
Götz S. Uhrig

Festkörpertheorie I

Version: 12. Februar 2015

Wintersemester 2014/15

Vorbemerkungen

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

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

Für Fehlermeldungen und Verbesserungsvorschläge bin ich jederzeit dankbar. Sie können auch per E-mail an mich (goetz.uhrig@tu-dortmund.de) geschickt werden. Die jeweils aktuellste Version des Skripts ist über das EWS im Arbeitsraum zur Vorlesung zu erreichen.

<https://ews.tu-dortmund.de/ngGui/MainBrowser.jsp>

Götz S. Uhrig

Inhaltsverzeichnis

1	Zweite Quantisierung	1
1.1	Zusammenhang zur ersten Quantisierung	1
1.2	Der Fockraum	1
1.3	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	2
1.3.1	Wiederholung: Der harmonische Oszillator	2
1.3.2	Bosonen	3
1.3.3	Fermionen	4
1.4	Der Besetzungszahloperator	5
1.4.1	Definition und Eigenschaften	5
1.4.2	Die Besetzungszahlbasis	6
1.5	Feldoperatoren	6
1.5.1	Wichtige Operatoren in zweiter Quantisierung	7
1.5.2	Fourier-Transformation	9
1.5.3	Operatoren im Impulsraum	11
2	Einführung in die Beschreibung von Festkörpern	13
3	Atomare Einheiten und Festkörpereigenschaften — Entwicklungsparameter	16
4	Periodische Strukturen	19
4.1	Realraum und reziproker Raum	19
4.2	Streuung und Braggbedingung	24
4.3	Das Kristallgitter	25
4.4	Eigenfunktionen bei diskreter Translationssymmetrie	26
4.5	Gitterschwingungen in Born-Oppenheimer-Näherung	28
5	Kleine Störungen des Gleichgewichts	32
5.1	Allgemeine lineare Antworttheorie	32
5.2	Der Kubo-Formalismus	34
5.3	Formale Eigenschaften der Response-Funktion	37
5.3.1	Beziehungen für physikalische Observable	37
5.3.2	Kramers-Kronig-Relationen	37
5.3.3	Energieabsorption	41
5.3.4	Dissipations-Fluktuationstheorem	43
5.3.5	Einfaches Beispiel	45
6	Phononen	46
6.1	Diagonalisierung des Phononen-Hamiltonians	46
6.2	Thermodynamik der Phononen	54
6.3	Zustandsdichten der Phononen	56
6.4	Phononenspektroskopie und dynamischer Strukturfaktor	61

7	Elektronen in Festkörpern	70
7.1	Rekapitulation aus der Thermodynamik und Statistik	70
7.2	Elektronische Bänder	72
7.2.1	Einführung	72
7.2.2	Grenzfall fast freier Elektronen	72
7.2.3	Grenzfall stark gebundener Elektronen	74
7.3	Periodische Einteilchenprobleme	78
7.3.1	Wigner-Seitz-Methode	78
7.3.2	Entwicklung nach ebenen Wellen	80
7.3.3	APW (augmented plane wave) Methode	80
7.3.4	OPW (orthogonalized plane wave) Methode	81
7.4	Klassifikation von Festkörpern	82
7.5	Hubbardmodelle	86
7.5.1	Grundlagen des Hubbardmodells	86
7.5.2	Abschirmung von Ladungen	87
7.5.3	Erweitertes Hubbardmodell	89
7.5.4	Hubbardmodell mit spinlosen Fermionen	89
7.5.5	Mehrband-Hubbardmodell	90
7.5.6	Hubbardmodell im Grenzfall starker Wechselwirkung	91
7.6	Hartree-Fock-Näherung	93
7.6.1	Die Näherung	93
7.6.2	Bemerkungen	94
7.6.3	Einfaches Beispiel	95
7.6.4	Hartree-Fock-Beschreibung des homogenen Elektronengases	97
7.7	Grundidee der Dichtefunktionaltheorie	100
8	Kollektiver Magnetismus	105
8.1	Spontane Symmetriebrechung	105
8.1.1	Einführung in das Konzept	105
8.1.2	Betrachtungen mit Magnetfeld	106
8.1.3	Betrachtung ohne Magnetfeld	107
8.2	Mermin-Wagner-Theorem	107
8.3	Goldstone-Theorem	111
8.4	Anregungen im geordneten Magneten	112
8.4.1	Holstein-Primakoff-Darstellung	112
8.4.2	Ferromagnet	113
8.4.3	Antiferromagnet	114
8.4.4	Dyson-Maleev-Darstellung	118
8.4.5	Schwingerbosonen	119

