektronen mit der es umgebenden „Photonen-, „Wolke“ zu betrachten sind.

Um die Bedeutung des Parameters  $\alpha$  besser zu verstehen, kann man noch die mittlere Zahl der Phononen berechnen, die an einem Polaron beteiligt sind. Im Grundzustand soll ja kein Phonon angeregt sein, also ohne Elektron-Phonon-Kopplung wäre die mittlere Phononenanzahl 0. Man kann nun eine Näherung für den Zustand ebenfalls störungstheoretisch bestimmen gemäß der aus der Quantenmechanik bekannten Relation

$$|\tilde{\Phi}_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{l \neq 0} \frac{|\Phi_l\rangle\langle\Phi_l|H_{ep}|\Phi_0\rangle}{E_0 - E_l} \quad (6.65)$$

Hier ist  $|\Phi_0\rangle = |\mathbf{k}\rangle_{el}|0\rangle_{ph}$  der ungestörte Zustand mit einem Elektron im Zustand  $\mathbf{k}$  und Phononen-Vakuum und es ist zu summieren über alle Zustände  $|\Phi_l\rangle = |\mathbf{k} - \mathbf{q}\rangle_{el}|\mathbf{q}\rangle_{ph}$  mit Elektron im Zustand  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  und einem Phonon im Zustand  $\mathbf{q}$  angeregt. Es gilt daher

$$E_0 - E_l = E_0(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{LO} \quad (6.66)$$

Die mittlere Phononenanzahl ist gegeben durch

$$\langle N_{ph} \rangle = \langle \tilde{\Phi}_0 | \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} | \tilde{\Phi}_0 \rangle \quad (6.67)$$

Bezüglich des ungestörten Zustands  $|\Phi_0\rangle$  ist der Erwartungswert der Phononenbesetzungszahlen 0. Es gilt daher

$$\langle N_{ph} \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|M_{\mathbf{q}}|^2}{[E_0(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_0]^2} \quad (6.68)$$

Dies läuft auf  $q$ -Integrale von analogem Typ wie bei der Berechnung der Eigenenergie in 2. Ordnung Störungsrechnung hinaus. Das Ergebnis ist recht simpel, nämlich

$$\langle N_{ph} \rangle = \frac{\alpha}{2} \quad (6.69)$$

Die mittlere Zahl der Phononen, die ein langsames Elektron in einem Ionenkristall begleiten und somit zu dem zusammengesetzten Quasiteilchen „Polaron“ gehören, ist also gerade  $\alpha/2$ . Diese Ableitung gilt, wie obige Berechnung der Polaronen-Dispersion, nur im Grenzfall schwacher Kopplung, also kleiner  $\alpha$ .

## 6.6 Aufgaben zu Kapitel 6

### Aufgabe 6.1 Fermion-Boson-Modell

Das einfachste Modell, das eine Kopplung zwischen einem Fermion (Elektron) und einem Boson (Phonon) der Art (6.15) (oder auch (8.173)) enthält, ist gegeben durch:

$$H = \varepsilon c^\dagger c + M(b^\dagger + b)c^\dagger c + \omega b^\dagger b$$

wobei  $c(\dagger)$  Fermionen- und  $b(\dagger)$  Bose-Erzeuger bzw. -Vernichter beschreibt. Der Hilbertraum (Fockraum) wird in Besetzungszahldarstellung durch die Zustände  $|n_f, n_b\rangle$  aufgespannt, wobei  $n_f \in \{0, 1\}$  die Fermionen-Besetzungszahl und  $n_b \in \{0, 1, 2, \dots\}$  die Bosonen-Besetzungszahl angibt, und zerfällt offenbar in einen Unterraum zu  $n_f = 0$  und einen zu  $n_f = 1$ .

- a) Geben Sie die Matrixdarstellung von  $H$  bezüglich  $|n_f, n_b\rangle$  in den beiden Unterräumen zu  $n_f = 0, 1$  explizit an.
- b) Diagonalisieren Sie  $H$  analytisch durch "quadratische Ergänzung", d. h. bringen Sie  $H$  in die Form

$$H = \tilde{\varepsilon} c^\dagger c + \omega \tilde{b}^\dagger \tilde{b}$$

Bestimmen Sie  $\tilde{\varepsilon}$  und  $\tilde{b}$ , zeigen Sie, dass  $\tilde{b}(\dagger)$  weiterhin Bose-Vertauschungsregeln erfüllt und geben Sie die Energie-Eigenwerte explizit an.

- c) Diagonalisieren Sie auf dem Unterraum zu  $n_f = 1$  die Hamilton-Matrix aus a) numerisch, indem Sie als Cut-off artifiziell eine maximale Bose-Besetzungszahl  $n_{bmax}$  einführen. Vergleichen Sie das numerische und analytische Ergebnis für verschiedene  $n_{bmax}$ .
- d) Bestimmen Sie numerisch die fermionische Einteilchen-Greenfunktion

$$\begin{aligned} G_c(z) &= \langle\langle c, c^\dagger \rangle\rangle_z \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \frac{\langle n | c | m \rangle \langle m | c^\dagger | n \rangle}{z + E_n - E_m} \left( e^{-\beta(E_n - N(n)\mu)} + e^{-\beta(E_m - N(m)\mu)} \right) \end{aligned}$$

mit:  $\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta(E_n - N(n)\mu)}$

der großkanonischen Zustandssumme,  $|n\rangle$  den (Vielteilchen-) Eigenzuständen und  $\beta = 1/k_B T$  der inversen Temperatur,  $z = E + i\delta$  einer (komplexen) Energie (Frequenz). Plotten Sie die fermionische Spektralfunktion

$$\rho_c(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_c(E + i0)$$

als Funktion der Energie  $E$ .

**Aufgabe 6.2 Jaynes-Cummings-Modell**

Betrachten Sie das folgende, eine Fermion-Boson-Kopplung enthaltende Modell

$$H = \varepsilon_1 c_1^\dagger c_1 + \varepsilon_2 c_2^\dagger c_2 + \omega b^\dagger b + M \left( b^\dagger c_1^\dagger c_2 + b c_2^\dagger c_1 \right)$$

Das Modell enthält also 2 fermionische Zustände 1, 2 und einen bosonischen Freiheitsgrad und soll (falls z. B.  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$  gilt) Übergänge von 2 nach 1 unter Emission eines Bosons (z. B. eines Photons) und umgekehrt Übergänge von 1 nach 2 unter Absorption des Bosons beschreiben. Es enthält somit nur bezüglich der fermionischen Übergänge resonante Beiträge und keine Kopplung der Bosonen an die Fermionen-Dichte (Diagonalterme  $c_i^\dagger c_i$ ).

- a) Bestimmen Sie die Energie-Eigenwerte und Eigenzustände exakt.

Hinweis: Eine geeignete Basis ist in Besetzungszahldarstellung natürlich wieder durch  $|n_1, n_2, n\rangle$  gegeben mit  $n_i \in \{0, 1\}, n \in N$ . Überzeugen Sie sich davon, dass nur die Zustände  $|1, 0, n+1\rangle$  und  $|0, 1, n\rangle$  aneinander koppeln, so dass nur eine  $2*2$ -Matrix zu diagonalisieren ist.

- b) Bestimmen Sie (wie in der vorigen Aufgabe) die fermionische Einteilchen-Greenfunktion  $G_{c_1}(z) = \langle\langle c_1, c_1^\dagger \rangle\rangle_z$  und die daraus resultierende Spektralfunktion  $\rho_{c_1}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{c_1}(E + i0)$  analytisch und numerisch.

**Aufgabe 6.3 2-Fermionen-Boson-Modell**

In leichter Verallgemeinerung der Aufgaben 6.1 und 6.2 betrachten wir jetzt das folgende Zwei-Fermionen-Modell gekoppelt an ein Boson (optisches Phonon o. ä.), also das Modell

$$H = \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \omega b^\dagger b + M_1 (b + b^\dagger) \sum_i c_i^\dagger c_i + M_2 (c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1) (b + b^\dagger)$$

Berechnen Sie numerisch und plotten Sie hierfür die fermionische Spektralfunktion  $\rho_{c_1}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{c_1}(E + i0)$  für verschiedene Temperaturen, Phononen-Frequenzen  $\omega$  und Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrixelemente  $M_{1,2}$ .

## Kapitel 7

# Elektronischer Transport in Festkörpern

### 7.1 Einfache phänomenologische Vorstellungen

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Metallen ist die Tatsache, daß sie elektrischen Strom transportieren können. Für den Transport des elektrischen Stroms sind die quasifreien Elektronen verantwortlich. Diese liefern bei Metallen nicht nur den alleinigen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit sondern außerdem noch einen Hauptbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit, zu der aber auch die Phononen beitragen. Daneben gibt es noch thermoelektrische Effekte, also z. B. einen Wärmestrom infolge eines elektrischen Feldes etc. Außerdem sind elektronische Transporteigenschaften auch in Halbleitern wichtig, in denen es bei endlicher Temperatur und insbesondere bei Dotierung ja auch quasifreie Ladungsträger (allerdings wesentlich geringerer Dichte als in Metallen) gibt; dafür sind dann in Halbleitern in der Regel zwei Arten von quasifreien Ladungsträgern vorhanden, nämlich Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. In diesem einleitenden Kapitel soll zunächst ein Überblick über die verschiedenen elektronischen Transportphänomene und einfache, klassisch-phänomenologische Modellvorstellungen dafür gegeben werden.

#### 7.1.1 Das Drude-Modell für die statische Leitfähigkeit von Metallen

Nach der einfachsten Vorstellung faßt man die  $N$  Metall-Elektronen als freie, geladene Teilchen der Masse  $m$  und Ladung  $e$  auf, die sich in dem endlichen Volumen  $V$  des Metalls bewegen können, wobei aber eine Reibungskraft auf sie wirkt. Darüber hinaus behandelt man beim Drude-Modell<sup>1</sup> die Elektronen noch als klassische Teilchen, die im Gleichgewicht in Ruhe sind. Beschleunigt werden die Elektronen durch

---

<sup>1</sup> P. Drude, \*1863 in Braunschweig, †1906 in Berlin, Prof. in Leipzig, Gießen und Berlin, bestimmte die optischen Konstanten zahlreicher Stoffe und begründete Modell freier Elektronen im Metall

ein äußeres elektrisches Feld **E**. Die klassische Bewegungsgleichung lautet also:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F} - \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E} - \frac{m}{\tau}\mathbf{v} \quad (7.1)$$

Hierbei wurde eine in der Geschwindigkeit lineare Reibungskraft  $\mathbf{F}_R = -\frac{m}{\tau}\mathbf{v}$  angenommen; die mikroskopische Ursache für diese Reibung wird im phänomenologischen Drude-Modell nicht näher spezifiziert.  $\frac{1}{\tau}$  ist ein Maß für die Stärke der Reibung. Die klassische Bewegungsgleichung ist eine einfache inhomogene Differentialgleichung, deren Lösung sich aus spezieller Lösung der inhomogenen und allgemeiner Lösung der homogenen Differentialgleichung zusammensetzt:  $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_{\text{hom}}(t) + \mathbf{v}_{\text{inh}}(t)$ , und die homogene Differentialgleichung hat die Lösung

$$\mathbf{v}_{\text{hom}}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-t/\tau}$$

$\tau$  ist also eine charakteristische „Zerfallszeit“, d. h. ohne treibende äußere Kraft klingt eine Bewegung (Geschwindigkeit) in einer Zeit der Größenordnung  $\tau$  infolge der Reibung wieder ab. Teilchen, die einmal eine Geschwindigkeit haben, kommen also nach Zeiten der Größenordnung  $\tau$  wieder zur Ruhe, wenn keine treibende Kraft auf sie wirkt.  $\tau$  kann daher auch als mittlere Lebensdauer eines Teilchens in einem Zustand bestimmter Geschwindigkeit interpretiert werden oder als Streuzeit, d. h. mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen, durch die die Teilchen in andere (Geschwindigkeits-)Zustände gestreut werden. Für Zeiten  $t \gg \tau$  ist die Lösung der homogenen Differentialgleichung also schon exponentiell abgeklungen und es verbleibt als stationäre Lösung nur die spezielle Lösung der inhomogenen Differentialgleichung:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{inh}} = \frac{e\tau}{m}\mathbf{E} \quad (7.2)$$

Diese konstante Geschwindigkeit erhält ein Elektron daher in einem statischen, homogenen elektrischen Feld bei Anwesenheit von Reibungskräften, die eine weitere Beschleunigung des Teilchens verhindern. Wenn sich geladene Teilchen aber mit einer Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegen, fließt auch ein Strom. Die Stromdichte ist definiert als fließende Ladung pro Zeit- und Flächeneinheit, also

$$\mathbf{j} = \frac{N e \mathbf{v}}{V} = n e \mathbf{v} = \frac{n e^2 \tau}{m} \mathbf{E} \quad (7.3)$$

Die Stromdichte ist also direkt proportional zum elektrischen Feld, wie man es nach dem Ohmschen Gesetz<sup>2</sup>  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  zu erwarten hat, und für die Leitfähigkeit im Drude-Modell gilt:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (7.4)$$

Die Leitfähigkeit (und damit der inverse spezifische Widerstand) ist also unabhängig vom Vorzeichen der Ladungsträger, direkt proportional zur Ladungsträgerdichte

---

<sup>2</sup> G. Ohm, \*1789 in Erlangen, †1854 in München, fand 1826 als Gymnasiallehrer in Köln das Ohmsche Gesetz, ab 1849 Professor in München

und zur Lebensdauer (d. h. um so größer je kleiner die Reibung ist) und umgekehrt proportional zur Masse der Ladungsträger (d. h. um so größer je leichter die geladenen Teilchen sind). Dieses Ergebnis ist physikalisch höchst plausibel.

### 7.1.2 Drude-Modell für metallischen Transport im Magnetfeld

Als zweite Anwendung der einfachen phänomenologischen Drude-Theorie betrachten wir die Behandlung von elektronischem Transport bei zusätzlicher Anwesenheit eines homogenen magnetischen Feldes, das o. E. in z-Richtung zeige, während das elektrische Feld beliebig liegen soll:  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ,  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ . Auf die Ladungsträger wirkt jetzt klassisch zusätzlich die Lorentzkraft, d. h. die klassische Bewegungsgleichung lautet nun:

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{m} \mathbf{E} + \frac{e}{mc} \mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{1}{\tau} \mathbf{v}$$

bzw. in Komponenten:

$$\begin{aligned}\dot{v}_x - \omega_c v_y + \frac{1}{\tau} v_x &= \frac{e}{m} E_x \\ \dot{v}_y + \omega_c v_x + \frac{1}{\tau} v_y &= \frac{e}{m} E_y \\ \dot{v}_z + \frac{1}{\tau} v_z &= \frac{e}{m} E_z\end{aligned}\quad (7.5)$$

mit der Zyklotron-Frequenz

$$\omega_c = \frac{eB}{mc} \quad (7.6)$$

(der klassischen Umlauffrequenz für die Kreisbahnen eines geladenen Teilchens senkrecht zu einem angelegten Magnetfeld). Obige gekoppelte Differentialgleichungen haben die allgemeine Lösung

$$\begin{aligned}v_x &= v_0 \cos(\omega_c t + \varphi) e^{-t/\tau} + \frac{e\tau}{m} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (E_x + \omega_c \tau E_y) \\ v_y &= -v_0 \sin(\omega_c t + \varphi) e^{-t/\tau} + \frac{e\tau}{m} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (E_y - \omega_c \tau E_x) \\ v_z &= v_{z0} e^{-t/\tau} + \frac{e\tau}{m} E_z\end{aligned}\quad (7.7)$$

Ein stationärer Zustand wird wieder für Zeiten  $t \gg \tau$  erreicht, und dann sind die ersten Summanden auf der rechten Seite exponentiell abgeklungen. Die stationäre Lösung lässt sich schreiben als:

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} & \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ -\frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} & \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (7.8)$$

Daraus folgt für die Stromdichte

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \underline{\underline{\sigma}}(B)\mathbf{E} \quad (7.9)$$

mit dem Leitfähigkeits-Tensor

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{ne^2\tau}{m} \begin{pmatrix} \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ -\frac{\omega_c\tau}{1+\omega_c^2\tau^2} & \frac{1}{1+\omega_c^2\tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

Im Limes  $B \rightarrow 0$  bzw.  $\omega_c \rightarrow 0$  wird der Leitfähigkeitsensor offenbar wieder diagonal und das Ergebnis (7.4) wird reproduziert. Für endliche Magnetfelder ist die Leitfähigkeit aber ein Tensor, d. h. insbesondere gibt es z. B. eine Stromkomponente in y-Richtung bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes in x-Richtung. Die Matrixelemente des Leitfähigkeitsensors erfüllen insbesondere:

$$\sigma_{ii}(B) = \sigma_{ii}(-B), \sigma_{ik}(B) = \sigma_{ki}(-B) = -\sigma_{ik}(-B) \text{ (für } k \neq i \text{)} \quad (7.11)$$

Dies sind Spezialfälle der allgemeiner gültigen sogenannten Onsager-Relationen<sup>3</sup>, die verschiedene Transportkoeffizienten miteinander verknüpfen. Außerdem hängt das Vorzeichen der Nichtdiagonalelemente des Leitfähigkeits-Tensors von der Ladungsträgersorte ab (negative Elektronen oder positive Löcher), denn es gilt ja

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^3Bc\tau^2}{m^2c^2 + e^2B^2\tau^2} \quad (7.12)$$

Diese Nichtdiagonalelemente des Leitfähigkeitsensors bei Anwesenheit eines Magnetfeldes hängen eng mit dem Hall-Effekt<sup>4</sup> bzw. dem Hall-Koeffizienten zusammen.

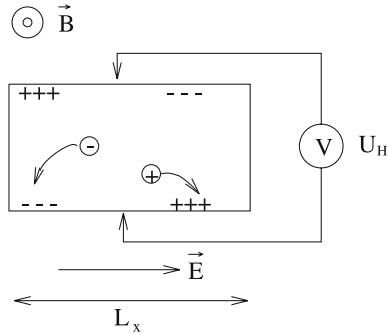
Um dies genauer zu sehen, wiederholen wir kurz die aus dem Grundkurs bekannte elementare Behandlung des Hall-Effektes. Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes in x-Richtung und eines homogenen Magnetfeldes in z-Richtung erfahren in einem Leiterstück der Breite  $L_y$  die Elektronen mit der Geschwindigkeit  $v_x$  in x-Richtung die Lorentzkraft in y-Richtung  $F_L = \frac{e}{c}v_xB$ ; dadurch werden die Ladungen in y-Richtung abgelenkt und zwar positive Ladungen in negative und negative Ladungen in positive y-Richtung, und zwar so lange, bis das in y-Richtung erzeugte elektrische Feld  $E_y$  die Lorentzkraft auf die Ladungsträger kompensiert. Es gilt daher:

$$E_y = \frac{v_x}{c}B = \frac{j_xB}{nec} = \frac{1}{nec} \frac{I}{L_y L_z} B = \frac{U_y}{L_y} \quad (7.13)$$

<sup>3</sup> L. Onsager, \*1903 in Oslo, †1976 in Coral Gables (Florida), Prof. in Baltimore, Providence und an der Yale University (New Haven), arbeitete über Theorie der Leitfähigkeit, Elektrolyte, statistische Physik, irreversible Prozesse, fand 1944 exakte Lösung des 2-dimensionalen Ising-Modells, 1968 Nobelpreis für Chemie

<sup>4</sup> E.H. Hall, \*1855 in Gorham, †1938 in Cambridge (Mass.), amerikanischer Physiker, Prof. an der Harvard University, entdeckte 1879 den Hall-Effekt

**Abb. 7.1** Schema einer Hall-Effekt-Messung



Hierbei ist  $U_y = U_H$  die Hall-Spannung, die bei Anwesenheit eines Magnetfeldes in z-Richtung an der Probe in y-Richtung abgegriffen werden kann, wenn ein Strom der Stärke  $I$  in x-Richtung fließt. Der Hall-Koeffizient  $R_H$  ist eine Materialkonstante, die definiert ist durch:

$$U_H = R_H \frac{IB}{L_z} \quad (7.14)$$

Offenbar gilt nach obiger einfacher phänomenologischer Ableitung:

$$R_H = \frac{1}{nec} \quad (7.15)$$

Der Hall-Koeffizient kann also positiv oder negativ sein je nachdem ob Teilchen- oder Löcherleitung vorliegt, außerdem hängt er unmittelbar mit der Ladungsträgerdichte  $n$  zusammen. Messungen des Hall-Koeffizienten erlauben daher auf einfache Weise die experimentelle Bestimmung der Ladungsträgerdichte  $n$  und der Ladungsträgerart.

Nach (7.13) gilt auch

$$j_x = \frac{nec}{B} E_y = \frac{1}{R_H B} E_y \quad (7.16)$$

woraus sich für das Nichtdiagonalelement des Leitfähigkeitstensors ergibt:

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{R_H B} = \frac{nec}{B} \quad (7.17)$$

Dies geht aus dem Drude-Ergebnis (7.10), (7.12) offenbar hervor im Grenzfall  $\omega_c \tau \gg 1$ , d. h. für sehr hohe Magnetfelder oder sehr reine Systeme (sehr große Lebensdauern oder fast keine Reibung). In diesem Grenzfall gilt aber auch:

$$\sigma_{xx} = 0 \text{ und } \rho_{xx} = 0 \quad (7.18)$$

Die diagonale Leitfähigkeit verschwindet im starken Magnetfeld also in sehr reinen Systemen. Alle Ladungsträger werden nämlich in y-Richtung abgelenkt, falls es keine Streuung der Ladungsträger (weg von der klassischen Kreisbahn) gibt, nur durch Streuprozesse kann ein Strom in x-Richtung aufrecht erhalten werden. Simultan

mit der diagonalen Leitfähigkeit verschwindet aber auch der diagonale spezifische Widerstand  $\rho_{xx}$ . Im Magnetfeld ist der spezifische Widerstand  $\rho_{xx}$  nämlich nicht einfach das Inverse der Leitfähigkeit  $\sigma_{xx}$ , sondern es folgt durch Matrixinversion des Leitfähigkeitsensors:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \text{ und } \rho_{xy} = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (7.19)$$

Die übliche Relation  $\rho_{xx} = 1/\sigma_{xx}$  gilt also nur speziell für  $\sigma_{xy} = 0$  (auch ohne Magnetfeld, z. B. in anisotropen Medien, sind endliche  $\sigma_{xy}$  denkbar).

Bei endlichem  $\tau$ , also endlicher Reibung, folgt aber für das Diagonalelement des spezifischen Widerstands:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \frac{(1 + \omega_c^2 \tau^2)^2}{\sigma_0^2 + \sigma_0^2 \omega_c^2 \tau^2} = \frac{1}{\sigma_0} \quad (7.20)$$

mit  $\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m}$  Drude-Leitfähigkeit ohne Magnetfeld

Danach ist der longitudinale spezifische Widerstand im Magnetfeld also der gleiche wie ohne Magnetfeld. Das simple Drude-Modell mit einer Sorte von quasifreien Ladungsträgern lässt somit den Magneto-Widerstand, d. h. die experimentell sehr häufig zu beobachtende Änderung des Widerstands in einem Magnetfeld, nicht verstehen.

### 7.1.3 Zwei Ladungsträgersorten, Magnetowiderstand

Als einfachste Verallgemeinerung des im vorigen Abschnitt behandelten Drude-Modells bei Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes betrachten wir hier den Fall zweier verschiedener Ladungsträgersorten. Dies können z. B. Elektronen und Löcher in einem Halbleiter sein, oder auch s- und d-Elektronen in Metallen. Beide Sorten von Ladungsträgern haben i. a. verschiedene effektive Massen  $m_i$ , verschiedene Relaxationszeiten  $\tau_i$  ( $i = 1, 2$ ) und eventuell verschiedene Ladungen  $e_i$  ( $e_1 = -e_2$  bei Elektronen und Löchern). Bei Vorliegen eines festen  $\mathbf{E}$ -Feldes setzt sich die gesamte Stromdichte additiv aus der Stromdichte der Ladungsträger 1 und 2 zusammen, es gilt daher:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \underline{\underline{\sigma}}_1 \mathbf{E} + \underline{\underline{\sigma}}_2 \mathbf{E} \quad (7.21)$$

Der gesamte Leitfähigkeitsensor setzt sich also additiv aus den Leitfähigkeitsensoren für die beiden Ladungsträgersorten zusammen:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_{01}}{1 + \beta_1^2} + \frac{\sigma_{02}}{1 + \beta_2^2} \text{ und } \sigma_{xy} = \frac{\beta_1 \sigma_{01}}{1 + \beta_1^2} + \frac{\beta_2 \sigma_{02}}{1 + \beta_2^2} \quad (7.22)$$

mit  $\sigma_{0i} = \frac{n_i e_i^2 \tau_i}{m_i}$  (einfache Drude-Leitfähigkeit der Ladungsträger  $i$ ) und  $\beta_i = \frac{e_i B}{m_i c} \tau_i$ .

Für den longitudinalen (diagonalen) Widerstand ergibt sich so

$$\begin{aligned}\rho_{xx} &= \frac{\frac{\sigma_{01}}{1+\beta_1^2} + \frac{\sigma_{02}}{1+\beta_2^2}}{\left(\frac{\sigma_{01}}{1+\beta_1^2} + \frac{\sigma_{02}}{1+\beta_2^2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{01}\beta_1}{1+\beta_1^2} + \frac{\sigma_{02}\beta_2}{1+\beta_2^2}\right)^2} \\ &= \frac{\sigma_{01}(1+\beta_2^2) + \sigma_{02}(1+\beta_1^2)}{\sigma_{01}^2(1+\beta_2^2) + \sigma_{02}^2(1+\beta_1^2) + 2\sigma_{01}\sigma_{02}(1+\beta_1\beta_2)}\end{aligned}\quad (7.23)$$

Ohne Magnetfeld gilt dagegen einfach

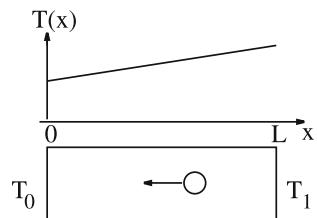
$$\rho_{xx0} = \frac{1}{\sigma_{01} + \sigma_{02}} \quad (7.24)$$

Somit folgt für die relative Widerstandsänderung bei Anwesenheit eines Magnetfeldes:

$$\Delta\rho = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx0}} - 1 = \frac{\sigma_{01}\sigma_{02}(\beta_1 - \beta_2)^2}{(\sigma_{01} + \sigma_{02})^2 + (\beta_2\sigma_{01} + \beta_1\sigma_{02})^2} \quad (7.25)$$

Der Magnetowiderstand  $\Delta\rho$  verschwindet also nur für  $\beta_1 = \beta_2$ , d. h. wenn es sich nicht um zwei unterschiedliche Ladungsträgersorten handelt. Außerdem ist typisch, daß  $\Delta\rho$  proportional  $B^2$  für kleine Magnetfelder  $B$  anwächst. Die Sättigung für große Magnetfelder, die die oben skizzierte einfache phänomenologische Theorie voraussagt, wird tatsächlich auch in manchen Systemen beobachtet, allerdings nur in solchen mit einer geschlossenen Fermifläche (wie es ja für die hier nur betrachteten quasifreien Teilchen der Fall sein muß). Insbesondere existiert ein endlicher Magnetowiderstand im Fall  $\beta_1 = -\beta_2$ . Dies liegt vor, wenn es gleich viele Löcher wie Teilchen mit gleicher effektiver Masse gibt und diese die gleiche Art von Streuprozessen erfahren. Dies ist u. a. bei Metallen bei genau halber Füllung des Leitungsbandes der Fall. In diesem Fall verschwindet das Nichtdiagonalelement des Leitfähigkeitstensors, also die Hall-Leitfähigkeit  $\sigma_{xy}$ , wie man unmittelbar aus (7.22) sieht, weil  $\beta_1 = +\frac{eB\tau}{mc}$ ,  $\beta_2 = -\frac{eB\tau}{mc}$ ,  $\sigma_{01} = \sigma_{02} = \frac{ne^2\tau}{m}$  gilt.

Die oben skizzierte Behandlung ist leicht auf den Fall von noch mehr verschiedenen Arten von Ladungsträgern zu verallgemeinern. Dabei muß es sich nicht notwendig um Ladungsträger aus verschiedenen Bändern oder Teilchen und Löcher (bei Halbleitern) handeln, es können auch Metalle mit nur einem Band sein aber Fermiflächen, die eine kompliziertere als die Kugel-Form haben mit verschiedenen



**Abb. 7.2** Temperaturgradient an einer quaderförmigen Probe

effektiven Massen oder verschiedenen Werten für die Streuzeit  $\tau$  in verschiedenen Bereichen der Fermifläche.

### 7.1.4 Phänomenologische Theorie der Wärmeleitfähigkeit

Neben einem äußeren elektrischen Feld gibt insbesondere die Anwesenheit eines Temperaturgradienten Anlaß zu Transportprozessen in Festkörpern. Infolge einer solchen Temperaturdifferenz kommt es zu einem Wärmestrom vom wärmeren zum kälteren Teil der Probe. In Festkörpern tragen sowohl die Elektronen als auch die Phononen zum Wärmestrom bei. Hier wird nur der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit behandelt, dabei werden die Elektronen in diesem phänomenologischen Abschnitt wieder als klassische freie Teilchen behandelt.

Wir stellen uns konkret eine (evtl. quaderförmige) Probe der Länge  $L$  in x-Richtung vor, deren eines Ende bei  $x = 0$  auf der Temperatur  $T_0$  und deren anderes Ende bei  $x = L$  auf der Temperatur  $T_1 > T_0$  gehalten wird. Längs der Probe herrsche somit in x-Richtung der konstante Temperaturgradient

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_1 - T_0}{L}$$

Zu berechnen ist die Wärme- oder Energiestromdichte  $q(x)$ ; Energie (Wärme) fließt hier vom wärmeren zum kälteren Teil, also in negative x-Richtung. Ein Teilchen, das am Orte  $x$  mit der Geschwindigkeitskomponente  $|v_x|$  in x-Richtung ankommt, hat seinen letzten Stoß bei  $x \pm v_x \tau$  erfahren, wenn  $\tau$  die Stoßzeit ist. Das bei  $x$  ankommende Teilchen hat daher die Energie  $\varepsilon(T(x \pm v_x \tau))$ , wenn  $\varepsilon(T)$  die innere Energie pro Teilchen bei Temperatur  $T$  ist. Temperatur ist gemäß der Grundvorlesung Statistische Physik zunächst nur für Systeme im Gleichgewicht definiert, eine ortsabhängige Temperatur  $T(x)$  setzt also ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht voraus, also einen Bereich um  $x$  mit konstanter Temperatur, in dem bereits hinreichend viele Teilchen für die Anwendung von Gleichgewichtsthermodynamik vorhanden sind.

Die Wärmestromdichte ist allgemein definiert als Produkt aus Teilchendichte, Geschwindigkeit und von den Teilchen transportierter Energie. Am Orte  $x$  und mit Geschwindigkeitsbetrag  $|v_x|$  tragen dazu nach links fliegende Teilchen mit Energie  $\varepsilon(T(x + v_x \tau))$  und nach rechts fliegende Teilchen mit Energie  $\varepsilon(T(x - v_x \tau))$  bei. Die resultierende Wärmestromdichte ist daher gegeben durch:

$$q_x = -\frac{n}{2} v_x (\varepsilon(T(x + v_x \tau)) - \varepsilon(T(x - v_x \tau))) \quad (7.26)$$

Der Faktor  $\frac{1}{2}$  röhrt daher, daß im Mittel nur die Hälfte aller Teilchen sich nach links bzw. rechts bewegt. Entwickeln für kleine  $\tau$  führt zu

$$q_x = -\frac{n}{2} v_x \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} 2v_x \tau = nv_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \left( -\frac{dT}{dx} \right) \quad (7.27)$$

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  wird definiert durch:

$$\mathbf{q} = -\kappa \operatorname{grad} T \quad (7.28)$$

Somit ergibt sich:

$$\kappa = n v_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} = c_V v_x^2 \tau \quad (7.29)$$

mit  $c_V = n \frac{d\varepsilon}{dT}$  der spezifischen Wärme pro Volumen. Hierbei wurde zunächst von einer konstanten Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung ausgegangen. Tatsächlich unterliegen die Geschwindigkeiten (auch bei klassischen Teilchen) einer Verteilung (bei klassischen Teilchen der Maxwell-Verteilung). Daher ist  $v_x^2$  zu ersetzen durch  $\frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$ , wobei  $\mathbf{v}$  die gesamte Geschwindigkeit und  $\langle \dots \rangle$  den thermodynamischen Mittelwert bezeichnet. Es ergibt sich:

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle c_V \tau = \frac{k_B T c_V}{m} \tau \quad (7.30)$$

wobei der Gleichverteilungssatz  $\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  für klassische Teilchen benutzt wurde.

Dividiert man die Wärmeleitfähigkeit durch die elektrische Drude-Leitfähigkeit, kürzt sich die Streuzeit (Lebensdauer) und die Masse der Teilchen offenbar heraus und man erhält, da im klassischen Bereich die spezifische Wärme konstant ist

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{c_V k_B}{n e^2} = \text{const.} \quad (7.31)$$

Dies ist das experimentell für viele Systeme gut erfüllte

### Wiedemann-Franzsche Gesetz<sup>5</sup>

## 7.2 Relationen zwischen den Transportkoeffizienten

Wir beschränken uns hier insgesamt auf die beiden im vorigen Kapitel bereits eingeführten Ursachen für ein Nicht-Gleichgewicht im Festkörper, die Anlaß zu Transportphänomenen geben können, nämlich elektromagnetische Felder und Temperaturgradienten. Als Konsequenz der Nichtgleichgewichtssituation erwartet man einen elektrischen Strom und einen Wärmestrom. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen diesen Strömen und ihren Ursachen an, so kann man ansetzen

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L_{11} \mathbf{E} + L_{12} \left( -\frac{1}{T} \nabla T \right) \\ \mathbf{q} &= L_{21} \mathbf{E} + L_{22} \left( -\frac{1}{T} \nabla T \right) \end{aligned} \quad (7.32)$$

---

<sup>5</sup> benannt nach G.H. Wiedemann (\*1826 in Berlin, †1899 in Leipzig, Professor in Basel, Braunschweig, Karlsruhe und Leipzig, Arbeiten zu Elektrizität und Magnetismus) und R. Franz (\*1827, †1902, Gymnasiallehrer)

Hierdurch werden die verallgemeinerten Transportkoeffizienten  $L_{ij}$  definiert. Im allgemeinen hat man hierfür Tensoren zu erwarten, insbesondere bei anisotropen Systemen, aber (gemäß dem vorigen Abschnitt) auch schon bei zusätzlicher Anwesenheit eines Magnetfeldes. Als weitere Vereinfachung werden hier aber im Weiteren nur skalare Transportkoeffizienten betrachtet.

Liegt nur ein elektrisches Feld vor und kein Temperaturgradient, wird ein elektrischer Strom fließen. Man hat dann

$$\mathbf{j} = L_{11} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E} \quad (7.33)$$

also ist der Transportkoeffizient  $L_{11}$  mit der üblichen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  zu identifizieren:

$$\sigma = L_{11} \quad (7.34)$$

Wenn an einer metallischen Probe ein Temperaturgradient anliegt und man andererseits experimentell dafür sorgt, daß kein elektrischer Strom (mehr) fließt, dann muß sich zwischen den Enden der Probe ein elektrisches Feld aufgebaut haben (das den weiteren Fluß von elektrischem Strom verhindert) und als Spannung zwischen den Enden gemessen werden kann. Zwischen diesem elektrischen Feld und dem es verursachenden Temperaturgradienten besteht im einfachsten Fall wieder ein linearer Zusammenhang:

$$\mathbf{E} = Q \nabla T \quad (7.35)$$

was die Thermokraft  $Q$  definiert.

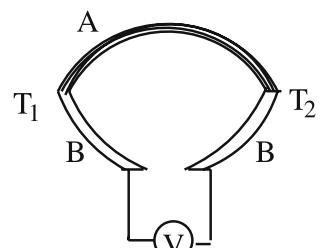
Aus der Bedingung  $\mathbf{j} = 0$  in Gleichung (7.32) folgt

$$\mathbf{E} = \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T} \nabla T \quad (7.36)$$

so daß sich als Beziehung zwischen der Thermokraft und den verallgemeinerten Transportkoeffizienten ergibt:

$$Q = \frac{1}{T} \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (7.37)$$

Eine wichtige Anwendung findet die Thermokraft in Thermoelementen; lötet man zwei Metalle A und B mit unterschiedlichen Thermokräften  $Q_A, Q_B$  an zwei Stellen 1 und 2, die auf verschiedenen Temperaturen  $T_1, T_2$  gehalten werden, zu einem ge-



**Abb. 7.3** Schematische Darstellung eines Thermoelementes

schlossenen Kreis zusammen und schneidet diesen z. B. im Bereich von B auf, so kann zwischen den offenen Enden eine Spannung abgegriffen werden, für die gilt:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^1 Q_B \nabla T ds + \int_1^2 Q_A \nabla T ds + \int_2^0 Q_B \nabla T ds \\ &= (T_1 - T_0)Q_B + (T_2 - T_1)Q_A + (T_0 - T_2)Q_B = (Q_A - Q_B)(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad (7.38)$$

Die Spannung ist also direkt proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen, das Thermoelement kann daher als Thermometer benutzt werden oder (bei bekannter Temperaturdifferenz) zur Messung der Thermokraft.

Mißt man in diesem Fall (verschwindenden elektrischen Stroms, aber einer infolge des Temperaturgradienten aufgebauten Spannungsdifferenz zwischen den Enden der Probe) den Wärmestrom, so folgt

$$\mathbf{q} = L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T} \nabla T + L_{22} \left( -\frac{1}{T} \nabla T \right) = -\kappa \nabla T \quad (7.39)$$

Daraus erhält man für die reine Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  (bei Abwesenheit eines elektrischen Stroms)

$$\kappa = \frac{1}{T} \left( L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}} \right) \quad (7.40)$$

Im allgemeinen gilt also  $\kappa \neq L_{22}/T$ , da nicht das Feld  $\mathbf{E} = 0$  ist sondern der elektrische Strom  $\mathbf{j} = 0$  ist bei einer Messung des Wärmestroms.

Schließlich gibt es auch einen Wärmestrom ohne Temperaturgradienten, wenn ein elektrischer Strom fließt. Dies nennt man auch Peltier-Effekt und dafür gilt offenbar (bei  $\nabla T = 0$ ):

$$\mathbf{q} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \mathbf{j} = \Pi \mathbf{j} \quad (7.41)$$

wodurch der Peltier-Koeffizient definiert wird, für den gilt:

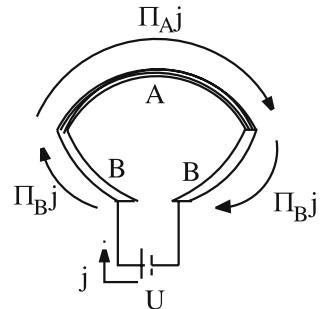
$$\Pi = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (7.42)$$

Den Peltier-Effekt kann man zum Wärmetransport und damit zur Kühlung bzw. Erwärmung benutzen; im Prinzip muß dazu durch ein Thermoelement ein konstanter Strom geschickt werden, dann fließt durch den Bereich des Metalls A ein Wärmestrom  $q_A = \Pi_A j$  und durch den Bereich B  $q_B = \Pi_B j$ . Wenn nun  $\Pi_A > \Pi_B$  gilt, fließt weniger Wärme zur 1. Lötstelle hin als wieder von ihr ab und umgekehrt bei der 2. Lötstelle, insgesamt wird die erste Lötstelle daher abgekühlt und die zweite Lötstelle erwärmt.

Ein anderer Transporteffekt ist der sogenannte Thomson-Effekt. Durch Wärmestrom etc. kommt es zu einer Änderung der lokalen inneren Energie; für diese gilt ein Erhaltungssatz bzw. differentiell eine Art Kontinuitätsgleichung der Art:

$$n \frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} = \mathbf{E} \mathbf{j} \quad (7.43)$$

**Abb. 7.4** Schematischer Versuch zum Peltier-Effekt



Diese Kontinuitätsgleichung besagt anschaulich physikalisch, daß die Änderung der inneren Energie in einem Volumen gleich dem Negativen des durch die Oberfläche abgeflossenen gesamten Wärmestroms ist plus der Jouleschen Erwärmung durch den simultan fließenden elektrischen Strom. Aus dieser Kontinuitätsgleichung ergibt sich unter Benutzung obiger Ansätze für  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{j}$ :

$$\begin{aligned} n \frac{\partial u}{\partial t} &= -\operatorname{div} \mathbf{q} + \frac{1}{L_{11}} \mathbf{j}^2 + \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{1}{T} \mathbf{j} \nabla T \\ &= -\operatorname{div} \left( \frac{L_{21}}{L_{11}} \mathbf{j} \right) + \operatorname{div} \left( \left( L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right) \left( -\frac{1}{T} \nabla T \right) \right) + \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} + Q \mathbf{j} \nabla T = \\ &= -\operatorname{div} (\Pi \mathbf{j}) + \operatorname{div} (\kappa \nabla T) + \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} + Q \mathbf{j} \nabla T \end{aligned} \quad (7.44)$$

Die Transportkoeffizienten sind i. a. selbst temperaturabhängig und ihre Ortsabhängigkeit innerhalb einer Substanz ist auf den eventuell vorhandenen Temperaturgradienten in der Probe zurückzuführen. Unter Benutzung von

$$\operatorname{div} (\Pi \mathbf{j}) = \frac{d\Pi}{dT} \mathbf{j} \nabla T + \Pi \operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{d\Pi}{dT} \mathbf{j} \nabla T$$

wegen  $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$  bei stationären Strömen (wegen der elektrischen Kontinuitätsgleichung) folgt:

$$n \frac{\partial u}{\partial t} = \left( \frac{d\Pi}{dT} - Q \right) \mathbf{j} \nabla T + \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} + \operatorname{div} (\kappa \nabla T) \quad (7.45)$$

Offenbar existieren also drei Beiträge zur Änderung der Wärmeenergie einer Probe, und diese Beiträge nennt man die

Thomson-Wärme:  $- \left( \frac{d\Pi}{dT} - Q \right)$

Joulesche Wärme:  $+ \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma}$

durch Wärmeleitung abgeführte Wärme:  $+ \operatorname{div} (\kappa \nabla T)$

Als Thomson-Koeffizient definiert man auch

$$\mu = \frac{d\Pi}{dT} - Q = T \frac{dQ}{dT} \quad (7.46)$$

Hierbei wurde im letzten Schritt eine sogenannte Onsager-Relation (d.h. Symmetrierelation zwischen den verallgemeinerten Transportkoeffizienten) benutzt, nämlich

$$L_{12} = L_{21} \text{ und somit } \Pi = TQ \quad (7.47)$$

als Zusammenhang zwischen Thermokraft und Peltier-Koeffizient. Diese spezielle Onsager-Relation wird im nächsten Abschnitt näher begründet.

Die oben diskutierten Transporteffekte, die elektrische Ströme bzw. Felder und Temperaturgradienten bzw. Wärmeströme in Beziehung bringen, sind Beispiele für sogenannte thermoelektrische Effekte. Entsprechend zählt man die im vorigen Abschnitt schon phänomenologisch besprochenen Effekte wie Hall-Effekt oder Magnetowiderstand, die durch ein elektrisches Feld bei zusätzlicher Anwesenheit eines Magnetfeldes auftreten, zu den galvanomagnetischen Effekten. Daneben gibt es insbesondere noch thermomagnetische Effekte, die auftreten, wenn ein Temperaturgradient und zusätzlich ein (in der Regel dazu senkrecht) Magnetfeld anliegen. Als solche seien hier nur kurz erwähnt

- der Nernst-Effekt, d.h. das Auftreten einer elektrischen Spannung in y-Richtung bei einem Temperaturgradienten in x- und Magnetfeld in z-Richtung (eine Art Hall-Spannung verursacht durch einen Temperaturgradienten),
- der Ettingshausen-Effekt, d.h. das Auftreten eines Temperaturgradienten in y-Richtung bei Stromfluß in x- und B-Feld in z-Richtung,
- der Righi-Leduc-Effekt, d.h. das Auftreten eines Temperaturgradienten in y-Richtung bei vorliegendem Temperaturgradienten in x- und B-Feld in z-Richtung.

## 7.3 Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit-Näherung

Die Drude-Theorie der Leitfähigkeit geht implizit davon aus, daß alle am Transport beteiligten Ladungsträger die gleiche Geschwindigkeit bekommen und daß es sich um klassische Teilchen handelt, die ohne beschleunigendes Feld in Ruhe wären. Auch bei der phänomenologischen Behandlung der Wärmeleitung wurde von klassischen Teilchen, die einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung unterliegen, ausgegangen. Selbst wenn die Elektronen in einem Metall als freie Elektronen behandelt werden können, ist aber ihre Quantennatur nicht zu vernachlässigen. Zumindest muß korrekter berücksichtigt werden, daß es sich um Fermionen handelt. Die relevante Gleichgewichtsverteilung ist die Fermi-Verteilung, und auch bei  $T = 0$  sind nicht alle Teilchen in Ruhe, sondern es sind die Zustände mit endlicher Energie und endlichem Impuls bis hin zur Fermienergie besetzt. Daß kein Strom fließt im

Gleichgewicht, liegt nicht daran, daß alle Teilchen in Ruhe sind, sondern daß genauso viele Teilchen Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  haben wie entgegengesetzten Impuls  $-\hbar\mathbf{k}$ . Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes oder eines Temperaturgradienten kommt es zu einer Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung. Wenn ein Strom fließt, müssen die Elektronen einer anderen Verteilung  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$  als der Gleichgewichts- bzw. Fermiverteilung  $f_0(\mathbf{k})$  unterliegen. Die Stromdichte ist dann gegeben durch:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \quad (7.48)$$

Für die Wärmestromdichte bzw. Energiestromdichte gilt analog

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \quad (7.49)$$

Hierbei röhren die Faktoren 2 wie immer vom Spin der Elektronen, summiert wird über alle Zustände, die Verteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß diese Zustände besetzt sind, ein Elektron in dem Zustand hat die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  und trägt damit zum Strom bei und transportiert wird entweder Ladung  $e$  oder Energie  $\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu$  (relativ zur Fermienergie). Für wirklich freie Teilchen gilt  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \hbar\mathbf{k}/m$ , in der obigen Form kann man aber auch allgemeinere als die quadratische Dispersion benutzen mit  $\hbar\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}}$ .

Die oben eingeführte Nichtgleichgewichts-Verteilung  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$  soll die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür angeben, zur Zeit  $t$  ein Teilchen mit Impuls bei  $\mathbf{k}$  an einem Ort bei  $\mathbf{r}$  zu finden. Diese Formulierung bringt schon zum Ausdruck, daß es sich um eine Dichte auf dem klassischen Phasenraum handelt. Quantentheoretisch macht solch eine Verteilung streng genommen keinen Sinn, da man ja bekanntlich Impuls und Ort eines Teilchens nicht simultan messen kann. Andererseits ist aber der Quantencharakter der Elektronen nicht vernachlässigbar, und die gesuchte Verteilung soll ja auch im Gleichgewicht in die nur quantenmechanisch zu verstehende Fermi-Verteilung übergehen. Diese Inkonsistenz und das Mischen von quantenmechanischer und klassischer Betrachtungsweise ist genau die Schwäche der hier und in den folgenden Kapiteln durchgeföhrten Behandlung mit der Boltzmann-Gleichung. Andererseits ist diese Behandlung recht erfolgreich, man muß sich aber dieser prinzipiellen Schwäche der Methode bewußt sein. Einigermaßen rechtfertigen kann man diese Behandlung, wenn die Ortsabhängigkeit auf einer Skala variiert, die groß ist gegen atomare Dimensionen. Wie schon bei der Thomas-Fermi-Näherung und bei der Einföhrung von ortsabhängigen Temperaturen diskutiert, muß man sich eine Einteilung in Untersysteme vorstellen, die noch groß genug sind, daß in jedem Untersystem für sich die Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik anwendbar sind und Größen wie Temperatur zu definieren sind, wobei aber von Untersystem zu Untersystem die Temperatur und die Verteilungsfunktion variieren kann.

Akzeptiert man das Konzept der orts- und impulsabhängigen Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ , so besteht die nächste Aufgabe darin, diese zu bestimmen bzw. eine Differentialgleichung aufzustellen, aus deren Lösung sie im Prinzip zu bestimmen ist. Zeitliche Veränderungen der Verteilungsfunktion geschehen durch Streuungen oder Übergänge von Zuständen  $\mathbf{k}$  in Zustände  $\mathbf{k}'$ . Daher kann man ansetzen

$$\begin{aligned}\frac{df(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{dt} &= \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} [-w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) (1 - f(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t)) + w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t) (1 - f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t))]\end{aligned}\quad (7.50)$$

Die rechte Seite hat die folgende einfache Interpretation: Die Besetzung der Zustände  $\mathbf{k}$  bei  $\mathbf{r}$  nimmt durch Übergänge von  $\mathbf{k}$  in andere Zustände  $\mathbf{k}'$  pro Zeiteinheit ab und durch Übergänge von allen anderen Zuständen  $\mathbf{k}'$  nach  $\mathbf{k}$  zu. Dabei bezeichnet  $w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$  die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit und die Faktoren  $f(\mathbf{k})(1 - f(\mathbf{k}'))$  und umgekehrt die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß  $\mathbf{k}$  besetzt und  $\mathbf{k}'$  unbesetzt sind bzw. anders herum. Damit hat man eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion,

### die Boltzmann-Gleichung<sup>6</sup>

Das Aufstellen und Lösen der Boltzmann-Gleichung ist ein Standard-Verfahren zur Behandlung von Transportprozessen, d. h. von typischen Nichtgleichgewichtsphänomenen. Im Rahmen der klassischen statistischen Physik, wenn die Gleichgewichtsverteilung etwa eine Maxwell-Verteilung ist, sind Behandlungen mit der Boltzmann-Gleichung auch das gegebene Verfahren, da keine Probleme bzgl. der Existenz einer orts- und impulsabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilung existieren. Die Boltzmann-Gleichung spielt daher nicht nur in der Festkörperphysik eine große Rolle sondern auch z. B. zur Behandlung von Transportprozessen und Strömungen in Flüssigkeiten und Gasen oder in der Plasmaphysik. Da es sich um eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung handelt, sind Lösungen der Boltzmann-Gleichung im allgemeinen sehr kompliziert und hierfür sind eigenständige Methoden entwickelt worden, etwa numerische Verfahren oder auch spezielle Variationsverfahren. Darauf wird hier nicht näher eingegangen, sondern es werden nur einige spezielle Lösungen der linearisierten Boltzmann-Gleichung im Rahmen vereinfachender Annahmen vorgestellt; dabei kann eine Lösung mittels geeigneter Ansätze gefunden werden.

Die partiellen Ableitungen nach Ort und Impuls berechnen sich in der Festkörperphysik wie folgt: Die Ortsabhängigkeit in der Verteilungsfunktion röhrt in der Regel her von Temperatur und (elektro-)chemischem Potential. Es gilt daher:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} &= -\frac{e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}+1)^2} \frac{d}{d\mathbf{r}} \left( \frac{1}{k_B T(\mathbf{r})} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})) \right) \\ &= -\frac{e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{k})-\mu)}+1)^2} \left[ -\frac{1}{k_B T^2} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \frac{dT}{d\mathbf{r}} - \frac{1}{k_B T} \frac{d\mu}{d\mathbf{r}} \right] \\ &= \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \left[ (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \frac{1}{T} \frac{dT}{d\mathbf{r}} + \frac{d\mu}{d\mathbf{r}} \right]\end{aligned}$$

---

<sup>6</sup> L. Boltzmann, \*1844 in Wien, †1906 in Duine (bei Triest), entwickelte die statistische Mechanik, Professor für Mathematik und Physik in Wien, Graz, München und Leipzig, seine kinetische Deutung der Wärme wurde lange Zeit nicht anerkannt und bekämpft, was mit Grund für seinen Selbstmord war; kurz danach gelang der kinetischen Wärmetheorie der Durchbruch im Zusammenhang mit der Erklärung der Brownschen Molekularbewegung

Da bei der Ableitung nach Impuls bzw. Wellenzahl als Faktor die Kraft  $\dot{\mathbf{k}}$  steht, welche normalerweise von den äußeren Feldern bewirkt wird, die auch erst eine Abweichung von der Gleichgewichts- (Fermi-)Verteilung bewirken, genügt es im Rahmen der linearisierten Boltzmann-Gleichung den  $\mathbf{k}$ -Gradienten der Fermi-Funktion zu berechnen. Dafür gilt:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1)^2} \beta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{df_0}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\mathbf{k}} = \frac{df_0}{d\varepsilon} \hbar \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (7.51)$$

Wenn die Störungen des Gleichgewichts selbst zeitunabhängig sind, wie es bei statischen elektromagnetischen Feldern und Temperaturgradienten der Fall ist, ist auch die gestörte Verteilungsfunktion nicht explizit zeitabhängig. Außerdem verschwindet für die Gleichgewichtsverteilung  $f_0(\mathbf{k})$  der Streuterm auf der rechten Seite der Boltzmann-Gleichung, weil Gleichgewicht genau dann erreicht ist, wenn genauso viele Teilchen aus einem Zustand  $\mathbf{k}$  herausgestreut werden wie wieder hereingestreut werden aus anderen Zuständen. In diesem Fall vereinfacht sich die Boltzmann-Gleichung (wegen  $\hbar \dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}$ ) zu

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \left[ (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \frac{1}{T} \frac{dT}{d\mathbf{r}} + \frac{d\mu}{d\mathbf{r}} - e\mathbf{E} \right] \mathbf{v} \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} [w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} (f_1(\mathbf{k}') - f_0(\mathbf{k}) f_1(\mathbf{k}') - f_0(\mathbf{k}') f_1(\mathbf{k})) \\ & \quad - w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} (f_1(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k}') f_1(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k}) f_1(\mathbf{k}'))] \end{aligned} \quad (7.52)$$

Hierbei wurde die allgemeine Verteilung als

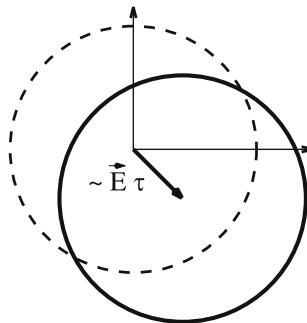
$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \quad (7.53)$$

angesetzt, wobei  $f_1(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung bezeichnet. In  $f_1$ , das von den äußeren Kräften bewirkt wird, wurde bereits linearisiert, indem z. B. Terme  $\frac{df_1}{d\mathbf{k}} e\mathbf{E}$ , die offenbar quadratisch in der Störung sind, auf der linken Seite vernachlässigt wurden. Außerdem wurde vorausgesetzt, daß im Gleichgewicht genauso viele Elektronen aus einem Zustand herausgestreut werden wie wieder hineingestreut werden, so daß für die Gleichgewichtsverteilung gilt:

$$\sum_{\mathbf{k}'} (w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k})) - w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k}'))) = 0 \quad (7.54)$$

Die explizite Lösung erfordert nun die Berücksichtigung eines mikroskopischen Streumechanismus und die Benutzung quantenmechanischer Näherungen für die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$  pro Zeiteinheit. Dies soll im nächsten Kapitel auch explizit für zwei wichtige Beispiele (Streuung an Störstellen und an Phononen) durchgeführt werden. In diesem Abschnitt betrachten wir noch einen einfachen heuristischen Ansatz für die rechte Seite; da sie ja nur dann nicht verschwindet, wenn eine Abweichung vom Gleichgewicht vorliegt, setzen wir die rechte Seite als proportional zu  $f_1(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  an und betrachten somit die Gleichung

**Abb. 7.5** Verschobene Fermi-kugel bei konstantem elektrischem Feld



$$\left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \left[ (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \frac{1}{T} \frac{dT}{d\mathbf{r}} + \frac{d\mu}{d\mathbf{r}} - e\mathbf{E} \right] \mathbf{v} = -\frac{f_1(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (7.55)$$

Dies bezeichnet man auch als Relaxationszeit-Näherung. Die Relaxationszeit  $\tau(\mathbf{k})$  ist eine charakteristische Zeit, in der eine Nichtgleichgewichts-Besetzung des Zustandes  $\mathbf{k}$  besteht. Ohne treibende Kräfte würde die Nichtgleichgewichtsbesetzung in dieser charakteristischen Zeit zerfallen, durch die äußere Ursache in Form eines Temperaturgradienten oder eines äußeren Feldes stellt sich ein neuer stationärer Zustand ein, der die Nichtgleichgewichts-Besetzung aufrecht erhält.

Wenn nur ein elektrisches Feld als Störung des Gleichgewichts vorliegt, ergibt sich in Relaxationszeit-Näherung

$$f_1(\mathbf{k}) = \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) e\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}\mathbf{E} \quad (7.56)$$

Die gesamte Verteilung ist dann offenbar gegeben durch

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) - \frac{df_0}{d\varepsilon} e\tau \mathbf{v}\mathbf{E} \approx f_0 \left( \mathbf{k} - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \tau \right) \quad (7.57)$$

wobei die letzte Näherung mit der ohnehin gemachten Linearisierung in der Störung konsistent ist. Die Nichtgleichgewichts-Verteilung kann also als verschobene Fermi-Verteilung aufgefaßt werden. Während die Gleichgewichts-Fermiverteilung symmetrisch um den Ursprung im  $k$ -Raum ist, bewirkt das Feld eine Verschiebung der Verteilung um den Vektor  $\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \tau$ . Es liegt also ein verschobener Fermi-Körper vor bzw. (bei quasifreien Teilchen) eine verschobene Fermi-Kugel. Der über alle besetzten Zustände gemittelte resultierende Impuls der Elektronen verschwindet nicht mehr, sondern bewirkt gerade eine nicht verschwindende Stromdichte. Für diese gilt:

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v} f_1(\mathbf{k}) = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v} e\tau(\mathbf{v}\mathbf{E}) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \quad (7.58)$$

Daraus liest man unmittelbar für den Leitfähigkeitstensor ab:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_{\alpha} v_{\beta} \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \quad (7.59)$$

Die Störung des Gleichgewichts durch ein anliegendes elektrisches Feld bewirkt auch einen Wärmestrom, für den gilt

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) f_1(\mathbf{k}) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v} \tau (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) e(\mathbf{E}\mathbf{v}) \quad (7.60)$$

Der verallgemeinerte Transportkoeffizient  $L_{21}$  ist danach gegeben durch den Tensor

$$(L_{21})_{\alpha\beta} = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_{\alpha} v_{\beta} \tau (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \quad (7.61)$$

Liegt dagegen nur ein Temperaturgradient vor, gilt für die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung in Relaxationszeitnäherung

$$f_1(\mathbf{k}) = \tau \frac{df_0}{d\varepsilon} (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \mathbf{v} \frac{1}{T} \frac{dT}{d\mathbf{r}} \quad (7.62)$$

Diese bewirkt eine elektrische Stromdichte

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \mathbf{v} \left( \mathbf{v} \left( -\frac{dT}{T d\mathbf{r}} \right) \right) \quad (7.63)$$

Für den verallgemeinerten Transportkoeffizienten  $L_{12}$  erhält man daher

$$(L_{12})_{\alpha\beta} = \frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) v_{\alpha} v_{\beta} \quad (7.64)$$

womit auch die im vorigen Abschnitt erwähnte Onsager-Relation  $L_{12} = L_{21}$  bewiesen ist.

Die Wärmestromdichte ist jetzt:

$$\mathbf{q} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon - \mu) \mathbf{v} \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \left( \mathbf{v} \left( -\frac{dT}{T d\mathbf{r}} \right) \right) \quad (7.65)$$

Der Transportkoeffizient  $L_{22}$  ist daher gegeben durch:

$$(L_{22})_{\alpha\beta} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon - \mu)^2 v_{\alpha} v_{\beta} \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \quad (7.66)$$

Für isotrope Systeme werden die Transport-Tensoren diagonal und die Diagonalelemente sind gleich. Dann hat man nur noch jeweils einen skalaren Transportkoeffizienten vorliegen und der Stromfluß ist in Richtung der Störung (Feld oder Temperaturgradient). Dann gilt z. B.

$$\sigma = L_{11} = \frac{1}{3} \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \tau \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) = \frac{e^2 N}{3 V} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) v_{\varepsilon}^2 \tau(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \quad (7.67)$$

wobei  $\rho(E)$  die elektronische Zustandsdichte (vgl.(4.135)) bezeichnet. Für sehr tiefe Temperaturen geht die negative Ableitung der Fermifunktion bekanntlich in die Deltafunktion an der Fermienergie über; man erhält daher für Temperatur  $T \rightarrow 0$ :

$$\sigma = \frac{e^2 N}{3 V} [v_\epsilon^2 \rho(\epsilon) \tau(\epsilon)]_{\epsilon=E_F} \quad (7.68)$$

Ist speziell das Modell quasifreier Elektronen anwendbar, gilt  $v_\epsilon^2 = \frac{2}{m} \epsilon$  und  $\rho(\epsilon) \sim \frac{V}{N} \sqrt{\epsilon}$ . Dann gilt (vgl. auch (4.181)):

$$Z_e = \int_0^{E_F} \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} E_F \rho(E_F) = \frac{1}{3} m v_{E_F}^2 \rho(E_F) \quad (7.69)$$

wobei  $Z_e$  die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle ist. Da  $Z_e N = N_e$  die Gesamtzahl der Elektronen ist, gilt für die Elektronendichte  $n = Z_e \frac{N}{V}$ . Offenbar ergibt sich:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau(E_F)}{m} \quad (7.70)$$

was offenbar dem Drude-Ergebnis entspricht, nur daß hier die Streuzeit eventuell abhängig ist von der Lage der Fermienergie. Das Drude-Resultat ergibt sich also auch aus der hier durchgeführten verbesserten Behandlung, bei der die Elektronen nicht als klassische Teilchen behandelt wurden sondern die Fermistatistik korrekt berücksichtigt wurde. Nach (7.68) ist also einerseits die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen allein durch die Elektronen an der Fermikante bestimmt, zum anderen tragen nach (7.70) alle Elektronen dazu bei. Dies ist physikalisch leicht mit dem Bild der verschobenen Fermi-Kugel zu verstehen. Man kann sich einerseits vorstellen, daß sich der Impuls aller Elektronen um  $eE\tau$  verändert hat, man kann sich aber äquivalent dazu auch vorstellen, daß nur die Elektronen an der Fermikante umgeschichtet worden sind und die Elektronenzustände weit unterhalb der Fermikante unmodifiziert geblieben sind im Vergleich zur Gleichgewichtsverteilung.

Für die anderen Transportkoeffizienten folgt im isotropen Fall analog zu (7.68):

$$L_{12} = L_{21} = \frac{e N}{3 V} \int d\epsilon \rho(\epsilon) v_\epsilon^2 \tau(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) \quad (7.71)$$

$$L_{22} = \frac{1 N}{3 V} \int d\epsilon \rho(\epsilon) v_\epsilon^2 \tau(\epsilon) (\epsilon - \mu)^2 \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) \quad (7.72)$$

$L_{12}$  und  $L_{22}$  verschwinden für  $T = 0$ , wegen der Faktoren  $(\epsilon - \mu)$  im Integranden und  $-\left(\frac{df_0}{d\epsilon}\right) = \delta(\epsilon - \mu)$ . Unter Benutzung der Sommerfeld-Entwicklung (vgl. Abschnitt 4.8) gilt für tiefe Temperaturen

$$\int d\epsilon F(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) = F'(\mu) \int d\epsilon (\epsilon - \mu)^2 \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 F'(\mu) \quad (7.73)$$

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) = F(\mu) \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 F(\mu) \quad (7.74)$$

Dies führt zu

$$L_{12} = \frac{\pi^2}{9} e (k_B T)^2 \frac{N}{V} \frac{d}{d\varepsilon} (\rho(\varepsilon) v_\varepsilon^2 \tau(\varepsilon))_{\varepsilon=\mu} \quad (7.75)$$

$$L_{22} = \frac{\pi^2}{9} (k_B T)^2 \frac{N}{V} (\rho(\varepsilon) v_\varepsilon^2 \tau(\varepsilon))_{\varepsilon=\mu} \quad (7.76)$$

Für die Thermokraft erhält man daraus:

$$Q = \frac{L_{12}}{T L_{11}} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e} \frac{d}{d\varepsilon} \ln (\rho(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v_\varepsilon^2)_{\varepsilon=\mu} \quad (7.77)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit findet man entsprechend:

$$\kappa = \frac{1}{T} \left( L_{22} - \frac{L_{12} L_{21}}{L_{11}} \right) = \frac{\pi^2}{9} k_B^2 T \frac{N}{V} \rho(\mu) v_{\varepsilon=\mu}^2 \tau(\mu) - O(T^3) \quad (7.78)$$

Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft sind also linear in der Temperatur  $T$  in niedrigster Ordnung, verschwinden also insbesondere für  $T \rightarrow 0$ . Offenbar gilt also für tiefe  $T$

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = \text{const.} \quad (7.79)$$

Damit ist das Wiedemann-Franzsche-Gesetz auch im Rahmen der Relaxationszeit-Näherung hergeleitet, also insbesondere unter Berücksichtigung der Fermistatistik.

Man kann auch die elektronische Wärme-Leitfähigkeit  $\kappa$  wieder durch die elektronische spezifische Wärme ausdrücken. Gemäß (4.177) gilt nämlich für die elektronische spezifische Wärme pro Volumen:

$$c_V = \frac{\pi^2 N}{3 V} \rho(E_F) k_B^2 T \quad (7.80)$$

Somit folgt

$$\kappa = \frac{1}{3} v_F^2 c_V \tau(E_F) \quad (7.81)$$

Dies entspricht wieder dem phänomenologisch-heuristischen Ergebnis aus Abschnitt 7.1, hier ist jedoch die korrekte quantenmechanische spezifische Wärme  $c_V$  einzusetzen, die ja für Elektronen linear in  $T$  ist für tiefe  $T$ .

## 7.4 Widerstand von Metallen durch Streuung an Störstellen und an Phononen

Auch in der im vorigen Abschnitt besprochenen Behandlung von elektronischem Transport mit der Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeit-Näherung wurde eben

diese Relaxationszeit ähnlich wie beim simplen Drude-Modell als phänomenologischer Parameter behandelt. Im Rahmen einer mikroskopischen, quantenmechanischen Theorie muß es aber möglich sein, diese Relaxationszeit zu erklären und herzuleiten. Diese Relaxationszeit entspricht der Lebensdauer eines Elektrons in dem Eigenzustand  $\mathbf{k}$  des idealen Festkörpers. Wenn die Blochzustände die wahren Eigenzustände der Festkörperelektronen wären, wäre die Lebensdauer und damit auch die Leitfähigkeit unendlich. Tatsächlich sind aber Streuprozesse vorhanden, die in jedem realen Festkörper für ein endliches  $\tau$  sorgen. Die beiden wichtigsten Prozesse, über die die Leitungselektronen aus den Zuständen  $\mathbf{k}$  in andere Zustände  $\mathbf{k}'$  gestreut werden, sind die Streuung an Phononen, die bei endlichen Temperaturen immer vorhanden sind, und die Streuung an Störstellen oder Versetzungen, die in einem realen Kristall niemals zu vermeiden sind und für eine endliche Leitfähigkeit bzw. einen endlichen Restwiderstand auch noch bei Temperatur  $T = 0$  sorgen. In diesem Abschnitt sollen die Relaxationszeiten, die durch Störstellenstreuung und durch Streuung an Phononen verursacht werden, im Rahmen von einfachen mikroskopischen Modellen für diese Streuprozesse berechnet werden.

### 7.4.1 Streuung an Störstellen

Wir beschreiben Störstellen durch das Störpotential

$$V_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_s} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (7.82)$$

Dabei geht man also von  $N_s$  gleichartigen Störstellen an den zufällig verteilten Orten  $\mathbf{R}_i$  aus; wenn  $V$  das Volumen des Festkörpers bezeichnet, ist die Störstellenkonzentration gegeben durch  $c = \frac{N_s}{V}$ . Die Störstellenpositionen  $\mathbf{R}_i$  werden als zufällig über das System verteilt angenommen. Die genauen Positionen sind unbekannt und von Kristall zu Kristall verschieden, makroskopische Meßgrößen wie die Leitfähigkeit sollten aber von der detaillierten mikroskopischen Verteilung der Störstellen unabhängig sein. Jede einzelne Störstelle bewirkt für die Elektronen ein Potential  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ . Durch das Störstellenpotential  $V_s(\mathbf{r})$  ist das Gesamtpotential nicht mehr translationsinvariant und die Bloch-Zustände (bzw. die ebenen Wellen im Modell freier Elektronen) sind keine Eigenzustände mehr,  $\mathbf{k}$  ist keine gute Quantenzahl mehr, sondern es gibt Streuung von Zuständen  $\mathbf{k}$  in andere Zustände  $\mathbf{k}'$ . Wir betrachten im folgenden speziell freie Teilchen (ebene Wellen als ungestörte Eigenzustände). Für die Übergangswahrscheinlichkeit von  $\mathbf{k}$  nach  $\mathbf{k}'$  gilt in Bornscher Näherung (bzw. Fermis goldener Regel):

$$w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | V_s(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (7.83)$$

Hierbei bringt die Delta-Funktion zum Ausdruck, daß eine rein elastische Streuung angenommen worden ist; bei der Streuung an Störstellen soll also kein Energieübertrag stattfinden, die Elektronen werden also nur in andere Richtungen abgelenkt,

wenn sie auf eine Störstelle treffen. Es folgt durch Einsetzen des Störstellenpotentials:

$$w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{V^2} \sum_{i,l=1}^{N_s} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l)} |v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (7.84)$$

wobei

$$v_{\mathbf{q}} = \int d^3 r v(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{qr}} \quad (7.85)$$

die Fourier-Transformierte des Potentials einer einzelnen Störstelle ist. Da die genauen Störstellenpositionen  $\{\mathbf{R}_i\}$  nicht relevant sein sollten, berechnen wir die über die Störstellenpositionen gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit. Für eine beliebige, von den Störstellenpositionen abhängige Größe  $F(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_s})$  ist der Konfigurations-Mittelwert definiert durch

$$\overline{F} = \frac{1}{V} \int d^3 R_1 \dots \frac{1}{V} \int d^3 R_{N_s} F(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_s}) \quad (7.86)$$

wobei die  $\mathbf{R}_i$ -Integrale über das ganze System-Volumen  $V$  zu erstrecken sind. Bei der Konfigurationsmittelung verbleiben von der  $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_l$ -Doppelsumme nur die Terme mit  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_l$  wegen

$$\overline{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i}} = \frac{1}{V} \int d^3 R_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} = 0 \text{ für } \mathbf{R}_i \neq 0$$

Für die konfigurationsgemittelte Übergangsrate ergibt sich

$$\overline{w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N_s}{V^2} |v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (7.87)$$

Wir setzen nun diese gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit in die linearisierte Boltzmann-Gleichung (7.52) ein. Da hier  $w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}$  gilt, ergibt sich, falls nur ein elektrisches Feld als Störung des Gleichgewichts vorliegt:

$$\frac{df_0}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} e \mathbf{E} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} = \frac{c}{\hbar} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^2} |v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) (f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})) \quad (7.88)$$

wobei  $c = N_s/V$  die Störstellenkonzentration ist; hierbei wurde wie üblich die  $\mathbf{k}'$ -Summe durch ein  $\mathbf{k}'$ -Integral ersetzt gemäß

$$\sum_{\mathbf{k}'} \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k' \dots$$

Gleichung (7.88) kann durch den Ansatz

$$f_1(\mathbf{k}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} \eta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (7.89)$$

mit noch unbekanntem  $\eta(\epsilon)$ , welches nur von der Energie, nicht aber von der Impuls-Richtung abhängen soll, gelöst werden. Dieser Ansatz kann wie folgt begründet werden: die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung sollte linear in der das Nichtgleichgewicht verursachenden Störung  $\mathbf{E}$  sein, außerdem soll  $f_1$  von  $\mathbf{k}$

abhängen, aber skalar sein. Mit diesem Ansatz ergibt sich

$$\frac{df_0}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} e \mathbf{E} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} = \frac{c}{\hbar} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^2} |v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{E} \eta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (7.90)$$

Wegen  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}'}$  (elastische Streuung) ist dabei nur über eine Kugelschale im  $\mathbf{k}$ -Raum zu integrieren. Zur Weiterrechnung nehmen wir ein rotationssymmetrisches Streupotential  $v(\mathbf{r}) = v(|\mathbf{r}|)$  an; dann hängt  $v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$  nur von  $k = |\mathbf{k}|$  und dem Streuwinkel  $\vartheta$  zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  ab. Führt man das  $\mathbf{k}'$ -Integral in Kugelkoordinaten aus, wobei die Richtung des festen  $\mathbf{k}$ -Vektors als z-Richtung gewählt wird und  $\mathbf{E}$  beliebige Richtung haben kann, dann verschwinden die  $\varphi$ -Integrale und es verbleibt

$$\begin{aligned} \frac{df_0}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} e \mathbf{E} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} &= \frac{c}{\hbar} \int \frac{dk' k'^2}{2\pi} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \eta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &\times \int d\vartheta \sin \vartheta |v(k', \vartheta)|^2 (k' E_z \cos \vartheta - \mathbf{k} \mathbf{E}) \end{aligned} \quad (7.91)$$

Berücksichtigt man  $k' E_z = k E_z = \mathbf{k} \mathbf{E}$  und benutzt die Definition der elektronischen Zustandsdichte (pro Elementarzelle, vgl. (4.135))

$$\frac{V}{N} \frac{1}{\pi^2} \int dk' k'^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}'}) = \rho(\epsilon)$$

dann ergibt sich

$$\frac{df_0}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} e \mathbf{E} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} = \frac{c N \pi}{\hbar V 2} \eta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \rho(\epsilon_{\mathbf{k}}) \int_0^{+\pi} d\vartheta \sin \vartheta |v(\vartheta)|^2 (\cos \vartheta - 1) \mathbf{k} \mathbf{E} \quad (7.92)$$

Vergleicht man dies mit dem Ansatz aus der Relaxationszeitnäherung

$$\frac{df_0}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} e \mathbf{E} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} = -\frac{f_1(\mathbf{k})}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} = -\frac{\eta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \mathbf{k} \mathbf{E}}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} \quad (7.93)$$

so kürzt sich der Ansatz für den Nichtgleichgewichts-Anteil der Verteilung heraus und man kann für die Relaxationszeit ablesen:

$$\frac{1}{\tau(\epsilon)} = \frac{c N \pi}{\hbar V 2} \rho(\epsilon) \int_0^{+\pi} d\vartheta \sin \vartheta |v(\vartheta)|^2 (1 - \cos \vartheta) \quad (7.94)$$

Die inverse Relaxationszeit und damit auch der Rest-Widerstand (die inverse Leitfähigkeit bei  $T = 0$  gemäß (7.68), (7.70)) sind also direkt proportional zur Störstellenkonzentration  $c$  und zur elektronischen Zustandsdichte bei der Fermienergie, und sie sind abhängig von der Stärke und Art des Störstellen-Potentials. Bei endlicher Reichweite des Störpotentials bleibt insbesondere ein Integral über die Streuwinkel  $\vartheta$  auszuführen über das Betragsquadrat der Potential-Stärke gewichtet mit dem Faktor  $(1 - \cos \vartheta)$ . Wie die oben skizzierte Herleitung zeigt, röhrt der  $\cos \vartheta$ -Anteil in diesem Integral, den man auch als Vertexkorrektur bezeichnet

net, her von den Rückstreu-Beiträgen von den Zuständen  $\mathbf{k}'$  in den betrachteten Zustand  $\mathbf{k}$ . Die für die Transportgrößen maßgebliche Lebensdauer  $\tau(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  ist also nicht unmittelbar die Lebensdauer des Zustandes  $\mathbf{k}$ , die durch die Möglichkeit von Übergängen von  $\mathbf{k}$  in andere Zustände  $\mathbf{k}'$  endlich wird, sondern für die effektive Transport-Lebensdauer sind zusätzlich die Rückstreubeiträge in Betracht zu ziehen.

Speziell bei einem extrem kurzreichweiten Störstellen-Potential, das man durch

$$v(\mathbf{r}) = v_0 \delta(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = v_0 \quad (7.95)$$

approximieren kann, ist die Fourier-Transformierte des Potentials konstant und somit unabhängig vom Streuwinkel. Dann ergibt das  $\cos \vartheta$ -Integral 0 und die inverse Relaxationszeit ist durch

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{\pi}{\hbar} c \frac{N}{V} \rho(\varepsilon) v_0^2 \quad (7.96)$$

gegeben. Die oben diskutierten Vertexkorrekturen verschwinden also für kurzreichweite Störstellenpotentiale, weil sich die  $\mathbf{k}'$ -Summe über alle möglichen Rückstreu-Prozesse gegenseitig aufheben.

### 7.4.2 Streuung an Phononen

Durch die in Abschn. 6.1 besprochene Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind Übergänge (Streuungen) von Elektronen von einem Zustand  $\mathbf{k}$  in einen Zustand  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$  möglich entweder unter Absorption eines Phonons mit Impuls  $\mathbf{q}$  oder unter Emission eines Phonons mit Impuls  $-\mathbf{q}$ . Nach der „goldenen Regel“ der Quantenmechanik ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen festem Anfangszustand  $|i\rangle$  und festem Endzustand  $|f\rangle$  gegeben durch

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{WW} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (7.97)$$

Für die Elektronen-Streuung durch Phononen ist  $H_{WW}$  die Elektron-Phonon-Wechselwirkung  $H_{el-ph}$ . Es gilt daher bei Absorption eines Phonons mit Impuls  $\mathbf{q}$ :

$$\langle f | H_{el-ph} | i \rangle = M_{\mathbf{q}} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) n_{\mathbf{k}} \sqrt{\tilde{n}_{\mathbf{q}}} , E_f - E_i = \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (7.98)$$

und bei Emission eines Phonons mit Impuls  $-\mathbf{q}$ :

$$\langle f | H_{el-ph} | i \rangle = M_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \sqrt{\tilde{n}_{-\mathbf{q}} + 1} , E_f - E_i = \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_{-\mathbf{q}} - \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (7.99)$$

Hierbei sind  $n_{\mathbf{k}} \in \{0, 1\}$ ,  $\tilde{n}_{\mathbf{q}} \in N$  die Besetzungszahlen der Elektronen bzw. Phononen und  $M_{\mathbf{q}}$  ist das Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung gemäß (6.14); eine  $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit ist schon vernachlässigt, da freie Elektronen und damit ebene

Wellen als elektronische Eigenzustände angenommen werden sollen, und Umklapp-Prozesse sollen ebenfalls vernachlässigt werden.

Bei endlichen Temperaturen sind die Besetzungszahlen durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu ersetzen. Damit folgt gemäß (7.50) für den Streuterm in der Boltzmann-Gleichung

$$\frac{df}{dt} \Big|_{\text{Streu}} = \sum_{\mathbf{k}'} (w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f(\mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k})) - w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k}')))$$

mit

$$w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}|^2 (\langle \tilde{n}_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}} \rangle \delta(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}) + (\langle \tilde{n}_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \rangle + 1) \delta(\varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'})) \quad (7.100)$$

wobei  $\langle \tilde{n}_{\mathbf{q}} \rangle$  die Besetzungswahrscheinlichkeit für die Phononen ist. Hier gilt  $w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \neq w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}$ ; die Streuung der Elektronen erfolgt nämlich nicht elastisch, da Energie auf das Phonen übertragen wird bzw. von diesem übernommen wird. Die elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit  $f(\mathbf{k})$  ist die Nichtgleichgewichts-Verteilung, die wir gemäß (7.53), (7.52) linearisieren werden. Damit ist es zumindest bei elektrischen Feldern als Ursache des Nichtgleichgewichts konsistent, für die Phononen noch die Gleichgewichtsverteilung anzunehmen, also die Bose-Funktion

$$\langle \tilde{n}_{\mathbf{q}} \rangle = b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \quad (7.101)$$

Durch ein elektrisches Feld werden zumindest akustische Phononen nämlich erst in zweiter Ordnung über ihre Kopplung an die Elektronen beeinflußt. Es gilt dann

$$w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} e^{\varepsilon_{\mathbf{k}}/k_B T} = w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} e^{\varepsilon_{\mathbf{k}'}/k_B T} \quad (7.102)$$

was unmittelbar aus

$$\begin{aligned} & b(\hbar\omega_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}) e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}) \\ &= (b(\hbar\omega_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}) + 1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'}) \end{aligned} \quad (7.103)$$

folgt. Daraus erhält man

$$w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k}')) = w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k})) \quad (7.104)$$

Damit ist auch die Bedingung (7.54), daß im Gleichgewicht insgesamt keine Änderung der Verteilungsfunktion durch den betrachteten Streuprozeß mehr auftritt, explizit gezeigt. Wir können daher den Streuterm in der Boltzmann-Gleichung, d. h. die rechte Seite von (7.50), in der linearisierten Form von Gleichung (7.52) schreiben und setzen

$$f_1(\mathbf{k}) = \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \varphi(\mathbf{k}) = \frac{f_0(1 - f_0)}{k_B T} \varphi(\mathbf{k}) \quad (7.105)$$

Damit schreibt sich die rechte Seite der linearisierten Boltzmann-Gleichung als

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt}|_{\text{Streu}} &= \sum_{\mathbf{k}'} \left( \frac{w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}}{k_B T} (f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k}')) (1 - f_0(\mathbf{k})) \varphi(\mathbf{k}') \right. \\ &\quad - f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k})) f_0(\mathbf{k}') \varphi(\mathbf{k}) \Big) \\ &\quad - \frac{w_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}}{k_B T} (f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k})) (1 - f_0(\mathbf{k}')) \varphi(\mathbf{k}) \\ &\quad \left. - f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k}')) f_0(\mathbf{k}) \varphi(\mathbf{k}')) \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} \frac{w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k}))}{k_B T} (\varphi(\mathbf{k}') - \varphi(\mathbf{k})) \end{aligned} \quad (7.106)$$

Einsetzen der Übergangsrate  $w_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}}$  gemäß (7.100) liefert

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt}|_{\text{Streu}} &= \frac{2\pi}{\hbar k_B T} \sum_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) (1 - f_0(\mathbf{k})) (b(\hbar\omega_{-\mathbf{q}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}) \\ &\quad + (b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})) (\varphi(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varphi(\mathbf{k})) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar k_B T} \sum_{\mathbf{q}} |M_{\mathbf{q}}|^2 b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) ((f_0(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \\ &\quad \times b(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{-\mathbf{q}}) \\ &\quad + (f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})) b(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})) \\ &\quad \times (\varphi(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varphi(\mathbf{k})) \end{aligned} \quad (7.107)$$

Hierbei wurde benutzt

$$\begin{aligned} f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) (1 - f_0(\mathbf{k})) (b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) + 1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \\ = f_0(\mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})) b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (7.108)$$

und  $f_0(\varepsilon)(1 - f_0(\varepsilon')) = (f_0(\varepsilon') - f_0(\varepsilon))b(\varepsilon - \varepsilon')$

Für die noch unbekannte Funktion  $\varphi(\mathbf{k})$ , die ja bis auf Faktoren der Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung,  $f_1(\mathbf{k})$ , entspricht und demnach erst durch das Nichtgleichgewicht, d. h. das elektrische Feld, verursacht worden ist, machen wir in Analogie zu (7.89) den Ansatz

$$\varphi(\mathbf{k}) = \eta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \mathbf{k} \mathbf{E} \quad (7.109)$$

Dabei soll angenommen werden, daß  $\eta(\varepsilon)$  nur schwach energieabhängig ist und auf Skalen der Phononenenergien als ungefähr konstant angenommen werden kann:

$$\eta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \approx \eta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \eta(\varepsilon_{\mathbf{k}} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \quad (7.110)$$

Ferner sollen quasifreie Elektronen angenommen werden, also

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Die  $\mathbf{q}$ -Summe wird wie üblich durch ein  $\mathbf{q}$ -Integral ersetzt, das in Kugelkoordinaten ausgeführt wird, wobei die Richtung des festen  $\mathbf{k}$  als z-Richtung gewählt wird. Die die Energieerhaltung beinhaltenden Delta-Funktionen können dann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}) = \delta\left(\frac{\hbar^2}{m}\mathbf{k}\mathbf{q} + \frac{\hbar^2}{2m}q^2 \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}\right) = \frac{m}{\hbar^2 k q} \delta\left(\cos \vartheta + \frac{q}{2k} \pm \frac{m\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar k q}\right) \quad (7.111)$$

wobei  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  (z-Achse) und  $\mathbf{q}$  ist. Dann folgt:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt}|_{\text{Streu}} &= \frac{2\pi\eta(\varepsilon)}{\hbar k_B T} V \int \frac{dq q^2}{(2\pi)^3} |M_{\mathbf{q}}|^2 b(\hbar\omega_q) \frac{m}{\hbar^2 k q} \int_{-1}^{+1} d(\cos \vartheta) \int_0^{2\pi} d\phi \\ &\times \left( (f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}})) b(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}) \delta\left(\cos \vartheta + \frac{q}{2k} + \frac{m\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar k q}\right) \right. \\ &+ (f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})) b(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}) \delta\left(\cos \vartheta + \frac{q}{2k} - \frac{m\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{\hbar k q}\right) \left. \right) \\ &\times (q \sin \vartheta \cos \phi E_x + q \sin \vartheta \sin \phi E_y + q \cos \vartheta E_z) = \\ &= -\frac{V\eta(\varepsilon)}{2\pi\hbar k_B T} \frac{m}{\hbar^2 k} E_z \int dq q^2 |M_{\mathbf{q}}|^2 b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) b(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}) \frac{df_0}{d\varepsilon} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \frac{q}{k} \quad (7.112) \end{aligned}$$

Hierbei wurde im letzten Schritt berücksichtigt, daß  $\int d\phi \cos \phi = \int d\phi \sin \phi = 0$  gilt, und die Fermifunktion wurde über den Bereich von Phononenergien entwickelt, was physikalisch vernünftig ist, da bei Metallen Phononenergien (von der Größenordnung Debye-Energie, also  $10^2$  K) deutlich kleiner sind als elektronische Energien (von der Größenordnung Fermienergie, also  $10^4$  K). Offenbar kann man hier wieder den Faktor  $\mathbf{kE}\eta(\varepsilon)\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) = \varphi(\mathbf{k})\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) = f_1(\mathbf{k})$  herausziehen und erhält explizit für die inverse Streuzeit

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{V}{4\pi\hbar k_B T} \frac{m}{M} \frac{1}{k^3} \int dq q^5 N_k |v_{\mathbf{q}}|^2 b(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) b(-\hbar\omega_{\mathbf{q}}) \quad (7.113)$$

Hier wurde für das Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrixelement gemäß (6.14)

$$M_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar N_k}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} iq v_{\mathbf{q}}$$

eingesetzt ( $M$  Ionenmasse,  $N_k$  Zahl der Atome,  $v_{\mathbf{q}}$  Fourier-Transformierte des Ionennpotentials). Der Faktor  $q^5$  in obigem  $\mathbf{q}$ -Integral kommt zustande durch einen Faktor  $q^2$  von der dreidimensionalen Integration, einem Faktor  $q^2$  vom Elektron-Phonon-Matrixelement, und dem Faktor  $q/k$  von der Winkelintegration; dagegen kürzt sich der Faktor  $\omega_{\mathbf{q}}$  von der Entwicklung der Fermi-Funktionsdifferenzen ge-

gen einen entsprechenden Term im Nenner von  $M_{\mathbf{q}}$  heraus. Zur weiteren Vereinfachung kann man jetzt noch annehmen, daß die Phononen mit dem Debye-Modell beschrieben werden können, also

$$E = \hbar\omega_{\mathbf{q}} = \hbar c_S q \quad \text{für } q \leq q_D$$

erfüllen ( $c_S$  Schallgeschwindigkeit), und daß die Fouriertransformierte des Ionenpotentials  $q$ -unabhängig ist, was stark lokalisierten (gut abgeschirmten) Ionenpotentialen entspricht. Dies sollte in einfachen Metallen erfüllt sein. Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\varepsilon)} &= -\frac{1}{k^3 c_S^6 \hbar^6} \frac{VN_k |v_0|^2}{4\pi\hbar k_B T} \frac{m}{M} \int_0^{E_D} dE E^5 b(E) b(-E) \\ &= \frac{1}{k^3 c_S^6 \hbar^6} \frac{VN_k |v_0|^2}{4\pi\hbar k_B T} \frac{m}{M} (k_B T)^6 J_5 \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \end{aligned} \quad (7.114)$$

mit

$$J_5(x) = \int_0^x dy y^5 \frac{1}{e^y - 1} \frac{1}{1 - e^{-y}} \quad (7.115)$$

wobei  $\Theta_D$  die Debye-Temperatur ist. Die Funktion  $J_5(x)$  findet man tabelliert oder kann sie sich numerisch leicht berechnen. Es gilt insbesondere in den Grenzfällen

$$J_5(x) \approx \frac{x^4}{4} \quad \text{für } x \ll 1 \quad \text{und} \quad J_5(x \rightarrow \infty) \approx 124 \quad (7.116)$$

Daraus ergibt sich für tiefe Temperatur  $T \ll \Theta_D$ , also  $\Theta_D/T \approx \infty$

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} \sim T^5 \quad (7.117)$$

Für die statische Leitfähigkeit  $\sigma$  und den spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho_{ph}$  eines Metalls hat man daher durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen ein charakteristisches  $T^5$ -Gesetz zu erwarten:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \sim \frac{1}{T^5} \quad \text{und damit} \quad \rho_{ph} \sim T^5 \quad (7.118)$$

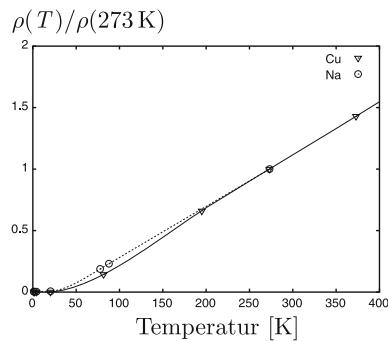
Dies ist das

### Blochsche $T^5$ -Gesetz

Für hohe Temperaturen  $T \gg \Theta_D$ , wenn alle Phonenzustände thermisch angeregt sind, gilt dagegen

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} \sim \frac{1}{k^3} \frac{m}{M} (k_B T)^5 J_5 \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \sim \frac{m}{M} (k_B \Theta_D)^4 k_B T \quad (7.119)$$

**Abb. 7.6** Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Natrium und Kupfer (bezogen auf den Widerstand bei 0 °C)



Für hohe Temperaturen sollte der Widerstand eines Metalls daher linear mit der Temperatur zunehmen. Insgesamt bezeichnet man die Beziehung  $\sigma \sim T^{-5} J_5^{-1} (\Theta_D/T)$  auch als **Bloch-Grüneisen-Relation**.<sup>7</sup>

Diese Relation ist experimentell recht gut erfüllt für viele einfache Metalle trotz der zahlreichen vereinfachenden Näherungen und Annahmen, die in die oben skizzierte Herleitung eingegangen sind. Die am schwersten zu rechtfertigende Näherung besteht wohl in der Vernachlässigung von Umklapp-Prozessen. Diese sind immer dann von Bedeutung, wenn die Wellenvektoren  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen. Das ist bei allen Metallen der Fall, bei denen die Fermi-Fläche in die Nähe der Brillouin-Zonen-Grenze kommt. Bei solchen Metallen sind Abweichungen von der Bloch-Grüneisen-Relation vorstellbar. Ganz ohne Umklapp-Prozesse gäbe es übrigens überhaupt kein Relaxieren in den Gleichgewichtszustand bei Abschalten der das Nicht-Gleichgewicht verursachenden Störung.

Der Gesamtwiderstand eines einfachen Metalls setzt sich additiv aus dem Störstellenbeitrag und dem Phononenbeitrag zusammen:

$$\rho(T) = \rho_{Rest} + \rho_{ph}(T) \quad (7.120)$$

Er beginnt also bei  $T = 0$  mit dem temperaturunabhängigen, allein durch die (nie völlig auszuschließenden) Störstellen verursachten Restwiderstand, der proportional zur Störstellenkonzentration ist, folgt dann dem  $T^5$ -Gesetz und für hohe  $T$  einem linearen  $T$ -Verhalten durch die Elektron-Phonon-Kopplung. Das gerade benutzte einfache Addieren der Beiträge verschiedener Streumechanismen zur inversen Relaxationszeit und damit zum elektrischen Widerstand bezeichnet man auch als Matthiessensche Regel. Sie ist für viele Metalle recht gut erfüllt, es gibt aber auch Verletzungen dieser Regel.

Experimentelle Widerstandskurven von Natrium und Kupfer sind in obiger Abbildung dargestellt<sup>8</sup>; der Restwiderstand ist so klein gegenüber dem Widerstand bei 0 °C = 273.16 K, daß er auf der linearen Skala nicht erkennbar ist.

<sup>7</sup> E. Grüneisen, \*1877 in Halle, †1949 in Marburg, an der Phys. Techn. Reichsanstalt und als Prof. in Marburg tätig, Arbeiten zur Festkörperphysik, thermodyn. Theorie des festen Zustands, 1930  $T^5$ -Gesetz des elektr. Widerstands

<sup>8</sup> experimentelle Daten aus Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, II. Band, 6. Teil: Elektrische Eigenschaften (Springer 1959)

## 7.5 Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Halbleitern

Im Unterschied zu Metallen liegt bei Halbleitern die Fermienergie in der Bandlücke, d. h. bei Temperatur  $T = 0$  sind keine beweglichen Ladungsträger vorhanden sondern diese besetzen erst bei endlichem  $T$  durch thermische Aktivierung die Leitungsbandzustände. Bestimmte Annahmen des vorigen Kapitels sind daher für Halbleiter nicht mehr zutreffend; man darf nicht mehr davon ausgehen, daß nur die Ladungsträger bei der Fermienergie zum Transport beitragen und daß Phononen-Energien klein gegenüber elektronischen Energien sind. Außerdem ist die Abschirmung in Halbleitern nicht mehr so gut, daß man von extrem kurzreichweiten Störstellen ausgehen könnte. Daher müssen einige Rechnungen und Überlegungen zur Störstellen- und Phononen-Streuung und deren Einfluß auf Transportgrößen wie die elektrische Leitfähigkeit für Halbleiter unabhängig noch einmal durchgeführt werden.

Damit Halbleiter überhaupt eine nennenswerte Leitfähigkeit bekommen, muß man sie in der Regel dotieren, d. h. es sind Fremdatome mit einem Elektronenüberschuß (Donatoren) oder einem Elektronenmangel (Akzeptoren) gegenüber dem Wirtsgitter einzubauen. Dadurch erreicht man, daß die Fermienergie nicht mehr in der Mitte der Energie-Lücke (wie bei intrinsischen Halbleitern, vgl. Kap. 4.9) liegt, sondern sie fällt in die Nähe der Akzeptor- bzw. Donator-Niveaus. Dadurch ist im Fall von Donatoren (n-Dotierung) die thermische Aktivierung von Elektronen ins Leitungsband und im Fall von Akzeptoren (p-Dotierung) die entsprechende Aktivierung von Löchern ins Valenzband relativ leicht möglich und man bekommt eine endliche n- oder p-Leitfähigkeit bei endlichen Temperaturen  $T$ . Wir beschränken uns hier auf den Fall von n-Halbleitern. Dann bilden die ionisierten Donatoren selbst (positiv geladene) Störstellen. Für das Potential einer einzelnen Störstelle ist daher der Ansatz

$$\nu(r) = -\frac{Ze^2}{\epsilon_r r} e^{-k_0 r} \quad (7.121)$$

gerechtfertigt. Hierbei ist angenommen, daß die Elektronen ein abgeschirmtes attraktives Coulomb-Potential durch die  $Z$ -fach positiv geladene Störstelle spüren. Die Abschirmung wird einerseits durch die freien Ladungsträger selbst bewirkt, was in Thomas-Fermi-Näherung mit Thomas-Fermi-Wellenzahl  $k_0$  berücksichtigt werden soll; die durch alle anderen Einflüsse und Ladungen (Gitter, Ionen, innere Schalen) verursachte Abschirmung soll durch die phänomenologisch eingeführte Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  berücksichtigt werden. Das Leitungsband soll durch ein Modell quasifreier Elektronen beschrieben werden, d. h. es sollen die Modellannahmen

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \rho(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3 N} \sqrt{E} \quad (7.122)$$

für die Leitungsband-Dispersion bzw. -Zustandsdichte benutzt werden; hierbei wurde die Unterkante des Leitungsbandes als Energie-Nullpunkt gewählt, die Fermi-

energie muß dann negativ sein:  $E_F < 0$ . Die Ladungsträgerdichte bei endlicher Temperatur  $T$  ist gemäß Kapitel 4.9 gegeben durch

$$\begin{aligned} n_e &= \int dE f_0(E) \rho(E) \approx \int_0^\infty dE e^{-\beta(E-E_F)} \rho(E) \\ &= 2 \frac{V}{N} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} e^{E_F/k_B T} \end{aligned} \quad (7.123)$$

(vgl. Gleichung (4.196)). Für die Stoßzeit durch die Störstellenstreuung an ionisierten Donatoren erhält man nun gemäß (7.94):

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} = \frac{c}{\hbar} \int \frac{dk'}{2\pi} k'^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}) \int d\vartheta \sin \vartheta \left( \frac{4\pi Z e^2}{\epsilon_r V ((\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + k_0^2)} \right)^2 (1 - \cos \vartheta) \quad (7.124)$$

Hierbei ist  $c$  die Störstellen- (Donator-)Konzentration und es wurde benutzt, daß die Fourier-Transformierte des abgeschirmten Coulomb-(Donator-)Potentials gegeben ist durch

$$v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = v(k', \vartheta) = \frac{-4\pi Z e^2}{V \epsilon_r ((\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + k_0^2)} = \frac{-4\pi Z e^2}{V \epsilon_r (k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta + k_0^2)} \quad (7.125)$$

Ferner wurde, wie schon generell in Kapitel 7.4, vorausgesetzt, daß die Streuung an Störstellen elastisch erfolgt, was durch die Deltafunktion unter dem  $k'$ -Integral zum Ausdruck kommt. Deshalb läßt sich das  $k'$ -Integral ausführen:

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_{\mathbf{k}})} = \frac{c}{\hbar} \frac{m}{\hbar^2} \frac{k}{2\pi} \frac{1}{4k^4} \int d\vartheta \sin \vartheta \left( \frac{4\pi Z e^2}{V \epsilon_r (1 - \cos \vartheta + (k_0/2k)^2)} \right)^2 (1 - \cos \vartheta) \quad (7.126)$$

Das verbleibende  $\vartheta$ -Integral läßt sich berechnen und hängt nur noch schwach von  $k$  ab. Daher findet man für die wesentliche  $k$ -Abhängigkeit der Transport-Stoßzeit durch Störstellenstreuung:

$$\tau(\epsilon_{\mathbf{k}}) \sim \frac{\epsilon_r^2 k^3}{mc} \sim \frac{\epsilon_r^2 m^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}}^{3/2}}{c} \quad (7.127)$$

Im Unterschied zu Metallen kann man bei Halbleitern aber nicht mehr davon ausgehen, daß nur die Stoßzeit an der Fermikante relevant ist, sondern man muß mit diesem Ergebnis für  $\tau$  in die Leitfähigkeitsformel (7.59) eingehen und die entsprechende  $k$ -Summe bzw. Integration explizit ausführen. Dies führt zu:

$$\sigma_{xx} = \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2}{m^2} k_x^2 \tau(\epsilon_{\mathbf{k}}) \beta e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_F)} \sim \beta e^{\beta E_F} \int dk k^2 k^2 \frac{\epsilon_r^2 k^3}{m^3 c} e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (7.128)$$

Macht man das letzte Integral wieder durch die üblichen Substitutionen

$$y = \beta \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}$$

dimensionslos, so ergibt sich als charakteristische Temperaturabhängigkeit für die Leitfähigkeit durch die Streuung an den Donatoren:

$$\sigma_{xx} \sim \frac{\epsilon_r^2 m (k_B T)^3}{c} e^{E_F/(k_B T)} \quad (7.129)$$

Wie immer bei Störstellenstreuung ist die Leitfähigkeit also umgekehrt proportional der Störstellenkonzentration  $c$ , und sie zeigt eine charakteristische Temperaturabhängigkeit proportional zu  $T^3$  multipliziert mit einem exponentiellen Aktivierungsterm, in den als charakteristische Energie der Abstand  $|E_F|$  zwischen Fermi-Energie und Bandkante eingeht. Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle Donatoren bereits ionisiert sind. Bei sehr tiefen Temperaturen ist dies nicht erfüllt, dann wird auch noch die Konzentration  $c$  der Störstellen temperaturabhängig. Man definiert üblicherweise auch noch eine Größe Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger durch  $\sigma_{xx} \sim \mu n_e$ . Der Aktivierungsterm stammt schon von der Ladungsträgerdichte  $n_e$ , es müssen ja erst bewegliche Ladungsträger thermisch entstehen, damit ein elektrischer Transport möglich wird, und jeder dieser Ladungsträger hat dann eine bestimmte mittlere Beweglichkeit  $\mu$ , und das Produkt macht dann die Leitfähigkeit aus. Unter Benutzung von (7.124) erhält man also für die Beweglichkeit der Ladungsträger in Halbleitern infolge von Streuung an Donatoren:

$$\mu \sim \frac{\epsilon_r^2 (k_B T)^{3/2}}{m^{1/2} c} \quad (7.130)$$

Als nächstes untersuchen wir den Einfluß von Streuung an (longitudinalen akustischen) Phononen auf die Leitfähigkeit von Halbleitern. Hier ist es nicht mehr gerechtfertigt, Phononenenergien als klein gegenüber elektronischen Energien zu betrachten, wie es in Abschn. 7.4.2 benutzt wurde, als die Fermi-Funktion über Energien der Größenordnung Phononen-Energie entwickelt wurde in (7.112). Für die Differenzen der Fermifunktionen benutzen wir jetzt stattdessen die Beziehung

$$\frac{1}{e^{x+y} + 1} - \frac{1}{e^x + 1} = e^{-x} \frac{1 - e^y}{(e^{-x} + e^y)(1 + e^{-x})}$$

Damit erhält man gemäß (7.112) jetzt

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Streu}} = \frac{\eta(\epsilon_k) V}{\hbar^3 k_B T} e^{-\beta(\epsilon_k - E_F)} \frac{m}{k} \int_0^{2k} \frac{dq q}{2\pi} |M_q|^2 b(\hbar\omega_q) b(-\hbar\omega_q) \quad (7.131)$$

$$\left. \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_q} - 1}{2} \left( -\frac{q}{2k} - \frac{m\omega_q}{\hbar k q} \right) + \frac{1 - e^{\beta\hbar\omega_q}}{2} \left( -\frac{q}{2k} + \frac{m\omega_q}{\hbar k q} \right) \right) q E_z \right.$$

Hierbei wurde benutzt:  $e^{-\beta(\epsilon_k - E_F)} \ll 1$  und  $\beta\hbar\omega_q \ll 1$ , d. h. es soll der Hochtemperatur-Grenzfall untersucht werden; außerdem wurde durch die obere Integrationsgrenze im  $q$ -Integral berücksichtigt, daß wegen der Deltafunktionen in (7.104) gelten muß  $|q/2k| < 1$ . Ausmultiplizieren mit den Bose-Faktoren und die für hohe  $T$  gültige Näherung  $b(\hbar\omega_q) \approx 1./(\beta\hbar\omega_q)$  ergibt

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{Streu}} = \eta(\epsilon_k) \mathbf{k} \mathbf{E} \left( -\frac{df_0}{d\epsilon_k} \right) \frac{mV}{k^3} \int_0^{2k} \frac{dq q^2}{2\pi} |M_q|^2 \left( -\frac{q}{2\beta\hbar\omega_q} \right) \quad (7.132)$$

wobei wieder die Näherung der Fermiverteilung durch eine Boltzmann-Verteilung benutzt wurde:

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-E_F)} + 1} \approx e^{-\beta(\varepsilon-E_F)} \text{ und } \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) = \beta e^{-\beta(\varepsilon-E_F)}$$

Damit ergibt sich für die Transport-Stoßzeit:

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon_{\mathbf{k}})} = \frac{mV}{k^3} (k_B T) \int_0^{2k} \frac{dq q^3}{4\pi\hbar\omega_q} \frac{\hbar N_k}{2M\omega_q} q^2 |v_q|^2 = VN_k \frac{m}{M} \frac{|v_0|^2}{\pi c_s^2} k(k_B T) \quad (7.133)$$

Hierbei ist  $c_s$  die Schallgeschwindigkeit und es wurde wieder der Debye-Grenzfall für akustische Phononen angenommen, d. h.  $\omega_q = c_s q$ . Mit diesem Ergebnis für  $\tau(\varepsilon)$  bzw.  $\tau(k)$  ergibt sich für die Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k_x^2}{m^2} \tau(k) \beta e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-E_F)} \\ &= \frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{3m^2} \frac{1}{VN_k} \frac{M}{m} \frac{\pi c_s^2}{|v_0|^2} \frac{1}{k(k_B T)} \frac{\exp(-(\varepsilon_{\mathbf{k}}-E_F)/(k_B T))}{k_B T} \\ &\sim \beta^2 e^{\beta E_F} \int dk \frac{k^3}{m^3} e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} \end{aligned} \quad (7.134)$$

Macht man das Integral wieder in üblicher Art dimensionslos, so erkennt man, daß eine Temperaturabhängigkeit in dem durch die Phononen-Streuung bestimmten Hochtemperatur-Beitrag zur Leitfähigkeit einzig vom Exponentialterm  $\exp(E_F/k_B T)$  herrührt:

$$\sigma_{xx} \sim \mu n_e \sim \frac{e^{E_F/k_B T}}{m} \quad (7.135)$$

Setzt man wieder das Ergebnis (7.124) für die Ladungsträgerdichte ein, ergibt sich für die Beweglichkeit eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\mu \sim (k_B T)^{-3/2} m^{-5/2} \quad (7.136)$$

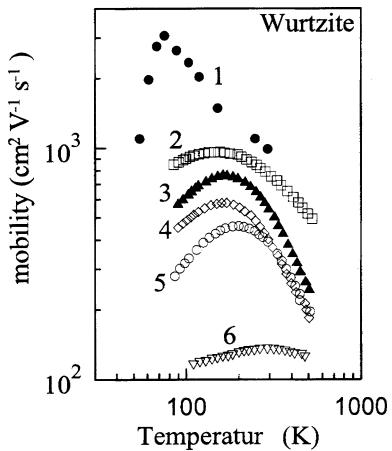
Insgesamt ist also in Halbleitern ein Beitrag von der Störstellenstreuung und ein Beitrag von der Streuung an akustischen Phononen zur Beweglichkeit und Leitfähigkeit bzw. zur Lebensdauer und zum Widerstand zu erwarten. Da sich die Widerstände oder inversen Stoßzeiten addieren, hat man einen Übergang von einem  $T^{3/2}$ -Verhalten bei tiefen Temperaturen zu einem  $T^{-3/2}$ -Verhalten für die Beweglichkeit zu erwarten, und ein Maximum bei einer Temperatur, die von der Donatorkonzentration  $c$  abhängen sollte. Qualitativ werden solche Abhängigkeiten auch beobachtet, z. B. in n-Si, n-Ge oder GaN.

In Abb. 7.7 ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von dotiertem GaN bei verschiedener Konzentration doppelt logarithmisch aufgetragen<sup>9</sup>. Quantitativ

---

<sup>9</sup> Abbildung entnommen aus der Internet-Seite <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>

**Abb. 7.7** Temperatur-Abhängigkeit der Beweglichkeit von dotiertem GaN für verschiedene Dotierungen



und im Detail gibt es allerdings noch deutliche Abweichungen von dem oben abgeleiteten Ergebnis, insbesondere werden vielfach andere Exponenten als  $3/2$  bzw.  $-3/2$  gefunden. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen sind sicher noch nicht alle relevanten Streuprozesse erfaßt. So gibt es Streuung an optischen Phononen insbesondere in polaren Halbleitern, in denen mit den Gitterschwingungen ein elektrisches Dipolmoment verbunden ist, und an diesem langreichweitigen Coulomb-Feld können die Ladungsträger gestreut werden. Außerdem gibt es in realen Halbleitern in der Regel mehrere relative Minima in der Leitungs-Band-Struktur, was das Modell freier Elektronen mit isotroper Energiefläche nicht beschreiben kann. Phononen mit hinreichend großem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  können dann auch eine „Zwischen-Tal“-Streuung der Elektronen zwischen verschiedenen Minima des Bandes bewirken.

Schließlich sind generell bei allen obigen Betrachtungen zur Streuung von Leitungselektronen an Phononen Umklapp-Prozesse vernachlässigt worden, die aber mitunter wichtig sein können. Ferner wurde bisher immer davon ausgegangen, daß der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  zumindest näherungsweise eine gute Quantenzahl für die Zustände der Leitungselektronen ist. Es gibt aber auch Systeme, in denen das nicht der Fall ist, z. B. amorphe Halbleiter oder Störstellenbänder. Dann werden die Ladungsträger besser von lokalisierten (Wannier-artigen) Zuständen ausgehend beschrieben. Phononen sind dann notwendig, damit die Elektronen überhaupt eine Beweglichkeit bekommen, es ist also in manchen Halbleitern nur Phonon-induziertes (und damit thermisch aktiviertes) Hüpfen der Elektronen von einem lokalisierten Zustand (also einem Gitterplatz) zu einem anderen möglich. Auch für diese Hopping-Leitfähigkeit kann man charakteristische Temperatur-Gesetze ableiten sowohl im Tieftemperatur-Bereich als auch im Hochtemperaturbereich (*Mottsches  $T^{1/4}$ -Gesetz*), worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

## 7.6 Lineare Response Theorie

In diesem und den folgenden Abschnitten soll als Alternative zur Behandlung mit der Boltzmann-Gleichung ein anderes, quantenmechanisch besser fundiertes Konzept zur Beschreibung von Nicht-Gleichgewichts-Prozessen in der statistischen Physik und speziell der Festkörperphysik beschrieben werden. Wir betrachten dazu ganz allgemein in diesem Kapitel ein (Vielteilchen-)System beschrieben durch einen Hamiltonoperator  $H_0$  unter dem Einfluß einer zeitabhängigen äußeren Störung  $H_1(t)$ , wie sie etwa durch ein elektromagnetisches Feld bewirkt werden kann. Der gesamte Hamilton-Operator ist also gegeben durch

$$H(t) = H_0 + H_1(t) = H_0 - AF(t) \quad (7.137)$$

wobei  $A$  einen Operator bezeichnen soll, über den die Störung (das Feld) an das System ankoppelt, und  $F(t)$  kein Operator ist sondern eine Funktion, die die Zeitabhängigkeit beschreibt. Ohne Störung, d.h. zur Zeit  $t = -\infty$  sei das System im Gleichgewicht, dann ist der Dichte-Operator durch den (kanonischen oder großkanonischen) Operator des thermischen Gleichgewichts gegeben:

$$\rho(t = -\infty) = \rho_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0} \quad (7.138)$$

Dabei sollen bei großkanonischer Rechnung Energien relativ zum chemischen Potential gemessen werden und

$$Z_0 = Sp e^{-\beta H_0} = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (7.139)$$

ist die Zustandssumme, wobei  $n$  die (Vielteilchen-)Eigenzustände und  $E_n$  die entsprechenden Eigenwerte bezeichnet. Der zeitabhängige Dichteoperator  $\rho(t)$  zum vollen System genügt der von-Neumann-Gleichung

$$i\hbar \dot{\rho}(t) = [H(t), \rho(t)] \quad (7.140)$$

Für diesen Dichteoperator  $\rho(t)$  zum vollen Nicht-Gleichgewichtssystem  $H(t)$  sind thermodynamische Erwartungswerte bestimmter Operatoren  $B$  zu bestimmen:

$$\langle B \rangle(t) = \langle B \rangle_{\rho(t)} = Sp(B\rho(t)) \quad (7.141)$$

Konkret für Transportprozesse wird  $B$  z. B. der Stromoperator sein. Es ist zweckmäßig, im sogenannten Wechselwirkungsbild zu arbeiten, dies ist das Heisenberg-Bild bezüglich des ungestörten Hamilton-Operators  $H_0$ ; für einen beliebigen Operator  $X$  (im Schrödinger-Bild) ist das Wechselwirkungsbild also definiert durch

$$X_W(t) = e^{iH_0 t / \hbar} X e^{-iH_0 t / \hbar} \quad (7.142)$$

Für thermodynamische Erwartungswerte gilt dann

$$\begin{aligned}\langle B \rangle_{\rho(t)} &= Sp(B\rho(t)) \\ &= Sp\left(e^{iH_0t/\hbar}Be^{-iH_0t/\hbar}e^{iH_0t/\hbar}\rho(t)e^{-iH_0t/\hbar}\right) \\ &= Sp(B_W(t)\rho_W(t))\end{aligned}\quad (7.143)$$

Hierbei wurde die zyklische Vertauschungs-Invarianz unter der Spur benutzt. Thermodynamische Erwartungswerte bleiben also unverändert, egal ob sie im Wechselwirkungsbild oder im Schrödinger-Bild berechnet werden. Äquivalent zur von-Neumann-Gleichung im Schrödinger-Bild ist nun die folgende Bewegungsgleichung für den Dichteoperator im Wechselwirkungs-Bild

$$\frac{d}{dt}\rho_W(t) = \frac{i}{\hbar}[A_W(t), \rho_W(t)]F(t) \quad (7.144)$$

Diese ist mit der Anfangsbedingung (7.138) zu lösen und kann in die äquivalente Integralgleichung

$$\rho_W(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [A_W(t'), \rho_W(t')] F(t') \quad (7.145)$$

überführt werden. Da hier der Störoperator linear unter dem Integral eingeht, kann diese Gleichung unmittelbar als Ausgangspunkt für eine iterative Lösung in Potenzen des Störterms gewählt werden; dies ist der eigentliche Sinn und Vorteil des Übergangs ins Wechselwirkungsbild. Explizit erhält man als iterative Lösung für  $\rho_W(t)$  bis zur 2. Ordnung in der Störung

$$\begin{aligned}\rho_W(t) &= \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [A_W(t'), \rho_0] F(t') dt' \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [A_W(t'), [A_W(t'), \rho_0]] F(t') F(t'') dt' dt''\end{aligned}\quad (7.146)$$

In der linearen Response-Theorie, auf die sich dieses Kapitel beschränkt, bricht man diese Entwicklung nach dem Störterm  $H_1(t)$  nach dem ersten Glied linearer Ordnung in der Störung ab, nähert also den zeitabhängigen Nichtgleichgewichts-Dichteoperator durch

$$\rho_W(t) = \rho_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [A_W(t'), \rho_0] F(t') dt' \quad (7.147)$$

Für den gesuchten Erwartungswert des Operators  $B$  erhält man dann:

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} = Sp(B_W(t)\rho_W(t)) = \langle B \rangle_{\rho_0} + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t Sp(B_W(t)[A_W(t'), \rho_0]) F(t') dt' \quad (7.148)$$

Wegen

$$Sp[B_W(t)(A_W(t')\rho_0 - \rho_0 A_W(t'))] = Sp[\rho_0(B_W(t)A_W(t') - A_W(t')B_W(t))]$$

ergibt sich

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} - \langle B \rangle_{\rho_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' F(t') \chi_{B,A}(t, t') \quad (7.149)$$

mit der verallgemeinerten **retardierten Suszeptibilität** oder Responsefunktion

$$\chi_{B,A}(t, t') = \frac{i}{\hbar} \langle [B_W(t), A_W(t')] \rangle_{\rho_0} \theta(t - t') \quad (7.150)$$

Damit ist das Problem, den Erwartungswert eines Operators  $B$  bezüglich des Nichtgleichgewichts-Dichteoperators  $\rho(t)$  zu berechnen, in linearer Ordnung in der Störung also auf das Problem der Berechnung eines Gleichgewichts-Erwartungswertes bezüglich  $\rho_0$  zurückgeführt, allerdings von einem etwas komplizierteren Operator, nämlich dem Kommutator von  $B$  mit dem Störoperator  $A$  im Wechselwirkungsbild. Es ist klar, daß in höherer Ordnung in der Störung Doppel-Kommutatoren etc. auftreten. Der Begriff „retardiert“ bringt zum Ausdruck, daß der Wert des Erwartungswertes  $\langle B \rangle(t)$  zur Zeit  $t$  nur beeinflußt werden kann vom Wert der Störung  $A_W(t')$  zu früheren Zeiten  $t' < t$ , was physikalisch der Kausalität entspricht und formal durch die  $\theta$ -Funktion beschrieben wird. Zumindest mathematisch kann man auch entsprechend eine avancierte Suszeptibilität mit  $t' < t$  definieren. Es läßt sich leicht nachrechnen, daß die Suszeptibilität nur von der Zeitdifferenz  $t - t'$  abhängt:

$$\chi_{B,A}(t, t') = \chi_{B,A}(t - t') \quad (7.151)$$

Wir betrachten jetzt eine spezielle Zeitabhängigkeit der Funktion  $F(t)$ , nämlich

$$F(t) = F_0 e^{-i(\omega + i\delta)t} \quad (7.152)$$

Diese ist deshalb von besonderer Relevanz, weil man beliebige zeitabhängige Funktionen durch Fouriertransformation auf diese spezielle harmonische Zeitabhängigkeit reduzieren kann. Der infinitesimal kleine, positive Imaginärteil der Frequenz  $\delta$  muß hier eingeführt werden, um die Anfangsbedingung  $F(t \rightarrow -\infty) \rightarrow 0$  bei einer oszillierenden Funktion der Zeit zu ermöglichen. Man bezeichnet  $\delta$  auch als adiabatischen Einschaltterm, der ein langsames, allmähliches Anwachsen der zeitabhängigen Störung ausgehend vom bei  $t = -\infty$  vorhandenen und durch  $\rho_0$  bzw.  $H_0$  beschriebenen Gleichgewicht bewirkt. Alternativ könnte man auch ein plötzliches Einschalten der Störung (z. B. eines elektromagnetischen Feldes) ansetzen, etwa

$$F(t) = 0 \quad \text{für } t < t_0 \qquad \qquad F(t) = F_0 \quad \text{für } t > t_0$$

Für die spezielle Zeitabhängigkeit (7.152) mit adiabatischem Einschaltterm ergibt sich

$$\langle B \rangle_{\rho(t)} - \langle B \rangle_{\rho_0} = \chi_{B,A}(\omega + i0) F_0 e^{-i(\omega + i\delta)t} \quad (7.153)$$

mit der frequenzabhängigen Suszeptibilität

$$\boxed{\chi_{B,A}(\omega + i\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \chi_{B,A}(t) e^{i(\omega+i\delta)t} = \frac{i}{\hbar} \int_0^{+\infty} \langle [B_W(t), A] \rangle_{\rho_0} e^{i(\omega+i\delta)t} dt} \quad (7.154)$$

Diese ist im Wesentlichen identisch mit der frequenzabhängigen Green-Funktion zu den Operatoren  $A, B$ , und sie tritt hier formal als Fourier-Transformierte der Response-Funktion auf. Tatsächlich handelt es sich um eine Laplace-Transformation, da das Integral wegen der Retardierung die Integrationsgrenzen 0 und  $\infty$  hat. Bei der Laplace-Transformation sorgt der infinitesimale Einschaltterm automatisch für ein hinreichend schnelles Verschwinden des Integranden für  $t \rightarrow \infty$ , so daß das Integral existiert. Die frequenzabhängige Suszeptibilität lässt sich explizit in Spektraldarstellung bzgl. des ungestörten Hamilton-Operators  $H_0$  angeben; eine einfache Rechnung liefert:

$$\chi_{B,A}(\omega + i\delta) = -\frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \frac{\langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle}{\hbar\omega + i\delta + E_n - E_m} \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) \quad (7.155)$$

Hierbei ist  $Z_0$  die ungestörte Zustandssumme zu  $H_0$  gemäß (7.139). In dieser Form lässt sich die frequenzabhängige Suszeptibilität zu einer Funktion der komplexen Energievariablen  $z$  analytisch fortsetzen, die im Gebiet  $\text{Im } z \neq 0$  analytisch (holomorph) ist (also keine Singularitäten hat) und asymptotisch wie  $1/z$  für große  $|z|$  abfällt.  $\chi_{B,A}(z)$  hat Singularitäten in Form von einfachen Polen nur längs der reellen Achse bei den Anregungsenergien  $E_m - E_n$ . Aber auch längs der reellen Achse ist  $\chi_{B,A}(\omega + i0)$  eine komplexwertige Funktion, die sich gemäß

$$\chi_{B,A}(\omega + i0) = \chi'_{B,A}(\omega) + i\chi''_{B,A}(\omega) \quad (7.156)$$

in Real- und Imaginärteil zerlegen lässt. Den Imaginärteil bezeichnet man auch als absorptiven Anteil der Suszeptibilität. Wenn  $\langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle$  reell ist, gilt

$$\chi''_{B,A}(\omega) = \frac{\pi}{Z_0} \sum_{n,m} \langle n|B|m\rangle \langle m|A|n\rangle \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) \quad (7.157)$$

Dann gibt es Beiträge zum absorptiven Anteil  $\chi''_{B,A}$ , wenn die durch das äußere Feld eingestrahlte Energie  $\hbar\omega$  mit möglichen Anregungen des Systems, d. h. Energiedifferenzen  $E_m - E_n$ , übereinstimmt, dann wird Energie aus dem Feld vom System absorbiert. Der Realteil  $\chi'_{B,A}$  heißt reaktiver Anteil der Suszeptibilität. Absorptiver und reaktiver Anteil der Suszeptibilität sind durch

Kramers-Kronig-Relationen<sup>10</sup>

miteinander verknüpft; es gilt:

$$\chi'_{B,A}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi''_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (7.158)$$

<sup>10</sup> benannt nach H.A. Kramers (siehe Fußnote Seite 108) und R. Kronig (\*1904 in Dresden, †1995 in Zürich, niederl. Physiker, Studium in New York, 1924 Arbeit zur Dispersionstheorie, 1927 bei Pauli in Zürich, auch an Spin-Hypothese beteiligt, 1934–1969 Prof. in Delft, später u. a. Kronig-Penney-Modell und Arbeiten zur Neutrino-Theorie

$$\chi''_{B,A}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi'_{B,A}(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (7.159)$$

Hierbei bezeichnet

$$\mathcal{P} \int d\omega' f(\omega') = \int_{-\infty}^{\omega=0} d\omega' f(\omega') + \int_{\omega=0}^{+\infty} d\omega'$$

das (Cauchysche) Hauptwertintegral, und obige Relationen folgen unmittelbar aus

$$\chi_{B,A}(z) = \frac{1}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi''_{B,A}(\omega')}{\omega' - z} = \frac{1}{2\pi i} \int d\omega' \frac{\chi_{B,A}(\omega' + i0) - \chi_{B,A}(\omega' - i0)}{\omega' - z} \quad (7.160)$$

welches wiederum aus dem Residuensatz wegen der erwähnten analytischen und asymptotischen Eigenschaften der Suszeptibilität  $\chi_{B,A}(z)$  folgt.

Betrachtet man den statischen Limes der frequenzabhängigen Suszeptibilität, erhält man die sogenannte adiabatische Suszeptibilität

$$\chi_{B,A}^{\text{ad}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi_{B,A}(\omega + i0) \quad (7.161)$$

Im Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  geht die Störung  $-AF_0 e^{-i(\omega+i0)t}$  auch in eine statische Störung über bzw. genau genommen wegen des adiabatischen Einschaltterms in eine zeitlich höchstens sehr langsam veränderliche Störung. Wie die Definition als Grenzfall der frequenzabhängigen Suszeptibilität zeigt, wird dabei aber immer noch eine Nicht-Gleichgewichts-Situation beschrieben, also auch im statischen Grenzfall eine Störung, die das System aus dem Gleichgewichtszustand bringt. Auch statische Transportgrößen hängen daher mit einer adiabatischen Suszeptibilität zusammen, da Transport in der Regel nur im Nicht-Gleichgewichts-Zustand besteht. Von der adiabatischen Suszeptibilität zu unterscheiden ist die isotherme Suszeptibilität, die definiert ist als

$$\begin{aligned} \chi_{B,A}^{\text{isoth}} &= \frac{\partial}{\partial F_0} \langle B \rangle_\rho \\ \text{mit } \rho &= \frac{e^{-\beta(H_0 - AF_0)}}{S p e^{-\beta(H_0 - AF_0)}} \end{aligned} \quad (7.162)$$

Die isotherme Suszeptibilität wird also aus dem (großkanonischen) Gleichgewichts-Erwartungswert von  $B$  bzgl. des vollen Hamilton-Operators  $H = H_0 + H_1 = H_0 - AF_0$  bestimmt, bei dem die statische Störung also mit den neuen Gleichgewichts-Dichteoperator bestimmt. Die isotherme Suszeptibilität ist also bei physikalischen Prozessen relevant, bei denen das System unter dem Einfluß der statischen Störung wieder in das thermische Gleichgewicht gekommen ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn man einen Festkörper in ein statisches äußeres Magnetfeld bringt; die statische magnetische Suszeptibilität ist also eine isotherme Suszeptibilität. In der Regel gilt

$$\chi_{B,A}^{\text{ad}} \neq \chi_{B,A}^{\text{isoth}} \quad (7.163)$$

## 7.7 Elektrische Leitfähigkeit in linearer Response-Theorie, Kubo-Formel

Bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern oder auch bei optischen Messungen wirkt ein elektromagnetisches Feld auf den Festkörper und insbesondere auf die Festkörper-Elektronen ein und man mißt die Reaktion („Response“) des Festkörpers darauf. Ein elektromagnetisches Feld ist eindeutig durch Vorgabe des Vektor-Potentials  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  und des Skalar-Potentials  $\Phi(\mathbf{r}, t)$  bestimmt. Das elektromagnetische Skalar-Potential liefert einen Beitrag zum Einteilchen-Potential, für die Ankopplung des Vektor-Potentials an ein System aus geladenen Teilchen hat man die schon aus der klassischen Mechanik bekannte Standard-(Minimal-)Kopplung zu benutzen gemäß der Vorschrift:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

In 1. Quantisierung lautet der Hamilton-Operator eines  $N_e$ -Elektronensystems dann

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t))^2}{2m} + e\Phi(\mathbf{r}_i, t) \right) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (7.164)$$

Dies läßt sich auch schreiben als

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \int d^3 r' \left[ -\frac{1}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}') \mathbf{A}(\mathbf{r}', t) + en(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}', t) + \frac{e^2}{2mc^2} n(\mathbf{r}') \mathbf{A}^2(\mathbf{r}', t) \right] \\ &= H_0 + \int d^3 r' \left[ -\frac{1}{c} \mathbf{J}(\mathbf{r}') \mathbf{A}(\mathbf{r}', t) + en(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}', t) - \frac{e^2}{2mc^2} n(\mathbf{r}') \mathbf{A}^2(\mathbf{r}', t) \right] \end{aligned} \quad (7.165)$$

Hierbei ist

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \left[ \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right) \right] \quad (7.166)$$

der volle Stromoperator bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes<sup>11</sup>. Entsprechend ist

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} [\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i] \quad (7.167)$$

der (korrekt symmetrierte) Strom-Operator ohne elektromagnetisches Feld. Ferner ist

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (7.168)$$

der Operator der Teilchendichte und  $H_0$  der ungestörte  $N_e$ -Elektronen-Hamilton-Operator ohne elektromagnetisches Feld. Ein elektromagnetisches Feld koppelt also

<sup>11</sup> Ein mit Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  bewegtes geladenes Teilchen trägt mit  $e\mathbf{v}$  zum elektrischen Strom bei; die Geschwindigkeit im Feld ist aber nach den Regeln der klassischen Mechanik  $\mathbf{v} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})$ .

über die Stromdichte und die Teilchendichte an ein System aus geladenen Teilchen an; dies nennt man auch **diamagnetische Kopplung**. Haben die Teilchen einen Spin, koppelt das magnetische Feld noch zusätzlich an die zugehörigen magnetischen Momente über die Zeeman-Ankopplung.

Für Transporteigenschaften ist der Erwartungswert des (vollen) Stromoperators von Interesse, und zwar in niedrigster (linearer) Ordnung in der Störung durch das elektromagnetische Feld. In dieser Ordnung ergibt sich:

$$\langle J_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_{\rho(t)} = -\frac{e^2}{mc} A_\alpha(\mathbf{r}, t) \langle n(\mathbf{r}) \rangle_{\rho_0} + \int d^3 r' \int dt' \left[ -\frac{1}{c} \sum_{\gamma=1}^3 \chi_{j_\alpha(\mathbf{r}), j_\gamma(\mathbf{r}')} (t - t') A_\gamma(\mathbf{r}', t') + e \chi_{j_\alpha(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}')} (t - t') \Phi(\mathbf{r}', t') \right] \quad (7.169)$$

Der Beitrag in der ersten Zeile ist durch einen Gleichgewichts-Erwartungswert bestimmt und führt daher, daß im Strom-Operator  $\mathbf{J} = \mathbf{j} - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}$  selbst das Vektorpotential enthalten ist. Dies nennt man auch den diamagnetischen Anteil des Stromes. Die weiteren Terme sind die Nicht-Gleichgewichts-Beiträge und in linearer Response auf die Störung durch das elektromagnetische Feld angegeben. Daher tritt hier nur noch der Stromoperator ohne diamagnetischen Anteil auf. Offenbar koppeln also elektromagnetische Felder über die Teilchen-Dichte und den Strom-Operator an das System. Die Leitfähigkeit ist durch die Strom-Strom- bzw. Strom-Dichte-Responsefunktion bestimmt.

Zur Vereinfachung betrachten wir im Folgenden nur noch den Fall eines elektrischen Wechselfeldes und vernachlässigen die Ortsabhängigkeit. Dies ist gerechtferigt, so lange die Wellenlängen des elektromagnetischen Feldes groß sind gegenüber den Gitterkonstanten des Festkörpers, so daß das Feld über Abmessungen der Probe (des Festkörpers) noch näherungsweise räumlich homogen ist. Das elektrische Feld ist dann näherungsweise gegeben durch

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (7.170)$$

und eine mögliche Wahl für Vektor- und Skalarpotential ist dafür

$$\mathbf{A}(t) = -i \frac{c}{\omega + i\delta} \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad \Phi = 0 \quad (7.171)$$

Damit ist  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$  erfüllt. Wegen der räumlichen Homogenität interessiert jetzt auch nur noch der Erwartungswert des über das System gemittelten Stromoperators, also die eigentliche Stromdichte

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{V} \int d^3 r \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle$$

Mit der Teilchendichte pro Volumen  $n = \frac{1}{V} \int d^3 r \langle n(\mathbf{r}) \rangle$  folgt dann

$$\langle J_\alpha \rangle = i \frac{ne^2}{m(\omega + i\delta)} E_\alpha e^{-i(\omega+i\delta)t} - \frac{i}{\omega + i\delta} \frac{1}{V} \sum_{\gamma=1}^3 \chi_{j_\alpha, j_\gamma} (\omega + i\delta) E_{0\gamma} e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (7.172)$$

Hierbei ist jetzt (in erster Quantisierung)  $\mathbf{j} = \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{p}_i$  der (über das System gemittelte) Strom-Operator ohne diamagnetischen Term. Für den Tensor der komplexen, frequenzabhängigen Leitfähigkeit liest man aus (7.172) ab:

$$\sigma_{\alpha,\gamma}(\omega + i\delta) = \frac{-i}{\omega + i\delta} \frac{1}{V} \chi_{j_\alpha,j_\gamma}(\omega + i\delta) + i \frac{ne^2}{m(\omega + i\delta)} \delta_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma}^{(1)} + \sigma^{(dia)} \delta_{\alpha\gamma} \quad (7.173)$$

Diese Gleichung (bzw. manchmal auch einige der unten aufgeführten äquivalenten oder daraus ableitbaren Gleichungen) bezeichnet man als

### Kubo-Formel<sup>12</sup>

für die frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit.

Der Leitfähigkeits-Tensor ist demnach durch die Strom-Strom-Suszeptibilität sowie für die Diagonal-Komponenten noch den zusätzlichen diamagnetischen Anteil  $\sigma^{(dia)}$  bestimmt. In Spektraldarstellung bezüglich einer (Vielteilchen-)Eigenbasis  $\{|n\rangle\}$  des ungestörten Hamilton-Operators ergibt sich

$$\sigma_{\alpha\gamma}^{(1)}(\omega) = \frac{i}{\omega + i\delta} \frac{1}{V} \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \frac{\langle n|j_\alpha|m\rangle \langle m|j_\gamma|n\rangle}{\hbar\omega + i\delta + E_n - E_m} \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) \quad (7.174)$$

wobei wie immer  $Z_0 = \sum_n e^{-\beta E_n}$  die Zustandssumme ist. Die Leitfähigkeit im engeren Sinn ist der Realteil der obigen komplexen Leitfähigkeit; diese ist gegeben durch

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\gamma}(\omega) = \text{Re } \sigma_{\alpha\gamma}^{(1)}(\omega) = -\frac{1}{V} \frac{1}{\omega} \chi''_{j_\alpha,j_\gamma}(\omega + i\delta) \quad (7.175)$$

also durch den Imaginärteil, den absorptiven Anteil der Strom-Strom-Suszeptibilität. Falls  $\langle n|j_\alpha|m\rangle \langle m|j_\gamma|n\rangle$  reell ist, lässt sich dies auch schreiben als:

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\alpha\gamma}(\omega) &= \frac{\pi}{V\omega} \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \langle n|j_\alpha|m\rangle \langle m|j_\gamma|n\rangle \delta(\hbar\omega + E_n - E_m) \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) \\ &= \frac{1}{V\hbar} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} \int_0^\beta d\lambda \langle j_\gamma(-t-i\hbar\lambda) j_\alpha(0) \rangle \end{aligned} \quad (7.176)$$

Der Stromoperator lässt sich in zweiter Quantisierung immer in der Form

$$\mathbf{j} = \sum_{i,l} \frac{e}{m} \langle i|\mathbf{p}|l\rangle c_i^\dagger c_l \quad (7.177)$$

darstellen, wenn  $i, l$  die Quantenzahlen einer Einteilchenbasis durchläuft. Die Matrixelemente sind in Ortsdarstellung wie immer gegeben durch

$$\langle i|\mathbf{p}|l\rangle = \frac{\hbar}{i} \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_l(\mathbf{r}) \quad (7.178)$$

<sup>12</sup> R. Kubo, \*1920 in Tokyo, †1995 ebd., Professor in Tokyo und Kyoto, Arbeiten zur Nichtgleichgewichts-Thermodynamik und statistischen Physik, zur Vielteilchen-Theorie und Greenfunktions-Methode (u. a. Kumulantentwicklung), und zur Linearen Response-Theorie

Speziell bezüglich der Bloch-Zustände gilt, wenn  $v$  den Bandindex bezeichnet:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}' v | \mathbf{p} | \mathbf{k} v' \rangle &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \nabla e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{v'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} (\nabla + i\mathbf{k}) u_{v'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}) u_{v'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{vv'} \frac{m}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_v(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}\end{aligned}\quad (7.179)$$

Im letzten Schritt wurde benutzt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \epsilon_v(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( \frac{(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar}{m} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}) u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \underbrace{\epsilon_v(\mathbf{k}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3 r u_{v\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}_{=\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} 1 = 0}\end{aligned}$$

In Bloch-Darstellung hat der Stromoperator daher explizit die Gestalt

$$\mathbf{j} = \sum_{\mathbf{k}v} \frac{e}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_v(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} c_{v\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}} \quad (7.180)$$

ist also insbesondere diagonal. Berücksichtigt man im Hamiltonoperator nur die ungestörten Elektronen im periodischen Potential, würden ungestörter (zeitunabhängiger) Hamilton-Operator  $H_0$  und Stromoperator miteinander vertauschen; dann macht die Anwendung der Kubo-Formel keinen Sinn mehr. Im ungestörten  $H_0$  muß daher insbesondere der Streumechanismus, der zu einer endlichen Leitfähigkeit führt, mit enthalten sein, also z. B. Störstellen, die eine Abweichung von der vollen Translationsinvarianz bewirken, oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, durch die  $\mathbf{k}$  keine gute Quantenzahl mehr ist. Dann vertauschen Strom- und Hamilton-Operator nicht mehr.

Im Weiteren sei nur noch der Spezialfall betrachtet, daß  $H_0$  ein elektronischer Einteilchen-Hamilton-Operator ist. Dann existiert also eine Einteilchen-Basis  $\{|i\rangle\}$ , so daß  $H_0$  diagonal wird. Dies ist aber nicht die Bloch-Basis, da  $H_0$  ja z. B. die Störstellen enthalten soll. Hamilton-Operator und Strom-Operator haben dann explizit die Form:

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i \quad j_\alpha = \sum_{i,l} \underbrace{\frac{e}{m} \langle i | p_\alpha | l \rangle}_{=j_{\alpha i,l}} c_i^\dagger c_l \quad (7.181)$$

Aus einer relativ einfachen Rechnung folgt:

$$\frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \langle n | c_i^\dagger c_l | m \rangle \langle m | c_j^\dagger c_k | n \rangle \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) = \delta_{lj} \delta_{ik} (f(\epsilon_i) - f(\epsilon_l)) \quad (7.182)$$

wobei  $\{i, j, k, l\}$  die Einteilchen-Quantenzahlen bezeichnet und  $\{|n\rangle, |m\rangle\}$  die Vielteilenzustände, die sich in Bestzungszahldarstellung bezüglich der gewählten Einteilchenbasis angeben lassen. Damit folgt für den Tensor der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für den Fall eines Einteilchen-Modells:

$$\sigma_{\alpha\gamma}(\omega) = \frac{i}{V(\omega + i\delta)} \sum_{l,k} j_{al,k} j_{\gamma k,l} \frac{f(\varepsilon_l) - f(\varepsilon_k)}{\hbar\omega + i\delta + \varepsilon_l - \varepsilon_k} + i \frac{ne^2}{m(\omega + i\delta)} \delta_{\alpha\gamma} \quad (7.183)$$

Dies lässt sich auch darstellungsfrei schreiben als

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\gamma}(\omega) &= \frac{i}{V(\omega + i\delta)} \int dE \int dE' \text{Sp} (\delta(E - H_0) j_\alpha \delta(E' - H_0) j_\gamma) \\ &\times \frac{f(E) - f(E')}{\hbar\omega + i\delta + E - E'} + i \frac{ne^2}{m(\omega + i\delta)} \delta_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (7.184)$$

mit

$$\begin{aligned} \delta(E - H_0) &= \sum_i \delta(E - \varepsilon_i) |i\rangle \langle i| = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E + i\delta) \\ &= -\frac{1}{2\pi i} (G(E + i0) - G(E - i0)) \end{aligned} \quad (7.185)$$

und der Einteilchen-Greenfunktion bzw. dem Propagator

$$G(z) = (z - H_0)^{-1} \quad (7.186)$$

$G(z)$  ist für  $\text{Im } z \neq 0$  analytisch und hat einen Schnitt (bzw. bei endlichen Systemen mit noch diskretem Spektrum Pole) längs der reellen Energieachse. Ersetzt man die Delta-Funktionen in (7.184) gemäß (7.185) durch  $G(z)$ , so erhält man nach teilweiser Umbenennung der Integrationsvariablen

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\gamma}(\omega) &= -\frac{i}{V(\omega + i\delta) 4\pi^2} \int dE f(E) \int dE' \\ &\left[ \frac{\text{Sp} ((G(E + i0) - G(E - i0)) j_\alpha (G(E' + i0) - G(E' - i0)) j_\gamma)}{E + i\delta + \hbar\omega - E'} \right. \\ &\left. - \frac{\text{Sp} ((G(E + i0) - G(E - i0)) j_\gamma (G(E' + i0) - G(E' - i0)) j_\alpha)}{E' + i\delta + \hbar\omega - E} \right] \\ &+ i \frac{ne^2}{m(\omega + i\delta)} \delta_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (7.187)$$

Jetzt lässt sich das  $E'$ -Integral mittels Residuententechnik ausführen, da nur Pole bei  $E' = E + \hbar\omega + i\delta$  bzw. bei  $E' = E - \hbar\omega - i\delta$  umlaufen werden. So ergibt sich:

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\gamma}(\omega) &= \frac{i}{V(\omega+i\delta)} \int dE f(E) [\text{Sp}(\delta(E-H_0)j_\alpha G(E+\hbar\omega+i\delta)j_\gamma) \\ &\quad + \text{Sp}(\delta(E-H_0)j_\gamma G(E-\hbar\omega-i\delta)j_\alpha)] + \frac{ine^2}{m(\omega+i\delta)} \delta_{\alpha\gamma} \quad (7.188)\end{aligned}$$

Man kann sich hier davon überzeugen, daß für kleine  $\omega$  und für die Diagonalkomponente (d. h.  $\alpha = \gamma$ ) der Imaginärteil des ersten Summanden (der von der Strom-Strom-Suszeptibilität herröhrt) den diamagnetischen Anteil genau kompensiert. Es gilt nämlich für kleine  $\omega$ :

$$\begin{aligned}\text{Im}\sigma_{\alpha\alpha}^{(1)}(\omega) &\stackrel{\omega \rightarrow 0}{=} \frac{1}{V\omega} \sum_{i,k} f(\varepsilon_i) 2\langle i|j_\alpha|k\rangle \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_k}{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \langle k|j_\alpha|i\rangle \quad (7.189) \\ &= \frac{1}{V\omega} i \frac{e}{\hbar} \sum_{i,k} f(\varepsilon_i) \left( \langle i|x_\alpha|k\rangle \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)^2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \langle k|j_\alpha|i\rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle i|j_\alpha|k\rangle \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)(\varepsilon_k - \varepsilon_i)}{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \langle k|x_\alpha|i\rangle \right) \\ &= \frac{e}{V\omega} \frac{i}{\hbar} \sum_i f(\varepsilon_i) \langle i|x_\alpha j_\alpha - j_\alpha x_\alpha|i\rangle = \frac{e^2 i}{V\omega m \hbar} \sum_i f(\varepsilon_i) \langle i| \underbrace{[x_\alpha, p_\alpha]}_{=-\frac{\hbar}{i}} |i\rangle \\ &= -\frac{e^2}{V\omega m} \sum_i f(\varepsilon_i) = -\frac{ne^2}{m\omega}\end{aligned}$$

Hierbei wurde insbesondere die Beziehung  $j_\alpha = \frac{e}{m} p_\alpha = \frac{ie}{m}[H_0, x_\alpha]$  benutzt.

Im Grenzfall kleiner  $\omega$  ergibt sich für den eigentlich interessierenden Realteil der Leitfähigkeit

$$\begin{aligned}\text{Re}\sigma_{\alpha\gamma} &= -\frac{1}{2\pi V} \int dE f(E) \frac{1}{\omega} \\ &\quad \text{Re Sp} [(G(E+i0) - G(E-i0))j_\alpha (G(E+i0) + G'(E+i0)\hbar\omega)j_\gamma \\ &\quad + (G(E+i0) - G(E-i0))j_\gamma (G(E-i0) - G'(E-i0)\hbar\omega)j_\alpha] \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi V} \int dE f(E) \\ &\quad \text{Re Sp} [(G(E+i0) - G(E-i0))j_\alpha G'(E+i0)j_\gamma \\ &\quad - (G(E+i0) - G(E-i0))j_\gamma G'(E-i0)j_\alpha] \quad (7.190)\end{aligned}$$

Hierbei wurde die zyklische Invarianz unter der Spur benutzt und

$$\text{Re}[G(E+i0)j_\alpha G(E+i0)j_\gamma - G(E-i0)j_\gamma G(E-i0)j_\alpha] = 0$$

Außerdem ist die Ableitung der Einteilchen-Green-Funktion gegeben durch

$$G'(z) = -(z - H_0)^{-2}$$

Die Matrixelemente des Leitfähigkeitstensors sind also auch im statischen Grenzfall i. a. durch ein Integral bzw. eine Summe über alle besetzten Zustände bestimmt. Nur falls speziell  $\langle i|j_\alpha|m\rangle\langle m|j_\gamma|i\rangle$  reell ist, läßt sich dies durch partielle Integration auf eine Form bringen, in der die Ableitung der Fermifunktion auftritt, so daß nur noch die Zustände in der Umgebung der Fermienergie beitragen. Dies ist speziell für die Diagonalelemente des Leitfähigkeitstensors immer erfüllt. Für  $\alpha = \gamma$  folgt nämlich aus (7.190) durch partielle Integration und einfache Umrechnung

$$\begin{aligned} \text{Re}\sigma_{\alpha\alpha}(\omega=0) &= -\frac{\hbar}{4\pi V} \int dE \left( -\frac{df}{dE} \right) \\ &\quad \text{Re Sp} [(G(E+i0) - G(E-i0))j_\alpha(G(E+i0) - G(E-i0))j_\alpha] \\ &= \frac{\hbar}{\pi V} \int dE \left( -\frac{df}{dE} \right) \text{Re Sp} [\text{Im}G(E+i0)j_\alpha \text{Im}G(E+i0)j_\alpha] \\ &= \frac{\hbar\pi}{V} \int dE \left( -\frac{df}{dE} \right) \text{Sp} [\delta(E-H_0)j_\alpha \delta(E-H_0)j_\alpha] \end{aligned} \quad (7.191)$$

Dies kann man für die Diagonalelemente (also  $\alpha = \gamma$ ) auch direkt aus (7.183), (7.184) für die frequenzabhängige Leitfähigkeit herleiten. Da dann  $\langle l|j_\alpha|k\rangle\langle k|j_\alpha|l\rangle$  reell ist, ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Re}\sigma_{\alpha\alpha}(\omega) &= \frac{\pi}{V\omega} \sum_{l,k} |j_{\alpha l,k}|^2 (f(\varepsilon_l) - f(\varepsilon_k)) \delta(\hbar\omega + \varepsilon_l - \varepsilon_k) \\ &= \frac{\pi}{V} \int dE \frac{f(E) - f(E+\hbar\omega)}{\omega} \text{Sp} (\delta(E-H_0)j_\alpha \delta(E+\hbar\omega-H_0)j_\alpha) \end{aligned} \quad (7.192)$$

Im Limes  $\omega \rightarrow 0$  ergibt sich wieder (7.191). Darin geht für tiefe Temperaturen die Ableitung der Fermifunktion in eine Deltafunktion über, so daß nur noch die Zustände genau bei der Fermi-Energie zur Gleichstrom-Leitfähigkeit bei  $T = 0$  beitragen:

$$\sigma_{\alpha\alpha}^{DC}(T=0) = \frac{\pi\hbar}{V} \text{Sp} [\delta(E_F-H_0)j_\alpha \delta(E_F-H_0)j_\alpha] \quad (7.193)$$

Die hier speziell für den Fall eines elektronischen Einteilchen-Hamilton-Operators  $H_0$  hergeleiteten Versionen (7.183), (7.184), (7.190)–(7.193) für die Matrixelemente des Leitfähigkeitstensors für Frequenz  $\omega$  und speziell für den statischen Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  sowie für die Diagonalelemente des Leitfähigkeitstensors als eigentliche Wechselstrom- und (für  $\omega = 0$ ) Gleichstrom-Leitfähigkeit bezeichnet man auch als

### Kubo-Greenwood-Formel

Wie erwähnt faßt man im Kubo-Formalismus die statische Leitfähigkeit als statischen Grenzfall der Wechselstrom-Leitfähigkeit auf. Dies entspricht der Vorstellung, daß man auch bei statischen Transportmessungen eine Nicht-Gleichgewichtssituation vorliegen hat. Da jedes Experiment nur eine endliche Meßdauer hat, kann man in der Praxis ein über ein endliches Zeitintervall  $\Delta\tau$  bestehendes statisches elektrisches Feld nicht unterscheiden von einem sehr niederfrequenten Wechselfeld mit Frequenz  $\omega \ll \frac{1}{\Delta\tau}$ . Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß es für die statische Leitfähigkeit auch eine alternative Betrachtung gibt, bei der man

die – in einem realen Transport-Experiment immer vorhandenen – Kontakte mit in Betracht zieht und die Leitfähigkeit der Probe auf den Transmissionskoeffizienten für Elektronen zurückführt (Landauer-Formel). Dieser Landauer-Formalismus ist aber umgekehrt schwer auf frequenzabhängige Leitfähigkeiten zu übertragen und zumindest bei makroskopischen Festkörpern geht die experimentell gefundene Wechselstrom-Leitfähigkeit in der Regel für kleine Frequenzen tatsächlich in die Gleichstrom-Leitfähigkeit über, wie es der Kubo-Formalismus auch beschreibt. Trotzdem ist die Landauer-Beschreibung wohl für mesoskopische Festkörper (Quantendrähte, Halbleiter-Mikro-Strukturen, etc.) der geeignetere Zugang zur Berechnung der Transport-Größen. Insbesondere an der Version (7.193) der Kubo-Greenwood-Formel erkennt man sofort, daß sie so nur im thermodynamischen Limes eines unendlich ausgedehnten Festkörpers anwendbar ist. Genauer ausgedrückt gilt die Formel (7.193) im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  mit  $\frac{N}{V} = \text{const.}$ ,  $\omega \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow 0$ , wobei die Limites in dieser Reihenfolge durchzuführen sind. Die zwei Delta-Funktionen  $\delta(E_F - H_0)$  bringen nämlich zum Ausdruck, daß sowohl die Zustände, aus denen die Elektronen gestreut werden, als auch die Zustände, in die die Elektronen durch das elektrische Feld gestreut werden, bei der Fermi-Energie  $E_F$  liegen müssen. Aus einem statischen Feld kann das System ja gerade keine Energie absorbieren, und bei  $T = 0$  sind auch thermisch keine anderen Zustände als die bei der Fermi-Energie zugänglich. Bei makroskopischen Metallen, bei denen die Band-Elektronen-Zustände (im Rahmen jeden Auflösungsvermögens bzw. erreichbarer tiefer Temperaturen) dicht liegen, so daß sowohl besetzte als auch unbesetzte Zustände bei der Fermi-Energie vorliegen, sind daher die Voraussetzungen für die unmittelbare Anwendung von (7.193) erfüllt. Bei jedem endlichen System, bei denen die Zustände diskret sind, würde aber Gleichung (7.193) eine Gleichstrom-Leitfähigkeit 0 ergeben. Abschließend sei noch einmal darauf verwiesen, daß insbesondere bei Transport im Magnetfeld, wenn  $\sigma_{xy}$  mit dem Hall-Koeffizienten zusammenhängt, die Stromoperator-Matrixelemente nicht reell sind, so daß sich  $\sigma_{xy}$  nicht auf Beiträge nur von Zuständen an der Fermikante reduzieren läßt.

## 7.8 Störstellenstreuung im Kubo-Formalismus

Als Anwendungsbeispiel für den im letzten Abschnitt besprochenen Kubo-Formalismus zur Berechnung von Transportgrößen soll hier noch einmal die Gleichstrom-Leitfähigkeit bei Anwesenheit von Störstellenstreuung behandelt werden. Dieses Problem wurde in Abschnitt 7.4.1 schon einmal mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung behandelt. Wir betrachten ein Einband-Modell bei Anwesenheit von Störstellen, also den Hamilton-Operator:

$$H_0 = T + V = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{kk}'} v_{\mathbf{kk}'} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}'}$$
 (7.194)

Der Spinindex wurde hier bereits weggelassen, da bei normaler Streuung von Elektronen an unmagnetischen Störstellen der Spin unverändert bleibt. Der erste Anteil

$T$  des Hamilton-Operators beschreibt ein ungestörtes Band mit Dispersion  $\varepsilon(\mathbf{k})$ ; hierfür kann man entweder freie Elektronen oder allgemeiner eine Tight-Binding-Dispersion annehmen, die nahe genug an der Bandkante ja immer auch das Verhalten freier Elektronen mit effektiver Masse beschreibt:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ bzw. } \varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\Delta} t e^{i\mathbf{k}\Delta} \quad (7.195)$$

Der zweite Anteil  $V$  des Hamilton-Operators soll das Störstellen-Potential beschreiben; wegen  $V$  ist der Hamilton-Operator nicht mehr translationsinvariant und die Blochzustände sind keine Eigenzustände mehr,  $\mathbf{k}$  ist keine gute Quantenzahl mehr. Es gilt:

$$v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k} | \sum_{\mathbf{R}_s} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \mathbf{k}' \rangle \quad (7.196)$$

Hierbei sind  $\mathbf{R}_s$  die – zufällig über das System verteilt – Positionen der Störstellen. Das Störstellenpotential lässt sich auch in Wannier-Darstellung angeben als:

$$V = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}_s} \langle \mathbf{R} | v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \mathbf{R}' \rangle c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}'} \quad (7.197)$$

Um das Modell noch etwas weiter einzuschränken, soll angenommen werden, daß es sich um ein kurzreichweites Störstellenpotential handelt, was für Metalle wegen der guten Abschirmung zu rechtfertigen ist. Dann tragen wegen ihrer Lokalisierung nur die Wannierfunktionen, die um Gitterplätze bei den Störstellenpositionen lokalisiert sind, zu den Matrixelementen des einzelnen Störstellenpotentials bei und man erhält im einfachsten Fall

$$V = \sum_{\mathbf{R}_s} v_{\mathbf{R}_s} c_{\mathbf{R}_s}^\dagger c_{\mathbf{R}_s} = \sum_{\mathbf{R}} v_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}}^\dagger c_{\mathbf{R}} \quad (7.198)$$

wobei mit  $v_s = \langle \mathbf{R}_s | v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) | \mathbf{R}_s \rangle$

$$v_{\mathbf{R}} = \begin{cases} v_s & \text{falls Störstelle bei } \mathbf{R}, \text{ d. h. mit Wahrscheinlichkeit } c \\ 0 & \text{falls keine Störstelle bei } \mathbf{R}, \text{ d. h. mit Wahrscheinlichkeit } 1 - c \end{cases}$$

Hierbei ist  $c = \frac{N_s}{N}$  die Störstellenkonzentration. In obiger Formulierung setzt das Modell streng genommen voraus, daß die Störstellen bestimmte Gitterplätze einnehmen. Dies nennt man auch substitutionelle Unordnung, da Stör- bzw. Fremd-Atome Wirtsatome ersetzen. Reale Störstellen können sich auch auf Zwischen-Gitter-Plätzen befinden; dann gehört zwar die Störstellenposition  $\mathbf{R}_s$  in der Regel auch zu einer Einheitszelle um einen Gitterplatz  $\mathbf{R}$  mit zugehörigem Wannier-Zustand, es ist aber schwerer zu rechtfertigen, Matrixelemente, die Wannierzustände zu nächsten Nachbarn von  $\mathbf{R}$  involvieren, zu vernachlässigen.

Zu berechnen ist die diagonale Gleichstrom-Leitfähigkeit, für die nach (7.193) gilt

$$\sigma = \sigma_{xx} = \frac{\pi\hbar}{V} \text{Sp} [j_x \delta(E_F - H_0) j_x \delta(E_F - H_0)] \quad (7.199)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{\pi V} \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{R} | j_x \text{Im}G(E_F + i0) j_x \text{Im}G(E_F + i0) | \mathbf{R} \rangle \\
&= \frac{e}{\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_x} \langle \mathbf{k} | \text{Im}G(E_F + i0) j_x \text{Im}G(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle
\end{aligned}$$

wobei  $G(z)$  die in (7.186) eingeführte Einteilchen-Greenfunktion ist. Physikalische Größen wie die Leitfähigkeit hängen streng genommen noch von der genauen Anordnung der Störstellen ab. Wie in Kapitel 7.4.1 aber schon ausgeführt wurde, ist physikalisch klar und experimentell bestätigt, daß eine makroskopische Meßgröße wie die Leitfähigkeit letztlich doch nicht von den Details der Verteilung der Störstellen in der Probe abhängen kann, sondern allenfalls von der Störstellenart bzw. der Stärke des Störstellen-Potentials und von der Konzentration  $c$  der Störstellen, also der Wahrscheinlichkeit, an einem bestimmten Gitterplatz eine Störstelle vorzufinden. Daher ist es sinnvoll, über alle möglichen Konfigurationen der Störstellen gemittelte Größen zu berechnen. Da die Greenfunktion  $G(z)$  noch explizit von den genauen Störstellen-Positionen abhängt, sind konkret Mittelwerte der Art  $G(z) j_x G(z')$  zu berechnen, wobei der Querstrich  $\overline{\dots}$  den Konfigurations-Mittelwert bezeichnet. Speziell für Transportgrößen hat man also den Mittelwert des Produktes zweier Einteilchen-Greenfunktionen zu berechnen. Es interessiert aber auch der Mittelwert der Green-Funktion alleine,  $\overline{G}(z)$ , durch den z. B. die konfigurationsgemittelte Zustandsdichte (pro Gitterplatz) gegeben ist als

$$\begin{aligned}
\overline{\rho(E)} &= -\frac{1}{\pi N} \text{Sp Im} \overline{G}(E + i0) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \text{Im} \overline{G}(E + i0) | \mathbf{k} \rangle \\
&= -\frac{1}{\pi} \langle \mathbf{R} | \text{Im} \overline{G}(E + i0) | \mathbf{R} \rangle
\end{aligned} \tag{7.200}$$

Konfigurationsgemittelte Größen haben wieder die Translationsinvarianz des ungestörten, periodischen Systems und sind daher wieder diagonal in Bloch-( $\mathbf{k}$ )-Darstellung. Für die gemittelte Einteilchen-Greenfunktion definiert man sich eine sogenannte Selbstenergie  $\Sigma(z)$  durch

$$\overline{G}(z) = (z - T - \Sigma(z))^{-1} \tag{7.201}$$

Ein fiktives System, bei dem das Störstellenpotential  $V$  durch die translationsinvariante Selbstenergie ersetzt ist, hat als Einteilchen-Greenfunktion also die konfigurationsgemittelte Greenfunktion des Systems mit Störstellen. Die Selbstenergie  $\Sigma(z)$ , welche ein Operator ist, enthält den Einfluß des Störstellenpotentials und der Konfigurationsmittelung. Die Konfigurationsmittelung läßt sich in der Regel nicht exakt durchführen, sondern man muß geeignete Näherungen für die mittlere Greenfunktion  $\overline{G}(z)$  bzw. die Selbstenergie  $\Sigma(z)$  finden. Es gilt zunächst noch exakt:

$$\begin{aligned}
G(z) &= (z - T - V)^{-1} = (z - T - \Sigma(z) - (V - \Sigma(z)))^{-1} \\
&= \overline{G}(z) (1 - (V - \Sigma(z)) \overline{G}(z))^{-1} \\
&= \overline{G}(z) + \overline{G}(z) (V - \Sigma(z)) (1 - \overline{G}(z) (V - \Sigma(z)))^{-1} \overline{G}(z)
\end{aligned} \tag{7.202}$$

Durch Mittelung erhält man die exakte Beziehung bzw. Bestimmungsgleichung für die Selbstenergie

$$\overline{(V - \Sigma(z)) \left(1 - \overline{G}(z)(V - \Sigma(z))\right)^{-1}} = 0 \quad (7.203)$$

Durch Iteration bzw. Entwicklung dieser Gleichung ergibt sich in niedrigster Ordnung

$$\Sigma(z) \approx \overline{V} + \overline{V \overline{G}(z)V} \quad (7.204)$$

In niedrigster Ordnung in der Störstellenkonzentration ergibt sich daraus durch Bildung des Matrixelementes in Wannier-Darstellung und Ausführen der Konfigurations-Mittelung:

$$\Sigma_{\mathbf{R}}(z) = \langle \mathbf{R} | \Sigma(z) | \mathbf{R} \rangle = cv_s + cv_s^2 \langle \mathbf{R} | \overline{G}(z) | \mathbf{R} \rangle \quad (7.205)$$

Diese Näherung entspricht einer Entwicklung im Störstellenpotential  $v_s$  und in der Störstellenkonzentration  $c$ . In niedrigster (linearer) Ordnung in  $c$  ist die Selbstenergie insbesondere diagonal in Wannier-Darstellung. Als einfachste Näherung für die Selbstenergie ergibt sich noch zusätzlich in linearer Ordnung in der Störstellenstärke  $v_s$  das mittlere Potential  $cv_s$  an jedem Gitterplatz, was aber nur eine Verschiebung der Energieskala bzw. des chemischen Potentials bewirkt. Die einfachste nicht-triviale Näherung für die Selbstenergie ist daher die obige (selbstkonsistente) Bornsche Näherung, die korrekt in linearer Ordnung in  $c$  und bis zur quadratischen Ordnung in der Stärke des Störstellenpotentials ist.

Der endliche Imaginärteil von  $\Sigma(z)$  hat die folgende physikalische Interpretation. Ohne Störstellen, d. h. bei voller Translationsinvarianz, ist die Greenfunktion  $\mathbf{k}$ -diagonal und die Diagonalelemente sind gegeben durch

$$G_0(z, \mathbf{k}) = \frac{1}{z - \varepsilon(\mathbf{k})} \quad (7.206)$$

Dies ist gerade die Laplace-Transformierte der zeitabhängigen Greenfunktion

$$G_0(\mathbf{k}, t) = -ie^{-i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar} \theta(t) \quad (7.207)$$

die anschaulich physikalisch die zeitliche Entwicklung eines zur Zeit 0 in den Zustand  $|\mathbf{k}\rangle$  gebrachten Teilchens beschreibt; genauer entspricht das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen zu einer Zeit  $t > 0$  noch in diesem Zustand zu treffen. Für das voll translationsinvariante System wird diese Wahrscheinlichkeit 1. Dies bedeutet, daß das Teilchen im Zustand  $|\mathbf{k}\rangle$  bleibt, daß  $\mathbf{k}$  also eine gute Quantenzahl ist. Hat die Selbstenergie nun aber einen endlichen Imaginärteil  $\Sigma'' = -|\Sigma''| < 0$ , dann ist das  $\mathbf{k}$ -diagonale Matrixelement der frequenzabhängigen Greenfunktion gegeben durch

$$G(z, \mathbf{k}) = \frac{1}{z + i|\Sigma''| - \varepsilon(\mathbf{k})} \quad (7.208)$$

welches als Laplace-Transformierte von

$$G(\mathbf{k}, t) = -ie^{i(i|\Sigma''| - \varepsilon(\mathbf{k}))t/\hbar} = -ie^{-i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar} e^{-|\Sigma''|t/\hbar} \quad (7.209)$$

aufgefaßt werden kann. Jetzt gibt es einen zeitlichen exponentiellen Zerfall der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit  $t$  noch im Zustand  $|\mathbf{k}\rangle$  anzutreffen. Daher ist  $\mathbf{k}$  keine gute Quantenzahl mehr, der endliche Imaginärteil der Selbstenergie hängt somit mit der inversen Lebensdauer  $\tau$  eines Teilchens im Zustand  $\mathbf{k}$  zusammen:

$$\text{Im}\Sigma(E + i0) = \Sigma'' = -\frac{\hbar}{\tau(E)} \quad (7.210)$$

Um Transportgrößen zu bestimmen, reicht in der Regel die Kenntnis der gemittelten Greenfunktion bzw. der Selbstenergie noch nicht aus, man braucht ja Konfigurations-Mittelwerte der Art  $\overline{G(z)AG(z')}$ , wobei für die Kubo-Formel der Operator  $A$  konkret der Stromoperator ist. Da der Mittelwert des Produktes zweier Größen im Allgemeinen verschieden vom Produkt der Mittelwerte ist, ist somit noch zusätzlich eine Näherung für den Mittelwert des Produktes zweier Greenfunktionen mit einem anderen (konfigurationsunabhängigen) Operator  $A$  dazwischen zu finden. Man definiert durch

$$\overline{G(z)AG(z')} = \overline{G(z)} (A + \Gamma_A(z, z')) \overline{G(z')} \quad (7.211)$$

den sogenannten Vertex-Operator  $\Gamma_A(z, z')$  zum Operator  $A$ . Der Name röhrt her von der Darstellung solcher Operatoren durch Diagramme<sup>13</sup>. Der Vertexoperator enthält also alle Einflüsse, die vom Unterschied zwischen Mittelwert des Produktes und Produkt der Mittelwerte herrühren. Neben einer Näherung für die Selbstenergie braucht man also auch noch eine Näherung für den Vertexoperator. Die Näherung für den Vertexoperator darf aber nicht unabhängig von der Näherung für die Selbstenergie gewählt werden, da Vertexoperator und Selbstenergie durch die sogenannte Ward-Identität miteinander verknüpft sind; dieser Begriff stammt eigentlich wieder aus der relativistischen Quantenfeldtheorie und wird wegen der Analogie der diagrammatischen Darstellung von Selbstenergie und Vertexoperator und wegen der formalen Ähnlichkeit der Relation auch hier in der Festkörpertheorie und speziell der Transporttheorie benutzt. Speziell der Vertexoperator zum Einheitsoperator läßt sich nämlich exakt durch die Selbstenergie ausdrücken; es gilt nämlich

$$\Gamma_1(z, z') = \frac{\Sigma(z) - \Sigma(z')}{z' - z} \quad (7.212)$$

---

<sup>13</sup> Man kann die Störungsentwicklung nach Störungen wie der Coulomb-Wechselwirkung, der Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder auch der Störstellenstreuung systematisch und gleichzeitig mit Hilfe von diagrammatischen Methoden der Quantenfeldtheorie (Feynman-Diagrammen) formulieren. Dabei treten immer für sogenannte Zweiteilchen-Greenfunktionen diese Art von Vertex-Operatoren auf. Diese Methoden werden in dieser Abhandlung jedoch nicht besprochen; eine Einführung in solche Methoden findet man z. B. in Nolting, Band 7. Speziell für die Störstellenstreuung in der einfachsten nicht-trivialen Näherung kommt man auch ohne Diagramme aus, trifft aber trotzdem auf diese Vertex-Operatoren

Dies folgt aus

$$\begin{aligned}\overline{G(z)1G(z')} &= \frac{1}{z' - z} (\overline{G}(z) - \overline{G}(z')) \\ &= \frac{1}{z' - z} \overline{G}(z) (z' - \Sigma(z') - H_0 - (z - \Sigma(z) - H_0)) \overline{G}(z') = \\ &= \overline{G}(z) \left( 1 + \frac{\Sigma(z) - \Sigma(z')}{z' - z} \right) \overline{G}(z')\end{aligned}$$

Eine Näherung für den Vertexoperator  $\Gamma_A(z, z')$ , die mit der Bornschen Näherung (7.205) für die Selbsternergie in dem Sinn konsistent ist, daß die Wardidentität (7.212) erfüllt bleibt, ist gegeben durch folgende implizite lineare (Integral-) Gleichung für die Matrixelemente des gitterplatz-diagonalen Operators

$$\langle \mathbf{R} | \Gamma_A(z, z') | \mathbf{R} \rangle = cv_s^2 \langle \mathbf{R} | \overline{G}(z) (A + \Gamma_A(z, z')) \overline{G}(z') | \mathbf{R} \rangle \quad (7.213)$$

Setzt man hier nämlich speziell für  $A = 1$  auf der rechten Seite (7.212) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{R} | \Gamma_1(z, z') | \mathbf{R} \rangle &= cv_s^2 \langle \mathbf{R} | \overline{G}(z) \frac{z' - z + \Sigma(z) - \Sigma(z')}{z' - z} \overline{G}(z') | \mathbf{R} \rangle = \\ &= cv_s^2 \langle \mathbf{R} | \frac{1}{z' - z} (\overline{G}(z) - \overline{G}(z')) | \mathbf{R} \rangle = \frac{\Sigma(z) - \Sigma(z')}{z' - z}\end{aligned}$$

wobei auf der rechten Seite die Selbstergien in Bornscher Näherung (7.205) stehen. Somit erfüllt die Näherung (7.213) für den Vertexoperator also die Wardidentität (7.212), falls die Selbsternergie in Bornscher Näherung (7.205) eingesetzt wird. Insbesondere ist der Vertexoperator also in der mit der Bornschen Näherung (7.205) konsistenten Näherung (7.213) ebenfalls gitterplatzdiagonal. Dann verschwindet aber speziell der Vertexoperator zum Stromoperator  $j_x$ . Es gilt nämlich

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{R} | \overline{G}(z) j_x \overline{G}(z') | \mathbf{R} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}} \langle \mathbf{k} | \overline{G}(z) j_x \overline{G}(z') | \mathbf{k}' \rangle \\ &= \frac{e}{\hbar} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \Sigma(z) - \varepsilon(\mathbf{k})} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_x} \frac{1}{z' - \Sigma(z') - \varepsilon(\mathbf{k})} = 0\end{aligned} \quad (7.214)$$

Das Verschwinden der  $\mathbf{k}$ -Summe folgt aus der Symmetrie  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$ . Speziell für den Stromoperator kann man im Rahmen der Bornschen Näherung also Vertexkorrekturen vernachlässigen. Dies gilt aber nur im Rahmen von Einzentren-Näherungen und solange die Selbsternergie gitterplatz-diagonal ist. In Näherungen, die in höherer als linearer Ordnung in der Störstellenkonzentration  $c$  exakt sind, oder bei nicht kurzreichweiten Störstellenpotentialen, verschwindet der Vertexoperator zum Stromoperator in der Regel nicht mehr. Die konfigurationsgemittelte Leitfähigkeit ist nunmehr gegeben durch

$$\bar{\sigma} = \frac{e^2}{\pi \hbar V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \langle \mathbf{k} | \text{Im} \overline{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \text{Im} \overline{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle \quad (7.215)$$

Ersetzt man hier  $\text{Im}\bar{G}(E + i0) = \frac{1}{2i}(\bar{G}(E + i0) - \bar{G}(E - i0))$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned}\overline{\sigma} &= \frac{-e^2}{2\pi\hbar V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \text{Re} (\langle \mathbf{k} | \bar{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle^2 \\ &\quad - \langle \mathbf{k} | \bar{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \bar{G}(E_F - i0) | \mathbf{k} \rangle)\end{aligned}\quad (7.216)$$

Man kann sich nun davon überzeugen, daß insbesondere für kleine Konzentration  $c$  und damit kleinen Imaginärteil der Selbstenergie nur der zweite Summand in obiger Gleichung wichtig und dominant ist, dann folgt

$$\overline{\sigma} = \frac{e^2}{2\pi\hbar V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \frac{1}{\text{Im}\Sigma(E_F + i0)} \text{Im}\langle \mathbf{k} | \bar{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle \quad (7.217)$$

Berücksichtigt man, daß für kleine  $c$  näherungsweise gilt

$$\text{Im}\langle \mathbf{k} | \bar{G}(E_F + i0) | \mathbf{k} \rangle = -\pi\delta(E_F - \epsilon(\mathbf{k}))$$

und daß  $\text{Im}\Sigma(E_F + i0) = -\pi c v_s^2 \rho(E_F)$  gilt und arbeitet in der Näherung (quasi-)freier Elektronen, so folgt

$$\overline{\sigma} = \frac{e^2 \hbar^3}{2\pi m^2 V} \sum_{\mathbf{k}} k_x^2 \delta(E_F - \epsilon(\mathbf{k})) \frac{1}{c v_s^2 \rho(E_F)} \quad (7.218)$$

So entspricht unser Endergebnis für die Leitfähigkeit genau dem Ergebnis, das auch schon in Abschn. 7.4.1 im Rahmen der Boltzmann-Gleichungs-Behandlung erzielt wurde, wie man sieht, wenn man dort (7.96) in (7.67) einsetzt<sup>14</sup>. Insbesondere ist die Leitfähigkeit (und auch die Lebensdauer  $\tau$ ) umgekehrt proportional zur Störstellenkonzentration  $c$  und zum Quadrat der Stärke des Störstellenpotentials  $v_s^2$ . Man könnte hier vielleicht den Eindruck bekommen, daß mit dem Kubo-Formalismus ein wesentlich umfangreicherer Formalismus (Lineare Response-Theorie, Greenfunktionen, Selbstenergie, Vertex-Operatoren, Ward-Identität etc.) notwendig ist, um letztlich das gleiche Ergebnis wie mit der Boltzmann-Gleichung erzielen zu können. Dem muß man entgegenhalten, daß der Kubo-Formalismus einerseits quantenmechanisch besser begründet ist als der Zugang über die Boltzmann-Gleichung. Deshalb ist es beruhigend und rechtfertigt im Nachhinein ihre Anwendbarkeit, wenn im einfachsten Grenzfall das Ergebnis der Boltzmann-Gleichungs-Behandlung im Kubo-Formalismus bestätigt werden kann. Zum anderen erlaubt der Kubo-Formalismus im Prinzip sofort systematische Erweiterungen und Verbesserungen der hier nur behandelten Bornschen Näherung, was im Rahmen der Boltzmann-Gleichung zumindest schwieriger ist.

---

<sup>14</sup> beachte, daß im Unterschied zu diesem Abschn. 7.8 in den Abschnitten 7.3 und 7.4 der Elektronen-Spin für die Zustandsdichte und Leitfähigkeit berücksichtigt wurde und daß in 7.4 die Konzentration als Störstellendichte (Zahl der Störstellen pro Volumen) definiert ist

## 7.9 Weiteres zum Transport in Festkörpern

In diesem Abschnitt sollen noch einige Punkte wenigstens erwähnt werden, die in einem Überblick über Transport-Phänomene in Festkörpern noch etwas ausführlicher besprochen werden müßten, worauf in dieser Einführung aber verzichtet werden muß.

Nach den vorherigen Abschnitten ist klar, daß man auch die elektronische Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung eigentlich im Rahmen des Kubo-Formalismus behandeln sollte. Dies ist auch möglich, erfordert aber wieder den hier nicht vorausgesetzten Apparat der Vielteilchen-Theorie. Im Zusammenhang mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung soll noch das Phänomen der Phonenen-Mitführung (englisch „phonon drag“) erwähnt werden. Im Abschnitt 7.4.2 ist angenommen worden, daß die Phononen noch der ungestörten Bose-Verteilung unterliegen. Tatsächlich wird sich aber durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung auch die Phononen-Verteilung ändern. Bei Vorhandensein eines statischen elektrischen Feldes kann man ja gemäß Abschnitt 7.3 von einer um  $\frac{e}{\hbar} E \tau$  verschobenen Fermi-Verteilung (bzw. Fermi-Kugel) für die Elektronen ausgehen. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung werden die Phononen versuchen, mit diesem „verschobenen“ Elektronensystem ins Gleichgewicht zu kommen. Dadurch stellt sich auch eine verschobene Phononen-Verteilung ein, d. h. es gibt einen Phononen-Strom in Feldrichtung und dies entspricht einem Wärmestrom. Um die Wärmeleitfähigkeit durch die Phononen, die ja auch ohne Elektron-Phonon-Wechselwirkung existiert und bei Isolatoren z. B. den alleinigen Wärmeleitungsmechanismus darstellt, angemessen zu berücksichtigen, muß man gemäß Abschnitt 3.7 aber auch die Phonon-Phonon-Wechselwirkung, also anharmonische Effekte, in Betracht ziehen.

Es sollen schließlich noch zwei Streumechanismen erwähnt werden, die man auch im Rahmen von Boltzmann-Gleichung und Relaxationszeit-Näherung oder im Rahmen des Kubo-Formalismus behandeln kann und die auch zu charakteristischen Temperaturabhängigkeiten im Widerstand Anlaß geben. Dies ist einmal die Elektron-Elektron-Streuung, also der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf elektronische Transportgrößen wie die elektrische Leitfähigkeit. Wie schon einmal in Kapitel 5.9 erwähnt wurde, kann man zeigen, daß die Lebensdauer eines Elektrons (oder Quasiteilchen) in einem Zustand  $\mathbf{k}$  außerhalb der Fermikugel, in den es z. B. durch ein elektrisches Feld gebracht werden kann, infolge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein Gesetz

$$\tau \sim \frac{1}{T^2} \quad (7.219)$$

folgt. Dadurch kommt es zu einem  $T^2$ -Beitrag zum elektrischen Widerstand durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der – neben dem  $T^5$ -Gesetz durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung – zumindest in Metallen, die die Fermi-Flüssigkeitseigenschaften erfüllen (vgl. Abschnitt 5.9) zu beobachten sein sollte und in Systemen, bei denen die Elektron-Elektron-Wechselwirkung besonders wichtig ist, eventuell sogar der dominante Tief-Temperatur-Beitrag sein kann. Da der elektri-

sche Widerstand besonders einfach zu messen ist, werden Abweichungen von diesem  $T^2$ -Verhalten, z. B. ein lineares  $T$ -Gesetz bis zu tiefen Temperaturen, als Anzeichen für ein Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten interpretiert. Die Streuung an magnetischen Verunreinigungen gibt zu einem anderen Widerstandsverhalten Anlaß; magnetische Verunreinigungen bewirken nämlich nicht nur eine Potentialstreuung am Verunreinigungspotential sondern die magnetischen Momente der Leitungselektronen wechselwirken mit dem magnetischen Moment der Störstelle. dadurch kann es zu einer Spin-Flip-Streuung kommen, d. h. das Leitungselektron ändert seinen Spin bei dem Streuprozeß (unter gleichzeitiger Änderung des Momentes der Störstelle). Behandelt man die Spin-Flip-Streuung an magnetischen Verunreinigungen in über die Bornsche Näherung (Störungsrechnung 2. Ordnung) hinausgehender Störungsrechnung, so finden sich in jeder Ordnung Störungsrechnung logarithmische Divergenzen. Dies gibt Anlaß zu einem Beitrag zum Widerstand proportional zu  $\ln(\mu/T)$ . In Metallen mit magnetischen Verunreinigungen der Konzentration  $c_m$  hat man daher einen Widerstandsverlauf

$$\rho(T) = \rho_0 + c_m a \ln(\mu/T) + bT^5 \quad (7.220)$$

zu erwarten. Dies führt zu einem Widerstandsminimum bei einer Temperatur  $T_{\min} = (v_m a / 5b)^{1/5}$  und einem logarithmischen Wiederanstieg des Widerstands für Temperaturen  $T < T_{\min}$ . Dies bezeichnet man als Kondo-Effekt<sup>15</sup>. Schon lange vorher waren derartige Widerstandsminima bei tiefen Temperaturen auch in einfachen Metallen wie Cu experimentell beobachtet worden, aber unverstanden geblieben; erst nach Kondos Arbeit wurde klar, daß es durch magnetische Verunreinigungen wie Fe in Cu verursacht wurde.

Abschließend seien noch Magneto-Transportphänomene erwähnt, die wegen des Auftretens von neuen Phänomenen wie Magnetowiderstand und Nichtdiagonalelementen des Leitfähigkeitstensors und darauf beruhenden Effekten wie dem Hall-Effekt besonders interessant sind, was in Abschnitt 7.1.2, 7.1.3 schon einmal auf phänomenologischem Niveau besprochen wurde. Dafür kann man aber auch eine Behandlung im Rahmen der Boltzmann-Gleichung und des Kubo-Formalismus durchführen, was in einem vollständigeren Überblick über Transporttheorie noch zu besprechen wäre.

## 7.10 Aufgaben zu Kapitel 7

### Aufgabe 7.1 Zwei-Niveau-System mit zeitabhängiger Störung

Ein Zwei-Niveau-System ist (in Eigendarstellung) gegeben durch den Hamilton-Operator

---

<sup>15</sup> benannt nach dem japanischen Physiker J. Kondo, der 1964 als erster die logarithmischen Divergenzen bei über die Bornsche Näherung hinausgehender Störungsrechnung fand

$$H_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

Zusätzlich wirke eine zeitabhängige Störung

$$H_1(t) = -\hat{A} \cos(\omega t) = -\begin{pmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{pmatrix} \cos(\omega t)$$

- a) Bestimmen Sie  $\hat{A}_W(t)$ .
- b) Bestimmen Sie  $\rho_W(t)$  in linearer Response-Näherung gemäß (7.147), einmal unter der Annahme (Anfangsbedingung), daß für  $t \rightarrow -\infty$  Gleichgewicht vorliegt (mittels eines adiabatischen Einschaltterms) und zum anderen unter der Annahme, daß zur Zeit  $t = 0$  die Störung plötzlich eingeschaltet wird. Nehmen Sie zur Vereinfachung an, daß der Gleichgewichtsdichteoperator einen reinen Zustand beschreibt, d. h.  $\rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ .
- c) Bestimmen Sie  $\langle \hat{A} \rangle_{\rho(t)}$  in linearer Response-Näherung.
- d) Versuchen Sie, die Bewegungsgleichung (7.144) für  $\rho_W(t)$  exakt zu lösen (eventuell nur numerisch möglich, dann mittels Runge-Kutta-Algorithmus) und vergleichen Sie das exakte Ergebnis mit dem der Linearen Response-Näherung.

### Aufgabe 7.2 Lineare Response beim harmonischen Oszillator

Ein eindimensionaler harmonischer Oszillator

$$H_0 = \left( b^\dagger b + \frac{1}{2} \right)$$

unterliege der zeitabhängigen äußeren Störung

$$H_1(t) = -\hat{x} F_0 e^{-i(\omega+i0)t}$$

Berechnen Sie

$$\langle \hat{x} \rangle_{\rho(t)}$$

in Linearer-Response-Näherung.

Hinweis: Zur Vereinfachung werden Energien in Einheiten der Oszillatoren-Eigenfrequenz gemessen (nicht zu verwechseln mit der Frequenz  $\omega$  der Störung), dann gilt natürlich:  $\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (b + b^\dagger)$ .

**Aufgabe 7.3 Lineare-Response-Formel für Einteilchen-Modell**

Beweisen Sie Gleichung (7.181), d. h. (bzw. genauer) zeigen Sie:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \langle n | c_i^\dagger c_l | m \rangle \langle m | c_j^\dagger c_k | n \rangle & \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) F(E_n - E_m) \\ & = \delta_{lj} \delta_{ik} (f(\varepsilon_i) - f(\varepsilon_l)) F(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \end{aligned}$$

falls  $H_0 = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i$  gilt, die  $n, m$  die Vielteilchen-Zustände mit Vielteilchen-Eigenenergien  $E_{n,m}$  und  $\varepsilon_{i,j,k,l}$  die Einteilchen-Eigenenergien bezeichnet und  $F(x)$  eine beliebige Funktion (von Energie-Differenzen) ist.

**Aufgabe 7.4 Darstellungsfreie Form der Kubo-Formel**

Beweisen Sie:

$$\text{Re}\sigma_{\alpha\gamma}(\omega) = \frac{1}{V} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} \int_0^\beta d\lambda \langle j_\gamma(-t-i\hbar\lambda) j_\alpha(o) \rangle$$

(letzte Gleichheit in Gleichung (7.175)).

**Aufgabe 7.5 Leitfähigkeit und Strom-Orts-Operator-Suszeptibilität**

Ein elektrisches Wechselfeld (o. E. in x-Richtung) kann – bei Benutzung einer anderen Eichung als in (7.170) – natürlich auch durch ein Skalarpotential  $\Phi(\mathbf{r}, t) = -xE(t) = -xE_0 e^{-i(\omega+i0)t}$  beschrieben werden bei verschwindendem Vektorpotential ( $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ ).

- a) Zeigen Sie, daß sich die frequenzabhängige Leitfähigkeit dann durch die Strom-Orts-Operator-Suszeptibilität ausdrücken läßt gemäß

$$\sigma_{xx}(\omega + i0) = \frac{e}{V} \chi_{j_x,x}(\omega + i0)$$

- b) Zeigen Sie

$$\chi_{j_x,x}(\omega + i0) = \frac{i\hbar}{e} \frac{1}{Z_0} \sum_{n,m} \frac{|\langle n | j_x | m \rangle|^2 (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m})}{(E_m - E_n)(\hbar\omega + i0 + E_n - E_m)}$$

- c) Tip: Benutzen Sie Relationen wie  $j_x = \frac{ie}{\hbar} [H_0, x]$  (Begründung!).  
 Bestimmen Sie den Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit und bestätigen Sie (7.175) (erste Zeile).

## Kapitel 8

# Optische (bzw. dielektrische) Eigenschaften von Festkörpern

### 8.1 Makroskopische Beschreibung, frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex

Läßt man elektromagnetische Wellen, also z. B. Licht, auf einen Festkörper fallen, so können diese vom Festkörper reflektiert oder absorbiert werden oder durch den Kristall transmittiert werden. Messungen von Größen wie dem Transmissions-, Absorptions- oder Reflexionskoeffizienten des Kristalls geben unmittelbar Aufschluß über die möglichen Anregungen in der Probe. In diesem Kapitel sollen zunächst die grundlegenden Definitionen und die Zusammenhänge zwischen diesen Meßgrößen und anderen Größen wie frequenzabhängiger Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante, etc. zusammengestellt werden. Diese Größen sollten zum größten Teil schon aus der Elektrodynamik und der experimentellen Festkörperphysik vertraut sein.