Abbildungsverzeichnis

1.1	Operatoren in erster und zweiter Quantisierung	8
1.2	Diagrammatische Darstellung eines Wechselwirkungsprozesses aus \hat{H}_{int}	11
2.1	Grundzustandsenergie des Wasserstoffs	13
2.2	Bindende und Antibindende Niveaus	14
4.1	Wigner-Seitz-Zelle	19
4.2	Spiegelung im Kristall	20
4.3	Drehungen im Kristall	20
4.4	Übersicht über die 7 Kristallsysteme und 14 Bravaisgitter	21
4.5	Beispiel für Netzgeraden	23
4.6	Grundschema eines Streuexperimentes	23
4.7	Winkelverhältnisse bei der Braggstreuung	24
4.8	Symmetrien im Kristall	25
4.9	Hierarchie der Translations- und Punktsymmetrien	26
5.1	Prinzip der linearen Antworttheorie	32
5.2	Skizze zum Integrationsweg in der komplexen Ebene	39
5.3	Erklärung zum Hauptwertintegral der Kramers-Kronig-Relationen	40
5.4	Beispiel zur linearen Antworttheorie	45
6.1	Phononendispersion für ein einatomiges sc-Gitter	53
6.2	Phononendispersion für Argon	53
6.3	Phononendispersion für NaCl	53
6.4	Vergleich: Debye-Modell und Einstein-Modell	55
6.5	Illustration der Transformation zu krummlinige Koordinaten	56
6.6	Skizze zu beiden Fällen bei Sattelpunkten von van Hove Singularitäten.	58
6.7	Zustandsdichten eines tight-binding Elektrons mit Nächst-Nachbar-Hüpfen	60
6.8	Phononen-Zustandsdichten für ein sc-Gitter, Argon und NaCl	60
6.9	Phononenspektroskopie mit Neutronen	61
7.1	Elektronenbänder fast freier Elektronen	72
7.2	Antikreuzung durch Niveauabstoßung	73
7.3	Entstehung von Bandlücken	74
7.4	Darstellung der Potentialverhältnisse im tight-binding-Modell	75
7.5	Bänder als Funktion des Überlapps der Wellenfunktionen	76
7.6	Tight-binding-Dispersion eines einfach-kubischen Gitters mit NN-Hüpfen.	78
7.7	Beispielpotential zu periodischen Einteilchenproblemen	79
7.8	Illustration zum muffin-tin-Ansatz	80
7.9	Illustration zur OPW-Methode	81
7.10	Überlappende und nicht überlappende Bänder	82

7.11	Bandstruktur von Kupfer	84
7.12	Bandstruktur von Silizium	84
7.13	Bandstruktur von GaAs und ZnSe	85
7.14	Abschirmung von Stör-Elektronen im Festkörper	87
7.15	Fermisee einer linearen spinlosen Kette	95
7.16	Hartree-Fock-Dispersion des homogenen Elektronengases	98
8.1	Abhängigkeit einer Magnetisierung vom äußeren Quellfeld	106
8.2	Dynamischer Strukturfaktor gegen Frequenz	111
8.3	Skizze der ferromagnetischen Einteilchendispersion	113
8.4	Antiferromagnetischen Gitters mit Aufspaltung in A-Gitter und B-Gitter	114
8.5	Darstellung einer antiferromagnetischen Dispersionskurve	116
8.6	Veranschaulichung der Schwingerbosonen	119

Literatur

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

1 Zweite Quantisierung

1.1 Zusammenhang zur ersten Quantisierung

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

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

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

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

Eine besondere Rolle spielt der Hilbertraum H_0 , der aus nur einem einzigen Zustand aufgebaut ist. Dieser Zustand wird als Vakuum bezeichnet ¹. Der Hilbertraum H_1 , welcher nur ein Teilchen beinhaltet, wird in allen einführenden Kursen zur Quantenmechanik ausführlich behandelt.

1.2 Der Fockraum

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

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

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

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

1.3 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

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

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

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

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

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

1.3.1 Wiederholung: Der harmonische Oszillator

Wir betrachten den Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators mit Masse m :

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

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

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

In diesen Koordinaten lassen sich Ort und Impuls schreiben als

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

wobei $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ Oszillatorlänge genannt wird. Den Hamiltonoperator kann man nun folgendermaßen umschreiben

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (P^2 + Q^2) . \quad (1.7)$$

Die neuen Operatoren P und Q erfüllen die Vertauschungsrelation

$$[Q, P] = i \mathbb{1} . \quad (1.8)$$

Wir können nun die Linearkombinationen

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q + iP) \quad \text{sowie} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q - iP) , \quad (1.9)$$

welche den Ab- bzw. Aufsteigeoperator definieren, einführen. Für diese Operatoren gilt die Vertauschungsrelation

$$[a, a^\dagger] = a a^\dagger - a^\dagger a = \mathbb{1} . \quad (1.10)$$

Der Hamiltonoperator lässt sich durch diese Operatoren ausdrücken

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) = \hbar \left(N + \frac{1}{2} \right) . \quad (1.11)$$