Bei einem optischen Experiment wird der Festkörper durch die Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes gestört und aus dem Grundzustand (Gleichgewicht) gebracht. Die elektromagnetischen Felder müssen die Maxwell-Gleichungen erfüllen:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\epsilon_r}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (8.1)$$

Der Festkörper soll keine das elektrische Feld mit verursachenden Ladungen haben. Magnetische Effekte sollen in diesem Kapitel nicht betrachtet werden, daher nehmen wir für die magnetische Permeabilität  $\mu = 1$  an.  $\epsilon_r$  soll die statische, z. B. von der Polarisation der inneren Schalen herrührende Dielektrizitätskonstante sein, und es soll die dynamische, frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante bestimmt werden, für die die Polarisation des Mediums bzw. Anregungen wie Stromfluß in Metallen oder Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband in Halbleitern berücksichtigt werden. Ströme werden durch das elektromagnetische Feld erst möglich und hier soll das Ohmsche Gesetz gelten, also  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ . Dann ergibt sich durch einfache, aus der Elektrodynamik bekannte Umrechnung

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (8.2)$$

Dies ist die wohlbekannte, elementare Telegrafen-Gleichung, die elektromagnetische Wellen in einem leitfähigen Medium beschreibt. Als Lösungen ergeben sich gedämpfte elektromagnetische Wellen, also Wellen mit Dissipation im Medium. Macht man nämlich den üblichen Ansatz einer ebenen Welle

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \quad (8.3)$$

ergibt sich

$$k^2 = \epsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{4\pi\sigma i\omega}{c^2} \text{ bzw. } k = \frac{\omega}{c} \left( \epsilon_r + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

Im Medium ist also nur die Ausbreitung einer Welle mit komplexer Wellenzahl möglich; da im Vakuum die übliche Beziehung  $k = \frac{\omega}{c}$  gilt, ergibt sich für den komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon_r + \frac{4\pi\sigma i}{\omega}} = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (8.5)$$

Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante (bzw. allgemeiner Dielektrizitäts-Tensor) sind also in der Regel komplexe Größen. Es gelten die Zusammenhänge

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_r + i\frac{4\pi\sigma}{\omega} = n^2 - \kappa^2 + i2\kappa \quad (8.6)$$

Der Imaginärteil beschreibt gerade die Dämpfung. Als einfaches Beispiel betrachten wir die Propagation einer elektromagnetischen Welle in einem absorbierenden Medium in x-Richtung, das elektrische Feld sei dabei in y-Richtung polarisiert. Dann gilt

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] = (0, E_0, 0) \exp\left(i\omega\left(\frac{nx}{c} - t\right)\right) \exp\left(-\frac{\kappa\omega x}{c}\right) \quad (8.7)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium ist also  $\frac{c}{n}$ , und die Amplitude klingt exponentiell ab. Das zugehörige Magnetfeld muß gemäß den Maxwell-Gleichungen (8.1)

$$i\mathbf{k} \times \mathbf{H} = \left( -i\frac{\omega\epsilon_r}{c} + \frac{4\pi\sigma}{c} \right) \mathbf{E} = -i\frac{\omega}{c} \epsilon(\omega) \mathbf{E} \quad (8.8)$$

erfüllen. Daher gilt

$$\mathbf{H} = \sqrt{\epsilon(\omega)} (0, 0, E_0) \exp\left(i\omega\left(\frac{nx}{c} - t\right)\right) \exp\left(-\frac{\kappa\omega x}{c}\right) = \frac{c}{\omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E} \quad (8.9)$$

Wegen des endlichen Imaginärteils von  $\epsilon(\omega)$  bzw.  $k$  sind Magnetfeld und elektrisches Feld insbesondere nicht mehr in Phase im leitfähigen Medium. Größen wie Poynting-Vektor  $\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  und Intensität klingen exponentiell ab wie  $\exp[-\frac{2\kappa\omega x}{c}]$ . Die Abklingkonstante

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (8.10)$$

bezeichnet man auch als Absorptionskoeffizient des Mediums. In guten Metallen mit großer Leitfähigkeit gilt  $\frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon_r} \gg 1$ , dann gilt

$$\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_r + \frac{4\pi\sigma}{\omega}} i \approx \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\omega}} (1 + i), \text{ also } n = \kappa = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\omega}} \quad (8.11)$$

und für den Absorptionskoeffizienten von Metallen findet man so

$$\alpha = \frac{\sqrt{8\pi\sigma\omega}}{c} \quad (8.12)$$

Ein frequenzabhängiges elektromagnetisches Feld hat also nur eine endliche Eindringtiefe in ein Metall. Diese Eindringtiefe  $\delta$  ist definiert als die Strecke, auf der das Feld auf den Faktor  $1/e$  seiner Anfangsamplitude an der Oberfläche abgeklungen ist, also gilt

$$\frac{\kappa\omega\delta}{c} = 1 \rightarrow \delta = \frac{c}{\kappa\omega} \approx \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \quad (8.13)$$

Insbesondere ist die Eindringtiefe oder Skintiefe also proportional  $\omega^{-1/2}$ , nimmt also mit zunehmender Frequenz ab. Dies ist der bekannte (normale) Skin-Effekt, der eben besagt, daß elektromagnetische Wellen nur in eine dünne Schicht an der Oberfläche von Metallen eindringen können. Für Wechselstrom mit Frequenzen von  $50 \text{ s}^{-1}$  ist die Skintiefe aber von der Größenordnung  $m$ , für Hochfrequenzfelder dagegen kann die Skinschichtdicke aber je nach Leitfähigkeit und Frequenz in der Größenordnung  $10^{-3} \text{ cm}$  liegen.

Was man bei jedem Festkörper messen kann, ist der Reflexionskoeffizient  $R$ . Ein Teil der Welle wird nämlich immer reflektiert, ein anderer Teil dringt ins Medium ein und wird dort absorbiert, und nur wenn die Probe dünn genug ist bzw. nur wenig Absorption stattfindet, gibt es auch einen durch die Probe transmittierten Anteil und einen entsprechenden Transmissionskoeffizienten  $T$ , aus dessen Messung man auch auf den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  rückschließen kann. Wir begnügen uns hier aber mit der Herleitung einer Relation für den Reflexionskoeffizienten. Wir betrachten dazu eine aus dem Vakuum im Bereich  $x < 0$  auf das (absorbierende bzw. leitfähige) Medium im Halbraum  $x > 0$  in x-Richtung einfallende ebene elektromagnetische Welle. Im Vakuum, d. h. im Halbraum  $x < 0$ , hat man dann eine einfallende und eine reflektierte Welle, im Bereich  $x > 0$  nur eine in das Medium eindringende und dadurch gedämpfte, in positive x-Richtung propagierende Welle. Somit gilt:

$$E_y = E_1 \exp \left[ i\omega \left( \frac{x}{c} - t \right) \right] + E_2 \exp \left[ -i\omega \left( \frac{x}{c} + t \right) \right] \text{ für } x < 0 \quad (8.14)$$

$$E_y = E_3 \exp \left[ i\omega \left( \frac{nx}{c} - t \right) \right] \exp \left[ -\frac{\kappa\omega x}{c} \right] = E_3 \exp \left[ i\omega \left( \frac{\tilde{n}x}{c} - t \right) \right] \text{ für } x > 0$$

Aus den aus der Elektrodynamik bekannten Randbedingungen für die elektromagnetischen Felder an Trennflächen verschiedener Medien erhält man wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes bei  $x = 0$

$$E_1 + E_2 = E_3 \quad (8.15)$$

und aus der Stetigkeit der Normalkomponente des Magnetfeldes folgt

$$\frac{\omega}{c} (E_1 - E_2) = -\frac{\tilde{n}\omega}{c} E_3 \quad (8.16)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \quad (8.17)$$

Der Reflexionskoeffizient ist definiert als Verhältnis von reflektierter zu einfallender Intensität und daher gegeben durch

$$R = \frac{|E_2|^2}{|E_1|^2} = \left| \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (8.18)$$

Für gute Metalle mit (gemäß (8.11))  $n = \kappa = \sqrt{2\pi\sigma/\omega} \gg 1$  erhält man daraus

$$\begin{aligned} R &= \frac{1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}} + \frac{\omega}{4\pi\sigma}}{1 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}} + \frac{\omega}{4\pi\sigma}} \\ &\approx 1 - \sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}} \end{aligned} \quad (8.19)$$

Dies ist die sogenannte Hagen-Rubens-Relation für den Reflexionskoeffizienten von Metallen bei kleinen Frequenzen. Insbesondere geht der Reflexionskoeffizient  $R$  also gegen 1 für Frequenz  $\omega \rightarrow 0$ . Allerdings ist auch die Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Frequenz abhängig, wie man es schon im einfachen Drude-Modell erhält, was im nächsten Abschnitt noch einmal besprochen wird.

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers sind also insgesamt durch den komplexen Brechungsindex bzw. die komplexe, frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante bestimmt, und diese wiederum kann auf die komplexe, frequenzabhängige Leitfähigkeit zurückgeführt werden. Leicht meßbar sind insbesondere Größen wie der Reflexionskoeffizient. Dieser ist gemäß der allgemein gültigen Beziehung (8.18) allerdings durch Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bestimmt, so daß eine alleinige Messung von  $R$  nicht auszureichen scheint, um Real- und Imaginärteil des Brechungsindex einzeln zu bestimmen. Allerdings sind der Real- und Imaginärteil von  $\tilde{n}$  durch eine

### Kramers-Kronig-Relation

miteinander verknüpft. Bezeichnet  $\mathbf{P}$  wie in der Elektrodynamik üblich die makroskopische Polarisierung des Mediums, die ja erst durch die Anwesenheit des elektromagnetischen Feldes induziert wird, dann gelten die Zusammenhänge

$$\mathbf{P} = \chi(\omega)\mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon(\omega)\mathbf{E} \rightarrow \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = 1 + 4\pi i \frac{\sigma(\omega)}{\omega} \quad (8.20)$$

Man kann also die Dielektrizitätskonstante auch durch die elektrische Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  ausdrücken; hierbei wurde jetzt  $\epsilon_r = 1$  gesetzt, also angenommen, daß es keine weiteren Beiträge zur Abschirmung mehr gibt. Zwischen frequenzabhängiger Suszeptibilität und Leitfähigkeit besteht der Zusammenhang

$$\sigma(\omega) = -i\omega\chi(\omega) \quad (8.21)$$

Die elektrische Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  ist i. a. auch komplex, hat also einen Realteil  $\chi'(\omega)$  und einen Imaginärteil  $\chi''(\omega)$ :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$$

und diese sind gemäß Abschn. 7.6 durch die Kramers-Kronig-Relationen

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} \quad \chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (8.22)$$

miteinander verknüpft. Berücksichtigt man, daß die Suszeptibilitäten in der Regel die Symmetrieeigenschaften

$$\chi'(-\omega) = \chi'(\omega) \quad \chi''(-\omega) = -\chi''(\omega)$$

erfüllen, lassen sich obige Beziehungen auch in der Form

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad \chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (8.23)$$

schreiben. Daher sind Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante miteinander verknüpft über

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon_2(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned} \quad (8.24)$$

Es genügt also im Prinzip, eine der beiden Größen  $\epsilon_1(\omega)$  oder  $\epsilon_2(\omega)$  zu kennen, dann kann die andere daraus berechnet werden. Allerdings muß diese Größe im ganzen Frequenzbereich bekannt sein, da für die Anwendung der Kramers-Kronig-Relation ein Integral über den gesamten Frequenzbereich durchzuführen ist. Es ist allerdings experimentell vielfach nicht ganz einfach, eine Größe wie den Reflexionskoeffizienten wirklich im gesamten Frequenzbereich, in dem es nichtverschwindende Beiträge gibt, zu messen, da für die verschiedenen Frequenzen elektromagnetischer Strahlung verschiedene Quellen und Apparaturen benötigt werden.

## 8.2 Einfache mikroskopische Modelle, Drude- und Relaxationszeit-Behandlung

### 8.2.1 Reflexionskoeffizient von Metallen im Drude-Modell

Das simple Drude-Modell von Abschn. 7.1 lässt sich auch einfach auf den Fall der frequenzabhängigen Leitfähigkeit übertragen, wie es schon einmal im Abschn. 5.6 über Plasmonen kurz skizziert worden ist. Für ein klassisches geladenes Teilchen der Masse  $m$  und Ladung  $e$  gilt im elektrischen Wechselfeld  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[-i\omega t]$  bei Anwesenheit durch die Stoßzeit  $\tau$  charakterisierter Reibung die Bewegungsgleichung

$$m\dot{\mathbf{v}} + \frac{m}{\tau}\mathbf{v} = e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (8.25)$$

und diese inhomogene lineare Differentialgleichung hat die spezielle Lösung

$$\mathbf{v} = \frac{e}{m(-i\omega + \frac{1}{\tau})} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (8.26)$$

Hierbei wird wieder, wie bei der Drude-Behandlung üblich, von der allgemeinen Lösung der homogenen Gleichung  $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_0 \exp[-t/\tau]$  abgesehen, da dieser Anteil auf einer Zeitskala der Größenordnung der Stoßzeit  $\tau$  auf 0 abklingt. Für die Stromdichte folgt somit

$$\mathbf{j} = n_e e \mathbf{v} = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (8.27)$$

Also gilt für die frequenzabhängige Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega) = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (8.28)$$

mit der statischen Drude-Leitfähigkeit  $\sigma_0 = \frac{n_e e^2 \tau}{m}$ . Um die Bezeichnung vom Realteil des Brechungsindex zu unterscheiden, wurde hier (im Unterschied zu Kapitel 7) die Elektronendichte mit  $n_e = N_e/V$  bezeichnet. Setzt man dieses Drude-Ergebnis für die frequenzabhängige Leitfähigkeit in die Relation für die Dielektrizitätskonstante ein, ergibt sich

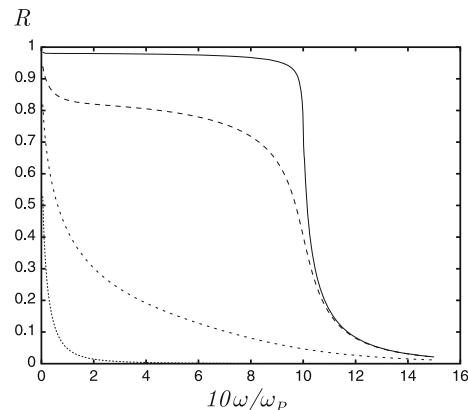
$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_P^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (8.29)$$

wobei die schon in Kapitel 5.6 eingeführte Plasmafrequenz  $\omega_P$  gegeben ist durch

$$\omega_P^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m} \quad (8.30)$$

Aus obiger Gleichung lässt sich Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten sofort ablesen und daraus Realteil und Imaginärteil des komplexen Brechungsin-

**Abb. 8.1** Frequenzabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten von Metallen für  $\omega_P\tau = 100$  (durchgezogene Linie), 10 (langgestrichelt), 1 (kurzgestrichelt) und 0.1 (gepunktet)



dex bestimmen. Setzt man dies in die im vorigen Abschnitt hergeleitete Gleichung für den Reflexionskoeffizienten  $R$  ein, erhält man das in Abbildung 8.1 dargestellte, für Metalle charakteristische Ergebnis für die Frequenzabhängigkeit von  $R$ . Bei guten Metallen (d. h.  $\omega_P\tau \gg 1$ ) ist der Reflexionskoeffizient also nahezu 1. für Frequenzen  $\omega < \omega_P$ , bei der Plasmafrequenz (an der ‘‘Plasma-Kante’’) fällt  $R$  aber rapide ab und geht gegen 0 für höhere Frequenzen  $\omega \gg \omega_P$ . Im Hochfrequenzbereich werden Metalle also transparent, für niedrige Frequenzen reflektieren sie dagegen elektromagnetische Wellen fast vollständig. Bei Stoß- bzw. Streuzeiten  $\tau$  die von der Größenordnung sind, daß  $\omega_P\tau \gg 1$  gilt, lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

Im Niederfrequenz-Bereich  $\omega \ll \frac{1}{\tau}$  fällt  $R$  von 1 aus ab wie  $1 - \sqrt{\frac{8}{\omega_P^2\tau}}\sqrt{\omega}$ ; dies ist gerade wieder die im vorigen Abschnitt besprochene Hagen-Rubens-Beziehung. Im sogenannten Relaxations-Bereich  $\frac{1}{\tau} \ll \omega \ll \omega_P$  gilt näherungsweise

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad \epsilon_2 = \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \frac{1}{\omega\tau} \quad (8.31)$$

Der Realteil der Dielektrizitätskonstanten ist also immer noch negativ und absolut groß, der Betrag des Imaginärteils ist eine Größenordnung kleiner als der des Realteils. Für Real- und Imaginärteil vom Brechungsindex ergibt sich näherungsweise

$$n \approx \frac{\omega_P}{2\omega} \frac{1}{\omega\tau} \quad \kappa \approx \frac{\omega_P}{\omega} \quad (8.32)$$

Für den Reflexionskoeffizienten ergibt sich

$$R \approx 1 - \frac{4n}{\kappa^2} = 1 - \frac{2}{\omega_P\tau} \quad (8.33)$$

Der Reflexionskoeffizient ist also in diesem Relaxations-Bereich annähernd konstant und um einen Anteil proportional  $\frac{1}{\omega_P\tau}$  reduziert gegenüber dem Idealwert 1,

wie man es auch in der Figur an den beiden Kurven für  $\omega_P\tau \gg 1$  erkennen kann. Im Transparenz-Bereich  $\omega_P \ll \omega$  wird die Dielektrizitätskonstante näherungsweise reell und positiv

$$\epsilon \approx 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (8.34)$$

Daher ist auch der Brechungsindex reell:

$$n \approx \sqrt{1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}} \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad (8.35)$$

Der Reflexionskoeffizient  $R$  verschwindet also wie  $\omega_P^2/\omega^2$  für  $\omega \rightarrow \infty$ , das Metall wird annähernd transparent für diese hochfrequente elektromagnetische Strahlung.

### 8.2.2 Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeit-Näherung, anomaler Skin-Effekt

Wie im Kapitel 7 über elektronischen Transport schon erwähnt wurde, hat die phänomenologische Stoßzeit ihre physikalische Interpretation als die Zeit, die zwischen zwei Streuprozessen eines Elektrons (z. B. an Störstellen oder Phononen) vergeht; mit der Stoßzeit hängt daher eng die mittlere freie Weglänge  $l_F$  eines Elektrons zusammen über  $l_F = v_F \tau$ , wobei  $v_F$  die Geschwindigkeit der relevanten Elektronen, also die Fermi-Geschwindigkeit ist. Bei guten, Metallen, also sehr reinen Metallen bei tiefen Temperaturen, sind  $\tau$  und damit auch  $l_F$  relativ groß. Dann können Elektronen also große Strecken zurücklegen, ohne durch einen Streuprozeß aus ihrem Zustand herausgestreut zu werden. Ein Elektron, das in einem bestimmten Raumbereich durch das dort vorhandene elektromagnetische Feld angeregt und in einen bestimmten Geschwindigkeits-Zustand gebracht wird, kann dann in einem anderen Raumbereich, in dem eventuell ein anderes (oder kein) elektrisches Feld vorhanden ist, zum Strom beitragen und beeinflußt in diesem Raumbereich das Feld und bestimmt die dortige Dielektrizitätskonstante mit.

Diese nichtlokalen Effekte können z. B. beim Skin-Effekt eine Rolle spielen. Ist nämlich die mittlere freie Weglänge  $l_F$  größer als die klassische Skin-Tiefe  $\delta$ , dann gelangen die in der Skinschicht durch das dort vorhandene elektrische (Wechsel-)Feld beschleunigten Elektronen auch in Bereiche außerhalb der klassischen Skin-Tiefe, somit fließt dort doch ein Strom und die Skin-Tiefe und der ganze Skin-Effekt wird dadurch modifiziert.

Ein möglicher Zugang zur Behandlung solcher nicht-lokalen Effekte ist der über die beim statischen Transport in Kapitel 7 schon besprochene Boltzmann-Gleichung. Durch das elektromagnetische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  sind die Elektronen nicht mehr im Gleichgewicht, unterliegen also einer Nicht-Gleichgewichts-Verteilung

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (8.36)$$

In Relaxationszeit-Näherung lautet die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}} = -\frac{f_1}{\tau} \quad (8.37)$$

Nach der Newtonschen Bewegungsgleichung gilt

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{K} = e \mathbf{E} \quad (8.38)$$

da das elektrische Feld die Elektronen beschleunigt. Da das Nichtgleichgewicht erst durch das Feld verursacht wird, braucht bei der partiellen Ableitung nach  $\mathbf{k}$  somit nur die Gleichgewichts-Verteilung  $f_0$  berücksichtigt zu werden, wenn man in linearer Ordnung in der äußeren Störung arbeiten will. Da die Gleichgewichts-Verteilung  $f_0$  außerdem orts- und zeitunabhängig ist, reduzieren sich die anderen beiden partiellen Ableitungen auf die Ableitungen der Abweichung von der Gleichgewichts-Verteilung,  $f_1$ . Daher erhält man als linearisierte Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} + \frac{f_1}{\tau} = -\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m} \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} = -\frac{d f_0}{d \varepsilon} e \mathbf{v} \mathbf{E} \quad (8.39)$$

Wenn die elektrische Feldstärke eine Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega t}$  hat, kann man eine entsprechende Zeitabhängigkeit auch für die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung  $f_1$  ansetzen. Dann ergibt sich

$$\left( -i\omega + \frac{1}{\tau} \right) f_1 + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = e \mathbf{E} \mathbf{v} \left( -\frac{d f_0}{d \varepsilon} \right) \quad (8.40)$$

Geht man zur räumlichen Fouriertransformierten über bzw. setzt eine harmonische Ortsabhängigkeit des Feldes an, also insgesamt  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)}$  und setzt entsprechend auch für  $f_1$  an:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \left( -\frac{d f_0}{d \varepsilon} \right) \Phi(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (8.41)$$

ergibt sich

$$\Phi(\mathbf{q}) = \frac{e \tau \mathbf{v} \mathbf{E}_0}{1 - i\omega\tau + i\tau\mathbf{q}\mathbf{v}} \quad (8.42)$$

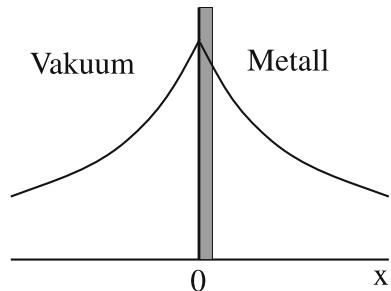
Für die Stromdichte erhält man so

$$\mathbf{j} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} e f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \mathbf{v} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3 k \left( -\frac{d f_0}{d \varepsilon} \right) \frac{\tau(\mathbf{v}\mathbf{E}_0)\mathbf{v}}{1 - i\tau(\omega - \mathbf{q}\mathbf{v})} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (8.43)$$

Der Tensor der komplexen, im allgemeinen von der Frequenz  $\omega$  und der Wellenzahl  $\mathbf{q}$  abhängigen Leitfähigkeit ist somit in dieser Relaxationszeit-Behandlung gegeben durch

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3 k \left( -\frac{d f_0}{d \varepsilon} \right) \frac{\tau v_\alpha v_\beta}{1 - i\tau(\omega - \mathbf{q}\mathbf{v})} \quad (8.44)$$

**Abb. 8.2** Feldverlauf an einer Metalloberfläche



Speziell für isotrope Systeme wird der Leitfähigkeitstensor diagonal; arbeitet man ferner mit dem Modell quasi-freier Elektronen, gilt  $\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k}$  und es folgt:

$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{m^2} \int_0^\infty dk k^4 \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) \int_{-1}^{+1} \frac{\tau \sin^2 \theta}{1 - i\tau(\omega - q \cos \theta \frac{\hbar k}{m})} \quad (8.45)$$

Speziell für  $q \rightarrow 0$  ergibt sich

$$\sigma(q = 0, \omega) = \frac{e^2}{3\pi^2 m} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_F \right)^{3/2} \frac{\tau(\epsilon_F)}{1 - i\omega\tau(\epsilon_F)} = \frac{n_e e^2 \tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (8.46)$$

wobei die schon aus den früheren Kapiteln für (quasi-)freie Elektronen bekannten Standardrelationen

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad \left( -\frac{df_0}{d\epsilon} \right) = \delta(\epsilon - \epsilon_F) \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

benutzt wurden. Somit gewinnt man also, ähnlich wie im Fall der statischen Leitfähigkeit, aus der Relaxationszeit-Näherung der Boltzmann-Gleichung speziell für  $q \rightarrow 0$  und somit für räumlich homogene Situationen das Drude-Resultat für die frequenzabhängige Leitfähigkeit zurück.

Als Anwendungsbeispiel für die Bestimmung einer  $q$ -abhängigen Leitfähigkeit in einer räumlich nicht homogenen Situation soll die Theorie des anomalen Skin-Effektes kurz skizziert werden. Wir betrachten dazu wieder ein Metall im Halbraum  $x > 0$  und eine in  $x$ -Richtung einfallende elektromagnetische Welle mit in  $z$ -Richtung oszillierendem elektrischen Feld-Vektor  $E_z(x, t) = E_z(x)e^{-i\omega t}$ . Zu berechnen sind die Leitfähigkeit bzw. die Stromdichte und das elektrische Feld im Metall, und hier wird das Feld selbst wieder vom Strom beeinflußt. Neben der Boltzmann-Gleichung ist daher noch die aus den Maxwell-Gleichungen folgende Bestimmungsgleichung für  $E_z(x)$  im Metall zu lösen:

$$\frac{d^2 E_z}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_z = -\frac{4\pi i\omega}{c^2} j_z \quad (8.47)$$

Um obiges Ergebnis für die  $q$ - und  $\omega$ -abhängige Leitfähigkeit benutzen zu können, muß man zu den Fourier-Transformierten übergehen. Da die Lösung nur im

Bereich des Metalls interessiert, denkt man sich das Metall durch Spiegelung an der  $y$ - $z$ -Ebene in den ganzen Raum fortgesetzt, um die Fourier-Transformierten durch Integration über den ganzen Raum bestimmen zu können. Da aber das wirkliche Feld von  $x = 0$  an exponentiell abfällt zu positiven  $x$  hin, hat das Feld dann eine Singularität in Form einer „Spitze“ bei  $x = 0$ . Die Ableitung hat dann einen Sprung:

$$\left( \frac{dE_z}{dx} \right)_{+0} = - \left( \frac{dE_z}{dx} \right)_{-0} \quad (8.48)$$

Diese Bedingung kann man durch Hinzufügen eines Terms mit einer Deltafunktion berücksichtigen und erhält:

$$\frac{d^2 E_z}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_z = -\frac{4\pi i \omega \sigma_{zz}}{c^2} E_z + 2 \left( \frac{dE_z}{dx} \right)_{+0} \delta(x) \quad (8.49)$$

Fouriertransformiert lautet diese Gleichung

$$\left( -q^2 + \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{4\pi i \omega \sigma(\mathbf{q}, \omega)}{c^2} \right) E_q = 2 \left( \frac{dE_z}{dz} \right)_{+0} \quad (8.50)$$

Der gesuchte Feldverlauf  $E_z(x)$  im Metall ergibt sich dann aus

$$E_z(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dq E_q e^{iqx} = -2 \left( \frac{dE_z}{dz} \right)_{+0} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \frac{e^{iqx}}{q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{4\pi i \omega \sigma(q)}{c^2}} \quad (8.51)$$

Zur Bestimmung der  $q$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit ist insbesondere nach (8.45) noch ein Winkelintegral zu berechnen. In dem hier interessierenden Grenzfall großer freier Weglänge lässt sich dieses analytisch bestimmen und die  $q$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit abschätzen zu

$$\sigma(q) \sim \frac{\sigma_0}{v_F \tau |q|} \quad (8.52)$$

Da die statische Drude-Leitfähigkeit  $\sigma_0$  proportional zur Lebensdauer (Stoßzeit)  $\tau$  ist, wird die  $q$ -abhängige Leitfähigkeit  $\sigma(q)$  unabhängig von der Streuzeit und damit der freien Weglänge, und damit hängt dann auch der Feldverlauf im Metall und die Dicke der Skinschicht  $\delta$  – im Unterschied zur Situation beim normalen Skineffekt – gar nicht mehr von der freien Weglänge bzw. Streuzeit ab. Bei Metallen ist es üblich, die gemessenen oder berechneten optischen Eigenschaften durch die sogenannte Oberflächenimpedanz  $Z$  auszudrücken. Diese ist im Wesentlichen ein komplexer Widerstand und definiert als Verhältnis des elektrischen Feldes an der Oberfläche zur über die gesamte Dicke des Metalls integrierten Stromdichte:

$$Z = \frac{E_z(0)}{\int_0^\infty j_z(x) dx} \quad (8.53)$$

Sie lässt sich auch schreiben als

$$Z = R - iX = \frac{4\pi}{c} \frac{E_z(0)}{H_y(0)} = \frac{4\pi i\omega}{c^2} \left( \frac{E_z}{\frac{dE_z}{dx}} \right)_{x=0} \quad (8.54)$$

Die Oberflächen-Impedanz, die eng mit dem Absorptionskoeffizienten zusammenhängt, errechnet sich unmittelbar aus Gleichung (8.51) und ist daher im Bereich des anomalen Skineffekts ebenfalls unabhängig von Stoßzeit und freier Weglänge. Durch Messung von  $Z$  kann daher unmittelbar die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  bestimmt werden; dies kann zum Ausmessen der Fermi-Fläche eines Metalls benutzt werden.

Dieses Ergebnis der Unabhängigkeit der Oberflächen-Impedanz bzw. der Skindicke von der freien Weglänge  $l_F$  bzw. Stoßzeit  $\tau$  kann qualitativ auch durch das folgende einfache Argument des sogenannten Pippardschen Ineffektivitäts-Konzepts verstanden werden: Wenn die Skindicke  $\delta$  klein ist gegenüber der freien Weglänge  $l_F$ , werden nur die Elektronen, die sich in einem kleinen Winkel proportional  $\delta/l_F$  zur Oberfläche bewegen, lange genug in der Skinschicht bleiben, um merklich Energie aus dem Feld zu absorbieren. Die effektive Ladungsträgerdichte ist also  $n_{\text{eff}} \sim \frac{\delta}{l_F} n_e$ , und die effektive Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{eff}} \sim \frac{\delta}{l_F} \sigma_0 \quad (8.55)$$

Da sowohl  $\sigma_0$  als auch  $l_F$  proportional zur Stoßzeit  $\tau$  sind, kürzt sich diese heraus; setzt man die effektive Leitfähigkeit statt der Drude-Leitfähigkeit  $\sigma_0$  in die Formel für die Skindicke  $\delta$  (8.13) ein und löst nach  $\delta$  auf, erhält man

$$\delta \sim \left( \frac{c^2 l_F}{2\pi \sigma_0 \omega} \right)^{1/3} \quad (8.56)$$

und insbesondere diese Abhängigkeit  $\sim (l_F/\sigma_0)^{1/3}$  wird durch die oben skizzierte mathematische Theorie (nach Ausführen des  $q$ -Integrals in (8.51)) bestätigt.

### 8.3 Mikroskopische Theorie der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten

Die Elektronen im ungestörten Festkörper mögen beschrieben werden durch ein effektives Einteilchen-Potential, bei dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung z. B. in Hartree-Näherung berücksichtigt wird; das ungestörte Einteilchen-Potential ist dann gegeben durch

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{per}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$$

mit dem Hartree-Potential  $V_H(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{e\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$

$$(8.57)$$

und  $\rho_0(\mathbf{r}) = en_0(\mathbf{r})$  der (selbstkonsistent zu bestimmenden) Ladungsdichte der Elektronen.

Das System werde gestört durch ein zeitabhängiges äußeres elektrisches Potential  $\Phi_a(\mathbf{r}, t)$ ; dann spüren die Elektronen ein mechanisches Störpotential  $V_a(\mathbf{r}, t) = e\Phi_a(\mathbf{r}, t)$ . Dieses bewirkt eine Änderung der Ladungs-(Elektronen-)Verteilung im Festkörper, man erhält also eine neue, zeitabhängige Ladungsdichte

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) + \rho_i(\mathbf{r}, t) \quad (8.58)$$

Diese induzierte Ladungsdichte  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  im Medium bewirkt ihrerseits wieder ein zeitabhängiges Potential

$$\Phi_i(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \frac{\rho_i(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (8.59)$$

Es liegt also nicht mehr wie ohne Störung durch das äußere zeitabhängige Feld ein zeitunabhängiges Hartree-Potential vor sondern ein zeitabhängiges Hartree-Potential plus dem äußeren Potential, also das Gesamt-Potential

$$V_g(\mathbf{r}, t) = e\Phi_g(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) + e(\Phi_a(\mathbf{r}, t) + \Phi_i(\mathbf{r}, t)) \quad (8.60)$$

und die modifizierte Ladungsdichte ist selbstkonsistent mit dem Potential  $\Phi_i(\mathbf{r}, t)$  zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen den Potentialen und den sie erzeugenden Ladungs-(Elektronen-)Dichten ist über die Poisson-Gleichung gegeben zu

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_i(\mathbf{r}, t) &= -4\pi\rho_i(\mathbf{r}, t) \text{ bzw. für die Fourier-transformierten} \\ q^2\Phi_i(\mathbf{q}, \omega) &= 4\pi\rho_i(\mathbf{q}, \omega) \end{aligned} \quad (8.61)$$

Durch das äußere Feld bzw. Potential wird also eine Ladungs-Umverteilung im System induziert, die das äußere Feld partiell abschirmt. Effektiv wirkt daher die Störung  $e(\Phi_a + \Phi_i)$ . Nach den Gesetzen der Elektrodynamik ist klar, daß dieses Gesamt-Potential dasjenige ist, das die eigentliche elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  bestimmt, während  $\Phi_a$  alleine ja nur von äußeren Spannungsquellen oder Ladungen bewirkt wird und daher das zur elektrischen Verschiebungsdichte  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  gehörige Potential ist. Für die komplexe Dielektrizitätskonstante gilt daher

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Phi_a(\mathbf{q}, \omega)}{\Phi_a(\mathbf{q}, \omega) + \Phi_i(\mathbf{q}, \omega)} = 1 - \frac{\Phi_i(\mathbf{q}, \omega)}{\Phi_a(\mathbf{q}, \omega) + \Phi_i(\mathbf{q}, \omega)} = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho_i(\mathbf{q}, \omega)}{\Phi(\mathbf{q}, \omega)} \quad (8.62)$$

In 2.Quantisierung ist der Hamilton-Operator des gestörten Elektronen-Systems gegeben durch

$$H = \sum_{n\mathbf{k}\sigma} E_n(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'nn'\sigma} \langle n\mathbf{k}|V(\mathbf{r}, t)|n'\mathbf{k}'\rangle c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n'\mathbf{k}'\sigma} \quad (8.63)$$

Hierbei sollen die  $E_n(\mathbf{k})$  die effektiven Einteilchen-Energien unter Berücksichtigung des zeitunabhängigen Hartree-Potentials sein,  $n$  bezeichnet den Bandindex.

$V(\mathbf{r}, t) = e\Phi(\mathbf{r}, t) = e(\Phi_a(\mathbf{r}, t) + \Phi_i(\mathbf{r}, t))$  beschreibt eine zeitabhängige Störung des Systems und zwar nicht nur die von außen eingeprägte sondern auch die durch die daraus resultierende, zeitabhängige Ladungsumordnung bewirkte und somit selbst-konsistent zu bestimmende Störung. Die Änderung der Ladungs- bzw. Teilchendichte infolge dieser äußerer zeitabhängigen Störung, die ihrerseits das Störpotential  $V(\mathbf{r}, t)$  wieder mit bestimmt, kann man in niedrigster Ordnung im Rahmen des Formalismus der linearen Response-Theorie bestimmen. Wir nehmen nun im folgenden zur Vereinfachung sowohl für das Störpotential als auch für die resultierende Dichte eine Orts- und Zeitabhängigkeit der Form  $\exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - (\omega + i0)t)]$ ; für beliebige Funktionen von Ort und Zeit muß man dann gegebenenfalls eine Fourier-Transformation durchführen, um die folgenden Relationen anwenden zu können. Bei der Zeitabhängigkeit ist ein adiabatischer Einschaltterm  $e^{0t}$  berücksichtigt, der ein Verschwinden der oszillierenden Störung für  $t \rightarrow -\infty$  bewirkt und damit die Anwendbarkeit der Linearen Response-Theorie aus Abschn. 7.6 ermöglicht. Die zeitabhängige Störung läßt sich dann auch schreiben als

$$en(\mathbf{q})\Phi(\mathbf{q})e^{-i(\omega+i0)t} \quad \text{mit dem Operator der Teilchendichte} \quad (8.64)$$

$$n(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'nn'\sigma} \langle n\mathbf{k}|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|n'\mathbf{k}'\rangle c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n'\mathbf{k}'\sigma}$$

Die durch die Störung induzierte Ladungsdichte ist dann gegeben durch den Nicht-gleichgewichts-Erwartungswert von der Teilchendichte, also in linearer Response durch

$$\rho_i(\mathbf{q})e^{-i(\omega+i0)t} = e\langle n(\mathbf{q}) \rangle e^{-i(\omega+i0)t}$$

$$= \chi_{n(\mathbf{q}),n(\mathbf{q})}(\omega + i0)e^2\Phi(\mathbf{q})e^{-i(\omega+i0)t} \quad (8.65)$$

Hierbei ist  $\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{n(\mathbf{q}),n(\mathbf{q})}(\omega + i0)$  die Dichte-Dichte-Suszeptibilität. Da sowohl der Dichte-Operator als auch der effektive Hamilton-Operator Einteilchen-Operatoren sind, läßt sich gemäß (7.150) bzw. (7.155) unter Benutzung von (7.182) die Suszeptibilität explizit schreiben als

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'nn'\sigma} |\langle n\mathbf{k}|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|n'\mathbf{k}'\rangle|^2 \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}'))}{\hbar\omega + i\delta + E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \quad (8.66)$$

Für die (komplexe) Dielektrizitätskonstante ergibt sich somit

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (8.67)$$

$$= 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'nn'\sigma} |\langle n\mathbf{k}|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|n'\mathbf{k}'\rangle|^2 \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}'))}{\hbar\omega + i\delta + E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')}$$

Diese Gleichung heißt manchmal auch **Ehrenreich-Cohen-Gleichung**<sup>1</sup>. Man kann sie auch elementarer herleiten ohne Benutzung des Formalismus der Linearen

<sup>1</sup> benannt nach H. Ehrenreich (\*1928 in Frankfurt, Studium an der Cornell-University, Promotion 1955, seit 1963 Professor an der Harvard-Univ., Arbeiten zu optischen und Transporteigenschaften

Response-Theorie. Ausgehend von der Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma} = [H, c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma}] \quad (8.68)$$

erhält man nämlich

$$\begin{aligned} (\hbar\omega + i0) c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma} &= (E_{n'}(\mathbf{k}') - E_n(\mathbf{k})) c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma} \\ &+ e\Phi(\mathbf{q}) \sum_{n_1 \mathbf{k}_1} \left[ \langle n_1 \mathbf{k}_1 | e^{i\mathbf{qr}} | n' \mathbf{k}' \rangle c_{n_1 \mathbf{k}_1 \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma} - \langle n \mathbf{k} | e^{i\mathbf{qr}} | n_1 \mathbf{k}_1 \rangle c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n_1 \mathbf{k}_1 \sigma} \right] \end{aligned} \quad (8.69)$$

Löst man nach  $c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma}$  auf, bildet auf beiden Seiten die thermodynamischen Erwartungswerte und vernachlässigt in der  $\mathbf{k}_1 n_1$ -Summe die Nichtdiagonal-Elemente, was wieder der in Kapitel 5.8 schon einmal durchgeführten „Random-Phase-Approximation“ (RPA) entspricht, dann folgt

$$\left\langle c_{n' \mathbf{k}' \sigma}^\dagger c_{n \mathbf{k} \sigma} \right\rangle = e\Phi(\mathbf{q}) \langle n \mathbf{k} | e^{i\mathbf{qr}} | n' \mathbf{k}' \rangle \frac{f(E_n(\mathbf{k})) - f(E_{n'}(\mathbf{k}'))}{\hbar\omega + i0 + E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \quad (8.70)$$

Multiplikation mit dem Matrixelement von  $e^{i\mathbf{qr}}$  und Summation über die Quantenzahlen  $n, n', \mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma$  führt zum Erwartungswert der (Fourier-transformierten), zeitabhängigen Teilchendichte  $n(\mathbf{q})$  und somit zur induzierten Ladungsdichte  $\rho_i(\mathbf{q})$   $e^{-i(\omega+i0)t} = e\langle n(\mathbf{q}) \rangle$ . Gleichung (8.66) wird offenbar reproduziert. Die hier wieder benutzte RPA, die ihren Namen von der Argumentation her hat, daß die verschiedenen Nichtdiagonal-Elemente zufällige, unkorrelierte Phasen haben, weshalb sich die Nichtdiagonal-Elemente bei der Summation gegenseitig wegmitteln, ist hier offenbar äquivalent der Lineare-Response-Näherung. Es soll aber nochmals betont werden, daß diese zeitabhängige Störungsrechnung hier nicht bezüglich der äußeren Störung durchgeführt wurde sondern bezüglich der äußeren Störung plus dem durch die resultierende Ladungs-Verschiebung bzw. Polarisierung erzeugten zeitabhängigen Potential bzw. Feld. Die (zeitabhängige, oszillierende) Ladungsdichte wird also selbstkonsistent aus dem daraus resultierenden Potential bestimmt. Die durchgeführten Näherungen entsprechen somit also auch einer zeitabhängigen Hartree-Näherung.

Speziell für das Modell des freien Elektronengases, welches ja einige Metalle gut beschreiben sollte, hat man nur ein Band vorliegen, die Eigenenergien erfüllen  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , die Eigenzustände sind ebene Wellen und es kommen nur Intraband-Übergänge als Anregungen in Betracht. Aus der Ehrenreich-Cohen-Formel wird in diesem Spezialfall

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \chi(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\hbar\omega + i\delta + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \quad (8.71)$$

---

von Halbleitern und Metallen und zur Theorie ungeordneter Systeme) und Morrel H. Cohen (Prof. an der University of Chicago, später am Exxon Research Center in New Jersey und danach an der Rutgers University)

Dies ist gerade die frequenzabhängige **Lindhard-Dielektrizitätskonstante** für das homogene Elektronengas (Jellium-Modell) in RPA bzw. zeitabhängiger Hartree-Näherung. Im statischen Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  reproduziert sich die in Abschn. 5.5.2 ausführlich besprochene Lindhard-Theorie der statischen Abschirmung (vgl. Gleichungen (5.151), (5.153) für die statische Suszeptibilität bzw. Dielektrizitätskonstante). Die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante ist im allgemeinen Fall, wie zu erwarten, komplex:  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ . Für den Imaginärteil der Lindhard-Dielektrizitätskonstanten erhält man

$$\epsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}))) \delta(\hbar\omega + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \quad (8.72)$$

Ein endlicher Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten und damit auch ein endlicher Absorptionskoeffizient existiert also für die Frequenzen, die Teilchen-Loch-Anregungsenergien  $E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k})$  entsprechen.

Im allgemeinen Fall von mehreren Energie-Bändern kann man die Dielektrizitätskonstante offenbar in einen Intraband- und einen Interband-Anteil zerlegen. Betrücksichtigt man ferner noch, daß optisch nur relativ kleine Impulse  $\mathbf{q}$  übertragen werden können<sup>2</sup>, dann kann man nach  $\mathbf{q}$  entwickeln. Dann gilt für die Matrixelemente von  $e^{i\mathbf{qr}}$  näherungsweise

$$\begin{aligned} \langle n\mathbf{k}|e^{i\mathbf{qr}}|n'\mathbf{k}'\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{R}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}} u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \delta_{\mathbf{k}' + \mathbf{q}, \mathbf{k}} \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3r u_{n\mathbf{k}' + \mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \langle n\mathbf{k}' + \mathbf{q}|(1 + i\mathbf{qr})|n'\mathbf{k}'\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\mathbf{q}0} + i\mathbf{q}\langle n\mathbf{k}'|\mathbf{r}|n'\mathbf{k}'\rangle + O(q^2) \end{aligned} \quad (8.73)$$

Interband-Matrixelemente zu verschiedenem Bandindex  $n, n'$  tragen also in niedrigster Ordnung in  $q$  bei gleichem  $\mathbf{k}'$  (also  $k$ -diagonal) bei und sind durch die Matrixelemente des Ortsoperators bestimmt (bzw. wegen des Faktors  $e$  in (8.68) des Dipoloperators  $e\mathbf{r}$ ). Wegen

$$\frac{1}{m}\mathbf{p} = \frac{i}{\hbar}[H, \mathbf{r}]$$

folgt

$$\langle n\mathbf{k}|\mathbf{r}|n'\mathbf{k}'\rangle = \frac{\hbar}{im} \langle n\mathbf{k}|\mathbf{p}|n'\mathbf{k}'\rangle \frac{1}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}')} \quad (8.74)$$

---

<sup>2</sup> Optische Wellenlängen liegen in der Größenordnung  $10^3$  Gitterkonstanten, die vom Licht bzw. von Photonen übertragene Wellenzahl  $\mathbf{q}$  ist daher betragsmäßig um einen Faktor  $10^{-3}$  kleiner als reziproke Gittervektoren, also der Größenordnung der Brillouin-Zone, auf der die Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  variieren

Somit ergibt sich für die komplexe Dielektrizitätskonstante für kleine  $q$

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - & \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{k}n\sigma} \frac{f(E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(E_n(\mathbf{k}))}{E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0} \\ & - \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{Vm^2} \sum_{\mathbf{k}n \neq n' \sigma} \frac{|\mathbf{e}_q \langle n\mathbf{k} | \mathbf{p} | n'\mathbf{k} \rangle|^2}{(E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}))^2} \frac{f(E_{n'}(\mathbf{k})) - f(E_n(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0}\end{aligned}\quad (8.75)$$

Hier beschreibt die erste Summe gerade die Intraband-, die zweite die Interband-Beiträge zu  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ ; offenbar sind die für Interband-Übergänge entscheidenden Matrixelemente statt durch die  $k$ -diagonalen Matrixelemente des Dipoloperators auch durch die entsprechenden  $k$ -diagonalen Interband-Matrixelemente der longitudinalen (d. h. parallel zu  $\mathbf{q}$ ) Komponente des Impulsoperators  $\mathbf{p}$  bzw. des Stromoperators  $\mathbf{j} = \frac{e}{m} \mathbf{p}$  ausdrückbar. Die entsprechenden Matrixelemente

$$\frac{|\mathbf{e}_q \langle n\mathbf{k} | \mathbf{p} | n'\mathbf{k} \rangle|^2}{m(E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}))}$$

werden manchmal auch als „Oszillatörstärke“ bezeichnet. Im Intraband-Anteil kann man noch folgende Umformungen vornehmen

$$\begin{aligned}I(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}n\sigma} \frac{f(E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})) - f(E_n(\mathbf{k}))}{E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0} = \\ &\sum_{\mathbf{k}n\sigma} f(E_n(\mathbf{k})) \left( \frac{1}{E_n(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\omega + i0} - \frac{1}{E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0} \right) = \\ &\sum_{\mathbf{k}n\sigma} f(E_n(\mathbf{k})) \frac{E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + E_n(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - 2E_n(\mathbf{k})}{(E_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0)(E_n(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \hbar\omega + i0)}\end{aligned}\quad (8.76)$$

Für kleine  $q$  ist der Zähler proportional  $q^2$  multipliziert mit der zweiten Ableitung von  $E_n(\mathbf{k})$  in  $\mathbf{q}$ -Richtung, und entsprechend geht der Nenner für  $q \rightarrow 0$  in  $\omega^2$  über. Die zweiten partiellen Ableitungen von  $E_n(\mathbf{k})$  bilden aber gerade den inversen Tensor der effektiven Masse:  $\hbar^2 m^{*-1}$ ; setzt man voraus, daß dieser in  $\mathbf{q}$ -Richtung diagonal ist, dann ergibt sich einfach

$$I(\mathbf{q}) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{q^2}{m^*(\omega + i0)^2} \sum_{\mathbf{k}n\sigma} f(E_n(\mathbf{k})) = \frac{Nq^2}{m^*\omega^2}\quad (8.77)$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{Vm^2} \sum_{\mathbf{k}n \neq n' \sigma} \frac{|\mathbf{e}_q \langle n\mathbf{k} | \mathbf{p} | n'\mathbf{k} \rangle|^2}{(E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k}))^2} \frac{f(E_{n'}(\mathbf{k})) - f(E_n(\mathbf{k}))}{E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega + i0}\end{aligned}\quad (8.78)$$

Hierbei ist  $\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{Vm^*}$  das Quadrat der Plasmafrequenz  $\omega_p$ ; das schon in der Drude-Theorie erhaltene charakteristische Hochfrequenzverhalten  $\varepsilon \sim 1 - \omega_p^2/\omega^2$  wird also auch in der mikroskopischen Theorie reproduziert. Der Interbandbeitrag zum

Imaginärteil der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante ergibt sich für kleine  $q$  zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2\omega^2} \sum_{\mathbf{k}n \neq n'\sigma} |\mathbf{e}_q \langle n\mathbf{k}|\mathbf{p}|n'\mathbf{k} \rangle|^2 (f(E_{n'}(\mathbf{k})) - f(E_n(\mathbf{k}))) \delta(E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (8.79)$$

Dieses Ergebnis kann man auch aus der in Abschnitt 8.1 abgeleiteten Relation (8.6)  $\varepsilon = 1 + i\frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega}$  herleiten, woraus folgt

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Re}\sigma(\omega) \quad (8.80)$$

Wenn man dort das Ergebnis (7.192) der Kubo-Formel für die frequenzabhängige Leitfähigkeit einsetzt, reproduziert sich (8.79). Der Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit bestimmt den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante, und dieser ist ein Maß für die Energieabsorption der elektromagnetischen Welle im Medium. Energieabsorption findet also dann statt, wenn die Frequenz der Strahlung Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen des Festkörpers ermöglicht und die „Oszillator-Stärken“, d. h. die Matrixelemente des Dipol- bzw. Strom-Operators zwischen besetztem und unbesetztem Zustand solche Übergänge zulassen.

## 8.4 Optische Eigenschaften von Halbleitern

In (intrinsischen) Halbleitern sind bei tiefen Temperaturen alle Zustände bis einschließlich dem Valenzband  $v$  besetzt und die darüber liegenden Bänder vom Leitungsband  $c$  an unbesetzt, d. h.

$$f(E_n(\mathbf{k})) = \begin{cases} 1 & \text{für } n \leq v \\ 0 & \text{für } n \geq c \end{cases} \quad (8.81)$$

Die Bandlücke von Halbleitern ist in der Größenordnung von 1–3 eV, was von Photonen zu sichtbarem Licht aufgebracht werden kann. Halbleiter sind daher leicht optisch anregbar, weil man durch das Einstrahlen von sichtbarem Licht Übergänge vom Valenz- ins Leitungs-Band induzieren kann. Besonders geeignet dafür sind Halbleiter mit direkter Bandlücke, d. h. Leitungsband-Minimum und Valenzband-Maximum liegen beim gleichen  $\mathbf{k}$ -Wert der 1. Brillouinzone, in der Regel dann bei  $\mathbf{k} = 0$  ( $\Gamma$ -Punkt). Dann ist nämlich kein Impulsübertrag notwendig für Anregungen vom Valenzbandmaximum ins Leitungsbandminimum, und Photonen sichtbaren Lichts übertragen gerade einen (auf Skalen der Größenordnung Brillouinzone, d. h.  $10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,) vernachlässigbaren Impuls (weil die Wellenlänge sichtbaren Lichts in der Größenordnung  $4\text{--}8 \times 10^4 \text{ Å}$  liegt, beträgt der Photonen-Impuls  $10^6 \text{ m}^{-1} \ll 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ).

### 8.4.1 Dipol-Kopplung an das elektromagnetische (optische) Feld

Zu beschreiben ist wieder der Festkörper (Halbleiter), auf den ein elektromagnetisches Feld einfällt, und eine monochromatische elektromagnetische Welle kann nach der Elektrodynamik bekanntlich durch  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$  beschrieben werden. Bei optischen Feldern ist nun aber wegen der Kleinheit von  $|\mathbf{k}|$  die räumliche Variation auf der Längenskala atomarer Distanzen oder Gitterkonstanten vernachlässigbar klein. Daher kann man das optische Feld in guter Näherung als räumlich homogen und somit nur zeitabhängig betrachten, also

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{E}(t) \quad (8.82)$$

Dann kann die Ankopplung des elektromagnetischen Feldes auch rein über ein Skalarpotential  $\Phi(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{r}\mathbf{E}(t)$  beschrieben werden und man erhält somit:

$$H(t) = H_0 - \mathbf{d}\mathbf{E}(t) = -dE(t) \quad (8.83)$$

mit:  $\mathbf{d} = e\mathbf{r} = e(x, 0, 0)$ ; dem Dipoloperator

wobei im letzten Schritt noch ohne Einschränkung das Feld und der Dipoloperator parallel zur x-Richtung angenommen wurde ( $\mathbf{E}(t) = (E(t), 0, 0)$ ,  $\mathbf{d} = e(x, 0, 0)$ ) und  $H_0$  natürlich den ungestörten, zeitunabhängigen Festkörper-Hamilton-Operator bezeichnet. Der gesamte Hamiltonoperator (8.83) ist aber zeitabhängig, Ausgangspunkt ist also die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

Unter der Annahme, dass die Eigenzustände und Eigenwerte von  $H_0$  bekannt sind, d. h.  $H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$ , gilt für den ungestörten zeitabhängigen Zustand natürlich  $|\psi_0(t)\rangle = \sum_n a_{n0} e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} |n\rangle$ . Für den gesuchten zeitabhängigen Zustand, wie er sich unter dem Einfluss des zeitabhängigen Feldes entwickelt, kann man daher zunächst den Ansatz machen

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} |n\rangle \quad (8.84)$$

dann liefert ein Einsetzen in die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= \sum_n \left( \varepsilon_n a_n(t) + i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} \right) e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} |n\rangle = H |\psi(t)\rangle \\ &= (H_0 - dE(t)) |\psi(t)\rangle = \sum_n \varepsilon_n a_n(t) e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} |n\rangle - E(t) \sum_m a_m(t) e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} d|m\rangle \\ &= \sum_n \left( \varepsilon_n a_n(t) e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} - E(t) \sum_m a_m(t) e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} \langle n|d|m\rangle \right) |n\rangle \end{aligned} \quad (8.85)$$

Daraus folgt:

$$\sum_n \left( i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} + E(t) \sum_m a_m(t) e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} \langle n|d|m\rangle \right) |n\rangle = 0 \quad (8.86)$$

also:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} = -E(t) \sum_m a_m(t) e^{-i\omega_{mn}t} \langle n|d|m\rangle} \quad (8.87)$$

mit  $\omega_{mn} = (\varepsilon_m - \varepsilon_n)/\hbar$ . Dies ist so eine der Schrödingergleichung äquivalente, exakte zeitliche Differentialgleichung für die Koeffizienten  $a_n(t)$  aus dem Ansatz (8.84), die die folgende einfache physikalische Interpretation hat: Die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $a_n(t)$  dafür, dass der Eigenzustand  $|n\rangle$  in unserem tatsächlichen Zustand  $|\psi(t)\rangle$  vorkommt, ändert sich zeitlich durch Übergänge in andere Zustände  $|m\rangle$  unter dem Einfluss des zeitabhängigen Feldes, und in diese Übergangsraten geht einerseits die Energiedifferenz  $\omega_{mn}$  zwischen diesen beiden Zuständen ein und andererseits das Matrixelement des Dipoloperators, welches die sogenannten Auswahlregeln bestimmt.

Eine approximative Lösung von (8.87) kann man durch Linearisierung im Feld finden. Da die Zeitabhängigkeit der Koeffizienten  $a_n(t)$  ja erst durch das Feld zu stehen kommt, kann man ansetzen

$$a_n(t) = a_{n0} + a_{n1}(t) \quad (8.88)$$

und annehmen, dass  $a_{n1}(t)$  in erster Ordnung linear im Feld  $E(t)$  ist. Setzt man dies ein und behält nur Terme linear im Feld bei, erhält man:

$$i\hbar \frac{\partial a_{n1}(t)}{\partial t} = -E(t) \sum_m e^{-i\omega_{mn}t} \langle n|d|m\rangle a_{m0} \quad (8.89)$$

Integration hiervon liefert:

$$a_{n1}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^t dt' E(t') e^{-i\omega_{mn}t'} \langle n|d|m\rangle a_{m0} \quad (8.90)$$

Man setzt nun  $E(t)$  ganz allgemein als Überlagerung von ebenen Wellen an:

$$E(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} E(\omega) e^{-i(\omega+i\delta)t}$$

wobei wieder der (von der linearen Resonanztheorie her bekannte) adiabatische Einschaltterm  $e^{\delta t}$  eingeführt wurde, der für  $E(t) \rightarrow 0$  für  $t \rightarrow -\infty$  sorgt. Damit erhält man:

$$a_{n1}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^t dt' \int \frac{d\omega}{2\pi} E(\omega) e^{-i(\omega_{mn}+\omega+i\delta)t'} \langle n|d|m\rangle a_{m0} \quad (8.91)$$

und nach Ausführen der Zeitintegration schließlich:

$$\boxed{a_{n1}(t) = -\frac{1}{\hbar} \sum_m \int \frac{d\omega}{2\pi} E(\omega) \frac{e^{-i(\omega_{mn}+\omega+i\delta)t}}{\omega+\omega_{mn}+i\delta} \langle n|d|m\rangle a_{m0}} \quad (8.92)$$

Das von außen angelegte elektrische Feld bewirkt eine elektrische Polarisierung des Mediums, weil die beweglichen Ladungen (Elektronen) bestrebt sind, sich nach

dem Feld auszurichten. Diese elektrische Polarisierung ist gerade durch den Erwartungswert des Dipoloperators  $d = ex$  gegeben:

$$P(t) = -\langle \psi(t)|d|\psi(t)\rangle = -\sum_{nm} a_n^*(t)e^{i\varepsilon_{nt}/\hbar} a_m(t)e^{-i\varepsilon_{mt}/\hbar} \langle n|d|m\rangle \quad (8.93)$$

Berücksichtigt man die Linearisierung (8.88) und die Tatsache, dass i. a. ohne Feld keine endliche Polarisierung vorhanden ist, also

$$P_0(t) = -\sum_{nm} a_{n0}^*(t)e^{i\varepsilon_{nt}/\hbar} a_{m0}(t)e^{-i\varepsilon_{mt}/\hbar} \langle n|d|m\rangle = 0$$

gilt, dann ergibt sich in linearer Ordnung in der Störung:

$$P(t) = -\sum_{nm} (a_{n1}^*(t)a_{m0}(t) + a_{n0}^*a_{m1}(t)) e^{-i\omega_{mn}t} \langle n|d|m\rangle \quad (8.94)$$

Ferner sei angenommen, dass der Ausgangszustand ein Eigenzustand von  $H_0$  ist, bei tiefen Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) dann natürlich der Grundzustand  $|n_0\rangle$ , dann gilt also

$$a_{m0} = \delta_{mn_0}$$

und es folgt:

$$P(t) = -\sum_m (a_{m1}^*(t)\langle m|d|n_0\rangle e^{-i\omega_{n_0 m}t} + a_{m1}(t)\langle n_0|d|m\rangle e^{-i\omega_{mn_0}t}) \quad (8.95)$$

Setzt man jetzt noch das Ergebnis für  $a_{m1}(t)$  gemäß (8.92) ein, ergibt sich:

$$P(t) = \frac{1}{\hbar} \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_m \left( \frac{e^{i(\omega-i\delta)t} E^*(\omega)}{\omega + \omega_{n_0 m} - i\delta} |\langle m|d|n_0\rangle|^2 + \frac{e^{-i(\omega+i\delta)} E(\omega)}{\omega + \omega_{n_0 m} + i\delta} |\langle m|d|n_0\rangle|^2 \right) \quad (8.96)$$

Berücksichtigt man noch, dass für reelle Felder  $E(t) E^*(\omega) = E(-\omega)$  gelten muss und substituiert dann für einen Summanden  $\omega \rightarrow -\omega$ , ergibt sich:

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{\hbar} \int \frac{d\omega}{2\pi} E(\omega) e^{-i(\omega+i\delta)t} \sum_m |\langle m|d|n_0\rangle|^2 \left( \frac{1}{\omega + \omega_{n_0 m} + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega_{n_0 m} + i\delta} \right) \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} P(\omega) e^{-i(\omega+i\delta)t} \end{aligned} \quad (8.97)$$

Somit gilt:

$$P(\omega) = \chi(\omega + i\delta) E(\omega) \quad (8.98)$$

mit:

$$\boxed{\chi(\omega + i\delta) = -\frac{1}{\hbar} \sum_m |\langle m|d|n_0\rangle|^2 \left( \frac{1}{\omega - \omega_{n_0 m} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{n_0 m} + i\delta} \right)} \quad (8.99)$$

der elektrischen Suszeptibilität, die sich hier also als Dipol-Dipol-Suszeptibilität im Sinne unserer verallgemeinerten Suszeptibilitäten herausstellt und im wesentli-

chen mit dem Ausdruck übereinstimmt, den man auch aus der allgemeinen linearen Response-Theorie (vgl. Abschn. 7.6) ableiten kann.

### 8.4.2 Zwei-Niveau-Systeme

Das einfachste Modell, für das man den Einfluss einer zeitabhängigen äußeren Störung untersuchen kann, hat nur 2 stationäre Eigenzustände  $|n\rangle, n \in \{1, 2\}$ . Dies könnte durch ein Atom bzw. ein Ensemble gleichartiger Atome realisiert sein, wenn man von den atomaren Zuständen nur den Grundzustand und den ersten angeregten (bzw. den durch das Lichtfeld anregbaren) Zustand mitnimmt. Das Zwei-Niveau-Modell ist aber auch relevant für die Halbleiter-Optik. Wie zu Beginn des Kapitels schon erwähnt, kann man nämlich in guter Näherung davon ausgehen, dass das Lichtfeld keinen Impuls überträgt, d. h. in einem einfachen Zweiband-Halbleiter-Modell bleibt die  $\mathbf{k}$ -Diagonalität auch bei Ankopplung an ein elektrisches Feld erhalten, und für jedes feste  $\mathbf{k}$  hat man gerade nur zwei Niveaus (pro Spinrichtung), nämlich den Valenz- und den Leitungsband-Zustand.

Aus der exakten Gleichung (8.87) wird in diesem Spezialfall

$$i\hbar \frac{d}{dt}a_1(t) = -E(t)e^{-i\omega_{21}t}d_{12}a_2(t), \quad i\hbar \frac{d}{dt}a_2(t) = -E(t)e^{-i\omega_{12}t}d_{21}a_1(t) \quad (8.100)$$

mit:  $\omega_{21} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar}$ . Setzt man speziell ein monochromatisches reelles Wechselfeld an, also  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ , wird daraus:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}a_1(t) &= -\frac{E_0}{2} \left( e^{-i(\omega + \omega_{21})t} + e^{i(\omega - \omega_{21})t} \right) d_{12}a_2(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt}a_2(t) &= -\frac{E_0}{2} \left( e^{-i(\omega - \omega_{21})t} + e^{i(\omega + \omega_{21})t} \right) d_{21}a_1(t) \end{aligned} \quad (8.101)$$

An dieser Stelle könnte man nun wieder, wie im vorigen Abschnitt, im Feld linearisieren; dann folgt unter der Annahme, dass vor Einschalten der Störung nur der niedrigere (Grund-)Zustand besetzt ist, und mit Einführung des adiabatischen Einschalterterms:

$$a_2(t) = -d_{21} \frac{E_0}{2} \left( \frac{e^{-i\omega t} e^{i\omega_{21}t}}{\hbar\omega - \hbar\omega_{21} + i\delta} - \frac{e^{i\omega t} e^{i\omega_{21}t}}{\hbar\omega + \hbar\omega_{21} - i\delta} \right) \quad (8.102)$$

worin man ansatzweise schon wieder die Suszeptibilität wieder findet.

Für das einfache zwei-Niveau-System (8.101) ist aber auch eine exakte Lösung der beiden gekoppelten zeitlichen Differentialgleichungen möglich. Um analytisch weiter rechnen zu können, nehmen wir nur den resonanten Term mit; da  $\omega$  als Lichtfrequenz positiv ist und auch  $\omega_{21}$  positiv ist ( $\epsilon_2 > \epsilon_1$ ), sollte der Term besonders wichtig werden, bei dem  $\omega = \omega_{21}$  zu einer Resonanz führt, wie man ja schon an den Suszeptibilitäten in der linearisierten Gleichung sieht. Unter Beibehaltung nur der

resonanten Terme wird aus (8.101):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} a_1(t) &= -\frac{E_0}{2} e^{i(\omega-\omega_{21})t} d_{12} a_2(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} a_2(t) &= -\frac{E_0}{2} e^{-i(\omega-\omega_{21})t} d_{21} a_1(t) \end{aligned} \quad (8.103)$$

Wendet man nun auf die erste Bewegungsgleichung noch einmal  $i\hbar \frac{d}{dt}$  an, ergibt sich

$$-\hbar^2 \frac{d^2 a_1}{dt^2} = -d_{12} \frac{E_0}{2} \left( i\hbar i(\omega - \omega_{21}) e^{i(\omega - \omega_{21})t} a_2 + e^{i(\omega - \omega_{21})t} i\hbar \frac{da_2}{dt} \right) \quad (8.104)$$

Hierin kann  $a_2, \frac{da_2}{dt}$  unter Benutzung von (8.103) eliminiert werden und man erhält:

$$\boxed{\ddot{a}_1 = i(\omega - \omega_{21}) \dot{a}_1 - \frac{\omega_R^2}{4} a_1} \quad (8.105)$$

mit

$$\boxed{\omega_R = \frac{|d_{21} E_0|}{\hbar}} \quad (8.106)$$

der **Rabi-Frequenz**<sup>3</sup> Mit dem Lösungsansatz

$$a_1(t) = a_{10} e^{i\Omega t}$$

ergibt sich

$$\Omega = \frac{1}{2} \left( \omega - \omega_{21} \pm \sqrt{(\omega - \omega_{21})^2 + \omega_R^2} \right) \quad (8.107)$$

Über die Rabi-Frequenz ist die Oszillations-Frequenz also offenbar von der elektrischen Feldstärke abhängig, wenn man über die linearisierte Bewegungsgleichung (also über die einfache lineare Response) hinausgeht. Genau bei der Resonanz (d. h. für  $\omega = \omega_{21}$ ) gilt  $\Omega = \pm \omega_R / 2$ , dann oszillieren (im Schrödingerbild gemäß dem Ansatz (8.84)) also die vollen Amplituden zeitlich wie  $a_i(t) e^{-i\epsilon_i t / \hbar} = a_{i0} e^{-i(\epsilon_i \pm \hbar \omega_R / 2) / \hbar}$  bei Anwesenheit des elektrischen Feldes. Man erhält also effektiv gegenüber dem ungestörten (atomaren) Spektrum verschobene Niveaus, und bei Resonanz ist diese Energieverschiebung direkt proportional zur Feldstärke. Da dies eine Analogie hat zum Stark-Effekt<sup>4</sup>, d. h. der Aufspaltung der Spektral-

<sup>3</sup> I.I. Rabi, \*1898 in Rymanow (Galizien, damals Österreich-Ungarn), †1988 in New York, in den USA aufgewachsen, Chemie- und Physik-Studium an der Cornell und Columbia University, ab 1937 Physik-Professor an der Columbia University in New York, Arbeiten zu magnetischen Eigenschaften von Kristallen und Atomkernen, entwickelte Resonanzmethoden zur Messung von Rotationszuständen von Atomen und Molekülen und des magnetischen Momentes von Atomkernen, Physik-Nobelpreis 1944

<sup>4</sup> Johannes Stark, \*1874 in Schickerhof (Bayern), †1957 in Traunstein (Bayern), Studium in München, ab 1909 Professor an der RWTH Aachen, ab 1917 in Greifswald und 1920–1922 in Würzburg, wissenschaftliche Arbeiten zur Elektrizität von Gasen, zur Spektroskopie und zur chemischen Valenz, Physik-Nobelpreis 1919 für die Entdeckung des Dopplereffekts in Kanalstrahlen und der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld, nach 1922 zunächst keine Professur

linien im statischen elektrischen Feld, wird es auch als **optischer Stark-Effekt** bezeichnet.

### 8.4.3 Die Halbleiter-Bloch-Gleichungen

In diesem Abschnitt soll ein realistischeres Halbleiter-Modell betrachtet und behandelt werden. Insbesondere wenn man die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, kann man ja nicht mehr davon ausgehen, dass Übergänge infolge eines optischen Feldes nur noch zwischen Valenz- und Leitungsband-Zustand zu gleichem  $\mathbf{k}$  existieren sondern es sind auch komplexere Anregungen wie die Exzitonen möglich. Ausgangspunkt ist das in Abschn. 5.7 schon eingeführte Zwei-Band-Modell

$$\begin{aligned} H = & \sum_k \left( \epsilon_v(k) v_k^\dagger v_k + \epsilon_c(k) c_k^\dagger c_k \right) \\ & + \frac{1}{2V} \sum_{k,k',q} U_q \left( c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_k + v_{k+q}^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} v_k + 2c_{k+q}^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} c_k \right) \\ & - E(t) \sum_k \left( d_{cv} c_k^\dagger v_k + d_{cv}^* v_k^\dagger c_k \right) \end{aligned} \quad (8.108)$$

Die erste Zeile beschreibt Valenz- ( $v$ ) und Leitungs-Band ( $c$ ), die zweite Zeile die Coulomb-Wechselwirkung und die dritte die Kopplung an ein optisches Feld, welches Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband bewirken kann;  $k, k'$  kann kombiniert für die Einteilchenquantenzahlen Wellenvektor und Spin  $\mathbf{k}\sigma$  stehen, es kann aber auch nur  $\mathbf{k}$  bedeuten, weil bei der optischen Anregung in der Regel der Spin nicht geändert wird.  $U_q = \frac{4\pi e^2}{\epsilon q^2}$  ist das Coulomb-Matrixelement (für freie Teilchen) und  $d_{cv} = \langle kc|ex|kv\rangle$  ist das (als  $k$ -unabhängig angenommene) Dipol-Matrixelement. Zu berechnen ist die durch das Feld induzierte elektrische Polarisierung, d. h. der Erwartungswert des Polarisationsoperators

$$P = \sum_k \left( d_{cv} c_k^\dagger v_k + d_{vc} v_k^\dagger c_k \right) \quad (8.109)$$

Im Gleichgewicht, d. h. ohne treibendes Feld, gilt natürlich  $\langle P \rangle_{\rho_0} = 0$ , unter dem Einfluss des zeitabhängigen elektrischen Feldes hat man aber eine Nichtgleichgewichtssituation mit  $\langle P \rangle_{\rho(t)} \neq 0$  vorliegen. Zu berechnen sind daher  $\langle c_k^\dagger v_k \rangle_{\rho(t)}$ ,  $\langle v_k^\dagger c_k \rangle_{\rho(t)}$ . Dies sind gerade die Nichtdiagonal-Matrixelemente der sogenannten (reduzierten) (in diesem Fall  $k$ -diagonalen) Dichtematrix

---

mehr, 1933–1939 Präsident der Physikalisch Technischen Reichsanstalt und der „Notgemeinschaft für die Deutsche Wissenschaft“ (Deutsche Forschungsgemeinschaft), überzeugter Nationalsozialist und Rassist und Vertreter der „deutschen“ bzw. „arischen Physik“, lehnte die „jüdische“ Relativitätstheorie und die Quantentheorie (und theoretische Physik allgemein) ab (und bezeichnete Heisenberg als „weißen Juden“)

$$\begin{pmatrix} \langle v_k^\dagger v_k \rangle & \langle v_k^\dagger c_k \rangle \\ \langle c_k^\dagger v_k \rangle & \langle c_k^\dagger c_k \rangle \end{pmatrix} \quad (8.110)$$

Im Gleichgewicht bzw. als Anfangsbedingung gilt natürlich

$$\langle v_k^\dagger v_k \rangle_0 = f(\epsilon_v(k)) = 1, \langle c_k^\dagger c_k \rangle_0 = f(\epsilon_c(k)) = 0, \langle c_k^\dagger v_k \rangle_0 = \langle v_k^\dagger c_k \rangle_0 = 0 \quad (8.111)$$

Durch das Feld werden aber sowohl nicht verschwindende Polarisations-Erwartungswerte als auch eine nicht verschwindende Besetzung im Leitungsband (und eine entsprechend reduzierte Elektronen-Besetzung im Valenzband bzw. Löcher im Valenzband) induziert. Es gelten dann die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle c_k^\dagger c_k \rangle &= \left\langle \left[ c_k^\dagger c_k, H \right] \right\rangle = -E(t) d_{cv} \langle c_k^\dagger v_k \rangle + E(t) d_{cv}^* \langle v_k^\dagger c_k \rangle \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{k',q} U_q \left( \langle c_k^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_{k-q} \rangle + \langle c_k^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} c_{k-q} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle c_{k+q}^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_k \rangle - \langle c_{k'+q}^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} c_k \rangle \right) \end{aligned} \quad (8.112)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle v_k^\dagger c_k \rangle &= \left\langle \left[ v_k^\dagger c_k, H \right] \right\rangle = (\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)) \langle v_k^\dagger c_k \rangle \\ &\quad - E(t) d_{cv} \left( \langle v_k^\dagger v_k \rangle - \langle c_k^\dagger c_k \rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{k',q} U_q \left( \langle v_k^\dagger c_{k'-q}^\dagger c_{k'} c_{k-q} \rangle + \langle v_k^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} c_{k-q} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle v_{k+q}^\dagger v_{k'-q}^\dagger v_{k'} c_k \rangle - \langle c_{k'+q}^\dagger v_{k'-q}^\dagger c_k c_{k'} \rangle \right) \end{aligned} \quad (8.113)$$

Wie immer bei Bewegungsgleichungsbehandlungen, schließen diese sich nicht, weil infolge der Wechselwirkungsterme in der Bewegungsgleichung für Zweier-Erwartungswerte auf der rechten Seite Vierererwartungswerte auftreten. Eine Hartree-Fock-(RPA-)artige Entkopplung führt zu:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle c_k^\dagger c_k \rangle &= E(t) \left( d_{cv}^* \langle v_k^\dagger c_k \rangle - d_{cv} \langle c_k^\dagger v_k \rangle \right) \\ &\quad - \frac{1}{V} \sum_q U_q \left( \langle v_{k-q}^\dagger c_{k-q} \rangle \langle c_k^\dagger v_k \rangle - \langle c_{k+q}^\dagger v_{k+q} \rangle \langle v_k^\dagger c_k \rangle \right) \\ i\hbar \frac{d}{dt} \langle v_k^\dagger c_k \rangle &= (\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)) \langle v_k^\dagger c_k \rangle - E(t) d_{cv} \left( \langle v_k^\dagger v_k \rangle - \langle c_k^\dagger c_k \rangle \right) \\ &\quad - \frac{1}{V} \sum_q U_q \left( \langle v_k^\dagger c_k \rangle \langle c_{k-q}^\dagger c_{k-q} \rangle + \langle v_k^\dagger v_k \rangle \langle v_{k-q}^\dagger c_{k-q} \rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_q U_q \left( \langle v_{k+q}^\dagger v_{k+q} \rangle \langle v_k^\dagger c_k \rangle + \langle c_k^\dagger c_k \rangle \langle v_{k-q}^\dagger c_{k-q} \rangle \right) \end{aligned} \quad (8.114)$$

Mit den Bezeichnungen  $f_{kc} = \langle c_k^\dagger c_k \rangle$ ,  $f_{kv} = \langle v_k^\dagger v_k \rangle$ ,  $p_{vck} = \langle v_k^\dagger c_k \rangle$  und  $\Omega_k = \frac{1}{\hbar}(d_{cv}E(t) + \frac{1}{V}\sum_q U_q p_{vck-q})$  ergibt sich:

$$i\hbar \frac{d}{dt} f_{kc} = \hbar (\Omega_k^* p_{vck} - \Omega_k p_{vck}^*) \quad (8.115)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} p_{vck} &= (\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)) p_{vck} - \Omega_k (f_{kv} - f_{kc}) \\ &\quad - \frac{1}{V} \sum_q U_q (f_{ck-q} - f_{vk-q}) p_{vck} \end{aligned} \quad (8.116)$$

Dies sind (zusammen mit der analog herleitbaren Bewegungsgleichung für  $f_{kv}$ ) die

### Halbleiter-Bloch-Gleichungen<sup>5</sup>

Die Gleichungen enthalten eine Inhomogenität durch das treibende elektrische Feld (in den  $\Omega_k$ -Terminen). Ohne diese Inhomogenität existiert natürlich immer die triviale Lösung  $f_{kc} = 0, f_{kv} = 1, p_{vck} = 0$ . Mit Inhomogenität gibt es aber auch nichttriviale Lösungen.  $\Omega_k$  heißt auch Rabi-Frequenz des Halbleiters wegen der Analogie der Gleichung (8.115) zu (8.103); die Rabi-Frequenz enthält jetzt aber auch einen Wechselwirkungsbeitrag. Offenbar ist die rechte Seite von (8.115) bereits quadratisch in der Störung, weil die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix  $p_{vck}$  selbst erst vom Feld verursacht werden. In linearer Ordnung im Feld wird also erst eine Polarisierung erzeugt, erst in nächster Ordnung bewirkt diese mit dem Feld eine endliche Besetzung des Leitungsbandes. Linearisiert man im Feld, bleibt somit nur

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f_{kc,v} &= 0 \rightarrow f_{kc} = f_{kc}^0 = 0, \quad f_{kv} = f_{kv}^0 = 1 \\ i\hbar \frac{d}{dt} p_{vck} &= (\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)) p_{vck} - \Omega_k (f_{kv}^0 - f_{kc}^0) - \frac{1}{V} \sum_q U_q (f_{ck-q}^0 - f_{vk-q}^0) p_{vck} \\ &= (\epsilon_c^{HF}(k) - \epsilon_v^{HF}(k)) p_{vck} - \Omega_k \end{aligned} \quad (8.117)$$

wobei  $\epsilon_{v,c}^{HF}(k)$  die (um den Hartree-Fock-Term modifizierten) Band-Dispersionen sind. Zeitliche Fouriertransformation führt nun auf:

$$(\hbar\omega + i\gamma - \epsilon_c^{HF}(k) + \epsilon_v^{HF}(k)) p_{vck} + \frac{1}{V} \sum_q U_q p_{vck-q} = -d_{cv}E(\omega) \quad (8.118)$$

Der hier vorkommende kleine Imaginärteil zur Frequenz ist eigentlich infinitesimal klein und röhrt vom adiabatischen Einschaltterm her; in der Praxis wird er aber vielfach klein aber endlich gewählt und kann physikalisch dahingehend interpretiert werden, daß er endliche Lebensdauern simuliert, die von im Modell nicht berücksichtigten Effekten (z. B. Störstellen, Elektron-Phonon-Kopplung, über Hartree-Fock hinausgehende Einflüsse der Coulomb-Wechselwirkung, etc., simuliieren soll.

---

<sup>5</sup> benannt nach Felix Bloch, siehe Fußnote Seite 97, wegen einer formalen Analogie zu den Bloch-schen Gleichungen in der Theorie der (Kern-)Spin-Resonanz

Zur weiteren Vereinfachung soll angenommen werden, dass sich die (Hartree-Fock-)Leitungs- und Valenzbänder in Effektivmassen-Näherung beschreiben lassen, daß also gilt:

$$\epsilon_c^{HF}(k) = \Delta + \frac{\hbar^2}{2m_c} k^2 ; \epsilon_v^{HF}(k) = -\frac{\hbar^2}{2m_v} k^2 \quad (8.119)$$

mit  $\Delta$  der Energie-Lücke. Dann lässt sich die Differenz zwischen Leitungs- und Valenzband-Dispersion auch schreiben als:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{HF}(k) - \epsilon_v^{HF}(k) &= \Delta + \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 \\ \text{mit } \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \end{aligned} \quad (8.120)$$

und  $\mu$  der reduzierten Masse (aus Valenz- und Leitungs-Band-Effektivmasse). Damit ergibt sich:

$$\left( \hbar\omega + i\gamma - \Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) p_{vc} + \frac{1}{V} \sum_q U_q p_{vcq} = -d_{cv}E(\omega) \quad (8.121)$$

Das ist die (zeitliche und räumliche) Fouriertransformierte einer Art inhomogenen Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \Delta + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right) p_{vc}(\mathbf{r}, t) &= -d_{cv}E(t)\delta(\mathbf{r}) \quad (8.122) \\ \text{bzw. } \left( \hbar\omega + i\gamma - \Delta + \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right) p_{vc}(\mathbf{r}, \omega) &= -d_{cv}E(\omega)\delta(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\text{mit: } V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\epsilon r} \text{ dem (abgeschirmten) Coulomb-Potential}$$

Die zugehörige homogene Differentialgleichung (Eigenwertgleichung)

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - V(r) \right) \psi_v(\mathbf{r}) = E_v \psi_v(\mathbf{r}) \quad (8.123)$$

ist die sogenannte Wannier-Gleichung für Wannier-Exzitonen und entspricht der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Problem, allerdings für Teilchen mit reduzierter Masse  $\mu$  und ein abgeschirmtes Coulomb-Potential. Die gesuchte Lösung der inhomogenen Schrödinger-Gleichung (8.122) kann man nach den Eigenzuständen  $\psi_v(\mathbf{r})$  entwickeln:

$$\begin{aligned} p_{vc}(\mathbf{r}, \omega) &= \sum_v b_v(\omega) \psi_v(\mathbf{r}) \\ \rightarrow \sum_{v'} (\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_{v'}) b_{v'} \psi_{v'}(\mathbf{r}) &= -d_{cv}E(\omega)\delta(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8.124)$$

Durch Skalarproduktbildung mit  $\langle \psi_v |$  ergibt

$$b_v(\omega) = -\frac{d_{cv}E(\omega)}{\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_v}\psi_v^*(0) \quad (8.125)$$

Daraus ergibt sich:

$$\boxed{p_{vc}(\mathbf{r}, \omega) = -d_{cv}E(\omega)\sum_v \psi_v^*(0)\frac{1}{\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_v}\psi_v(\mathbf{r})} \quad (8.126)$$

Daraus lässt sich der gesuchte (Nichtgleichgewichts-)Erwartungswert der Polarisierung gemäß (8.109) bestimmen:

$$\langle P \rangle(t) = \frac{1}{V} \sum_k (d_{cv}p_{vc}^* + d_{cv}^*p_{vc}) = d_{cv}p_{vc}^*(\mathbf{r} = 0, t) + d_{cv}^*p_{vc}(\mathbf{r} = 0, t) \quad (8.127)$$

Für deren zeitliche Fouriertransformierte ergibt sich:

$$P(\omega) = d_{cv}p_{vc}^*(\mathbf{r} = 0, -\omega) + d_{cv}^*p_{vc}(\mathbf{r} = 0, \omega) \quad (8.128)$$

Unter Berücksichtigung von  $E^*(-\omega) = E(\omega)$  (für reelle  $E$ -Felder) folgt:

$$\begin{aligned} P(\omega) &= -|d_{cv}|^2E(\omega)\sum_v |\psi_v(0)|^2 \left( \frac{1}{\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_v} - \frac{1}{\hbar\omega + i\gamma + \Delta + E_v} \right) \\ &= \chi(\omega)E(\omega) \end{aligned} \quad (8.129)$$

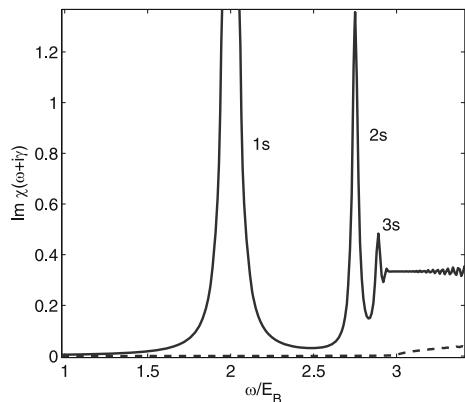
mit der elektrischen (Dipol-Dipol-)Suszeptibilität:

$$\boxed{\chi(\omega) = -|d_{cv}|^2\sum_v |\psi_v(0)|^2 \left( \frac{1}{\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_v} - \frac{1}{\hbar\omega + i\gamma + \Delta + E_v} \right)} \quad (8.130)$$

Dies stimmt im Wesentlichen mit der in (8.99) gefundenen Suszeptibilität überein, wenn man berücksichtigt, dass die Anregungsenergien jetzt durch  $\Delta + E_v$  gegeben sind und diese  $E_v$  auch Effekte der Coulomb-Wechselwirkung enthalten. Mit der Hartree-Fock-Entkopplung und nach der Linearisierung ergibt sich im Rahmen der Halbleiter-Bloch-Gleichungen somit ein Ausdruck für die Suszeptibilität, der (natürlich) im Wesentlichen mit dem der früher bereits besprochenen linearen Response-Theorie übereinstimmt. Die in diesem Unterkapitel vorgeführte Behandlung lässt sich aber leicht systematisch verbessern und erweitern; insbesondere kann man über die Hartree-Fock-Entkopplung hinausgehen, indem man die Bewegungsgleichung für die Vierer-Erwartungswerte aufstellt und erst in höherer Ordnung entkoppelt und diese Entkopplungen dann nach (exakt berücksichtigten) höheren Potenzen des elektrischen Feldes rechtfertigen kann („dynamically controlled truncation“, DCT).

Begnügt man sich aber mit der linearen Ordnung im Feld und nimmt nur den besonders wichtigen resonanten Anteil mit, vereinfacht sich der Ausdruck für die Suszeptibilität zu

**Abb. 8.3** Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Suszeptibilität unterhalb der Bandkante ( $\Delta = 3$ ) in Einheiten der 1s-Exziton-Bindungsenergie  $E_B$



$$\chi(\omega) = -|d_{cv}|^2 \sum_v \frac{|\psi_v(0)|^2}{\hbar\omega + i\gamma - \Delta - E_v} \quad (8.131)$$

Wenn dann wirklich eine Art Wasserstoff-Problem vorliegt (in Effektiv-Massen-Näherung und bei konstant abgeschirmter, also noch wie  $1/r$  bzw. im reziproken Raum wie  $1/q^2$  abfallender Coulomb-Wechselwirkung), entspricht  $v$  den üblichen Wasserstoff-Quantenzahlen  $(n, l, m_l)$  für die gebundenen und  $(k, l, m_l)$  für die ungebundenen Zustände. Da in dieser Näherung die Eigenzustände nur bei  $\mathbf{r} = 0$  eingehen (was letztlich darauf zurückzuführen ist, daß das Dipol-Matrixelement  $d_{cv}$  als  $k$ -unabhängig und damit lokal angenommen wurde), gehen hier nur die  $l = 0$ -(s-)Zustände ein, weil nur diese beim Wasserstoffproblem eine am Ursprung nicht verschwindende Wellenfunktion haben. Die Bindungsenergien und auch der Bohrsche Radius sind aber von ganz anderer Größenordnung als beim wirklichen Wasserstoffatom. Für einen typischen Halbleiter wie GaAs sind die effektiven Massen von Valenz- und Leitungsband  $m_c \approx 0.0665m_e$ ,  $m_v \approx 0.475m_e$ , wobei  $m_e$  die freie Elektronenmasse ist; dies führt zu einer reduzierten Masse von  $\mu = 0.058 m_e$ . Mit einer Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon \approx 10$  ergibt sich ein Bohrscher Radius und eine Grundzustands-Bindungsenergie für das Exziton von

$$a_x = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} = \frac{\epsilon}{0.058} a_B \sim 90 \text{ Å}, \quad E_B = -\frac{e^2}{2a_x \epsilon} = -\frac{0.058}{\epsilon^2} \frac{e^2}{2a_B} \sim 0.008 \text{ eV}$$

wobei  $a_B \approx 0.5 \text{ Å}$  der wirkliche Bohrsche Radius des Wasserstoff-Atoms ist. In Abb. 8.3 ist der Imaginärteil der Suszeptibilität als Funktion der Frequenz (in Einheiten der Exziton-Bindungsenergie gemessen) aufgetragen für eine Bandlücke von  $\Delta = 3$  und  $\gamma = 0.02$ . Man erkennt deutlich die Exzitonenpeaks bei  $\Delta - 1, \Delta - 0.25, \Delta - 0.11$  unterhalb der sogenannten Absorptionskante bei  $\Delta = 3$ . Gestrichelt ist das Resultat bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung eingezeichnet.

Hier ergibt sich im Wesentlichen die sogenannte kombinierte Zustandsdichte

$$N_{vc}(\hbar\omega) = \frac{1}{V} \sum_k \delta(\hbar\omega - \epsilon_c(k) + \epsilon_v(k)) \quad (8.132)$$

Für freie Elektronen-Dispersionen (mit effektiver Masse) im Leitungs- und Valenzband und in 3 Dimensionen ist diese natürlich wurzelförmig an der Absorptionskante, d. h.

$$N_{vc}(\hbar\omega) \sim \sqrt{\hbar\omega - \Delta} \quad (8.133)$$

Man erkennt an Abb. 8.3, dass nicht nur die Exzitonen-Linien hinzu kommen sondern auch im Kontinuum das Absorptionsspektrum drastisch geändert ist als Folge der berücksichtigten Coulomb-Wechselwirkung, was letztlich von den Wasserstoff-Streuzuständen (statt ebener Wellen) als Kontinuums-Zuständen herrührt. Auch ohne diskrete Exzitonen-Linien ist der kontinuierliche Teil der Suszeptibilität insbesondere nicht mehr wurzelförmig bei  $\Delta$ .

## 8.5 Polaritonen

Als Polariton bezeichnet man eine kombinierte oder gekoppelte Anregung aus Licht bzw. allgemeiner einer elektromagnetischen Welle und einer Festkörperanregung. Die elektromagnetische Welle bewirkt eine Festkörperanregung, die aber ihrerseits wieder durch Rekombination Licht emittieren kann und diese gekoppelte Anregung bzw. Welle kann sich als ganzes durch den Kristall ausbreiten. Im Teilchenbild kann man es auch so ausdrücken, daß ein Photon des elektromagnetischen Feldes mit bestimmten Festkörperanregungen ein neues Quasiteilchen bildet, eben das Polariton. An Festkörperanregungen, an die das Photon ankoppeln kann, kommen dabei sowohl Gitteranregungen als auch elektronische Anregungen in Betracht. In Abschn. 3.7.2 war schon einmal auf phänomenologischem Niveau die Ankopplung einer elektromagnetischen Welle an optische Phononen (z. B. in Ionen-Kristallen) besprochen worden. In dem Fall spricht man auch vom Phonon-Polariton. Aber eine Lichtwelle kann bekanntlich auch das elektronische System anregen, ein Photon kann absorbiert werden und dabei ein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden bzw., da Elektron und Loch in der Regel wieder durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gekoppelt sind, wird dann – zumindest bei Halbleitern – ein Exziton angeregt; dann spricht man auch vom Exziton-Polariton.

Es soll hier auf dem Niveau der 2. Quantisierung die Dispersionsrelation für Polaritonen abgeleitet werden. Dazu muß aber auch das elektromagnetische Feld bzw. das Vektorpotential, an das die Kristallanregungen ja gemäß der Standard-Ersetzung koppeln, durch Photonen-Erzeuger und -Vernichter ausgedrückt werden. Dafür wird im Folgenden ein kurzer Abriß über die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes gegeben.

### 8.5.1 Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Aus der klassischen Elektrodynamik wissen wir, daß das elektrische und das magnetische Feld durch die Potentiale  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  und  $\phi(\mathbf{r}, t)$  dargestellt werden können. Bei

geeigneter Eichung dieser Potentiale (Lorentz-Eichung) gilt im Vakuum die Wellengleichung:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (8.134)$$

Zusätzlich können wir  $\nabla \mathbf{A} = 0$  wählen, wodurch die Transversalität der elektromagnetischen Wellen gewährleistet wird. Außerdem ist die Wahl  $\phi = 0$  möglich, da keine das Feld erzeugenden Ladungen vorhanden sind. Die elektromagnetischen Felder sind dann durch

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \text{ und } \mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A} \quad (8.135)$$

gegeben.

Die Energie des elektromagnetischen Feldes ist:

$$H_{\text{kl}} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) d^3 r \quad (8.136)$$

Das allgemeine Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  ist entwickelbar nach ebenen Wellen:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) \left( A_{q\alpha}(t) e^{i\mathbf{qr}} + A_{q\alpha}^*(t) e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.137)$$

$\mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q})$  ist der Polarisations-Einheitsvektor.

Aus

$$\nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (8.138)$$

folgt

$$\sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) \left( A_{q\alpha}(t) i\mathbf{q} e^{i\mathbf{qr}} - A_{q\alpha}^*(t) i\mathbf{q} e^{-i\mathbf{qr}} \right) = 0 \quad (8.139)$$

Dies ist erfüllbar, falls  $\mathbf{q} \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) = 0$  ist. Also gibt es 2 unabhängige Polarisationsrichtungen  $\alpha$ , nämlich die beiden Richtungen senkrecht zu  $\mathbf{q}$ .

Die beiden Terme aus der Wellengleichung (8.134)

$$\nabla^2 \mathbf{A} = - \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) q^2 \left( A_{q\alpha} e^{i\mathbf{qr}} + A_{q\alpha}^* e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.140)$$

und

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\alpha}(\mathbf{q}) \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} A_{q\alpha} e^{i\mathbf{qr}} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} A_{q\alpha}^* e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.141)$$

müssen gleich sein, woraus folgt, daß

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A_{q\alpha}(t) = -c^2 q^2 A_{q\alpha}(t) \quad (8.142)$$

und sich somit die Dispersionsrelation für elektromagnetische Wellen ergibt:

$$A_{q\alpha}(t) = A_{q\alpha 0} e^{-i\omega_q t} \rightarrow \omega_q = cq \quad (8.143)$$

Damit folgt für die elektromagnetischen Felder:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) i \frac{\omega_q}{c} \left( A_{q\alpha} e^{i\mathbf{qr}} - A_{q\alpha}^* e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.144)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \text{rot} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \left( \mathbf{q} \times \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \right) \left( A_{q\alpha} e^{i\mathbf{qr}} - A_{q\alpha}^* e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.145)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t) &= - \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{q} \\ \alpha', \mathbf{q}'}} \left( \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}') q q' + \left( \mathbf{q} \times \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \right) \left( \mathbf{q}' \times \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}') \right) \right) \\ &\times \left( A_{q\alpha} A_{q'\alpha'} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}} + A_{q\alpha}^* A_{q'\alpha'}^* e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}} \right. \\ &\left. - A_{q\alpha}^* A_{q'\alpha'} e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\mathbf{r}} - A_{q\alpha} A_{q'\alpha'}^* e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} \right) \end{aligned} \quad (8.146)$$

Wir betrachten jetzt elektromagnetische Felder in einem endlichen Volumen  $V$ , genauer einem Würfel mit Kantenlänge  $L$ . Fordern wir zusätzlich periodische Randbedingungen  $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + L\mathbf{e}_i)$ , so folgt  $q_i L = 2\pi n$  mit  $n$  einer natürlichen Zahl, also diskrete Werte  $q_i = 2\pi n/L$ .

Wir erhalten folgende Gleichungen:

$$\int_V d^3 r e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad (8.147)$$

und

$$\mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}') = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \rightarrow \quad \left( \mathbf{q} \times \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \right) \left( \mathbf{q} \times \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}') \right) = q^2 \delta_{\alpha\alpha'} \quad (8.148)$$

Damit wird aus der Hamilton-Funktion (8.136):

$$H = \frac{1}{8\pi} \int d^3 r \left( \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t) \right) = \frac{V}{4\pi} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} q^2 \left( A_{q\alpha} A_{q\alpha}^* + A_{q\alpha}^* A_{q\alpha} \right) \quad (8.149)$$

Mittels der Umbenennung

$$A_{q\alpha} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{Vq}} a_{q\alpha} \quad (8.150)$$

erhalten wir:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \hbar c q \left( a_{q\alpha} a_{q\alpha}^* + a_{q\alpha}^* a_{q\alpha} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \left( a_{q\alpha} a_{q\alpha}^* + a_{q\alpha}^* a_{q\alpha} \right) \end{aligned} \quad (8.151)$$

$\omega_{\mathbf{q}} = cq$ . Dies ist noch eine Hamilton-Funktion.

Durch die Quantisierung  $a_{q\alpha} \rightarrow \hat{a}_{q\alpha}$  und  $a_{q\alpha}^* \rightarrow \hat{a}_{q\alpha}^\dagger$  mit den Vertauschungsregeln

$$\left[ \hat{a}_{q\alpha}, \hat{a}_{q'\alpha'}^\dagger \right] = \delta_{qq'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (8.152)$$

$$\left[ \hat{a}_{q\alpha}, \hat{a}_{q'\alpha'} \right] = \left[ \hat{a}_{q\alpha}^\dagger, \hat{a}_{q'\alpha'}^\dagger \right] = 0 \quad (8.153)$$

erhalten wir den Hamilton-Operator:

$$H = \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \hbar \omega_q \left( \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha} + \frac{1}{2} \right) \quad (8.154)$$

$\hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}$  und  $\hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger$  sind Photonen-Erzeuger bzw. -Vernichter. Analog zu quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren ist die Nullpunktenergie

$$E_0 = \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \frac{\hbar \omega_q}{2} \quad (8.155)$$

und würde somit divergieren. Da dieser Ausdruck jedoch nur der Energie des Vakuums entspricht, kann er auch als Energie-Nullpunkt gewählt werden. Dann ist der Hamilton-Operator nur noch:

$$H = \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \hbar \omega_q \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha} \quad (8.156)$$

In den Ausdrücken für die Felder und Potentiale ersetzen wir ebenfalls die dimensionslosen Amplituden  $a_{q\alpha}$  durch Operatoren und erhalten schließlich:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V}} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{q}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}\alpha} e^{i\mathbf{qr}} + a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.157)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V}} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \sqrt{q} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \left( a_{\mathbf{q}\alpha} e^{i\mathbf{qr}} - a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.158)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = i \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V}} \sum_{\alpha, \mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{q}} (\mathbf{q} \times \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q})) \left( a_{\mathbf{q}\alpha} e^{i\mathbf{qr}} - a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{qr}} \right) \quad (8.159)$$

## 8.5.2 Elektronen in Wechselwirkung mit dem quantisierten Strahlungsfeld

Wie bereits früher erwähnt und benutzt ist der Hamilton-Operator für  $N$  Elektronen im Potential  $V(\mathbf{r})$  bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes in 1. Quantisierung gegeben durch:

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left( \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) + H_{\text{WW}} \quad (8.160)$$

wobei  $H_{\text{WW}}$  die Wechselwirkungsanteile, insbesondere die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beinhalten soll. Benutzt man

$$\left( \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 = \mathbf{p}^2 - \frac{e}{c} \underbrace{(\mathbf{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p})}_{\nabla\mathbf{A}=0} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \quad (8.161)$$

so folgt

$$H_e = H_0 + H_{\text{el-Licht}} + H_{\text{el-Licht}}^{nl} + H_{\text{WW}} \quad (8.162)$$

mit

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) \quad (8.163)$$

$$H_{\text{el-Licht}} = \sum_{i=1}^N \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i \quad (8.164)$$

$$H_{\text{el-Licht}}^{nl} = \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i) \quad (8.165)$$

Der im Vektorpotential quadratische Anteil  $H_{\text{el-Licht}}^{nl}$  wird im Folgenden vernachlässigt. Zweite Quantisierung der Elektronen bzgl. Eigenzuständen vom Einteilchenanteil  $\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$  liefert

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, l, \sigma} \varepsilon_l(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} \quad (8.166)$$

mit  $\varepsilon_l(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}l\sigma | \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}'l'\sigma \rangle$

$$H_{\text{el-Licht}} = \sum_{\mathbf{k}l, \mathbf{k}'l', \sigma} \frac{e}{mc} \langle \mathbf{k}l\sigma | \mathbf{A}(\mathbf{r}) \mathbf{p} | \mathbf{k}'l'\sigma \rangle c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'l'\sigma} \quad (8.167)$$

Hier kann man nun gemäß (8.157)  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  als Operator, ausgedrückt als Linearkombination von Photonen-Erzeugern und -Vernichtern, einsetzen:

$$H_{\text{el-Licht}} = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V}} \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}l, \mathbf{k}'l', \sigma} \frac{1}{\sqrt{\omega_q}} c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'l'\sigma} \quad (8.168)$$

$$\left[ a_{\mathbf{q}\alpha} \int d^3 r \Psi_{\mathbf{k}l}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{qr}} \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi_{\mathbf{k}'l'}(\mathbf{r}) + a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger \int d^3 r \Psi_{\mathbf{k}l}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{qr}} \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi_{\mathbf{k}'l'}(\mathbf{r}) \right]$$

Also:

$$H_{\text{el-Licht}} = \hbar \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', l', \sigma \\ \mathbf{q}, \alpha}} c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'l'\sigma} \left( a_{\mathbf{q}\alpha} g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}'l'\mathbf{q}\alpha} + a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}'l'\mathbf{q}\alpha} \right) \quad (8.169)$$

mit der Kopplungskonstanten

$$g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}'l'\mathbf{q}\alpha} = -\sqrt{\frac{2\pi c}{V\hbar\omega_q}} \frac{e}{m} \int d^3r \Psi_{\mathbf{k}l}^* \mathbf{e}_{\mathbf{q}\alpha} \frac{\hbar}{i} (\nabla \Psi_{\mathbf{k}'l'}(\mathbf{r})) e^{i\mathbf{qr}} \quad (8.170)$$

Speziell bei ebenen Wellen (freien Teilchen)  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{kr}}$  und auch bei Bloch-Elektronen im Kristall läßt sich auf die übliche Weise die Impulserhaltung bei dem Elektron-Photon-Wechselwirkungsprozeß zeigen, d. h.:

$$g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}'l'\mathbf{q}\alpha} \sim \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (8.171)$$

$$H_{\text{el-Licht}} = -\hbar \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q}, l, l' \\ \sigma, \alpha}} g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}+\mathbf{q}l'\alpha} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}l'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} \left( a_{\mathbf{q}\alpha} + a_{-\mathbf{q}\alpha}^\dagger \right) \quad (8.172)$$

Die einfache physikalische Interpretation für die durch diesen Hamilton-Operator beschriebenen Prozesse ist, daß ein Elektron vom Zustand  $\mathbf{k}l$  in den Zustand  $\mathbf{k}+\mathbf{q}l'$  gestreut wird unter Absorption eines Photons im Impuls  $\mathbf{q}$  oder Emission eines Photons mit Impuls  $-\mathbf{q}$ :

Der Gesamt-Hamilton-Operator unter Einbeziehung der Wechselwirkungsterme und des elektromagnetischen Feldes ist schließlich gegeben durch:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}, l, \sigma} \varepsilon_l(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}l\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} + H_{\text{WW}} + \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \hbar \omega_q a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{q}\alpha} + \\ & + \hbar \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q}, l, l' \\ \sigma, \alpha}} g_{\mathbf{k}l\mathbf{k}+\mathbf{q}l'\alpha} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}l'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}l\sigma} \left( a_{\mathbf{q}\alpha} + a_{-\mathbf{q}\alpha}^\dagger \right) \end{aligned} \quad (8.173)$$

Die  $a_{\mathbf{q}\alpha}$ ,  $a_{\mathbf{q}\alpha}^\dagger$  erfüllen Bose-Kommator-Relationen, die  $c_{\mathbf{k}l\sigma}$ ,  $c_{\mathbf{k}'l'\sigma}^\dagger$  erfüllen die Fermionen-Antikommator-Relationen. Untereinander kommutieren  $a_{\mathbf{q}\alpha}$  und  $c_{\mathbf{k}\sigma}$ .

### 8.5.3 Das Exziton-Polariton

Speziell bei einem Halbleiter wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron aus einem besetzten Valenzbandzustand in einen unbesetzten Leitungsbandzustand angehoben. Da das Leitungsband-Elektron und das Valenzband-Loch miteinander wechselwirken und in der Regel den gebundenen Zustand eines Exzitons bilden (vgl. Abschn. 5.7), kann man auch sagen, daß durch die Absorption des Photons ein Exziton erzeugt worden ist; umgekehrt können Leitungsband-Elektron und Valenzband-Loch wieder rekombinieren, d. h. das Exziton wird wieder vernichtet, und dabei ein Photon emittieren. Man kann formal als „Exzitonen-Erzeuger“ defi-

nieren

$$B_{\mathbf{q}}^{\dagger} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\nu\sigma} \quad (8.174)$$

und entsprechend einen Exzitonen-Vernichter  $B_{\mathbf{q}}$ . Gemäß den Ausführungen von Abschn. 5.7 kann man die Exzitonen-Freiheitsgrade separieren in ihren Schwerpunktanteil, bezüglich dem sie sich wie freie Teilchen der Gesamtmasse  $m_e + m_h$  aus Elektron- und Lochmasse verhalten, und in den Relativanteil, bezüglich dem das Exziton ein effektives Wasserstoff-Problem darstellt mit den entsprechenden gebundenen Zuständen. Zur Vereinfachung sei angenommen, daß sich die Exzitonen bezüglich der inneren Freiheitsgrade, also der Relativ-Koordinate etc., im Grundzustand befindet, so daß nur die kinetische Energie des Exzitons als ganzes verbleibt. Dann hat ein Exziton nach (5.229) die Energie

$$E_q = \Delta - E_B + \frac{\hbar^2 q^2}{2(m_e + m_h)} \quad (8.175)$$

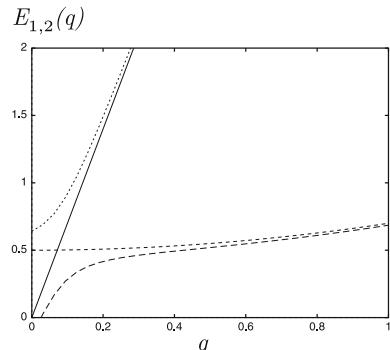
wobei  $\Delta$  die Bandlücke ist und  $E_B$  die exzitonische Bindungsenergie. Des weiteren wollen wir annehmen, daß die Kopplungskonstante  $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}+\mathbf{q}\alpha}$  nicht von  $\mathbf{k}$  abhängt. Dann verbleibt im Exzitonen-Bild der effektive Hamilton-Operator für das gekoppelte System Lichtwelle-Festkörper:

$$H = \sum_{\mathbf{q}} (E_q B_{\mathbf{q}}^{\dagger} B_{\mathbf{q}} + \hbar\omega_q a_q^{\dagger} a_q + \hbar g_{\mathbf{q}} (a_q B_{\mathbf{q}}^{\dagger} + a_q^{\dagger} B_{\mathbf{q}})) \quad (8.176)$$

Dieser Hamilton-Operator läßt sich nun formal leicht diagonalisieren durch Einführung neuer Quasiteilchen, nämlich der Polaritonen, mit den Eigen-Energien

$$E_{1,2}(\mathbf{q}) = \frac{E_q + \hbar\omega_q}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\hbar\omega_q - E_q)^2 + 4g_{\mathbf{q}}^2} \quad (8.177)$$

Diese Dispersionsrelationen sind in Abb. 8.4 dargestellt unter der (stark vereinfachenden und wohl nicht realistischen) Annahme einer konstanten,  $q$ -unabhängigen Elektron- bzw. Exziton-Photonen-Kopplung  $g_q$ . Die lineare Dispersion des freien Photons (die wegen des Vorfaktors Lichtgeschwindigkeit real sogar noch deutlich steiler



**Abb. 8.4** Dispersionsrelation des Exziton-Polaritons

ist als in der qualitativen Skizze) und die quadratische Dispersionsrelation des Exzitons (um die Energie  $\Delta - E_B = 0.5$ ) ist ebenfalls eingetragen. Gerade am Schnittpunkt der beiden Dispersionskurven von Exzitonen und Licht, also für mittlere  $q$ , gibt es eine Aufspaltung und deutliche Abweichungen von der Dispersion der nicht gekoppelten Exzitonen bzw. Phononen. In den Grenzfällen großer und kleiner  $q$ , also weit weg von ihrem Schnittpunkt, wird die Differenz zwischen ungestörter Exziton- und Photon-Dispersion groß und es gilt asymptotisch daher

$$E_{1,2}(\mathbf{q}) \rightarrow \frac{1}{2} \left( E_q + \hbar\omega_q \pm \left( E_q - \hbar\omega_q + \frac{2g_q^2}{E_q - \hbar\omega_q} \right) \right) \quad (8.178)$$

Asymptotisch geht der eine Polaritonast  $E_1(q)$  also gegen die Dispersion  $E_q$  des freien Exzitons für große  $q$ , aber gegen die Dispersion der „Licht-Geraden“  $cq$  im anderen Grenzfall  $q \rightarrow 0$  und der zweite Polaritonast verhält sich umgekehrt:  $E_2(q) \rightarrow E_q$  für  $q \rightarrow 0$  und  $E_2(q) \rightarrow cq$  für große  $q$ . Ein Exziton, das ja in der Regel erst durch optische Anregungen erzeugt wird, existiert dann aber nicht unabhängig als freies Exziton sondern eher als Polariton, da es an das Licht gekoppelt bleibt. Umgekehrt wird Licht hinreichend großer, Anregungen ermöglicher Frequenz nicht frei durch den Kristall propagieren können sondern allenfalls als Polariton.

Im Prinzip gibt es jetzt aber natürlich für jeden der gebundenen Exzitonenzustände, also für jede der diskreten, wasserstoffähnlichen Bindungsenergien  $E_B/n^2$  (vgl. (5.227), (5.229)) entsprechende Polaritonzweige. Außerdem sind Effekte wie der Zerfall bzw. die Streuung des Exzitons bzw. Polaritons z. B. unter Emission von Phononen natürlich besonders interessant, machen das Problem aber auch schwieriger, so daß sie hier nicht mehr besprochen werden sollen. Abschließend sei erwähnt, daß das in Abschn. 3.7 schon einmal phänomenologisch eingeführte Phonon-Polariton mikroskopisch – nach Einführung der Quantisierung des Strahlungsfeldes – völlig analog behandeln läßt. Formal sind oben in Gleichung (8.176) nur die Bose-Operatoren  $B_{\mathbf{q}}, B_{\mathbf{q}}^\dagger$  statt als Exziton-Operatoren als Erzeuger und Vernichter eines optischen Phonons aufzufassen, wobei natürlich auch  $E_q$  durch die Dispersionsrelation der optischen Phononen zu ersetzen ist.

## 8.6 Aufgaben zu Kapitel 8

### Aufgabe 8.1 Frequenzabhängige Lindhard-Suszeptibilität bzw.

#### -Dielektrizitätskonstante

Gegeben sei ein Einband-Modell (quasi-)freier Elektronen mit Dispersion  $E(\mathbf{k}) = \frac{k^2}{2m}$

- a) Zeigen Sie, dass aus Gleichung (8.71) für die frequenzabhängige (Lindhard-)Suszeptibilität folgt:

$$\begin{aligned}\chi(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{f(E(\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}))}{\omega + i0 + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \\ &= -\frac{m}{2\pi^2 q} \int_0^{k_F} dk k \left( \ln \frac{z - \frac{kq}{m} - \frac{q^2}{2m}}{z + \frac{kq}{m} - \frac{q^2}{2m}} - \ln \frac{z - \frac{kq}{m} + \frac{q^2}{2m}}{z + \frac{kq}{m} + \frac{q^2}{2m}} \right)\end{aligned}$$

$(z = \omega + i0)$ .

- b)** Berechnen Sie das letztere eindimensionale Integral numerisch und plotten Sie die Frequenzabhängigkeit von  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \chi(\mathbf{q}, \omega)$  (jeweils Real- und Imaginärteil) und des Reflexionskoeffizienten, für den nach (8.18) gilt:  $R = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2}$  mit  $\sqrt{\epsilon} = n + i\kappa$ . Bestimmen Sie auch die Plasmafrequenz  $\omega_P^2$  und vergleichen Sie das Ergebnis für  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  mit dem Näherungsergebnis  $1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}$ , das nach (8.78) für kleine  $q$  gelten sollte.

### Aufgabe 8.2 Dielektrizitätskonstante für eindimensionales Halbleiter-Modell

Ein (eindimensionaler) Halbleiter sei beschrieben durch ein Zwei-Band-Modell mit Dispersionen  $\varepsilon_v(k) = t \cos(k)$ ,  $\varepsilon_c(k) = E_0 - \cos(k)$  ( $E_0 - 1 - t > 0$ ).

- a)** Plotten Sie die Bandstruktur.  
**b)** Berechnen Sie die frequenzabhängige Suszeptibilität und Dielektrizitätskonstante analytisch und plotten Sie das Ergebnis für die Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil sowie des Reflexionskoeffizienten.

Hinweis:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} dk \frac{1}{z \pm \cos(k)} = \frac{1}{z \sqrt{1 - \frac{1}{z^2}}}$$

für komplexe  $z$ .

### Aufgabe 8.3 Kombinierte Zustandsdichte

Bestimmen Sie die kombinierte Zustandsdichte  $N_{vc}(\omega)$  gemäß (8.132) für das folgende Halbleitermodell  $E_v(\mathbf{k}) = -\frac{k^2}{2m_v}$ ,  $E_c(\mathbf{k}) = \Delta + \frac{k^2}{2m_c}$ . Diskutieren Sie den Verlauf von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion.

**Aufgabe 8.4 Dielektrische Theorie von Polaritonen**

Gemäß Abschn. 8.4 lässt sich die elektrische Suszeptibilität eines Halbleiters im Grenzfall  $q \rightarrow 0$  in der Regel in der Form

$$\chi(\omega) = -\sum_v \frac{A_v}{z - \Delta - E_v}$$

mit  $z = \hbar\omega + i\gamma$  darstellen. Dabei bezeichnet  $\Delta$  die Energie-Lücke,  $v, E_v$  bezeichnen z. B. (gebundene und ungebundene) Wasserstoff-artige Wannier-(s-)Exzitonen-Quantenzahlen oder – bei Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung – Freie-Elektronen-Zustände  $\mathbf{k}$ . Die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante ist dann gegeben durch:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + 4\pi\chi(\omega))$$

( $\epsilon_0$  die statische, frequenzunabhängige Dielektrizitätskonstante verursacht durch Gitter-Polarisation etc.). Diskutieren Sie bei Berücksichtigung nur der niedrigsten Anregung  $v = 1$  die resultierende Dispersions-Relation für die durch das Medium propagierende (und an das Medium gekoppelte) elektromagnetische Welle. Diskutieren Sie insbesondere die Grenzfälle kleine Frequenz und großes  $k$ .

Hinweis: Aus den homogenen Maxwellgleichungen bzw. den elektromagnetischen Wellengleichungen folgt hier die Bedingung  $c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega)$ . Beachten Sie, daß  $k = k_1 + ik_2$  i. a. komplex sein kann und plotten Sie  $\omega$  als Funktion von  $k_1$  und  $k_2$ .

**Aufgabe 8.5 Zwei-Niveau-System im (optischen) elektrischen Wechselfeld**

Die (zeitabhängige) Schrödinger-Gleichung für ein Zwei-Niveau-System (Art Atom, vgl. Aufgabe 7.1) im zeitabhängigen äußeren Feld  $E(t)$  ist gegeben durch:

$$i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

mit dem (zeitabhängigen) Hamilton-Operator

$$H(t) = \epsilon_1 |1\rangle\langle 1| + \epsilon_2 |2\rangle\langle 2| - dE(t)(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$$

wobei o. E.  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  sei und  $d$  das Dipol-Matrixelement bezeichnet.

- a) Zeigen Sie, daß aus dem Ansatz

$$|\psi(t)\rangle = a_1(t)|1\rangle + a_2(t)|2\rangle$$

folgt:  $i\dot{a}_n = \varepsilon_n a_n - dE(t)a_m$   
 $(n, m \in \{1, 2\}, n \neq m)$

- b) Setzen Sie  $a_n(t) = b_n(t)e^{-i\varepsilon_n t}$  an und zeigen Sie:

$$i\dot{b}_n = -E(t)db_m e^{-i\omega_{mn}t} \text{ mit: } \omega_{mn} = \varepsilon_m - \varepsilon_n$$

(Dies entspricht dem Übergang ins Wechselwirkungsbild!)

- c) Setzen Sie nun ein monochromatisches Feld an, d. h.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{E_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

Zeigen Sie, daß dann gilt:

$$i\dot{b}_n = -\frac{E_0}{2} db_m \left( e^{-i(\omega + \omega_{mn})t} + e^{i(\omega - \omega_{mn})t} \right)$$

- d) Zeigen Sie, daß man bei Vernachlässigung der (für positive äußere Frequenz  $\omega$ ) nicht-resonanten Beiträge auf folgende gekoppelten Differentialgleichungen kommt:

$$\begin{aligned} i\dot{b}_1 &= -\frac{E_0}{2} db_2 e^{i(\omega - \omega_{21})t} \\ i\dot{b}_2 &= -\frac{E_0}{2} db_2 e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \end{aligned}$$

und lösen Sie diese Gleichungen durch Übergang zu einer Integralgleichung zunächst in niedrigster nicht verschwindender Ordnung im Feld unter Benutzung adiabatischer Anfangsbedingungen:  $b_1(t \rightarrow -\infty) = 1$   $b_2(t \rightarrow -\infty) = 0$ .

- e) Zeigen Sie, daß (ohne weitere Näherung) aus den beiden gekoppelten Differentialgleichungen 1. Ordnung aus d) die folgende Differentialgleichung 2. Ordnung folgt:

$$\frac{d^2}{dt^2} b_1 + i\nu \frac{d}{dt} b_1 + \frac{\omega_R^2}{4} b_1 = 0$$

mit  $\omega_R = dE_0 \nu = \omega_{21} - \omega$ . Zeigen Sie, daß diese mit dem Ansatz  $b_1(t) = b_1(0)e^{i\Omega t}$  gelöst werden kann. Bestimmen Sie  $\Omega$  und interpretieren Sie das Ergebnis.

### Aufgabe 8.6 Wannier-Exzitonen in 2 Dimensionen

- a) Lösen Sie das zwei-dimensionale Wasserstoff-Problem, d. h. die 2-dimensionale zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, \varphi) - \frac{e^2}{r} \psi(r, \varphi) = E \psi(r, \varphi)$$

wobei  $\mathbf{r} = r(\cos(\varphi), \sin(\varphi))$  der 2-dimensionale Ortsvektor durch ebene Polarkoordinaten ausgedrückt ist.

Anleitung: Der Laplace-Operator in 2 dimensionalen Polarkoordinaten ist gegeben durch:

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Machen Sie den Separationsansatz

$$\psi(r, \varphi) = R(r) e^{i\tilde{m}\varphi}$$

und zeigen Sie, daß sich für  $R(r)$  die eindimensionale Differentialgleichung ergibt:

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} - \frac{\tilde{m}^2}{x^2} + \frac{2}{x} - \frac{E}{E_R} \right) R(x) = 0$$

mit  $r = a_B x$ ,  $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$  dem Bohrschen Radius,  $E_R = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_B^2}$  der Rydberg-Energie (13.6 eV beim wirklichen Wasserstoff-Problem). Machen Sie hierfür den Ansatz

$$R(x) = x^{|\tilde{m}|} e^{-x} \sum_n \beta_n x^n$$

und folgern Sie (analog wie beim 3-dimensionalen Wasserstoff-Problem), daß diese Reihe für gebundene Zustände abbrechen muss, woraus sich diskrete Eigenzustände mit Eigenenergien

$$E_n = -\frac{E_R}{(n + \frac{1}{2})^2} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

ergeben.

- b)** Bestimmen Sie die Suszeptibilität (und damit aus deren Imaginärteil das lineare Absorptionsspektrum) für einen 2-dimensionalen Halbleiter unter dem Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung (und somit 2-dimensionaler, Wasserstoff-artiger Exzitonenanregungen), falls Leitungs- und Valenzband durch ein Effektiv-Massen-Modell beschrieben werden können. Gehen Sie analog vor, wie in Abschn. 8.4 für 3-dimensionale Exzitonen.

# Kapitel 9

## Störung der Gitter-Periodizität

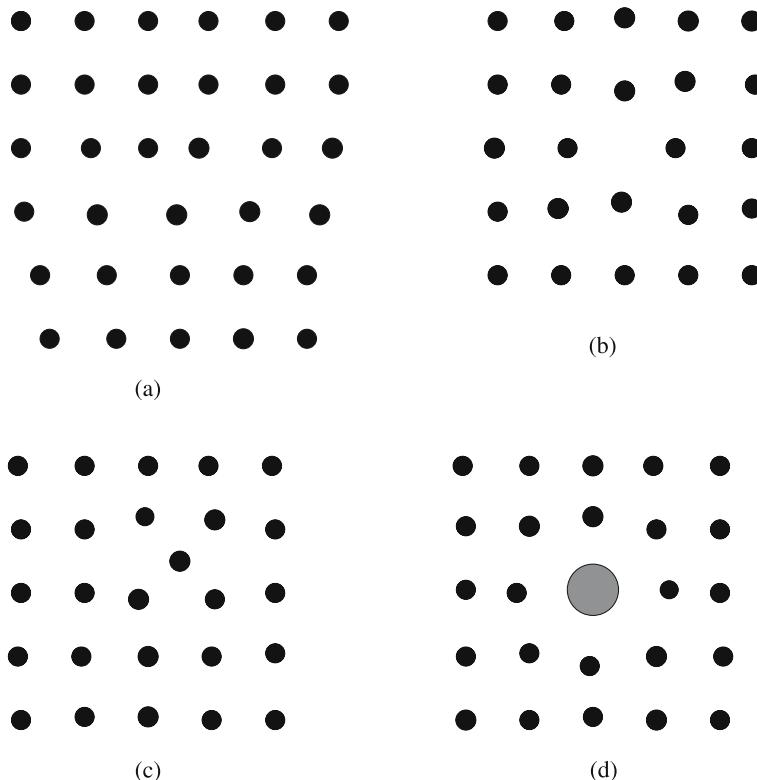
In den vorausgegangenen Kapiteln wurde fast immer vom Bild des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls ausgegangen mit Translationsinvarianz bezüglich der Gittervektoren eines Bravais-Gitters etc. Dies war ja eine der Voraussetzungen für eine Anwendung des Blochschen Theorems und dafür, daß die Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  aus der ersten Brillouinzone eine gute Quantenzahl sind. Tatsächlich wird diese Idealisierung aber nie in der Natur realisiert sein. Jeder reale Kristall ist natürlich endlich, d. h. er ist nicht unendlich ausgedehnt sondern hat Oberflächen, und wenn der Einfluß von Oberflächen wichtig wird, sind z. B. die vielfach benutzten periodischen Randbedingungen etc. nicht mehr sinnvoll. Außerdem sind in realen Kristallen Kristallfehler unvermeidlich. Hierbei sind einerseits Versetzungen zu nennen, d. h. Störungen der Kristallstruktur z. B. durch das Einschieben einer Gitterebene nur in der oberen Kristallhälfte (siehe Abb. 9.1).

Außerdem gibt es punktförmige Kristallfehler; diese ergeben sich dadurch, daß der Kristall ein falsches, überschüssiges oder fehlendes Atom (bzw. Molekül oder Ion) aufweist. Dies können einerseits Fehlstellen sein, d. h. einzelne Gitterplätze bleiben unbesetzt, zum anderen können zusätzlich Atome an Zwischengitter-Plätzen eingebaut werden, oder es befinden sich „falsche“ (andersartige) Atome an den Gitterplätzen, d. h. Fremdatome bzw. Verunreinigungen. Wenn die Konzentration dieser Fehlstellen klein ist, kann man dies als Störung des idealen Kristalls ansehen und vom Bild des perfekten Kristalls ausgehen und die Fehlstellen als Störung behandeln und sie folglich in geeigneter Weise störungstheoretisch berücksichtigen. Der Einbau von Fremdatomen bzw. Verunreinigungen ist vielfach ein unerwünschter, aber nie ganz vermeidbarer Effekt. Mitunter werden aber auch gezielt Fremdatome eingebaut, um damit einen bestimmten Effekt zu erzielen, etwa beim Dotieren von Halbleitern.

Es gibt jedoch auch Systeme, bei denen die „Störungen“ zur Regel geworden sind. Dies ist bei ungeordneten Systemen der Fall; hierbei kann man zwei Typen von Unordnung unterscheiden, nämlich strukturelle Unordnung, bei der keine Gitterstruktur mehr auszumachen ist, wie es bei Gläsern oder amorphen Systemen der Fall ist, oder substitutionelle Unordnung, bei der zwar noch ein Bravais-Gitter vorliegt, die Gitterplätze aber von verschiedenenartigen Atomen besetzt werden. Dies

liegt z. B. bei Legierungen aus nicht allzu verschiedenen Atomen A und B vor, nämlich ein Gitter aber trotzdem keine Translationsinvarianz, weil zufällig verschiedene Atome, nämlich ein A-Atom mit Konzentration  $c_A$  und ein B-Atom mit Konzentration  $c_B$ , an den Gitterplätzen sind. Bei ungeordneten Systemen ist der Einfluß der Fehlstellen nicht mehr in einer Art Störungsrechnung um den perfekten Kristallzustand zu erfassen.

Ferner gibt es Festkörper, die aus Schichten verschiedener Materialien A und B bestehen und so konstruiert werden, um damit bestimmte elektronische oder magnetische Eigenschaften zu realisieren. Insbesondere mit den modernen Methoden der Epitaxie ist es möglich geworden, gezielt Systeme zu erzeugen, bei denen während des Wachstums eine bestimmte Zahl von atomaren A-Schichten entsteht und darauf dann eine Zahl von Gitterebenen mit B-Komponenten. Diese Schichtsysteme nennt man auch Heterostrukturen aus den Materialien A und B. Viele elektronische Bauelemente bestehen aus Halbleiter-Heterostrukturen, die insbesondere in der Optoelektronik (für Halbleiter-Leuchtdioden und -Laser) von großer Bedeutung sind. Aber auch die für die gesamte Elektronik wichtigen p-n-Gleichrichter und



**Abb. 9.1** Versetzung (a), Fehlstelle (b), Zwischengitterplatz (c) und Verunreinigung (Fremdatom) (d) als Störung der kristallinen Struktur

die darauf aufbauenden Transistoren sind im Prinzip Heterostrukturen aus verschiedenen (eben p- und n-) dotierten Halbleitermaterialien. Weitere interessante Schichtstrukturen sind z. B. Metall-Oxid-Halbleiter-Systeme, die Grundlage für eine technologisch wichtige Art von Transistoren sind, die sogenannten MOSFETs („Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor“), Metall-Oxid-Metall-Systeme oder Metall-Oxid-Supraleiter-Systeme als Tunnelkontakte (vgl. Kapitel 11.8) oder auch Schichtsysteme aus magnetischen und unmagnetischen Metallen oder aus ferromagnetischen und antiferromagnetischen metallischen Systemen, die einen – z. B. für Anwendungen als magnetische Leseköpfe interessanten – sehr großen Magnetowiderstand („giant magnetoresistance“) aufweisen<sup>1</sup>. Bei solchen Schicht-Systemen bzw. Heterostrukturen hat man noch Translationsinvarianz in der Ebene parallel zu den Schichten, d. h. bei epitaktischer Herstellung senkrecht zur Wachstumsrichtung, aber keine Translationsinvarianz in Wachstumsrichtung.

## 9.1 Oberflächen

Eine Oberfläche stellt die Begrenzung des Volumen-Kristalls dar, und daher haben Oberflächenatome weniger Nachbarn als die Atome im Inneren des Kristalls. Für diese Atome an der Oberfläche sind daher bestimmte chemische Bindungen ungesättigt, da die entsprechenden Bindungspartner fehlen. Diese Bindungen müssen aufgebrochen werden, um überhaupt eine Oberfläche zu erzeugen, und daher kostet die Bildung einer Oberfläche Energie und es entsteht eine Oberflächenspannung. Wenn die Oberflächenatome in der Position bleiben, die sie im Volumen-Kristall annehmen würden, bleiben zumindest in Systemen mit kovalenter, gerichteter Bindung diese ungesättigten Bindungen in Form von „dangling bonds“ senkrecht zur Oberfläche bestehen. Dies kann verschiedene, interessante und auch für Anwendungen wichtige Konsequenzen haben. Zum einen kann es für die Atome energetisch günstiger sein, in andere Positionen, die nicht Gitterpunkten des Kristalls entsprechen, zu rücken, indem z. B. Atome etwas weiter raus- oder etwas weiter ins Kristallinnere reinrücken. Dann spricht man von Oberflächen-Relaxation; dabei bleibt in der Regel die Symmetrie der Oberflächenebene, d. h. die zweidimensionale Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche erhalten. Es kann aber auch zur Oberflächen-Rekonstruktion kommen; dann versuchen die Oberflächenatome ihre ungesättigten chemischen Bindungen durch das Ausbilden neuer Bindungen untereinander abzusättigen, was vielfach nur durch Ausbildung einer neuen Struktur (Überstruktur) in der Oberflächenebene möglich ist.

Die Vorstellung der ungesättigten Bindungen an der Oberfläche lässt es außerdem direkt verstehen, warum sich an Kristall-Oberflächen leicht andere Atome anlagern. Die Adsorption eines Atoms oder eines Moleküls auf einer Festkörper-Oberfläche ist im Prinzip nichts anderes als eine chemische Bindung, nur daß einer der Bindungspartner die Oberfläche oder der Kristall und somit ein makroskopisches Sys-

<sup>1</sup> Dafür wurde der Physik-Nobelpreis 2007 verliehen an Albert Fert (Paris) und Peter Grünberg (vom Forschungszentrum Jülich)

tem ist. Man unterscheidet zwei Arten von Adsorption, nämlich Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption bleibt die elektronische Struktur des adsorbierten Atoms oder Moleküls im wesentlichen erhalten. Die Bindung des Adsorbats an das Festkörper-Substrat erfolgt durch eine Art van-der Waals-Wechselwirkung. Bei der Chemisorption ist die Bindung des Adsorbats an die Kristalloberfläche wesentlich stärker, das adsorbierte Atom oder Molekül geht also eine echte chemische Bindung mit Festkörperatomen an der Oberfläche ein, was bei Vorhandensein von ungesättigten Orbitalen der Kristallatome erleichtert wird. Der Übergang zwischen Physi- und Chemisorption ist letztlich fließend. Von großer technischer Bedeutung sind Physi- und Chemisorption insbesondere für die Katalyse.

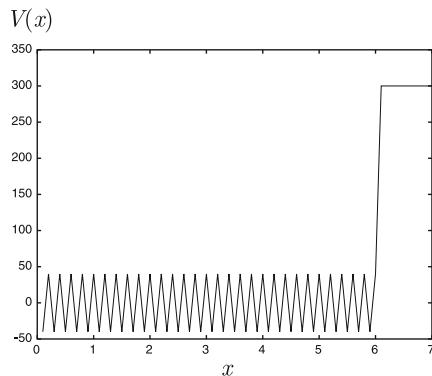
Wenn keine Oberflächen-Relaxation oder – Rekonstruktion erfolgen würde, würden sich die Atome an der Oberfläche an den gleichen Gitterplätzen wie im unendlich über die Grenze hinweg fortgesetzten Kristall befinden. Diese Vorstellung ist zwar nicht ganz realistisch, aber als eine erste Modellannahme geeignet, um z. B. untersuchen zu können, ob und wie sich die elektronische Struktur in der Umgebung der Oberfläche ändert, weil die Oberflächenatome auf der Vakuumseite keine Nachbarn mehr haben. Ohne Rekonstruktion bleibt die Periodizität (zweidimensionale Translationsinvarianz) parallel zur Oberfläche erhalten. Daher genügt es, ein eindimensionales Modell zu betrachten, weil man ja für die volle dreidimensionale Schrödinger-Gleichung einen Separationsansatz machen kann, bei dem man Bloch-Zustände für die Koordinaten parallel zur Oberfläche ansetzen kann. In der – hier als x-Richtung gewählten – Richtung senkrecht zur Oberfläche ist die Translationsinvarianz aber gebrochen, die x-Abhängigkeit der Zustände ist daher nicht von der Bloch-Gestalt. Dies soll nun an dem folgenden einfachen eindimensionalen Modell etwas näher erläutert werden. Wir nehmen an, daß die Ebene  $x = x_0$  die Kristalloberfläche beschreibt und daß im Halbraum  $x < x_0$  ein Gitter vorliegt mit gleicher Gitterkonstanten und gleichen Atompositionen wie im unendlich ausgedehnten Kristall und im Halbraum  $x > x_0$  ein Vakuum sei. Zum Studium der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung in x-Richtung betrachten wir somit ein eindimensionales Potential, das  $V(x) = V(x + a)$  erfüllt, solange  $x, x + a < x_0$  gilt, das dann aber bei  $x_0$  abrupt endet, und das Vakuum beschreiben wir durch ein konstantes positives Potential  $V_0$ . Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß eine Austrittsarbeit zu verrichten ist, um die Elektronen aus dem Festkörper zu lösen und ins Vakuum zu bringen. Als einfachstes Modell für den gitterperiodischen Teil des Potentials kann man z. B. einen Cosinus-Verlauf annehmen. Das Potential sieht dann also explizit folgendermaßen aus:

$$V(x) = \begin{cases} u_0 \cos(2\pi \frac{x}{a}) & \text{für } x < x_0 \\ V_0 & \text{für } x \geq x_0 \end{cases} \quad (9.1)$$

Dies ist in Abbildung 9.2 speziell für die Parameter  $u_0 = 40.$ ,  $x_0 = 6.$ ,  $V_0 = 300.$ ,  $a = 0.2$ . skizziert. Zu lösen ist nun die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E_k \psi(x) \quad (9.2)$$

**Abb. 9.2** Kosinus-Potential für  $x < x_0 = 6$  mit Oberfläche bei  $x_0$



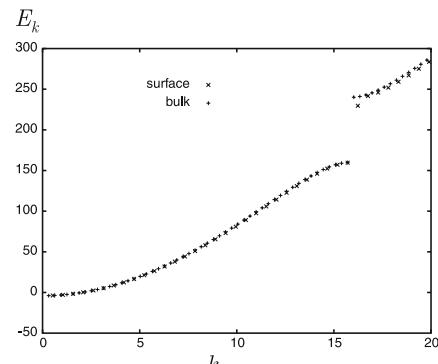
Im Bereich  $x > x_0$  muß jeder gebundene Zustand mit  $E_k < V_0$  exponentiell abfallen und nach den bekannten Regeln der elementaren Quantenmechanik erhält man

$$\psi(x) = Ae^{-\kappa x} \text{ für } x > x_0 \quad (9.3)$$

mit  $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$ . Im Bereich  $x < x_0$  ist die analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht ganz so einfach wie im früher (Kapitel 4.1) besprochenen translationsinvarianten Fall, eben weil das Bloch-Theorem nicht gilt. Als neue Randbedingung ergibt sich der stetige und differenzierbare Anschluß an die oben angegebene exponentiell abfallende Lösung bei  $x_0$ . Gerade in der Umgebung der Bandkante kann man die Lösung für die Wellenfunktion aber noch näherungsweise analytisch bestimmen und ihre Eigenschaften diskutieren. Darauf soll hier verzichtet werden, sondern es werden stattdessen die numerisch ermittelten Lösungen angegeben und diskutiert.

Die Energiedaten sind in Abbildung 9.3 aufgetragen im ausgedehnten Zonenschema und als Funktion von  $k = n\pi/Na$ , wobei  $n$  die Eigenwerte durchnummriert. Es sind die Dispersionen für das System ohne Rand („bulk“ bezeichnet durch „+“-Symbole) und für das System mit Rand bei  $x_0$  dargestellt (Kreuze „x“). Man erkennt insbesondere die Energielücke der Größe  $\Delta E = 80$  zwischen den Energi-

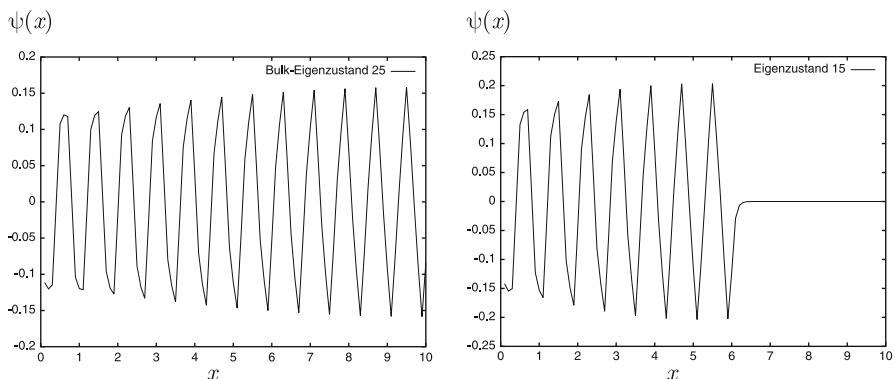
**Abb. 9.3** Energie-Eigenwerte ohne und mit Oberfläche



en  $E^- = 160$  und  $E^+ = 240$  bei  $k = \pi/a \approx 15.7$ . Die Energieniveaus für die Systeme mit und ohne Rand fallen im wesentlichen zusammen, d. h. fast alle Energieniveaus für das System mit Oberfläche liegen auf den Dispersionskurven des entsprechenden Systems ohne Oberfläche. Die sich entsprechenden Eigenzustände zu Eigenenergien bei  $E_k \approx 51$  (also in der Mitte des unteren Bandes) sind in Abbildung 9.4 dargestellt.

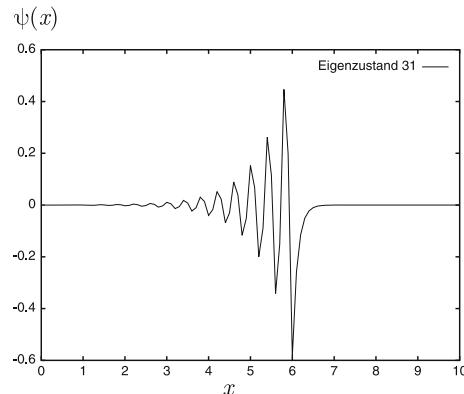
Dieser Zustand ist also zumindest genügend weit im Inneren des Kristalls nur unwesentlich durch die Oberfläche beeinflusst; Eigenzustände und Eigenwerte haben bei dem System mit Oberfläche im Inneren die gleichen Werte wie bei dem System ohne Oberfläche, was noch einmal die Vernachlässigung der Oberfläche, die Benutzung von periodischen Randbedingungen, etc. für die Bestimmung der Eigenschaften des Volumenkristalls im Nachhinein rechtfertigt. Diese Eigen-Zustände werden allenfalls in der Nähe der Oberfläche leicht modifiziert, so daß sie stetig und differenzierbar an die exponentiell abklingende Lösung im Vakuumbereich „passen“.

Bei den in Abbildung 9.3 dargestellten Energie-Eigenwerten gibt es jedoch bei dem System mit Oberfläche genau einen, der nicht auf der Dispersionskurve für den Kristall ohne Oberfläche liegt, nämlich den mit dem Energieniveau  $E_{k_0} = 230$ . Dieser liegt offenbar im Bereich der Energielücke, also der verbotenen Zone des Systems ohne Oberfläche. Der zugehörige Eigenzustand ist in Abbildung 9.5 dargestellt; es handelt sich also um einen an der Oberfläche lokalisierten Zustand, der sowohl ins Vakuum hin exponentiell gemäß (9.3) abfällt als auch ins Kristallinnere hin exponentiell mit einigen Oszillationen abfällt. Dies ist ein Oberflächenzustand, der sich nur in einer Schicht von wenigen Atomlagen an der Oberfläche bemerkbar macht, wobei die zugehörige Eigenenergie im Bereich der Bandlücke des Volumenmaterials liegen kann. Formal kann man sich die Existenz eines Oberflächenzustands auch folgendermaßen erklären; als Differentialgleichung betrachtet gibt es für jede Energie  $E$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, nur werden die dabei (z. B. durch Aufintegration der Differentialgleichung) entstehenden Funktionen im allgemeinen die Randbedingungen nicht erfüllen. Für Energien aus den Bandlücken



**Abb. 9.4** Eigenzustand zur Eigenenergie  $E_k = 51$  bei periodischen Randbedingungen und bei Vorhandensein einer Oberfläche bei  $x_0$

**Abb. 9.5** Oberflächenzustand



erhält man insbesondere stets exponentiell wachsende Lösungen, die daher nicht normierbar sind und keine physikalisch sinnvolle Lösung des Eigenwertproblems darstellen. Oszillierende Lösungen, deren Amplitude beschränkt ist, so daß die Wellenfunktionen normierbar bleiben, ergeben sich nur für die Eigenenergien aus dem Bereich der Bänder. Bei Anwesenheit der Oberfläche gibt es aber modifizierte Randbedingungen. Jetzt kann für genau eine Energie aus der Bandlücke die vom Inneren des Kristalls her oszillierende Lösung mit exponentiell wachsender Amplitude stetig und differenzierbar an die ins Vakuum hin exponentiell abklingende Lösung anschließen, so daß sich eine neue normierbare Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Für den Volumenkristall würde die Lösung bei dieser Energie aber weiter exponentiell wachsen und somit nicht normierbar und keine Eigenfunktion sein.

Die Verallgemeinerung dieses Ergebnisses für das eindimensionale System mit Rand bei  $x_0$  auf den dreidimensionalen halb-unendlichen Kristall mit Oberfläche-nebene bei  $x_0$  ist klar; parallel zur Oberfläche, d. h. ihre  $y$ - $z$ -Abhängigkeit betreffend, können die Eigenfunktionen wieder durch Bloch-Funktionen beschrieben werden, so daß die Komponente  $\mathbf{k}_{\parallel}$  des Wellenzahl-Vektors parallel zur Oberfläche wieder eine gute Quantenzahl ist. Für jedes  $\mathbf{k}_{\parallel}$  gibt es einen derartigen, in  $x$ -Richtung (also senkrecht zur Oberfläche) lokalisierten Oberflächenzustand, so daß sich eine zweidimensionale Bandstruktur  $E_s(\mathbf{k}_{\parallel})$  ergibt, also ein 2-dimensionales Oberflächen-Band. Energetisch können diese Oberflächenbänder durchaus mit den 3-dimensionalen Energie-Bändern des Volumenmaterials überlappen. Die hier diskutierten intrinsischen Oberflächenzustände und Oberflächen-Bänder existieren schon für die hier gemachte vereinfachende Modellannahme, daß sich die atomaren Positionen und damit auch die letzte Gitterebene in der Nähe der Oberfläche nicht ändern. Treten die oben erwähnten Phänomene der Oberflächen-Relaxation oder – Rekonstruktion auf, werden mit Sicherheit auch die Oberflächen-Zustände und – Bänder zu modifizieren sein; die Möglichkeit ihrer Existenz bleibt davon jedoch unbeeinflußt. Neben diesen intrinsischen Oberflächenzuständen gibt es auch noch extrinsische, die durch Fehlstellen oder Adsorbatatome an den Oberflächen verursacht werden.

Auch die anderen Elementaranregungen des Festkörpers werden durch Oberflächen beeinflußt und modifiziert. Betrachtet man die Phononen, dann fehlt ja den Oberflächenatomen das Nachbaratom auf der Vakuumseite. In einem einfachen Federmodell fehlt daher auf einer Seite die Rückstellkraft in x-Richtung (senkrecht zur Oberfläche), was qualitativ schon die Tendenz zur erwähnten Relaxation verstehten läßt. Da parallel zur Oberfläche wieder Translationsinvarianz herrscht, kann man als einfachstes Modell wieder eine lineare Kette von durch Federn gekoppelten Massenpunkten betrachten, wobei aber jetzt offene Randbedingungen (statt der periodischen aus Kapitel 3) zu benutzen sind. Außerdem muß man wegen der Relaxation etc. eventuell zumindest für die letzte Feder zum frei schwingenden Randatom eine modifizierte Federkonstante annehmen. Dann kann es wieder am Rand, also an der Oberfläche lokalisierte Schwingungszustände geben, deren Eigenfrequenz im für den Volumenkristall verbotenen Bereich liegen. Insbesondere wenn es auch optische Phononen gibt, also bei einer Kette mit zwei Atomen verschiedener Masse in der Elementarzelle, existieren einzelne Phononen-Zustände im Frequenzbereich zwischen dem akustischen und optischen Zweig des Phononen-Spektrums. Die entsprechenden Schwingungszustände sind am Rand der Kette lokalisiert, d. h. es werden dadurch lokale Normal-Schwingungen des Randatoms und seiner Nachbarn beschrieben, aber keine echte, in Ketten- (x-)Richtung propagierende Gitterwelle. Parallel zur Oberfläche sind die Zustände dagegen delokalisiert, es existieren also quasi-zweidimensionale Oberflächen-Phononen.

Andere vom Volumenkristall her bekannte Elementaranregungen des Festkörpers, für die es spezielle zweidimensionale Oberflächenvarianten gibt, sind z. B. Oberflächen-Polaritonen und -Plasmonen. Diese sind insbesondere deswegen wichtig, weil sie durch Lichtwellen anzuregen sind und elektromagnetische Wellen ja gerade nur in die Skinschicht an der Oberfläche eindringen. Insgesamt hat sich die Oberflächen-Physik im letzten Jahrzehnt zu einem sehr umfangreichen eigenständigen Teilgebiet der Festkörperphysik entwickelt; hier konnten nur die Grundphänomene erwähnt werden und auf die interessantesten und wichtigsten Probleme der Oberflächenphysik (z. B. Chemisorption) kann gar nicht eingegangen werden.

## 9.2 Störstellen

Der Einbau von Fremdatomen oder Störstellen in einen Festkörper beeinflußt die kristalline und elektronische Struktur zumindest in der Umgebung der Störstelle und kann auch das Spektrum der Elementaranregungen des Kristalls verändern. Ein Fremdatom hat in der Regel eine andere Masse und bewirkt auch andere Kraftkonstanten als das reguläre Atom des Wirtskristalls. Dadurch ist die Translationsinvarianz verletzt und die Wellenzahl  $\mathbf{k}$  ist keine gute Quantenzahl mehr; es kann zur Streuung von Phononen aus ihrem Zustand  $\mathbf{k}$  in einen anderen Zustand  $\mathbf{k}'$  an der Störstelle kommen. Ist die Abweichung der Fremdatom-Masse von der der Wirtsatome hinreichend groß, kann es zusätzlich noch eine an der Position des Fremdatoms lokalisierte Gitterschwingung geben, und die Frequenz dieser lokalisierten

Schwingung kann außerhalb des Spektrums der Schwingungsfrequenzen des Wirtssystems liegen.

Auch die elektronischen Eigenschaften werden durch Fremdatome verändert. Die Störstelle erzeugt in ihrer Umgebung ein lokalisierteres Zusatzpotential zum Gitterpotential. Dadurch ist einerseits wieder die Translationsinvarianz verletzt, die Festkörperelektronen können daher von der Störstelle gestreut werden vom Bloch-Zustand  $\mathbf{k}$  in einen anderen Zustand  $\mathbf{k}'$ . Zum anderen wird durch das zusätzliche Potential eventuell auch das elektronische Spektrum modifiziert. Das von einem Fremdatom erzeugte Zusatzpotential ist im Prinzip wieder ein Coulomb-Potential, welches aber im Festkörper abgeschirmt wird. In Metallen ist die Abschirmung so gut, daß nur noch ein kurzreichweitiges effektives Streupotential übrig bleibt, wie es im Kapitel 7.4.1 bei der Besprechung des Einflusses von Störstellen auf die elektronischen Transporteigenschaften schon benutzt und vorausgesetzt wurde. Diese wichtige Konsequenz der Störstellen, nämlich als Streuer für die Leitungselektronen deren Lebensdauer in einem Zustand  $\mathbf{k}$  endlich zu machen, wurde dort schon besprochen. Hier soll daher nur noch kurz gezeigt werden, daß Störstellen auch das elektronische Spektrum beeinflussen und verändern können. Insbesondere kann es zur Ausbildung von Resonanzen im Bereich des elektronischen Spektrums des reinen (ungestörten) Wirtssystems und zur Formung von zusätzlichen lokalisierten Zuständen mit Energien außerhalb des Spektrums des reinen Systems kommen. Dies soll an der folgenden Modellrechnung für ein stark vereinfachtes Einteilchen- und Einband-Modell explizit vorgeführt werden.

Wir betrachten den folgenden Modell-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ \text{mit } H_0 &= \sum_{\mathbf{R}} \left[ \varepsilon |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}| + t \sum_{\Delta, \text{N.}} (|\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}+\Delta| + |\mathbf{R}+\Delta\rangle\langle\mathbf{R}|) \right] \\ H_1 &= \Delta\varepsilon |\mathbf{R}_0\rangle\langle\mathbf{R}_0| \end{aligned} \quad (9.4)$$

Hierbei sind wie üblich die  $\mathbf{R}$  die Gittervektoren eines Bravais-Gitters,  $\Delta$  die Vektoren zu nächsten Nachbar-Gitterplätzen und  $|\mathbf{R}\rangle$  die an dem Gitterplatz lokalisierten Wannierzustände.  $H_0$  beschreibt also ein Tight-Binding Einband-Modell ohne Wechselwirkung (d. h. ein Einteilchen-Modell), weshalb auch der Spin keine Rolle spielt (und eventuell durch einen Faktor 2 berücksichtigt werden kann). Die  $\varepsilon$  sind die atomaren Energieniveaus (Diagonalelemente in Wannier-Darstellung) des Wirtssatoms und  $t$  ist das Hopping-Matrixelement zu nächsten Nachbarn.  $H_0$  kann durch Übergang zur Bloch-Darstellung

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \quad |\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} |\mathbf{k}\rangle$$

diagonalisiert werden zu

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| \text{ mit } \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon + t \sum_{\Delta} e^{i\mathbf{k}\Delta} \quad (9.5)$$

$H_1$  in Gleichung (9.4) beschreibt die Störstelle am Ort  $\mathbf{R}_0$ , die in diesem Modell einfach durch ein vom Wirtssystem verschiedenes atomares Energieniveau modelliert wird bzw. durch ein anderes Diagonalelement in Wannierdarstellung als das Diagonalelement der Wirtsatome;  $\Delta\epsilon$  ist gerade die Differenz zwischen den Matrixelementen der Störstelle und des Wirtsatoms. Es soll nun untersucht werden, ob und wann die Anwesenheit der Störstelle zu einer Modifikation des elektronischen Energie-Spektrums Anlaß geben kann. Dazu berechnet man zweckmäßig die Einteilchen-Greenfunktion, die für ein solches wechselwirkungsfreies System mit der Resolvente identisch ist, die wiederum definiert ist durch

$$G(z) = (z - H)^{-1} = (z - H_0 - H_1)^{-1} \quad (9.6)$$

für komplexes  $z$ . Die Pole der Green-Funktion sind reell und durch die Energie-Eigenwerte gegeben. Das Problem ist daher dahin verschoben, die Änderung der Polstruktur der Green-Funktion zu finden. Offenbar gilt

$$\begin{aligned} G(z) &= (z - H_0 - H_1)^{-1} = (z - H_0)^{-1} + (z - H_0)^{-1}H_1(z - H_0)^{-1} + \\ &\quad + (z - H_0)^{-1}H_1(z - H_0)^{-1}H_1(z - H_0)^{-1} + \dots \\ &= G_0(z) + G_0(z)T(z)G_0(z) \end{aligned} \quad (9.7)$$

mit der  $T$ -Matrix:

$$T(z) = H_1(1 - G_0(z)H_1)^{-1} \quad (9.8)$$

und der ungestörten Green-Funktion

$$G_0(z) = (z - H_0)^{-1} \quad (9.9)$$

Neben den Polen von  $G_0(z)$  können also zusätzliche Pole und damit neue Energiezustände auftreten bei den Polen der  $T$ -Matrix  $T(z)$ . Da  $H_1$  nur ein nicht-verschwindendes Matrixelement  $\Delta\epsilon$  bei  $\mathbf{R}_0$  hat, ist auch  $T(z)$  diagonal in Wannier-Darstellung und für das Diagonalelement gilt:

$$T_{\mathbf{R}_0}(z) = \frac{\Delta\epsilon}{1 - \Delta\epsilon \langle \mathbf{R}_0 | G_0(z) | \mathbf{R}_0 \rangle} \quad (9.10)$$

Ein Pol der  $T$ -Matrix liegt offenbar dann vor, wenn gilt

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{\langle \mathbf{R}_0 | G_0(E + i0) | \mathbf{R}_0 \rangle} \quad (9.11)$$

Wenn es eine Energie  $E$  außerhalb des Spektrums des Wirtssystems gibt, so daß bei vorgegebener Stärke  $\Delta\epsilon$  des Störstellenpotentials diese Gleichung (9.11) erfüllt wird, dann liegt dort ein weiterer Pol der Greenfunktion und damit ein weiterer Eigenzustand vor. Dabei handelt es sich dann um einen in der Umgebung der Störstelle lokalisierten gebundenen Zustand.

In der Bestimmungsgleichung (9.11) tritt das Gitterplatz-Diagonal-Matrixelement der ungestörten Einteilchen-Greenfunktion des Wirtssystems auf, das gegeben ist durch:

$$G_{R0}(z) = \langle \mathbf{R}|G_0(z)|\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}|G_0(z)|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \epsilon(\mathbf{k})} \quad (9.12)$$

Sein Imaginärteil bestimmt gerade die ungestörte Zustandsdichte

$$\rho_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{R0}(E + i0) \quad (9.13)$$

Eine physikalisch sinnvolle, analytische Modellannahme für das Green-Funktions-Matrixelement ist gegeben durch:

$$G_{R0}(z) = 2 \left( z - \sqrt{z^2 - 1} \right) \quad (9.14)$$

Dies führt zu einer halbelliptischen Zustandsdichte mit Bandbreite  $W = 2$  für das ungestörte Tight-Binding-Band:

$$\rho_0(E) = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - E^2} \quad \text{für } |E| \leq 1$$

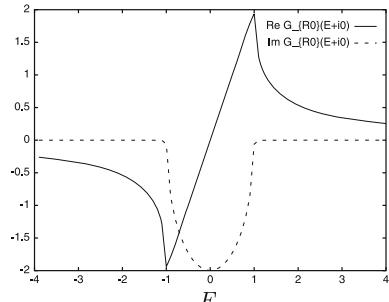
mit für dreidimensionale Systeme realistischen wurzelförmigen Van-Hove-Singularitäten an den Bandrändern; auch sonst hat obiges Modell für  $G_{R0}(z)$  die für dreidimensionale Systeme realistischen analytischen Eigenschaften; Real- und Imaginärteil sind in Abb. 9.6 dargestellt längs der reellen Energieachse.

Offenbar gilt also  $|G_{R0}(E + i0)| \leq 2$ , und daher hat Gleichung (9.11) nur dann eine Lösung, wenn das Störstellenpotential hinreichend stark ist und  $|\Delta\epsilon| > \frac{1}{2}$  erfüllt. Dann existiert ein gebundener Zustand, d. h. ein Störstellen-Niveau außerhalb des Spektrums (bzw. des Energiebandes) des reinen Wirtssystems; für obige Modellzustandsdichte liegt der Störstellenzustand bei

$$E_0 = \Delta\epsilon + \frac{1}{4\Delta\epsilon} \quad (9.15)$$

Störstellen und Störstellen-Zustände und -Niveaus spielen insbesondere auch für Halbleiter eine große Rolle, da man durch Dotieren die elektronischen Eigenschaften gezielt manipulieren kann. In Halbleitern sind Fremdatome allerdings nicht so gut abgeschirmt wie in Metallen, d. h. das Störpotential ist nicht mehr unbedingt als extrem kurzreichweitig anzusehen sondern von der Gestalt eines abgeschirmten

Im, Re  $G(E + i0)$



**Abb. 9.6** Real- und Imaginärteil einer Modell-Green-Funktion

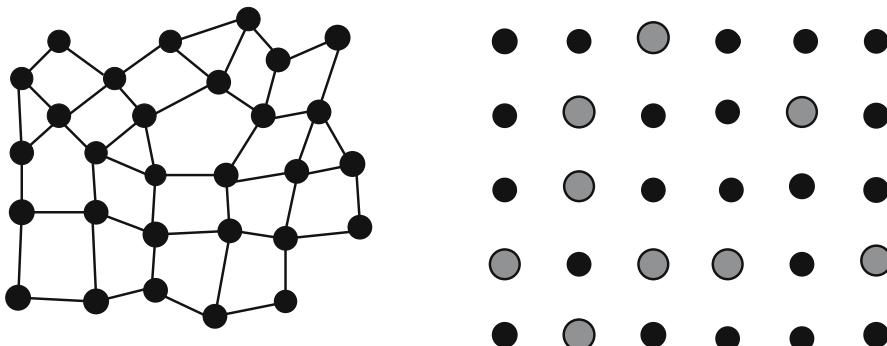
Coulomb-Potentials. Bringt man etwa ein 5-wertiges Fremdatom (also z. B. P, As, Sb) in einen Si- oder Ge-Kristall, also ein Wirtssystem aus 4-wertigen Atomen, dann trägt der Atomkern des Fremdatoms eine positive Ladung mehr und bewirkt daher relativ zum Wirtssystem ein attraktives Coulomb-Potential

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (9.16)$$

für die Elektronen, wobei  $\mathbf{R}$  die Position der Störstelle bezeichnet und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante, die relativ groß sein kann ( $\epsilon_0 \approx 16$  in Ge). Dieses anziehende Störpotential bewirkt gebundene lokalisierte Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums. Betrachtet man das Leitungsband als die Energieniveaus von quasifreien Elektronen, dann wirkt die Störstelle wie ein effektives Wasserstoff-Atom, das gebundene Zustände bei negativen Energien (vom Leitungsbandminimum aus gesehen) erzeugt. Wegen der großen Abschirmung sind die Bindungsenergien allerdings klein; die Donatorniveaus liegen also dicht unterhalb des Leitungsband-Minimums. Wegen der Ladungsneutralität sind die Donator-Niveaus im Grundzustand gefüllt, nämlich mit dem Zusatzelektron, das die Fremdatome mitbringen. Es sind aber nur geringe Anregungsenergien aufzubringen, um solch ein Elektron ins Leitungsband anzuregen; diese n-dotierten Halbleiter haben daher eine wesentlich bessere Leitfähigkeit (bei endlichen Temperaturen) als undotierte Halbleiter. Das Fermi-Niveau liegt bei den Donator-Niveaus also dicht unterhalb der Leitungsbandkante. Mit den gleichen Argumenten lässt sich begründen, daß p-Dotierung mit Akzeptoren, d. h. z. B. der Einbau von dreiwertigen Fremdatomen (B, Al, Ga, etc.) in Ge oder Si, zu Akzeptor-Niveaus dicht oberhalb der Valenzband-Kante führt, die im Grundzustand unbesetzt bleiben. Das Fermi-Niveau liegt dann dicht oberhalb der Valenzbandkante und noch unterhalb der Akzeptorniveaus.

### 9.3 Ungeordnete Systeme

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt kann man zwischen struktureller Unordnung und substitutioneller Unordnung unterscheiden. Strukturelle Unordnung liegt bei Gläsern und amorphen Systemen vor; wichtige Beispiele dafür sind Quarzglas, d. h. nichtkristallines  $\text{SiO}_2$  und die damit verwandten Silikat-Gläser, die z. B. in Fensterglas etc. Anwendung finden, amorphe Halbleiter, z. B. amorphes Si, metallische und magnetische Gläser (z. B.  $\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ ). Bei solchen Systemen ist keine Gitterstruktur mehr vorhanden, es besteht aber in der Regel noch eine Art Nahordnung. Die einzelnen Si-Atome z. B. bilden weiterhin ihre tetraedrisch angeordneten  $\text{sp}_3$ -Orbitale aus und daher bleibt die Zahl der nächsten Nachbarn die gleiche wie im kristallinen System. Wenn der Abstand der Atome und der Bindungswinkel aber leicht variiert, kommt es zur Ausbildung eines Netzwerks ohne kristalline Ordnung (siehe Abb 9.7). In solchen Systemen besteht also Nahordnung, aber keine Fernordnung.



**Abb. 9.7** Strukturelle (links) und substitutionelle Unordnung (rechts)

Bei der substitutionellen Unordnung, auf deren Beschreibung wir uns im folgenden beschränken werden, liegt dagegen noch ein periodisches Gitter vor, die Gitterplätze werden aber von verschiedenartigen Atomen besetzt. Dadurch herrscht im strengen Sinn weder Nah- noch Fernordnung, andererseits ist aber noch die Kristallsymmetrie vorhanden, was die theoretische Behandlung etwas erleichtert. Beispiele für Systeme mit substitutioneller Unordnung sind Legierungen, bei denen die reinen Komponenten die gleiche Gitterstruktur und annähernd die gleiche Gitterkonstante haben. So etwas ist in manchen metallischen Legierungen realisiert, z. B.  $\text{Ag}_{1-x}\text{Pd}_x$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ ,  $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ , die für beliebige Konzentrationen  $x$  existieren und bei denen sich in der Regel (d. h. eventuell mit Ausnahme einiger spezieller Werte für  $x$ ) keine Überstruktur bildet. Bei solchen  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$ -Legierungen kann man davon ausgehen, daß ein einzelner Gitterplatz zufällig mit Wahrscheinlichkeit  $1 - x$  von einem A-Atom und mit Wahrscheinlichkeit  $x$  von einem B-Atom besetzt wird. Die Besetzung der Gitterplätze unterliegt also einer Zufallsverteilung. Dies kommt nicht nur bei metallischen Legierungen vor; auch Halbleiter systeme wie  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  oder  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  haben die gleiche Struktur und annähernd die gleiche Gitterkonstante wie die reinen Systeme und sind für beliebige Mischungsverhältnisse  $0 \leq x \leq 1$  realisierbar. Dies ist von Bedeutung für Anwendungen, da die Bandlücke zwischen den für die beiden reinen Systeme gültigen Werten kontinuierlich variiert werden kann und somit durch geeignete Wahl von  $x$  gezielt manipulierbar ist.

Im Prinzip werden alle Elementaranregungen des Festkörpers durch Unordnung beeinflußt und modifiziert gegenüber den entsprechenden Anregungen des geordneten Systems. Insbesondere hat man ja Atome verschiedener Massen, die einer Zufallsverteilung unterliegen, und die Kopplungen („Federkonstanten“) zwischen den Gitterplätzen wird auch variieren, also verschieden sein je nachdem ob zwei A-, zwei B- oder ein A- und ein B-Atom an den beiden Plätzen sind. Demnach ist ein gegenüber dem reinen System stark verändertes Phononenspektrum zu erwarten. Wir wollen uns hier aber mit einer Betrachtung der elektronischen Eigenschaften von ungeordneten Systemen begnügen. Wie im vorigen Abschnitt über den Einfluß von Störstellen betrachten wir dazu wieder ein einfaches Einband-Tight-Binding-Modell

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + V \\
 \text{mit } H_0 &= \sum_{n,m} t_{nm} |n\rangle\langle m| \\
 V &= \sum_n v_n |n\rangle\langle n|
 \end{aligned} \tag{9.17}$$

Hierbei sollen die  $\{n\}$  die Gitterpunkte  $\mathbf{R}_n$  eines Bravais-Gitters bezeichnen und  $\{|n\rangle\}$  die an diesen Plätzen lokalisierten Wannierzustände; da nur ein Band in Betracht gezogen wird, gibt es auch nur einen Wannier-Zustand pro Gitterplatz. Die  $v_n$  sind die Gitterplatz-Diagonalelemente, die  $t_{nm}$  die Nicht-Diagonalelemente in Wannier-Darstellung. Bei einem ungeordneten System hat man nun anzunehmen, daß diese Matrixelemente einer Zufallsverteilung unterliegen. Das gilt auch für die Nichtdiagonalelemente; bei einer A-B-Legierung hat man verschiedene Werte  $t_{AA}, t_{BB}, t_{AB}$  zu erwarten, je nachdem ob zwei A-Atome, zwei B-Atome oder ein A- und ein B-Atom an den Plätzen  $n$  und  $m$  sind. Zur weiteren Vereinfachung wird im folgenden aber nur das Modell für diagonale Unordnung betrachtet. Dies entspricht der Annahme, daß die Hopping-Matrixelemente  $t_{nm}$  unabhängig von der Besetzung der Plätze  $n$  und  $m$  sind. Ferner soll die übliche Tight-Binding-Annahme gemacht werden, daß nur ein Hüpfen zu nächsten Nachbarn besteht, also

$$t_{nm} = \begin{cases} t & \text{für } n, m \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{9.18}$$

Die Diagonalelemente  $v_n$  sollen dagegen einer Zufallsverteilung  $P(v_1, \dots, v_N)$  unterliegen. Hierfür wird fast immer die weiter vereinfachende Annahme gemacht, daß die Besetzung der einzelnen Gitterplätze unkorreliert erfolgt, d. h. in der Realität sicher vorhandene Nahordnungseffekte werden vernachlässigt, z. B. daß auf einem Nachbarplatz eines A-Atoms mit größerer Wahrscheinlichkeit wieder ein A-Atom als ein B-Atom ist. Dann faktorisiert obige Zufallsverteilung

$$P(v_1, \dots, v_N) = \prod_n p(v_n) \tag{9.19}$$

wobei  $p(v_n)dv_n$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das Diagonalelement am Gitterplatz  $n$  einen Wert zwischen  $v_n$  und  $v_n + dv_n$  hat. Für diese Verteilung kann man wiederum verschiedene Modellannahmen machen und untersuchen, wir beschränken uns hier auf zwei Modelle, nämlich die Verteilung für eine A-B-Legierung

$$\begin{aligned}
 p(v) &= x\delta(v - v_A) + (1 - x)\delta(v - v_B) \\
 \text{d. h. } v_n &= \begin{cases} v_A & \text{mit Wahrscheinlichkeit } x \\ v_B & \text{mit Wahrscheinlichkeit } 1 - x \end{cases}
 \end{aligned} \tag{9.20}$$

Eine andere häufig benutzte bzw. untersuchte Verteilungsfunktion ist die Rechteckverteilung

$$p(v) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{für } -\frac{W}{2} \leq v \leq +\frac{W}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{9.21}$$

Dann sind die möglichen Diagonalelemente  $v_n$  gleichverteilt über ein Energie-Intervall der Größe  $W$ ; dieses  $W$  (genauer das Verhältnis  $W/t$ ) ist ein Maß für die Unordnungsstärke. Mit dieser Rechteckverteilung der Diagonalelemente nennt man das Modell (9.18) auch manchmal Anderson-Modell<sup>2</sup> für ungeordnete Systeme bzw. für die Lokalisierung von Eigenfunktionen in ungeordneten Systemen.

Im folgenden wird einerseits ein Näherungsverfahren zur Behandlung solcher ungeordneter Systeme beschrieben und kurz qualitativ das Problem der Anderson-Lokalisierung beschrieben.

### 9.3.1 Die Coherent-Potential-Approximation (CPA)

Es ist physikalisch klar, daß die makroskopisch meßbaren physikalischen Eigenschaften eines ungeordneten Systems nicht von Details der mikroskopischen Konfiguration abhängen sollten. Wenn man zwei verschiedene substitutionelle Legierungen mit dem gleichen Mischungsverhältnis der Komponenten erzeugt, wird die mikroskopische Anordnung der Atome in beiden Systemen verschieden sein; trotzdem werden Größen wie spezifische Wärme oder Leitfähigkeit sich nicht merklich unterscheiden. Daher ist das Konzept der Konfigurations-Mittelung sinnvoll; um mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, sind konfigurationsgemittelte Meßgrößen zu berechnen. Für eine Observable  $C$ , die zunächst von der mikroskopischen Konfiguration des ungeordneten Systems, also von  $v_1, \dots, v_N$  abhängt, definiert man den Konfigurationsmittel über

$$\bar{C} = \int dv_1 \dots \int dv_N \prod_n p(v_n) C(v_1, \dots, v_N) \quad (9.22)$$

Wir betrachten im folgenden nur die Berechnung der konfigurationsgemittelten Zustandsdichte bzw. der konfigurationsgemittelten Einteilchen-Greenfunktion

$$\overline{G(z)} = \overline{(z - H_0 - V)^{-1}} \quad (9.23)$$

Konfigurationsgemittelte Größen sollten wieder die Translationsinvarianz des zugrundeliegenden Gitters haben, da sie ja nach Mittelung nicht mehr von  $v_1, \dots, v_N$  abhängen. Man kann dann auch eine Selbstenergie  $\Sigma(z)$  oder ein effektives Medium definieren durch die Forderung

$$\overline{G}(z) = (z - H_0 - \Sigma(z))^{-1} \quad (9.24)$$

---

<sup>2</sup> benannt nach P.W. Anderson, \*1923 in Indianapolis, Ph.D. 1949 in Harvard, bedeutender Festkörpertheoretiker mit zahlreichen bahnbrechenden Arbeiten und Modellen zur Supraleitung, Helium-3, magnetischen Verunreinigungen, ungeordneten Systemen, Spin-Gläsern, etc., 1949–1984 bei den Bell-Labs tätig, 1967–1975 auch Professor in Cambridge (England), seit 1975 in Princeton, Nobelpreis für Physik 1977 (gemeinsam mit van Vleck und Mott), immer noch sehr aktiv und an Hochtemperatur-Supraleitung interessiert

Solange man für  $\Sigma(z)$  einen komplexwertigen Operator mit Diagonal- und Nichtdiagonalelementen zwischen allen Zuständen  $\{|n\rangle, |m\rangle\}$  zuläßt, ist dies einfach die Definitionsgleichung für die Selbstenergie. Das Problem, eine Näherung für die konfigurationsgemittelte Greenfunktion zu finden, ist damit verschoben auf das Problem, eine Näherung für die Selbstenergie zu finden. Definiert man

$$W = V - \Sigma(z)$$

als Relativpotential zwischen dem tatsächlichen Zufalls-Potential  $V$  und dem – noch zu bestimmenden – effektiven („kohärenten“) „Potential“  $\Sigma(z)$ , dann gilt:

$$G(z) = (z - H_0 - \Sigma(z) - W)^{-1} = \overline{G}(z) (1 - W \overline{G}(z))^{-1} = \overline{G}(z) + \overline{G(z)} T \overline{G(z)} \quad (9.25)$$

wobei die Streumatrix für die Streuung am Relativ-Potential  $W$  definiert ist durch

$$T(z) = W (1 - \overline{G}(z) W)^{-1} \quad (9.26)$$

Mittelt man Gleichung (9.25), ergibt sich offenbar

$$\overline{T}(z) = \overline{W (1 - \overline{G}(z) W)^{-1}} = 0 \quad (9.27)$$

Das Konfigurations-Mittel der Streumatrix für die Streuung am Relativpotential zwischen tatsächlichem Potential  $V$  und dem effektiven Medium  $\Sigma(z)$  verschwindet also; dies ist noch exakt und im wesentlichen eine identische Umschreibung der Definitionsgleichung für die Selbstenergie.

Betrachte nun einen beliebig herausgegriffenen Gitterplatz und bezeichne mit  $P_n = |n\rangle \langle n|$  den Projektor auf diesen Gitterplatz und mit

$$Q_n = 1 - P_n = \sum_{m \neq n} P_m$$

den Projektor auf den Rest des Systems, also auf alle anderen Gitterplätze. Dann gilt:

$$\begin{aligned} P_n T &= P_n W (1 - \overline{G}(z) W)^{-1} \\ &= P_n W (1 - \overline{G}(z) P_n W)^{-1} (1 - \overline{G}(z) P_n W) (1 - \overline{G}(z) W)^{-1} \\ &= P_n W (1 - \overline{G}(z) P_n W)^{-1} (1 - \overline{G}(z) W + \overline{G}(z) Q_n W) (1 - \overline{G}(z) W)^{-1} \\ &= T_n (1 + \overline{G}(z) Q_n T(z)) \end{aligned} \quad (9.28)$$

wobei

$$T_n = P_n W (1 - \overline{G}(z) P_n W)^{-1} \quad (9.29)$$

die Streumatrix für die Streuung am Potential des einen Gitterplatzes  $n$  relativ zum effektiven Medium ist. Bildet man wieder den Konfigurations-Mittelwert, folgt

$$P_n \overline{T} = \overline{T}_n + \overline{T_n \overline{G} Q_n T} = 0 \quad (9.30)$$

Diese Gleichung ist immer noch exakt. Entkoppelt man nun die Streuung an dem heraugegriffenen Gitterplatz  $n$  von der Streuung am Rest des Kristalls, dann kann man ersetzen

$$\overline{T_n \bar{G} Q_n T} \rightarrow \overline{T_n \bar{G} Q_n T} \quad (9.31)$$

und es ergibt sich aus der exakten Bedingungsgleichung  $\bar{T}(z) = 0$  sofort die approximative Gleichung

$$\overline{T_n(z)} = P_n W \overline{(1 - \bar{G}(z) P_n W)^{-1}} = 0 \quad (9.32)$$

Daraus folgt, daß die Selbstenergie in dieser Näherung gitterplatz-diagonal wird, sich also schreiben läßt als

$$\Sigma(z) = \sum_n \Sigma_0(z) |n\rangle \langle n| \quad (9.33)$$

und es bleibt eine einfache skalare Gleichung

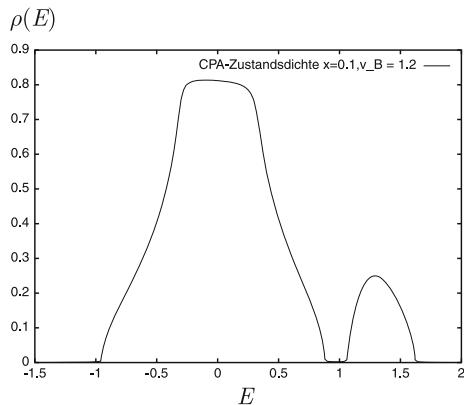
$$\frac{v_n - \Sigma_0(z)}{1 - \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle (v_n - \Sigma_0(z))} = 0 \quad (9.34)$$

Hierbei gilt für das Diagonalelement der konfigurationsgemittelten Greenfunktion

$$\langle n | \bar{G}(z) | n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \bar{G}(z) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \Sigma_0(z) - \varepsilon(\mathbf{k})} = G_{n0}(z - \Sigma_0(z)) \quad (9.35)$$

Gleichung (9.34) stellt daher eine nichtlineare Selbstkonsistenzgleichung zur Bestimmung des Gitterplatz-Diagonalelements  $\Sigma_0(z)$  der Selbstenergie dar, die in der Regel nur numerisch gelöst werden kann, da auch noch das Diagonalelement der ungestörten Band-Greenfunktion  $G_{n0}(z)$  des translationsinvarianten Systems eingeht, welches – zumindest für reale Gitter und zugehörige Tight-Binding-Dispersionen – selbst nur numerisch bekannt ist. Dies ist eine Ein-Zentren-Näherung, da die exakte Bedingung für das Verschwinden der Streumatrix im Konfigurationsmittel ersetzt wurde durch die Bedingung, daß die Streumatrix für die Streuung am Relativ-Potential eines einzelnen Gitterplatzes im Mittel verschwindet. Die in dieser Näherung gitterplatz-diagonale Selbstenergie hat formal die Eigenschaften eines effektiven Potentials, das aber wieder translationsinvariant ist; daher nennt man dies auch kohärentes Potential und die oben beschriebene Näherung „Coherent Potential Approximation (CPA)“. Im Unterschied zu einem wirklichen translationsinvarianten Potential oder einem in einfacher „Mean-Field“-Näherung bestimmten effektiven Potential (was man hier für ungeordnete Systeme auch „Virtual Crystal Approximation“ nennt), ist die CPA-Selbstenergie aber komplex und abhängig von der (komplexen) Energie  $z$ . Wie in Abschnitt 7.8 schon einmal kurz erwähnt, findet der endliche Imaginärteil von  $\Sigma_0(z)$  seine natürliche physikalische Interpretation als inverse Lebensdauer eines Elektrons im Zustand  $|\mathbf{k}\rangle$ , der ja kein Eigenzustand des ungeordneten Systems mehr ist.

**Abb. 9.8** CPA-Zustandsdichte für ein einfache-kubisches Tight-Binding-Modell einer A-B-Legierung



Speziell für eine AB-Legierung lautet die CPA-Selbstkonsistenz-Gleichung explizit

$$\frac{x(v_B - \Sigma_0(z))}{1 - (v_B - \Sigma_0(z))G_{n0}(z - \Sigma_0(z))} + \frac{(1-x)(v_A - \Sigma_0(z))}{1 - (v_A - \Sigma_0(z))G_{n0}(z - \Sigma_0(z))} = 0 \quad (9.36)$$

wobei  $x$  die Konzentration der B-Komponente ist. Für ein einfache kubisches Gitter ist die resultierende konfigurationsgemittelte Zustandsdichte in Abb 9.8 abgebildet für  $v_A = 0.$ ,  $t = \frac{1}{6}$ ,  $v_B = 1.2$ ,  $x = 0.1$ . Offenbar hat sich ein Störstellen-Band mit Gesamtfläche  $x (= 0.1)$  um die Energie des gebundenen Zustands bei  $E_0 \approx 1.34$  entwickelt, der gemäß Abschn. 9.2 bei einer einzelnen B-Störstelle im A-Wirtssystem außerhalb des A-Bandes existiert. Für diese Parameter ( $x$  und  $v_B$ ) ist das Störband noch vom Hauptband getrennt. Das Hauptband hat noch die für ein 3-dimensionales einfache-kubisches Tight-Binding-System charakteristische Struktur, allerdings ohne echte Van-Hove-Singularitäten; diese sind aufgeweicht durch den endlichen Imaginärteil der Selbsternergie auch im Bereich des Hauptbandes. Das Gewicht des Hauptbandes (d. h. die integrierte Zustandsdichte) ist genau 0.9 entsprechend der Konzentration der A-Atome.

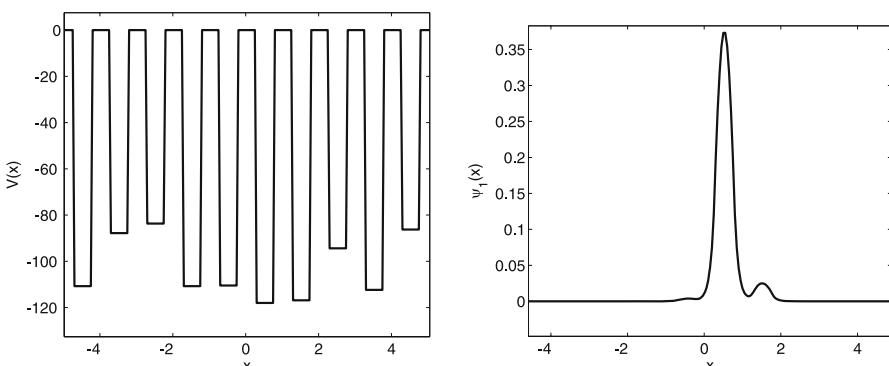
Die CPA kann auch auf die Berechnung von Transportgrößen angewandt werden. Außerdem können darin auch realistischere Modelle als das Einband-Tight-Binding-Modell behandelt werden, also Mehrband-Systeme, realistischere Dispersionsen für das ungestörte (translationsinvariante) System, etc. Es existieren inzwischen auch Kombinationen von CPA mit Bandstruktur-Berechnungs-Verfahren, so daß „First-Principles“ („Ab-Initio“-)Berechnungen der elektronischen Eigenschaften von substitutionellen Legierungen möglich sind. Schließlich ist die CPA auch auf die Untersuchung von anderen Elementaranregungen in ungeordneten Systemen anwendbar. Insbesondere können Phononenspektren berechnet werden, und auch hier können Effekte wie die Ausbildung von Impurity-Zweigen im Spektrum beobachtet und berechnet werden. Es hat sich aber als schwierig erwiesen, systematische Erweiterungen der CPA zu entwickeln, die über die Einzentren-Näherung hinausgehen; solche Näherungen führen vielfach zu Selbstergien mit unphysikalischen Eigenschaften (z. B. negative Zustandsdichte o.ä.).

### 9.3.2 Lokalisierung

Die oben beschriebene CPA stellt eine recht gute Methode dar, das Energiespektrum, also die Zustandsdichte von ungeordneten Systemen zu berechnen und liefert – abgesehen von einigen quantitativen Details und Feinstrukturen – im wesentlichen korrekte Ergebnisse für Störstellenbänder, Bandbreiten und die Struktur der Zustandsdichte. Sie liefert aber nicht die Eigenzustände und kann keine Aussagen über die Natur der Eigenzustände in ungeordneten Systemen machen. Dabei ist nach den vorherigen Überlegungen schon klar, daß es in ungeordneten Systemen auch lokalisierte Zustände geben muß, also Eigenzustände des Hamilton-Operators, die nicht über den gesamten Festkörper ausgedehnt sind sondern nur in einem begrenzten Raum-Bereich merklich von 0 verschieden sind und außerhalb dieses Bereichs exponentiell abfallen. Gemäß Abschnitt 9.2 bewirken ja Störstellen bei hinreichender Stärke ihres Potentials relativ zum Wirtssystem schon Zustände außerhalb des Energiebandes des Wirtssystems, und diese Zustände sind um die Position der Störstelle herum räumlich lokalisiert. Im ungeordneten System kommen aber immer noch – mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zumindest – einzelne isolierte Störstellen vor, in AB-Legierungen zumindest bei hinreichend kleiner Konzentration  $x$ , und die zugehörigen Eigenzustände sind ebenfalls lokalisiert.

Dies ist in Abbildung 9.9 für ein eindimensionales Zufallspotential (bestehend aus Potentialtopfen, deren Tiefe einer Zufallsverteilung unterliegt, siehe linkes Bild) und den dafür numerisch berechneten, daneben abgebildeten energetisch niedrigsten Eigenzustand demonstriert.

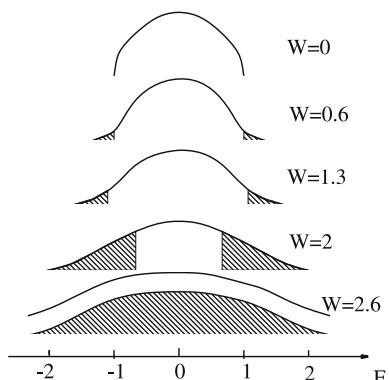
Bei dem hier dargestellten Zufallspotential ist der tiefste Potentialtopf der zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$ , und der daneben dargestellte niedrigste Eigenzustand ist offenbar in diesem Raumbereich  $0 \leq x \leq 2$  lokalisiert und fällt nach außen hin exponentiell ab. Zumindest am Rand des Spektrums, also nahe bei den Bandkanten oder in den Störstellen-Bändern, hat man bei ungeordneten Systemen also lokalisierte Zustände zu erwarten. Dies hat wichtige Konsequenzen vor allem für die Trans-



**Abb. 9.9** Eindimensionales Zufallspotential und im Raumbereich zwischen  $0 \leq x \leq 2$  lokalizierter Eigenzustand (Grundzustand) in diesem Potential

porteigenschaften: Da bei einem lokalisierten Zustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auf einen endlichen Raumbereich des Kristalls begrenzt ist, ist keine Gleichstrom-Leitfähigkeit mehr möglich. Damit ein Gleichstrom fließen kann, sind ja Übergänge von einem besetzten Zustand in unbesetzte Zustände ohne Energieabsorption nötig, und dies ist in einem Metall möglich, da die Zustände an der Fermikante dicht liegen. Es muß aber zusätzlich auch noch eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit zwischen besetztem und unbesetztem Zustand existieren.

Fällt die Fermienergie aber in den Bereich von lokalisierten Zuständen, können diese energetisch zwar immer noch dicht liegen in einem makroskopischen System (bzw. energetische Abstände von der Größenordnung  $D/N$  haben, wobei  $D$  die Bandbreite und  $N$  die Zahl der Atome bzw. Gitterplätze ist.) Aller Wahrscheinlichkeit nach sind energetisch benachbarte Zustände dann aber in verschiedenen Raumbereichen lokalisiert, so daß die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet. Dieses Argument gilt nur für Temperatur  $T = 0$ ; bei endlicher Temperatur gibt es einerseits durch thermische Anregung die Möglichkeit zu Übergängen in im gleichen Raumbereich lokalisierte, energetisch aber etwas weiter entfernte unbesetzte Zustände, zum anderen können Phononen solche inelastischen Übergänge vermitteln. Als Funktion der Temperatur sollte die Gleichstrom-Leitfähigkeit aber verschwinden im Grenzfall  $T \rightarrow 0$ . Ungeordnete Systeme sind also Isolatoren, wenn die Fermienergie innerhalb eines Energiebandes im Bereich von lokalisierten Zuständen liegt. Im allgemeinen wird man in der Bandmitte, etwa in dem Energiebereich des Bandes des geordneten, translationsinvarianten Systems aber auch ausgedehnte Zustände vorliegen haben und somit eine nicht-verschwindende Gleichstrom-Leitfähigkeit, die allerdings stark reduziert ist gegenüber der des geordneten Systems wegen der Störstellenstreuung; man hat ja fast überall eine „Störstelle“ vorliegen. Bei fester Unordnungsstärke erwartet man also delokalisierte Zustände in der Bandmitte und lokalisierte Zustände an den Bandrändern. Es gibt dann Energien  $E_m$  die den Bereich der lokalisierten von dem der delokalisierten Zustände trennen; diese Energien innerhalb eines Bandes, also innerhalb einer Region nicht-verschwindender Zustandsdichte, nennt man auch Mobilitätskanten. Hinsichtlich der Leitfähigkeit spielen die  $E_m$  die gleiche Rolle wie die Bandkan-



**Abb. 9.10** Schematische Darstellung der Entwicklung der Zustandsdichte und des Bereichs der lokalisierten Zustände (schraffiert) mit zunehmender Unordnung  $W$

ten in normalen Metallen, hinsichtlich der Zustandsdichte aber nicht. Mit zunehmender Unordnung wird der Bereich der lokalisierten Zustände immer größer und der Bereich der ausgedehnten Zustände kleiner; bei einer kritischen Unordnungsstärke  $W_c$  werden schließlich alle Zustände lokalisiert. Bei festgehaltener Fermienergie etwa in der Bandmitte (und damit bei fester Gesamt-Elektronenzahl) hat man demnach einen Metall-Isolator-Übergang zu erwarten mit wachsender Unordnung bei diesem  $W_c$ . Dies bezeichnet man auch als Anderson-Übergang. Lokalisierte Zustände fallen außerhalb eines Zentrums  $x_0$  exponentiell nach außen hin ab; zumindest ihre Einhüllende folgt also einem Gesetz  $|\psi(x)| \sim e^{-|x-x_0|/\lambda}$ . Dann bezeichnet man  $\lambda$  auch als Lokalisierungslänge. Interessant im Zusammenhang mit dem Anderson-Übergang sind nun beispielsweise die Frage nach der kritischen Unordnungsstärke  $W_c$ , bei der der Übergang stattfindet, und wie (d.h. mit welchem Exponenten) – von der lokalisierten Seite her kommend – die Lokalisierungslänge bei Annäherung an  $W_c$  bzw.  $E_m$  divergiert oder wie – von der delokalisierten Seite her kommend – die Leitfähigkeit gegen 0 geht.