Hier haben wir den Zahloperator N eingeführt. Die Eigenzustände $|n\rangle$ erfüllen ergeben sich aus

$$N |n\rangle = n |n\rangle . \quad (1.12)$$

In dieser Basis gilt für den Aufsteiger

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (1.13)$$

und analog für den Absteiger

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle . \quad (1.14)$$

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

1.3.2 Bosonen

Bosonen werden durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Demnach muss gelten:

$$b_\alpha^\dagger b_\beta^\dagger |0\rangle = b_\beta^\dagger b_\alpha^\dagger |0\rangle . \quad (1.15)$$

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

$$b_\alpha^\dagger b_\beta^\dagger |\nu\rangle = b_\beta^\dagger b_\alpha^\dagger |\nu\rangle \quad \forall |\nu\rangle \in F . \quad (1.16)$$

Demnach folgt

$$[b_\alpha^\dagger, b_\beta^\dagger] = 0 \quad (1.17)$$

und durch hermitesche Konjugation

$$[b_\beta, b_\alpha] = 0 \quad \Rightarrow \quad [b_\alpha, b_\beta] = 0 . \quad (1.18)$$

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

$$b_\beta^\dagger b_\alpha |\nu\rangle = b_\alpha b_\beta^\dagger |\nu\rangle \quad \forall \alpha \neq \beta , \quad (1.19)$$

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

$$[b_\alpha, b_\beta^\dagger] = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta . \quad (1.20)$$

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

$$[b_\alpha, b_\alpha^\dagger] = \mathbb{1} . \quad (1.21)$$

Gleichung (1.20) und (1.21) können zu

$$\boxed{[b_\alpha, b_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha,\beta}} \quad (1.22)$$

zusammengefasst werden.

1.3.3 Fermionen

Fermionen werden durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben. Demnach muss gelten:

$$f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger |\nu\rangle = -f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger |\nu\rangle \quad \forall |\nu\rangle \in F. \quad (1.23)$$

Daraus folgt für Fermionen, dass der Antikommutator verschwinden muss

$$\{f_\alpha^\dagger, f_\beta^\dagger\} = f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger + f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger = 0. \quad (1.24)$$

Hermiteische Konjugation liefert ebenfalls

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

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

$$f_\alpha^\dagger f_\alpha |0_\alpha\rangle = 0 \quad (1.26a)$$

$$f_\alpha \underbrace{f_\alpha^\dagger |0_\alpha\rangle}_{=: |1_\alpha\rangle} = |0_\alpha\rangle \quad (1.26b)$$

$$f_\alpha^\dagger \underbrace{f_\alpha |1_\alpha\rangle}_{=: |0_\alpha\rangle} = |1_\alpha\rangle \quad (1.26c)$$

$$f_\alpha f_\alpha^\dagger |1_\alpha\rangle = 0. \quad (1.26d)$$

Aus den Gleichungen (1.26a) und (1.26b) folgt $\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} |0_\alpha\rangle = |0_\alpha\rangle$ und aus den Gleichungen (1.26c) und (1.26d) analog $\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} |1_\alpha\rangle = |1_\alpha\rangle$. Also gilt

$$\{f_\alpha, f_\alpha^\dagger\} = \mathbb{1}. \quad (1.27)$$

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

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

$$f_\alpha f_\beta^\dagger |1_\alpha, 0_\beta\rangle = e^{i\varphi} f_\beta^\dagger f_\alpha |1_\alpha, 0_\beta\rangle, \quad \varphi \in \mathbb{R}. \quad (1.28)$$

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

$$\underbrace{f_\alpha^\dagger f_\alpha}_{=1} f_\beta^\dagger |1_\alpha, 0_\beta\rangle = e^{i\varphi} \underbrace{f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\alpha}_{=-f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger f_\alpha = -f_\beta^\dagger \cdot 1} |1_\alpha, 0_\beta\rangle \quad (1.29)$$

und erhält

$$\begin{aligned} 1 &= -e^{i\varphi} \Leftrightarrow e^{i\varphi} = -1 \\ \Rightarrow f_\alpha f_\beta^\dagger &= -f_\beta^\dagger f_\alpha \quad \forall \alpha \neq \beta. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Aus den beiden Gleichungen (1.27) und (1.30) folgt insgesamt

$$\boxed{\{f_\alpha, f_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}} \quad (1.31)$$

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

$$\boxed{[c_\alpha, c_\beta^\dagger]_\mp = \delta_{\alpha,\beta}} \quad (1.32)$$

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

1.4 Der Besetzungszahloperator

1.4.1 Definition und Eigenschaften

Neben den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren spielt ebenfalls der sogenannte Besetzungszahloperator

$$\hat{n}_\alpha = c_\alpha^\dagger c_\alpha \quad (1.33)$$

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

$$\hat{n}_\alpha |n_\alpha\rangle = n_\alpha |n_\alpha\rangle \quad \text{mit} \quad (1.34)$$

$$n_\alpha \in \{0, 1\} \quad \text{für Fermionen} \quad \text{und} \quad (1.35)$$

$$n_\alpha \in \mathbb{N}_0 \quad \text{für Bosonen} \quad . \quad (1.36)$$

Um den Operator \hat{n}_α von seinen Eigenwerten n_α deutlich zu unterscheiden, wird für den Operator ein „Hut“ $\hat{}$ verwendet.