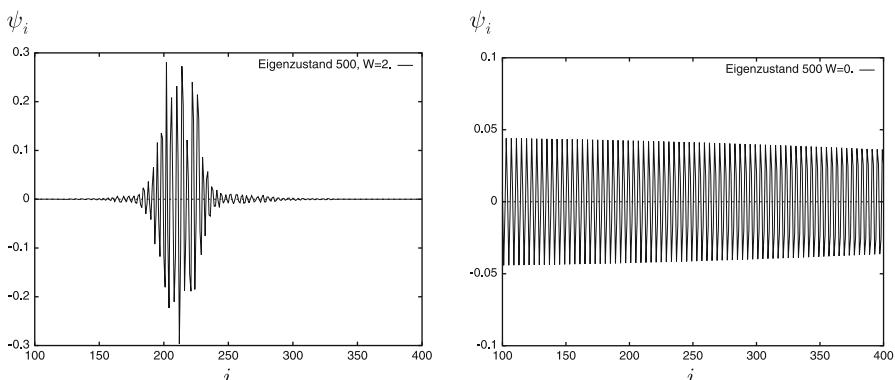
Die heute anerkannten Vorstellungen dazu beruhen auf – in der Theorie der Phasenübergänge entwickelten – Renormierungsgruppen-Methoden und Skalentheorien sowie auf numerischen Untersuchungen. Da diese Methoden hier nicht vorausgesetzt werden sollen, können im folgenden nur die Ergebnisse genannt werden, ohne die Argumente dafür im Detail zu beschreiben. Es gilt als gesichert, daß für dreidimensionale ungeordnete Systeme ein solcher Anderson-Übergang existiert. Für das Anderson-Modell basierend auf einem dreidimensionalen einfachkubischen Tight-Binding-Modell mit Hopping  $t$  und einer Rechteckverteilung der Breite  $W$  für die Diagonalelemente findet der Anderson-Übergang bei einer Unordnungs-Stärke  $W_c/t \approx 16$  statt. In ein- und zweidimensionalen ungeordneten Systemen sind dagegen alle Zustände auch bei schwacher Unordnung schon lokalisiert, der Anderson-Übergang findet also schon bei  $W_c = 0$  statt. Dabei kann es in zweidimensionalen Systemen aber noch einen Übergang von exponentieller Lokalisierung zu algebraischer Lokalisierung geben, d.h. daß die Zustände gemäß einem Potenzgesetz  $\sim (x/\lambda)^{-\alpha}$  abfallen, und die Lokalisierungslänge kann bei kleiner Unordnung makroskopisch groß sein und die Systemgröße schon überschreiten, so daß die Zustände faktisch wie delokalisierte Zustände aussehen, obwohl sie im streng mathematischen Sinn (für das unendlich ausgedehnte System) lokalisiert sind. Ein numerisch für ein System von 1000 Gitterplätzen berechneter, offensichtlich lokalisierter Eigenzustand für das eindimensionale Anderson-Modell mit  $W/t = 2$  und eine Eigenenergie in der Bandmitte ist in Abb 9.11 dargestellt; zum Vergleich ist der entsprechende ausgedehnte Zustand für das reine System ( $W/t = 0$ ) daneben abgebildet.

## 9.4 Inhomogene Halbleiter systeme

In diesem Abschnitt sollen einige von der Anwendung her sehr wichtige und interessante Systeme kurz qualitativ diskutiert und beschrieben werden, bei denen die

Translationsinvarianz in einer Richtung (hier o. E. z-Richtung) nicht mehr besteht, da man Materialien verschiedener Art oder Zusammensetzung aufeinander gebracht hat. Bezuglich der dazu senkrechten x- und y-Richtung, also parallel zu den Trennflächen, herrscht aber noch eine Gitterstruktur und im Idealfall Translationsinvarianz. Statt durch eine Oberfläche wird hier die Translationsinvarianz in z-Richtung durch eine Trennfläche gestört mit verschiedenartigen Systemen bzw. Materialien auf beiden Seiten dieser Trennfläche.

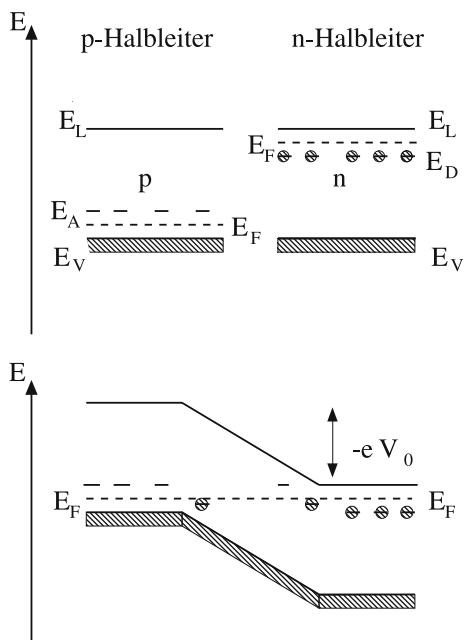
Mit die einfachsten Systeme, auf die dies zutrifft, sind p-n-Gleichrichter-Dioden, die bekanntlich auch Grundlage für den Transistor sind. Hierbei existiert im gleichen Halbleitermaterial (z. B. Si oder Ge) auf der einen Seite der Trennfläche (etwa  $z < 0$ ) eine p-Dotierung mit Akzeptoren (z. B. B, Al, Ga, etc.) und auf der anderen Seite ( $z > 0$ ) eine n-Dotierung (z. B. mit N, P, As, etc.). Im intrinsischen, undotierten Material wäre die Fermienergie in der Bandmitte, im p-dotierten Material liegt sie aber, wie in Abschn. 9.2 schon einmal ausgeführt, unterhalb der unbesetzten Akzeptorniveaus und damit dicht oberhalb der Valenzbandkante, und im n-dotierten Material liegt sie kurz oberhalb der besetzten Donatorniveaus also kurz unterhalb des Leitungsbandes. Bringt man beide Materialien zusammen, befindet sich ihr chemisches Potential somit auf verschiedenen Niveau, was im Gleichgewicht nicht möglich ist; es werden vielmehr in der Nähe der Trennschicht Elektronen aus dem n-leitenden Bereich in den p-leitenden Bereich übergehen und dort unbesetzte Akzeptorniveaus besetzen, während sich auf der anderen Seite der Trennschicht Donatorniveaus entleeren. Durch diesen Übergang von Elektronen in den p-leitenden Bereich wird dieser aber negativ aufgeladen, es bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen p- und n-Leiter aus, die ein weiteres Übertreten von Elektronen in den p-leitenden Bereich schließlich verhindert. Es stellt sich durch dieses elektrostatische Potential eine Bandverbiegung zwischen p- und n-leitendem Bereich ein und zwar im Gleichgewicht genau so, daß das chemische Potential auf beiden Seiten wieder gleich ist.



**Abb. 9.11** Lokalisierte Eigenzustand (für  $W = 2$ ) und delokalisierte Eigenzustand ( $W = 0$ ) zu Eigenenergien in der Bandmitte bei einem eindimensionalen System

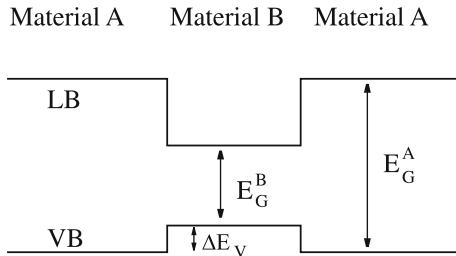
Man kann abschätzen, daß die Bandverbiegung auf einer Längenskala der Größenordnung  $10^2 - 10^3$  Ångstrom erfolgt, also auf einer Längenskala, die groß ist gegenüber atomaren Skalen (Gitterkonstanten). Dies ist auch die Größe der Sperrsicht oder Trennschicht, in der Akzeptorniveaus gefüllt und Donatorniveaus leer sind, so daß nur eine schlechte Leitfähigkeit besteht. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann man die Bandverbiegung und die Länge der Sperrsicht verkleinern oder vergrößern, womit die Gleichrichterwirkung zwanglos zu erklären ist.

Andere interessante inhomogene Halbleiter werden in sogenannten Halbleiter-Heterostrukturen realisiert. Diese bestehen aus unterschiedlichen Halbleitern auf beiden Seiten der Trennschicht. Insbesondere Halbleiter mit gleicher Gitterstruktur und fast gleicher Gitterkonstanten lassen sich mit den Methoden der modernen Epitaxie kristallin aufeinander wachsen. Haben die beiden Materialien unterschiedliche elektronische Eigenschaften, insbesondere verschiedene Bandlücken, lassen sich so Bauelemente mit – auch für die Anwendung – interessanten Eigenschaften herstellen. Beispiele für Halbleiter, die wegen gleicher Gitterstruktur und Gitterkonstanten besonders gut zu Heterostrukturen kombinierbar sind, sind GaAs/Ge, GaAs/AlAs, CdTe/HgTe,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$ , etc. Die Schärfe des Übergangs von einem zum anderen Halbleitermaterial kann im Bereich einer Atomlage liegen. In einer solchen Struktur gibt es an der Trennebene eine abrupte Änderung der Energielücke. In der Regel bedeutet dies einen Sprung sowohl im Leitungsband als auch im Valenzband. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Valenz- bzw. Leitungs-Band-Versatz bzw. -Diskontinuität  $\Delta E_V$  bzw.  $\Delta E_L$ . Eine mikroskopische Voraussage, wie sich der Sprung in der gesamten Bandlücke  $E_G$  auf Valenz-



**Abb. 9.12** Schematische Darstellung der Energieniveaus an der Trennschicht zwischen p- und n-Halbleiter

**Abb. 9.13** Quantentrog aus zwei Halbleitermaterialien A und B verschiedener Bandlücke  $E_G$



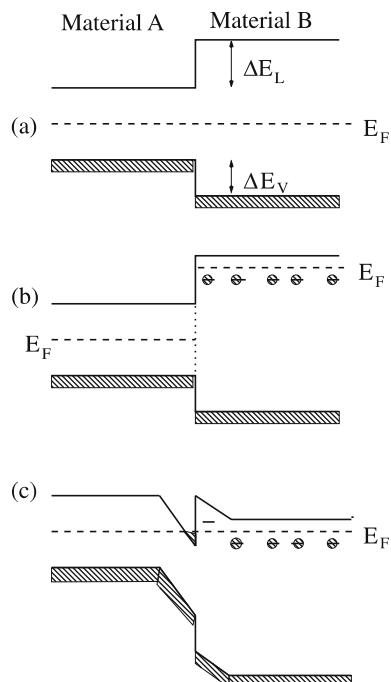
und Leitungs-Band-Versatz aufteilt, ist schwierig. Eine Vorstellung ist, daß sich die Energieskalen beider Halbleiter so anpassen müssen, daß die Vakuumenergien, also das niedrigste Energie-Niveau eines freien, nicht mehr an den Festkörper gebundenen Elektrons in beiden Teilsystemen übereinstimmen. Andere Modelle gehen davon aus, daß auch Grenzflächenzustände und Ladungstransfer an der Trennfläche zu berücksichtigen sind, um die Bandversätze zu bestimmen.

Bringt man einige Lagen eines Halbleitermaterials B zwischen ein passendes Halbleitermaterial A mit größerer Bandlücke, so hat man einen sogenannten Quanten-Trog (engl.: „quantum well“) erzeugt. Eine für einen solchen Quanten-Trog typische Situation hinsichtlich der Bandlücken und Band-Versätze ist in Abb. 9.13 skizziert. Betrachtet man das Leitungsband von A als die Zustände eines freien Elektronengases, so sind im B-Bereich im Prinzip auch Zustände mit „negativer Energie“ (von der A-Valenzband-Unterkante aus gesehen) möglich. Man hat damit in z-Richtung praktisch das – in der elementaren Quantenmechanik immer als Übungsaufgabe behandelte – Modell des endlich tiefen, eindimensionalen Potentialtopfs realisiert. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß es dann einen oder mehrere gebundene Zustände in diesem Potentialtopf geben kann, also Zustände, die in ihrer Ausdehnung in z-Richtung auf diesen Potentialtopf (und damit auf den B-Bereich) beschränkt sind und nach außen hin (also im A-Bereich) exponentiell abfallen und die Eigenenergien haben, die „negativ“ sind von der Leitungsbandkante des A-Systems aus gesehen, aber höher als die Tiefe des Potentialtopfs, also die Leitungsbandkante des B-Systems, liegen. Je nach Tiefe des „Potential-Topfs“ kann es auch mehrere solcher Zustände geben; diese sind dann aber diskret, d. h. quantisiert. Parallel zur Trennschicht herrscht aber noch Translationsinvarianz, so daß sich insgesamt quasi-zweidimensionale Energie-Bänder formen. Das gleiche gilt – bei entsprechendem Band-Versatz – auch für das Valenzband; hier gibt es im Potentialtopf gebundene Loch-Zustände, die dann ebenfalls ein quasi-zweidimensionales Subband bilden können. Die genaue energetische Lage der gebundenen Niveaus kann man durch Variation der Breite des Troges einstellen. Entsprechend ergeben sich neue Absorptionslinien, d. h. Anregungsenergien in der optischen Spektroskopie, und die Berücksichtigung von Wechselwirkungseffekten führt zu neuen Exzitonen-Niveaus in solchen Strukturen.

Auch Vielfach-Quantentröge sind zu erzeugen und finden Anwendungen für optische Wellenleiter, Leuchtdioden oder Halbleiter-Laserstrukturen. Eine periodische Anordnung von Quantentrögen ist ebenfalls realisierbar; man hat dann praktisch in

$z$ -Richtung ein Übergitter aus Potentialtöpfen. Wenn die gebundenen Zustände des einzelnen Potentialtopfs überlappen, bilden sich aus diesen Zuständen wieder neue Energiebänder; man kann also artifizielle Kristalle mit größerer Gitterkonstanten erzeugen und daran eventuell Effekte zu finden versuchen, die in einem herkömmlichen Kristall nur schwer beobachtbar sind.

Schließlich können die eben beschriebenen Halbleiter-Heterostrukturen auch noch aus dotierten Halbleitern verschiedener Bandlücke erzeugt werden. Dann hat man eine Kombination der oben bei den p-n-Dioden diskutierten Effekte und der bei den Heterostrukturen diskutierten Effekte vorliegen. Auf größerer Längenskala bildet sich wieder eine Bandverbiegung aus, auf der kleineren atomaren Längenskala kommt es zusätzlich zu einer Diskontinuität in der Bandlücke, im allgemeinen in Form sowohl von Valenzband- als auch Leitungsband-Versatz. Dies kann wieder sehr interessante Konsequenzen haben; konstruiert man z. B. eine Heterostruktur aus einem intrinsischen (undotierten) Halbleiter A mit kleiner Energilücke und einem n-dotierten Halbleiter B mit größerer Energilücke, so liegt im B-Volumensystem die Fermienergie kurz oberhalb der Donatorniveaus und unterhalb des Leitungsbandes und im A-Volumensystem etwa in der Bandmitte (siehe nebenstehende Skizze). Bei entsprechendem Leitungsband-Versatz kann dann in der Heterostruktur die Leitungsbandunterkante des A-Systems niedriger liegen als die Donatorniveaus des B-Systems, weshalb es in der Nähe der Trennebene zu Übergängen von Elektronen aus den Donatorniveaus in unbesetzte Leitungsbandzu-



**Abb. 9.14** Realisierung eines 2-dimenionalen Elektronengases an der Trennfläche zweier Halbleiter mit unterschiedlicher Bandlücke; (a) undotierter Fall, (b) Nichtgleichgewichtssituation bei n-Dotierung von Halbleiter B, (c) Gleichgewichtssituation nach Bandverbiegung bei n-Dotierung

stände auf der A-Seite kommt. Dadurch kommt es wieder zu einer elektrischen Polarisierung und Bandverbiegung bis keine weiteren Übergänge mehr möglich sind und das Ferminiveau auf beiden Seiten der Trennebene übereinstimmt. Jedenfalls kann es auf der Seite des A-Systems (mit der kleineren Energielücke) besetzte Leitungsbandzustände geben. Durch die Bandverbiegung und den Leitungs-Bandversatz an der A-B-Trennfläche bildet sich dort auf der A-Seite eine Art Dreieckspotential in z-Richtung für die Leitungsband-Elektronen; in diesem Dreieckspotential gibt es quantisierte Zustände, die räumlich in z-Richtung auf den Bereich dieses Potentials und damit auf eine dünne Schicht nahe der Trennfläche auf der A-Seite begrenzt sind. Diese Zustände liegen unterhalb der Fermi-Energie und werden daher besetzt. In x-y-Richtung herrscht Translationsinvarianz, so daß in dieser Schicht ein quasi-zweidimensionales Elektronensystem vorliegt. Analoge interessante Effekte kann man auch mit Heterostrukturen aus gleichdotierten (n-n-) und p- und n-dotierten Halbleitern verschiedener Energie-Lücke erreichen.

Insgesamt scheinen den Möglichkeiten, neue interessante Strukturen auf der Basis von inhomogenen Halbleiter-Systemen zu erzeugen, kaum Grenzen gesetzt zu sein. Erwähnt werden sollen zum Abschluß noch sogenannte n-i-p-i-Strukturen auf der Basis von abwechselnd p- und n-dotiertem gleichen Halbleitermaterial, wobei „i“ für die quasi-isolierenden Schichten um die Trennebene von p- und n-dotiertem Material steht, Quanten-Drähte, d. h. quasi-eindimensionale Systeme, die z. B. durch Kombination der oben beschriebenen Erzeugung von zweidimensionalen Elektronensystemen mit Ätztechniken erzeugt werden können, und neuerdings sogar „Quanten-Punkte“ (englisch „quantum dots“), d. h. 0-dimensionale Systeme oder artifizielle Atome, mit denen man z. B. auch wieder die Grundmodelle der Quantenmechanik (Potentialtopf etc.) realisieren kann.

## 9.5 Aufgaben zu Kapitel 9

### Aufgabe 9.1 Elektronischer Oberflächenzustand im Modell fast freier Elektronen

Betrachten Sie ein eindimensionales Elektronengas unter dem Einfluß eines schwachen periodischen Potentials  $V(x) = V(x - a)$  für  $x < 0$  und mit einer Oberfläche bei  $x = 0$ , d. h.  $V(x) = +U$  für  $x > 0$ . Nach Kapitel 4.2, Gleichung (4.47) gilt für die Energieigenwerte für  $k$  in der Nähe des Entartungspunktes  $k_0 = G/2$  (der Parabeln freier Elektronen,  $G = 2\pi/a$  reziproker Gittervektor)

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{2} \left[ k^2 + (k - G)^2 \pm \sqrt{(k^2 - (k - G)^2)^2 + 4V_G^2} \right]$$

( $V_G$  Fourierkomponente des periodischen Potentials). Für den zugehörigen Eigenzustand gilt näherungsweise

$$\psi_k(x) = c_k e^{-ikx} + c_{k-G} e^{-i(k-G)x}$$

- a)** Zeigen Sie, daß es reelle Eigenwerte im Prinzip auch für komplexe  $k = k_0 + i\kappa$  geben kann ( $k_0 = G/2$ ). Welche Bedingung muß das periodische Potential dann erfüllen? Wie sieht der Eigenzustand dann aus?
- b)** Im Gebiet  $x > 0$  wird die Schrödinger-Gleichung durch  $Ae^{-qx}$  gelöst mit  $q = \sqrt{U - \varepsilon}$ . Zeigen Sie, daß aus der Stetigkeit von  $\psi$  und  $\psi'$  bei  $x = 0$  folgt:

$$\kappa + q = \frac{G}{2} \tan \delta \quad \text{falls} \quad \frac{c_k}{c_{k-G}} = e^{2i\delta}$$

- c)** Bestimmen Sie  $\kappa$  und zeigen Sie somit, daß ein Zustand mit den oben genannten Eigenschaften möglich ist. Wo liegt dieser Zustand energetisch?

### Aufgabe 9.2 CPA bei halbelliptischer Modellzustandsdichte

- a)** Zeigen Sie, dass die CPA-Selbstkonsistenzgleichung (9.34) in den folgenden äquivalenten Versionen geschrieben werden kann:

$$\Sigma_0(z) = \frac{v_n}{1 - \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle (v_n - \Sigma_0(z))}$$

$$1 = \frac{1}{1 - \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle (v_n - \Sigma_0(z))}$$

$$\langle n | \bar{G}(z) | n \rangle = \frac{1}{z - v_n - \lambda(z)} \text{ mit } \lambda(z) = z - \Sigma_0(z) - \langle n | \bar{G}(z) | n \rangle^{-1}$$

- b)** Schreiben Sie ein kurzes Matlab-Programm zur Lösung der CPA-Selbstkonsistenzgleichung in der letzten Version durch direkte Iteration. Präsentieren Sie numerische Lösungen für das Diagonalelement der Greenfunktion (bzw. die Zustandsdichte) und die Selbstenergie für eine binäre Legierung unter Benutzung der halbelliptischen Modell-Zustandsdichte (bzw. ungestörten Greenfunktion) gemäß Gleichung (9.14) bzw. Abbildung 9.6.

**Aufgabe 9.3 zum Problem der Anderson-Lokalisierung**

Betrachten Sie das Anderson-Modell für ungeordnete Systeme in einer Dimension, d.h. das Nächste-Nachbar-, Ein-Band-, Tight-Binding-Modell (9.17), wobei die Diagonalelemente  $v_n$  der Verteilung (9.21) unterliegen, also Zufallszahlen aus dem Intervall  $[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2}]$  sind. Diagonalisieren Sie diesen Hamilton-Operator für ein endliches System aus  $N$  Atomen numerisch, bestimmen Sie die Zustandsdichte und visualisieren Sie die Eigenzustände für verschiedene  $N$  und  $W$ . Überzeugen Sie sich davon, dass die Zustände an den Bandrändern immer stark (exponentiell) lokalisiert sind, in der Band-Mitte aber weniger stark lokalisiert sind. Durch Variation der Systemgröße  $N$  bei fester Unordnung  $W$  wird aber klar, dass auch in der Bandmitte alle Eigenzustände lokalisiert sind in einer Dimension.

# Kapitel 10

## Festkörper im äußeren Magnetfeld

### 10.1 Ankopplung von Magnetfeldern, Dia- und Paramagnetismus

Ein magnetisches Feld koppelt – zumindest in der nicht-relativistischen Quantenmechanik – auf zwei verschiedene Arten an Materie und geladene Teilchen (Elektronen) in der Materie, nämlich einmal – wie jedes elektromagnetische Feld – über die Minimal-Ankopplung (Standard-Ersetzung)

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

wobei  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential ist, und zum anderen über den Spin  $\mathbf{S}$ , mit dem ja ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu} = g \frac{e}{2mc} \mathbf{S}$  verbunden ist, über einen Zusatzterm zum Hamilton-Operator:

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g \frac{e}{2mc} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}$$

wobei

$$g = 2.002 \approx 2$$

der elektronische g-Faktor ist (für das freie Elektron) und

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} > 0$$

das Bohrsche Magneton<sup>1</sup> ( $e, m$  freie Elektronen-Ladung bzw. -Masse).  $\boldsymbol{\sigma}$  bezeichnet den (dimensionslosen) Spin des Elektrons, also den Vektor mit den drei Paulischen Spinmatrizen als Komponenten. Aus Gründen, die gleich unten klar werden, bezeichnet man in der Festkörperphysik die Ankopplung des Magnetfeldes über die Minimal-Kopplung auch manchmal als diamagnetische Kopplung und die Kopp-

<sup>1</sup> N. Bohr, \*1885 in Kopenhagen, †1962 ebd., seit 1916 Prof. in Kopenhagen, 1913 Bohrsches Atommodell, Erklärung des Periodensystems, 1927 mit Heisenberg Kopenhagener Deutung der modernen Quantentheorie, ab 1935 Arbeiten zur Kernphysik, Nobelpreis 1922

lung an den Spin als Zeeman-Term<sup>2</sup>. Der erste Beitrag liefert nämlich, wie gleich gezeigt werden soll, den Diamagnetismus. Der 2. Ankopplungs-Term ist hingegen für den Paramagnetismus verantwortlich. Der Hamilton-Operator für ein Elektron im Magnetfeld  $\mathbf{B}$  lautet jetzt also:

$$H = \frac{(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(\mathbf{r}) \quad (10.1)$$

Hierbei ist der dritte Term auf der rechten Seite die Spin-Bahn-Kopplung und  $V(\mathbf{r})$  ist das Potential, in dem sich das Elektron bewegt, z. B. ein atomares Potential oder auch das periodische Potential im Festkörper. Wir betrachten im folgenden nur ein homogenes statisches Magnetfeld in z-Richtung:  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ . Dann ist in symmetrischer Eichung das Vektorpotential gegeben durch:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \frac{1}{2}(-By, Bx, 0) \quad (10.2)$$

Damit erhält man durch leichte Umrechnung:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 &= p^2 - \frac{e}{c}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 \\ &= \mathbf{p}^2 + \frac{eB}{2c}(p_x y + y p_x - p_y x - x p_y) + \frac{e^2 B^2}{4c^2}(x^2 + y^2) \end{aligned}$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \mu_B(l_z + \sigma_z) \cdot B + \frac{e^2 B^2}{8mc^2}(x^2 + y^2) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(\mathbf{r}) \quad (10.3)$$

mit

$$\begin{aligned} L_z &= x p_y - y p_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \hbar l_z \\ l_z &= \frac{1}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Somit koppelt also in linearer Ordnung der elektronische Drehimpuls, und zwar sowohl Bahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \hbar \mathbf{l}$  als auch der Spin  $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ , an das Magnetfeld. Es interessiert jetzt, wie das System auf dieses äußere Magnetfeld reagiert. Man erwartet, daß sich eine Magnetisierung einstellt. Zu berechnen ist daher der thermische Erwartungswert der Magnetisierung

$$\mathbf{M} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = Sp(\rho \boldsymbol{\mu}) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} F_s \quad (10.4)$$

---

<sup>2</sup> P. Zeeman, \*1865, †1943, niederl. Physiker, Prof. in Amsterdam, entdeckte 1896 an Na, Cd, Zn die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld, Nobelpreis 1902 (mit seinem Lehrer H.A. Lorentz)

wobei  $F_s$  die Dichte der freien Energie des magnetisierbaren Systems ist. Diese Beziehung folgt aus den Resultaten der Elektrodynamik und statistischen Thermodynamik. Betrachtet man nämlich das Differential der gesamten freien Energiedichte des Systems und des aufgebauten Magnetfelds, so gilt nach der Elektrodynamik (Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes)

$$dF = -sdT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{B} = -sdT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} d\mathbf{B} - \mathbf{M} d\mathbf{B} \quad (10.5)$$

wobei  $s$  die Entropiedichte ist und

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$$

benutzt wurde. Die Feldenergie des tatsächlich vorhandenen, von den äußeren Strömen und den inneren Strömen (magnetischen Momenten) im betrachteten System erzeugten  $\mathbf{B}$ -Feldes wird gerade durch den  $\mathbf{B} \cdot d\mathbf{B}$ -Term beschrieben, also gilt für die freie Energiedichte des Systems allein:

$$dF_s = -sdT - \mathbf{M} d\mathbf{B} \quad (10.6)$$

Betrachtet man also die gesamte freie Energie aus magnetisierbarem System plus Feld, dann sind  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{B}$  die thermodynamisch zueinander konjugierten Variablen (analog zu  $T, S$  oder  $p, V$ ), nach denen z. B. eine Legendretransformation durchgeführt werden kann, um zu anderen thermodynamischen Potentialen zu gelangen. Betrachtet man aber nur das magnetisierbare System (ohne Feld), dann sind  $\mathbf{M}$  und  $\mathbf{B}$  zueinander konjugierte thermodynamische Variablen.

Die statische magnetische Suszeptibilität erhält man aus der Ableitung der Magnetisierung, also der 2. Ableitung der freien (oder inneren) Energie nach dem Magnetfeld:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial M_\alpha}{\partial B_\beta} = -\frac{\partial}{\partial B_\beta} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} F_s \quad (10.7)$$

Dies ist – im Gegensatz zu den bei Linearen-Response-Behandlungen schon einmal eingeführten adiabatischen Suszeptibilitäten – eine isotherme Suszeptibilität. Man betrachtet hierbei den neu eingestellten Gleichgewichtszustand bei Anwesenheit des Feldes und berechnet die Magnetisierung als Gleichgewichtserwartungswert; das entspricht der physikalischen Vorstellung, daß die durch das Feld verursachte statische Störung lange genug gewirkt hat, um dem System die Relaxation in einen neuen Gleichgewichtszustand zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu stellt man sich bei den adiabatischen Suszeptibilitäten eine durch das (dann in der Regel zeitabhängige) Feld verursachte Nichtgleichgewichts-Situation vor. Die statische magnetische Suszeptibilität kann also nach den Regeln der Gleichgewichts-Thermodynamik berechnet werden.

Für die freie Energie gilt wie üblich

$$F_s = -k_B T \ln \sum_n \exp[-\beta E_n]$$

wobei  $E_n$  die elektronischen Eigenwerte bei Anwesenheit des magnetischen Feldes sind. Dann folgt:

$$\mathbf{M} = -\frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{B}} = \frac{-1}{\sum_n \exp[-\beta E_n]} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{B}} \exp[-\beta E_n] \quad (10.8)$$

was offenbar zu dem – physikalisch vernünftigen und zu erwartenden – Resultat führt

$$\mathbf{M} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -\mu_B \langle \mathbf{l} + \boldsymbol{\sigma} \rangle = \frac{e\hbar}{2mc} \langle \mathbf{l} + \boldsymbol{\sigma} \rangle = \frac{e}{2mc} \langle \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \rangle \quad (10.9)$$

Die Magnetisierung ist also durch den thermodynamischen Mittelwert des magnetischen Momentes  $\boldsymbol{\mu}$  bestimmt und dieses ist bis auf die Vorfaktoren durch Bahndrehimpuls und Spin gegeben. Man beachte, daß für Elektronen aufgrund ihrer negativer Ladung ( $e < 0$ ) das magnetische Moment entgegengesetzt zum Drehimpuls (Spin und Bahndrehimpuls) orientiert ist.

Für die Suszeptibilität erhält man dann speziell bei  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$

$$\begin{aligned} \chi_{zz} &= \frac{\partial}{\partial B} M_z \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \left( \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial E_n}{\partial B} \right)^2 - \frac{\partial^2 E_n}{\partial B^2} \right) e^{-\beta E_n} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2 k_B T} \left( \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial B} e^{-\beta E_n} \right)^2 \end{aligned} \quad (10.10)$$

wobei

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

die kanonische Zustandssumme ist. In quantenmechanischer Störungsrechnung 2. Ordnung nach den explizit das Magnetfeld  $B$  enthaltenden Termen im Hamiltonoperator (10.3) ergibt sich für die Energieniveaus:

$$E_n = E_n^0 + \mu_B \langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle B + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle n | (x^2 + y^2) | n \rangle + \mu_B^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | l_z + \sigma_z | m \rangle|^2 B^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (10.11)$$

Im Grenzfall  $B \rightarrow 0$  erhält man somit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial B} &= \mu_B \langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle \\ \frac{\partial^2 E_n}{\partial B^2} &= \frac{e^2}{4mc^2} \langle n | x^2 + y^2 | n \rangle + 2\mu_B^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | l_z + \sigma_z | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \end{aligned} \quad (10.12)$$

Bei Abwesenheit des – später zu besprechenden und auf Wechselwirkungseffekten beruhenden – kollektiven Magnetismus verschwindet der thermodynamische Erwartungswert der Magnetisierung bei Abwesenheit eines Magnetfeldes, weil die Zustände mit positivem und negativem magnetischen Moment mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden und sich somit im Mittel kompensieren. Es gilt daher für  $B \rightarrow 0$

$$M_z = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial B} e^{-\beta E_n^0} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \mu_B \langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle e^{-\beta E_n^0} = \langle \mu_z \rangle = 0 \quad (10.13)$$

Offenbar kann man die gesamte statische magnetische Suszeptibilität in drei Anteile zerlegen, also darstellen als:

$$\chi_{zz} = \chi_C + \chi_{vv} + \chi_{dia} \quad (10.14)$$

mit

$$\chi_C = \frac{\mu_B^2}{k_B T} \frac{\sum_n (\langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle)^2 e^{-\beta E_n^0}}{\sum_n e^{-\beta E_n^0}} = \frac{\langle \mu_z^2 \rangle}{k_B T} > 0 \quad (10.15)$$

$$\chi_{vv} = -\frac{2}{\mathcal{Z}} \sum_{m \neq n} \mu_B \frac{|\langle n | l_z + \sigma_z | m \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} e^{-\beta E_n^0} > 0 \quad (10.16)$$

und

$$\chi_{dia} = -2 \frac{e^2}{8mc^2} \langle x^2 + y^2 \rangle = -\frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle < 0 \quad (10.17)$$

Der erste Anteil zur Suszeptibilität  $\chi_C$  ist positiv und temperaturabhängig; er folgt einem  $1/T$ -Gesetz, das auch als Curie-Gesetz<sup>3</sup>

$$\chi_C = \frac{C}{T} \quad (10.18)$$

bekannt ist. Offenbar gilt für die Curie-Konstante

$$C = \frac{\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \langle n | (l_z + \sigma_z) | n \rangle^2 \quad (10.19)$$

Sie enthält also den thermodynamischen Mittelwert über das Quadrat der Diagonalelemente des magnetischen Momentes; somit ist die Curie-Konstante positiv, wenn gilt

$$\langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle \neq 0$$

und dann ist  $C \neq 0$  auch wenn der thermodynamische Mittelwert des magnetischen Moments selbst (unquadriert) verschwindet. Wenn die Suszeptibilität positiv ist, spricht man von Paramagnetismus; dann stellt sich bei kleinem Magnetfeld die Magnetisierung also parallel zum Feld ein. Es müssen dann aber offenbar schon magnetische Momente im System vorhanden sein, die Anlaß zu nicht-verschwindenden quantenmechanischen Diagonalelementen  $\langle n | l_z + \sigma_z | n \rangle$  geben, auch wenn der thermodynamische Mittelwert darüber noch verschwindet.

Offenbar gibt es noch einen zweiten positiven Beitrag zur Suszeptibilität und damit einen zweiten Beitrag zum Paramagnetismus, den man als van-Vleck-Paramagnetismus<sup>4</sup> bezeichnet, nämlich  $\chi_{vv}$  gemäß (10.16). Diese van-Vleck-

<sup>3</sup> benannt nach Pierre Curie, französischer Physiker, \*1859 in Paris, †1906 ebd., seit 1883 Professor an der Pariser Ecole de Physique et Chimie, ab 1904 an der Sorbonne, seit 1895 verheiratet mit Marie Curie, Forschungsarbeiten über Radioaktivität und Kristallphysik, Nobelpreis 1903 (gemeinsam mit seiner Frau und H. Becquerel), entdeckte experimentell das Curiesche Gesetz

<sup>4</sup> J.H. van Vleck, amerikanischer Physiker, \*1899 in Middletown (Connecticut), †1980 in Boston, Professor an der Harvard-University, formulierte die Quantentheorie des Magnetismus, Nobelpreis 1977

Suszeptibilität ist für tiefe Temperaturen annähernd temperaturunabhängig, liefert also einen konstanten Beitrag zur paramagnetischen Suszeptibilität und sie ist positiv, da die Energieeigenwerte der angeregten Zustände  $|m\rangle \neq |n\rangle$  größer als die Grundzustandsenergie sind. Tiefe Temperaturen bedeutet hier, daß die Anregungsenergie aus dem Grundzustand in energetisch höher liegende Zustände groß ist gegenüber thermischen Energien:

$$k_B T \ll E_m^0 - E_n^0$$

Im umgekehrten Grenzfall  $k_B T \gg E_m^0 - E_n^0$  ergibt auch der van-Vleck-Beitrag ein  $1/T$ -Verhalten ähnlich wie der Curie-Beitrag.

Der dritte Beitrag  $\chi_{dia}$ , die diamagnetische Suszeptibilität, ist dagegen stets negativ. Die entsprechende Magnetisierung bei kleinen Feldern ist also dem Magnetfeld entgegengerichtet. Elementar klassisch physikalisch erklärt man dies gewöhnlich damit, daß das Magnetfeld im System Kreisströme induziert, die gemäß der Lenzschen Regel ihrer Ursache entgegengerichtet sind, d.h. das magnetische Moment des induzierten Kreisstroms versucht das es verursachende Magnetfeld zu schwächen. Diese Vorstellung ist jedoch zu naiv. Man kann nämlich zeigen, daß es keinen klassischen Diamagnetismus gibt (Bohr-van-Leeuwen-Theorem). Ein mit der klassischen Zustandssumme berechneter thermodynamischer Erwartungswert der Magnetisierung (bei endlichem kleinen Magnetfeld) und die daraus durch Ableitung berechnete Suszeptibilität verschwinden. Dies liegt anschaulich daran, daß sich die oben erwähnten Kreisströme „benachbarter“ Kreise gegenseitig kompensieren, so daß höchstens die – im thermodynamischen Limes, also bei makroskopischen Systemen keine Rolle mehr spielenden – Randströme von der klassischen Induktion übrig bleiben. Diamagnetismus ist also – genau wie Paramagnetismus – ein reiner Quanteneffekt und in der klassischen Physik nicht zu verstehen. Der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität röhrt offenbar allein von der Standard-Ersetzung  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$  her, weshalb man dies auch, wie oben bereits erwähnt, als diamagnetische Ankopplung bezeichnet; allerdings röhrt auch ein Beitrag zum Paramagnetismus daher, nämlich gerade das durch den Bahndrehimpuls erzeugte magnetische Moment. Im allgemeinen sind diamagnetische und paramagnetische Beiträge simultan vorhanden, und dann überwiegt meist der Paramagnetismus; wenn aber der Gesamt-Drehimpuls verschwindet, ergibt sich kein paramagnetischer Beitrag und somit reiner Diamagnetismus.

In diesem Abschnitt wurde konsequent nur ein einzelnes Elektron im Magnetfeld betrachtet. Alle Ergebnisse lassen sich aber unschwer auf ein System von  $N$  Elektronen übertragen, solange Wechselwirkungen nicht zu berücksichtigen sind. In den folgenden Abschnitten werden einige Modelle betrachtet, die jeweils nur einen Aspekt des bzw. Beitrag zum Magnetismus explizit berücksichtigen.

## 10.2 Paramagnetismus lokalisierter magnetischer Momente

Wir betrachten ein System von  $N$  Atomen oder Ionen, von denen jedes eine nicht vollständig gefüllte Elektronenschale haben soll. Nach den Regeln der Atomphysik

gibt es dann an jedem Platz einen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  aller Elektronen in der äußeren Schale, und mit diesem Drehimpuls ist ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu} = g \frac{e}{2mc} \mathbf{J}$  verbunden. Dabei gilt nach den Regeln der Atomphysik bzw. Quantenmechanik

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (10.20)$$

wobei  $J$  die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses,  $L$  die des Bahndrehimpulses und  $S$  die des Gesamt-Spins ist. In einem Magnetfeld  $\mathbf{B}$  ist der vereinfachte Hamilton-Operator (ohne Berücksichtigung der diamagnetischen Anteile und der inneren Struktur der Atomhüllen) dann gegeben durch:

$$H = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}_i) = \sum_i g \mu_B m_{Ji} B \quad (10.21)$$

wenn  $\mathbf{R}_i$  der Ort,  $\boldsymbol{\mu}_i$  das magnetische Moment und  $m_{Ji}$  die magnetische (Drehimpuls-z-Komponente-) Quantenzahl des  $i$ -ten Atoms ist; im homogenen Magnetfeld in z-Richtung ist  $\mathbf{B}(\mathbf{R}_i) = \mathbf{B} = (0, 0, B)$  ortsunabhängig.

Es ist nun eine einfache Übungsaufgabe zur Statistischen Physik, für diesen Hamilton-Operator (10.21) die Zustandssumme und die gesamte Thermodynamik zu berechnen. Man erhält:

$$Z = \text{Sp } e^{-\beta H} = \text{Sp } e^{-\beta \sum_i g \mu_B B m_{Ji}} = \prod_{i=1}^N \sum_{m_J=-J}^{+J} e^{-\beta g \mu_B B m_J} \quad (10.22)$$

Die Summation lässt sich elementar durchführen mit dem Ergebnis

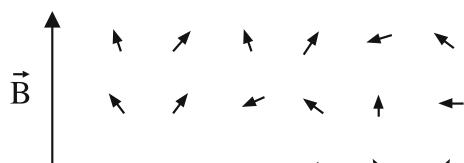
$$Z = \prod_{i=1}^N e^{g \mu_B B J \beta} \frac{1 - e^{-g \mu_B B (2J+1)\beta}}{1 - e^{-g \mu_B B \beta}} = \prod_{i=1}^N \frac{e^{g \mu_B B (J+\frac{1}{2})\beta} - e^{-g \mu_B B (J+\frac{1}{2})\beta}}{e^{g \mu_B B \beta \frac{1}{2}} - e^{-g \mu_B B \beta \frac{1}{2}}} \quad (10.23)$$

Für die freie Energie erhält man

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \frac{e^{g \mu_B B (J+\frac{1}{2})\beta} - e^{-g \mu_B B (J+\frac{1}{2})\beta}}{e^{g \mu_B B \beta \frac{1}{2}} - e^{-g \mu_B B \beta \frac{1}{2}}} \quad (10.24)$$

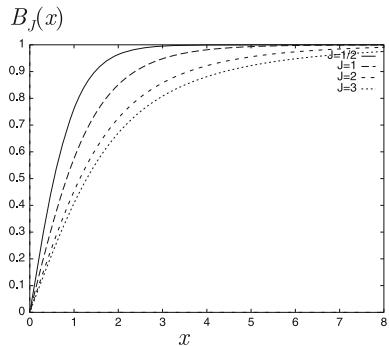
Die Gesamt-Magnetisierung ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial}{\partial B} F = N g \mu_B \left( (J + \frac{1}{2}) \coth(\beta g \mu_B B (J + \frac{1}{2})) - \frac{1}{2} \coth(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B) \right) \\ &= N g \mu_B J B_J (g J \mu_B B \beta) \end{aligned} \quad (10.25)$$



**Abb. 10.1** Freie „Spins“ (magnetische Momente) im Magnetfeld

**Abb. 10.2** Brillouin-Funktion für verschiedene  $J$



mit der sogenannten Brillouin-Funktion

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (10.26)$$

Diese ist nebenstehend für verschiedene  $J$  dargestellt; sie geht offenbar asymptotisch für große  $x$  gegen 1 und ist linear im Bereich kleiner  $x \ll 1$ . Die Magnetisierung geht daher für hohe Magnetfelder  $B$  oder sehr tiefe Temperaturen gegen den Wert der Sättigungsmagnetisierung

$$M \rightarrow Ng\mu_B J \quad (10.27)$$

Dann sind alle magnetischen Momente ausgerichtet und eine weitere Erhöhung der Magnetisierung ist nicht mehr möglich. Wegen

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$

gilt asymptotisch im umgekehrten Grenzfall für kleine  $x$ :

$$B_J(x) \approx \left(1 + \frac{1}{J}\right) \frac{x}{3} \quad (10.28)$$

Daraus folgt für die Magnetisierung im Grenzfall kleiner Magnetfelder  $B$  oder hoher Temperaturen  $T$ :

$$M \approx N \frac{J+1}{J} g\mu_B J \frac{g\mu_B JB\beta}{3} = N \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T} B \quad (10.29)$$

Daraus erhält man für die Suszeptibilität im Grenzfall kleiner  $B$ :

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} = N \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (10.30)$$

Für die paramagnetische Suszeptibilität ergibt sich also wieder ein Curie-Gesetz im Grenzfall kleiner Magnetfelder bzw. für hinreichend hohe Temperaturen  $T$ :

$$\chi = \frac{C}{T} \text{ mit der Curie-Konstanten: } C = N \frac{J(J+1)}{3k_B} (g\mu_B)^2 \quad (10.31)$$

Werden die magnetischen Momente speziell durch einen einfachen Spin  $J = S = \frac{1}{2}$  verursacht, folgt mit  $g = 2$  für die Curie-Konstante

$$C = N \frac{\mu_B^2}{k_B} \quad (10.32)$$

Die Brillouin-Funktion vereinfacht sich dann zum Tangens hyperbolicus:

$$B_{1/2}(x) = \tanh(x) \stackrel{(10.25)}{=} M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (10.33)$$

### 10.3 Pauli-Paramagnetismus von Leitungselektronen

In der eben besprochenen Behandlung des Curie-Paramagnetismus ging man aus von lokalisierten magnetischen Momenten, die von den Rumpf-Elektronen in den – nicht vollständig gefüllten – Atomen oder Ionen des Festkörpers gebildet werden. Die magnetischen Momente sind dann also unbeweglich, bleiben also mit dem Atom an einem festen Ort. Man kann aber auch den umgekehrten Grenzfall delokalisierte, durch den ganzen Kristall beweglicher magnetischer Momente studieren. Mit den gut beweglichen Leitungselektronen in Metallen ist ja auch jeweils ein Spin und damit ein magnetisches Moment verbunden, und diese Momente sind auch ohne das Magnetfeld vorhanden und werden vom Magnetfeld eventuell ausgerichtet. Von den Leitungselektronen ist daher auch ein Beitrag zum Paramagnetismus zu erwarten. Wir betrachten dazu ein Modell, das nur die Kopplung des Magnetfelds an den Elektronenspin berücksichtigt. In zweiter Quantisierung lautet der Hamilton-Operator für freie Elektronen im Magnetfeld daher:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \mu_B B \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} + \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \end{aligned} \quad (10.34)$$

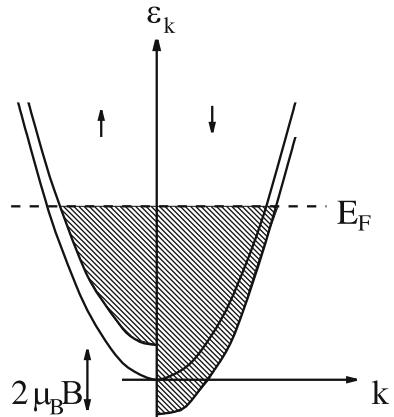
Hierbei wurde berücksichtigt, daß die z-Komponente des Spins aller Elektronen in 2. Quantisierung sich darstellen lässt als

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left( c_{\mathbf{R}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\uparrow} - c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\downarrow} \right) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (10.35)$$

Daher gilt für die z-Komponente des magnetischen Moments

$$\mu_z = g \frac{e}{2mc} S_z = -\mu_B \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (10.36)$$

**Abb. 10.3** Energiedispersion freier Elektronen mit Zeeman-Kopplung an ein Magnetfeld



und für den Anteil des Hamilton-Operators, der die Kopplung an das Magnetfeld (in z-Richtung) beschreibt

$$H' = -\mu \mathbf{B} = -\mu_z \cdot B = \mu_B B \sum_{\mathbf{k}} \left( c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (10.37)$$

Zu berechnen ist wieder die Magnetisierung, die sich als Folge des angelegten  $B$ -Feldes einstellt, und die z-Komponente der Magnetisierung ist durch den thermischen Erwartungswert des magnetischen Momentes gegeben. Also ergibt sich

$$M = \langle \mu_z \rangle = -\mu_B \sum_{\mathbf{k}} \left( \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle \right) \quad (10.38)$$

Gemäß (10.34) sind sowohl die Spin- $\uparrow$ - als auch die Spin- $\downarrow$ -Elektronen auch im Magnetfeld weiterhin freie Elektronen nur mit leicht verschobenen Einteilchen-Eigenenergien  $\epsilon \pm \mu_B B$ . Daher lassen sich die Teilchenzahlerwartungswerte weiterhin durch einfache Fermifunktionen ausdrücken und man erhält

$$M = -\mu_B \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) (f(\epsilon + \mu_B B) - f(\epsilon - \mu_B B)) \quad (10.39)$$

wobei  $\rho_0(\epsilon)$  die Zustandsdichte der freien Elektronen bezeichnet. Im Grenzfall kleiner  $B$  bleibt diese konstant über Energieintervalle  $\pm \mu_B B$ , dann folgt durch Entwickeln der Fermi-Funktion:

$$M = -2\mu_B^2 B \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \frac{df}{d\epsilon} = 2\mu_B^2 B \int d\epsilon \rho_0(\epsilon) \left( -\frac{df}{d\epsilon} \right) \quad (10.40)$$

Beschränkt man sich zusätzlich noch auf tiefe Temperaturen, dann geht die negative Ableitung der Fermifunktion bekanntlich in eine Delta-Funktion bei der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  über und es folgt:

$$M = 2\mu_B^2 B \rho_0(\epsilon_F) \quad (10.41)$$

Damit erhält man für die Pauli-Suszeptibilität<sup>5</sup> (für tiefe Temperaturen)

$$\chi_{\text{Pauli}} = 2\mu_B^2 \rho_0(\varepsilon_F) \quad (10.42)$$

Also hat man in Metallen für  $T \rightarrow 0$  einen konstanten, temperaturunabhängigen paramagnetischen (d. h. positiven) Beitrag zur Suszeptibilität zu erwarten. Dieser ist – analog zum linearen T-Koeffizienten ( $\gamma$ , vgl. Kapitel 4.8) der spezifischen Wärme – direkt proportional zur elektronischen Zustandsdichte an der Fermienergie und damit zur (effektiven) Masse der Leitungselektronen. Zusammen mit Messungen der spezifischen Wärme stellen Messungen der Suszeptibilität und ihrer Temperaturabhängigkeit daher ein konzeptionell relativ einfaches Mittel zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Metallen dar.

## 10.4 Landau-Diamagnetismus freier Elektronen

Leitungselektronen koppeln allerdings nicht nur, wie im vorigen Abschnitt angenommen, über ihren Spin an das Magnetfeld; da es sich ja um geladene Teilchen handelt, koppeln sie vielmehr auch über die Standard-Ersetzung  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$  an das Magnetfeld, also über die sogenannte diamagnetische Kopplung. Durch diese Kopplung ist auch ein diamagnetischer (negativer) Beitrag zur Suszeptibilität zu erwarten. Um diesen allein und getrennt von den paramagnetischen Beiträgen zu berechnen, berücksichtigen wir in diesem Abschnitt den Spin der Elektronen und seine Kopplung an das Magnetfeld nicht. Wir betrachten also das Modell spinloser Fermionen im Magnetfeld. Der Hamilton-Operator ist dann in 1. Quantisierung gegeben durch:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} = \sum_i \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p}_i^2 - 2\frac{e}{c}\mathbf{p}_i\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2(\mathbf{r}_i) \right) \quad (10.43)$$

Wir betrachten wieder ein Magnetfeld in z-Richtung und benutzen die Landau<sup>6</sup>-Eichung:

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0) \rightarrow \mathbf{B} = (0, 0, B), \text{ div } \mathbf{A} = 0 \rightarrow \mathbf{p}\mathbf{A} = \mathbf{Ap}$$

Daraus ergibt sich für den Hamilton-Operator

$$H = \sum_i \left( \frac{p_{ix}^2}{2m} + \frac{p_{iy}^2}{2m} + \frac{p_{iz}^2}{2m} - \frac{eB}{mc} p_{iy} x_i + \frac{e^2 B^2}{2mc^2} x_i^2 \right) \quad (10.44)$$

<sup>5</sup> benannt nach Wolfgang Pauli, siehe Fußnote S. 137

<sup>6</sup> benannt nach D. Landau, siehe Fußnote S. 220

Da keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt wird, genügt die Betrachtung eines einzelnen Elektrons:

$$H_i = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 \left( x - \frac{p_y}{m\omega_0} \right)^2 + \frac{p_z^2}{2m} \quad (10.45)$$

mit der Zyklotron-Frequenz

$$\omega_0 = \frac{eB}{mc} \quad (10.46)$$

Diese entspricht der klassischen Umlauffrequenz für Teilchen im Magnetfeld; klassisch durchlaufen geladene Teilchen ja in einem Magnetfeld  $(0, 0, B)$  wegen der Lorentzkraft eine Kreisbahn in der  $xy$ -Ebene bzw. Spiralbahnen, falls eine Geschwindigkeitskomponente in  $z$ -Richtung vorliegt.

Für die Einteilchen-Wellenfunktion kann man folgenden Ansatz machen:

$$\Psi(\mathbf{r}) = c\varphi(x)e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (10.47)$$

mit einer Normierungskonstanten  $c$ . Es ist nämlich plausibel, für die  $y$ - und  $z$ -Abhängigkeit ebene Wellen anzusetzen, weil der Hamilton-Operator eben nicht mehr explizit von  $y$  und  $z$  abhängt; von der  $x$ -Koordinate hängt er aber explizit ab, was vom Vektorpotential herröhrt. Geht man mit diesem Ansatz für die Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung ein, folgt:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \left( \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 \left( x - \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) c\varphi(x)e^{ik_y y} e^{ik_z z} = Ec\varphi(x)e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (10.48)$$

Kürzt man die auf beiden Seiten der Differential-(Eigenwert-)Gleichung als Faktoren stehenden ebenen Wellen, bleibt offenbar die Schrödinger-Gleichung für einen eindimensionalen verschobenen harmonischen Oszillatator für die  $x$ -Komponente übrig. Daher können wir die Ergebnisse der elementaren Quantenmechanik für die Eigenwerte und Eigenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators übernehmen und finden so:

$$\phi(x) = \phi_n \left( \frac{x - x_0}{\lambda} \right) \text{ mit } x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} = \frac{\hbar ck_y}{eB}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}} \quad (10.49)$$

Hierbei sind die  $\phi_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$  natürliche Zahl) die Oszillatoren-Eigenfunktionen, also die Hermite-Polynome und  $\lambda$  ist die magnetische Länge. Für die Energie-Eigenwerte erhält man:

$$E_{n,k_y,k_z} = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (10.50)$$

wobei die Landau-Quantenzahl  $n$  der Oszillatoren-Quantenzahl entspricht. Bei Wahl obiger Eichung sind die Energie-Eigenwerte und Eigen-Funktionen also durch drei Quantenzahlen zu charakterisieren, nämlich die Landau-Quantenzahl  $n$  und die Wellenzahl-Komponenten in  $y$ - und  $z$ -Richtung  $k_y, k_z$ . Die Eigenwerte hängen aber

offenbar gar nicht von  $k_y$  ab, sind also bzgl.  $k_y$  entartet. Von  $k_y$  hängt nur der Mittelpunkt  $x_0$  des effektiven harmonischen Oszillators für die x-Komponente ab, da aber die Energien eines Oszillators unabhängig von seinem Mittelpunkt (anschaulich dem Punkt, um den er schwingt,) sind, sind die Eigenenergien unabhängig von  $k_y$ . Den Entartungsgrad kann man bestimmen aus der Forderung, daß die Oszillator-Mittelpunkte  $x_0$  im System sein müssen, also

$$x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\omega_0} \leq L_x \quad (10.51)$$

Nimmt man periodische Randbedingungen in y-Richtung an, gilt

$$k_y = \frac{2\pi l_y}{L_y} \quad \text{mit} \quad l_y \in N$$

Also folgt:

$$\frac{2\pi\hbar l_y}{m\omega_0 L_y} \leq L_x \rightarrow l_y \leq \frac{m\omega_0 L_x L_y}{2\pi\hbar} \quad (10.52)$$

Der Entartungsgrad entspricht der Zahl der erlaubten  $k_y$ -Werte, d. h. der Zahl der  $l_y$ -Werte, also ist der Entartungsgrad eines Landau-Niveaus:

$$\frac{m\omega_0 L_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{|e|B}{c} \frac{L_x L_y}{2\pi\hbar} \quad (10.53)$$

Die Randbedingungen können hier in y- und z-Richtung wie üblich als periodisch angesehen werden, in x-Richtung gibt es aber Probleme. Da die Ergebnisse des eindimensionalen Oszillators übernommen werden, muß man streng genommen ein unendlich ausgedehntes System in x-Richtung annehmen. Zur Ermittlung des Entartungsgrades wurde aber wieder von einer endlichen Systemausdehnung  $L_x$  in x-Richtung ausgegangen. Da die Oszillator-Eigenfunktionen sehr schnell abfallen für genügend große Abstände vom Oszillatormittelpunkt, ist es zumindest plausibel, daß dies keine Rolle spielt, solange der Oszillatormittelpunkt nicht „zu dicht“ am Rand liegt. Ein harmonisches Oszillatormproblem mit (festen oder periodischen) Randbedingungen ist ungleich schwerer zu behandeln, und in der hier durchgeführten relativ elementaren Behandlung soll daher auf realistischere Randbedingungen etc. verzichtet werden.

Man kann nun wieder die gesamte Thermodynamik berechnen und aus der freien Energie die Magnetisierung und die Suszeptibilität durch Ableitung nach dem Magnetfeld bestimmen. Statt freier Elektronen mit Dispersion  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  liegen jetzt wechselwirkungsfreie Fermionen mit Einteilchenenergien  $E_{n,k_y,k_z}$  vor, also ein Satz von Einteilchenquantenzahlen  $\alpha \equiv (n, k_y, k_z)$  statt  $\mathbf{k}$ . Die Gesetze und Ergebnisse der statistischen Thermodynamik für das Fermigas können aber übernommen werden. Für die freie Energie bzw. das großkanonische Potential ergibt sich:

$$\begin{aligned} \phi &= -2k_B T \sum_{\alpha} \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} \right) \\ &= -2k_B T \frac{L_z}{2\pi\hbar} \int dk_z \frac{eB}{c} \frac{L_x L_y}{2\pi\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)} \right) \end{aligned} \quad (10.54)$$

$$= -\frac{k_B T V}{2\pi^2 \hbar^2} \frac{|e|B}{c} \sum_{n=0}^{\infty} \int dk_z \ln \left[ 1 + e^{-\beta \left( \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu \right)} \right]$$

bzw.

$$\phi = \frac{ek_B T V}{2\pi^2 \hbar^2} \frac{B}{c} \sum_{n=0}^{\infty} g \left( \mu - \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (10.55)$$

mit

$$g(\mu - x) = \int dk_z \ln \left( 1 + e^{\beta \left( \mu - x - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right)} \right)$$

Zur Auswertung der diskreten Summe über die Landau-Quantenzahl  $n$  benutzen wir die Euler-Maclaurinsche Summenformel

$$\sum_{n=0}^{\infty} F \left( n + \frac{1}{2} \right) = \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0) \quad (10.56)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} g \left( \mu - \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) &= \int_0^{\infty} g(\mu - \hbar \omega_0 x) dx + \frac{1}{24} \frac{d}{dx} g(x) \Big|_{x=0} \\ &= \frac{1}{\hbar \omega_0} \int_{-\infty}^{\mu} dy g(y) - \frac{\hbar \omega_0}{24} \frac{d}{dy} g(y) \Big|_{y=\mu} \end{aligned} \quad (10.57)$$

mit  $y = \mu - \hbar \omega_0 x$ . Für das großkanonische Potential erhält man

$$\phi = \frac{k_B T m}{2\pi^2 \hbar^3} V \left[ \int_{-\infty}^{\mu} dy g(y) - \frac{(\hbar \omega_0)^2}{24} \frac{d}{dy} g(y) \Big|_{\mu} \right] \quad (10.58)$$

In diesem Ausdruck ist der 1. Term  $B$ -unabhängig, also letztlich der gleiche wie ohne Magnetfeld; also gilt:

$$\phi = \phi_0(T, \mu) - \frac{\hbar^2 e^2 B^2}{24m^2 c^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \phi_0(T, \mu) \quad (10.59)$$

mit

$$\phi_0(T, \mu) = \frac{k_B T m}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_{-\infty}^{\mu} dy g(y) = \frac{k_B T m}{2\pi^2 \hbar^3} V \int_{-\infty}^{\mu} dy \int dk_z \ln \left( 1 + e^{\beta \left( y - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right)} \right)$$

Für die Magnetisierung folgt:

$$M = -\frac{\partial \phi}{\partial B} = \frac{e^2 \hbar^2}{12m^2 c^2} B \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \mu^2} \quad (10.60)$$

und für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{e^2 \hbar^2}{12m^2 c^2} \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \mu^2} \quad (10.61)$$

Also erhalten wir für die Landau-Suszeptibilität

$$\boxed{\chi_{Landau} = \frac{1}{3} \mu_b^2 \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \mu^2}} \quad (10.62)$$

Hierbei ist  $\phi_0$  das großkanonische Potential ohne Magnetfeld, das auch direkt für freie Elektronen berechnet werden kann:

$$\begin{aligned} \phi_0 &= -2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right) \\ \rightarrow \frac{\partial \phi_0}{\partial \mu} &= -2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}} = -2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1} = -2 \sum_{\mathbf{k}} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ \rightarrow \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \mu^2} &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{df}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} -2\rho_0(\epsilon_F) \end{aligned}$$

Die Landau-Suszeptibilität ist also negativ, also diamagnetisch. Offenbar gilt:

$$\boxed{\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli}} \quad (10.63)$$

Freie Leitungselektronen tragen also mit einem paramagnetischen (Pauli-)Beitrag, letztlich verursacht durch das magnetische Moment des Spins und die Ankopplung des Magnetfelds daran, und mit einem diamagnetischen (Landau-)Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität bei. Der paramagnetische Anteil überwiegt aber, so daß das freie Elektronengas paramagnetisch ist:

$$\boxed{\chi_{gesamt} = \frac{2}{3} \chi_{Pauli}} \quad (10.64)$$

## 10.5 Der De-Haas-van-Alphen-Effekt

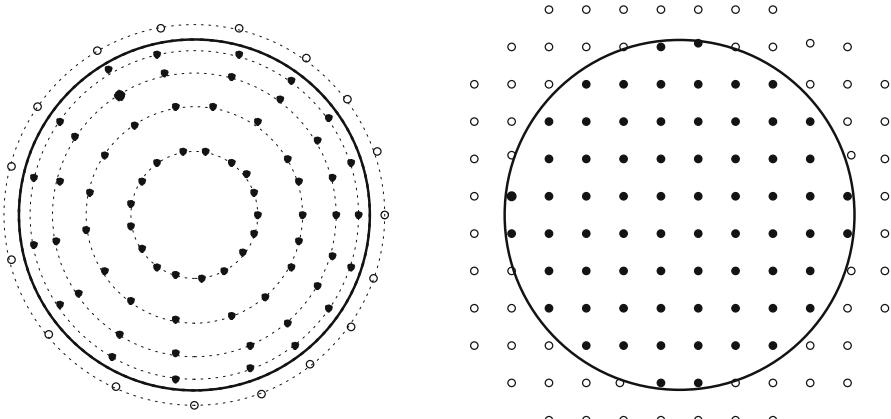
Als De-Haas-van-Alphen-Effekt<sup>7</sup> bezeichnet man die periodische Variation der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der inversen Magnetfeldstärke. Dies wird in

---

<sup>7</sup> J.W. de Haas, niederl. Mathematiker und Physiker, \*1878 in Lisse (Holland), †1960 in Bilthoven, Prof. in Delft, Groningen und Leiden, Arbeiten über Molekularströme, Leitfähigkeiten von Metallen in Magnetfeldern; beobachtete 1930 mit P.M. van Alphen Oszillationen in der Magnetisierung von reinen Metallen bei sehr tiefen Temperaturen (Kühlung mit flüssigem He) bei Variation des Magnetfeldes

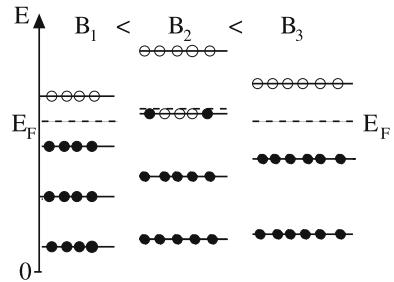
vielen Metallen bei hinreichend tiefen Temperaturen beobachtet. Damit kann man die Fermifläche ausmessen und Größen wie die effektive Masse der Leitungselektronen bestimmen. Insbesondere kann man aus den vielfach mehreren beobachteten Oszillationsfrequenzen auf extreme Bahnen des Fermi-Körpers schließen. Der De-Haas-van-Alphen-Effekt beruht auf der im vorigen Abschnitt besprochenen Landau-Quantisierung der Elektronen im Magnetfeld. Er soll hier nur an dem oben eingeführten Modell freier Elektronen im Magnetfeld mit diamagnetischer Kopplung diskutiert und plausibel gemacht werden, obwohl er seine Anwendung ja in Systemen mit realistischer Gitterstruktur und daher realistischeren Fermi-Flächen findet.

Wir beginnen mit einer qualitativen Diskussion und betrachten nur die x-y-Ebene senkrecht zum Magnetfeld, genauer die  $k_x$ - $k_y$ -Ebene im  $\mathbf{k}$ -Raum. Ohne Magnetfeld sind  $k_x$  und  $k_y$  gute Quantenzahlen, d. h. die Zustände sind durch die Gitterpunkte in der  $k_x$ - $k_y$ -Ebene charakterisiert. Die Flächen konstanter Energie sind Kugeln im  $\mathbf{k}$ -Raum und ihre Projektionen in die  $k_x$ - $k_y$ -Ebene Kreise. Im Magnetfeld sind die Zustände durch die Landau-Quantenzahl  $n$  charakterisiert und entartet, d. h. es haben jeweils  $\frac{|e|BL_xL_y}{2\pi\hbar c}$  Zustände die gleiche Energie  $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ , und diese Zustände liegen auf einem Kreis in der  $k_x$ - $k_y$ -Ebene. Der Entartungsgrad entspricht der Zahl der erlaubten Punkte auf einem Kreis und nimmt zusammen mit dem Kreisradius proportional zum Magnetfeld zu mit wachsendem  $B$ . In drei Dimensionen liegen die erlaubten Zustände folglich auf Zylindermänteln im  $\mathbf{k}$ -Raum. Vergrößert man das Magnetfeld, dann nimmt der Radius dieser „Landau-Zylinder“ zu und bei einem bestimmten Magnetfeld „durchstößt“ der Zylinder die Fermi-Fläche; dann müssen wegen der zunehmenden Entartung alle Elektronen auf den darunter liegenden Landau-Zylindern „unterzubringen“ sein. Aus diesem anschaulichen Bild wird schon verständlich, daß die Gesamtenergie sich immer dann deutlich ändert, wenn ein quantisiertes Landau-Niveau genau die Fermienergie kreuzt mit zuneh-



**Abb. 10.4**  $k$ -Raum-Zustände und Fermi-Fläche freier Elektronen ohne Magnetfeld (rechts) und mit Magnetfeld und Landauquantisierung auf „Kreise“ konstanter Energie

**Abb. 10.5** Variation der Energie-Niveaus und der Fermi-Energie mit Änderung des Magnetfeldes



mendem Magnetfeld. Um dies ohne allzu komplizierte Rechnung etwas genauer zu verstehen, betrachten wir zunächst nur das zweidimensionale System, also ein zweidimensionales freies Elektronensystem in der x-y-Ebene in einem Magnetfeld in z-Richtung. Dann sind die Landau-Zustände exakt quantisiert, d. h. es gibt keinen kontinuierlichen Anteil von den dicht liegenden  $k_z$ -Beiträgen. Die Energie-Eigenwerte sind also

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (10.65)$$

und der Entartungsgrad jedes Niveaus ist

$$\frac{m\omega_0 L_x L_y}{2\pi\hbar} = \frac{|e|BL_x L_y}{2\pi\hbar c} = pB \quad (10.66)$$

mit

$$p = \frac{|e|L_x L_y}{2\pi\hbar c}$$

Wenn  $N$  die Gesamtzahl der Elektronen ist, werden  $n_0$  Landau-Niveaus ganz gefüllt und die restlichen  $N - pBn_0$  Elektronen besetzen das  $(n_0 + 1)$ -te Niveau. Für die Gesamtenergie gilt dann:

$$E_{\text{ges}} = \sum_{n=0}^{n_0-1} pB\hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_0 \left( n_0 + \frac{1}{2} \right) (N - pBn_0) \quad (10.67)$$

Mit wachsendem  $B$  nimmt die Besetzung des  $(n_0 + 1)$ -ten Niveaus linear ab; wenn gilt

$$B = \frac{N}{pn_0} \text{ bzw. } \frac{1}{B} = \frac{pn_0}{N} \quad (10.68)$$

wird das  $(n_0 + 1)$ -te Niveau gerade nicht mehr gefüllt und die Fermienergie springt ins  $n_0$ -te Landau-Niveau. Es ist daher für die Gesamtenergie und die daraus ableitbare Magnetisierung ein in  $1/B$  periodisches Verhalten zu erwarten.

In drei Dimensionen ist die Zustandsdichte (pro Volumen) spinloser freier Elektronen im Magnetfeld explizit gegeben durch

$$\rho(E) = \frac{m^{3/2}}{2^{5/2}\pi^2\hbar^2} \sum_n \frac{\omega_0}{\sqrt{E - \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})}} \theta \left( E - \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (10.69)$$

Sie ist in Abb. 10.6 zusammen mit der einfachen wurzelförmigen Zustandsdichte freier Elektronen ohne Magnetfeld dargestellt. Im Magnetfeld besteht die Zustandsdichte also aus einer Überlagerung von gegeneinander um  $\hbar\omega_0$  verschobenen eindimensionalen Zustandsdichten mit den für eine Dimension charakteristischen  $1/\sqrt{E}$ -Van-Hove-Singularitäten. Wenn das Magnetfeld und damit  $\omega_0$  variieren, werden auch die von den eindimensionalen Van-Hove-Singularitäten herrührenden Spitzen gegeneinander verschoben. Und immer wenn eine solche „Spitze“ durch die – für hinreichend kleine Magnetfelder annähernd konstant bleibende – Fermi-Energie  $E_F$  geschoben wird, ändert sich die Grundzustandsenergie drastisch. Also bei Magnetfeldern  $B$ , bei denen genau

$$E_F = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar|e|B}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

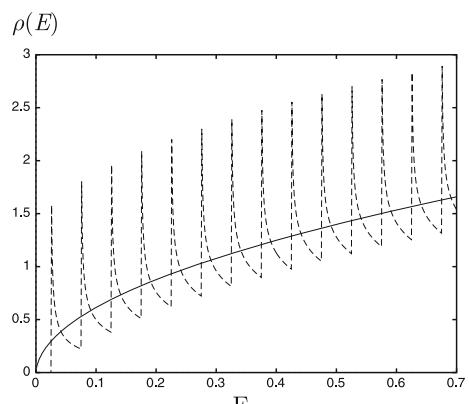
erfüllt ist, ergibt sich eine drastische Änderung in der Gesamtenergie bzw. Magnetisierung, oder als Funktion von  $1/B$  ergeben sich Oszillationen in Abständen

$$\Delta \left( \frac{1}{B} \right) = \frac{|e|\hbar}{mcE_F} \quad (10.70)$$

Die Gesamtenergie bzw. die Grundzustandsenergie ist daher als Funktion von  $1/B$  oszillierend, und entsprechend ist die aus der Energie durch Ableitung nach dem Magnetfeld zu bestimmende Magnetisierung und die daraus ableitbare magnetische Suszeptibilität eine periodische Funktion in  $1/B$ . Aus der Periode kann man offenbar sofort auf die Elektronenmasse schließen, und bei realen Gitter-Elektronen entspricht dies der effektiven Masse.

Für die (bis zur Fermi-Energie  $E_F$ ) integrierte Zustandsdichte erhält man aus (10.69)

$$\begin{aligned} N &= N(E_F) \\ &= \frac{V\omega_0 m^{3/2}}{2^{5/2}\pi^2\hbar^2} \sum_n 2\sqrt{E_F - \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)} \theta \left( E_F - \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (10.71)$$



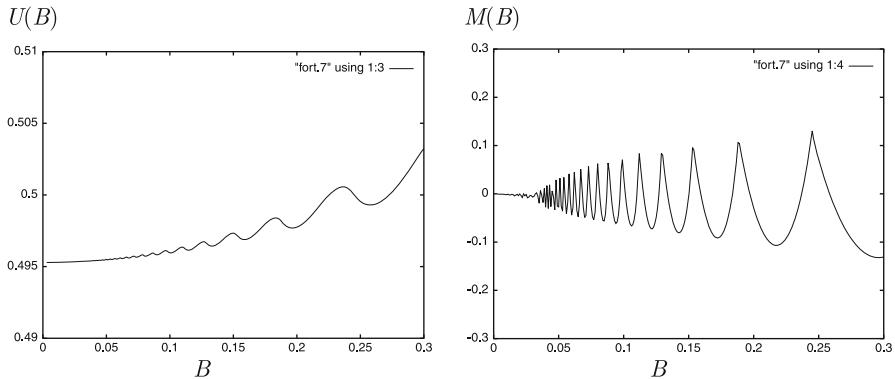
**Abb. 10.6** Zustandsdichte freier Elektronen in 3 Dimensionen im Magnetfeld mit Landau-Quantisierung

Aus dieser Gleichung kann man bei vorgegebener Gesamt-Elektronenzahl  $N$  die Fermi-Energie  $E_F$  bestimmen, was analytisch nicht ganz so simpel ist, numerisch aber sehr einfach ist. Für die Grundzustandsenergie erhält man dann bei bekanntem  $E_F$

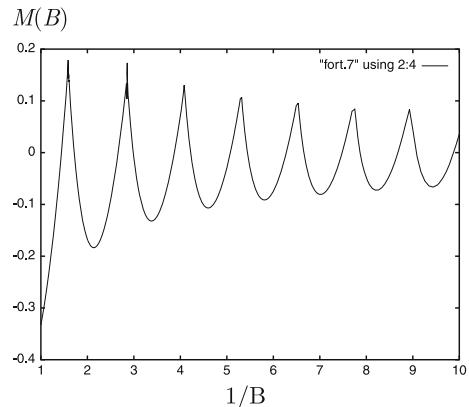
$$U = \int dE E \rho(E) = \frac{V \omega_0 m^{3/2}}{2^{5/2} \pi^2 \hbar^2} \sum_n \left( \frac{2}{3} E_F + \frac{4}{3} \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right) \sqrt{E_F - \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)} \quad (10.72)$$

Wenn man hier das aus Gleichung (10.71) für festes  $N$  bestimmte  $E_F$  einsetzt, erhält die Grundzustandsenergie  $U(N, B)$  als Funktion der Gesamt-Elektronenzahl  $N$  und des Magnetfeldes. Die Ableitung nach dem Magnetfeld ergibt die Magnetisierung

$$M(B) = -\frac{\partial U}{\partial B}$$



**Abb. 10.7** Innere Energie und Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes  $B$



**Abb. 10.8** Magnetisierung freier Elektronen als Funktion von  $1/B$  bei Landau-Quantisierung

Für vorgegebenes  $N$  ist die mittels (10.71) gemäß (10.72) berechnete Grundzustandenergie  $U(B)$  und die daraus durch numerisches Differenzieren ermittelte Magnetisierung  $M(B)$  als Funktion des Magnetfeldes  $B$  in den beiden Teil-Abbildungen 10.7 dargestellt. Man erkennt deutlich das oszillierende Verhalten mit wachsendem  $B$  steigenden Perioden. Die Magnetisierung verschwindet für  $B \rightarrow 0$ .

Als Funktion von  $1/B$  ist die Magnetisierung noch einmal in Abbildung 10.8 dargestellt; offenbar ist  $M$  periodisch in  $1/B$ . Der De-Haas-van-Alphen-Effekt findet vielfältige Anwendung bei der experimentellen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Metallen, insbesondere in der Bestimmung von effektiven Massen und von Extremalquerschnitten der Fermi-Fläche.

## 10.6 Der Quanten-Hall-Effekt

Nach der Diskussion im vorigen Abschnitt sollte sich die Landau-Quantisierung besonders stark bemerkbar machen in zweidimensionalen Systemen, da dann nur die diskreten, hochgradig entarteten Landau-Niveaus existieren. Die Zustandsdichte eines zweidimensionalen (spinlosen) wechselwirkungsfreien Elektronengases im starken Magnetfeld ist gegeben durch

$$\rho_{2d}(E) = \frac{m\omega_0 L_x L_y}{2\pi\hbar} \sum_n \delta\left(E - \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) \quad (10.73)$$

Sie besteht also aus lauter Delta-Zacken bei den diskreten Landau-Energien  $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$  multipliziert mit dem Entartungsgrad; um Anregungen zwischen den Landau-Niveaus zu machen, ist die Energie  $\hbar\omega_0 = \frac{|e|\hbar B}{mc}$  aufzubringen.

Nun lassen sich Systeme mit reduzierter Dimensionalität heutzutage realisieren mit für die moderne Halbleitertechnologie entwickelten Methoden, wie es in Kapitel 9.4 schon beschrieben wurde. Speziell ein zweidimensionales Elektronengas kann man unter anderem verwirklichen an einer Halbleiter-Heterostruktur aus (leicht p-dotiertem) GaAs und n-dotiertem  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . Je nach den Materialparametern (Band-Versatz, Band-Lücke etc.) kann die Bandverbiegung so stark sein, daß direkt an der Trennfläche die Leitungsband-Unterkante im GaAs-Bereich unterhalb der Fermi-Energie liegt; dann entsteht dort eine Art Dreieckspotential für die Elektronen, in dem gebundene Zustände existieren, während in den dazu senkrechten Richtungen Translationsinvarianz besteht. Die elektronischen Zustände sind also in der Richtung senkrecht zur Trennfläche lokalisiert und es liegt in dieser Schicht ein zweidimensionales Elektronensystem vor. In einem hinreichend starken Magnetfeld in Wachstumsrichtung sollte sich in diesem 2-dimensionalen Elektronensystem die Landau-Quantisierung zeigen.

An solchen Systemen kann der 1980 durch von Klitzing<sup>8</sup> entdeckte Quanten-Hall-Effekt beobachtet werden (bei hinreichend tiefen Temperaturen und hinrei-

---

<sup>8</sup> K. von Klitzing, \*1943 in Schröda (jetzt zu Polen gehörig), studierte Physik in Braunschweig und promovierte 1972 in Würzburg, entdeckte 1980 am Hochfeld-Magnetlabor in Grenoble den

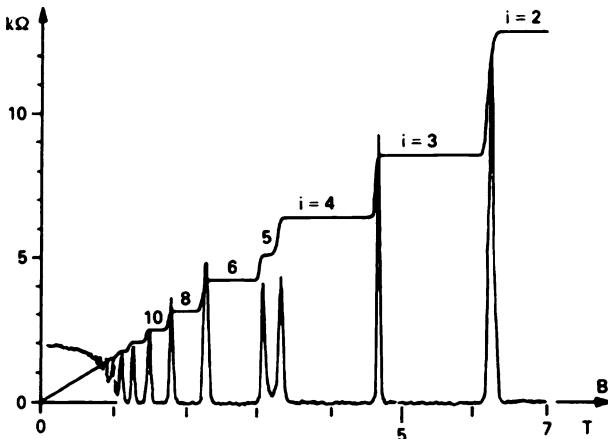


Abb. 10.9 Experimentelles Ergebnis zum Quanten-Hall-Effekt

chend hohen Magnetfeldern). Die Hall-Spannung  $U_H$ , die im Magnetfeld senkrecht zur Fließrichtung eines elektrischen Stromes  $I$  und zum Magnetfeld  $B$  entsteht, bzw. der Hall-Widerstand  $U_H/I$  sind nicht mehr direkt proportional zum Magnetfeld  $B$ , wie es gemäß Gleichungen (7.14) nach den elementaren klassischen Vorstellungen eigentlich sein sollte, sondern der Hall-Widerstand  $\rho_{xy}$  zeigt charakteristische Plateaus und Stufen bei quantisierten Werten  $h/ie^2$  mit ganzzahligem  $i$ , wie es in Abbildung 10.9 zu sehen ist.<sup>9</sup>  $\rho_{xy}$  wächst also nicht mehr linear an mit  $B$  sondern bleibt über ein relativ großes Intervall trotz wachsendem  $B$  konstant bei  $h/ie^2$  und springt dann bei einer bestimmten Stärke von  $B$  auf den nächst höheren quantisierten Wert  $h/(i-1)e^2$ . Während der Hall-Widerstand seine quantisierten Werte annimmt verschwindet der longitudinale Widerstand  $\rho_{xx}$  (und auch das Diagonalelement des Leitfähigkeits-Tensors  $\sigma_{xx}$ ), es herrscht also kein Spannungsabfall in  $x$ -Richtung, d. h. der Richtung des aufgeprägten Stroms  $I$ . Man kann die Matrixelemente der Stromoperator-Komponenten bezüglich der Basis der Landau-Zustände relativ leicht bestimmen und findet explizit

$$\begin{aligned} \langle nk_y | j_x | lk'_y \rangle &= \frac{e}{mi} \sqrt{\frac{m\hbar\omega_0}{2}} \left( \sqrt{n+1} \delta_{n,l-1} - \sqrt{n} \delta_{n,l+1} \right) \delta_{k_y k'_y} \\ \langle nk_y | j_y | lk'_y \rangle &= -e\omega_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \left( \sqrt{n+1} \delta_{n,l-1} + \sqrt{n} \delta_{n,l+1} \right) \delta_{k_y k'_y} \quad (10.74) \end{aligned}$$

Berechnet man damit das Nicht-Diagonalelement des Leitfähigkeitstensors nach der Kubo-Formel (7.183) für den Fall, daß die Fermi-Energie in der Energie-Lücke zwi-

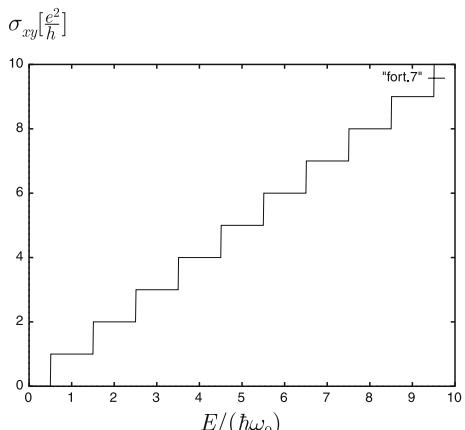
Quanten-Hall-Effekt, dafür Physik-Nobelpreis 1985, jetzt Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart

<sup>9</sup> Abbildung entnommen aus der Web-Seite des Nobelkommitees [www.nobel.se/announcement-98/physics98.html](http://www.nobel.se/announcement-98/physics98.html)

schen  $n$ -tem und  $(n+1)$ -tem Landau-Niveau liegt, so findet man

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{2\pi\hbar}(n+1) = \frac{e^2}{h}(n+1) \quad (10.75)$$

Als Funktion der Fermi-Energie dargestellt hat die Hall-Leitfähigkeit eines zweidimensionalen Elektronensystems im Magnetfeld also den nebenstehend dargestellten Stufenverlauf, der schon an den gemessenen Quanten-Halleffekt erinnert. Die quantisierten Werte für die Hall-Leitfähigkeit entsprechen also gerade den Werten, die sich ergeben, wenn die Fermi-Energie in die Lücke zwischen zwei diskreten Landau-Niveaus fällt. Damit ist der Quanten-Hall-Effekt aber noch nicht verstanden. Die Plateaus im Hall-Widerstand werden ja als Funktion des Magnetfeldes gemessen, und nur für bestimmte einzelne  $B$  fällt die Fermienergie genau in die Lücke zwischen zwei Landau-Niveaus. Erhöht man  $B$  etwas über diesen Wert hinaus, wird das darunter liegende Landau-Level nicht mehr ganz gefüllt und die Fermi-Energie liegt somit innerhalb dieses Landau-Niveaus und nicht mehr in der Energie-Lücke. Es muß also einen Mechanismus geben, daß die Fermienergie entweder in der Lücke zwischen zwei Landau-Levels bleibt oder in einen Bereich von besetzten Zuständen fällt, die den stromtragenden Zustand nicht verändern bei Variation von  $B$ . Nun sind die zweidimensionalen Systeme niemals perfekt, sondern es gibt Störstellen und entsprechende Störstellenstreuung. Selbst wenn man Verunreinigungen weitgehend vermeiden könnte, gibt es gerade durch die Realisierung des zweidimensionalen Elektronensystems bedingt immer und unvermeidbar das Stör-Potential der Donatoren bzw. Akzeptoren. Durch diese Störstellenstreuung bzw. allgemeiner durch dieses Unordnungspotential wird die Entartung der Landau-Niveaus aufgehoben und die Landau-Niveaus werden zu Landau-Bändern verbreitert. Wenn die Unordnung aber nicht zu stark ist, bleiben noch Energielücken zwischen den Landau-Bändern zu verschiedener Landau-Quantenzahl  $n$  bestehen. Gemäß den im Kapitel 9.3.2 über Anderson-Lokalisierung qualitativ erklärten Vorstellungen gibt es nun in jedem Landau-Band delokalisierte Zustände in der Mitte des Bandes, also



**Abb. 10.10**  $\sigma_{xy}$  als Funktion der Lage der Fermi-Energie im 2-d Elektronensystem ohne Unordnung

in etwa bei den ursprünglichen Landau-Eigenwerten  $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ , und lokalisierte Zustände in den Rändern der Landau-Bänder. Die lokalisierten Zustände tragen nicht zum Strom-Transport bei, d. h. wenn die Fermi-Energie in den Bereich der lokalisierten Zustände fällt, verschwindet die diagonale Leitfähigkeit,  $\sigma_{xx} = 0$ , und die nichtdiagonale Hall-Leitfähigkeit behält ihren für die Energie-Lücken zwischen zwei Landau-Niveaus charakteristischen Wert. Diese qualitative Vorstellung zur Erklärung des Quanten-Hall-Effekts (QHE) ist allgemein akzeptiert und vermutlich auch korrekt. Eine quantitative Bestätigung und damit ein wirklich befriedigendes Verständnis dieses Effektes steht jedoch noch aus. Insbesondere ist das Lokalisierungsproblem im Magnetfeld noch unvollständig verstanden. Es ist zwar relativ sicher, daß in zweidimensionalen ungeordneten Systemen alle Zustände – zumindest im mathematischen Sinn – lokalisiert sind. Es ist aber nicht klar, ob die Unordnung und die dadurch hervorgerufene Lokalisierung in den Realisierungen von zweidimensionalen Elektronensystemen so stark ist, daß trotz der endlichen (meist relativ kleinen) Systemgröße kein Stromtransport mehr möglich sein sollte. Akzeptiert man, daß alle Zustände in dem zweidimensionalen Elektronensystem ohne Magnetfeld lokalisiert sind, bleibt andererseits zu erklären, wieso im Magnetfeld wieder delokalisierte, den Strom tragende Zustände existieren, was ja offenbar zumindest in der Mitte jeden Landau-Bandes der Fall ist.

Die Ränder und Randzustände scheinen ebenfalls wichtig zu sein, um den QHE zu beschreiben. Die exakte Landau-Quantisierung gibt es ja nur bei periodischen Randbedingungen in einer Richtung und einem unendlich ausgedehnten System in der anderen Richtung. Berücksichtigt man realistischere Ränder und Randbedingungen, dann gibt es auf den Randbereich lokalisierte Zustände, also eine Art Oberflächenzustände für das zweidimensionale System im Magnetfeld, deren Eigenenergien im Bereich der Energielücken des Landauspektrums liegen. Es gibt experimentelle und theoretische Hinweise darauf, daß diese Randzustände den quantisierten Hall-Strom tragen.

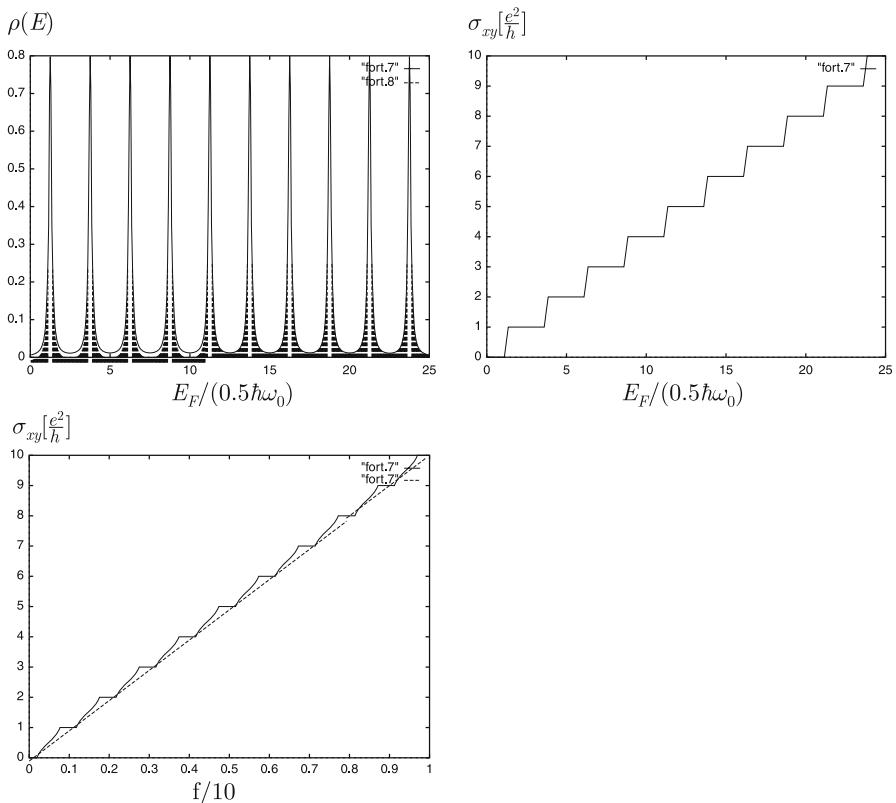
Neben dem oben beschriebenen ganzzahligen Quanten-Hall-Effekt gibt es auch noch den fraktionierten Quanten-Hall-Effekt<sup>10</sup>; bei noch reineren Proben, noch tieferen Temperaturen und noch höheren Magnetfeldern werden auch Stufen und Plateaus im Hall-Widerstand bei

$$\rho_{xy} = \frac{h}{fe^2}$$

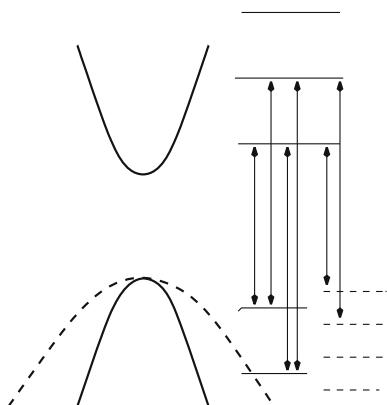
mit einem Bruch  $f = \frac{p}{q}$  ( $p, q$  ganz und  $q$  ungerade) gefunden, die also mit einem gebrochenzahligen Vielfachen der Naturkonstanten (Feinstrukturkonstanten)  $\frac{e^2}{h}$  zusammenhängen. Insbesondere gibt es ein Plateau, wenn das untere Landau-Level nur zu einem Drittel gefüllt ist, was mit dem Bild der wechselwirkungsfreien Elektronen in zwei Dimensionen im starken Magnetfeld nicht mehr zu verstehen ist. Zur Erklärung muß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden; es gibt einen relativ einfachen Ansatz für die Vielteilchen-Wellenfunktion eines wechselwirkenden, zweidimensionalen Elektronensystems im Magnetfeld. Diese

---

<sup>10</sup> Für dessen Entdeckung wurde der Physik-Nobelpreis 1998 verliehen an R. Laughlin, H. Störmer, und D. Tsui



**Abb. 10.11** Zustandsdichte (oben links) und Hall-Leitfähigkeit  $\sigma_{xy}$  (oben rechts) als Funktion der Lage der Fermi-Energie  $E_F$  und  $\sigma_{xy}$  (unten) als Funktion der Landau-Band-Füllung  $f$  bei Verbreiterung der Landau-Niveaus durch Unordnung und lokalisierten Zuständen in den Band-„Schwänzen“ (schraffiert) und nur wenigen delokalisierten Zuständen (weiß) in der Mitte jeden Landau-Bandes



**Abb. 10.12** Schematische Bandstruktur und mögliche Anregungen von Halbleitern mit Landau-Niveaus in Valenz- und Leitungsband

Laughlin-Wellenfunktion ist verblüffend einfach und hängt gar nicht von der Wechselwirkungsstärke ab sondern nur von einer – wegen der totalen Antisymmetrie ungeraden – ganzen Zahl  $m$ ; es stellt sich dann heraus, daß damit für eine Füllung des unteren Landau Niveaus von  $f = \frac{1}{m}$  die Energie minimal wird, was die Strukturen bei Füllungen  $f = \frac{1}{3}, \frac{1}{5}, \frac{1}{7}, \dots$  verstehen läßt, aber – wie beim ganzzahligen QHE – noch lange nicht die Plateau-Bildung, die scheinbare Lokalisierung der Zustände, etc. Man kann zeigen, daß die Anregungen in einem solchen System durch Quasiteilchen mit gebrochenzahliger Ladung  $\frac{e}{m}$  beschrieben werden können, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann.

## 10.7 Überblick über weitere im starken Magnetfeld beobachtbare Effekte

Es gibt noch eine Reihe anderer interessanter Effekte, die im genügend starken Magnetfeld zu beobachten sind unter geeigneten Bedingungen (meist hinreichend tiefe Temperatur und reine Systeme mit großer freier Weglänge der Elektronen) und die letztlich auf die Landau-Quantisierung zurückzuführen sind. Diese können hier nicht mehr ausführlich besprochen werden, sollen aber wenigstens erwähnt werden.