Als nächstes wollen wir zwei Eigenschaften des Besetzungszahloperator festhalten. Zunächst gilt:

$$\hat{n}_\alpha^\dagger = (c_\alpha^\dagger c_\alpha)^\dagger = c_\alpha^\dagger c_\alpha = \hat{n}_\alpha . \quad (1.37)$$

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

$$[\hat{n}_\alpha, \hat{n}_\beta] = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta . \quad (1.38)$$

Für Bosonen folgt diese Eigenschaft direkt aus der Tatsache, dass bosonische Operatoren unterschiedlicher Niveaus vertauschen. Für Fermionen ist dies aufgrund der Antivertauschungsrelation nicht so

offensichtlich. Da jedoch eine gerade Anzahl an Vertauschungen durchgeführt wird, gilt

$$\begin{aligned}
 f_\alpha^\dagger f_\alpha f_\beta^\dagger f_\beta &= -f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\alpha f_\beta \\
 &= f_\alpha^\dagger f_\beta^\dagger f_\beta f_\alpha \\
 &= -f_\beta^\dagger f_\alpha^\dagger f_\beta f_\alpha \\
 &= f_\beta^\dagger f_\beta f_\alpha^\dagger f_\alpha \\
 \Rightarrow \hat{n}_\alpha \hat{n}_\beta &= \hat{n}_\beta \hat{n}_\alpha .
 \end{aligned} \tag{1.39}$$

Gemäß 1.37 und 1.38 sind \hat{n}_α und \hat{n}_β paarweise vertauschende hermitesche Operatoren, so dass wir wissen, dass es eine orthogonale Eigenbasis zu allen diesen Besetzungszahloperatoren gibt. Diese Basis heißt Besetzungszahlbasis und kann explizit hingeschrieben werden.

1.4.2 Die Besetzungszahlbasis

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

$$|n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, n_{\alpha_3}, \dots\rangle = \frac{(c_{\alpha_1}^\dagger)^{n_{\alpha_1}}}{\sqrt{n_{\alpha_1}!}} \frac{(c_{\alpha_2}^\dagger)^{n_{\alpha_2}}}{\sqrt{n_{\alpha_2}!}} \frac{(c_{\alpha_3}^\dagger)^{n_{\alpha_3}}}{\sqrt{n_{\alpha_3}!}} \dots |0\rangle \tag{1.40}$$

mit

$$n_{\alpha_m} \in \{0, 1\}; m \in \mathbb{N} \quad \text{für Fermionen} \tag{1.41a}$$

$$\text{und } n_{\alpha_m} \in \mathbb{N}_0; m \in \mathbb{N} \quad \text{für Bosonen.} \tag{1.41b}$$

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

1.5 Feldoperatoren

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

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

$$\hat{\psi}(\vec{r}) := \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}) c_{\alpha} \quad \text{mit} \quad \phi_{\alpha}(\vec{r}) := \langle \vec{r} | \alpha \rangle \tag{1.42a}$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) := \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) c_{\alpha}^\dagger . \tag{1.42b}$$

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

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad , \quad (1.43)$$

wobei V das betrachtete Volumen ist.

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

$$\left[\hat{\psi}(\vec{r}) , \hat{\psi}(\vec{r}') \right]_{\mp} = 0 = \left[\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) , \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \right]_{\mp} \quad (1.44a)$$

$$\left[\hat{\psi}(\vec{r}) , \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \right]_{\mp} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad . \quad (1.44b)$$

Dabei ist die Abbildung $[\cdot, \cdot]_{\mp}$ gleich dem Kommutator $[\cdot, \cdot]$ für Bosonen und gleich dem Antikommutator $\{\cdot, \cdot\}$ für Fermionen. Die Gleichung (1.44a) ist offensichtlich. Der Feldoperator $\hat{\psi}(\vec{r})$ bzw. $\hat{\psi}^\dagger(\vec{r})$ ist eine Linearkombination ausschließlich aus Vernichtern bzw. Erzeugern. Da alle Vernichter bzw. Erzeuger untereinander (anti)vertauschen folgt Gleichung (1.44a). Gleichung (1.44b) folgt aus