Oszillationen als Funktion des Magnetfeldes  $B$  werden nicht nur in der Quantisierung beobachtet sondern auch in Transportgrößen wie der Leitfähigkeit und dem Hall-Widerstand. Dies bezeichnet man auch als Shubnikov-de-Haas-Effekt. Die Ursache für diese Oszillationen ist im Wesentlichen die gleiche wie die für den De-Haas-van-Alphen-Effekt, nämlich das „Durchschieben“ der Fermi-Energie durch die Strukturen und insbesondere die eindimensionalen Van-Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte bei Vorhandensein der Landau-Quantisierung. Letztlich suchte man bei der Entdeckung des Quanten-Hall-Effektes wohl auch nach Shubnikov-de-Haas-Oszillationen, die in zweidimensionalen Systemen wegen der scharfen, delta-förmigen Zustandsdichte-Peaks besonders ausgeprägt sein sollten; das Überraschende war, daß man die Plateaus in  $\rho_{xy}$  fand und den gleichzeitig verschwindenden longitudinalen Widerstand  $\rho_{xx}$  (was wegen (7.18), (7.19) auch verschwindende Leitfähigkeit  $\sigma_{xx}$  bedeutet).

Die Aufspaltung des Spektrums in diskrete Landau-Niveaus im Magnetfeld und die damit verbundene charakteristische Struktur in der Zustandsdichte in Form von eindimensionalen Van-Hove-Singularitäten im Abstand  $\hbar\omega_0$  existiert natürlich auch in Halbleitern und zwar sowohl im Leitungsband als auch im Valenzband. Dabei können allerdings die Zyklotronfrequenzen  $\omega_h$  für die positiven Löcher im Valenzband und  $\omega_e$  für die Elektronen im Leitungsband verschieden sein wegen der verschiedenen effektiven Massen. Bemerkbar macht sich diese Landau-Quantisierung insbesondere in der magnetooptischen Absorption. Resonanzen in der Absorption sind zu erwarten, wenn die Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle der Energiedifferenz zwischen Landau-Niveaus im Leitungs- und Valenzband entspricht, d. h. bei

$$\hbar\omega = \Delta + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar(\omega_h + \omega_e) \quad (10.76)$$

Auf ähnliche Weise lässt sich auch die Zyklotronresonanz in Metallen verstehen; bei Einstrahlung elektromagnetischer Wellen auf Metalle findet man Resonanzen in der Absorption bei bestimmten charakteristischen Frequenzen; diese treten dann auf, wenn die eingeschaltete Frequenz gerade einem Übergang zwischen 2 Landau-Niveaus entspricht und damit (einem Vielfachen von) der Zyklotronfrequenz. Klassisch anschaulich dringt die elektromagnetische Welle in die Skinschicht ein und beschleunigt dort Elektronen, die im Magnetfeld auf eine Kreisbahn und so aus der Skinschicht heraus gelangen. Wenn sie nach einem Umlauf wieder in der Skinschicht sind und dann das elektromagnetische Feld wieder im Gleichtakt wie vorher auf das Elektron einwirkt, herrscht Resonanz und optimale Absorption. Resonanz in der Transmission einer elektromagnetischen Welle tritt bei einer dünnen Metallplatte auch dann auf, wenn der Radius der Kreisbahn gerade so groß ist, daß das Elektron wieder tangential in der Skinschicht auf der gegenüberliegenden Seite ankommt; dies ist der Radiofrequenz-Größeneffekt oder Gantmakher-Effekt.

# Kapitel 11

## Supraleitung

### 11.1 Zusammenstellung der wichtigsten experimentellen Befunde

Viele Metalle verlieren bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  abrupt ihren elektrischen Widerstand. Dies wurde erstmals 1911 von Heike Kamerlingh Onnes<sup>1</sup> an Quecksilber (Hg) beobachtet, das bei  $T_c = 4.15$  K supraleitend wird; die Original-Meßdaten sind in Abbildung 11.1) wiedergegeben.<sup>2</sup>

Während bei einem normalen, guten Metall (wie Cu, Ag, Na) der Widerstand bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ( $T = 0$  K) ja bekanntlich gegen den – durch die unvermeidlichen Störstellen verursachten – endlichen Restwiderstand geht, wird der Widerstand bei einem Supraleiter exakt 0 unterhalb von  $T_c$ . Für normale Metalle erwartet man bekanntlich das Widerstandsverhalten

$$R(T) = R_0 + aT^2 + bT^5 \quad (11.1)$$

wobei  $R_0 \sim c$  der der Störstellenkonzentration  $c$  proportionale Restwiderstand ist (vgl. Abschnitt 7.4.1), der  $T^5$ -Beitrag (d. h. der Koeffizient  $b$ ) durch die Elektron-Phonon-Streuung verursacht wird (vgl. Abschnitt 7.4.2) und analog der Koeffizient  $a$  bzw. der  $T^2$ -Beitrag auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann (in Kapitel 7 nicht näher besprochen). Dagegen folgt in einem Supraleiter der Widerstand dem in der Abbildung 11.1 dargestellten Verlauf mit

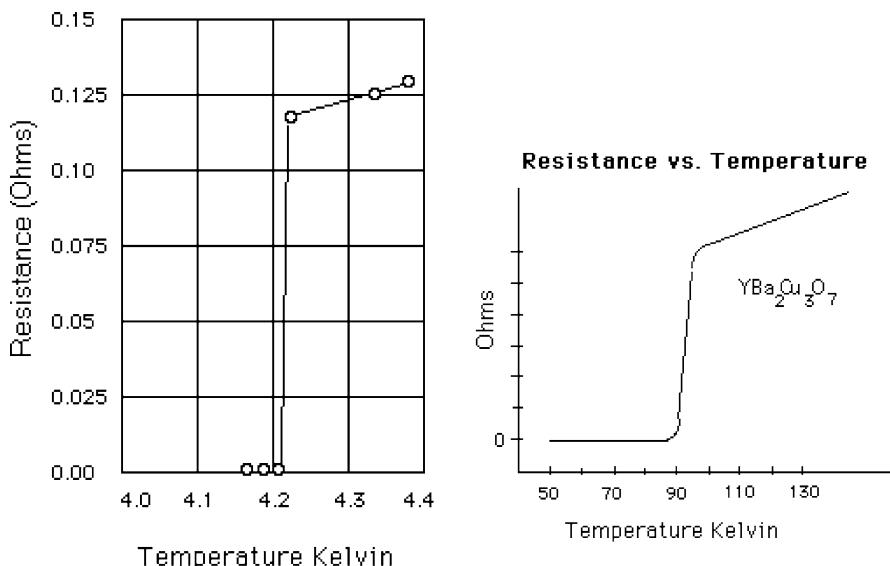
$$R(T) = 0 \quad \text{für} \quad T < T_c \quad (11.2)$$

Der Widerstand ist also trotz Störstellen, Phononen, etc. schon für endliche Temperatur exakt 0 (und nicht erst bei  $T = 0$  wie bei einem – praktisch nicht realisierba-

---

<sup>1</sup> Heike Kamerlingh Onnes, 1853–1926, niederländischer Physiker in Leiden, Pionier der Tieftemperaturphysik, ihm gelang 1908 die Verflüssigung von Helium und damit der Zugang zu einem neuen Tieftemperaturbereich, Physik-Nobelpreis 1913

<sup>2</sup> Einige Figuren in diesem Kapitel sind der Internet-Seite [www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/contents.html](http://www.ornl.gov/reports/m/ornlm3063r1/contents.html) entnommen



**Abb. 11.1** Widerstand von Quecksilber in der Nähe von  $T_c = 4.2 \text{ K}$  und von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bei  $T_c \approx 90 \text{ K}$

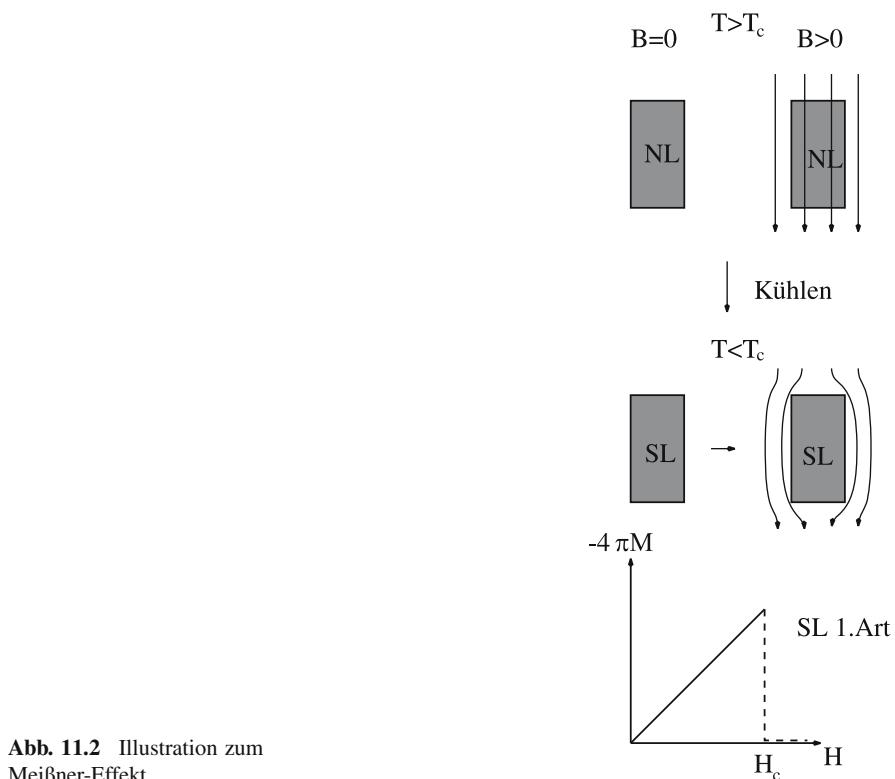
ren – idealen Metall ohne Störstellen). Unmagnetische Störstellen beeinflussen die Supraleitung nicht wesentlich. Mit einem Supraleiter kann man daher elektrischen Strom im Prinzip verlustfrei übertragen, weshalb ein technologisches Interesse an Supraleitern mit möglichst hoher Sprungtemperatur  $T_c$  besteht. Bis 1986 lag aber das höchste erreichbare  $T_c$  bei ca. 23 K (für  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ), lag also bei sehr tiefen Temperaturen, so daß man als Kühlmittel immer noch das relativ teure flüssige Helium brauchte. Ein  $T_c$  von ca. 35 K, bei dem man mit dem viel günstigeren flüssigen Wasserstoff zur Kühlung auskommt, schien damals ein unrealisierbarer Traum zu sein. Dies wurde dann aber – für die Fachwelt völlig überraschend – 1986 durch Bednorz und Müller<sup>3</sup> an der Substanz  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  entdeckt ( $T_c \approx 35 \text{ K}$ ). Schon gut ein Jahr später war bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , der sogenannten „1-2-3-Substanz“, mit  $T_c \approx 90 \text{ K}$  ein weiterer Rekord erreicht, der den noch günstigeren flüssigen Stickstoff als Kühlmittel zuließ; inzwischen liegt der Rekord bei  $T_c \approx 133 \text{ K}$  und eventuell schon darüber, so daß Raum-Temperatur-Supraleitung keine Utopie mehr zu bleiben braucht.

Obwohl Supraleitung ihren Namen vom Verschwinden des Widerstandes her hat, daran auch entdeckt wurde und darin vielleicht auch ihr spektakulärstes Anwendungspotential hat, wird der supraleitende Zustand eigentlich durch eine Reihe anderer typischer Meßgrößen besser und eindeutiger charakterisiert, und diese sollen hier im Folgenden kurz aufgelistet werden.

<sup>3</sup> K.A. Müller, geb. 1920, Physiker am IBM-Forschungszentrum Rüschlikon in Zürich, arbeitete insbesondere über Perovskite und den Jahn-Teller-Effekt, J.G. Bednorz, geb. 1950, Mineraloge und Mitarbeiter von K.A. Müller, gemeinsamer Nobelpreis für Physik 1987

### Meißner-Effekt.<sup>4</sup>

Ein angelegtes Magnetfeld wird aus einem Supraleiter vollständig verdrängt; ein Supraleiter ist also ein perfekter Diamagnet. Dies wurde 1933 durch Meißner und Ochsenfeld experimentell entdeckt. Auf den ersten Gedanken scheint dieses Ergebnis aus der perfekten Leitfähigkeit zu folgen: Legt man an einen Supraleiter ein Magnetfeld an, so werden Ringströme induziert, die ihrer Ursache entgegenwirken und damit das sie erzeugende Feld abschwächen, und wegen der unendlich guten Leitfähigkeit können Ströme beliebiger Stärke angeregt werden, so daß das Magnetfeld vollständig abgeschirmt wird. Tatsächlich beinhaltet der Meißner-Effekt aber mehr als nur perfekten Diamagnetismus. Legt man nämlich das Magnetfeld im normalleitenden Zustand an (also bei  $T > T_c$ ), dringt ein Feld in das Metall ein, und kühlt man dann auf Werte unterhalb von  $T_c$  ab, dürften nach dem Induktionsgesetz keine Abschirmströme induziert werden, da sich die vom Magnetfeld durchsetzte Fläche



**Abb. 11.2** Illustration zum Meißner-Effekt

<sup>4</sup> Walther Meißner, \*1882 in Berlin, †1974 in München, Pionier der deutschen Tieftemperaturphysik, ab 1908 an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR) in Berlin, ab 1934 Professor in München, entdeckte 1933 mit seinem Mitarbeiter R. Ochsenfeld (\*1901, †1993, Physiker an der PTR und nach dem Krieg an der Physikalisch Technischen Bundesanstalt PTB) den Meißner(Ochsenfeld)-Effekt

nicht ändert. Es wird aber trotzdem das Magnetfeld aus dem Supraleiter verdrängt, der supraleitende Zustand ist also unabhängig davon, in welcher Reihenfolge man diesen erreicht (zuerst abkühlen und dann Magnetfeld einschalten oder umgekehrt erst Magnetfeld einschalten und dann abkühlen). Der supraleitende Zustand ist ein neuer thermodynamischer Zustand des Metalls, und innerhalb von idealen Supraleitern verschwindet die magnetische Induktion exakt, d. h.

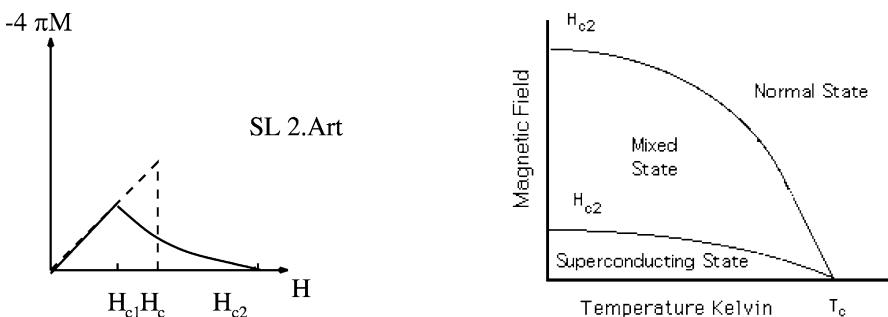
$$B = H + 4\pi M = 0 \quad (11.3)$$

wobei  $H$  das äußere Magnetfeld ist.

### Kritisches Magnetfeld.

Tatsächlich gilt das oben Gesagte nicht für beliebig große Magnetfelder; ein zu großes Magnetfeld zerstört die Supraleitung vielmehr wieder. Für feste Temperatur  $T < T_c$  existiert also Supraleitung nur für Magnetfelder unterhalb eines kritischen Magnetfeldes  $H_c$ . Es gibt einen Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase also auch bei fester Temperatur  $T < T_c$ , wenn man das Magnetfeld über ein kritisches Magnetfeld hinaus steigert. In der  $H-T$ -Ebene existiert also eine Linie  $H_c(T)$ , die die supraleitende Phase begrenzt. Der Übergang in den supraleitenden Zustand ist ein echter thermodynamischer Phasenübergang. Bei festem  $H \neq 0$  gibt es einen Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand bei der Temperatur  $T \leq T_c$ , bei der  $H_c(T) = H$  gilt, und bei jeder festen Temperatur  $T$  gibt es den Phasenübergang bei endlichem Magnetfeld  $H_c(T)$ . Für technische Anwendungen ist man meist auch an hohen  $H_c$  interessiert, da man insbesondere supraleitende Spulen zur Erzeugung von hohen Magnetfeldern einsetzen möchte. Die kritische Feldstärke folgt empirisch einem Gesetz

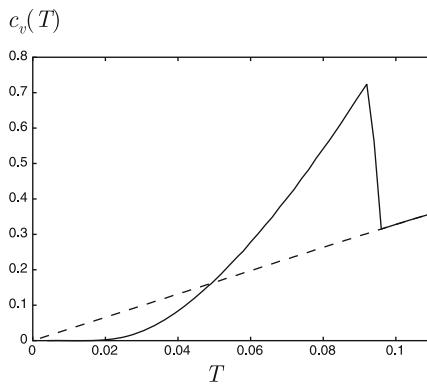
$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (11.4)$$



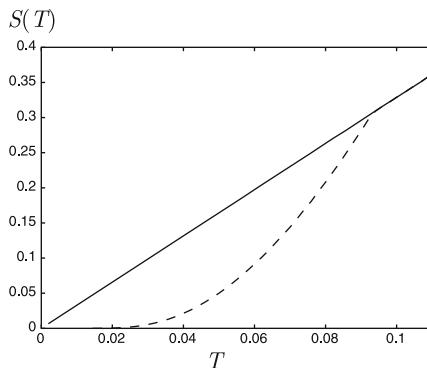
**Abb. 11.3** Magnetisierung und kritische Magnetfelder in Typ-II-Supraleitern

### *Typ-II-Supraleiter:*

Bei vielen Supraleitern, insbesondere den technologisch interessanten, gelten obige Aussagen über die perfekte Abschirmung eines Magnetfeldes nur bis zu einem unteren kritischen Magnetfeld  $H_{c1}$ ; oberhalb von  $H_{c1}$  bleibt Supraleitung erhalten, es dringt aber magnetischer Fluß partiell in das System ein. Tatsächlich ist das System dann kein homogener Supraleiter mehr, sondern es gibt normalleitende Bereiche, in denen das Magnetfeld wieder endlich ist. Diese normalleitenden Bereiche sind vielfach zylinderförmige, sogenannte „Flußschläüche“ und werden mit weiter zunehmendem äußerem Magnetfeld größer, bis bei dem oberen kritischen Magnetfeld  $H_{c2}$  schließlich das ganze System normalleitend geworden ist. Man hat dann also drei Phasen: die Meißner-Phase eines homogenen Supraleiters mit vollständiger Abschirmung für  $H < H_{c1}$ , die gemischte Phase mit abwechselnd supraleitenden Bereichen und normalleitenden Flussschläüchen mit endlichem magnetischem Fluß für  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , und die normalleitende Phase für  $H > H_{c2}$ . Die Magnetisierungskurve hat daher den in Abbildung 11.3 dargestellten Verlauf, die Temperaturabhängigkeit von  $H_{c1}$  und  $H_{c2}$  ist qualitativ daneben dargestellt.



**Abb. 11.4** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Supraleiter und im normalen Metall



**Abb. 11.5** Temperaturabhängigkeit der Entropie des normalleitenden und supraleitenden Systems

### *Entropie und spezifische Wärme:*

Während die spezifische Wärme eines normalen Metalls ja gemäß Abschn. 4.8 bekanntlich linear mit der Temperatur ansteigt für tiefe Temperaturen, findet man in Supraleitern experimentell in der Regel den in Abbildung 11.4 dargestellten Verlauf. Insbesondere ist die spezifische Wärme des Supraleiters in der Nähe von  $T_c$  größer als die des entsprechenden Normalleiters und es gibt daher einen Sprung bei  $T_c$ . Für tiefe Temperaturen folgt die spezifische Wärme aber einem Exponentialgesetz

$$c_V \sim \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (11.5)$$

und dies ist nach den elementaren Überlegungen von Abschnitt 4.9 ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein einer Energielücke  $\Delta$  im Anregungsspektrum.

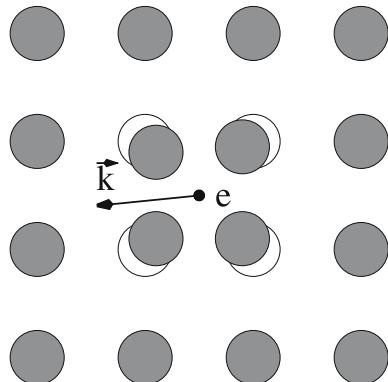
Aus der spezifischen Wärme kann man nach den Regeln der Thermodynamik die Entropie bestimmen gemäß

$$S(T) - S(0) = \int_0^T dT' \frac{c(T')}{T'} \quad (11.6)$$

Daraus ergibt sich dann qualitativ das in Abbildung 11.5 dargestellte Verhalten für die Entropie im normalleitenden und supraleitenden Bereich. Genau bei  $T_c$  werden die Entropien also gleich:  $S_n(T_c) = S_s(T_c)$ . Bei  $T_c$  liegt daher ein Phasenübergang 2. Art vor, d. h. es gibt dort keine latente Wärme. Unterhalb von  $T_c$  ist die Entropie des supraleitenden Zustands kleiner als die des normalleitenden, weshalb der supraleitende Zustand der thermodynamisch günstigere (stabilere) ist.

Nach der gängigen Interpretation der Entropie ist der supraleitende Zustand der geordnetere Zustand im Vergleich zum normalleitenden Zustand. Aber welche Art und welche Ursache der Ordnungsparameter hat, war über 40 Jahre lang unklar und unverstanden und wurde erst während der 50-er-Jahre aufgeklärt und verstanden. Es ist inzwischen gesichert, daß Supraleitung durch eine effektive anziehende Wechselwirkung der Elektronen untereinander verursacht wird. Wegen der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung war diese Vorstellung wahrscheinlich so abwegig, daß man 40 Jahre lang nicht darauf gekommen ist. Bei einer effektiven anziehenden Wechselwirkung wird der Fermi-See instabil und ein neuer Grundzustand stellt sich als der energetisch günstigere heraus. In der einfachsten Vorstellung gehen je zwei Elektronen wegen ihrer anziehenden Wechselwirkung einen neuen gebundenen Zustand eines Cooper-Paares ein; es kommt also zu einer Art „chemischer Bindung“ von Elektronen untereinander. Diese Vorstellung der effektiven anziehenden Wechselwirkung und des dadurch bedingten neuen Grundzustandes und der Cooper-Paare ist allgemein anerkannt und gesichert sowohl für die herkömmlichen Supraleiter mit  $T_c \leq 23$  K als auch für die neuen Hochtemperatur-Supraleiter. Dagegen ist die Frage nach dem mikroskopischen Mechanismus für die effektive anziehende Wechselwirkung nicht so klar. Für die herkömmlichen Supraleiter ist es relativ sicher, daß durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung diese effektive anziehende Wechselwirkung vermittelt wird; diese kann aber – zumindest nach den gängigen Vorstellungen – nur

**Abb. 11.6** Anschauliche Vorstellung zur durch ein Leitungselektron bewirkten Gitterpolarisation und Phonon-Emission



$T_c$ -Werte von ca. 30 – 40 K ergeben, weshalb die Hochtemperatur-Supraleitung wohl eine andere, bis heute nicht geklärte Ursache haben muß. In den folgenden Kapiteln wird nun zunächst gezeigt, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine effektive attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung vermitteln kann. Dann wird gezeigt, daß der Fermi-See bei Vorhandensein einer solchen attraktiven Wechselwirkung instabil wird, da zwei Elektronen bei der Fermi-Energie einen energetisch günstigeren gebundenen Zustand eines Cooper-Paares bilden können. In Abschnitt 11.4 wird dann die sogenannte BCS-Theorie für das Viel-Elektronen-Problem beschrieben und in Abschnitt 11.5 gezeigt, daß damit der Meißner-Effekt verstanden werden kann. Abschnitt 11.7 behandelt die schon vor der mikroskopischen BCS-Theorie entwickelte phänomenologische Ginzburg-Landau-Theorie, die zwar im Prinzip aus der BCS-Theorie abgeleitet werden kann, hier aber, wie ursprünglich, nur phänomenologisch besprochen wird, und Abschnitt 11.8 behandelt – ebenfalls auf mehr phänomenologischen Niveau – Tunneleffekte mit Supraleitern, insbesondere den Josephson-Effekt.

## 11.2 Attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch den Elektron-Phonon-Mechanismus

Anschaulich kann man sich eine durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vermittelte effektive attraktive Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen mit folgendem Bild klarmachen. Ein negativ geladenes Elektron zieht bei seiner Bewegung durch das Gitter die positiv geladenen Ionenrumpfe an, lenkt sie aus ihren Ruhelagen heraus und bewirkt somit eine Gitterpolarisation. Die Ionen schwingen anschließend zurück (durch ihre Ruhelagen hindurch) und eine Gitterwelle ist angeregt worden; dies ist gerade die anschauliche Interpretation der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. In Metallen ist die Ionenbewegung aber viel langsamer als die Elektronenbewegung; die Ionen sind daher noch aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, wenn das diese Auslenkung verursachende Elektron sich bereits in andere Bereiche

des Kristalls weiter bewegt hat. Ein zweites Elektron kann dann diese Auslenkung und Gitterpolarisation „sehen“ und wird von ihr angezogen, es ist also zu einer effektiven Anziehung zwischen den beiden Leitungselektronen gekommen. Aus dieser qualitativ anschaulichen Überlegung wird schon klar, daß es sich bei der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung um eine stark retardierte Wechselwirkung handeln muß. Das erste Elektron hat den Raumbereich der Gitterpolarisation schon längst wieder verlassen, wenn das zweite Elektron davon beeinflußt wird, bzw. was das erste Elektron zur Zeit  $t_1$  bewirkt, wird vom zweiten Elektron erst zu einem Zeitpunkt  $t_2 > t_1$  „gespürt“. Daher kann mitunter auch die immer vorhandene Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen von untergeordneter Bedeutung sein. Die Leitungselektronen bewegen sich mit Fermigeschwindigkeit, die von der Größenordnung  $10^5 - 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  ist, wie für quasi-freie Elektronen leicht abgeschätzt werden kann, wenn man von einer Fermi-Temperatur von ca.  $10^4 \text{ K}$  ausgeht. Die Ionen haben andererseits eine Frequenz von maximal der Debye-Frequenz und damit eine Schwingungsdauer, die bei  $10^{-13} - 10^{-12} \text{ s}$  oder noch darüber liegt. Während dieser für die Ionenbewegung charakteristischen Zeitskala haben sich die Elektronen also schon um ca.  $10^{-7} - 10^{-6} \text{ m}$  bzw.  $10^3 - 10^4 \text{ Å}$  weiterbewegt, also um ein Vielfaches der Gitterkonstanten. Dies ist dann auch die Größenordnung für den Abstand zweier miteinander attraktiv wechselwirkender Elektronen und für die sogenannte Kohärenzlänge.

Im Rest dieses Abschnitts soll die obige qualitative und heuristische Überlegung durch eine mikroskopische Rechnung bestätigt werden. Ausgangspunkt ist der in Abschnitt 6.1 hergeleitete Fröhlich-Hamilton-Operator für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \left[ M(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} b_{\mathbf{q}} + M(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} b_{\mathbf{q}}^\dagger \right] + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_q b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \quad (11.7)$$

wobei die Elektronen-Erzeuger und -Vernichter die übliche Antikommatorrelationen

$$\{c_{\mathbf{k}, \sigma}, c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma, \sigma'}, \quad \{c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger\} = \{c_{\mathbf{k}, \sigma}, c_{\mathbf{k}', \sigma'}\} = 0 \quad (11.8)$$

erfüllen und die Phononen-Erzeuger und -Vernichter die Kommutatorrelationen

$$[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}, \quad [b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}] = [b_{\mathbf{q}}^\dagger, b_{\mathbf{q}'}^\dagger] = 0 \quad (11.9)$$

und Phonon (Bose-) und Elektronen (Fermi-)Operatoren untereinander kommutieren. Hierbei wurde nur die Kopplung an einen (longitudinalen) Phononenzweig und ein spinentartetes Leitungsband berücksichtigt und Umklapp-Prozesse wurden vernachlässigt.

Dieser Hamilton-Operator soll einer **kanonischen Transformation** unterzogen werden, die man nach den Regeln der Quantenmechanik mit einem beliebigen hermitischen Operator  $S$  durchführen kann gemäß

$$H_T = e^{-iS} H e^{iS} \quad (11.10)$$

da  $\exp[iS]$  unitär ist, wenn  $S$  hermitesch ist. Eine solche kanonische Transformation entspricht im Prinzip nur einer Basistransformation im Hilbert-Raum (analog zu einer Drehung in einem einfachen Vektorraum) und läßt die physikalische Bedeutung des Hamilton-Operators daher unverändert. Durch geeignete Wahl des hermiteschen Operators  $S$  kann man nun erreichen, daß in niedrigster Ordnung nicht mehr die Zwischenzustände mit einem intermediären (virtuellen) Phonon auftreten, sondern gleich die daraus resultierende Elektron-Elektron-Wechselwirkung erscheint. Diese Methode der kanonischen Transformation ist eine Standard-Methode der theoretischen Festkörperphysik, spielt also nicht nur hier im Zusammenhang mit Elektron-Phonon-Wechselwirkung und Supraleitung eine Rolle, sondern kann auch auf viele andere Probleme (Hamilton-Operatoren) angewendet werden. Fast immer kann man nämlich den Hamilton-Operator zerlegen gemäß

$$H = H_0 + H_1 \quad (11.11)$$

Unterziehen wir den Hamilton-Operator nun einer kanonischen Transformation, so findet man durch Entwickeln nach dem noch geeignet zu bestimmenden Operator  $S$ :

$$\begin{aligned} e^{-iS} H e^{iS} &\approx \left(1 - iS - \frac{1}{2} S^2\right) H \left(1 + iS - \frac{1}{2} S^2\right) \\ &= H + i[H, S] - \frac{1}{2} [[H, S], S] + O(S^3) \\ &= H_0 + H_1 + i[H_0, S] + i[H_1, S] - \frac{1}{2} [[H_0, S], S] + O(S^2, H_1^2) \end{aligned} \quad (11.12)$$

(wegen  $[[H, S], S] = -2SHS + S^2H + HS^2$ ). Wähle  $S$  so, daß  $i[H_0, S] = -H_1$ , dann wird der Term linear in  $H_1$  im kanonisch transformierten Hamilton-Operator gerade aufgehoben;  $S$  ist dann offenbar linear in  $H_1$ ,  $\rightarrow [H_1, S]$  ist quadratisch in der „Störung“  $H_1$ , und wenn man bis zur zweiten Ordnung in der Störung exakt bleiben will, gilt:

$$e^{-iS} H e^{iS} \approx H_0 + i[H_1, S] + \frac{1}{2i} [H_1, S] = H_0 + \frac{i}{2} [H_1, S] \quad (11.13)$$

Man kann nun  $S$  durch explizite Angabe der relevanten Matrixelemente bzgl. der Eigenbasis  $\{|n\rangle\}$  von  $H_0$  konstruieren; es gilt nämlich

$$\langle m | i(H_0 S - S H_0) | n \rangle = i(E_m - E_n) \langle m | S | n \rangle = -\langle m | H_1 | n \rangle \quad (11.14)$$

woraus folgt:

$$\langle m | S | n \rangle = i \frac{\langle m | H_1 | n \rangle}{E_m - E_n} \quad (11.15)$$

Somit folgt:

$$H_T = H_0 - \frac{1}{2} \sum_{n, \tilde{n}} |\tilde{n}\rangle \langle n| \sum_m \langle \tilde{n} | H_1 | m \rangle \langle m | H_1 | n \rangle \left( \frac{1}{E_m - E_n} - \frac{1}{E_{\tilde{n}} - E_m} \right) \quad (11.16)$$

Speziell hier im Fall der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wählen wir:

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_q b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \quad (11.17)$$

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \left[ M(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} b_{\mathbf{q}} + M(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} b_{\mathbf{q}}^\dagger \right] \quad (11.18)$$

Wenn im Anfangszustand  $|n\rangle$  ein Elektron im Einteilchen-Zustand  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  war und das zweite Elektron im Zustand  $|\mathbf{k}'\sigma'\rangle$ , dann ist im Zwischenzustand  $|m\rangle$  entweder das erste Elektron in den Zustand  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma\rangle$  übergegangen unter Absorption eines Phonons mit Impuls  $\mathbf{q}$  und im Endzustand  $|\tilde{n}\rangle$  dann noch zusätzlich das Elektron aus dem Zustand  $|\mathbf{k}'\sigma'\rangle$  unter Emission dieses Phonons in den Zustand  $|\mathbf{k}' - \mathbf{q}\sigma'\rangle$  übergegangen oder der Prozeß hat in umgekehrter Reihenfolge unter Emission eines Phonons vom Impuls  $\mathbf{q}$  im Zwischenzustand stattgefunden. Im ersten Fall gilt für die Energiedifferenzen:

$$E_m - E_n = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_q \text{ und } E_{\tilde{n}} - E_m = \varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar \omega_q \quad (11.19)$$

und im zweiten Fall:

$$E_m - E_n = \hbar \omega_q + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \text{ und } E_{\tilde{n}} - E_m = \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_q \quad (11.20)$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} H_T = H_0 + H_{1T} \text{ mit: } H_{1T} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} \\ |M(\mathbf{q})|^2 \left[ n_q \left( \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar \omega_q - \varepsilon_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar \omega_q} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right. \\ &\left. + (n_q + 1) \left( \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_q} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_q} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] \end{aligned} \quad (11.21)$$

wobei  $n_q$  die Phononen-Besetzungsanzahl im Zustand  $\mathbf{q}$  ist und  $b_{\mathbf{q}}|...n_q...\rangle = \sqrt{n_q}|...n_q-1...\rangle$  und  $b_{\mathbf{q}}^\dagger|...n_q...\rangle = \sqrt{n_q+1}|...n_q+1...\rangle$  berücksichtigt wurde. Wegen Energieerhaltung gilt

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} \quad (11.22)$$

Deshalb ergibt sich:

$$\begin{aligned} H_{1T} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{q}} \left[ |M(\mathbf{q})|^2 n_q \frac{2\hbar\omega_q}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - \hbar^2\omega_q^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right. \\ &\quad \left. - |M(\mathbf{q})|^2 (n_q + 1) \frac{2\hbar\omega_q}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - \hbar^2\omega_q^2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \right] \end{aligned} \quad (11.23)$$

Umbenennung der Summationsindizes und Berücksichtigung von  $M(\mathbf{q}) = M(-\mathbf{q})$  und  $n_q = n_{-q}$  führt zum Endergebnis

$$H_{1T} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{q}} |M(\mathbf{q})|^2 \frac{\hbar\omega_q}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - \hbar^2\omega_q^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} \quad (11.24)$$

Dieser Anteil des Hamiltonoperators beschreibt offensichtlich eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Das Matrixelement wird negativ und damit die effektive Wechselwirkung attraktiv, wenn

$$|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_q \quad (11.25)$$

Somit ist also in einem kleinen Bereich der Brillouinzone bzw. einer dünnen Schale in der Umgebung der Fermifläche eine attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung möglich, der durch den Austausch von (virtuellen) Phononen vermittelt wird.

Obwohl diese durch die Phononen vermittelte effektive anziehende Elektron-Elektron-Wechselwirkung offenbar explizit  $\mathbf{q}$ -abhängig ist, ersetzt man sie vielfach durch die folgende vereinfachende Modell-Wechselwirkung:

$$H_{1T} = -\frac{V}{2} \sum_{\sigma, \sigma' \mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad (11.26)$$

$$\text{falls } |\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}| = |\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_q \leq \hbar\omega_D$$

Welche Konsequenzen eine solche attraktive Wechselwirkung haben kann, wird im folgenden Abschnitt über Cooper-Paare besprochen.

## 11.3 Cooper-Paare

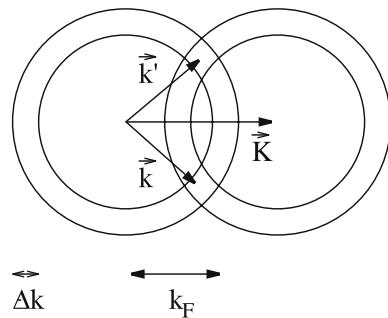
In diesem Abschnitt wird die stark vereinfachende Annahme gemacht, daß die oben plausibel gemachte anziehende Wechselwirkung nur zwischen zwei Elektronen wirksam ist. Konkret wird ein bis zur Fermikante gefülltes System freier nicht-wechselwirkender Elektronen betrachtet, in das zusätzlich zwei weitere Elektronen gebracht werden, wobei nur diese beiden zusätzlichen Elektronen die attraktive Wechselwirkung untereinander spüren sollen. Ohne diese Wechselwirkung müßten diese beiden Elektronen Einteilchen-Zustände  $|\mathbf{k}\sigma\rangle, |\mathbf{k}'\sigma'\rangle$  dicht oberhalb der Fermikante besetzen und es wäre die Energie  $2E_F$  aufzubringen, um diese zwei zusätzlichen Elektronen ins System zu bringen. Durch die Wechselwirkung werden die Elektronen aus ihren Zuständen  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  gestreut in Zustände  $\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{q}$ . Dabei bleibt aber offenbar der Gesamtimpuls  $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$  erhalten. Für den Paar-Zustand bei Vorhandensein der attraktiven Wechselwirkung ist es daher plausibel, eine Linearkombination aus Zuständen zu festem Gesamtimpuls  $\mathbf{K}$  anzusetzen:

$$|\Psi_{\mathbf{K}, \sigma, \sigma'}\rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{k}' = \mathbf{K}} a_{\sigma, \sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}', \sigma'}^\dagger |\phi_0\rangle \quad (11.27)$$

wobei

$$|\phi_0\rangle = \prod_{\tilde{\mathbf{k}} \leq k_F, \sigma} c_{\tilde{\mathbf{k}}, \sigma}^\dagger |0\rangle \quad (11.28)$$

**Abb. 11.7**  $\mathbf{k}$ -Raumbereich der Elektronen, die bei festem Gesamtimpuls  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' + \mathbf{k}$  „paaren“ können



der gefüllte Fermi-See der übrigen wechselwirkungsfreien Elektronen ist. Dabei wird über Zustände summiert, die

$$E_F \leq \varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon_{\mathbf{k}'} \leq E_F + \hbar\omega_{\mathbf{q}}$$

erfüllen, weil dies der Bereich (die „Schale“) um die Fermifläche ist, in der die attraktive Wechselwirkung möglich ist.

Der Zweiteilchen-Zustand der sich anziehenden (bzw. „paarenden“) Elektronen ist somit als Linearkombination von Zuständen angesetzt, die Eigenzustände für das Paar nicht wechselwirkender Elektronen wären. Wegen der Einschränkung, daß einerseits  $\varepsilon_{\mathbf{k}}, \varepsilon_{\mathbf{k}'}$  aus der Schale der Dicke  $\hbar\omega_q \leq \hbar\omega_D$  und andererseits  $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = \mathbf{K}$  sein soll, trägt allerdings für allgemeine  $\mathbf{K}$  nur ein relativ kleiner Teil von  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ -Zuständen zur Summe bei, vgl. nebenstehende Abbildung.

Speziell für  $\mathbf{K} = 0$  trägt aber wieder die ganze Schale bei, weshalb jetzt nur noch dieser Fall, also  $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ , d. h. die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Impuls, betrachtet werden soll. Das Modell für den Wechselwirkungsanteil des Hamiltonoperators ist also weiter eingeschränkt zu

$$H_{1T} = -\frac{V}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger c_{-\mathbf{k}, \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma} \quad \text{wobei } V \neq 0, \text{ falls } |\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| \leq \hbar\omega_D \quad (11.29)$$

Zu berechnen ist nun der Erwartungswert des Hamiltonoperators bezüglich des obigen Variationsansatzes für den Zweiteilchen-Zustand  $|\Psi\rangle = |\Psi\rangle_{\mathbf{K}, \sigma, \sigma'}$ :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}}) |a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})|^2 - V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} a_{\sigma\sigma'}^*(\mathbf{k}+\mathbf{q}) a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) \quad (11.30)$$

Die Koeffizienten  $a_{\sigma, \sigma'}(\mathbf{k})$  sind ja noch zu bestimmende Parameter und durch Minimierung dieses Ausdrucks für die Energie zu bestimmen, um den optimalen Zustand (im Rahmen des Ansatzes) zu erhalten. Wenn der Zustand normiert sein soll, gilt die Nebenbedingung:

$$\sum_{\mathbf{k}} |a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})|^2 = 1$$

Addiert man diese mit einem Lagrange-Parameter zu obigem Energie-Funktional und variiert nach  $a_{\sigma, \sigma'}^*(\mathbf{k})$ , folgt:

$$(2\epsilon_{\mathbf{k}} - \lambda)a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{k}'} a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}') \equiv VC \quad (11.31)$$

$$\Rightarrow a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \frac{VC}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - \lambda} \quad (11.32)$$

$$\Rightarrow C = \sum_{\mathbf{k}} \frac{CV}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - \lambda} \Rightarrow 1 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - \lambda} \quad (11.33)$$

wobei im letzten Schritt  $C \neq 0$  vorausgesetzt wurde. Multipliziert man Gleichung (11.31) mit  $a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})$  und summiert über alle  $\mathbf{k}$ , so zeigt sich durch Vergleich mit (11.30) und wegen der Normierung, daß der Lagrangeparameter  $\lambda$  gerade mit der gesuchten Energie  $E$  übereinstimmen muß. Damit folgt:

$$1 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E} = V \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_q} d\epsilon \frac{\rho_0(\epsilon)}{2\epsilon - E} = V\rho_0 \frac{1}{2} \ln \frac{2E_F + 2\hbar\omega_q - E}{2E_F - E} \quad (11.34)$$

wobei  $\rho_0(E)$  die Zustandsdichte des ungestörten (freien) Elektronensystems ist und angenommen wurde, daß diese über das – auf einer elektronischen Energieskala relativ kleine – Energieintervall der Größenordnung  $\hbar\omega_q$  nahezu konstant  $\rho_0$  (freie Elektronen-Zustandsdichte an der Fermikante) ist. Damit folgt:

$$\begin{aligned} e^{\frac{2}{V\rho_0}} &= \frac{2E_F + 2\hbar\omega_q - E}{2E_F - E} \\ E &= 2E_F + \frac{2\hbar\omega_q}{1 - e^{\frac{2}{V\rho_0}}} \approx 2E_F - 2\hbar\omega_q e^{-\frac{2}{V\rho_0}} \end{aligned} \quad (11.35)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß  $|V\rho_0| \ll 1$  gilt, da  $V$  das – relativ kleine – Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrixelement ist und  $\rho_0$  die elektronische Zustandsdichte (von der Größenordnung (eV) $^{-1}$ ). Da  $2E_F$  die Energie des „freien Paars“ bei Nicht-Vorhandensein der attraktiven Wechselwirkung ist, bewirkt die attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung also eine Energieabsenkung um

$$\boxed{\Delta E = -2\hbar\omega_q e^{-\frac{1}{V\rho_0}}} \quad (11.36)$$

Man beachte hier die charakteristische nicht-analytische Abhängigkeit von der Kopplungskonstanten  $V$ ; durch konventionelle Störungsrechnung, d. h. Entwicklung nach  $V$ , kann man diesen Effekt der Paarbildung und der Energieabsenkung daher nicht verstehen und erklären.

Bei obiger Rechnung wurde insbesondere  $C = \sum_{\mathbf{k}'} a_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}') \neq 0$  benutzt. Man kann sich nun davon überzeugen, daß diese Voraussetzung nur dann erfüllt sein kann, wenn die beiden „paarenden“ Elektronen verschiedenen Spin haben, wenn also  $\sigma' = -\sigma$  gilt. Für die Paarwellenfunktion im Ortsraum findet man nämlich:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{Vol} \sum_{\mathbf{k}} a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (11.37)$$

Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt aus Orts- und Spinanteil der Zweiteilchenwellenfunktion:

$$\Psi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi(\sigma, \sigma') \quad (11.38)$$

Hierbei muß die gesamte Zweiteilchen-Wellenfunktion bekanntlich antisymmetrisch sein unter Teilchen-Vertauschung, da die Elektronen Fermionen sind. Der Gesamtspin kann aber nach den Regeln der Quantenmechanik 0 oder 1 sein; im ersten Fall (Spin-Singlett) ist der Spinanteil der Wellenfunktion antisymmetrisch, dann muß der Ortsanteil symmetrisch sein, im zweiten Fall (Spin 1, Triplett-Zustand) ist der Spinanteil symmetrisch und damit der Ortsanteil antisymmetrisch. Ein antisymmetrisches  $\Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  erfüllt aber insbesondere  $\Psi(\mathbf{r} = 0) = 0 \sim \sum_{\mathbf{k}} a(\mathbf{k}) = C$ .

Also setzte obige Herleitung der Bindungsenergie eines Cooper-Paares Singlett-Paarung zwischen Leitungselektronen mit umgekehrtem Spin voraus. Triplett-Paarung zwischen Fermionen mit parallelem Spin ist zwar im Prinzip auch möglich, bislang aber nur für superfluides Helium-3 unumstritten nachgewiesen. Bei allen konventionellen Supraleitern und wohl auch den Hochtemperatur-Supraleitern liegt Singlett-Paarung vor; nur für wenige „exotische“ Supraleiter, z. B. sogenannte „Schwer-Fermionen-Supraleiter“, gibt es Hinweise auf eventuelle Triplett-Paarung, was aber auch dafür nicht unumstritten ist. Im weiteren Teil des Kapitels über Supraleitung wird nur noch Singlettpaarung betrachtet, eine anziehende Wechselwirkung der Art (11.29) nur noch zwischen zwei Elektronen mit umgekehrtem Impuls und Spin ( $\mathbf{k}\sigma$  und  $-\mathbf{k}, -\sigma$ ).

Wir haben oben eine Energieabsenkung eines attraktiv wechselwirkenden Elektronenpaars bei der Fermikante abgeleitet; dies bedeutet insbesondere, daß es einen neuen gebundenen Zustand gibt, der energetisch günstiger ist als der Zustand freier Elektronen. Dadurch wird aber der ganze Fermi-See instabil, denn es wechselwirken ja nicht nur die zwei zusätzlich ins System gebrachten Elektronen miteinander sondern alle Elektronen in einer Schale um die Fermikante. Anders ausgedrückt, je zwei Elektronen im Fermi-See unterhalb der Fermienergie können dadurch Energie gewinnen, daß sie in Zustände (oberhalb bzw. an der Fermikante) übergehen, für die die attraktive Wechselwirkung wirksam ist.

Auf der Grundlage dieses Modells der Cooper-Paare beruht die folgende weit verbreitete Vorstellung über den supraleitenden Zustand. Je zwei Elektronen in der Umgebung der Fermi-Kante mit umgekehrtem Spin und entgegengesetztem Impuls bilden ein Cooper-Paar, das dann Gesamtspin 0 und Impuls 0 hat. Cooper-Paare sind somit Bosonen und diese können für hinreichend tiefe Temperaturen kondensieren. Supraleitung ist also eine Art Bose-Kondensation von Cooper-Paaren. Es besteht dann eine gewisse Analogie zum Helium-4, bei dem jedes Atom ja auch aus einer geraden Zahl von Fermionen (2 Neutronen, zwei Protonen und 2 Elektronen) zusammengesetzt ist, so daß Helium-4 ein Bose-System ist, das bei tiefen Temperaturen eine Art Bose-Kondensation in die superfluide Phase machen kann<sup>5</sup>. Allerdings gibt es doch einige gravierende Unterschiede zwischen Supraleitung und dem superfluiden Phasenübergang in Helium-4. Zum einen existieren nämlich bei

<sup>5</sup> Streng genommen ist der superfluide Phasenübergang von Helium-4 auch keine Bose-Kondensation, da die Wechselwirkung der Helium-Atome untereinander von Bedeutung ist

der Supraleitung die Bosonen, also die Cooper-Paare, nicht oberhalb von  $T_c$ , es gibt also keine freien Bosonen sondern nur kondensierte Bosonen. Zum anderen haben Cooper-Paare eine große räumliche Ausdehnung, sind also nicht lokalisiert wie ein Atom. Der mittlere Abstand zweier Elektronen ist viel kleiner als der Radius eines Cooper-Paares. Im Bereich eines Cooper-Paares befinden sich daher schon viele andere Elektronen, die ebenfalls der attraktiven Wechselwirkung unterliegen, Cooper-Paare überlappen also stark und sind keine lokalen, nahezu punktförmigen Objekte. Die zwei ein Cooper-Paar bildenden Elektronen sind nicht nur untereinander korreliert sondern auch mit vielen anderen Elektronen im Bereich der Schale der Dicke  $\hbar\omega_D$  um die Fermifläche. Man hat es also nicht mit einem wechselwirkenden Zweiteilchensystem zu tun, das in diesem Abschnitt nur behandelt wurde, sondern mit einem wechselwirkenden Vielteilchen-System. Wie man dieses im Fall der attraktiven Wechselwirkung behandeln kann, wird im nächsten Abschnitt besprochen.

## 11.4 BCS-Theorie

Im Jahr 1957 erschien eine Arbeit von Bardeen<sup>6</sup>, Cooper<sup>7</sup> und Schrieffer<sup>8</sup> (BCS, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)), in der das im vorigen Abschnitt bereits plausibel gemachte, stark vereinfachte Modell einer attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit Variationsmethoden behandelt wurde und gezeigt wurde, daß darin tatsächlich schon alles Wesentliche der Supraleitung enthalten ist und verstanden werden kann. Dies ist ein schönes Beispiel für das Prinzip der Modell-Bildung in der Festkörpertheorie und der Theoretischen Physik überhaupt: Ausgehend von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung kommt man zu einer effektiven attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung, diese wird wieder stark vereinfacht, die  $q$ -Abhängigkeit wird vernachlässigt und nur noch Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin betrachtet, und das resultierende reduzierte Modell kann auch nur approximativ behandelt werden; wenn dann trotzdem der beobachtete Effekt beschrieben werden kann, hat man verstanden, was wirklich das Wesentliche ist. Dies hätte man dagegen noch lange nicht verstanden, wenn

<sup>6</sup> J.Bardeen, \* 1908, † 1991, amerikanischer Physiker und Elektroingenieur, Promotion 1936 bei Wigner in Princeton, 1938 Assistant Professor in Minnesota, ab 1945 bei den Bell-Labs tätig, dort Entwicklung des Transistors (mit Brattain und Shockley), ab 1951 Professor an der University of Illinois in Urbana-Champaigne, 2 Nobelpreise für Physik (1956 für den Transistor und 1972 für die BCS-Theorie)

<sup>7</sup> L.N. Cooper, \* 1930, zeigte 1956 an der University of Illinois die Existenz der gebundenen Zustände bei attraktiver Elektron-Elektron-Wechselwirkung, seit 1958 Professor an der Brown University in Providence, Rhode Island, dort später Arbeiten zur Neurophysik, Nobelpreis 1972

<sup>8</sup> J.R.Schrieffer, \* 1931, Schüler von J.Bardeen, untersuchte in seiner Thesis den BCS-Hamiltonoperator, ab 1962 Professor für Theoretische Physik in Philadelphia, ab 1980 an der University of California Santa Barbara, und ab 1992 an der University of Florida tätig, weitere bedeutende Arbeiten zu Vielteilchenproblemen in der Festkörperphysik, auch zur Hochtemperatur-Supraleitung, Nobelpreis 1972

man den vollen Festkörper-Hamilton-Operator lösen würde und dabei auch den Effekt finden oder sogar vorhersagen würde, obwohl letzteres trotz Computer noch praktisch unmöglich ist.

Der BCS-Hamilton-Operator ist explizit gegeben durch:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (11.39)$$

wobei der erste Term (spin-entartete) freie Elektronen bzw. ein wechselwirkungsfreies, s-artiges Leitungsband beschreibt und der zweite Term die – durch die Elektron-Phonon-Kopplung vermittelte – attraktive Wechselwirkung zwischen Elektronen von entgegengesetztem Spin und entgegengesetztem Impuls. Daß diese Wechselwirkung durch Phononen verursacht wird, geht dadurch ein, daß nur Elektronen mit  $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D$  diese spüren, wobei  $\omega_D$  die Debye-Frequenz ist und hier und im folgenden Energien von der Fermi-Energie aus gemessen werden sollen, also  $E_F = 0$  zum Nullpunkt der Energieskala gewählt wurde. In der ursprünglichen BCS-Arbeit wurde dieser Modell-Hamilton-Operator in Anlehnung an das oben bei den Cooper-Paaren kennengelernte Verfahren mittels eines Variationsansatzes behandelt. Hier soll eine alternative, aber äquivalente Methode besprochen werden, nämlich die der sogenannten Bogoliubov-Transformation<sup>9</sup>, die auch wieder in ganz anderen Bereichen der (Festkörper-) Physik anwendbar ist.

Zunächst wird eine Art Molekularfeld-(„mean-field“-)Entkopplung des Wechselwirkungsterms vorgenommen. Jedoch handelt es sich hier jetzt nicht um die früher besprochene Hartree-Fock-Entkopplung nach Teilchenzahl-Erwartungswerten sondern um eine Entkopplung nach **anomalen Paar-Erwartungswerten**. Die physikalische Motivation für diese anomale BCS-Entkopplung ist die – auf dem Cooper-Paar-Modell beruhende – Vorstellung, daß die Paarung zweier Elektronen mit entgegengesetztem Spin und Impuls durch die Wechselwirkung begünstigt ist und daher die Teilchen-Erzeuger bzw. Vernichter jeweils für ein Elektronen-Paar nicht zu entkoppeln sind, weil deren Dynamik aneinander gebunden bleibt. Mathematisch bedeutet dies die folgende Ersetzung des BCS-Hamilton-Operators durch einen effektiven Ersatz-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} H \rightarrow H_{\text{eff}} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \right\rangle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \\ & + V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \right\rangle \left\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle \end{aligned} \quad (11.40)$$

Hier wurde auf alle möglichen Arten nach anomalen Erwartungswerten entkoppelt und der letzte additive, nur Erwartungswerte enthaltende Term korrigiert Überzäh-

<sup>9</sup> N.N. Bogoliubov, \*1909 in Nishny Novgorod (Rußland), †1992 in Dubna, russischer theoretischer Physiker, Selbststudium von Physik und Mathematik in Kiew, 1. Publikation mit 15 Jahren, Habilitation 1930, seit 1953 Mitglied der Akademie der Wissenschaften, Mitbegründer der nichtlinearen Mechanik, Arbeiten auf fast allen Gebieten der theoretischen und mathematischen Physik, insbesondere zur statistischen Physik und Vierteilchen-Physik, Superfluidität und zuletzt zum Polaron, seit 1956 Direktor am Kernforschungszentrum (JINR) in Dubna

lungen. Dies läßt sich auch schreiben als:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger + \frac{|\Delta|^2}{V} \quad (11.41)$$

mit

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad \Delta^* = V \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle \quad (11.42)$$

Diese  $\Delta, \Delta^*$  sind durch Summen über alle Paar-Erwartungswerte gegeben und werden sich später als der die supraleitende Phase charakterisierende Ordnungsparameter herausstellen. Offenbar enthält der effektive Ersatz-Hamiltonoperator trotz der mean-field-artigen Entkopplung immer noch ungewöhnliche Terme, nämlich zwei Erzeuger und zwei Vernichter hintereinander. Deswegen vertauscht  $H_{\text{eff}}$  auch nicht mit dem Gesamt-Teilchenzahl-Operator, die Teilchenzahl ist also nicht erhalten, was zunächst unphysikalisch zu sein scheint, bei großkanonischer Rechnung im Fock-Raum und im thermodynamischen Limes aber keine Rolle mehr spielt. Der effektive Hamilton-Operator ist aber noch nicht von der üblichen Einteilchen-Form, d. h. bilinear mit einem Erzeuger und einem Vernichter hintereinander, so daß wir die dafür – aus der statistischen Physik (vgl. Abschnitt 4.8) – bekannten Relationen noch nicht ohne Weiteres anwenden können. Um ihn in eine solche Form zu bringen, muß die schon erwähnte Bogoliubov-Transformation durchgeführt werden. Dazu führt man neue Erzeuger und Vernichter  $\{\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \beta_{\mathbf{k}}^\dagger\}$  ein, für die zunächst angesetzt wird:

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger & \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger &= u_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \beta_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & \beta_{\mathbf{k}}^\dagger &= u_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{aligned} \quad (11.43)$$

Das neue und ungewöhnliche an dieser Bogoliubov-Transformation im Vergleich zu einer einfachen Koordinatentransformation (Drehung) ist, daß hier Linearkombinationen eines Erzeugers mit einem Vernichter der ursprünglichen Fermi-(Elektronen-)Operatoren gebildet werden, während bei einer einfachen Koordinatentransformation nur Linearkombinationen von Erzeugern bzw. Vernichtern untereinander aber nicht gemischt auftreten. Auch das Kombinieren von Fermi-Operatoren zu verschiedenen Spin-Richtungen ist bemerkenswert. Man rechnet nun leicht nach, daß die neuen Operatoren  $\{\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \beta_{\mathbf{k}}^\dagger\}$  die folgenden Antikommutator-Relationen erfüllen:

$$\begin{aligned} [\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}]_+ &= [\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \beta_{\mathbf{k}'}^\dagger]_+ = 0 \\ [\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}'}^\dagger]_+ &= [\beta_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}^\dagger]_+ = (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2) \delta_{\mathbf{kk}'} \\ [\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}^\dagger]_+ &= 0 \end{aligned}$$

Falls also

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (11.44)$$

gilt, erfüllen die neuen Operatoren gerade wieder Fermi-Vertauschungsregeln. Ansonsten sollen die  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$  so bestimmt werden, daß der Hamilton-Operator  $H_{\text{eff}}$  diagonal und bilinear mit einem Erzeuger und Vernichter hintereinander bezüglich dieser neuen Quasiteilchenoperatoren wird.

Dies gelingt schon mit den folgenden reellen  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \right), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \right) \quad (11.45)$$

die offenbar  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$  erfüllen. Invertiert man die Beziehungen (11.43), drückt also die ursprünglichen Elektronen-Erzeuger und Vernichter als Linearkombination der  $\{\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger, \beta_{\mathbf{k}}^\dagger\}$  aus und setzt dies in (11.41) ein, so findet man nach etwas Rechnung:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \left( \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) + \frac{|\Delta|^2}{V} \quad (11.46)$$

mit

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2} \quad (11.47)$$

Der effektive Hamilton-Operator ist also diagonal bezüglich der neuen Fermi-Operatoren, man hat also neue Quasiteilchen-Operatoren eingeführt, bezüglich denen der Hamilton-Operator formal die Gestalt eines wechselwirkungsfreien Fermi-Systems hat. Diese Quasiteilchen haben keine physikalisch-anschauliche Interpretation; insbesondere entsprechen sie nicht den Cooper-Paaren, die ja Bosonen sein müssen, während die hier eingeführten Quasiteilchen Fermionen sind.

Hier ist das in Gleichung (11.42) eingeführte und hier formal als Parameter erscheinende

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle_{H_{\text{eff}}} \quad (11.48)$$

noch selbstkonsistent zu bestimmen; Selbstkonsistenz bedeutet hier, daß der thermodynamische Erwartungswert bezüglich dem Hamiltonoperator  $H_{\text{eff}}$  zu berechnen ist, der das  $\Delta$  selbst wieder als Parameter enthält. Mit Gl. (11.43), (11.45) folgt

$$\begin{aligned} \Delta &= V \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \left( -v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger + u_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}} \right) \left( u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \right\rangle_{H_{\text{eff}}} \\ &= V \sum_{\mathbf{k}} \left( -v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \left\langle \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} \right\rangle_{H_{\text{eff}}} - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left\langle \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}} \right\rangle_{H_{\text{eff}}} \right. \\ &\quad \left. + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}}^2 \langle \beta_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \rangle_{H_{\text{eff}}} - v_{\mathbf{k}}^2 \langle \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle_{H_{\text{eff}}} \right) \end{aligned} \quad (11.49)$$

Wegen

$$u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} = \frac{\Delta}{2 \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}}$$

ergibt sich

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \left( \frac{1}{2} - f(E_{\mathbf{k}}) \right) = \frac{V\Delta}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \quad (11.50)$$

Diese Selbstkonsistenzgleichung hat immer die triviale Lösung  $\Delta = 0$ , was wieder dem normalen Metall entspricht. Eine nicht-triviale Lösung  $\Delta \neq 0$  existiert, falls die Gleichung

$$1 = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \tanh \frac{\beta \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}}{2}$$

(11.51)

erfüllt ist. Dies ist die

### BCS-Selbstkonsistenzgleichung

für den supraleitenden Ordnungsparameter  $\Delta$ . Ersetzt man die  $k$ -Summe in der üblichen Weise durch ein Integral über die ungestörte Zustandsdichte  $\rho_0(E)$  (pro Spurrichtung) der freien, nichtwechselwirkenden Elektronen, lässt sich dies auch schreiben als

$$1 = \frac{V}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\varepsilon \rho_0(\varepsilon) \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + |\Delta|^2}} \tanh \frac{\beta \sqrt{\varepsilon^2 + |\Delta|^2}}{2} \quad (11.52)$$

wobei jetzt der charakteristische cut-off  $\hbar\omega_D$  explizit hingeschrieben wurde, der zum Ausdruck bringt, daß die attraktive Wechselwirkung nur über Energien der Größenordnung Phononen-(Debye-)Energie wirksam ist. Diese Gleichung hat für hinreichend tiefe Temperaturen immer eine Lösung, denn für  $T = 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) gilt  $\tanh \frac{\beta \sqrt{\varepsilon^2 + |\Delta|^2}}{2} \rightarrow 1$  und man kann die Integration analytisch elementar ausführen, wenn man annimmt, daß die ungestörte Leitungsbandzustandsdichte ungefähr konstant ist über das Energieintervall  $\hbar\omega_D$ :

$$1 = V \rho_0 \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}} = V \rho_0 \operatorname{arsinh} \frac{\varepsilon}{\Delta_0} \Big|_0^{\hbar\omega_D} = V \rho_0 \operatorname{arsinh} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \quad (11.53)$$

Als Lösung für den  $T = 0$ -Ordnungsparameter erhält man daher:

$$\Delta(T = 0) = \Delta_0 = \hbar\omega_D \frac{1}{\sinh \frac{1}{V\rho_0}} \approx 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{V\rho_0}}$$

(11.54)

Hier tritt offenbar wieder die nicht-analytische Abhängigkeit des Ordnungsparameters von der Kopplungskonstanten (Wechselwirkung)  $V$  auf, die uns schon bei der Besprechung der Bindungsenergie des Cooperpaars begegnet war.

Für hohe Temperaturen gilt dagegen  $\tanh \frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2+|\Delta|^2}}{2} \approx \frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2+|\Delta|^2}}{2}$ . Damit folgt

$$1 = V\rho_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\varepsilon \frac{\beta}{2} \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}} = \beta V\rho_0 \frac{\hbar\omega_D}{2} \rightarrow 0 \text{ für } \beta \rightarrow 0$$

Für hohe Temperaturen gibt es also keine nicht-triviale Lösung für den BCS-Ordnungsparameter. Da es also nun für tiefe  $T$  eine Lösung gibt, für hohe  $T$  aber nicht, muß es eine kritische Temperatur  $T_c$  geben, unterhalb der ein  $\Delta \neq 0$  existieren kann. Genau bei  $T_c$  verschwindet  $\Delta$ ; um  $T_c$  zu bestimmen suchen wir daher die Lösung von (11.52) speziell für  $\Delta(T_c) = 0$

$$1 = V\rho_0 \int_0^{\hbar\omega_D} d\varepsilon \frac{\tanh \frac{\varepsilon}{2k_B T_c}}{\varepsilon} = V\rho_0 \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} dx \frac{dx}{x} \tanh x \quad (11.55)$$

Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung von  $\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c} \gg 1$  (wegen  $\hbar\omega_D \approx 300$  K,  $T_c \approx 10$  K)

$$1 \approx V\rho_0 \left( \ln \frac{\hbar\omega_D}{2kT_c} - \int_0^\infty dx \ln x (1 - \ln \tanh^2 x) \right) = V\rho_0 \left( \ln \frac{\hbar\omega_D}{2kT_c} - \ln \frac{\pi}{4e\gamma} \right) \quad (11.56)$$

da das letzte bestimmte Integral analytisch bekannt ist; hierbei ist  $e = 2.7182$  die bekannte Eulersche Zahl, und es tritt eine weitere spezielle (mit Namen versehene) irrationale Zahl auf, die Eulersche Konstante  $\gamma = 0.5772$ . Nach  $T_c$  aufgelöst findet man

$$k_B T_c = \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{V\rho_0}} = 1.136 \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{V\rho_0}} \quad (11.57)$$

Dies ist das BCS-Ergebnis für die kritische Temperatur  $T_c$ , unterhalb der ein der effektiv anziehenden Elektron-Elektron-Wechselwirkung unterliegendes System supraleitend wird. Man beachte die direkte Proportionalität von  $T_c$  zur Debye-Frequenz, also zu typischen Phononen-Frequenzen bzw. der für das Phononen-Spektrum charakteristischen Energieskala. Phononenfrequenzen sind aber gemäß Kapitel 3 umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Ionenmasse, was schon aus der klassischen Behandlung folgt. Also gilt:

$$\hbar\omega_D \sim M^{-1/2} \rightarrow T_c \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (11.58)$$

Diese  $M^{-1/2}$ -Abhängigkeit des supraleitenden  $T_c$ , die hier in der BCS-Behandlung ihre natürliche Erklärung findet, bezeichnet man auch als den **Isotopen-Effekt**. Er kann experimentell überprüft werden, wenn man Proben des gleichen Metalls aber zusammengesetzt aus verschiedenen Isotopen des gleichen chemischen Elements untersucht und ist häufig gut erfüllt. Wenn man den Isotopeneffekt findet, ist dies ein eindeutiger Hinweis auf den Elektron-Phonon-Mechanismus als Ursache

der supraleitenden Paarung. Wenn er nicht oder nur in schwächerem Maß beobachtet wird, ist es allerdings noch kein überzeugender Hinweis auf einen anderen Paarungs-Mechanismus, da ja auch die anderen Parameter (z. B. die Kopplungskonstante  $V$ ) von der Ionen-Masse abhängen können. Insgesamt sollte  $T_c$  danach um so größer sein je leichter das metallische Element ist. Daher sollte atomarer metallischer Wasserstoff ein besonders hohes  $T_c$  haben. Wie schon in Abschnitt 4.6 erwähnt, existiert der aber leider nicht unter normalen Umständen (Drucken), sondern es gibt nur molekularen festen Wasserstoff  $H_2$ , welcher im festen Aggregatzustand ein Isolator ist. Neben der Ionenmasse hängt  $T_c$  noch (nicht-analytisch) von der Kopplungskonstanten  $V$  und der ungestörten elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante ab. Je größer die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und damit die effektive anziehende Wechselwirkung  $V$  wird und je größer die Zustandsdichte  $\rho_0$  ist desto größer wird auch  $T_c$ . Bei einigen der herkömmlichen Supraleiter mit relativ hohem  $T_c$  bis zu 23 K, nämlich den sogenannten „A-15-Substanzen“, wird tatsächlich vermutet, daß dies mit durch eine hohe elektronische Zustandsdichte an der Fermienergie bedingt ist. Die Abhängigkeit von  $V$  und damit der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsstärke läßt unmittelbar verstehen, warum schlechte Metalle in der Regel gute Supraleiter sind und umgekehrt. Bei relativ starker Elektron-Phonon-Kopplung hat man ja bei normalen Metallen einen starken Streumechanismus (vgl. Abschnitt 7.4.2) und damit einen großen elektrischen Widerstand aber andererseits auch eine starke attraktive Wechselwirkung und damit ein relativ hohes  $T_c$ . Umgekehrt werden viele normalleitend gute Metalle mit kleinem spezifischen Widerstand (wie Cu, Ag, Na) überhaupt nicht supraleitend, was wohl daran liegt, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu klein ist in diesen Metallen.

Offenbar gilt

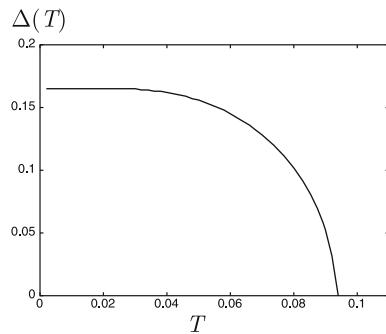
$$\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = \frac{\pi}{e^\gamma} = 1.76 \quad (11.59)$$

Die BCS-Theorie sagt also für das Verhältnis von  $T = 0$ -Ordnungsparameter und kritischer Temperatur  $T_c$  eine universelle Konstante voraus. Für beliebige Temperatur  $0 < T < T_c$  muß die BCS-Selbstkonsistenzgleichung (11.52) numerisch gelöst werden und man findet den in Abb. 11.8 dargestellten Verlauf für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungs-Parameters  $\Delta(T)$ . Das asymptotische Verhalten nahe bei  $T = 0$  und nahe bei  $T_c$  kann aber noch analytisch abschätzen zu

$$\begin{aligned} T \rightarrow 0 : \quad \Delta(T) &= \Delta_0 - \sqrt{2\pi k_B T_c \Delta_0} e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}} \\ T \rightarrow T_c : \quad \Delta(T) &= k_B T_c \pi \sqrt{\frac{8}{7\xi(3)}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \end{aligned} \quad (11.60)$$

Insbesondere verschwindet der Ordnungsparameter also mit einer Wurzelsingulärheit bei  $T_c$  bzw. der kritische Index für den Ordnungsparameter ist  $\frac{1}{2}$ . Solch ein kritischer Index ist typisch für Molekularfeld-Behandlungen von Phasenübergängen und sogenannten „kritischen Phänomenen“. Er ergibt sich auch bei ganz ande-

**Abb. 11.8** Temperaturabhängigkeit des supraleitenden Ordnungsparameters  $\Delta$  in der BCS-Theorie



ren Arten von Phasenübergängen, z. B. beim Van-der-Waals-Gas (Flüssigkeits-Gas-Übergang) oder bei den noch zu besprechenden magnetischen Phasenübergängen.

Bei letzteren ist die Magnetisierung der Ordnungsparameter und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten sieht qualitativ genauso aus wie oben dargestelltes  $\Delta(T)$ . Im Detail verschwindet allerdings die Magnetisierung mit einem anderen kritischen Index als  $\frac{1}{2}$  bei  $T_c$ , während eine Molekularfeld-Näherung hierfür ebenfalls  $\frac{1}{2}$  ergibt. Beim supraleitenden Phasenübergang ist dieser kritische Index  $\frac{1}{2}$  aber auch experimentell exzellent bestätigt. Im Unterschied zu magnetischen Phasenübergängen ist beim supraleitenden Übergang die Molekularfeldnäherung, d. h. die BCS-Näherung, bereits ausgezeichnet.

Man kann nun noch die gesamte Thermodynamik berechnen; wir beschränken uns hier auf einige wenige charakteristische Größen und wollen insbesondere noch die spezifische Wärme explizit ausrechnen. Wir beginnen mit der Berechnung der freien Energie bzw. des großkanonischen Potentials

$$\begin{aligned} \Phi_s &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta H_{\text{eff}}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} \exp \left[ -\beta \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}) - \beta \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) - \beta \frac{\Delta^2}{V} \right] \\ &= \frac{\Delta^2}{V} + \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \ln (1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \end{aligned} \quad (11.61)$$

Dies entspricht bis auf die beiden ersten Summanden gerade der freien Energie wechselwirkungsfreier Fermionen mit Dispersion  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}$ , was zu erwarten war, da der effektive Hamiltonoperator ja formal wechselwirkungsfreie Teilchen zu beschreiben scheint; der Faktor 2 röhrt her von den beiden  $\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}$  Quasiteilchenarten, was den beiden Spinrichtungen bei wirklich freien Elektronen entspricht. Minimiert man  $\Phi_s$  bezüglich  $\Delta$  kommt man übrigens zurück zur BCS-Selbstkonsistenzgleichung für  $\Delta$ ; wie üblich bzw. physikalisch sinnvoll bei Molekularfeldbehandlungen liefert also die BCS-Lösung gerade den optimalen effektiven Hamilton-Operator  $H_{\text{eff}}$ , für den das zugehörige thermodynamische Potential mini-

mal wird. Aus dem großkanonischen Potential kann man nun die mittlere Teilchenzahl berechnen und findet, daß die Teilchenzahl im supraleitenden Zustand die gleiche ist wie im normalleitenden Zustand, was ebenfalls physikalisch vernünftig ist.

Hier soll noch die Berechnung der Entropie explizit durchgeführt werden, deren Temperaturableitung ja unmittelbar die spezifische Wärme ergibt. Für die Entropie  $S_s$  im supraleitenden Zustand findet man nach den Regeln der statistischen Physik:

$$\begin{aligned} S_s &= -\frac{\partial \Phi_s}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi_s}{\partial \Delta} \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\partial \Phi_s}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = \\ &= \underbrace{\left( 2\frac{\Delta}{V} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} + 2 \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} f(E_{\mathbf{k}}) \right)}_{=0, \text{BCS-Selbstkonsistenzgleichung (11.50)}} \frac{\partial \Delta}{\partial T} \end{aligned}$$

$$- 2k_B \sum_{\mathbf{k}} \left[ \ln \left( 1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} \right] \quad (11.62)$$

Somit erhält man

$$\begin{aligned} S_s &= -2k_B \sum_{\mathbf{k}} \left[ \ln \left( 1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} \right] \\ &= -2k_B \sum_{\mathbf{k}} [(1 - f(E_{\mathbf{k}})) \ln(1 - f(E_{\mathbf{k}})) + f(E_{\mathbf{k}}) \ln(f(E_{\mathbf{k}}))] \quad (11.63) \end{aligned}$$

Dies entspricht gerade wieder der Entropie freier Fermionen mit Dispersion  $E_{\mathbf{k}}$ . Für die spezifische Wärme ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_s &= -2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\partial}{\partial(\beta E_{\mathbf{k}})} \ln \left( 1 + e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} - \frac{\beta E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \right] \frac{\partial}{\partial T} (\beta E_{\mathbf{k}}) \\ &= 2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \left( E_{\mathbf{k}} \frac{1}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) \\ &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \left[ \frac{E_{\mathbf{k}}^2}{T} - \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta^2}{\partial T} \right] = -\frac{2}{T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \left( E_{\mathbf{k}}^2 + \frac{\beta}{2} \frac{\partial \Delta^2}{\partial \beta} \right) \quad (11.64) \end{aligned}$$

Das ergibt die schon in Abbildung 11.4 gezeigte charakteristische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. In den Grenzfällen  $T \rightarrow 0$  und  $T \rightarrow T_c$  kann man das Verhalten von  $c_s$  auch analytisch abschätzen; unter Benutzung von (11.60) ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial T} \Big|_{T_c} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \pi^2 k_B^2 T_c^2 \frac{8}{7\xi(3)} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right] = -\frac{8\pi^2 k_B^2}{7\xi(3)} T_c \quad (11.65)$$

und daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{c_s - c_n}{c_n} &= \rho_0 \int d\varepsilon \frac{\beta E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \frac{8\pi^2 k_B^2}{7\xi(3)} T_c \underbrace{\frac{1}{\frac{2\pi^2}{3}\rho_0 k_B^2 T_c}}_{=c_n(T_c)} \\ &= \frac{12}{7\xi(3)} = 1.43 \end{aligned} \quad (11.66)$$

wobei

$$\int d\varepsilon \frac{\beta E_{\mathbf{k}} e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} = \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) = -f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 1$$

benutzt wurde. Die BCS-Theorie sagt also einen Sprung der spezifischen Wärme bei  $T_c$  voraus, also beim Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase, und einen universellen Wert 1.43 für das Verhältnis dieses Sprungs zur normalen metallischen spezifischen Wärme. Die Existenz dieses Sprunges ist experimentell gut bestätigt und auch das Verhältnis ist für sehr viele Supraleiter zumindest von der Größenordnung, wie es die BCS-Theorie vorhersagt. Bei Supraleitern wie Zn, Al, Ga oder allgemein den sogenannten „weak-coupling“-Supraleitern ergeben sich Sprungverhältnisse von 1.3–1.4, bei anderen (sogenannten „strong-coupling“-)Supraleitern ergeben sich aber quantitativ auch Abweichungen vom BCS-Wert (z. B. 2.7 bei Pb). Im anderen Grenzfall  $T \rightarrow 0$  ergibt sich aus (11.60):

$$c_s(T) = \sqrt{8\pi} \rho_0 \Delta_0 k_B \sqrt{\frac{\Delta_0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}} \quad (11.67)$$

Die spezifische Wärme geht also insbesondere nicht-analytisch exponentiell mit  $\exp[-\Delta_0/k_B T]$  gegen 0 für  $T \rightarrow 0$ . Gemäß den Regeln der Thermodynamik (bzw. statistischen Physik, vgl. auch Abschnitte 3.5, 4.8 und 4.9) ist dies ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein einer Energie-Lücke im Einteilchen-Anregungsspektrum.

Dieses Anregungsspektrum, d. h. die Einteilchen-Zustandsdichte, wollen wir zum Abschluß noch explizit angeben. Es gilt gemäß Definition:

$$\begin{aligned} \rho_s(\omega) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) \\ &= 2\rho_0 \int d\varepsilon \delta \left( \omega - \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2} \right) \\ &= 2\rho_0 \int \frac{E dE}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \delta(\omega - E) \\ &= 2\rho_0 \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} \end{aligned} \quad (11.68)$$

wobei  $\rho_0$  die ungestörte Zustandsdichte pro Spinrichtung ist und

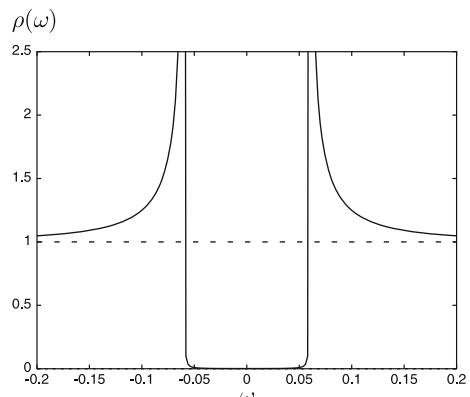
$$E = \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}, \quad dE = \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \rightarrow d\varepsilon = \frac{E dE}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

benutzt wurde. Es existiert also eine Energie-Lücke  $2\Delta$  im Einteilchen-Anregungsspektrum, wie schon aus dem Verhalten der spezifischen Wärme für  $T \rightarrow 0$  zu erwarten war. Deshalb nennt man den supraleitenden Ordnungsparameter auch Energielücke oder „gap“ und die Selbstkonsistenzgleichung auch „BCS gap-equation“. Dies erlaubt auch eine einfache anschauliche Interpretation, warum die Gleichstrom-Leitfähigkeit (trotz Störstellen und Phononen) in Supraleitern unendlich gut ist, was Supraleitung ja ihren Namen gibt. Im normalleitenden Metall gibt es immer unbesetzte Zustände an der Fermikante, in die die Leitungselektronen gestreut werden können, so daß die Lebensdauer in einem  $\mathbf{k}$ -Zustand endlich wird; im Supraleiter ist dagegen eine endliche Energielücke  $2\Delta$  zu überwinden, um eine solche Streuung zu erreichen. Diese Vorstellung ist andererseits auch wieder etwas grob, denn wie bereits von Halbleitern her bekannt bedeutet eine Energielücke allein sicher nicht unbedingt unendliche Leitfähigkeit. Dieses Kapitel hat außerdem nur die Gleichgewichts-Thermodynamik von Supraleitern behandelt; um die unendlich gute Leitfähigkeit und den Meißner-Effekt zu verstehen, muß man das System bei Anwesenheit von elektromagnetischen Feldern untersuchen; dann spielen Cooper-Paare mit endlichem Gesamt-Impuls  $\mathbf{K}$  eine Rolle, und man muß den stromtragenden Zustand im Rahmen einer BCS-Behandlung untersuchen, was im nächsten Abschnitt skizziert werden soll.

## 11.5 Stromtragender Zustand in der BCS-Theorie

Wir betrachten jetzt einen Supraleiter bei Anwesenheit von elektromagnetischen Feldern, deren Ankopplung wie immer durch den folgenden Stör-Hamiltonoperator beschrieben werde:

$$H' = -\frac{1}{c} \int d^3r \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (11.69)$$



**Abb. 11.9** Einteilchen-Zustandsdichte des Supraleiters um  $E_F = 0$

wobei  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential ist und  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  der volle Stromoperator ist

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \underbrace{\frac{e^2}{mc} \hat{n}(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}_{\text{diamagnetischer Anteil}} = \mathbf{j}(\mathbf{r}) + j_{Dia}(\mathbf{r}) \quad (11.70)$$

der also auch den zu  $\mathbf{A}$  selbst proportionalen diamagnetischen Anteil enthält, und  $\hat{n}(\mathbf{r})$  ist der Teilchendichte-Operator.

Unter der Annahme, daß sich die Metall-Elektronen durch freie Teilchen beschreiben lassen mit ebenen Wellen  $\exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}]/\sqrt{Vol}$  als Einteilchen-Wellenfunktionen (*Vol* Systemvolumen), lassen sich die Fouriertransformierten von Strom und Dichte in 2. Quantisierung schreiben als:

$$\mathbf{j}_{\mathbf{q}} = \frac{e\hbar}{2mVol} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (11.71)$$

$$\hat{n}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{Vol} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (11.72)$$

Damit erhält man für den Stör-Anteil  $H'$  des Hamilton-Operators in linearer Ordnung in  $\mathbf{A}$ :

$$\begin{aligned} H' &= -\frac{Vol}{i} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{J}_{-\mathbf{q}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}}(t) = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} (2\mathbf{k} + \mathbf{q}) \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \\ &\quad = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{A}_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma} \end{aligned} \quad (11.73)$$

Ziel ist es wieder, den Erwartungswert des vollen Stromoperators unter dem Einfluß dieser Störung im supraleitenden BCS-Zustand zu berechnen. Dazu ersetzt man zweckmäßig die Elektronen- $c$ -Operatoren durch die Quasiteilchen-  $\alpha$  und  $\beta$ -Operatoren gemäß (11.43)

$$\begin{aligned} &c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-(\mathbf{k}-\mathbf{q})\downarrow} = \\ &\left( u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) \left( u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \right) - \left( v_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \\ &\times \left( -v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) \\ &= (u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}}) \left( \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} - \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) + (u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}}) \\ &\times \left( \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}}^\dagger - \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) \end{aligned}$$

Daher folgt für kleine  $\mathbf{q}$

$$\mathbf{j}_{\mathbf{q}} = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\mathbf{k}} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) \left( \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} - \beta_{\mathbf{k}}^\dagger \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) \quad (11.74)$$

wobei

$$u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1, \quad u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = 0$$

benutzt wurde. Analog folgt dann für den Störanteil des Hamilton-Operators:

$$H' = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\mathbf{k}} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \left( \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}} \right) \quad (11.75)$$

Der Erwartungswert des vollen Stromoperators soll wieder (wie in Kapitel 7 schon besprochen) in linearer Responsestheorie berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_{\mathbf{q}} \rangle(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [j_{\mathbf{q}}(t-t'), H'(t')] \rangle_{H_{\text{eff}}} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{n,m} \left( e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m} \right) e^{i(t-t')(E_n - E_m)/\hbar} \\ &\quad \cdot \langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{q}} | m \rangle \langle m | H' | n \rangle e^{i(t-t')(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega + i0^+)} e^{-it\omega} \end{aligned} \quad (11.76)$$

wobei  $\{|n\rangle\}$  hier noch die vollen Vielteilchen-Eigenzustände des ungestörten Systems (d.h. ohne  $H'$ ) bezeichnet; im Rahmen der BCS-Theorie sind dies hier die Eigenzustände des effektiven BCS-Hamilton-Operators (11.46), der ja formal von der üblichen Einteilchenform (bzgl. der Quasiteilchen) ist. Dabei wurde auch noch die übliche einfache  $\exp[-i(\omega + i0^+)t']$ -Zeitabhängigkeit für das elektromagnetische Feld angenommen mit Berücksichtigung der Kausalität im infinitesimal kleinen Frequenzimaginärteil. Zeitliche Fouriertransformation führt zu

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_{\mathbf{q}} \rangle(\omega) &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{i(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega + i0^+)} \langle n | \mathbf{j}_{\mathbf{q}} | m \rangle \langle m | H' | n \rangle \\ &= -\frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{E_n - E_m + \hbar\omega + i0^+} \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c} \frac{V}{N^2} \\ &\quad \cdot \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}'} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) \langle n | \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} - \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}} | m \rangle \cdot \\ &\quad \cdot (2\mathbf{k}' - \mathbf{q}') \langle m | \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \beta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}} | n \rangle \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (11.77)$$

Benutzt man jetzt, daß der effektive Hamilton-Operator formal Einteilchengestalt hat, dann können die statistischen Faktoren durch Fermifunktionen und die Energiedifferenzen durch die Differenzen von Einteilchenenergien ausgedrückt werden und es folgt

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_{\mathbf{q}} \rangle(\omega) &= \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) ((2\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{A}_{\mathbf{q}}) \left( \frac{f(E_{\mathbf{k}}) - f(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega + i0^+} \right. \\ &\quad \left. + \frac{f(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) - f(E_{\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar\omega + i0^+} \right) \end{aligned} \quad (11.78)$$

Im statischen Grenzfall  $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$  ergibt sich:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} 2\mathbf{k} (2\mathbf{k} \mathbf{A}_0) \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right) \quad (11.79)$$

bzw. für den Gesamtstrom

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{J} \rangle &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} 2\mathbf{k}(2\mathbf{k}\mathbf{A}_0) \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{ne^2}{me} \mathbf{A}_0 \\ &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c} \frac{1}{(2\pi)^3} 4 \cdot 2\pi \frac{2}{3} \int dk k^2 \mathbf{A}_0 \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{ne^2}{me} \mathbf{A}_0 \\ &= \left( \frac{e^2 \hbar}{m^2 c} \frac{1}{3\pi^2} \int dk k^4 \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{ne^2}{me} \right) \cdot \mathbf{A}\end{aligned}$$

Wenn es sich um einen Normalleiter handelt, dann gilt  $E_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  und die Ableitung der Fermifunktion wird für tiefe Temperaturen gerade eine Deltafunktion an der Fermienergie und es folgt mit den üblichen Beziehungen für freie Elektronen

$$\begin{aligned}\frac{V}{N} \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 &= 1 \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \\ \frac{2E_F}{k_F^5} \int dk k^4 \left( -\frac{df(\epsilon_{\mathbf{k}})}{d\epsilon_{\mathbf{k}}} \right) &= \frac{2m}{\hbar^2 k_F^6} E_F k_F^4 = 1\end{aligned}$$

Daher heben sich die beiden Summanden gerade gegenseitig auf; dies entspricht der Kompensation des diamagnetischen Anteils zur Leitfähigkeit durch den Realteil der Strom-Strom-Suszeptibilität, was in Abschnitt 7.7 schon einmal angesprochen wurde. Im BCS-Fall liegt aber eine Energielücke vor an der Fermikante; daher gilt für  $T = 0$   $\frac{df}{dE_{\mathbf{k}}} = 0$  und es folgt

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A} \quad (11.80)$$

Im supraleitenden Fall bleibt also gerade der rein diamagnetische Anteil der Stromdichte übrig im Unterschied zum Normalleiter, wo dieser kompensiert wird. Wir haben also eine Stromdichte direkt proportional zum Vektorpotential zu erwarten. Bei endlichen Temperaturen  $0 < T < T_c$  ist  $\frac{df}{dE_{\mathbf{k}}} \neq 0$ , aber es bleibt doch ein Anteil proportional zum Vektorpotential wegen

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A} \left[ 1 - \frac{2E_F}{k_F^5} \int dk k^4 \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right) \right] \quad (11.81)$$

## 11.6 Elektrodynamik der Supraleiter, London-Gleichungen

Bereits in den 30-er-Jahren wurde von den Brüdern Fritz und Heinz London<sup>10</sup> eine phänomenologische Theorie der Supraleitung entwickelt. Ausgangspunkt war der

---

<sup>10</sup> Fritz London, \* 1900 in Berlin, † 1954 in Durham (North Carolina, USA), entwickelte 1927 mit Heitler die „Heitler-London-Theorie“ des H<sub>2</sub>-Moleküls und 1935 mit seinem Bruder Heinz London die phänomenologische „London-Theorie“ der Supraleitung, sagte 1950 die Flußquantisierung der Supraleitung voraus.

Ansatz, daß Supraströme proportional zum Vektorpotential sein sollen, was man gemäß dem vorigen Abschnitt ja aus der mikroskopischen BCS-Theorie herleiten kann. Bei normalen Metallen gilt dagegen das Ohmsche Gesetz, also eine Proportionalität zwischen Stromdichte und Feldstärke. Wie man aus der klassischen Elektrodynamik weiß und auch hier noch einmal in Abschnitt 8.1 kurz skizziert worden ist, kann man damit aus den Maxwellgleichungen die Telegrafengleichungen herleiten und z. B. den Skin-Effekt verstehen, daß elektromagnetische Wechselfelder nur in eine dünne Schicht an der Oberfläche eines Metalls eindringen und nach Innen hin exponentiell abklingen. Benutzt man statt des Ohmschen Gesetzes die erwähnte Proportionalität zwischen Strom und Vektorpotential, ergibt sich auf mathematisch ganz analoge Weise, daß statische magnetische Felder nur in eine dünne Schicht an der Oberfläche eines Supraleiters eindringen können. Das Innere eines Supraleiters bleibt also feldfrei, so daß der Meißner-Effekt seine natürliche Erklärung findet. Im folgenden soll diese Herleitung kurz skizziert werden.

Wir gehen aus von den mikroskopischen Maxwell-Gleichungen bei Anwesenheit von Strömen im Medium aber Ladungsneutralität (gleich viele positive wie negative Ladungen):

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \mathbf{E} &= 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}\end{aligned}\quad (11.82)$$

In normalen Metallen liefert das Ohmsche Gesetz  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  den Zusammenhang zwischen Stromdichte und elektrischer Feldstärke. Dies bedeutet aber, daß es Dissipation im Medium gibt, daß die Elektronen so etwas wie Reibung spüren, daß die Elektronen also gestreut werden. Tatsächlich zeigt ja die elementarste Transporttheorie, nämlich die in Abschnitt 7.1.1 besprochene Drude-Theorie, daß die Leitfähigkeit gerade durch die endliche Lebensdauer bzw. das Inverse des Reibungskoeffizienten begrenzt wird.