$$\begin{aligned} \left[\hat{\psi}(\vec{r}) , \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \right]_{\mp} &= \sum_{\alpha, \beta} \left[\phi_\alpha(\vec{r}) c_\alpha , \phi_\beta^*(\vec{r}') c_\beta^\dagger \right]_{\mp} \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \phi_\alpha(\vec{r}) \phi_\beta^*(\vec{r}') \underbrace{\left[c_\alpha , c_\beta^\dagger \right]_{\mp}}_{=\delta_{\alpha\beta}} \\ &= \sum_{\alpha} \phi_\alpha(\vec{r}) \phi_\alpha^*(\vec{r}') \\ &= \sum_{\alpha} \langle \vec{r} | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{r}' \rangle \\ &= \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') , \end{aligned} \quad (1.45)$$

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

1.5.1 Wichtige Operatoren in zweiter Quantisierung

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

Als Beispiel wollen wir zeigen, dass die Darstellungen der kinetischen Energie in erster und zweiter Quantisierung in Tabelle 1.1 äquivalent sind. Betrachten wir n Teilchen, so lässt sich feststellen, dass die Wirkung des jeweiligen Operators auf all diese n Teilchen identisch und unabhängig voneinander ist. Dies ist offensichtlich in erster Quantisierung, da wir lediglich die kinetischen Energien für jedes einzelne Teilchen aufsummieren. In zweiter Quantisierung behandeln wir die Teilchen ebenfalls als unabhängig, da wir ausschließlich Einteilchenoperatoren betrachten, welche genau ein Teilchen vernichten und es wieder erzeugen. Dies geschieht an allen Orten des Raumes. Demnach hat also auch der Operator in zweiter Quantisierung die gleiche Wirkung auf jedes der n Teilchen an deren n Positionen.

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

Abbildung 1.1: Operatoren in erster und zweiter Quantisierung

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

$$\langle \beta | \hat{H}_{\text{kin}} | \alpha \rangle = \langle \beta | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \alpha \rangle \quad (1.46a)$$

$$= \iint_V \langle \beta | \vec{r} \rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \vec{r}' \rangle}_{\substack{d \\ = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^d \delta''(r_i - r'_i)}} \langle \vec{r}' | \alpha \rangle d^d r d^d r' \quad (1.46b)$$

$$= \int_V \underbrace{\langle \beta | \vec{r} \rangle}_{\phi_\beta^*(\vec{r})} \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \underbrace{\langle \vec{r} | \alpha \rangle}_{\phi_\alpha(\vec{r})} d^d r = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \phi_\beta^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_\alpha(\vec{r}) d^d r. \quad (1.46c)$$

Dabei ist $\phi_\alpha(\vec{r})$ die Wellenfunktion des Zustandes $|\alpha\rangle$ in Ortsdarstellung und $\phi_\beta(\vec{r})$ die Wellenfunktion des Zustandes $|\beta\rangle$ in Ortsdarstellung. Die Gleichheit der linken Seite von (1.46a) und der rechten Seite von (1.46c) hätte man auch direkt hinschreiben können, da man dazu offensichtlich nur den Impulsoperator in Ortsdarstellung benötigt.

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

Damit erhält man in zweiter Quantisierung:

$$\begin{aligned}
\langle \beta | \hat{H}_{\text{kin}} | \alpha \rangle &= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \langle \beta | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \hat{\psi}(\vec{r}) | \alpha \rangle d^d r \\
&= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \sum_{\alpha', \beta'} \underbrace{\langle \beta | c_{\beta'}^\dagger \phi_{\beta'}^*(\vec{r})}_{\langle 0 | \delta_{\beta\beta'}} \vec{\nabla}^2 \phi_{\alpha'}(\vec{r}) \underbrace{c_{\alpha'} | \alpha \rangle}_{\delta_{\alpha\alpha'} | 0 \rangle} d^d r \\
&= \frac{-\hbar^2}{2m} \int_V \phi_{\beta}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \phi_{\alpha}(\vec{r}) d^d r \quad ,
\end{aligned} \tag{1.47}$$

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

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

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

$$\hat{H}_{\text{naiv}} = \frac{1}{2} \int_V \hat{n}(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r}') d^d r d^d r' = \frac{1}{2} \int_V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') d^d r d^d r' \tag{1.48}$$

würde Selbstwechselwirkungen eines einzelnen Teilchens beinhalten.

1.5.2 Fourier-Transformation

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

$$\hat{\psi}(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) c_{\vec{k}} \quad , \tag{1.49a}$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k}\vec{r}) c_{\vec{k}}^\dagger \quad . \tag{1.49b}$$

Die inverse Transformation ist gegeben durch

$$c_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r \quad , \quad (1.50a)$$

$$c_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \exp(i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) d^d r \quad . \quad (1.50b)$$

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

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d k \quad . \quad (1.51)$$

Diese Ersetzung lässt sich mit dem Abstand $\Delta k = 2\pi/L$ zwischen zwei diskreten k -Punkten $k = 2\pi n/L$ ($n \in \mathbb{N}$, $L \hat{=}$ Anzahl der Punkte in einer Dimension) verstehen. Im Limes $L \rightarrow \infty$ geht Δk in dk über

$$\sum_{\vec{k}} f(k) \Delta k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^d} \int f(k) d^d k \quad . \quad (1.52)$$

In höheren Dimensionen folgt der Zusammenhang (1.51) aus dem Produkt der unterschiedlichen Koordinaten von \vec{k} und $V = L^d$. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren werden durch Feldoperatoren im Impulsraum ersetzt

$$\sqrt{V} c_{\vec{k}} \rightarrow \hat{\psi}(\vec{k}) := \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r \quad . \quad (1.53)$$

Diese erfüllen die (Anti-)Vertauschungsrelationen ²

$$\left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}(\vec{k}') \right]_{\mp} = 0 = \left[\hat{\psi}^\dagger(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} \quad (1.54a)$$

$$\left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} = (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad . \quad (1.54b)$$

Die Gleichung (1.54b) erhält man gemäß

$$\begin{aligned} \left[\hat{\psi}(\vec{k}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}') \right]_{\mp} &= \iint_V \exp(-i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}') \underbrace{\left[\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \right]_{\mp}}_{=\delta(\vec{r}-\vec{r}')} d^d r d^d r' \\ &= \int_V \exp(i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}) d^d r \\ &= (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad . \end{aligned} \quad (1.55)$$

Man beachte dabei, dass die Normierung eine Konvention beinhaltet. Es ist wichtig festzuhalten, dass für jede Funktion f , welche *kein* Feldoperator ist, nach Konvention folgende Fourier-Transformation verwendet wird.

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{k}) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(2\pi)^d} \int \exp(i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{k}) d^d k \quad (1.56a)$$

$$f(\vec{k}) = \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{r}) d^d r \quad \longrightarrow \quad \int_V \exp(-i\vec{k}\vec{r}) f(\vec{r}) d^d r \quad . \quad (1.56b)$$

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

1.5.3 Operatoren im Impulsraum

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

$$\hat{n}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \hat{n}(\vec{q}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \hat{n}(\vec{q}) d^d q \quad (1.57a)$$

$$\hat{n}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}+\vec{q}} \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}(\vec{k} + \vec{q}) d^d k \quad (1.57b)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \hat{\psi}^\dagger(\vec{k}) \hat{\psi}(\vec{k}) d^d k \quad (1.57c)$$

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} u(-\vec{q}) \hat{n}(\vec{q}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^d} \int u(-\vec{q}) \hat{n}(\vec{q}) d^d q \quad (1.57d)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}'-\vec{q}}^\dagger v(\vec{q}) c_{\vec{k}'} c_{\vec{k}} \longrightarrow \quad (1.57e)$$

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

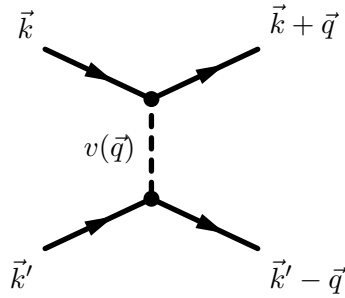


Abbildung 1.2: Diagrammatische Darstellung eines Wechselwirkungsprozesses aus \hat{H}_{int} .

Graphisch können die durch Gleichung (1.57e) beschriebenen Prozesse durch Abb. 1.2 dargestellt werden. Als Beispiel wollen wir an dieser Stelle nur den Zusammenhang zwischen (1.57a) und (1.57b) ableiten. Alle anderen Formeln ergeben sich aus analogen Rechnungen. Ausgehend von der Teilchendichte $\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$ ergibt sich mit den Definitionen (1.49) und (1.56b):

$$\hat{n}(\vec{q}) = \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d^d r \quad (1.58a)$$

$$= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{V} \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r} - i\vec{k}\vec{r} + i\vec{k}'\vec{r}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} d^d r \quad (1.58b)$$

$$= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \quad (1.58c)$$

$$= \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}+\vec{q}} . \quad (1.58d)$$

Betrachtet man Formel (1.57c), so wird ein Teilchen mit *derselben* Quantenzahl erst erzeugt und dann vernichtet. Solch ein Operator wird als *diagonal* in der gegebenen Basis bezeichnet. Dies war für einen solchen Einteilchenoperator im Impulsraum aufgrund der Translationsinvarianz zu erwarten.