Eine „Drude“-Behandlung freier Elektronen ohne Reibung geht aus von der elementaren Bewegungsgleichung  $m\ddot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E}$ ; daraus folgt für die Zeitableitung der Stromdichte  $\mathbf{j} = ne\dot{\mathbf{v}}$ :

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} \quad (11.83)$$

Wegen  $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}} - \operatorname{grad} \phi$  ergibt sich, wenn man das Skalarpotential zu 0 wählt:

$$\mathbf{j} = -\frac{ne^2}{mc} \mathbf{A} \quad (11.84)$$

Der Londonsche Ansatz für die supraleitende Stromdichte ist daher

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{A}$$

(11.85)

---

sierung voraus, 1933–36 in Oxford, 1936–39 in Paris tätig, 1939 in die USA emigriert und dort Professor an der Duke University in Durham

wobei  $n_s$  die Dichte der supraleitenden Elektronen, die sich reibungsfrei bewegen können, ist. Daraus ergeben sich die **London-Gleichungen**

$$\boxed{\text{rot } \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{mc} \text{rot } \mathbf{A} = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B} \quad \frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = -\frac{n_s e^2}{mc} \dot{\mathbf{A}} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}} \quad (11.86)$$

Für statische Felder und nur Supraströme folgt dann aus den Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \\ \rightarrow \text{rot rot } \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \text{rot } \mathbf{j}_s = -\frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\Delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) + \text{grad div } \mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\Delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (11.87)$$

also

$$\boxed{\Delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad \Delta \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{j}_s(\mathbf{r})} \quad (11.88)$$

Diese Gleichungen sollen nun für den einfachsten Spezialfall des supraleitenden Halbraums gelöst werden; es sei also ein Supraleiter im Bereich  $z > 0$  und Vakuum im Bereich  $z < 0$ . Aus Symmetriegründen ist daher nur eine z-Abhängigkeit des Magnetfeldes zu erwarten und man hat im Supraleiter

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (11.89)$$

Dies wird offenbar gelöst durch

$$\boxed{\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 e^{-z/\lambda_L}} \quad (11.90)$$

mit der Londonschen Eindringtiefe:

$$\boxed{\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}}} \quad (11.91)$$

Das Magnetfeld fällt also exponentiell auf einer charakteristischen Längenskala  $\lambda_L$  ab ins Innere des Supraleiters hin, ein Magnetfeld ist also nur in einer dünnen Schicht an der Oberfläche des Supraleiters spürbar und verschwindet im Inneren des Supraleiters. Genauso fließt der Suprastrom nur in einer dünnen Schicht von der Größenordnung der Eindringtiefe. Der Meißner-Effekt, daß es im Inneren eines Supraleiters kein Magnetfeld gibt, wird also im Rahmen der phänomenologischen London-Theorie zwangslässig erklärt. Die Größenordnung der Eindringtiefe ist bei herkömmlichen Supraleitern

$$\lambda_L \approx 10^2 \text{ Å}$$

Dabei ist  $\lambda_L$  aber temperaturabhängig und divergiert für  $T \rightarrow T_c$ . Gemäß dem vorigen Abschnitt gilt für die Eindringtiefe im Rahmen der mikroskopischen BCS-

Theorie (BCS - Eindringtiefe):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2E_F}{k_F^5} \int dk k^4 \left( -\frac{df(E_{\mathbf{k}})}{dE_{\mathbf{k}}} \right)}} \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \infty \quad (11.92)$$

Um 1950 hat Fritz London seinen Ansatz für die supraleitende Stromdichte noch etwas verallgemeinert, indem er eine ortsabhängige Phase zugelassen hat. Wenn  $\Psi(\mathbf{r})$  die elementare quantenmechanische Wellenfunktion für „supraleitende Ladungsträger“ ist, dann gilt für die entsprechende Teilchendichte

$$n_s(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (11.93)$$

Die Wellenfunktion selbst ist aber i. a. komplex, hat also Betrag und Phase, und kann geschrieben werden als

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n_s(\mathbf{r})} e^{i\Theta(\mathbf{r})} \quad (11.94)$$

Für die Stromdichte gilt nach elementarer Quantenmechanik:

$$\mathbf{j} = \frac{e}{2m} \left[ \left( \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right)^* \Psi + \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right] \quad (11.95)$$

Einsetzen für  $\Psi(\mathbf{r})$  liefert

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \sqrt{n_s(\mathbf{r})} e^{i\Theta(\mathbf{r})} &= \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \sqrt{n_s(\mathbf{r})} \right) e^{i\Theta(\mathbf{r})} + \sqrt{n_s(\mathbf{r})} (\hbar \nabla \Theta(\mathbf{r})) e^{i\Theta(\mathbf{r})} \\ &\quad - \frac{e}{c} \mathbf{A} \Psi(\mathbf{r}) \\ \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi(\mathbf{r})^* &= \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla \sqrt{n_s(\mathbf{r})} \right) e^{-i\Theta(\mathbf{r})} \\ &\quad + \sqrt{n_s(\mathbf{r})} (\hbar \nabla \Theta(\mathbf{r})) e^{-i\Theta(\mathbf{r})} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \Psi^*(\mathbf{r}) \\ \rightarrow \mathbf{j} &= \frac{e}{2m} \left[ -\frac{\hbar}{i} (\nabla \sqrt{n_s(\mathbf{r})}) \sqrt{n_s(\mathbf{r})} + n_s(\mathbf{r}) \hbar \nabla \Theta - \frac{e}{c} n_s(\mathbf{r}) \mathbf{A} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar}{i} (\nabla \sqrt{n_s(\mathbf{r})}) \sqrt{n_s(\mathbf{r})} + n_s(\mathbf{r}) \hbar \nabla \Theta - \frac{e}{c} n_s(\mathbf{r}) \mathbf{A} \right] \end{aligned}$$

Damit erhält man zusammengefaßt für die supraleitende Stromdichte

$$\boxed{\mathbf{j}_s = \frac{e}{m} n_s(\mathbf{r}) \left[ \hbar \nabla \Theta(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]} \quad (11.96)$$

Bei ortsunabhängiger Phase gilt  $\Theta(\mathbf{r}) = \Theta = \text{const}$  und somit  $\mathbf{j}_s = -\frac{e^2}{mc} n_s(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})$  und damit wieder der alte Ansatz (11.85). Im allgemeineren Fall, daß die Phase

der Wellenfunktion der supraleitenden Teilchen ortsabhängig ist, gilt aber stattdessen der Ansatz (11.96), der alte Ansatz (11.85) ist darin als Spezialfall enthalten. Betrachte nun einen supraleitenden Ring, dessen Dicke groß gegenüber der Eindringtiefe  $\lambda_L$  ist, und lege einen geschlossenen Weg  $C$  weit ins Innere des Rings. Dann ist die Stromdichte längs des Weges  $C$  0, so daß folgt:

$$\oint_C d\mathbf{l} \cdot \mathbf{j}_s = 0 = \frac{e}{m} n_s \oint d\mathbf{l} \left( \hbar \nabla \Theta(\mathbf{r}) - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)$$

Demnach ergibt sich

$$\oint d\mathbf{l} \nabla \Theta(\mathbf{r}) = \frac{e}{\hbar c} \oint_C d\mathbf{l} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{e}{\hbar c} \int_F d\mathbf{f} \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{e}{\hbar c} \int_F d\mathbf{f} \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{e}{\hbar c} \phi \quad (11.97)$$

wobei  $\phi$  der magnetische Fluß durch die vom supraleitenden Ring umschlossene Fläche ist. Wegen der Eindeutigkeit von  $\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n_s(\mathbf{r})} e^{i\Theta(\mathbf{r})}$  kann sich  $\Theta$  bei Umlauf längs eines geschlossenen Weges nur um ganzzahlige Vielfache von  $2\pi$  ändern.

$$\Delta\Theta = 2\pi n = \frac{e}{\hbar c} \phi \rightarrow \boxed{\phi = \frac{2q\pi\hbar nc}{e} = n \frac{hc}{e}} \quad (11.98)$$

Demnach ist der von einem supraleitenden Ring umschlossene, „eingefrorene“ magnetische Fluß gequantelt in ganzzahligen Vielfachen von  $\frac{hc}{e}$ . Dies wurde ca. 1950 von F. London vorhergesagt, aber erst gut 10 Jahre später experimentell bestätigt<sup>11</sup>. Danach ist aber  $e$  in (11.98) nicht die freie Elektronenladung  $e_0 = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  sondern  $e = 2e_0$ . Die „supraleitenden Ladungsträger“ tragen also zwei Elementarladungen. Damit war dieser experimentelle Nachweis der Flußquantisierung nicht nur eine eindrucksvolle Bestätigung der Londonschen Vorhersage sondern zugleich eine Bestätigung des Cooper-Paar-Modells, daß Paare von Elektronen die supraleitenden Einheiten (Ladungsträger) sind. Der von einem Supraleiter umschlossene magnetische Fluß ist also gequantelt in ganzzahligen Vielfachen des Flußquants

$$\phi_0 = \frac{hc}{2e_0} = 2.068 \times 10^{-7} \text{ Gauss cm} \quad (11.99)$$

## 11.7 Ginzburg-Landau-Theorie

Um 1950 herum entwickelten die russischen Physiker Ginzburg<sup>12</sup> und Landau<sup>13</sup> eine andere phänomenologische Theorie der Supraleitung<sup>14</sup>. Diese kann ebenfalls aus der mikroskopischen BCS-Theorie hergeleitet werden, wozu aber die – hier nicht vorausgesetzten – Methoden der Vierteilchen-Theorie (Greenfunktionen etc.) notwendig sind. Hier soll daher die ursprüngliche phänomenologische Theorie kurz

---

<sup>11</sup> fast gleichzeitig durch 2 unabhängige Gruppen, Doll und Nähauer aus München und Deaver und Fairbank von der Stanford-University

skizziert werden, die über die Supraleitung hinaus von großer Bedeutung ist für die Beschreibung von Phasenübergängen und kritischen Phänomenen. Die Ginzburg-Landau-Theorie ist gültig nur in einem kleinen Temperaturbereich nahe bei (unterhalb von) der supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$ ; sie ist insbesondere von fundamentaler Bedeutung für die Beschreibung von räumlichen Fluktuationen und Variationen im Ordnungsparameter und erlaubt es, den Unterschied und die Existenz von Supraleitern 1. und 2. Art zu verstehen.

Ginzburg und Landau postulierten die Existenz eines Ordnungsparameters bzw. einer die supraleitenden Einheiten charakterisierenden, i. a. komplexen quantenmechanischen Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{n_s(\mathbf{r})} e^{i\Theta(\mathbf{r})}, \quad |\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r}) \quad (11.100)$$

wie wir sie auch im vorigen Kapitel bei der verallgemeinerten London-Theorie zur Vorhersage der Flußquantisierung schon einmal eingeführt haben. Dabei ist  $n_s(\mathbf{r})$  die Dichte der supraleitenden Teilchen; es können daneben auch noch normalleitende Elektronen existieren (Zwei-Flüssigkeits-Modell). In der ursprünglichen Ginzburg-Landau-Theorie wird die mikroskopische Natur des Ordnungsparameters und damit von  $\Psi(\mathbf{r})$  nicht näher spezifiziert; erst heute bzw. nach Entwicklung der BCS-Theorie ist klar, daß es sich hierbei um den anomalen Paarerwartungswert  $\Delta$  (im homogenen Fall  $\mathbf{r}$ -unabhängig) bzw. die Wellenfunktion der Cooper-Paare handelt.

Da der supraleitende Zustand unterhalb von  $T_c$  der thermodynamisch stabilere Zustand und damit energetisch günstiger sein muß, muß das entsprechende thermodynamische Potential im supraleitenden Zustand sich von dem im normalleitenden Zustand unterscheiden. Da es sich um einen Phasenübergang zweiter Art bei  $T_c$  handelt, verschwindet der Ordnungsparameter genau bei  $T_c$  und dicht unterhalb von  $T_c$  ist  $|\Psi(\mathbf{r})| \ll 1$ ; daher kann man entwickeln und der folgende Ansatz für die Gibbssche freie Energiedichte (ohne Magnetfeld) ist plausibel:

$$g_s = g_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \quad (11.101)$$

Der thermodynamisch stabilste bzw. optimale Zustand ist der, für den  $g_s$  ein Minimum hat, und man findet durch Minimierung bzgl.  $\Psi$ :

---

<sup>12</sup> V.L. Ginzburg, \*1916 in Moskau, dort auch Physik-Studium, Promotion 1942, danach in Gorki (jetzt Nischni Nowgorod) und Moskau (am Lebedev-Institut und am Technischen Physik-Institut) tätig, seit 1956 Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Sowjet-Union, 1971–1988 Direktor des Lebedev-Instituts, arbeitete über Supraleitung, Plasma-Physik (Wellenpropagation in Plasmen etc.) und Astrophysik (kosmische Strahlung, Radioastronomie etc.), für seine Beiträge zur Theorie der Supraleitung Nobelpreis 2003 (gemeinsam mit Abrikosov, siehe Fußnote Seite 446, und Leggett)

<sup>13</sup> siehe Fußnote Seite 220

<sup>14</sup> Diese wurde im Westen zunächst kaum beachtet bzw. blieb unbekannt, unter anderem weil im Kalten Krieg und während der McCarthy-Ära in den USA auch wissenschaftliche Kontakte zur damaligen Sowjetunion kaum vorhanden waren und auch sowjetische wissenschaftliche Zeitschriften boykottiert wurden

$$\begin{aligned}\frac{dg_s}{d|\Psi|} &= 2\alpha|\Psi| + 2\beta|\Psi|^3 = 0 \\ \rightarrow |\Psi| &= 0 \quad \text{oder} \quad |\Psi| = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}\end{aligned}\quad (11.102)$$

Die triviale Lösung  $\Psi = 0$  entspricht wieder dem normalleitenden Zustand, die nicht-triviale Lösung liefert nur für  $\alpha < 0$  wirklich ein Minimum, denn dann ist

$$\frac{d^2g_s}{d|\Psi|^2} \Big|_{\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}} = 2\alpha + 6\beta \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right) = -4\alpha > 0$$

Für die freie Enthal piedichte im Gleichgewicht findet man daher durch Einsetzen des optimalen Ordnungsparameters

$$g_s = g_n - \frac{\alpha^2}{\beta} + \frac{\beta}{2} \frac{\alpha^2}{\beta^2} = g_n - \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (11.103)$$

Hierbei muß der phänomenologische Parameter  $\alpha < 0$  temperaturabhängig sein und bei  $T_c$  verschwinden; daher ist der Ansatz

$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha_0(T - T_c) \\ \beta &= \text{const.} > 0 \quad \text{temperaturunabhängig}\end{aligned}\quad (11.104)$$

naheliegend.

So weit wurde noch keine räumliche Variation des Ordnungsparameters und kein Magnetfeld berücksichtigt; der optimale Ordnungsparameter gemäß (11.102) ist räumlich konstant, wie es auch der BCS-Ordnungsparameter in Abschnitt 11.4 für den dort nur besprochenen Fall des unendlich ausgedehnten, homogenen Supraleiters war. Läßt man räumliche Variationen zu, so ist es plausibel anzunehmen, daß diese die freie Energiedichte erhöhen, so daß ohne Felder, Oberflächen o.ä. wieder obige homogene Lösung die optimale wird. Man addiert daher einen Beitrag proportional zu  $|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2$  zu  $g_s$ , um eventuelle räumliche Fluktuationen in  $\Psi$  mit zu berücksichtigen, so daß man jetzt insgesamt hat:

$$g_s = g_n + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \gamma|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2$$

Die Interpretation von  $\Psi(\mathbf{r})$  als quantenmechanischer Wellenfunktion legt es nahe, den letzten Term als kinetische Energiedichte aufzufassen; Ginzburg und Landau schreiben daher statt  $\gamma|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2 \rightarrow \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi \right|^2$ . Hierbei ist  $m^*$  die Masse der supraleitenden Einheiten, also mikroskopisch gesehen der Cooper-Paare, so daß  $m^* = 2m_0$  gilt, wenn  $m_0$  die Ruhemasse der Elektronen ist. Es verbleibt jetzt noch, den Einfluß von eventuell vorhandenen magnetischen Feldern in dem Ansatz für das freie Enthalpie-Funktional angemessen zu berücksichtigen. Die Interpretation des gerade besprochenen Terms als kinetischer Energie macht es plausibel, hier einmal das Magnetfeld gemäß der – in dieser Abhandlung schon des öfteren durchgeführten – Standard-(Minimal-)Ankopplung  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e^*}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})$  durchzuführen, wobei  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential und  $e^* = 2e_0$  die (Zweifach-)Ladung der Cooper-Paare ist. Außerdem kommt bei Anwesenheit eines Magnetfeldes noch die Feldenergie hinzu, und

nach den Regeln der Elektrodynamik hat ein B-Feld eine Energie-Dichte  $B^2/8\pi$ ; da wir hier zur Beschreibung von Phasenübergängen zweckmäßig mit der Gibbsschen freien Energie oder freien Enthalpie als thermodynamischem Potential arbeiten, so daß die Temperatur und das äußere Magnetfeld  $\mathbf{H}$  die natürlichen Variablen sind, muß noch die Legendre-Transformation durchgeführt werden, also  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}/4\pi$  abgezogen werden gemäß den Regeln der Thermodynamik. Damit lautet dann insgesamt der von Ginzburg und Landau phänomenologisch postulierte Ansatz für die

**Dichte der freien Enthalpie im supraleitenden Zustand:**

$$\boxed{g_s(T, H) = g_n(T, 0) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} - \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{4\pi}} \quad (11.105)$$

Die bisher bereits angesprochenen Grenzfälle sind weiterhin in diesem allgemeinen Ansatz enthalten, so z. B. der Gleichgewichtszustand des Bulk-Supraleiters mit  $|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$  (vgl. (11.102)). Dabei ist  $\Psi$  räumlich homogen und  $B = 0$  (gemäß dem Meißner-Effekt). Dann gilt

$$g_s(T, H) = g_n(T, 0) - \frac{\alpha^2}{2\beta}$$

Im Normalzustand hat man  $\Psi = 0$  und  $B = H$  und somit

$$g_n(T, H) = g_n(T, 0) - \frac{H^2}{8\pi}$$

Längs der Phasenkoexistenzlinie, d. h. längs der Linie  $H_c(T)$  müssen  $g_n$  und  $g_s$  übereinstimmen:

$$g_n(T, H_c) = g_n(T, 0) - \frac{H_c^2}{8\pi} = g_s(T, H_c) = g_n(T, 0) - \frac{\alpha^2}{2\beta}$$

woraus sofort folgt:

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{\alpha^2}{2\beta} = \frac{\alpha_0^2(T - T_c)^2}{2\beta} \quad (11.106)$$

Die Ginzburg-Landau-Parameter  $\alpha_0, \beta$  bestimmen also unmittelbar das (thermodynamische) kritische Feld  $H_c$ ; dieses verschwindet demnach linear bei  $T_c$  in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden. Man kann hiermit auch den – experimentell leicht zugänglichen – Sprung der spezifischen Wärme bei  $T_c$  in Verbindung bringen, da für die Differenz der Entropie-Dichten gilt:

$$s_s(T) - s_n(T) = - \left( \frac{\partial g_s}{\partial T} - \frac{\partial g_n}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha_0^2(T - T_c)^2}{2\beta} = \frac{\alpha_0^2(T - T_c)}{\beta} < 0 \quad (11.107)$$

Die Entropie des supraleitenden Zustands ist also niedriger als die des normalleitenden Zustands für  $T < T_c$ , der supraleitende Zustand ist also der geordnetere und thermodynamisch günstigere. Somit folgt für die Differenz der spezifischen Wärmen:

$$(c_s - c_n)|_{T_c} = T \frac{\partial}{\partial T} (s_s(T) - s_n(T))|_{T=T_c} = T_c \frac{\alpha_0^2}{\beta} > 0 \quad (11.108)$$

Der Vorteil des Ginzburg-Landau-Ansatzes besteht aber insbesondere darin, daß auch inhomogene (ortsabhängige) Ordnungsparameter zugelassen sind, so daß auch der Einfluß z. B. von Oberflächen beschrieben werden kann. Es wird also nun im Folgenden vorausgesetzt, daß der obige Ansatz (11.105) für die freie Enthalpie-Dichte richtig ist und die daraus resultierenden Konsequenzen bei vorgegebenen Randbedingungen etc. sind zu bestimmen. Bei vorgegebenen äußeren Bedingungen (insbesondere Geometrie und äußeres Magnetfeld  $\mathbf{H}$ ) werden sich im System (Supraleiter) der Ordnungsparameter  $\Psi(\mathbf{r})$  und das Magnetfeld  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  so einstellen, daß die gesamte freie Enthalpie minimal wird. Man hat es also mit einem Variationsproblem zu tun.

Die gesamte Gibbssche freie Energie ist gegeben durch

$$\mathcal{G} = \int_{SL} d^3x g_s(T, H)$$

Im Gleichgewicht sollte  $\mathcal{G}$  minimal sein bzgl. Variationen von  $\Psi(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . Variation nach  $\Psi^*(\mathbf{r})$  liefert

$$\boxed{\frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi^*(\mathbf{r}) + \alpha \Psi^*(\mathbf{r}) + \beta |\Psi|^2 \Psi^*(\mathbf{r}) = 0} \quad (11.109)$$

Hierbei wurde benutzt:

$$\begin{aligned} & \int d^3r \left[ \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi^* \right] \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right] = \\ & -\frac{\hbar}{i} \oint d\mathbf{f} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi + \int d^3r \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \end{aligned}$$

Falls die Randbedingung gilt:

$$\mathbf{n} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (11.110)$$

mit  $\mathbf{n}$  dem Normaleneinheitsvektor auf der Oberfläche des Supraleiters, verschwindet das Oberflächenintegral und die Variation nach  $\Psi^*$  liefert gerade (11.109).

Die Bedingung, daß  $\mathcal{G}$  minimal sein soll bzgl. Variation von  $\mathbf{A}$ , führt auf

$$\boxed{\mathbf{j}_s = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \mathbf{A}} \quad (11.111)$$

Dabei wurde benutzt:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\delta}{\delta \mathbf{A}} \left[ \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi^* \right] \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right] = \\
 & -\frac{e^*}{c} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi - \frac{e^*}{c} \Psi \left( -\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi^* \\
 & = \frac{e^* \hbar}{ic} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) + 2 \frac{e^{*2}}{c^2} \mathbf{A} |\Psi|^2 \\
 & \int d^3 r (\text{rot } \mathbf{A}) \cdot \mathbf{H} = \int d^3 r \text{div}(\mathbf{A} \times \mathbf{H}) + \int d^3 r \mathbf{A} \text{rot } \mathbf{H} = \int d\mathbf{f}(\mathbf{A} \times \mathbf{H}) \\
 & + \int d^3 r \mathbf{A} \text{rot } \mathbf{H}
 \end{aligned}$$

und daher

$$\begin{aligned}
 & \frac{\delta}{\delta \mathbf{A}} \left( \int d^3 r (\text{rot } \mathbf{A}) \cdot \mathbf{H} \right) = \text{rot } \mathbf{H} \\
 & \frac{\delta}{\delta \mathbf{A}} \int d^3 r (\text{rot } \mathbf{A})^2 = 2 \text{rot } \mathbf{B}
 \end{aligned}$$

Insgesamt liefert daher die Bedingung, daß das Funktional bei Variation nach  $\mathbf{A}$  stationär sein soll:

$$\frac{e^* \hbar}{2m^* ic} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \frac{e^{*2}}{m^* c^2} \mathbf{A} |\Psi|^2 + \frac{1}{4\pi} \text{rot } \mathbf{B} - \frac{1}{4\pi} \text{rot } \mathbf{H} = 0$$

Nun gilt

$$\text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_s \neq 0 \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{extern} = 0$$

da das  $\mathbf{B}$ -Feld durch eventuell in der supraleitenden Probe vorhandene Supraströme mit verursacht wird bzw. solche Ströme ja die alleinige Ursache für den Unterschied zwischen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{B}$  sein können, während das  $\mathbf{H}$ -Feld von außen angelegt wird, also durch Ströme (in externen Spulen o. ä.) erzeugt wird, die jedenfalls nicht in der zu beschreibenden supraleitenden Probe sind. Damit ist (11.111) bewiesen. Offenbar muß (wegen des Verschwindens der Oberflächenintegrale in obiger Herleitung) die folgende Randbedingung erfüllt sein:

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{B} - \mathbf{H}) = 0 \tag{11.112}$$

auf der Oberfläche des Supraleiters; dies bedeutet gerade, daß die Tangentialkomponente des Magnetfeldes stetig sein muß. Die hier aus dem Ginzburg-Landau-Ansatz abgeleitete Gleichung (11.111) für die supraleitende Stromdichte entspricht gerade wieder (11.95), also der Beziehung für den Supra-Strom aus der verallgemeinerten London-Theorie aus Abschnitt 11.6. Damit ist klar, daß der Meißner-Effekt und auch die Flußquantisierung in der Ginzburg-Landau-Theorie enthalten sind. Die zweite Ginzburg-Landau-Gleichung (11.109) ist formal von der Gestalt einer nicht-

linearen Schrödinger-Gleichung für  $\Psi(\mathbf{r})$ . Als Spezialfall enthält sie die oben schon besprochene räumlich homogene Lösung  $|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0}{\beta}(T_c - T)$ . Demnach erhält man für die Eindringtiefe gemäß der Ginzburg-Landau-Theorie bei räumlich konstanten  $\Psi$  und Gleichgewicht (vgl. (11.91))

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2}{4\pi |\Psi|^2 e^{*2}}} = \sqrt{\frac{m^* c^2 \beta}{-4\pi \alpha e^{*2}}} = \sqrt{\frac{m^* c^2 \beta}{4\pi \alpha_0 e^{*2} (T_c - T)}} = \sqrt{\frac{m_0 c^2 \beta}{8\pi \alpha_0 e_0^2 (T_c - T)}} \quad (11.113)$$

Um ein Gefühl für die ebenfalls in der Ginzburg-Landau-Theorie enthaltene bzw. mögliche räumliche Variation des Ordnungsparameters zu bekommen, betrachten wir wieder den supraleitenden Halbraum, d. h. Supraleiter für  $x > 0$ , Normalleiter (oder Vakuum) für  $x < 0$ , dieses Mal aber ohne Magnetfeld. Aus Symmetriegründen ist dann nur eine x-Abhängigkeit zu erwarten und aus (11.109) folgt

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \alpha \Psi(x) + \beta \Psi^3(x) = 0 \quad (11.114)$$

Für große  $x$  erwartet man den Gleichgewichtsordnungsparameter

$$|\Psi_\infty| = \sqrt{\frac{\alpha_0(T_c - T)}{\beta}}$$

Setzt man daher

$$f(x) = \frac{\Psi(x)}{|\Psi_\infty|} = \frac{\beta}{\alpha_0(T_c - T)} \Psi(x)$$

so erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha_0(T_c - T)} f''(x) - f(x) + f^3(x) = 0 \quad (11.115)$$

Also ist eine Ortsvariation des Ordnungsparameters auf der charakteristischen Längenskala

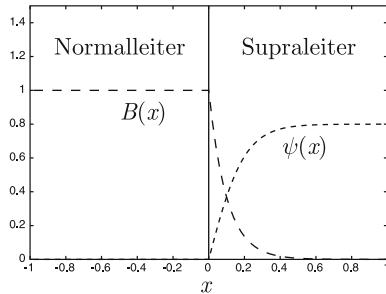
$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^* \alpha_0(T_c - T)}} \quad (11.116)$$

zu erwarten; dies ist die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge. Gleichung (11.115) wird gelöst durch

$$f(x) = \tanh \frac{x}{\sqrt{2}\xi} \quad (11.117)$$

Auf der Längenskala Kohärenzlänge  $\xi$  wächst der Ordnungsparameter also von der Oberfläche aus gesehen von 0 auf seinen Gleichgewichts-(„Bulk“-)Wert an, vgl. Skizze. Es gibt also zwei charakteristische Längenskalen in Supraleitern, die Eindringtiefe (eines Magnetfeldes) und die Kohärenzlänge (des Ordnungsparameters). Das (dimensionslose) Verhältnis dieser beiden Längen bezeichnet man auch als Ginzburg-Landau-Parameter.

**Abb. 11.10** Magnetfeld und Ordnungsparameter an der Trennfläche Normal-Supraleiter



$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \sqrt{\frac{m^* c^2 \beta 2 m^* \alpha_0 (T_c - T)}{4 \pi \alpha_0 e^{*2} (T_c - T)}} \frac{1}{\hbar} \\ &= \frac{m^* c}{e^* \hbar} \sqrt{\frac{\beta}{2 \pi}}\end{aligned}$$

Die möglichen Konsequenzen dieser Existenz von zwei verschiedenen für den Supraleiter charakteristischen Längen soll nun zum Abschluß qualitativ diskutiert werden. Wir untersuchen insbesondere die Konsequenz von Oberflächen zwischen der supraleitenden Phase und einem normalleitenden Bereich bzw. Vakuum. Wenn es eine solche Trennfläche der Größe  $F$  gibt und ein endliches Magnetfeld  $H$  anliegt, dann wird es in einer Schicht der Größenordnung  $\xi$  längs  $F$  im Wesentlichen noch keinen supraleitenden Ordnungsparameter geben, und das bedeutet eine Erhöhung der gesamten freien Enthalpie um

$$F \cdot \xi \cdot \frac{\alpha^2}{\beta} \stackrel{(11.106)}{=} F \cdot \xi \cdot \frac{H_c^2}{8\pi}$$

Andererseits dringt das endliche Magnetfeld  $H$  in den Bereich der Dicke  $\lambda$  an der Oberfläche ein, weshalb es eine Absenkung der freien Enthalpie um

$$-F \cdot \lambda \cdot \frac{H^2}{8\pi}$$

gibt. Durch die Ausbildung einer Oberfläche bzw. Trennfläche zwischen Normal- und Supraleiter kommt es also zu einer Enthalpieänderung pro Flächeneinheit von

$$\sigma_{ns} \approx \frac{1}{8\pi} (\xi \cdot H_c^2 - \lambda \cdot H^2) \quad (11.118)$$

Also gibt es entweder eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der freien Enthalpie durch die Ausbildung einer Oberfläche je nach der Größe des äußeren Magnetfeldes  $H$  und je nachdem ob  $\xi$  größer oder kleiner als  $\lambda$  ist. Zwei Grenzfälle können leicht diskutiert werden, nämlich:

- $\xi \gg \lambda, \kappa = \lambda/\xi \ll 1 \rightarrow \sigma_{ns} > 0$

Es wird sich so wenig wie möglich Oberfläche bilden, d. h. nur die natürliche Oberfläche des Supraleiters wird vorhanden sein und das ganze System wird en bloc supraleitend; dies ist Supraleitung 1. Art (Typ-I-Supraleiter)

- $\xi \ll \lambda, \kappa = \lambda/\xi \gg 1$

Dann kann es bei endlichem  $H$  energetisch günstiger sein, möglichst viel Oberfläche zu bilden. Dann sind abwechselnd supraleitende und normalleitende Bereiche zu erwarten. Obige grobe Abschätzung zeigt, daß es von einem Magnetfeld

$$H_{c1} = \sqrt{\frac{\xi}{\lambda}} H_c = \frac{1}{\sqrt{\kappa}} H_c \quad (11.119)$$

an günstiger ist, weitere Oberfläche zwischen Supra- und Normalleiter zu bilden, und in den normalleitenden Bereich dringt magnetischer Fluß ein und man hat einen Supraleiter 2. Art (Typ-II-Supraleiter) vorliegen.

Die oben skizzierte Überlegung stellt nur eine grobe qualitative Abschätzung dar und sollte zeigen, daß und wie im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie die Existenz von Typ-I- und Typ-II-Supraleitern verstanden werden kann. Man kann die Oberflächenenthalpie genauer berechnen, indem man die Ortsabhängigkeit von  $\xi$  und  $H$  berücksichtigt und integriert. Diese genauere Betrachtung zeigt, daß für  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$  ein Typ-II-Supraleiter und für  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$  ein Typ-I-Supraleiter zu erwarten ist. Solche genaueren Rechnungen ergeben im Unterschied zu dem oben aus der qualitativen Abschätzung gewonnenen Resultat (11.119) für das obere und untere kritische Magnetfeld eines Typ-II-Supraleiters:

$$H_{c1} = \frac{1}{\kappa} H_c \quad H_{c2} = \kappa H_c \quad (11.120)$$

$H_c$  nennt man dann auch das thermodynamische kritische Magnetfeld, der Zwischenbereich für  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , in dem es also abwechselnd normalleitende und supraleitende Bereiche nebeneinander gibt mit möglichst viel Oberfläche zwischen beiden Phasen, heißt auch Shubnikov-Phase.

Man kann sich weiterhin davon überzeugen, daß die normalleitenden Bereiche in der Shubnikov-Phase von Typ-II-Supraleitern bevorzugt in Form von dünnen Schläuchen (Zylindern) auftreten, von denen jeder Schlauch ein Flußquant trägt. Im supraleitenden Bereich gibt es um den normalleitenden Schlauch (mit Magnetfeld und magnetischem Fluß) herum – im Bereich der Eindringtiefe – die abschirmenden Supraströme, um einen Flußschlauch herum fließen also Ringströme; man spricht deshalb auch von Flußwirbeln oder „Vortices“. Mit zunehmendem Magnetfeld wird der supraleitende Zwischenbereich zwischen den Vortices immer kleiner bis beim oberen kritischen Magnetfeld  $H_{c2}$  das Gesamtsystem normalleitend wird. Von Abrikosov<sup>15</sup> wurde 1953/57 vorhergesagt, daß eine periodische Anordnung der

---

<sup>15</sup> A.A. Abrikosov, \* 1928 in Moskau, 1951 Promotion am Institut für Physikalische Probleme in Moskau, seit 1964 Mitglied der Akademie der Wissenschaften, 1965–88 Leiter der Festkörpertheorie-Abteilung des Moskauer Landau-Instituts, seit 1991 „distinguished scientist“ am Argonne National Laboratory (Illinois, USA) und inzwischen auch US-Bürger, löste 1952 die Ginzburg-Landau-Gleichungen für große Werte des Ginzburg-Landau-Parameters  $\kappa$  und erklärte

Flußschläüche zur geringsten Enthalpie führt, und zwar bilden die Flußquanten gerade ein Dreiecksgitter. Dies wurde Mitte der Sechziger-Jahre experimentell bestätigt und kann heute insbesondere mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop direkt sichtbar gemacht werden.

## 11.8 Tunneleffekte mit Supraleitern

Den quantenmechanischen Tunnel-Effekt kann man beobachten und anwenden, wenn man zwei Materialien (Metalle) so dicht zusammenbringt, daß sie nur noch durch eine dünne Vakumschicht oder isolierende Oxidschicht voneinander getrennt sind. Diese Trennschicht wirkt dann wie eine Potentialbarriere für die Ladungsträger in den beiden Materialien, die aber durchtunnelt werden kann, so daß Ladungsträger von dem einen ins andere Material gelangen können. Die Tunnelwahrscheinlichkeit oder Tunnelamplitude nimmt dabei exponentiell mit der Dicke der Trennschicht ab, was man mit der elementaren Quantenmechanik (eindimensionaler Potentialwall) schon verstehen kann. Im Zusammenhang mit Supraleitern sind zwei Arten von Tunneleffekten besonders interessant, nämlich das Tunneln zwischen einem Normalleiter und einem Supraleiter und das Tunneln zwischen zwei Supraleitern, und diese beiden Fälle werden jetzt kurz qualitativ phänomenologisch diskutiert.

### 11.8.1 Ein-Elektronen-Tunneln

Legt man an einen Tunnelkontakt zwischen zwei Materialien 1 und 2 eine Spannung, so daß die beiden Materialien 1 und 2 auf unterschiedlichem Potential  $\phi_1$  und  $\phi_2$  sind, so sind die elektronischen Energieniveaus bei  $E_{\mathbf{k}} + e\Phi_i$  ( $i = 1, 2$ ), wenn  $E_{\mathbf{k}}$  die Niveaus ohne elektrisches Potential bezeichnet, und die (elektro-)chemischen Potentiale sind entsprechend verschoben bei  $\mu + e\phi_i$ . Sind die Materialien nun bis auf die Tunnelbarriere in Kontakt, gibt es die Möglichkeit von Übergängen von Elektronen von 1 nach 2 und umgekehrt. Daher kann ein Strom durch den Tunnelkontakt von 1 nach 2 fließen, für den die folgende Relation intuitiv physikalisch sofort einleuchtend ist:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\pi e}{\hbar} |V|^2 \int dE \rho_2(E + e\phi_2) \rho_1(E + e\phi_2) \cdot \\ &\quad \cdot (f(E + e\phi_2)(1 - f(E + e\phi_1)) - f(E + e\phi_1)(1 - f(E + e\phi_2))) \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} |V|^2 \int dE \rho_2(E + e\phi_2) \rho_1(E + e\phi_1) (f(E + e\phi_2) - f(E + e\phi_1)) \end{aligned} \quad (11.121)$$

---

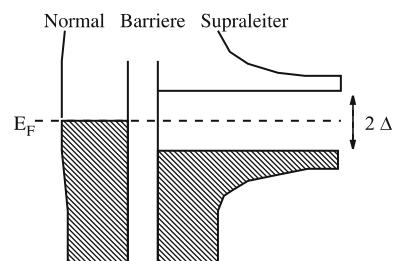
damit (bzw. sagte voraus) die Existenz der Typ-II-Supraleiter, sagte 1953 Flusslinien-Gitter voraus, was er aber erst 1957 publizieren durfte, weil sein Chef L.D. Landau (siehe Fußnote S. 220) zunächst nicht daran glaubte, Nobelpreis 2003 (zusammen mit V.L. Ginzburg, siehe Fußnote Seite 438, und A.J. Leggett)

$V$  ist das quantenmechanische Übergangs-Matrixelement zwischen 1 und 2, also das Überlapp-Matrixelement zwischen einem elektronischen Eigenzustand des Materials 1 und einem des Materials 2. Streng genommen wird  $V$  sicher auch noch von der Energie abhängen, da das Überlapp-Matrixelement um so größer wird je delokalisierte die Zustände sind und dies nimmt mit zunehmender Energie in der Regel zu. Diese Energieabhängigkeit von  $V$  wurde hier aber vernachlässigt, indem wir den Faktor  $|V|^2$  vor das Integral gezogen haben, weil letztlich ohnehin nur Zustände in der Nähe der Fermikante eine Rolle spielen werden und für diese mit annähernd gleicher Energie auch ein gleicher Überlapp plausibel ist. Des weiteren geht ein die Zustandsdichte multipliziert mit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände, aus denen Übergänge stattfinden, und die Zustandsdichte multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß sie unbesetzt sind, der Zustände, in die Übergänge stattfinden. Ferner gibt es Übergänge von 1 nach 2 und umgekehrt, die sich gegenseitig kompensieren, was die Differenz in obiger Formel bewirkt. Sind nun beide Materialien 1 und 2 normale Metalle, dann werden die Zustandsdichten an der Fermikante annähernd konstant sein und man findet für kleine Potentialdifferenzen  $U = \phi_1 - \phi_2$ :

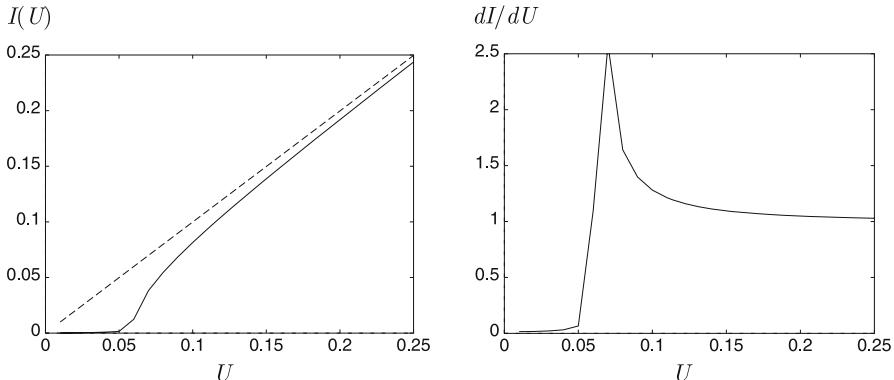
$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} |V|^2 \rho_1(E_F) \rho_2(E_F) U \quad (11.122)$$

Es ist also eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie, d. h. Ohmsches Verhalten zu erwarten.

Wenn aber eins der beiden Materialien, z. B. 1 ein Supraleiter ist, dann hat die Einteilchen-Zustandsdichte gemäß der BCS-Theorie eine Lücke an der Fermikanke; dann sind Übergänge für zu kleine Spannungen bei  $T = 0$  zunächst nicht möglich, weil es keine Zustände auf der supraleitenden Seite der Tunneldiode gibt, in die bzw. aus denen Elektronen tunneln können (vgl. Abbildung 11.11). Es fließt daher für  $T = 0$  kein Strom trotz angelegter Spannung, bis zu einer Spannung  $U$  mit  $|eU| = \Delta$ . Für endliche  $T$  fließt wieder ein Strom, da Tunneln von thermisch angeregten Elektronen möglich ist; außerdem ist  $\Delta$  temperaturabhängig und wird mit zunehmendem  $T$  kleiner. Die Strom-Spannungs-Kennlinie für  $T = 0$  kann man auch leicht analytisch berechnen. Setzt man  $\phi_1 = 0, \phi_2 = -U$ , dann folgt aus (11.122)



**Abb. 11.11** Tunnelkontakt zwischen Normal- und Supraleiter



**Abb. 11.12** Strom-Spannungskennlinie und ihre Ableitung beim Tunnelkontakt Normal-Supraleiter

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\pi e}{\hbar} |V|^2 \int dE \rho_{sl}(E) \rho_{nl}(E - eU) (f(E - eU) - f(E)) \stackrel{T \rightarrow 0}{=} \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} |V|^2 \rho_{nl}(0) \int_0^{eU} dE \rho_{sl}(E) \end{aligned} \quad (11.123)$$

wobei die Fermienergie zu 0 gewählt wurde und angenommen wurde, daß die Zustandsdichte im normalen Metall über Energieintervalle der Größe  $|eU|$  konstant ist. Offenbar gilt:

$$\frac{dI}{dU} = \frac{2\pi e^2 |V|^2}{\hbar} \rho_{nl}(0) \rho_{sl}(eU) \quad (11.124)$$

Das Ausmessen der Strom-Spannungs-Kennlinie  $I(U)$  eines Tunnelkontaktees zwischen Normal- und Supraleiter liefert somit unmittelbar die elektronische Zustandsdichte des Supraleiters. Insbesondere kann man so direkt die Energielücke, also den supraleitenden Ordnungsparameter messen. Solche Tunnelmessungen wurden erstmals ca. 1960 durch Giaever<sup>16</sup> durchgeführt. Damit wird die BCS-Theorie voll bestätigt. Solche Tunnelmessungen können mit großer Präzision durchgeführt werden. Dabei kann auch eine Feinstruktur (in der Energie-Lücke) ausgemessen werden, aus der man auf das Phononen-Spektrum, das ja letztlich die attraktive Wechselwirkung und damit  $\Delta$  bewirkt, rückschließen kann. Man kann also Supraleitung und Tunnelmessungen jetzt benutzen, um Aussagen über die Phononen zu machen, womit der Phononen-Mechanismus als mikroskopischer Ursache für herkömmliche Supraleitung nochmals bekräftigt wird.

<sup>16</sup> I. Giaever,\* 1929 in Bergen (Norwegen), 1952 Studienabschluß als Ingenieur, als solcher bei General Electric tätig (ab 1956 in den USA), seit 1958 an Physik interessiert, Studium in Abendkursen, Ph.D. in Physik erst 1964 am Rensselaer Polytechnikum in New York, führte als erster Tunnelmessungen zwischen Supraleitern und Normalleitern durch, dafür Nobelpreis 1973, später Studium der Biophysik in Cambridge und als Biophysiker weiterhin bei General Electric tätig, außerdem Professor am Rensselaer Polytechnikum und an der Universität Oslo und Präsident der Firma „Applied Biophysics“

### 11.8.2 Tunneln von Cooper-Paaren, Josephson-Effekt

Tunnelmessungen können auch zwischen zwei Supraleitern studiert werden, und tatsächlich gibt es dabei auch das oben besprochene Einelektronen-Tunneln, und die skizzierte Theorie und Gleichung (11.122) bleiben gültig, nur daß eben  $\rho_1$  und  $\rho_2$  beides supraleitende Einelektronen-Zustandsdichten sind (eventuell mit verschiedenen Bandlücken). Gemäß den obigen Ausführungen mißt man mit der Strom-Spannungs-Kennlinie dann im Wesentlichen die Faltung der beiden Zustandsdichten der Supraleiter. Darüberhinaus ist aber zwischen zwei Supraleitern auch noch das kohärente Tunneln von Cooper-Paaren möglich. Dieses Paartunneln, das von Josephson<sup>17</sup> theoretisch vorhergesagt wurde, führt zu einer Fülle von interessanten und unerwarteten Phänomenen, die heute Josephson-Effekte genannt werden und von denen die beiden wichtigsten hier kurz phänomenologisch besprochen werden sollen.

Wie schon in den Kapiteln über die London- und die Ginzburg-Landau-Theorie, führen wir für jeden der beiden durch einen Tunnelkontakt getrennten Supraleiter 1 und 2 eine quantenmechanische Wellenfunktion

$$\psi_i = \sqrt{n_i} e^{i\varphi_i} \quad (11.125)$$

( $i = 1, 2$ ) ein, wobei  $n_i$  die Dichte der supraleitenden „Teilchen“ (Cooper-Paare) im Supraleiter  $i$  ist und  $\varphi_i$  die Phase der supraleitenden Wellenfunktion. Wenn die Supraleiter gekoppelt sind, also Übergänge von 1 nach 2 und umgekehrt erlaubt sind, ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1 &= E_1 \psi_1 + K \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2 &= E_2 \psi_2 + K \psi_1 \end{aligned} \quad (11.126)$$

wobei  $K$  gerade die Kopplung zwischen den beiden Supraleitern beschreibt. Die Dichte der supraleitenden Teilchen auf der einen Seite (1) der Tunnelbarriere ändert sich, wenn es Übergänge von 1 nach 2, also einen Strom von 1 nach 2 gibt. Für diesen gilt:

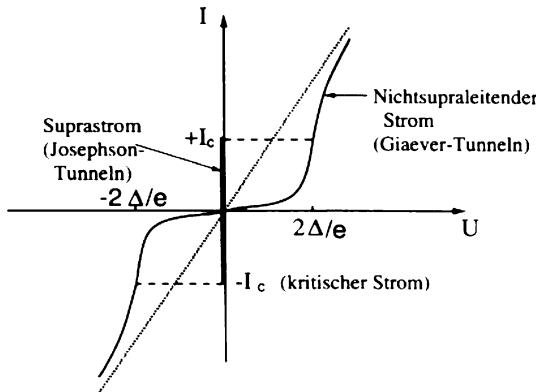
$$\begin{aligned} I_{1 \rightarrow 2} &= e \frac{\partial}{\partial t} |\psi_1|^2 = \psi_1^* \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} \psi_1 \\ &= \frac{1}{i\hbar} (E_1 |\psi_1|^2 + K \psi_1^* \psi_2 - E_1 |\psi_1|^2 - K \psi_2^* \psi_1) = \frac{K}{i\hbar} (\psi_1^* \psi_2 - \psi_2^* \psi_1) \end{aligned} \quad (11.127)$$

Daraus ergibt sich für den Strom von 1 nach 2:

---

<sup>17</sup> B. Josephson, \*1940 in Cardiff (Wales), sagte 1962 als 22-jähriger Student in Cambridge das Tunneln von Cooper-Paaren voraus, Ph.D. 1964, Nobelpreis 1973 (mit Giaever und Esaki), seit 1974 Professor in Cambridge, inzwischen mehr an esoterischen Fragen interessiert (transzendentaler Meditation, indischen Mythologien und ihrem Einfluß auf die naturwissenschaftliche Erkenntnis, Zusammenhang von Physik und Gehirn und höheren Zuständen des Bewußtseins u.ä.)

**Abb. 11.13** Strom-Spannungskennlinie am Josephson-Kontakt



$$I_{1 \rightarrow 2} = \frac{eK}{i\hbar} |\psi_1| |\psi_2| \left( e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} - e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} \right) = \frac{2eK}{\hbar} |\psi_1| |\psi_2| \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (11.128)$$

Danach kann man unter geeigneten experimentellen Gegebenheiten einen Gleichstrom durch den Tunnelkontakt erwarten, auch wenn keine Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den beiden Seiten 1 und 2 der Barriere anliegt. Dieser Josephson-Gleichstrom ist also ein echter Suprastrom, der von den Cooper-Paaren getragen wird und immer dann vorliegt, wenn eine Phasendifferenz zwischen den Cooperpaar-Systemen in den Supraleitern 1 und 2 vorliegt. In der Strom-Spannungskennline eines solchen Tunnelkontaktes zweier Supraleiter hat man also neben den oben besprochenen, erst von einer Spannung  $|eU| = \Delta$  an existierenden und durch Ein-Elektronen-(Giaever-)Tunneln hervorgerufenen Zweigen noch einen vom Tunneln von Cooper-Paaren herrührenden Suprastrom bei Spannung 0; wird in diesem Suprastrom eine kritische Stromstärke überschritten, „schaltet“ der Tunnelkontakt in einen Zustand mit endlicher Stromstärke und endlicher Spannungsdifferenz  $U$  zwischen den beiden Teilen der Barriere, d. h. auf einen Punkt der  $I$ - $U$ -Kennlinie für das Einteilchentunneln. Darauf beruht eine der vielen Anwendungsmöglichkeiten des Josephson-Effektes, nämlich als (schnelles) Schaltelement.

Geht man mit dem Ansatz (11.125) in die Schrödinger-Gleichung (11.126) ein, erhält man auch:

$$\begin{aligned} i\hbar|\dot{\psi}_1| - \hbar|\psi_1|\dot{\varphi}_1 &= E_1|\psi_1| + K|\psi_2|e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \\ i\hbar|\dot{\psi}_2| - \hbar|\psi_2|\dot{\varphi}_2 &= E_2|\psi_2| + K|\psi_1|e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} \end{aligned} \quad (11.129)$$

Bildet man von diesen komplexen Gleichungen die Realteile, folgt:

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}_1 &= -\frac{E_1}{\hbar} - \frac{K}{\hbar} \frac{|\psi_2|}{|\psi_1|} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \\ \dot{\varphi}_2 &= -\frac{E_2}{\hbar} - \frac{K}{\hbar} \frac{|\psi_1|}{|\psi_2|} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned} \quad (11.130)$$

Wenn die supraleitende Teilchendichte in beiden Supraleitern die gleiche ist, folgt

$$\dot{\phi}_1 - \dot{\phi}_2 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (11.131)$$

Legt man nun eine Spannung  $U$  an mit  $|eU| < \Delta$ , so daß noch kein Einelektronen-Tunneln möglich ist, dann bringt man die beiden Supraleiter ja gerade auf unterschiedliches Potential und damit unterschiedliche Energie. Dann folgt also:

$$\dot{\phi}_1 - \dot{\phi}_2 = \frac{eU}{\hbar} \quad \rightarrow \quad \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{eU}{\hbar} t \quad (11.132)$$

Setzt man dies in (11.128) ein, so folgt:

$$I = 2 \frac{eK}{\hbar} n_{1(2)} \sin \left( \frac{eU}{\hbar} t \right) \quad (11.133)$$

Dies heißtt, daß ein (hochfrequenter) Wechselstrom, also ein zeitlich oszillierender Suprastrom, im Josephson-Kontakt zu erwarten ist bei angelegter Gleichspannung; dies ist der

### Wechselstrom-(AC-)Josephson-Effekt.

Es gibt noch eine Reihe weiterer interessanter Phänomene im Zusammenhang mit dem Josephson-Effekt, die hier nur erwähnt und nicht mehr besprochen werden sollen. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes geht noch das Linienintegral über das Vektorpotential zwischen den beiden Supraleitern in die Phasendifferenz ein. Schaltet man dann zwei Josephson-Kontakte parallel, kann man einerseits eine Art „Beugungsmessung am Doppelspalt“ durchführen, nur jetzt für „Cooper-Paar-Wellen“ statt Lichtwellen. Solche Experimente zeigen, daß die Wellenfunktion der Cooper-Paare über makroskopische Distanzen kohärent ist. Aus der Phasendifferenz kann man bei geeigneter Geometrie das Linienintegral des Vektorpotentials längs eines geschlossenen Weges messen; damit kann man einerseits die physikalische Realität des Vektorpotentials nachweisen, zum anderen gestattet dies auch die Bestimmung des umschlossenen magnetischen Flusses. Dies ermöglicht sehr genaue Präzisionsmessungen von Magnetfeldern und Magnetisierungen etc. und ist Grundlage für das anwendungsrelevante „Superconducting QUantum Interference Device“ (SQUID). Die schon erwähnte mögliche Funktion eines Josephson-Kontaktes als (schnelles und leistungssarmes) Schaltelement ist Grundlage für eine mögliche Anwendung in der Josephson-Computer-Technologie; nach intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in den Forschungslabors der namhaften Computer-Hersteller zu Beginn der 80-er-Jahre ist es allerdings wieder etwas stiller in diesem Bereich geworden, vermutlich weil man glaubte, mit der sich nach wie vor rasant entwickelnden Halbleiter-Technologie doch nicht Schritt halten zu können; mit Josephson-Kontakten aus den neuen Hochtemperatur-Supraleitern könnten sich die Perspektiven für eine solche neue Computer-Technologie auf der Basis des Josephson-Effektes aber wieder verbessern.

## 11.9 Überblick über weitergehende Aspekte der Supraleitungs-Theorie

In diesem abschließenden Abschnitt sollen – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – einige interessante Punkte kurz erwähnt werden, die man in einem wirklichen Überblick über die Supraleitung eigentlich noch besprechen müßte.

Den BCS-Hamilton-Operator (11.39) kann man auch mit Hilfe der Methode der Green-Funktionen behandeln, die in dieser Abhandlung nicht eingeführt wurden. Die Bewegungs-Gleichung für die Einteilchen-Greenfunktion führt dann – wie immer bei Hamilton-Operatoren mit Wechselwirkungsterm – auf Green-Funktionen höherer Ordnung, die man nach anomalen Paar-Erwartungswerten entkoppeln kann. Dies wurde kurz nach der Entwicklung der BCS-Theorie 1958 von Gorkov durchgeführt und die entsprechende Gleichungen für die Green-Funktion heißen daher auch **Gorkov-Gleichungen**. Mit den Gorkov-Gleichungen hat man – neben dem Variationsansatz aus der BCS-Originalarbeit und der hier in Abschnitt 9.3 vorgeführten Bogoliubov-Transformation – einen dritten, noch schnelleren Weg zur Herleitung der BCS-Selbstkonsistenzgleichung (11.50), der elektronischen Zustandsdichte (11.68) im supraleitenden Zustand, etc. Die Gorkov-Gleichungen sind aber vor allem wichtig und nützlich, da sie auch die Behandlung eines räumlich inhomogenen Ordnungsparameters, die Einbeziehung des Einflusses elektromagnetischer Felder und von Störstellen erlauben. Insbesondere kann man damit eine echte Transporttheorie für Supraleiter entwickeln unter Berücksichtigung von Störstellenstreuung, also eine Theorie für den stromtragenden Zustand des Supraleiters. Es stellt sich dabei heraus, daß die Streuung an normalen Störstellen die Supraleitung nicht behindert sondern den stromtragenden Zustand sogar stabilisiert. Intuitiv anschaulich kann man verstehen, daß bei einfacher Potential-Streuung an einer unmagnetischen Störstelle das Cooper-Paar als ganzes gestreut wird. Für ein am Transport beteiligtes Cooper-Paar mit Gesamtimpuls  $\mathbf{q}$  wird das Elektron  $\mathbf{k} + \mathbf{q} \uparrow$  durch die Störstelle in den Zustand  $\mathbf{k}' + \mathbf{q} \uparrow$  und das paarende Elektron von der gleichen Störstelle von  $-\mathbf{k} \downarrow$  nach  $-\mathbf{k}' \downarrow$  gestreut, das Cooper-Paar als Einheit bleibt aber erhalten, normale Störstellen wirken nicht paarbrechend. Der Formalismus der Gorkov-Gleichungen und Green-Funktionen gestattet es auch, die Ginzburg-Landau-Gleichungen für den mikroskopischen BCS-Hamilton-Operator herzuleiten.

Man kann auch von einem realistischeren Modell als dem BCS-Modell ausgehen, nämlich vom Fröhlich-Modell, das die Elektron-Phonon-Wechselwirkung noch explizit enthält. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht mehr als schwach angesehen werden kann; man spricht daher auch von Supraleitern und Supraleitungstheorien „starker Kopplung“ („strong-coupling superconductors“, „strong-coupling theory“). Diese Theorie wurde von den russischen Physikern Migdal und Eliashberg 1958 - 1960 entwickelt. Tatsächlich war das Fröhlich-Modell ja 1950 von Fröhlich vorgeschlagen worden, um Supraleitung zu verstehen, aber in den Behandlungen des Modells fand man damals keine Hinweise auf Supraleitung, vermutlich weil die entscheidende Idee noch fehlte, nämlich die Paarung (Cooper-Paar-Bildung). Mit Benutzung

dieser Idee konnte dann kurz nach der Entwicklung der BCS-Theorie Supraleitung auch direkt am Fröhlich-Modell hergeleitet und verstanden werden. Man braucht aber wieder den mathematischen Apparat der Vielteilchen-Theorie, d. h. Green-Funktionen, Störungstheorie mit Feynman-Diagrammen, etc. Migdal konnte insbesondere zeigen, daß nur wenige der Elektron-Phonon-Diagramme zu berücksichtigen sind, da wegen des Verhältnisses  $\frac{m}{M}$  aus Elektronen- und Ionenmasse oder  $\frac{\Theta_D}{T_F}$  (Debye- zu Fermi-Temperatur) die weggelassenen Diagramme als klein gegenüber den mitgenommenen klassifiziert werden können (Migdal-Theorem). Ansonsten wird in der Eliashberg-Theorie im Unterschied zur BCS-Theorie der Tatsache Rechnung getragen, daß die durch die Phononen vermittelte effektive Wechselwirkung retardiert ist. Man kann auch die zusätzlich immer existierende abstoßende Coulomb-Wechselwirkung mit berücksichtigen; diese muß auch in einer geeigneten Vielteilchen-Näherung behandelt werden, so daß auch die Abschirmung durch die anderen Elektronen und die Ionen und damit die effektive Kurzreichweiteitigkeit der abgeschirmten Coulomb-Abstoßung korrekt berücksichtigt wird. Insgesamt kommt man damit zu den **Eliashberg-Gleichungen** als Selbstkonsistenzgleichung zur Bestimmung des supraleitenden Ordnungsparameters. In diese geht explizit eine Funktion ein, die in der Regel mit  $\alpha^2 F(\Omega)$  bezeichnet wird, wobei  $F(\Omega)$  das Phononen-Spektrum beschreibt, also im Wesentlichen die Zustandsdichte der Phononen, und  $\alpha(\Omega)$  (einen geeigneten Mittelwert über) das Elektron-Phonon-Kopplungs-Matrixelement. Mit der Eliashberg-Theorie gelingt es, bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen als mit der BCS-Theorie zumindest für manche („strong-coupling-“)Supraleiter (wie z. B. Blei), für die quantitative Vorhersagen der BCS-Theorie (z. B. bezüglich des Sprungs der spezifischen Wärme bei  $T_c$ ) nicht zutreffen. Eine wirkliche „first-principles“ Berechnung der supraleitenden Eigenschaften eines Materials ist aber wohl auch mit der Eliashberg-Theorie bis heute nicht möglich. Problematisch ist insbesondere die Bestimmung der Funktion  $\alpha^2 F(\Omega)$ , insbesondere weil die Elektron-Phonon-Kopplung und somit  $\alpha$  nicht ohne Weiteres zugänglich ist. Halbempirische Verfahren versuchen, das zur Lösung der Eliashberg-Gleichungen notwendige  $\alpha^2 F(\Omega)$  durch Anpassung an Tunnel-Messungen zu bestimmen. Die aus numerischen Lösungen der Eliashberg-Gleichungen gewonnenen Ergebnisse für  $T_c$  können durch die folgende empirische McMillan-Formel

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (11.134)$$

gefittet werden, wobei

$$\lambda = 2 \int \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha^2 F(\Omega) \quad (11.135)$$

direkt mit der Elektron-Phonon-Kopplung bzw. der Funktion  $\alpha^2 F(\Omega)$  zusammenhängt und

$$\mu^* \sim \frac{U\rho_0}{1 + U\rho_0 \ln E_F / \omega_D} \quad (11.136)$$

ein geeigneter Mittelwert der Coulomb-Wechselwirkung ( $\sim U$ ) über die Fermifläche ist.

Supraleitung und Magnetismus scheinen sich auszuschließen; ferromagnetische Metalle wie Fe, Co, Ni werden daher nicht supraleitend. Dies kann einmal daran liegen, daß die intrinsischen Magnetfelder höher sind als das obere kritische Magnetfeld. Außerdem vollzieht sich ja zumindest die übliche Singlett-Paarung zwischen Elektronen mit umgekehrtem Spin, und in einem Band-Magneten gibt es eine Spinpolarisation, d. h. einen Überschuß von Elektronen der einen Spin-Sorte, so daß eine supraleitende Paarung zumindest dadurch erschwert wird, daß nicht genug „Paarungs-Partner“ vorhanden sind. Ferner wirken magnetische Ionen paarbrend; neben der einfachen Potentialstreuung gibt es an magnetischen Ionen nämlich noch die Spin-Flip-Streuung, bei der sich der Spin des Elektrons umdreht bei gleichzeitiger Änderung des magnetischen Momentes des Ions. Wenn aber eins der zu einem Cooper-Paar gebundenen Elektronen seinen Spin „flippt“, das andere aber nur die einfache Potentialstreuung erfährt, ist das Paar zerstört, da nach der Streuung zwei Elektronen mit gleichem Spin vorhanden sind. Bringt man daher magnetische Störstellen in ein supraleitendes Metall, z. B. Fe-, Mn- oder Gd-Ionen in eine Blei-Matrix, wird die Supraleitung empfindlich gestört. Mit zunehmender Konzentration  $x$  der magnetischen Ionen nimmt die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  rapide ab, und ab einer kritischen Konzentration  $x_c$  (meist in der Größenordnung von wenigen Atomprozent) der magnetischen Ionen wird das System nicht mehr supraleitend. Eine erste Theorie dazu wurde schon 1960 von Abrikosov und Gorkov entwickelt. Insgesamt stellt die Untersuchung des Wechselspiels zwischen Magnetismus und Supraleitung ein außerordentlich interessantes Feld der Festkörperphysik dar. Hier gibt es unter anderem auch die Möglichkeit, daß ein System sogenanntes „Re-Entry“-Verhalten zeigt, d. h. es wird bei einer bestimmten Temperatur  $T_{c1}$  supraleitend und bei einer niedrigeren Temperatur  $T_{c2} < T_{c1}$  wieder normalleitend. Solches Re-Entry-Verhalten wird bei manchen Systemen mit magnetischen Verunreinigungen beobachtet. Es existiert aber auch z. B. in dem System  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ , das durch die  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Cluster eine spezielle, Chevrel-Phase genannte Struktur hat; Die Seltene-Erd-Ho-Ionen sind dabei magnetisch, und nahe bei der unteren kritischen Temperatur  $T_{c2}$  stellt sich Ferromagnetismus ein. Bei diesen Systemen gibt es also offenbar ein Wechselspiel bzw. eine Konkurrenz zwischen der Tendenz zum Magnetismus und der Tendenz zur Supraleitung; zunächst scheint Supraleitung zu gewinnen, bei noch tieferer Temperatur setzt sich dann doch der Ferromagnetismus durch. In anderen „magnetischen Supraleitern“ kann es eine räumliche Separation von supraleitenden und magnetischen Bereichen geben. In manchen Antiferromagneten ist die Bildung von Cooper-Paaren wieder möglich, wenn die paarenden Elektronen (mit umgekehrtem Spin) vorzugsweise sich auf verschiedenen Untergittern befinden.

Die Entdeckung der **Schwer-Fermionen-Supraleitung** durch F. Steglich<sup>18</sup> und Mitarbeiter am System  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  1979 kam auch völlig überraschend.<sup>19</sup> Diese Systeme enthalten nämlich eine periodische Anordnung von Seltene-Erd-(Ce-) Ionen,

<sup>18</sup> Frank Steglich, \* 1941 in Dresden, Promotion 1969 in Göttingen, Assistent und Habilitation in Köln, 1979–1998 Professor für experimentelle Festkörperphysik an der TU Darmstadt, seit 1998 Direktor am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden

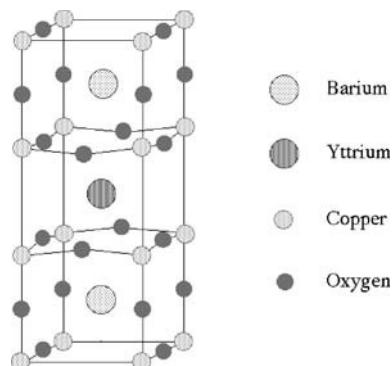
<sup>19</sup> und wurde darum zunächst angezweifelt bis 1983 das gleiche an einem anderen Material  $\text{UBe}_{13}$  gefunden wurde

also 100% magnetische „Störstellen“. Das – auch im Vergleich zu den oben diskutierten magnetischen Supraleitern – besondere ist aber, daß offenbar Leitungselektronen mit extrem hoher effektiver Masse an der Fermi-Kante vorliegen, was insbesondere aus Messungen der spezifischen Wärme folgt, wo sich ein extrem hoher linearer-T-Koeffizient  $\gamma$  ergibt vom 1000-fachen des für freie Elektronen und damit normale Leitungselektronen typischen Wertes. Man nimmt an, daß dies durch eine Hybridisierung der 4f-Elektronen, die normalerweise innere Rumpf-Elektronen sind, mit den Leitungsband-Zuständen und durch Korrelationseffekte zustande kommt. Die f-Elektronen werden durch die Hybridisierung beweglich und es bildet sich ein schmales Band mit überwiegend f-Charakter an der Fermikante aus, und durch Korrelationseffekte, d. h. Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, haben die Elektronen in diesem Band eine sehr hohe effektive Masse. Der Sprung der spezifischen Wärme beim supraleitenden Übergang  $T_c$  ( $\sim 1$  K) ist von der gleichen Größenordnung wie die spezifische Wärme selbst, was zeigt, daß die „schweren“ Elektronen die Cooper-Paare bilden. Wegen der Schmalheit des effektiven Bandes gilt hier insbesondere nicht mehr die bei herkömmlichen Supraleitern übliche Relation  $T_c \ll \Theta \ll T_F$  zwischen supraleitender Sprungtemperatur  $T_c$ , der für das die effektive Wechselwirkung vermittelnde System charakteristischen Temperatur  $\Theta$  (Debye-Temperatur beim üblichen Phononen-Mechanismus) und der charakteristischen elektronischen Energie-(Temperatur-) Skala  $T_F$  (Fermi-Temperatur bei quasifreien Elektronen). Insbesondere würde das Analogon zum Migdal-Theorem nicht mehr gelten, wenn man denn den mikroskopischen Paarungs-Mechanismus kennen würde. Dieser ist bis heute nicht eindeutig geklärt; es gibt Vermutungen, daß in diesen Systemen die – sonst bisher nur beim suprafluiden He-3 bekannte – Triplet-Paarung vorliegen könnte, also Paarung zwischen Elektronen mit parallelem Spin, was dann im Ortsraum eine antisymmetrische Paar-Wellenfunktion (mit p-Wellen-Symmetrie) erfordert. Außerdem sind dies Kandidaten für einen nicht-phononischen Mechanismus, d. h. daß eventuell eine magnetische Wechselwirkung („Paramagnonen“) für die effektive attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung verantwortlich sein könnte. Aber ein wirkliches Verständnis der Schwer-Fermionen-Supraleitung steht noch aus.

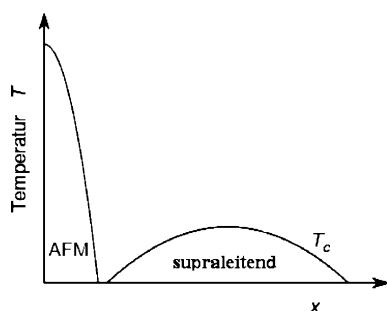
Ähnlich verhält es sich mit dem Verständnis der neueren, aktuelleren und für technische Anwendungen wichtigeren **Hochtemperatur-Supraleitung**. Hier gibt es Abschätzungen basierend auf der Eliashberg-Theorie, daß der Elektron-Phonon-Mechanismus solch hohe  $T_c$ -Werte (von 90 K und darüber) nicht ermöglicht, Außerdem herrscht weitgehende Einigkeit darüber, daß sich die wesentliche Physik dieser Systeme in quasi-zweidimensionalen Cu-O-Ebenen abspielt, die in allen Hochtemperatur-Supraleitern vorhanden sind.

Der einfachste Hoch- $T_c$ -Supraleiter ist das ursprünglich von Bednorz und Müller untersuchte  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , welches allerdings „nur“  $T_c \sim 35$  K hat. In Abbildung 11.14 ist die tetragonale Kristallstruktur (Einheitszelle) des bekanntesten Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dargestellt; offenbar bilden sich  $\text{CuO}_2$ -Ebenen mit quadratischer Einheitszelle aus, die durch Y-, Ba- und O-Ionen voneinander getrennt sind. Wie bei allen Hoch- $T_c$ -Systemen gibt es eine „Mutter“-Substanz, nämlich hier  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , welche nicht supraleitend ist sondern ein anti-

**Abb. 11.14** Struktur der Einheitszelle beim Hochtemperatur-Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



**Abb. 11.15** Abhängigkeit der (antiferromagnetischen und supraleitenden) Sprungtemperatur  $T_c$  von der (Loch-)Dotierung  $x$  bei Hochtemperatur-Supraleitern



ferromagnetischer Isolator; die Fermienergie muß dann also in einer Lücke liegen. Da LDA-Bandstrukturrechnungen ein gutes Metall ergeben, muß diese Energielücke (und auch der Antiferromagnetismus) auf einem Korrelationseffekt der Elektronen untereinander beruhen. Erhöht man die Zahl der O-Ionen pro Elementarzelle, entzieht man den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen Elektronen bzw. dotiert das System mit einer Konzentration  $x$  von „Löchern“. Die Fermi-Energie wandert also mit zunehmendem  $x$  in den Bereich eines Bandes, der Antiferromagnetismus verschwindet und es tritt schließlich Supraleitung bei hinreichend großem  $x$  auf. Dies zeigt Abbildung 11.15, wo die supraleitende Sprungtemperatur als Funktion der Lochdotierung  $x$  dargestellt ist. Es gibt bislang keine überzeugende Theorie, die dieses Verhalten erklärt. Die meisten theoretischen Ansätze starten zur Zeit von rein elektronischen Modellen in zwei Dimensionen unter Einbeziehung der (effektiv kurzreichweiten) Coulomb-Korrelation, etwa dem in Abschnitt 5.2 angegebenen Hubbard-Modell oder – bei Berücksichtigung eines d-Zustandes für das Kupfer- und eines p-Zustands für jedes der beiden Sauerstoff-Ionen pro Spinrichtung und Einheitszelle – von einer Art Dreiband-Hubbard-Modell; es gibt Hinweise darauf, daß diese Modelle allein, also ohne Zusatzmechanismen, schon einen rein elektronischen die Supraleitung ermöglichen Mechanismus enthalten. Danach könnten z. B. Spinfluktuationen zu einer effektiven Paarung führen. Allerdings sind diese Ergebnisse noch keineswegs gesichert und nicht allgemein akzeptiert; es ist einerseits noch unklar, ob solche Hubbard-Modelle überhaupt schon Supraleitung ohne Zusatzmechanismus enthalten.

ten, zum anderen ist noch nicht sicher, ob die in manchen Näherungen gefundene Supraleitung noch stabil bleibt bei Einbeziehung der vernachlässigten Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen etc. Es scheint allerdings inzwischen allgemein akzeptiert zu werden und es gibt deutliche experimentelle Hinweise darauf, daß es sich bei Hochtemperatur-Supraleitung nicht um isotrope s-Wellen-Paarung handelt sondern um d-Wellen-Paarung, d. h. der Ordnungsparameter ist explizit  $\mathbf{k}$ -abhängig mit d-Wellensymmetrie; es scheint auch sicher zu sein, daß Singlett-Paarung zwischen Elektronen mit umgekehrtem Spin vorliegt.

Manche der erwähnten, auf dem Hubbard-Modell beruhenden Theorien ergeben tatsächlich eine solche d-Wellenpaarung; dann liegt eventuell keine echte Lücke im Einteilchen-Anregungsspektrum vor. Die Hochtemperatur-Supraleiter weisen außerdem auch Anomalien in ihren normalleitenden Eigenschaften auf. Insbesondere folgt der elektrische Widerstand – auch bei Systemen mit kleinem  $T_c$  – bis hin zu den tiefsten Temperaturen im normalleitenden Zustand einem linearen Temperatur-Gesetz, was mit Elektron-Phonon- oder Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht zu verstehen ist; die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sollte bei üblichen Fermi-Flüssigkeiten vielmehr ein  $T^2$ -Verhalten im Widerstand zumindest bei hinreichend tiefen  $T$  ergeben.

Viele Theoretiker glauben daher, daß die Hoch- $T_c$ -Systeme ein Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten aufweisen bzw. das Verhalten einer marginalen Fermi-Flüssigkeit. Andererseits gibt es auch Näherungsbehandlungen z. B. des Hubbard-Modells, die eine Fermi-Flüssigkeit beschreiben, das  $T^2$ -Verhalten aber nur bei extrem tiefen Temperaturen, die eventuell experimentell noch nicht erreicht wurden, und bei etwas höheren  $T$  einen in  $T$  linearen Widerstand ergeben; dann wäre das beobachtete lineare  $T$ -Gesetz doch wieder in Einklang mit üblichem Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Diese Bemerkungen sollen zeigen, daß die Theorie der Hochtemperatur-Supraleiter noch völlig im Fluß ist und noch fast nichts abschließend geklärt ist; dies zeigt aber auch, daß hier noch ein faszinierender aktueller Forschungsgegenstand existiert.

# Kapitel 12

## Kollektiver Magnetismus

### 12.1 Die Austausch-Wechselwirkung

In Abschnitt 10.2 ist das Modell unabhängiger magnetischer Momente oder Spins betrachtet worden. Tatsächlich werden magnetische Momente sich aber gegenseitig beeinflussen, und diese Wechselwirkung zwischen den Momenten kann Anlaß zu Phasenübergängen geben, d. h. zu verschiedenen Typen von magnetischer Ordnung bei hinreichend tiefen Temperaturen. Besonders wichtig ist der Ferromagnetismus z. B. von Eisen, der im Alltag vielfältige Anwendung findet. Naiv könnte man sich vorstellen, dass die gegenseitige Beeinflussung zwischen den magnetischen Momenten über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zustande kommt: Ein magnetisches Moment spürt das von dem anderen Moment erzeugte Magnetfeld (Dipol-Feld) und die Momente richten sich dann z. B. parallel aus, wie es etwa in Demonstrationsmodellen aus Magnetnadeln der Fall ist. Man kann jedoch leicht abschätzen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen atomaren magnetischen Momenten viel zu schwach ist, um Effekte wie magnetische Ordnung mit den richtigen Größenordnungen für die kritische Temperatur erklären zu können. Es muss daher ein anderer Mechanismus existieren, eine effektive Wechselwirkung zwischen atomaren magnetischen Momenten zu vermitteln. Ein möglicher Mechanismus soll hier besprochen werden, nämlich die Austauschwechselwirkung, die ja letztlich auf das quantenmechanische Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen zurückführbar ist und somit ein reiner Quanteneffekt ist, der kein klassisches Analogon hat.

Wir betrachten zwei quantenmechanische Einteilchen-Zustände  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  bzw. mit Ortsraum-Wellenfunktionen  $\varphi_a(\mathbf{r})$  und  $\varphi_b(\mathbf{r})$ ; jeder dieser Zustände kann mit einem Elektron mit zwei verschiedenen Spineinstellungen gefüllt werden. Für insgesamt 2 Elektronen, d.h. feste Teilchenzahl 2, hat der (antisymmetrische, fermionische) Unterraum die Dimension 6, (während der gesamte Fockraum, also unter Berücksichtigung aller möglichen Teilchenzahlen von 0 bis 4, die Dimension 16 hat). Man kann anschaulich erwarten, dass es energetisch am günstigsten ist, wenn jeder der beiden Zustände von genau einem Elektron gefüllt wird. Wegen des Spins der Elektronen gibt es dafür aber immer noch 4 Möglichkeiten, nämlich

$|a\uparrow, b\uparrow\rangle, |a\uparrow, b\downarrow\rangle, |a\downarrow, b\uparrow\rangle, |a\downarrow, b\downarrow\rangle$ . Welche dieser möglichen Spineinstellungen wird realisiert werden, welche ist energetisch bevorzugt?

Um diese Frage zu beantworten, schreiben wir uns für dieses stark vereinfachte Modell den Hamilton-Operator in 2. Quantisierung unter Berücksichtigung der Coulomb-Matrixelemente hin:

$$\begin{aligned} H = & \varepsilon_a \left( c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} + c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} \right) + \varepsilon_b \left( c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow} + c_{b\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow} \right) \\ & + U_a c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} + U_b c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow} c_{b\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow} + V \left( c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow} + c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow} \right. \\ & \left. + c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{b\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow} + c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} c_{b\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow} \right) + J \left( c_{a\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{b\uparrow} + c_{a\uparrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} c_{b\uparrow} \right. \\ & \left. + c_{a\downarrow}^\dagger c_{b\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} c_{b\downarrow} + c_{a\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} c_{b\downarrow} + c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow} c_{b\uparrow} + c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow} c_{a\downarrow} \right) \end{aligned} \quad (12.1)$$

Hierbei ist  $U_{a,b}$  die Intra-Orbital Coulomb-Wechselwirkung,  $V$  bezeichnet die direkte Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in verschiedenen Orbitalen  $a, b$ , und  $J$  ist die Austausch-Wechselwirkung, d. h. das Matrixelement der Coulomb-Wechselwirkung, bei dem beim Wechselwirkungs-Prozess (bzw. am Wechselwirkungs-Vertex) auch noch ein Übergang  $a \rightarrow b$  (oder umgekehrt) stattfindet. Wie in Abschnitt 5.1 schon dargelegt, hat diese Austausch-Wechselwirkung kein klassisches Analogon sondern ist eine Folge der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen und somit ein reiner Quanten-Effekt.

Wenn die Gesamt-Elektronenzahl 2 beträgt, ist der zugehörige 2-Teilchen-Hilbertraum 6-dimensional und wird aufgespannt durch

$$c_{a\downarrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{a\uparrow}^\dagger c_{b\uparrow}^\dagger |0\rangle, c_{b\uparrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{a\uparrow}^\dagger c_{b\downarrow}^\dagger |0\rangle, c_{a\downarrow}^\dagger c_{b\uparrow}^\dagger |0\rangle.$$

Während die ersten beiden Basis-Zustände bereits Eigenzustände zu den Eigenwerten  $E_{1,2} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + V - J$  sind, sind die restlichen 4 Zwei-Teilchen-Zustände selbst keine Eigenzustände, sondern es ist noch eine (triviale)  $4 \times 4$ -Matrix zu diagonalisieren:

$$\begin{pmatrix} 2\varepsilon_a + U_a & J & 0 & 0 \\ J & 2\varepsilon_b + U_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a + \varepsilon_b + V & J \\ 0 & 0 & J & \varepsilon_a + \varepsilon_b + V \end{pmatrix} \quad (12.2)$$

Diese hat die Eigenwerte:

$$\begin{aligned} E_{3,4} &= \frac{1}{2} \left( 2\varepsilon_a + U_a + 2\varepsilon_b + U_b \pm \sqrt{(2\varepsilon_a + U_a - 2\varepsilon_b - U_b)^2 + 4J^2} \right) \\ E_{5,6} &= \varepsilon_a + \varepsilon_b + V \pm J \end{aligned} \quad (12.3)$$

Falls es sich bei den beiden Orbitalen  $|a\rangle, |b\rangle$  um gleichartige Orbitale handelt, gilt  $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon, U_a = U_b = U$ . Dann wird aus den Eigenwerten  $E_{3,4} = 2\varepsilon + U \pm J$ . Nun ist in der Regel das Intra-Orbital-Matrixelement  $U$  deutlich größer als das Inter-Orbital-Matrixelement  $V$  und dies ist nochmals betragsmäßig größer als das Austausch-Matrixelement  $J$ . Physikalisch bedeutet das, dass die Doppelbesetzung des gleichen Orbitals (mit 2 Elektronen von umgekehrtem Spin) energetisch ungünstiger ist als die Einfachbesetzung jedes Orbitals. Wenn wir daher diese Zu-

stände bzw. Eigenwerte für den Grundzustand ausschließen, bleiben 3 entartete Zustände zum Eigenwert  $E_{1,2,6} = 2\epsilon + V - J$  und ein Zustand zum Eigenwert  $E_5 = 2\epsilon + V + J$ . Zumindest bei positiver Austausch-Wechselwirkung  $J$  ist der Triplet-Zustand als energetisch günstiger und bildet den Grundzustand. Die drei entarteten Eigenzustände sind:

$$c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{b\downarrow}^{\dagger} |0\rangle, c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{b\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{b\downarrow}^{\dagger} |0\rangle + c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{b\uparrow}^{\dagger} |0\rangle) \quad (12.4)$$

Das sind die 3 (im Spin symmetrischen) Zustände zum Gesamtspin  $S = 1$ . Der 4., energetisch um  $2J$  ungünstigere Zustand zum Eigenwert  $E_5$  ist der Singlett-Zustand zum Gesamtspin  $S = 0$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{b\downarrow}^{\dagger} |0\rangle - c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{b\uparrow}^{\dagger} |0\rangle) \quad (12.5)$$

Man kann im Prinzip die folgenden Fälle unterscheiden:

1.  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  sind verschiedene atomare (und damit orthogonale) Eigenzustände desselben Atoms. Wenn sie also, wie oben angenommen, entartet sind, sind es z. B. 2 verschiedene p-Zustände oder d-Zustände (zu verschiedenen magnetischen Quantenzahlen  $m_l$ ) des gleichen (wasserstoffähnlichen) Atoms. Dann haben die (bzgl. des Orbitalindexes antisymmetrischen) bzgl. der Spins aber symmetrischen Triplet-Zustände die niedrigere Energie, die Einzelspins stellen sich also bevorzugt parallel ein. Dies kann als Spezialfall der **Hundschen Regel**<sup>1</sup> aufgefasst werden, die besagt: Das Multiplett mit der höchsten Multiplicität (im 2-Teilchen-2-Zustands-Problem also das Triplet) und dem maximal damit verträglichen Gesamt-Bahndrehimpuls ist der energetisch günstigste Zustand. Die Hundsche Regel erklärt z. B. den Paramagnetismus und die hohen magnetischen Momente vieler Atome (z. B. der Übergangsmetalle).

Betrachtet man z. B. atomaren Sauerstoff  $O$  mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^4$ , so sagt einem die Hundsche Regel, dass die folgende – in der selbst erklärenden, in der Chemie üblichen Notation angegebene – Konfiguration



mit Elektronen mit parallelem Spin in verschiedenen 2p-Orbitalen energetisch günstiger ist als die nach einem rein wasserstoffartigen Modell auch möglichen Konfigurationen



oder



Dies erklärt den Paramagnetismus von Sauerstoff-Atomen

<sup>1</sup> F. Hund, \* 1896 in Karlsruhe, † 1997 in Göttingen, Mitbegründer der Quantenmechanik, Habilitation 1925 bei Born in Göttingen, Arbeiten zur Molekül- und Festkörpertheorie, Einführung der Molekülorbitale und Aufstellen der Hundschen Regeln zwischen 1925 und 1929, ab 1930 in Leipzig und auch Arbeiten zur Kernphysik, 1951 Prof. in Frankfurt und ab 1957 wieder in Göttingen

2. Wenn  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  z. B. zu verschiedenen Atomen gehören, sind sie als atomare Zustände zunächst nicht notwendigerweise orthogonal, aber daraus sind orthogonale Zustände zu konstruieren. Dann ist für positive  $J$  wieder der Spin-Triplett-Zustand der energetisch günstigere, die Spins werden sich also bevorzugt parallel einstellen. Dies kann durch einen effektiven Spin-Spin-Hamiltonoperator beschrieben werden. Es gilt:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b)^2 = \mathbf{S}_a^2 + \mathbf{S}_b^2 + 2\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b \rightarrow \mathbf{S}_a\mathbf{S}_b = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_a^2 - \mathbf{S}_b^2) \quad (12.6)$$

wobei  $\mathbf{S}_a, \mathbf{S}_b$  dimensionslose Spins sein sollen (d. h. die wirklichen Spins sind  $\hbar\mathbf{S}_{a,b}$ ). Dann hat  $\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b$  die Eigenwerte  $\frac{1}{2}(S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1))$  wobei für das Triplett  $S = 1$  und für das Singulett  $S = 0$  und  $S_a = S_b = \frac{1}{2}$  gilt.  $\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b$  hat also die Eigenwerte  $\frac{1}{4}$  für  $S = 1$  und  $-\frac{3}{4}$  für  $S = 0$ . Daher hat der effektive Spin-Spin-Wechselwirkungs-Hamiltonoperator

$$H_{\text{eff}} = 2\varepsilon + V - \frac{J}{2} - 2JS_a\mathbf{S}_b \quad (12.7)$$

die gleichen Eigenwerte wie der ursprüngliche elektronische 2-Teilchen-2-Zustands-Hamiltonoperator, nämlich:  $E_{1,2,3} = 2\varepsilon + V - J$  für das Triplett ( $S = 1$ ) und  $E_4 = 2\varepsilon + V + J$  für den Singulett-Zustand.

Also lautet die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Spins:

$$H_{\text{eff}} = -2JS_a\mathbf{S}_b + \text{const} \quad (12.8)$$

Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist formal von der gleichen Gestalt. Da sie jedoch für atomare Elementarmagneten und atomare Skalen nur von der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  eV ist, die Austausch-Kopplung  $J$  hingegen von der Größenordnung eV (auf atomaren Skalen, Abstände von wenigen Å), kann nur die Austausch-Kopplung physikalische Effekte wie z. B. die Höhe der Curietemperatur quantitativ erklären.

Erwähnt werden soll abschließend noch, dass diese Art der direkten Austauschwechselwirkung nur bei direktem Überlapp der atomaren Orbitale existieren kann. Insbesondere bei den Seltenen Erden (Lanthaniden) wird das magnetische Moment aber durch eine unvollständig gefüllte atomare f-Schale gebildet, und f-Schalen sind normalerweise so gut am Atom lokalisiert, dass es keinen direkten Überlapp zwischen den atomaren Wellenfunktionen mehr gibt. Trotzdem ordnen solche Systeme magnetisch. Es muss daher auch noch andere Mechanismen für eine effektive Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten geben als die hier nur skizzierte direkte Austauschwechselwirkung. Erwähnt werden sollen daher noch die indirekte Austausch-Wechselwirkung über andere (unmagnetische) Atome in der Elementarzelle und die bei Metallen wichtige RKKY-Wechselwirkung<sup>2</sup>. Die RKKY-Wechselwirkung zwischen lokalisierten Spins bzw. magnetischen Momenten wird von den Leitungselektronen vermittelt; die lokalisierten Spins koppeln zu-

<sup>2</sup> benannt nach den 2 amerikanischen theoretischen Physikern Rudermann und C. Kittel (dem Autor der Festkörperbücher 5. und 13. der Literaturliste), dem japanischen Experimentalphysiker T. Kasuya und dem japanischen Theoretiker K. Yosida

nächst an den Spin der Leitungselektronen, und der zweite Spin „sieht“ die dadurch induzierte Spin-Polarisation der Leitungselektronen.

## 12.2 Das Heisenberg-Modell und verwandte Gitter-Modelle für kollektivem Magnetismus

Wir betrachten ein (Bravais-)Gitter beschrieben durch die Gittervektoren  $\{\mathbf{R}_i\}$ , und an jedem Gitterplatz soll sich ein lokaler Spin  $\mathbf{S}_i$  bzw. ein damit verbundenes magnetisches Moment befinden. Ein solches Modell beschreibt Systeme, bei denen die magnetischen Momente an den Gitterplätzen lokalisiert sind. Dies ist in der Regel der Fall, wenn die Momente bzw. der lokale Spin oder atomare Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  durch nicht vollständig gefüllte f-Schalen zustande kommt, also in vielen Seltenen-Erd-Systemen wie  $\text{Gd}$ ,  $\text{EuO}$ , etc., und auch in magnetischen Isolatoren und Halbleitern, bei denen die magnetischen Momente durch nicht abgeschlossene d-Schalen erzeugt werden, wie bei  $\text{MnO}$  etc. Gerade bei den bekanntesten magnetischen Materialien wie  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  ist diese Vorstellung jedoch nicht anwendbar, da dort die 3d-Elektronen nicht lokalisiert sind sondern die 3d-Bänder bilden; man muß daher zwischen lokalisiertem Magnetismus, der hier und in den folgenden beiden Abschnitten besprochen wird, und dem in Abschnitt 12.5 kurz diskutierten Band-Magnetismus unterscheiden.

Gemäß den Überlegungen des vorigen Abschnitts ist nun eine Wechselwirkung der Art (12.8) zwischen den „Spins“ an verschiedenen Gitterplätzen zu erwarten, die im einfachsten Fall auf die eben besprochene direkte Austauschwechselwirkung, aber eventuell auch auf die RKKY-Wechselwirkung oder die indirekte oder Super-Austausch-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Zusätzlich koppelt ein Magnetfeld  $\mathbf{B}$  auf die in Abschnitt 10.2 (Gleichung (10.21)) beschriebene Art an diese lokalen Momente. Der Hamilton-Operator lautet daher:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + g \mu_B \sum_i \mathbf{B} \mathbf{S}_i \quad (12.9)$$

Hierbei soll  $\mathbf{S}_i$  ein dimensionsloser Spin sein, d. h. der wirkliche Spin (oder besser lokale Drehimpuls) ist  $\hbar \mathbf{S}_i$ . Dies ist das

### Heisenberg-Modell<sup>3</sup>

zur Beschreibung von Magnetismus. Im einfachsten Fall betrachtet man nur einen Spin- $\frac{1}{2}$  an jedem Gitterplatz. Das Heisenberg-Modell ist ein quantenmechanisches

<sup>3</sup> W. Heisenberg, \*1901 in Würzburg, †1976 in München, einer der bedeutendsten Physiker des 20. Jh., Promotion 1923 bei Sommerfeld in München, Habilitation 1924 bei Born in Göttingen, schuf 1925 die Grundlagen der modernen Quantenmechanik (Matrizenmechanik), ab 1927 Prof. in Leipzig, 1927 Unschärferelation, entdeckte 1928 die Austauschwechselwirkung und entwickelte 1928/29 eine Theorie des Ferromagnetismus (Heisenberg-Modell), ab 1932 Arbeiten zur Kernphysik, ab 1940 Konzeption von Kernreaktoren, ab 1946 Direktor des Max-Planck-Instituts in Göttingen, das 1956 nach München verlegt wurde, Versuch der Entwicklung einer einheitlichen Feldtheorie, Nobelpreis 1932

Modell, weil die in ihm vorkommenden Operatoren nicht miteinander kommutieren. Vielmehr erfüllen die  $\mathbf{S}_i$ -Operatoren die üblichen Drehimpuls- bzw. Spin - Kommutatorregeln

$$[S_{l\alpha}, S_{j\beta}] = i\delta_{lj}\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot S_{l\gamma}$$

d. h.  $[S_{lx}, S_{ly}] = i\delta_{lj}S_{lz}$  usw. zyklisch (12.10)

Das  $J_{ij}$  beschreibt die Austausch-Kopplung zwischen dem Spin am Gitterplatz  $\mathbf{R}_i$  und dem Spin am Gitterplatz  $\mathbf{R}_j$ . Für das Gittersystem nimmt man gewöhnlich an  $J_{ij} = J(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ , d. h. daß die Kopplung im Kristall wegen Translationsinvarianz nur vom Abstand  $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  abhängig sein sollte. Dann gilt auch  $J_{ij} = J_{ji}$ . Vielfach beschränkt man sich auf nächste Nachbarn, macht also eine Art „Tight-Binding“-Annahme

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{für } \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (12.11)$$

Ist  $J > 0$ , werden sich die Spins bevorzugt parallel einstellen, da dann  $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$  positiv ist und die Grundzustandsenergie negativ und minimal wird. Man nennt daher positive  $J$  auch ferromagnetische Kopplungen. Ist dagegen  $J < 0$ , ist es energetisch günstiger, wenn sich je zwei benachbarte Spins antiparallel einstellen, und man spricht daher von antiferromagnetischer Kopplung. In einem Nächste-Nachbar Heisenberg-Modell mit negativem  $J$  hat man also einen Grundzustand zu erwarten, bei dem die Spins auf je zwei benachbarten Gitterplätzen antiparallel zueinander stehen, so daß sich eine Überstruktur (nicht äquivalente A- und B-Untergitter) bildet (siehe Abbildung 12.2). Dies ist nicht für alle Gittertypen ohne Weiteres möglich; auf einem Dreiecksgitter z. B. sind von drei ein gleichseitiges Dreieck bildenden Gitterpunkten je zwei nächste Nachbarn; wenn man dafür eine antiferromagnetische Kopplung zwischen nächsten Nachbarn hat, können die Spins nicht auf je zwei der drei Plätze antiparallel zueinander sein; man spricht dann auch von Frustration.

Man betrachtet derartige Spin-Gittermodelle auch für Zufallsverteilungen der Koppelungsparameter  $J$ ; diese Systeme nennt man auch Spin-Gläser; so etwas ist reali-



**Abb. 12.1** Ferromagnetische Anordnung von Spins



**Abb. 12.2** Antiferromagnetische Anordnung der Spins auf einem Quadratgitter



siert in Legierungen aus magnetischen mit nicht-magnetischen Systemen; da die magnetischen Ionen dann zufällig die Gitterplätze besetzen, ergeben sich verschiedene Kopplungen  $J_{ij}$  zwischen ihnen je nach dem Abstand  $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ ; dabei kann auch das Vorzeichen von  $J_{ij}$  variieren, z. B. wenn die Kopplung durch die RKKY-Wechselwirkung vermittelt wird.