Wären alle Anteile des Hamiltonoperators diagonal, so hätten wir das Problem gelöst, da wir dann alle Eigenwerte und Eigenvektoren direkt angeben könnten. Dies ist jedoch meist nicht der Fall. Der Wechselwirkungsterm \hat{H}_{int} zum Beispiel ist hochgradig nicht diagonal, da die Teilchen Impulse austauschen. Genau das macht wechselwirkende Systeme so kompliziert. Wir werden im Laufe unserer Überlegungen häufig auf die in diesem Kapitel gelegten Grundlagen zurück kommen

2 Einführung in die Beschreibung von Festkörpern

In diesem Kapitel sollen die Phänomene der Quantenmechanik, die zur Stabilität der Materie führen, behandelt werden. Dafür wollen wir uns zunächst klären, was wir als Festkörper bezeichnen wollen. Eine nicht strenge jedoch praktisch nützliche Definition von Festkörpern ist: *Festkörper sind Gebilde aus wechselwirkenden Atomen und Molekülen, die durch eine definierte Oberfläche abgeschlossen werden und die **stabil** sind.*

Dabei ist Folgendes anzumerken:

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

Die Stabilität des Wasserstoff-Atoms ist durch die Quantentheorie verstanden. Sie ist äquivalent zur Existenz einer endlichen Grundzustandsenergie. In Abbildung 2.1 ist dies schematisch dargestellt. Dieses Bild bleibt qualitativ auch bei komplizierteren Atomen richtig. Das Bild von Elektronen in effektiven Potentialen und das Pauli-Prinzip führt zum Verständnis des Periodensystems der Elemente.

Als weitere große Leistung der Quantentheorie kann das Verständnis der chemischen Bindung gelten. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei gilt qualitativ: Eigenfunktionen einer Potential-Mulde, deren Eigenwert zur Eigenfunktion einer anderen Mulde passt, greifen stark in die andere Mulde über.

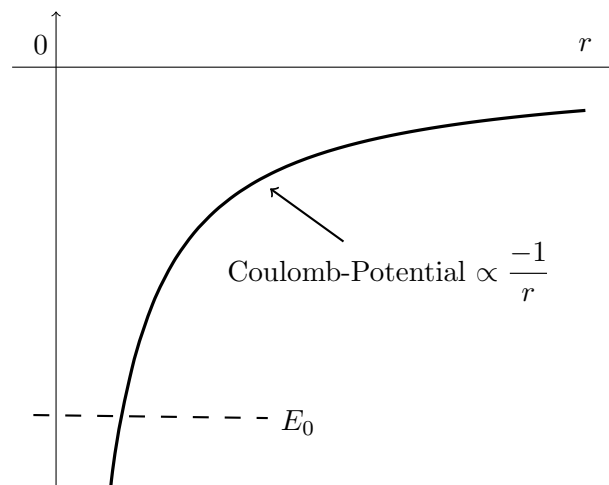


Abbildung 2.1: Das Wasserstoff-Atom besitzt die Grundzustandsenergie E_0 . Ihr endlicher Wert lässt sich mit Hilfe der Unschärferelation verstehen: Engere Lokalisierung führt zu Impulsunschärfe, was die kinetische Energie anhebt.