Man kann auch das klassische Heisenberg-Modell betrachten; dann sind die „Spins“ keine Operatoren mehr sondern klassische Variable, d. h. Vektoren fester Länge, die aber verschieden orientiert sein können. Bezuglich einer vorgegebenen z-Achse kann man diese Orientierung dann z. B. durch Angabe der Winkel  $\theta_i, \varphi_i$  in Kugelkoordinaten beschreiben. Für ein solches Modell hätte man die klassische Zustandssumme zu berechnen. Man kann auch anisotrope Versionen des Heisenberg-Modells betrachten. Dabei muß man Anisotropie im Ortsraum und Anisotropie im Spinraum unterscheiden. Anisotropie im Ortsraum liegt z. B. bei anisotropen Gittern vor, etwa einem tetragonalen oder hexagonalen Gitter, für das die Kopplung  $J_{ij}$  in z-Richtung kleiner als die Kopplung in der xy-Ebene ist. Bei Anisotropie im Spinraum koppeln dagegen die verschiedenen Komponenten der Spin-Operatoren verschieden miteinander. Dann sieht eine Verallgemeinerung des Heisenberg-Modells so aus:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \left( \alpha (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + \beta S_i^z S_j^z \right) + g \mu_B \sum_i B S_i^z \quad (12.12)$$

wobei noch die z-Richtung für das Magnetfeld angenommen wurde. Speziell für  $\alpha = \beta = 1$  erhält man das übliche Heisenberg-Modell zurück. Hiervon werden gerne die Grenzfälle  $\alpha = 0, \beta = 1$  und  $\alpha = 1, \beta = 0$  betrachtet. Im ersten Fall erhält man das

**Ising-Modell<sup>4</sup>**

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z + g \mu_B B \sum_i S_i^z \quad (12.13)$$

Dies ist eins der am häufigsten untersuchten Modelle in der Statistischen Physik. Es ist kein quantenmechanisches Modell mehr, da die in ihm nur noch vorkommenden Spin-z-Komponenten kommutieren. Es ist trotzdem sehr interessant und reichhaltig. In einer und zwei Dimensionen ist es exakt lösbar; dabei existiert kein magnetischer Phasenübergang bei endlicher Temperatur in einer Dimension, während in zwei Dimensionen ein Phasenübergang existiert. In drei Dimensionen ist eine exakte Lösung bisher nicht gelungen. Man kann aber die Existenz eines Phasenübergangs beweisen, und aus numerischen Simulationen ist sehr viel über die Eigenschaften (kritische Temperatur, bei der der Ordnungsparameter verschwindet, kritische Indizes für das Verhalten bei Annäherung an  $T_c$ ) bekannt.

---

<sup>4</sup> Ernst Ising, \* 1900 in Köln, † 1998 in Peoria (USA), bearbeitete dieses Modell als erster in seiner 1924 an der Universität Hamburg angefertigten Dissertation, bis 1933 Gymnasiallehrer, 1933–1938 an einer jüdischen Privatschule tätig, 1938 emigriert und seit 1948 Physik-Professor an der Bradley University in Peoria (USA). Das Modell wurde wohl von seinem Doktorvater W. Lenz (\* 1888, † 1957, Professor für Theoretische Physik in Hamburg) vorgeschlagen und sollte daher besser „Lenz-Ising“-Modell genannt werden

In dem anderen Grenzfall  $\alpha = 1, \beta = 0$  kommt man zum sogenannten

### XY-Modell

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + g \mu_B \mathbf{B} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (12.14)$$

Dies ist ebenfalls ein in der aktuellen Statistischen Physik weit verbreitetes und untersuchtes Modell, von dem es noch einmal verschiedene Varianten gibt, je nach der Richtung des Magnetfeldes (z. B. XY-Modell im transversalen Feld etc.).

Wie gesagt ist die Behandlung solcher Spin-Gitter-Modelle inzwischen zu einem eigenständigen, von Festkörperphysik und Magnetismus weitgehend unabhängigen Teilgebiet der aktuellen statistischen Physik geworden, nämlich der Theorie der Phasenübergänge und kritischen Phänomene. Auf diese interessanten, aber auch schwierigen Fragen soll hier nicht eingegangen werden, sondern wir werden in den folgenden beiden Abschnitten nur zwei einfache approximative Behandlungen des Heisenberg-Modells besprechen.

## 12.3 Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell

Wir betrachten in diesem Abschnitt das ferromagnetische Heisenberg-Modell und schreiben den Hamilton-Operator zunächst um in der Form

$$H = \sum_i \left( - \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j + g \mu_B \mathbf{B} \right) \cdot \mathbf{S}_i \quad (12.15)$$

Dies sieht formal schon sehr ähnlich aus wie das Problem unabhängiger, nicht wechselwirkender Spins, das in Abschnitt 10.2 mit dem Hamilton-Operator (10.21) behandelt wurde, wenn man das äußere Magnetfeld durch  $\mathbf{B} - \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j$  ersetzt, nur daß dieser Ausdruck eben noch ein Operator ist. Ersetzt man hier aber den Operator durch seinen thermodynamischen Erwartungswert, erhält man

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \left( - \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle + g \mu_B \mathbf{B} \right) \cdot \mathbf{S}_i = \sum_i g \mu_B \mathbf{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{S}_i \quad (12.16)$$

mit dem effektiven Magnetfeld

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} - \sum_j \frac{J_{ij}}{g \mu_B} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (12.17)$$

Die physikalische Motivation für diese Näherung ist die Vorstellung, daß für einen bestimmten Spin alle anderen Spins bzw. magnetischen Momente ein effektives Magnetfeld bewirken. Im Englischen spricht man daher auch von „Mean-Field-Approximation“. Die Grundidee ist dabei die gleiche wie bei der Hartree-Fock-Näherung für wechselwirkende Elektronen; statt des komplizierten Problems hier

der wechselwirkenden Spins wird das leicht lösbarer Problem von wechselwirkungsfreien Spins in einem Magnetfeld betrachtet, wobei dieses effektive Magnetfeld oder mittlere Feld („mean field“) aber noch selbstkonsistent zu bestimmen ist. Hier geht in das effektive Feld insbesondere noch der Erwartungswert der Spins selbst wieder ein. Zu berechnen ist die Magnetisierung:

$$\mathbf{M} = N\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -Ng\mu_B\langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (12.18)$$

die auch wieder diesen Spin-Erwartungswert enthält. Wie beim äußeren Magnetfeld wählen wir die Quantisierungs (z-)Achse wieder parallel  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ . Dann gilt speziell für Spin  $\frac{1}{2}$  gemäß (10.25), (10.33)

$$\begin{aligned} M &= N\mu_B \tanh(\beta\mu_BB_{\text{eff}}) = N\mu_B \tanh \left[ \beta\mu_B \left( B - \sum_j \frac{J_{ij}}{g\mu_B} \langle S_{jz} \rangle \right) \right] \\ &= N\mu_B \tanh \left[ \beta\mu_B \left( B + \frac{ZJ}{N(g\mu_B)^2} M \right) \right] \end{aligned} \quad (12.19)$$

wobei die Annahme der Kopplung nur zu nächsten Nachbarn gemacht wurde und  $Z$  die Zahl der nächsten Nachbarn ist. Für die Magnetisierung pro Gitterplatz erhält man also

$$m = \frac{M}{N} = \mu_B \tanh \left[ \frac{\mu_B}{k_B T} (B + W \cdot m) \right] \quad (12.20)$$

mit

$$W = \frac{ZJ}{g^2\mu_B^2}$$

Speziell ohne äußeres Magnetfeld, d. h. für  $B = 0$  folgt:

$$m = \mu_B \tanh \left( \frac{\mu_B W}{k_B T} m \right) \quad (12.21)$$

Dies ist eine implizite Gleichung für die Magnetisierung, die z. B. graphisch wie in Abb 12.3 gelöst werden kann; es existiert eine nicht-triviale Lösung  $m \neq 0$ , obwohl  $B = 0$  ist, wenn der Anstieg von

$$f(x) = \tanh \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} x$$

bei  $x = 0$  größer 1 ist, also wenn gilt

$$1 < f'(0) = \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} x|_{x=0}} = \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} \quad (12.22)$$

Es gibt also eine kritische Temperatur so daß für  $T < T_c$  eine Lösung mit nicht-verschwindender Magnetisierung  $m$  trotz verschwindenden Magnetfeldes existiert.

Diese kritische Temperatur heißt auch Curie-Temperatur. Man hat demnach eine spontane Magnetisierung des Systems für  $T < T_c$ .

$$k_B T_c = \mu_B^2 W = \frac{ZJ}{g^2} \quad (12.23)$$

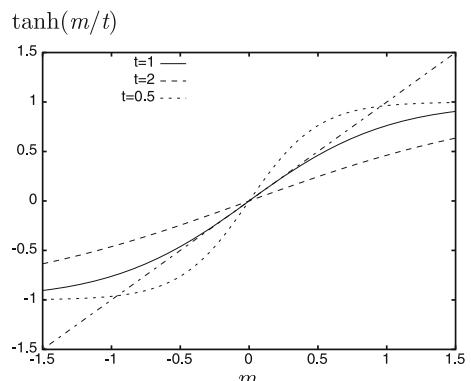
Dies entspricht einer spontanen Symmetriebrechung; das ursprüngliche Heisenberg-Modell war rotationssymmetrisch, für die gefundene Lösung ist jetzt aber eine Richtung ausgezeichnet, nämlich die – hier ohne Einschränkung als z-Achse gewählte – Richtung der spontanen Magnetisierung. Diese Magnetisierung ist der Ordnungsparameter für den ferromagnetischen Phasenübergang. Klassisch anschaulich sind dann bei  $T = 0$  alle Spins parallel in z-Richtung eingestellt; mit zunehmendem  $T$  werden einige Spins nicht mehr optimal eingestellt sein und die spontane Magnetisierung nimmt allmählich ab bis sie bei  $T_c$  verschwindet. Für beliebige Spins  $S$  findet man als Abschätzung von  $T_c$  in Molekularfeld-Näherung

$$k_B T_c = \frac{1}{3} ZJS(S+1) \quad (12.24)$$

Dies kann man durch analoge elementare Rechnungen wie oben erhalten, wenn man den  $\tanh$  durch die Brillouin-Funktion ersetzt. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung folgt dem in Abb. 12.4 dargestellten Verlauf, der qualitativ ganz analog aussieht wie die Temperaturabhängigkeit des BCS-Ordnungsparameters in der Supraleitung. Das Verhalten nahe bei  $T_c$  kann man analytisch abschätzen durch Entwickeln in Gleichung (12.21) gemäß  $\tanh x = x - 1/3x^3 + \dots$ , was vernünftig ist, da die Magnetisierung  $m$  klein sein sollte nahe bei  $T_c$ . So ergibt sich:

$$m = \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} m - \frac{1}{3} \frac{\mu_B^4 W^3}{(k_B T)^3} m^3 + \dots \quad (12.25)$$

Da  $m \neq 0$  gilt für  $T < T_c$  folgt



**Abb. 12.3** Illustration der Bedingungsgleichung  $m = \tanh(m/t)$ ; für  $t > 1$  existiert nur die Lösung  $m = 0$ , für  $t < 1$  existieren 3 Lösungen

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\mu_B^2 W}{k_B T} - \frac{1}{3} \frac{\mu_B^4 W^3}{(k_B T)^3} m^2 = \\ &= \frac{T_c}{T} - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \frac{m^2}{\mu_B^2} + \dots \end{aligned} \quad (12.26)$$

Dies ergibt

$$\begin{aligned} m^2 &= 3\mu_B^2 \frac{T^3}{T_c^3} \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \\ &\approx 3\mu_B^2 \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \end{aligned} \quad (12.27)$$

Also ergibt sich nahe bei  $T_c$

$\rightarrow m \approx \sqrt{\frac{3\mu_B^2}{T_c}} \sqrt{T_c - T}$

(12.28)

Die Magnetisierung, also der Ordnungsparameter, verschwindet mit einer Wurzelsingularität bei  $T_c$ . Wenn eine kritische Temperatur existiert, bei der der Ordnungsparameter verschwindet gemäß einem  $(T_c - T)^\beta$ -Verhalten, ist dieses  $\beta$  einer der kritischen Indizes. Für den magnetischen Phasenübergang haben wir somit  $\beta = \frac{1}{2}$  gefunden. Dies ist typisch für Molekularfeld-Näherungen und ergab sich auch für den supraleitenden (BCS-) Ordnungsparameter nahe bei  $T_c$ . Bei der Supraleitung ist dies aber auch ein guter, mit dem Experiment übereinstimmender Wert für den kritischen Index  $\beta$ , d. h. für die Supraleitung wird die Molekularfeld-(BCS-)Theorie gut, für magnetische Phasenübergänge ist sie aber nicht so gut; hier wäre ein kritischer Index  $\beta \approx \frac{1}{3}$  realistischer.

Im umgekehrten Grenzfall sehr kleiner Temperatur kann man die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in Molekularfeld-Näherung ebenfalls analytisch

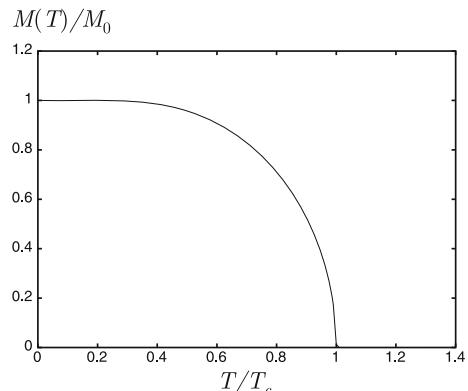


Abb. 12.4 Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung

abschätzen gemäß (12.21):

$$\begin{aligned} \frac{m}{\mu_B} = \tanh\left(\frac{T_c}{T} \frac{m}{\mu_B}\right) &= \frac{1 - e^{-2\frac{T_c}{T} \frac{m}{\mu_B}}}{1 + e^{-2\frac{T_c}{T} \frac{m}{\mu_B}}} \\ &\approx 1 - e^{-2\frac{T_c}{T} \frac{m}{\mu_B}} \approx 1 - e^{-2\frac{T_c}{T}} \end{aligned} \quad (12.29)$$

Auch dieses Verhalten stimmt nicht so gut mit dem wirklichen Verhalten überein, wie im nächsten Abschnitt noch näher diskutiert wird. Das Molekularfeld-Verhalten für  $M(T)$  stimmt also nur im groben qualitativen Verlauf, für das quantitative und analytisch abschätzbare Verhalten ergeben sich deutliche Abweichungen zwischen Molekularfeld-Näherung und Wirklichkeit.

Man kann auch die Suszeptibilität in Molekularfeld-Näherung berechnen und findet:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\partial M}{\partial B_{\text{eff}}} \frac{\partial B_{\text{eff}}}{\partial B} = N\mu_B^2 \beta \frac{1}{\cosh^2 \beta \mu_B B_{\text{eff}}} \left(1 + \frac{ZJ}{N(g\mu_B)^2} \frac{\partial M}{\partial B}\right) \quad (12.30)$$

Oberhalb von  $T_c$  gilt  $M \rightarrow 0$  für  $B \rightarrow 0$  und damit auch  $B_{\text{eff}} \rightarrow 0$  für  $B \rightarrow 0$ . Somit folgt

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \left(1 + \frac{k_B T_c}{N\mu_B^2} \chi\right)$$

oder

$$\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \chi = \frac{N\mu_B^2}{k_B T}$$

oder

$\chi(B=0) = \frac{C}{T-T_c}$

(12.31)

Dies ist das Curie-Weiss-Gesetz, was recht gut erfüllt ist, mit der schon bekannten Curie-Konstanten

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k_B}$$

(vgl. (10.32)). Die magnetische Suszeptibilität divergiert also bei der Curie-Temperatur  $T_c$ , was experimentell bestätigt und physikalisch vernünftig ist, da unterhalb von  $T_c$  ja schon ein beliebig kleines Feld eine endliche (nämlich die spontane) Magnetisierung macht.

Man kann auch den Heisenberg-Antiferromagneten in Molekularfeld-Näherung behandeln, d. h. den Fall  $J < 0$ . Die Gesamtmagnetisierung verschwindet dafür aber. Stattdessen muß man die Untergitter-Magnetisierung

$$\mathbf{M} \sim \sum_i \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i \langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (12.32)$$

als Ordnungsparameter betrachten. Die Molekularfeld-Behandlung ist ein wenig aufwendiger aber vom Prinzip her analog wie beim Ferromagneten. Es existiert ein

antiferromagnetischer Phasenübergang unterhalb einer kritischen Temperatur, die man hier Neel-Temperatur nennt und für die sich ergibt

$$k_B T_N = -\frac{1}{4}(ZJ - Z'J') \quad (12.33)$$

wobei  $Z$  die Zahl der nächsten Nachbarn,  $Z'$  die der übernächsten Nachbarn,  $J$  die Nächste-Nachbar-Kopplung und  $J'$  die Übernächste-Nachbar-Kopplung ist. Für die Suszeptibilität erhält man beim Antiferromagneten

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad \text{für } T > T_N \quad (12.34)$$

mit

$$\Theta = -\frac{1}{4}(ZJ + Z'J')$$

Abschließend sollen noch einmal die Vor- und Nachteile der Molekularfeld-Behandlung aufgelistet werden.

#### Vorteile:

1. Sie ergibt überhaupt einen Phasenübergang und eine kritische Temperatur.
2. Sie sagt die möglichen Ordnungstypen qualitativ korrekt voraus.
3. Es ergeben sich kritische Temperaturen in der richtigen Größenordnung.
4. Das qualitative Verhalten vieler Größen wird korrekt wieder gegeben; es ergeben sich insbesondere überhaupt kritische Indizes und ein kritisches (singuläres) Verhalten für die Suszeptibilität  $\chi$  und den Ordnungsparameter  $m$

#### Nachteile:

1. Die kritischen Temperaturen  $T_c$  in Molekularfeld-Näherung sind zu groß.
2. Die kritischen Exponenten sind nicht korrekt.
3. Die Molekularfeldnäherung ergibt unabhängig von der Dimension des Systems einen Phasenübergang und einen Ordnungsparameter bei Temperaturen  $T \neq 0$ . Dagegen lässt sich exakt beweisen, daß das Heisenberg-Modell für ein- und zweidimensionale Gitter keine magnetische Ordnung bei endlichen Temperaturen ergibt, daß der Ordnungsparameter also exakt verschwindet für niedrige Dimension (Mermin-Wagner-Theorem).
4. Das analytische Verhalten der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen (und auch das der hier nicht berechneten spezifischen Wärme) wird in Molekularfeld-Näherung nicht korrekt wiedergegeben.

Trotzdem wird und sollte eine Molekularfeld-Behandlung immer der erste Schritt sein, um ein Modell zu untersuchen und die eventuell möglichen Phasenübergänge und Ordnungstypen zu verstehen.

## 12.4 Spinwellen (Magnonen), Holstein-Primakoff-Transformation

In diesem Abschnitt soll eine Behandlung des Heisenberg-Modells beschrieben werden, die die bei tiefen Temperaturen nur möglichen niedrig liegenden Anregungen korrekt berücksichtigt und daher für die Tief-Temperatur-Eigenschaften zu wesentlich besseren Ergebnissen als die Molekularfeld-Näherung führt. Dies betrifft insbesondere das Verhalten von Magnetisierung und spezifischer Wärme bei tiefen Temperaturen. Wir betrachten das ferromagnetische Heisenberg-Modell mit Nächster-Nachbar-Kopplung:

$$H = -J \sum_i \sum_{\delta} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} + g\mu_B \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (12.35)$$

mit  $J > 0$ . Ein N-Spin-Zustand ist eindeutig charakterisiert durch

$$|\Psi\rangle = |S_1, \dots, S_i, \dots, S_N\rangle \quad (12.36)$$

mit

$$S_i = -S, -S+1, \dots, +S$$

der Spin (z)-Quantenzahl am  $i$ -ten Gitterplatz. Im Grundzustand bei  $B = 0$  sind alle Spins parallel ausgerichtet, d. h. er ist gegeben durch

$$|\Psi_0\rangle = |S, \dots, S, \dots, S\rangle = |\uparrow, \dots, \uparrow\rangle \quad (12.37)$$

wobei letztere Notation speziell für Spin  $S = \frac{1}{2}$  gilt. Für die Grundzustandsenergie findet man

$$E_0 = -NZJS^2 \quad (12.38)$$

(Z Zahl der nächsten Nachbarn). Für einen angeregten Zustand wäre nun der folgende Ansatz naheliegend:

$$\begin{aligned} |\Psi_j\rangle &= |S, \dots, S, S-1, S, \dots, S\rangle \\ &= |\uparrow, \dots, \uparrow, \downarrow, \uparrow, \dots, \uparrow\rangle \end{aligned} \quad j \quad (12.39)$$

Dieser Zustand geht offenbar aus dem Grundzustand hervor, indem an dem Gitterplatz  $j$  der Spin nicht mehr seinen optimalen (maximalen) Wert  $S$  annimmt sondern den nächst niedrigeren Wert  $S-1$ ; speziell im Fall von Spin  $\frac{1}{2}$  wäre der Spin am Gitterplatz  $j$  also gerade umgedreht („geflippt“). Naiv könnte man annehmen, daß dieser angeregte Zustand die Energie

$$E_{aj} = -NJS^2 + 2JZS^2 - 2JZS(S-1) = -E_0 + 2JZS \quad (12.40)$$

hätte. Tatsächlich aber ist  $|\Psi_j\rangle$  gar kein Eigenzustand des Heisenberg-Hamilton-Operators. Es wäre ein Eigenzustand, wenn nur die z-Komponenten der Spins

koppeln würden, d. h. die  $|\Psi_j\rangle$  sind Eigenzustände für das Ising-Modell. Um den Heisenberg-Hamilton-Operator möglichst einfach auf derartige angeregte Zustände anwenden zu können, schreiben wir die Spin-x- und y-Komponenten um auf Spin-Auf- und Absteigeoperatoren; diese sind definiert durch

$$S^+ = S^x + iS^y, \quad S^- = S^x - iS^y$$

$$\begin{aligned} S^-|Sm\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m-1)}|Sm-1\rangle \\ S^+|Sm\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m(m+1)}|Sm+1\rangle \end{aligned}$$

Einsetzen in (12.35) mit  $B = 0$  liefert

$$H = -J \sum_i \sum_{\delta n.N.} \left[ \frac{1}{2} \left( S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+ \right) + S_i^z S_{i+\delta}^z \right] \quad (12.41)$$

Zu berechnen ist  $H|\Psi_j\rangle$ ; für die z-Komponenten erhält man

$$\begin{aligned} \sum_i S_i^z S_{i+\delta}^z |S, \dots, S, S-1, S, \dots, S\rangle_j \\ &= [(N-Z-1)ZS^2 + Z(Z-1)S^2 + 2ZS(S-1)]|\Psi_j\rangle \\ &= (NZS^2 - 2ZS)|\Psi_j\rangle \end{aligned} \quad (12.42)$$

Die Anwendung der Auf- und Absteigeoperatoren liefert dagegen

$$\begin{aligned} \sum_{i,\delta} \left( S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+ \right) |S, \dots, S-1, \dots, S\rangle_j \\ &= [S(S+1) - S(S-1)] \sum_{\delta} |\Psi_{j-\delta}\rangle + [S(S+1) - S(S-1)] \sum_{\delta} |\Psi_{j+\delta}\rangle \\ &= 4S \sum_{\delta} |\Psi_{j+\delta}\rangle \end{aligned} \quad (12.43)$$

Also erhält man insgesamt

$$H|\Psi_j\rangle = -J[(NZS^2 - 2ZS)|\Psi_j\rangle + 2S \sum_{\delta} |\Psi_{j+\delta}\rangle] \quad (12.44)$$

Eine Anregung am Gitterplatz  $j$  bleibt also nicht an diesem lokalisiert, sondern durch die Wirkung der vollen Spin-Operatoren im Heisenberg-Modell, also auch der Spin-Aufsteige- und Absteige-Operatoren, wird die Spin-Komponente am Platz  $j$  wieder um 1 erhöht von  $S-1$  auf  $S$  aber dafür die Komponente an einem der nächsten Nachbarplätzen um 1 erniedrigt von  $S$  auf  $S-1$ . Die Anregung bleibt also nicht lokalisiert sondern „wandert“ durch das Gitter, es wird eine Spin-Welle angeregt. Halb-klassisch stellt man sich dabei auch gerne vor, daß die Anregung eines einzelnen Spins aus seiner optimalen Ausrichtung in z-Richtung einer Präzession

des klassischen Drehimpulses um die ursprüngliche z-Richtung entspricht, weil der eine Drehimpuls dann nicht mehr optimal ausgerichtet ist, werden auch die benachbarten, an diesen gekoppelten angeregt, diese Präzessions-Bewegung mitzumachen und die Anregung pflanzt sich als Spin-Welle durch das Gitter fort.

Die oben eingeführten Zustände  $|\Psi_j\rangle$  sind jedenfalls keine Eigenzustände zum Hamiltonoperator  $H$ , aber man kann daraus Eigenzustände konstruieren durch den Ansatz:

$$|\Psi_q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} |\Psi_j\rangle \quad (12.45)$$

also durch Übergang zur  $\mathbf{q}$ -Darstellung, was für Gittersysteme ja durchaus naheliegend ist. Dann gilt nämlich

$$\begin{aligned} H|\Psi_q\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \left[ -J(NZS^2 - 2ZS)|\Psi_j\rangle - 2SJ \sum_{\delta} |\Psi_{j+\delta}\rangle \right] \\ &= -J(NZS^2 - 2ZS)|\Psi_q\rangle - 2SJ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,\delta} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j + \boldsymbol{\delta})} |\Psi_{j+\delta}\rangle e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\delta}} \\ &= \left[ -J(NZS^2 - 2ZS) - 2SJ \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\delta}} \right] |\Psi_q\rangle \end{aligned} \quad (12.46)$$

Die  $|\Psi_q\rangle$  sind also Eigenzustände von  $H$ :

$$H|\Psi_q\rangle = (E_0 + E_{\mathbf{q}})|\Psi_q\rangle \quad (12.47)$$

wobei

$$E_{\mathbf{q}} = 2S \left( ZJ - J \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\delta}} \right) \quad (12.48)$$

die Energie der Spinanregungen ist. Speziell z. B. für ein einfaches kubisches Gitter erhält man wieder das vom elektronischen Tight-Binding-Modell her vertraute Ergebnis:

$$E_{\mathbf{q}} = 4SJ(3 - \cos q_x a - \cos q_y a - \cos q_z a) \quad (12.49)$$

Insbesondere gibt es also im Gitter keine Energielücke zwischen der Grundzustandsenergie und den angeregten Zuständen, sondern beliebig kleine Energien reichen schon aus für eine Spin-Wellen-Anregung, das Anregungsspektrum ist kontinuierlich.

Man kann die Spinanregungen formal auch durch Bose-Operatoren beschreiben. Was das Heisenberg-Modell nicht trivial und schwierig macht, sind ja insbesondere die Spin-Vertauschungsrelationen. Die bekannten und vertrauten Bose- oder Fermi-Kommutator- bzw. Antikommutatorrelationen sind insofern einfacher als daß der Kommutator 1 ergibt und keinen neuen Operator aus der Algebra. Es ist möglich die Spinoperatoren durch Bose-Auf-und Absteigeoperatoren (Boson-Erzeuger

und -Vernichter) auszudrücken, so daß das Heisenberg-Modell formal durch den Hamilton-Operator eines (wechselwirkenden) Bose-Systems beschrieben werden kann. Dabei hat man den Grundzustand mit dem Vakuum des Bosesystems, also dem Zustand, in dem kein Boson angeregt ist, zu identifizieren.

Den Spinzustand an einem einzelnen Gitterplatz kann man auch durch die Besetzungszahl  $n = 0, \dots, 2S$  angeben statt durch die Spin-z-Quantenzahl  $m = -S, \dots, +S$ , wobei  $m = +S$   $n = 0$  entspricht usw., allgemein also  $n = S - m$ . Für die Wirkung der Spin-Auf- und Absteige-Operatoren gilt dann

$$\begin{aligned} S^+|n\rangle &= S^+|S, m\rangle = \sqrt{S(S+1) - m(m+1)}|S, m+1\rangle \\ &= \sqrt{S^2 + S - n^2 + 2Sn - S^2 + n - S}|S, m+1\rangle = \sqrt{2S+1-n}\sqrt{n}|n-1\rangle \end{aligned} \quad (12.50)$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} S^-|n\rangle &= \sqrt{2S-n}\sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ S^z|n\rangle &= m|S, m\rangle = (S-n)|S, m\rangle = S|n\rangle - n|n\rangle \end{aligned} \quad (12.51)$$

Dann kann man Bose-Erzeuger und -Vernichter einführen durch die übliche Definition

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle \quad (12.52)$$

mit

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (12.53)$$

Dann gilt nach (12.51) offenbar

$$S^+ = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a^\dagger a}{2S}} a, \quad S^- = \sqrt{2S} a^\dagger \sqrt{1 - \frac{a^\dagger a}{2S}}, \quad S^z = S - a^\dagger a \quad (12.54)$$

Damit folgt aus (12.41)

$$\begin{aligned} H = -J \sum_i \sum_{\delta_i} & \left[ S \left( \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} a_i a_{i+\delta}^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta}}{2S}} \right. \right. \\ & + a_i^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \sqrt{1 - \frac{a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta}}{2S}} a_{i+\delta} \\ & \left. \left. + (S - a_i^\dagger a_i)(S - a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta}) \right) \right] \end{aligned} \quad (12.55)$$

Diese Transformation des Heisenberg-Hamiltonoperators von der gewöhnlichen Darstellung mit Spinoperatoren auf eine äquivalente Darstellung mit Bose-Operatoren heißt

### Holstein<sup>5</sup>-Primakoff<sup>6</sup>-Transformation.

Die Bose-Operatoren beschreiben Spinwellenanregungen, und die quantisierten Spinwellen nennt man auch Magnonen. Der Grundzustand ist in der Besetzungs-zahldarstellung für die Magnonen der Zustand, in dem noch kein Magnon angeregt ist, also der Zustand  $|0, 0, \dots, 0\rangle$

Die zugehörige Eigenenergie, also die Grundzustandsenergie, ist offenbar wieder

$$\rightarrow E_0 = -JNZS^2$$

ensprechend Gleichung (12.38). Die Magnonen-Operatoren erfüllen die üblichen Bose-Vertauschungsregeln

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 \quad (12.56)$$

Magnonen sind, ähnlich wie Phononen, Quasi-Teilchen, für die keine Teilchenzahl-Erhaltung gilt, sondern die Magnonen beschreiben Anregungen des Spin-Systems. Das Heisenberg-Modell ist in der Magnonendarstellung (12.55) keineswegs einfacher als in der ursprünglichen Darstellung mit Spinoperatoren (12.35) oder (12.41) wegen der Magnon-Magnon-Wechselwirkungsterme und insbesondere weil Wurzelfunktionen aus Magnonen-Teilchenzahl-Operatoren vorkommen. Es bietet sich in dieser Darstellung jedoch eine einfache Näherung an, nämlich die Vernachlässigung aller Terme, die quadratisch und höher in den „Teilchen“-Zahl-Operatoren sind. Damit erhält man für den linearisierten Magnonen-Hamilton-Operator

$$H \approx -J \sum_i \sum_\delta S \left( a_i^\dagger a_{i+\delta} + a_{i+\delta}^\dagger a_i - a_{i+\delta}^\dagger a_{i+\delta} - a_i^\dagger a_i \right) - JNZS^2 \quad (12.57)$$

Dieser Hamilton-Operator beschreibt wechselwirkungsfreie Bosonen. Durch die Näherung wird allerdings auch der Hilbert-Raum der zugelassenen Zustände verändert; während im Spin-Hamilton-Operator pro Gitterplatz ja nur  $2S+1$  Zustände  $-S, \dots, +S$  möglich sind, sind in dem Hilbertraum, auf dem der linearisierte Magnonen-Hamilton-Operator operiert, beliebig viele Magnonen pro Gitterplatz anregbar ( $n = 0, \dots, \infty$ ). Die Linearisierung ist daher nur für tiefe Temperaturen eine brauchbare Näherung, wenn die unphysikalischen, höheren Magnonen-Zustände thermisch nicht besetzt werden können.

<sup>5</sup> T.D. Holstein, \*1915 in New York, †1985 in Los Angeles, ca. 1939 Arbeiten mit Primakoff zur Kernphysik und zu Spinwellen, auch über Atomphysik, Polaronen, Transporttheorie in Metallen tätig, ab 1965 Prof. in Los Angeles

<sup>6</sup> H. Primakoff, \*1914 in Odessa (Rußland), † 1983 in Philadelphia, ab 1923 in den USA, Studium in New York und Princeton, außer der berühmten Arbeit zur Spinwellen-Theorie Arbeiten über kosmische Strahlung, neutrale Mesonen (Primakoff-Effekt), festes  $\text{He}^3$ , schwache Wechselwirkung, u. a., seit 1960 Professor an der University of Pennsylvania

Der Einteilchen-Magnon-Hamilton-Operator kann leicht diagonalisiert werden durch Fourier-Transformation (Übergang zur  $\mathbf{q}$ -Darstellung):

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} a_q \\ a_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} a_q^\dagger \end{aligned} \quad (12.58)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} H - E_0 &= -J \sum_i \sum_{\delta} S \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \left( e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{q}'(\mathbf{R}_i + \delta)} + e^{i\mathbf{q}'\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i + \delta)} \right. \\ &\quad \left. - e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q})(\mathbf{R}_i + \delta)} - e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q})\mathbf{R}_i} \right) a_q^\dagger a_{q'} \\ &= -JS \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\delta} \left( e^{i\mathbf{q}\delta} + e^{-i\mathbf{q}\delta} - 2 \right) a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (12.59)$$

mit

$$E_{\mathbf{q}} = 2JS(Z - \sum_{\delta} \cos \mathbf{q} \cdot \delta) \quad (12.60)$$

Der diagonalisierte Magnonen-Hamilton-Operator sieht formal sehr ähnlich aus wie ein Phononen-Hamilton-Operator in Diagonalgestalt mit dem Hauptunterschied, daß die Dispersion für Magnonen nicht wie die Phononen-Dispersion linear in  $q$  ist für kleine  $q$  sondern quadratisch:

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{q} \cdot \delta) &\approx 1 - \frac{(\mathbf{q} \cdot \delta)^2}{2} \\ \rightarrow E_{\mathbf{q}} &\approx JS \sum_{\delta} (\mathbf{q} \cdot \delta)^2 = 2JSa^2 q^2 \end{aligned} \quad (12.61)$$

Bei den Magnonen handelt es sich also um Bosonen mit einer Dispersionsrelation wie der von Tight-Binding-Elektronen auf dem Gitter. Für derartige Bosonen lassen sich nun wie bei freien Elektronen (Fermi-Gas) und bei Phononen (Bose-Gas mit linearer Dispersion) die thermodynamischen Größen gemäß den Gesetzen der statistischen Thermodynamik (Quanten-Statistik) berechnen. Für die innere Energie (Anregungsenergie) und spezifische Wärme für tiefe  $T$  findet man:

$$U = \sum_{\mathbf{q}} \frac{E_{\mathbf{q}}}{e^{E_{\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \approx \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 q \frac{2JSa^2 q^2}{e^{2JSa^2 q^2/k_B T} - 1} \quad (12.62)$$

Also erhält man als charakteristisch für Magnonen die folgenden Temperaturabhängigkeiten für innere Energie  $U$  und spezifische Wärme  $C$  für tiefe Temperaturen:

$U \sim T^{5/2}, \quad C \sim T^{3/2}$

(12.63)

Entsprechend läßt sich die  $T$ -Abhängigkeit der Magnetisierung berechnen zu

$$\begin{aligned} M &= -g\mu_B \sum_i \langle S_i^z \rangle = -g\mu_B \sum_i \left( \langle a_i^\dagger a_i \rangle - S \right) \\ &= g\mu_B \left( S - \sum_i \langle a_i^\dagger a_i \rangle \right) = g\mu_B \left( NS - \sum_{\mathbf{q}} \langle a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (12.64)$$

Wegen

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \rangle \sim \int dq \frac{q^2}{e^{E_{\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \sim T^{3/2} \quad (12.65)$$

ergibt sich

$$\frac{m}{\mu_B} = \frac{M}{N\mu_B} = gS - \tilde{C}T^{3/2} = 1 - \tilde{C}T^{3/2} \quad (12.66)$$

Dieses Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen stimmt recht gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die Magnonen-Behandlung des Heisenberg-Modells liefert hier im Tieftemperaturbereich ein wesentlich besseres Ergebnis als die Molekularfeld-Näherung des vorigen Abschnitts. Während man nach der Molekularfeld-Behandlung auf eine Energie-Lücke im Anregungsspektrum schließen würde, werden in der Magnonen-Theorie zumindest die energetisch niedrig liegenden Anregungen mit einem kontinuierlichen (dicht liegenden) Anregungsspektrum (ohne Energie-Lücke) korrekt berücksichtigt.

## 12.5 Band-Magnetismus

Beim Heisenberg-Modell ist die Grundvorstellung, daß es an den Gitterplätzen lokalisierte Spins bzw. magnetische Momente gibt, und dies ist, wie früher schon erwähnt, gut erfüllt in magnetischen Isolatoren oder magnetischen Halbleitern oder in ferromagnetischen Systemen, bei denen das magnetische Moment von inneren, am Atomrumpf lokalisierten f-Schalen gebildet wird. Es gibt jedoch Systeme, nämlich die 3d-Metalle mit den bekanntesten ferromagnetischen Elementen Fe, Co, Ni, bei denen die 3d-Schalen für den Magnetismus verantwortlich sind. Die 3d-Elektronen sind aber nicht am Atomrumpf lokalisiert sondern sie bilden 3d-Bänder, die 3d-Zustände sind also ausgedehnte Blochzustände. Die magnetischen Momente, die letztlich Anlaß zu magnetischer Ordnung geben, sind also gebildet durch die beweglichen Bandelektronen. Zur Beschreibung solcher magnetischer Systeme ist das Heisenberg-Modell offenbar nicht geeignet.

Die Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten und damit die Möglichkeit der Ausbildung von magnetischer Ordnung ist nach den Plausibilitäts-

Überlegungen im Abschnitt 12.1 über die Austauschwechselwirkung letztlich zurückzuführen auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und das Pauliprinzip. Ein Modell für Bandelektronen mit Berücksichtigung der Coulomb-Korrelation hat andererseits diese wichtigsten Ingredienzen automatisch berücksichtigt und sollte daher im Prinzip auch in der Lage sein, magnetische Ordnung zu beschreiben. Das einfachste Modell, das dies erfüllt, ist das Hubbard-Modell:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \\ &= \sum_{i, \sigma} \sum_{\delta n, N} t c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \end{aligned} \quad (12.67)$$

mit

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kR}_i} c_{\mathbf{k}\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kR}_i} c_{i\sigma}^\dagger \quad (12.68)$$

und

$$\mathbf{\epsilon}_{\mathbf{k}} = t \sum_{\delta n, N} e^{i\mathbf{k}\delta} = 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (12.69)$$

für ein einfach-kubisches Gitter in Tight-Binding-Näherung. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes und Berücksichtigung nur der paramagnetischen (Zeeman-) Ankopplung desselben (vgl. Abschnitt 10.3) ist das Hubbard-Modell gegeben durch:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + g\mu_B B \sigma) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (12.70)$$

mit  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\} = \{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$ . Die einfachste Näherung zur Behandlung dieses Modells ist wieder die Hartree-Fock (mean-field-)Näherung, in der das Hubbard-Modell übergeht in

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= \sum_{\mathbf{k}} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B + U \left\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \right\rangle \right) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B + U \left\langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right\rangle \right) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ &\quad - U \sum_i \left\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \right\rangle \left\langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right\rangle \end{aligned} \quad (12.71)$$

Im weiteren Verlauf sei angenommen, daß  $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$   $i$ -unabhängig ist; dann hat die gesuchte Lösung also die Translationsinvarianz des ursprünglichen Gitters und Phänomene wie Antiferromagnetismus sind ausgeschlossen. Für die Magnetisierung pro Gitterplatz findet man

$$\begin{aligned} m &= -\mu_B \left( \left\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \right\rangle - \left\langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right\rangle \right) = -\frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle - \left\langle c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} \right\rangle \right) \quad (12.72) \\ &= -\frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[ f \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu_B B + U \left\langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right\rangle \right) - f \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu_B B + U \left\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \right\rangle \right) \right] \end{aligned}$$

Und für die magnetische Suszeptibilität bei  $B = 0$  (pro Gitterplatz) folgt:

$$\chi(T, B = 0) = \frac{\partial m}{\partial B} = \quad (12.73)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \left( \mu_B + U \frac{\partial}{\partial B} \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \right) - \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \left( -\mu_B + U \frac{\partial}{\partial B} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle \right) \right] \\ & = \frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[ 2\mu_B \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) - U \frac{\partial}{\partial B} \left( \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle \right) \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right] \\ & = \frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} 2\mu_B \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial B} \mu_B \left( \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \right) \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \\ & = \frac{\mu_B}{N} \sum_{\mathbf{k}} 2\mu_B \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}} \chi(T, B = 0) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \end{aligned} \quad (12.74)$$

Der erste Summand ist offenbar gerade wieder die Pauli-Suszeptibilität von wechselwirkungsfreien Band-Elektronen im Magnetfeld; der 2. Summand kommt nur durch die Wechselwirkung zustande, wie aus dem Vorfaktor  $U$  schon hervorgeht, und er enthält die gesuchte Suszeptibilität selbst wieder. Für diese ergibt sich somit:

$$\boxed{\chi(T, B = 0) = \frac{\chi_0}{1 - \frac{U}{2\mu_B^2} \chi_0}} \quad (12.75)$$

mit

$$\chi_0 = 2\mu_B^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 2\mu_B^2 \rho_0(\epsilon_F)$$

der Pauli-Suszeptibilität und  $\rho_0$  der Zustandsdichte pro Spinrichtung der wechselwirkungsfreien Bandelektronen. Offenbar ergibt sich auf jeden Fall eine starke Vergrößerung der Suszeptibilität infolge der Coulomb-Korrelation  $U$ . Dies bezeichnet man auch als Stoner-Verstärkung („Stoner enhancement“). Dies erklärt qualitativ die in einigen Übergangsmetallen, z. B. Pd, zu beobachtende Verstärkung der magnetischen Suszeptibilität gegenüber der einfachen Pauli-Suszeptibilität. Darüber hinaus kann obige Stoner-Suszeptibilität offenbar divergieren. Dann ist eine Magnetisierung auch ohne äußeres Magnetfeld zu erwarten, also eine spontane Magnetisierung und somit Ferromagnetismus. Diese ferromagnetische Instabilität liegt vor, falls gilt

$$\frac{U}{2\mu_B^2} \chi_0 \geq 1 \rightarrow \boxed{U_c \rho_0(\epsilon_F) \geq 1} \quad (12.76)$$

Dies ist das Stoner-Kriterium für die Existenz von Ferromagnetismus im Band-Elektronen-Modell. Es liegt dann eine Austausch-Aufspaltung (Exchange-Splitting) der beiden sonst entarteten Bänder für die beiden möglichen Spin-Richtungen der Elektronen vor. In der geordneten Phase hat man  $m(B = 0) \neq 0$ ; für die Spin-auf und Spin-ab-Bänder gilt

$$\begin{aligned} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle + \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle &= n_\uparrow + n_\downarrow = n \quad \text{Zahl der Elektronen pro Platz} \\ \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle &= n_\uparrow - n_\downarrow = -\frac{m}{\mu_B} \end{aligned} \quad (12.77)$$

oder

$$\begin{aligned}\left\langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} \right\rangle &= \frac{1}{2} \left( n - \frac{m}{\mu_B} \right) \\ \left\langle c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \right\rangle &= \frac{1}{2} \left( n + \frac{m}{\mu_B} \right)\end{aligned}$$

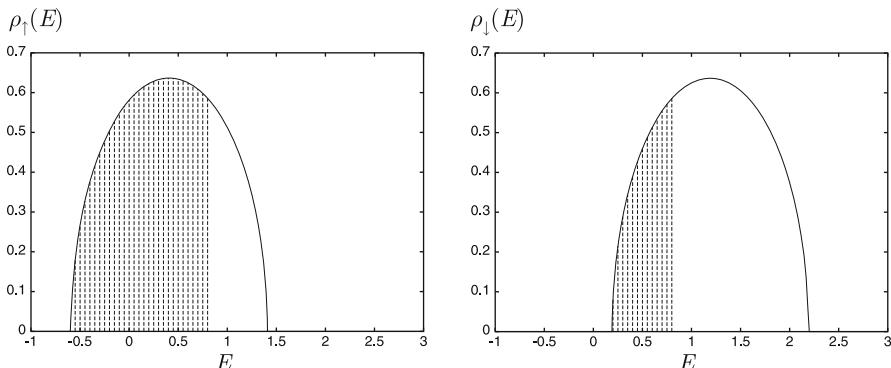
Dann sind die Bänder für Spin-auf- und Spin-ab-Elektronen gegeneinander verschoben, es ergeben sich die effektiven Dispersionen

$$\begin{aligned}\rightarrow \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{U}{2} \left( n - \frac{m}{\mu_B} \right) \\ \varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{U}{2} \left( n + \frac{m}{\mu_B} \right)\end{aligned}\quad (12.78)$$

Dies führt zu gegeneinander verschobenen (spinpolisierten) Bändern (Zustandsdichten), wie es für eine halbelliptische Modellzustandsdichte  $\rho_0(\varepsilon) = 2\sqrt{1-\varepsilon^2}/\pi$  in Abbildung 12.5 dargestellt ist. Offenbar ist dann  $n_{\uparrow} > n_{\downarrow}$  und somit  $m < 0$ .

Die eben skizzierte Theorie des Band-Magnetismus geht auf Stoner und Wohlfarth zurück; in den ursprünglichen Arbeiten ging man allerdings wohl nicht vom Hubbard-Modell aus sondern gleich von einem Hamilton-Operator, der ein effektives Magnetfeld enthält; man kann dies aber aus einer Molekularfeldbehandlung des Hubbard-Modells herleiten, wie oben beschrieben. Allerdings werden solche Molekularfeld-Behandlungen nur im Grenzfall kleiner  $U$  korrekt, so daß nicht gewährleistet ist, daß die Näherung bei dem kritischen, eventuell relativ großen  $U_c$  überhaupt noch anwendbar ist.

Das Hubbard-Modell ist zwar ursprünglich für Elektronen in schmalen Bändern vorgeschlagen worden, und Hubbard wollte damit wohl tatsächlich insbesondere 3d-Bänder beschreiben. Es war allerdings lange nicht untersucht, ob dieses Mo-



**Abb. 12.5** Spinpolisierte Zustandsdichten für Spin-auf- und Spin-ab-Elektronen mit spontaner Magnetisierung für  $U = 1.6$ ,  $E_F = U/2 = 0.8$ ,  $n_{\uparrow} \approx 0.75$ ,  $n_{\downarrow} \approx 0.25$ ,  $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 1$  und  $|m| = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \approx 0.5$

dell überhaupt zu Band-Ferromagnetismus führt. Erst in jüngster Zeit ist einigermaßen überzeugend nachgewiesen worden, daß es dies zumindest in bestimmten Parameterbereichen (Bandfüllungen, U-Werte) tut. Unsymmetrische Zustandsdichten (z. B. die Tight-Binding-Zustandsdichte für fcc-Gitter) begünstigen offenbar die Existenz von ferromagnetischen Lösungen. Außerdem scheinen auch andere Arten von Wechselwirkung als nur die on-site Hubbard-Wechselwirkung günstig und wichtig für die Stabilisierung einer ferromagnetischen Lösung zu sein, insbesondere die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung und – bei Berücksichtigung des realistischeren Entartungsgrades von 3d-Bändern – die Interband-Wechselwirkung, also die direkte und Austausch-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in 3d-Zuständen mit verschiedener Quantenzahl  $m$  der z-Komponente des Drehimpulses am gleichen Gitterplatz. Dies sind gerade Terme, die im einfachen Hubbard-Modell nicht vorkommen, da dort ja nur ein spinentartetes, also ein s-artiges Band angenommen wird.

## 12.6 Hubbard-Modell und antiferromagnetisches Heisenberg-Modell

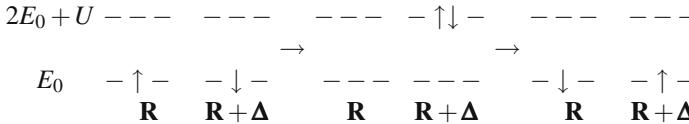
Wie im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, ist es noch nicht abschließend geklärt, in welchen Parameterbereichen und für welche Gittertypen und ungestörten Bandzustandsdichten das Hubbard-Modell tatsächlich zu ferromagnetischen Lösungen führt. Dagegen ist es sicher, daß das Hubbard-Modell bei halber Bandfüllung (d. h. ein Elektron pro Gitterplatz) antiferromagnetische Lösungen hat. Für hinreichend große  $U$  ist eine Abbildung des Hubbard-Modells auf das antiferromagnetische Heisenberg-Modell möglich, und dies soll hier kurz gezeigt werden.

Wir betrachten also wieder das Hubbard-Modell

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\mathbf{R}} \left( \sum_{\sigma} E_0 c_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\sigma} + U c_{\mathbf{R}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\uparrow} c_{\mathbf{R}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\downarrow} \right) + \sum_{\mathbf{R}\sigma} \sum_{\Delta n.N.} t c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\sigma} \quad (12.79)$$

das schon in einer Form hingeschrieben wurde, die andeuten soll, daß wir diesmal den – zur Delokalisierung bzw. Bandbildung wichtigen – Hopping-Term als Störung behandeln wollen. Es ist physikalisch klar, daß für große Werte der Coulomb-Korrelation  $U$  und halbe Bandfüllung, d. h. ein Elektron pro Gitterplatz im Grundzustand auch genau ein Elektron pro Gitterplatz realisiert ist, also keine Doppelbesetzung der Gitterplätze vorliegt. Für eine Doppelbesetzung ist ja die Energie  $U$  zusätzlich aufzubringen, was bei dieser Füllung aber vermieden werden kann, wenn sich die Elektronen gleichmäßig über das Gitter verteilen. Da jeder Gitterplatz aber entweder von einem Spin-auf- oder von einem Spin-ab-Elektron besetzt werden kann, gibt es aber noch viele verschiedene, als Eigenzustände von  $H_0$  entartete Zustände mit nur einem Elektron pro Gitterplatz, also ohne Doppelbesetzung und mit der Gesamtenergie  $NE_0$ . Von diesen - -bzgl.  $H_0$  entarteten – Zuständen ist aber bezüglich des vollen  $H = H_0 + H_1$  der Zustand energetisch am günstigsten, der eine antiferromagnetische Anordnung der Elektronenspins hat. Wenn also der Gitterplatz  $\mathbf{R}$  von

einem Spin-auf-Elektron besetzt ist, sind die nächsten Nachbarplätze  $\mathbf{R} + \Delta$  bevorzugt mit Spin-ab-Elektronen besetzt. Dann sind nämlich – zumindest virtuelle – Hüpfprozesse möglich, die zu Zwischenzuständen mit einer Doppelbesetzung eines Gitterplatzes führen, aber dennoch eine Absenkung der Gesamtenergie bewirken. Dies ist schematisch in nachfolgender Graphik dargestellt.



Wenn bei  $\mathbf{R}$  also ein Spin-auf-Elektron ist und am Gitterplatz  $\mathbf{R} + \Delta$  ein Spin-ab-Elektron, besteht die Möglichkeit des virtuellen Hüpfens von  $\mathbf{R}$  nach  $\mathbf{R} + \Delta$ . Im Zwischenzustand ist dann  $\mathbf{R} + \Delta$  doppelt besetzt, so daß die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Zwischenzustand gerade  $U$  beträgt. Es kann nun beim nächsten Prozeß entweder das Spin-auf-Elektron wieder in den unbesetzten Platz  $\mathbf{R}$  zurück hüpfen oder es kann auch das andere Spin-ab-Elektron auf den unbesetzten Platz  $\mathbf{R}$  hüpfen; im letzteren Fall sind der Anfangs- und Endzustand nicht identisch. In jedem Fall wird aber eine Energieabsenkung bewirkt, wie sich schon in elementarer quantenmechanischer Störungsrechnung 2. Ordnung ergibt. Da 2 Hüpfprozesse mit Matrixelement  $t$  involviert sind und die Energiedifferenz zwischen dem doppelt besetzten Zwischenzustand und dem Anfangs- bzw. Endzustand genau  $U$  beträgt, ist eine Energieabsenkung um  $-t^2/U$  zu erwarten. Wären dagegen die beiden Spins im Anfangszustand bei  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{R} + \Delta$  gleich, die Spins an den beiden Plätzen also ferromagnetisch angeordnet, wäre ein Hüpfen zwischen diesen Gitterplätzen nicht möglich, da ja das Pauli-Prinzip zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Gitterplatz verbietet. Somit sind antiparallele Spins an den beiden Gitterplätzen also energetisch günstiger als parallele Spins. Auf das ganze Gitter übertragen bedeutet dies, daß eine antiferromagnetische Ordnung im Grundzustand energetisch begünstigt sein sollte.

Um dies etwas genauer und formaler zu verstehen, muß die effektive Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen bzw. Spins an den benachbarten Gitterplätzen bestimmt werden. Dies kann man erreichen, indem man den Hubbard-Hamilton-Operator einer kanonischen Transformation unterzieht, die nach Möglichkeit so bestimmt wird, daß die virtuellen Zwischenzustände eliminiert werden. Diese Methode wurde schon bei der Herleitung der durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vermittelten effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Abschnitt 11.2 benutzt. Dort wurde insbesondere hergeleitet, wie der kanonisch transformierte Hamilton-Operator allgemein auszusehen hat, wenn  $H_0$  der ungestörte Hamilton-Operator ist und  $H_1$  die Störung, die selbst noch zu den zu eliminierenden Zwischenzuständen führt; nach Gleichung (11.16) gilt explizit:

$$H_T = H_0 - \frac{1}{2} \sum_{n,\tilde{n}} |\tilde{n}\rangle \langle n| \sum_m \langle \tilde{n}| H_1 |m\rangle \langle m| H_1 |n\rangle \left( \frac{1}{E_m - E_n} - \frac{1}{E_{\tilde{n}} - E_m} \right) \quad (12.80)$$

wobei  $\{|n\rangle, |\tilde{n}\rangle\}$  (Vielteilchen-)Eigenzustände von  $H_0$  bezeichnet und  $|m\rangle$  gerade die (virtuellen) Zwischenzustände. Speziell hier gilt, wie oben schon mehrfach erwähnt

$$E_m - E_n = U , \quad E_m - E_{\bar{n}} = U$$

Dann folgt insgesamt bei Einsetzen des Hopping-Terms für  $H_1$

$$H_T = H_0 - \frac{t^2}{U} \sum_{\mathbf{R}\Delta\sigma\sigma'} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma'} \quad (12.81)$$

Unter Benutzung von elementaren Kommutatorrelationen lässt sich dies auch umschreiben in

$$H_T = H_0 + \frac{t^2}{U} \sum_{\mathbf{R}\Delta\sigma\sigma'} \left( c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma'} c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} - n_{\mathbf{R}\sigma} \delta_{\sigma\sigma'} \right) \quad (12.82)$$

Dimensionslose Spin-Auf- und Absteigeoperatoren sind zu definieren über

$$S^+ = c_\uparrow^\dagger c_\downarrow , \quad S^- = c_\downarrow^\dagger c_\uparrow , \quad S^z = \frac{1}{2} \left( c_\uparrow^\dagger c_\uparrow - c_\downarrow^\dagger c_\downarrow \right) \quad (12.83)$$

Dann ergibt sich

$$H_T = H_0 - J \sum_{\mathbf{R}\Delta} \left( \mathbf{S}_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\Delta} + \frac{1}{4} n_{\mathbf{R}} n_{\mathbf{R}+\Delta} - n_{\mathbf{R}} \right) \quad (12.84)$$

mit dem Teilchenzahloperator pro Gitterplatz

$$n_{\mathbf{R}} = n_{\mathbf{R}\uparrow} + n_{\mathbf{R}\downarrow} = c_{\mathbf{R}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\uparrow} + c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\downarrow}$$

und der effektiven Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn

$$J = -\frac{2t^2}{U} < 0 \quad (12.85)$$

Also gibt es eine negative, d. h. antiferromagnetische effektive Kopplung zwischen den – effektiv lokalisierten – Spins an benachbarten Gitterplätzen. Genau bei halber Füllung werden die Besetzungszahlen konstant (gleich 1) und der einzige verbleibende dynamische Anteil ist gerade ein effektives antiferromagnetisches Heisenberg-Modell

$$H' = -J \sum_{\mathbf{R}\Delta} (\mathbf{S}_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\Delta}) \quad (12.86)$$

Genau bei halber Füllung und für große  $U$  kann das Hubbard-Modell also exakt auf ein Heisenberg-Modell mit antiferromagnetischer Kopplung abgebildet werden.

Zum Abschluß dieses Abschnitts über das für die Beschreibung von Magnetismus sicher wichtige Hubbard-Modell sollen – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – noch ein paar der wichtigsten Eigenschaften dieses Modells zusammengestellt werden. Das Hubbard-Modell hat zwei exakt lösbare Grenzfälle, nämlich den verschwindender Coulomb-Korrelation  $U \rightarrow 0$ , wo es in den Fall eines wechselwirkungsfreien Gitter-Elektronensystems übergeht und ein spinentartetes Tight-Binding-Band beschrieben wird, und den Grenzfall verschwindender Bandbreite

oder verschwindenden Hüpfmatrixelements  $t \rightarrow 0$ , wo  $N$  voneinander unabhängige atomare Systeme existieren. An jedem Gitterplatz sind dann 4 verschiedene Zustände möglich:  $| \rangle, | \uparrow \rangle, | \downarrow \rangle, | \uparrow\downarrow \rangle$  mit Eigenenergien  $0, E_0, E_0, 2E_0 + U$ . Die Spektralfunktion, die das Einteilchen-Anregungsspektrum beschreibt und für ein Fermi-System definiert ist durch

$$\rho_{\uparrow}(E) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n,m} \left( e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m} \right) \delta(E - E_m + E_n) \langle n | c_{\uparrow} | m \rangle \langle m | c_{\uparrow}^{\dagger} | n \rangle \quad (12.87)$$

mit der Zustandssumme  $\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n}$  und den (Vielteilchen-)Eigenenergien  $E_n$ , besteht im atomaren Limes des Hubbard-Modells einfach aus zwei Deltafunktionen bei  $E_0$  und  $E_0 + U$ . Man kann sich nun vorstellen, daß für kleine Werte des Hopping-Parameters  $t$ , also für  $t/U \ll 1$ , diese Struktur zunächst erhalten bleibt und sich um  $E_0$  und  $E_0 + U$  herum schmale Bänder bilden, die aber noch von einer Lücke der Größenordnung  $U$  voneinander getrennt sind. Diese beiden Bänder sind das untere und obere Hubbard-Band. Bei halber Füllung, also 1 Elektron pro Gitterplatz, muß das untere Hubbard-Band gerade ganz gefüllt werden und das obere bleibt unbesetzt und die Fermi-Energie fällt für genügend große  $U$  (bzw. kleine  $t/U$ ) in die Lücke zwischen unterem und oberem Hubbard-Band, das System ist also ein Isolator. Im umgekehrten Grenzfall kleiner  $U$  ( $U/t \ll 1$  bzw.  $t/U \gg 1$ ) wird dagegen die Zustandsdichte nur unwesentlich verändert sein gegenüber der einfachen Tight-Binding-Zustandsdichte des wechselwirkungsfreien Systems, die Fermi-Energie liegt also bei Füllung von einem Elektron pro Platz in der Bandmitte und das System ist ein Metall. Man hat also bei halber Füllung als Funktion von  $U/t$  einen Metall-Isolator-Übergang zu erwarten, den man auch als Mott-Übergang oder Mott-Hubbard-Übergang bezeichnet. Andererseits hat man für halbe Füllung und genügend große  $U/t$  gemäß den obigen Ausführungen wegen der Abbildung auf das antiferromagnetische Heisenberg-Modell auch einen Antiferromagneten zu erwarten. Abseits von halber Füllung, wenn also z. B. für die Zahl der Elektronen pro Gitterplatz  $n < 1$  gilt, und im Grenzfall  $t/U \ll 1$  (Grenzfall starker Wechselwirkung) kann die oben skizzierte kanonische Transformation ebenfalls durchgeführt werden; zu eliminieren sind dann aber nur die  $|m\rangle$ -Zustände, die doppelt besetzten Plätzen entsprechen, da solche Doppelbesetzungen höchstens als virtuelle Zwischenzustände auftreten können, weil das obere Hubbard-Band unbesetzt bleibt für  $t/U \ll 1$  und  $n < 1$ . Da es aber für  $n < 1$  auch noch unbesetzte Plätze gibt, in die ein Hüpfen möglich bleibt, wird der Hüpfterm jetzt – im Unterschied zu oben vorgeführter Rechnung für  $n = 1$  – nicht vollständig eliminiert durch die kanonische Transformation. Die kanonische Transformation des Hubbard-Modells führt dann zum

### **t-J-Modell**

$$H_{IJ} = \sum_{\mathbf{R}\Delta} \left( t P c_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{R}+\Delta\sigma} P + \frac{t^2}{U} \mathbf{S}_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{R}+\Delta} \right) \quad (12.88)$$

$$\text{mit } P = \prod_{\mathbf{R}} \left( 1 - c_{\mathbf{R}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\uparrow} c_{\mathbf{R}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R}\downarrow} \right)$$

dem Projektor auf den Unterraum des Hilbertraumes, in dem keine Doppelbesetzungen mehr vorkommen. Im umgekehrten Grenzfall  $U/t \ll 1$  ist sicher eine  $U$ -Störungstheorie anwendbar, in der sich ergibt, daß die Anregungen durch (wechselwirkungs-)freie Quasiteilchen mit renormierter (erhöhter) effektiver Masse zu beschreiben sind. Das Hubbard-Modell ist also insgesamt sehr reichhaltig, da es je nach Wahl der Parameter so verschiedenartige und interessante Phänomene wie freie Quasiteilchen mit metallischem Verhalten, einen Isolator, einen Metall-Isolator-Übergang, einen Antiferromagneten und (zumindest für geeignete Gitter bzw. Zustandsdichten des unkorrelierten Systems) wohl auch einen Ferromagneten beschreiben kann. Leider ist aber der besonders interessante Parameterbereich mittlerer  $U/t$  noch nicht befriedigend zugänglich und verstanden, da in diesem Bereich weder die Störungsrechnung nach  $U/t$ , die übrigens keinen Metall-Isolator-Übergang ergibt, noch die Störungsrechnung um den atomaren Limes, also nach  $t/U$  anwendbar ist.

Das Hubbard-Modell ist auch mit Sicherheit von Relevanz für ein Verständnis der Hochtemperatur-Supraleiter, vergleiche hierzu auch Abschnitt 11.9. Die „Mutter-Substanz“ des ersten Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ist nämlich ein antiferromagnetischer Isolator, während Bandstrukturrechnungen unter Benutzung der Dichtefunktional-Methode (LDA) ein gutes Metall ergeben. Das hat schon frühzeitig Anlaß zu der Vermutung gegeben, daß hier der Mott-Isolator und der Antiferromagnetismus des Hubbard-Modells bei halber Füllung realisiert ist. Mit dem Ersetzen des 3-wertigen La durch 2-wertiges Ba verliert das System  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  mit zunehmendem  $x$  schnell seinen Antiferromagnetismus, wird metallisch und supraleitend mit hohem  $T_c$ . In dem Hubbard-Modell-Bild wird bei dem Dotieren mit Ba die Zahl der Elektronen pro Gitterplatz verkleinert, die Fermi-Energie wandert also raus aus der Lücke in den Bereich des unteren Hubbard-Bandes, der Antiferromagnetismus verschwindet und das System wird metallisch. Wird es auch supraleitend? Dies ist eine der seit nunmehr über 20 Jahren untersuchten, aber noch nicht überzeugend beantworteten, aktuellen Fragestellungen, nämlich ob das Hubbard-Modell in 2 Dimensionen alleine (d. h. ohne Zusatzmechanismen wie Elektron-Phonon-Kopplung) schon supraleitende Lösungen (vermutlich dann mit d-Wellensymmetrie) hat. Hierzu gibt es Hinweise sowohl auf der Basis von Untersuchungen des t-J-Modells (also im „strong-coupling“-Grenzfall  $t/U \ll 1$ ) als auch auf der Basis von (aufsummierten) U-Störungs-Behandlungen (also im „weak-coupling“-Grenzfall  $U/t \ll 1$ ); es ist aber noch unklar, inwieweit die Resultate wirklich intrinsische Eigenschaften des Hubbard-Modells sind oder eventuell auch Artefakte der angewendeten Näherungsbehandlung sein können. Aktuell ist auch die Frage, ob die ungewöhnlichen normalleitenden Eigenschaften (z. B. die lineare Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und andere vielfach als Abweichungen vom normalen Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit interpretierte Anomalien) im Rahmen des 2-dimensionalen Hubbard-Modells (d. h. seiner normalleitenden Lösung) zu beschreiben sind.

Offenbar treten also im Zusammenhang mit einer Einführung in die bekannten und vermuteten Eigenschaften des Hubbard-Modells noch einmal sehr viele der Begriffe auf, die in der Festkörpertheorie interessant und wichtig sind, nämlich „Metall, Isolator, wechselwirkungsfreie Band-Elektronen, Bandstrukturberechnungen,

Dichte-Funktional-Theorie und Lokale-Dichte- Approximation (LDA), wechselwirkende Elektronensysteme, 2. Quantisierung, Modell für korrelierte Elektronensysteme, Antiferromagnetismus, Ferromagnetismus, Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, Energie-Lücken, Supraleitung“. Daher bildet dieser Exkurs in ein aktuelles Forschungsthema vielleicht auch einen idealen Abschluß der vorliegenden „Einführung in die Theoretische Festkörperphysik“.

# Literaturangaben

## Allgemeine Lehrbücher zur Theoretischen Physik

1. W. Nolting: Grundkurs Theoretische Physik, Band 1–7, Springer-Lehrbuch (2004–2007) (ISBN 978-3-540-34832-0, 30660-3, 71251-0, 24119-5, 40071-4, 26035-6, 20505-0, 24117-1)
2. F. Schwabl: Quantenmechanik, Springer-Lehrbuch, 6. Auflage (2002) (ISBN 978-3-540-43106-0)
3. F. Schwabl: Statistische Mechanik, Springer-Lehrbuch, 3. Auflage (2006) (ISBN: 978-3-540-31095-2)
4. G. Baym: Lectures on Quantum Mechanics, Perseus Books, U.S. (1974) (ISBN: 978-0805306675)

## Lehrbücher zur (experimentellen) Festkörperphysik

5. C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg-Verlag München, 14. Auflage (2005) (ISBN 978-3-486-57723-5)
6. H. Ibach, H. Lüth: Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen, Springer-Lehrbuch, 6. Auflage (2002) (ISBN: 978-3-540-42738-4)

## Lehrbücher zur Theoretischen Festkörperphysik

7. J. Callaway: Quantum Theory of the Solid State, Student Edition, Academic Press, London 1974 (ISBN: 0-12-155256)
8. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: Solid State Physics, Itps Thomson Learning (1976) bzw. Saunders College HRW International Edition (1976) (ISBN: 0-03-083993-1 bzw. 0-03-049346-3) deutsch: Festkörperphysik, Oldenbourg, 2. Auflage (2005) (ISBN: 3-486-57720-4)
9. O. Madelung: Introduction to Solid-State Theory, Springer Series in Solid-State Sciences 2, Heidelberg 1978 (ISBN 3-540-08516-5) deutsch: Festkörpertheorie I–III, Heidelberger Taschenbücher (1972), wohl nicht mehr im Druck
10. H. Haken: Quantenfeldtheorie des Festkörpers, B. G. Teubner, Stuttgart (ISBN 3-519-03025-X)
11. W. A. Harrison: Solid State Theory, Dover Publications, New York 1980 (ISBN 0-486-63948-7)

12. W. Jones, N. H. March: Theoretical Solid State Physics, Vol. 1, 2, Dover Publications 1985 (ISBN 0-486-65015-4, -65016-2)
13. C. Kittel, C. Y. Fong: Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons Inc, 2. Auflage (1987) (ISBN: 0-471-62412-7) deutsch: Quantentheorie der Festkörper, Oldenbourg-Verlag München 1989 (ISBN 3-486-21420-9) (evtl. nicht mehr im Druck)
14. J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1979) (ISBN 0-521-29733-8)
15. L. Valenta, J. Jäger: Festkörpertheorie. Eine Einführung, Wiley VCH, 2. Auflage (2000) (ISBN 978-3-527-40269-4)
16. U. Rößler: Solid State Theory. An Introduction, Springer, Berlin (August 2004) (ISBN: 3-540-2-22446)

### **zum Thema Symmetrien und gruppentheoretische Klassifikation von Kristallen**

17. Manfred Böhml: Symmetrien in Festkörpern. Gruppentheoretische Grundlagen und Anwendungen, Wiley-VCH (2002) (ISBN: 3527403515)
18. Wolfgang Ludwig, Claus Falter: Symmetries in Physics. Group Theory Applied to Physical Problems (Springer Series in Solid-State Sciences 64) Springer-Verlag, 2nd ext. ed. 1996 (ISBN: 3540602844)

### **zum Thema Vielteilchen-Theorie**

19. Gerald D. Mahan: Many Particle Physics (Physics of Solids and Liquids), Plenum Publishing Corporation, 3rd edition (2000) (ISBN: 0306463385)
20. Eberhard K. U. Gross, Erich Runge: Vielteilchentheorie, Teubner (1986) (ISBN: 3519030861)
21. A. L. Fetter, J. Walecka: Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw-Hill College (1971) (ISBN: 007020653)
22. A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinskii, R. A. Silverman (Übersetzer): Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics, Dover Publications (1977) (ISBN: 0486632288)
23. G. Rickayzen: Green's Functions and Condensed Matter, Academic Press 1984 (ISBN: 0125879520)
24. W. Nolting: Grundkurs Theoretische Physik. Band 7 Viel-Teilchen-Theorie, Springer-Verlag, 5. Auflage (2001) (ISBN: 3540420207)
25. E. Fradkin: Field Theories of Condensed Matter Systems, Addison-Wesley 1991 (ISBN: 0201522535)
26. J. W. Negele, H. Orland: Quantum Many-Particle Systems, Addison-Wesley 1988 (ISBN: 0201125935)
27. E. N. Economou: Green's Functions in Quantum Physics (Springer Series in Solid-State Sciences 7) Springer-Verlag, 2nd edition (corrected printing 1990) (ISBN: 3540122664)

### **zu den Themen elektronische Korrelationseffekte, Dichtefunktional-Theorie, Vielteilchen-Theorie, Magnetismus und Supraleitung**

28. P. Fulde: Electron Correlations in Molecules and Solids (Springer Series in Solid State Sciences 100) Springer-Verlag, 3rd edition 1995 (ISBN: 3540593640)

**zum Thema elektronische Bandstruktur von Festkörpern**

29. D. A. Papaconstantopoulos: Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, Plenum Press (1986) (ISBN: 0306423383)
30. V. A. Gubanov, A. I. Liechtenstein, A. V. Postnikov: Magnetism and the Electronic Structure of Crystals (Springer Series in Solid-State Sciences 98) Springer-Verlag 1992 (ISBN: 0387536221)
31. H. L. Skriver: The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure, Springer-Verlag 1983 (ISBN: 0387115196)

**zum Thema Festkörper-Magnetismus**

32. Wolfgang Nolting: Quantentheorie des Magnetismus, Teil 1: Grundlagen; Teil 2: Modelle, Teubner Verlag (1996/97) (ISBN: 3519030845 und 3519030853)
33. Kei Yosida: Theory of Magnetism (Springer Series in Solid-State Sciences 122) Springer-Verlag, Corrected 2nd printing 1998 (ISBN: 3540606513)
34. Robert M. White: Quantum Theory of Magnetism, Springer, Heidelberg (1983), 2nd corrected and updated edition (ISBN: 3540114629)
35. T. Moriya: Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer Series in Solid-State Sciences 56) Springer-Verlag 1985 (ISBN: 3540154221)

**zum Thema Dichtefunktional-Theorie und Lokale-Dichte-Approximation**

36. Reiner M. Dreizler, Eberhard K. U. Gross: Density Functional Theory. An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, 1st ed 1990. 2nd printing 1995 (ISBN: 3540519939)
37. Helmut Eschrig: The Fundamentals of Density Functional Theory. Edition am Gutenbergplatz Leipzig e. K. (2003) (ISBN: 3937219048)

**zum Thema Quanten-Hall-Effekt**

38. T. Chakraborty, P. Pietilainen: The Fractional Quantum Hall Effect: Properties of an Incompressible Quantum Fluid (Springer Series in Solid-State Sciences 85) Springer-Verlag (1988) (ISBN: 0387191119)
39. Janos Hajdu: Introduction to the Theory of the Integer Quantum Hall Effect, Wiley-VCH (1998) (ISBN: 3527292098)
40. Richard E. Prange, Steven M. Girvin (Herausgeber): The Quantum Hall Effect, Springer, Heidelberg (1992), 2nd ed. (ISBN: 3540971777)

**zum Thema Supraleitung**

41. Werner Buckel, Reinhold Kleiner: Supraleitung. Grundlagen und Anwendungen, Wiley-VCH, 6. Aufl. (Oktober 2003) (ISBN: 3527403485)
42. J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity, Benjamin-Cummings Publishing Company 1988 (ISBN: 0805385010)

43. P.G. de Gennes: Superconductivity of Metals and Alloys, Addison-Wesley 1989 (ISBN: 0201510073)
44. Nikolai M. Plakida: High-Temperature Superconductivity, Springer, Berlin (1995) (ISBN: 3540570721)

### **zum Thema Halbleiterphysik, speziell Halbleiteroptik**

45. H. Haug, S. W. Koch: Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, World Scientific Singapore 1993 (ISBN: 981-02-1347-6)
46. W. Brauer, H. W. Streitwolf: Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik, WTB Akademie-Verlag Berlin 1977 (wohl nicht mehr im Druck)
47. K. Seeger: Semiconductor Physics. An Introduction (Springer Series in Solid-State Sciences 40) Springer-Verlag, 5th edition 1991 (ISBN: 3540538097)
48. Claus F. Klingshirn: Semiconductor Optics (Springer Study Edition) Springer Verlag, 1st ed. 1995. 2nd corr. printing 1997 (ISBN: 354061687X)
49. Wilfried Schäfer, Martin Wegener: Semiconductor Optics and Transport Phenomena. From Fundamentals to Current Topics (Advanced Texts in Physics) Springer-Verlag (2002) (ISBN: 3540616144)

### **zum Thema Oberflächenphysik**

50. F. Bechstedt: Principles of Surface Physics (Advanced Texts in Physics) Springer-Verlag 2003 (ISBN: 3540006354)
51. H. Lüth: Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films (Advanced Texts in Physics) Springer-Verlag, 4th rev. and ext. edition 2001 (ISBN: 3540423311)
52. A. Groß: Theoretical Surface Science. A Microscopic Perspective Springer, (Advanced Texts in Physics) (2002) (ISBN: 3540439035)

# Sachverzeichnis

## A

Abschirmung 188, 239  
Abschirmung, in Halbleitern 194  
Absorptionskoeffizient 313  
adiabatisches Einschalten 289  
akustische Phononen 51, 70, 239, 277  
Akzeptor-Niveau 364  
Anderson-Lokalisierung 367, 371  
Anderson-Übergang 373  
anharmonische Korrekturen 84  
Anregung, kollektive 197  
Antikommator 159  
APW-Methode 121  
ausgedehntes Zonenschema 101  
Austausch virtueller Phononen 417  
Austausch-Aufspaltung 480  
Austausch-Korrelations-Energie 213  
Austausch-Wechselwirkung 459  
Austauschpotential 187  
Auswahlregeln 330

## B

Baker-Hausdorff-Formel 81  
Band-Index 98, 107  
Band-Lücke 105, 128  
Band-Magnetismus 478  
Band-Versatz 375  
Bandentartung 98  
Bandstruktur, elektronische 105, 118, 237  
Bandüberlapp 131  
bcc-Gitter 8, 11  
BCS-Entkopplung 422  
BCS-Modell 422  
BCS-Ordnungsparameter 426  
BCS-Selbstkonsistenzgleichung 425  
BCS-Theorie 421

Besetzungswahrscheinlichkeit, für Bosonen 52  
Besetzungszahldarstellung 156  
Bindung, chemische 30  
Bindung, kovalente 33  
Bindung, metallische 35  
Bindungsenergie des Cooper-Paars 419  
Bloch-Faktor 96, 106, 244  
Bloch-Funktion 98, 108, 111, 195  
Bloch-Grüneisen-Relation 281  
Bloch-Theorem 94, 96  
Bloch-Zustand 110, 234  
Blochsches  $T^5$ -Gesetz 280  
Bogoliubov-Transformation 422  
Bohrsches Magneton 381  
Boltzmann-Gleichung 265, 274, 305, 318  
Born-Oppenheimer-Näherung 25, 231  
Born-von-Karman-Randbedingungen 45  
Bose-Funktion 52  
Boson-Erzeuger und -Vernichter 49, 475  
Bosonen, wechselwirkungsfreie 49, 476  
Bragg-Bedingung 20, 82  
Bravais-Gitter 5, 10, 18, 42, 45, 232  
Brechungsindex 311, 317  
Brechungsindex (komplexer) 200  
Brillouin-Funktion 388  
Brillouin-Streuung 84  
Brillouin-Wigner-Störungsreihe 103  
Brillouin-Zone 15, 47, 48, 84, 97, 98, 234

## C

Chemisorption 356  
Coherent Potential Approximation, CPA 367  
Cooper-Paar 417  
Coulomb-Potential 24  
Fouriertransformiertes 165, 183

Coulomb-Wechselwirkung 155, 160, 204, 211  
 CsCl-Struktur 14  
 Curie-Gesetz 385, 388  
 Curie-Konstante 385, 389  
 Curie-Temperatur 470

**D**

3d-Bänder 129  
 d-Wellen-Supraleiter 458  
 De-Haas-van-Alphen-Effekt 395  
 Debye-Frequenz 57  
 Debye-Modell 52, 56, 280  
 Debye-Temperatur 57  
 Debye-Waller-Faktor 78, 82  
 Debye-Wellenzahl 56  
 Dehnungstensor 72  
 diamagnetische Kopplung 381  
 diamagnetischer Anteil des Stromoperators 293, 432  
 Diamagnetismus 381  
 Diamant-Struktur 14  
 Dichtefunktional-Theorie 210  
 Dichtematrix 334  
 Dielektrizitätskonstante 76, 188, 196, 241, 245, 311, 316, 322  
 Dipol-Kopplung 329  
 Dipoloperator 329  
 Dispersionsrelation, elektronische 104, 109, 121  
 Dispersionsrelation, für Polariton 77, 346  
 Donator-Niveau 364  
 Dotierung von Halbleitern 282, 353  
 Drude-Modell 253, 316  
 Drude-Theorie 199  
 Dulong-Petit-Gesetz 54  
 dynamische Matrix 39, 40, 44, 62

**E**

effektive Masse 107, 115, 144, 238, 246  
 Ehrenreich-Cohen-Gleichung 324  
 Ein-Elektronen-Tunneln 447  
 Eindringtiefe, supraleitende 436, 444  
 Einheitszelle 6  
   konventionelle 10  
   primitive 6, 10, 11, 18  
 Einstein-Modell 52, 58  
 Einteilchen-Greenfunktion 301  
 Einteilchen-Operator 160  
 Einteilchen-Problem, effektives 219  
 elastische Konstanten 71  
 elastische Wellen 70  
 Elastizitätstensor 71, 74

elektrische Stromdichte 266  
 elektromagnetisches Feld, Quantisierung 340  
 Elektron im periodischen Potential 94  
 Elektron-Elektron-Wechselwirkung 24, 155, 165, 203, 241  
   effektive attraktive 236, 241, 413  
 Elektron-Ion-Potential 235  
 Elektron-Phonon-Kopplung 233, 248, 419  
 Elektron-Phonon-Wechselwirkung 231, 236, 239, 244, 276, 413  
 Elektronen, fast freie 100  
 Elektronen-Dichte, Fouriertransformierte 200  
 Elektronen-Freiheitsgrade 25  
 Elektronengas, 2-dimensionales 377, 400  
 Elektronengas-Parameter 183  
 Elektronensystem, wechselwirkendes 220  
 Elektronensystem, wechselwirkungsfreies 219  
 Eliashberg-Theorie 453  
 Energie-Bänder 98  
 Energie-Dichte-Funktional 213  
 Energie-Lücke 431  
 Entropie des Supraleiters 411, 429, 442  
 Exziton 203, 208, 337  
 Exziton-Erzeuger und -Vernichter 346  
 Exziton-Polariton 340

**F**

fcc-Gitter 8, 11, 32  
 Fehlstelle 353  
 Feldoperator 159  
 Fermi-Fläche 132, 135  
 Fermi-Flüssigkeit 219  
 Fermi-Funktion 139, 390  
 Fermi-Verteilung 139, 265  
 Fermienergie 128  
 Fermion-Antikommutator-Relation 159  
 Fermion-Erzeuger und -Vernichter 158  
 Fermi's goldene Regel 79  
 Fluß-Quantisierung 438  
 Flußgitter 446  
 Flußquantum 438  
 Flußwirbel (Vortex) 446  
 Fock-Raum 157  
 freie Weglänge 318  
 Frenkel-Exziton 210  
 Friedel-Oszillation 194  
 Fröhlich-Modell 234, 245, 414, 453

**G**

g-Faktor 381

galvanomagnetische Effekte 265  
 Ginzburg-Landau-Funktional 441  
 Ginzburg-Landau-Gleichung 444  
 Ginzburg-Landau-Theorie 438  
 Gitter, reziprokes 15  
 Gitter-Freiheitsgrade 25  
 Gitterebene 16  
 Gitterschwingungen 48  
 goldene Regel 79  
 Gorkov-Gleichungen 453  
 Green-Funktion 290, 362  
 Greenfunktion, zur Schrödinger-Gleichung 122  
 Grundzustands-Teilchendichte 212  
 Gruppengeschwindigkeit 108

**H**

Hagen-Rubens-Relation 314  
 Halbleiter 128  
 Halbleiter, II–VI-Systeme 130  
 Halbleiter, III–V-Systeme 130  
 Halbleiter, optische Eigenschaften 328  
 Halbleiter-Bloch-Gleichungen 334  
 Halbleiter-Heterostruktur 354, 375  
 Halbmetall 131  
 Hall-Effekt 256  
 Hall-Koeffizient 257  
 Hamilton-Operator des Festkörpers 23  
 harmonische Näherung 39, 42, 49, 84  
 harmonischer Oszillator 41  
 Hartree-Fock-Entkopplung 180  
 Hartree-Fock-Gleichung 174, 182  
 Hartree-Fock-Näherung 170, 180, 183, 197, 213, 479  
 Hartree-Näherung 325  
 Heisenberg-Antiferromagnet 470  
 Heisenberg-Modell 463  
   antiferromagnetisches 482  
   ferromagnetisches 472  
 Heterostrukturen 354  
 Hochtemperatur-Supraleitung 456, 486  
 Hohenberg-Kohn-Theorem 211  
 Holstein-Primakoff-Transformation 472  
 homogenes Elektronengas 165, 182, 196, 197  
 Hookesches Gesetz 74  
 Hubbard-Modell 168, 457, 479, 482  
 Hundsche Regel 461

**I**

Ionen-Bindung 32  
 Ionen-Kristall 131, 244  
 Ising-Modell 465

Isolator 128  
 Isotopen-Effekt 426

**J**

Jellium-Modell 182, 197  
 Josephson-Effekt 450  
   Gleichstrom 451  
   Wechselstrom 452

**K**

k-p-Störungsrechnung 106  
 kanonische Transformation 414, 483  
 Kausalität 289  
 Kern-Kern-Wechselwirkung, effektive 29  
 KKR-Methode 122  
 klassische Bewegungsgleichung 42  
 Kohärenzlänge, supraleitende 444  
 Kohn-Sham-Gleichung 216  
 Konfigurations-Mittelung 302, 367  
 Koopmans-Theorem 176  
 Korrelationsfunktion 80  
 Kraftkonstanten-Matrix 43  
 Kramers-Kronig-Relation 290, 314  
 Kristall-Gitter 6  
 Kristall-Struktur 5, 6, 13  
 Kristall-System 6, 9  
 kritische Temperatur 426, 467  
 kritischer Index 469  
 kritisches Magnetfeld 410, 441  
 Kubo-Formel 292, 294, 299, 328  
 Kubo-Greenwood-Formel 298  
 Kugelpackung, hexagonal dichteste 15

**L**

Ladungsdichte, induzierte 324  
 Landau-Diamagnetismus 391  
 Landau-Eichung 391  
 Landau-Niveaus 393, 405  
 Landau-Quantenzahl 392  
 Landau-Suszeptibilität 395  
 LCAO-Methode 117  
 Legierung 354  
 Leitfähigkeit 292  
   frequenzabhängige 314, 328  
   statische elektrische 254, 262  
 Leitfähigkeitstensor 256, 269  
 Leitungsband 128, 203  
 Lennard-Jones-Potential 31  
 Lindhard-Dielektrizitätskonstante 192, 326  
 Lindhard-Funktion 193  
 Lindhard-Suszeptibilität, statische 192  
 Lindhard-Theorie 191

Lineare Response-Theorie 287, 292, 324  
 Lokale-Dichte-Approximation, LDA 218  
 Lokale-Spindichte-Approximation, LSDA 219  
 London-Gleichung 434  
 longitudinale Phononen 51  
 Lorentzkraft 255  
 Lyddane-Sachs-Teller-Relation 76, 246

**M**

Madelung-Konstante 33  
 Magnetisierung 388, 398, 479  
 spontane 468  
 Magnetowiderstand 258  
 Magnon 472, 476  
 Maxwell-Gleichungen 76  
 Meißner-Effekt 409, 436  
 Metall 128  
 Metall-Isolator-Übergang 168, 485  
 Minimal-Ankopplung 381  
 Minimalprinzip, für großkanonisches Potential 177  
 Modell freier Elektronen 100, 389  
 Modell starker Bindung 109  
 Molekularfeld-(Mean-Field-)Näherung 175, 466  
 Morse-Potential 34  
 MOSFET 355  
 Mott-Exziton 209  
 Mott-Hubbard-Übergang 485  
 Muffin-Tin-Kugel 123  
 Muffin-Tin-Potential 121

**N**

N-Teilchen-Hilbertraum 157  
 NaCl-Struktur 13  
 Neel-Temperatur 471  
 Neutronen-Streuung 78  
 Nicht-Gleichgewichts-Prozesse 287  
 Normal-Prozesse 234  
 Normalkoordinaten 39

**O**

Oberfläche 45, 353, 355  
 Oberflächen-Impedanz 322  
 Oberflächen-Rekonstruktion 355  
 Oberflächen-Relaxation 355  
 Oberflächen-Zustand 358  
 Ohmsches Gesetz 254  
 Onsager-Relation 256, 265, 270  
 optische Eigenschaften 311, 328  
 optische Phononen 51, 74, 244, 247

optisches Feld 329  
 Optoelektronik 354  
 OPW-Methode 124  
 Ordnungsparameter  
 antiferromagnetischer 470  
 ferromagnetischer 468  
 supraleitender 423, 440  
 Oszillator-Auf- und Absteigeoperatoren 41, 49  
 Oszillator-Stärke 327

**P**

p-n-Gleichrichter 374  
 Paramagnetismus 381  
 Pauli-Paramagnetismus 389  
 Pauli-Prinzip 137, 157  
 Pauli-Suszeptibilität 391, 480  
 Peltier-Effekt 263  
 periodisches Potential 94  
 Permutationsgruppe 157  
 Phonon-Dispersionsrelation 60  
 für einfach kubische Gitter 63  
 für fcc-Gitter 69  
 Phonon-Polariton 77  
 Phonon-Streuung 272  
 Phononen 48, 49  
 Phononen im einfach-kubischen Gitter 60  
 Phononenzweig 50  
 Photon-Erzeuger und -Vernichter 343  
 Photonen-Emission und -Absorption 345  
 Physisorption 356  
 Plasma-Frequenz 198, 202, 239, 327  
 Plasmon 196, 198, 202  
 Polarisation, elektrische 75, 334  
 Polariton 74, 77, 340, 346  
 Polaron 235, 246  
 Potential, periodisches 94  
 Pseudopotential-Methode 126  
 Punktgruppe 9  
 Punktsymmetrie 9

**Q**

Quanten-Hall-Effekt 400  
 Quanten-Trog 375  
 Quasiteilchen 49, 208, 219  
 Quasiteilchen-Dispersion 221

**R**

Rabi-Frequenz 333, 336  
 Raman-Streuung 84  
 Randbedingungen  
 periodische 45, 100

- starre 47  
 Random-Phase-Approximation 201  
 Raumgruppe 9  
 Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe 103, 106  
 reduziertes Zonenschema 101  
 Reflexions-Koeffizient 313, 316  
 Relaxationszeit-Näherung 265, 269, 275, 316  
 Responsefunktion 289  
 Rest-Widerstand 275  
 Riemannsche Zetafunktion 141  
 Ritzsches Variationsverfahren 170, 212  
 RPA 201, 325  
 Rumpf-Zustand 111
- S**
- s-Band 129  
 Schrödingergleichung, zeitabhängig 329  
**Schrödinger-Gleichung**  
 für Elektron im periodischen Potential 94  
 für Exziton als effektives Wasserstoffproblem 207  
 Schwer-Fermionen-Supraleiter 455  
 Selbstenergie 302, 368  
 Silizium (Si) 130  
 Singlett-Paarung 420  
**Skin-Effekt**  
 anomaler 318  
 normaler 313  
 Slater-Determinante 157, 171, 215  
 Sommerfeld-Entwicklung 140, 271  
 Spannungstensor 73  
 spezifische Wärme  
     elektronischer Beitrag in Halbleitern 147  
     elektronischer Beitrag in Metallen 142  
     im Einstein-Modell 59  
     im supraleitenden Zustand 411, 429, 430  
     Magnonenbeitrag 477  
     Phonenbeitrag 56  
     Sprung bei  $T_c$  429, 430  
 spezifischer Widerstand 254, 258  
 Spin-Bahn-Kopplung 382  
 Spin-Gläser 464  
 Spinwelle 472  
 Stark-Effekt 334  
 Stark-Effekt, optischer 334  
 Störstelle 272, 353, 360  
 Störstellen-Band 370  
 Störstellen-Streuung 273, 283  
 Störstellen-Zustand 363  
 Strahlungsfeld, quantisiertes 343  
 Streumatrix 368  
 Strom-Spannungs-Kennlinie 448
- Strom-Strom-Suszeptibilität 294  
 Stromdichte, elektrische 256  
 Stromdichte, supraleitende 432, 435  
 Strukturfaktor, dynamischer 80  
 Supraleiter 1. und 2. Art 446  
 Supraleitung 241, 407  
**Suszeptibilität**  
 absorptiver Anteil 290  
 adiabatische 291  
 Dichte-Dichte- 324  
 elektrische 315  
 elektrische von Halbleitern 196  
 isotherme 291, 383  
 magnetische 383, 470, 479  
 paramagnetische 388  
 reaktiver Anteil 290  
 verallgemeinerte 289  
**Symmetrie-Gruppe** 9
- T**
- t-J-Modell 486  
 T-Matrix 362  
 Teilchen-Loch-Anregung 197  
 Teilchen-Loch-Paar 205  
 Telegrafengleichung 312  
 thermische Ausdehnung 85  
 thermodynamischer Limes 48  
 thermoelektrische Effekte 265  
 Thermokraft 262  
 Thomas-Fermi-Theorie 189, 214, 239, 282  
 Thomas-Fermi-Wellenzahl 190, 243, 282  
 Thomson-Koeffizienz 265  
 Tight-Binding-Dispersion 115, 300  
 Tight-Binding-Modell 109, 365  
 Tight-Binding-Zustandsdichte 133  
 Transistor 355, 374  
 Translationsinvarianz 45  
 Translationsoperator 95  
 Transport, elektronischer 253  
 Transport-Stoßzeit 285, 318  
 Transportkoeffizient 256, 261  
 transversale Phononen 51, 234  
 Triplet-Paarung 420  
 Tunnel-Effekt 447  
 Tunneln von Cooper-Paaren 450  
 Typ-II-Supraleiter 411, 446
- U**
- Umklap-Prozesse 234, 244, 281  
 ungeordnete Systeme 353, 364  
 Unordnung  
     strukturelle 353, 364  
     substitutionelle 300, 353, 364

**V**

- Valenzband 128, 203  
van-der-Waals-Potential 31  
van-Hove-Singularität 68, 133, 398  
van-Vleck-Paramagnetismus 385  
Versetzung 353  
Vertex-Korrektur 276, 304  
Verunreinigung 353  
von-Neumann-Gleichung 287

**W**

- Wannier-Darstellung 167, 302  
Wannier-Exziton 209, 337  
Wannier-Funktion 209  
Wannier-Gleichung 337  
Wannier-Zustand 109, 114  
Ward-Identität 303  
Wärmeleitfähigkeit 260, 263  
Wärmeleitung 85  
Wärmestromdichte 266  
Wasserstoffproblem, effektives 207  
Wellengleichung, für elastische Wellen 71  
Wicksches Theorem 181  
Wigner-Seitz-Methode 118

- Wigner-Seitz-Zelle 5, 10, 12, 18  
Wirkungsquerschnitt, doppelt differentieller 78

**X**

- XY-Modell 466

**Z**

- Zeeman-Kopplung 382  
Zinkblende-Struktur 14  
Zufallsverteilung 366  
Zustandsdichte  
  der Phononen 64  
  elektronische 132, 140  
    im Magnetfeld 397  
  elektronische im Supraleiter 430  
Zustandsdichte, kombinierte 339  
Zustandssumme, großkanonische 138  
Zwei-Niveau-System 332  
zweite Quantisierung 156  
Zweiteilchen-Operator 160  
Zwischengitterplatz 353  
Zyklotron-Frequenz 255, 392, 406  
Zyklotron-Resonanz 406