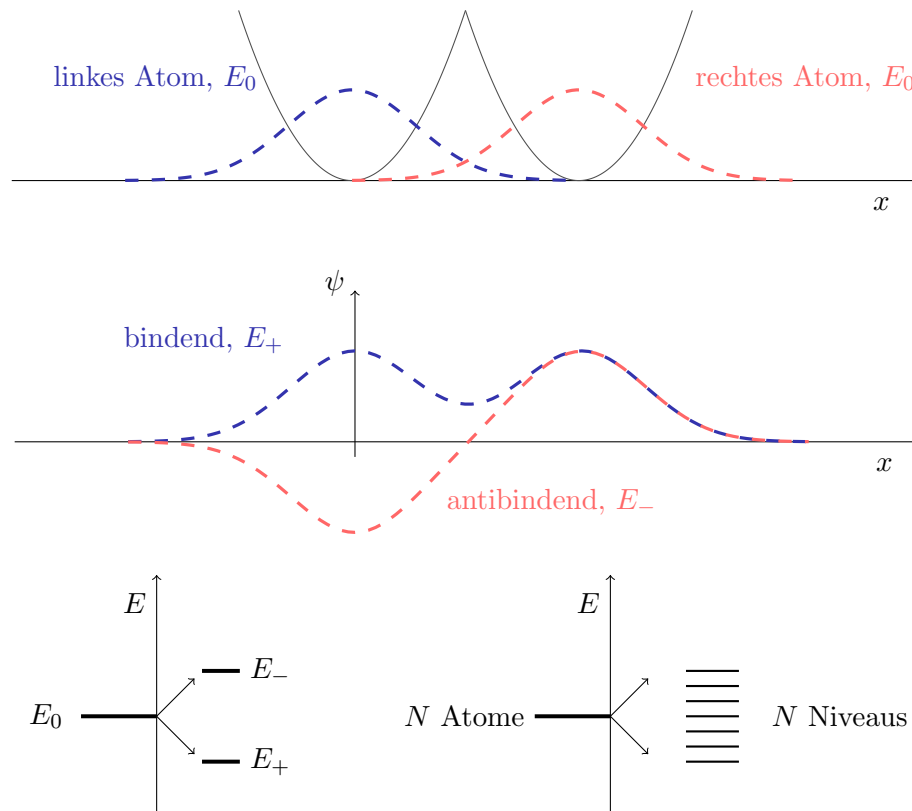


Abbildung 2.2: **Oben:** Wellenfunktionen des Grundzustands zur Energie E_0 , getrennt dargestellt. **Mitte:** Qualitatives Verhalten der Wellenfunktionen für 2 Atome. Typischerweise ist das bindende Niveau symmetrisch und das antibindende antisymmetrisch. **Unten:** Aufspaltung der Energieniveaus durch Überlagerung der Wellenfunktionen

Die entsprechenden Eigenwerte spreizen in diesen Fall auseinander. Der eine Eigenwert wird abgesenkt (\rightarrow bindendes Niveau), der andere angehoben (\rightarrow antibindendes Niveau).

Approximativ lässt sich ebenfalls die Festkörperbindung verstehen. Betrachtet man N benachbarte Atome, so spreizen diese in N Energieniveaus auf. Sie bilden somit ein so genanntes Energieband. Nicht so einfach ist die Stabilität von Festkörpern zu verstehen. Die Energie des Grundzustandes eines N -Teilchen-Systems muß proportional zu N sein. Dazu haben Dyson, Lieb, Thirring und andere bewiesen, dass die Materie stabil ist, wenn sie aus leichten und schweren Teilchen besteht, wobei die Leichten Fermionen sind, die mit den Schweren (Bosonen oder Fermionen) in Wechselwirkung (Coulomb) stehen müssen ³. Als Beispiel betrachten wir den folgenden Hamiltonoperator.

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

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

³z.B.: Stability of Matter I, *J. Math. Phys.* 8, 423 (1967), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1705209>;
und: Stability of Matter II, *J. Math. Phys.* 9, 698 (1968), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1664631>

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

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

Die Festkörperphysik ist aber nicht nur angewandte Quantentheorie, denn sie hat es mit etwa 10^{23} Teilchen zu tun, wodurch Ergebnisse und Methoden der statistischen Physik notwendig sind. Weiterhin wechselwirken die Teilchen untereinander, so dass die Vielteilchenphysik ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Im nächsten Kapitel wollen wir unser Verständnis des Festkörpers erweitern, indem wir die Größenordnungen der vorkommenden Effekte abschätzen.

3 Atomare Einheiten und Festkörpereigenschaften — Entwicklungsparameter

Für die Übung haben wir die atomaren Einheiten ausgerechnet. Folgen sollen Überlegungen zu sechs Festkörpereigenschaften.

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

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

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

Wir schreiben den Hamiltonoperator auf **atomare Einheiten** mit $\vec{R} \rightarrow a_0 \vec{R}$ und $E_a = \frac{\hbar^2}{m a_0^2}$ um:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = E_a \hat{H} \quad . \quad (3.1)$$

Für die kinetische Energie der Elektronen erhalten wir:

$$\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i (\vec{\nabla}_i)^2 \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m a_0^2} \sum_i (\vec{\nabla}_i)^2 = E_a \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \quad . \quad (3.2)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \Delta_K + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \sum_{i, K} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad . \quad (3.3)$$

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

Die Indizes K und L nummerieren Atomkerne, die Indizes i und j Elektronen. Als nicht-triviale Parameter bleiben m/M_K und Z_K , wobei Z_K und M_K bis auf Isotopieeffekte zusammenhängen. Der Einfluss von Z_K ist ähnlich kompliziert wie in der Atomphysik: Schaleneffekte dominieren. Einfach ist nur der Einfluss von $m/M_K \approx 10^{-4}$. Diese Erkenntnis von Born und Oppenheimer führt zur sogenannten **adiabatischen Näherung** oder auch **Born-Oppenheimer-Näherung**. Diese wollen wir zunächst qualitativ kennenlernen:

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

$$\vec{K}_a \approx M \ddot{\vec{R}} \approx m \ddot{\vec{r}} \quad (3.4)$$

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

Auslenkungen des Kerns aus seiner Ruhelage beschreiben wir durch ein Oszillatorpotential

$$\frac{M}{2} \omega_K^2 (\Delta \vec{R})^2 \quad (3.5)$$

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

$$\frac{1}{2} E_a \approx \frac{M}{2} \omega_K^2 a_0^2. \quad (3.6)$$

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

$$\omega_K^2 \approx \frac{E_a}{a_0^2} \frac{1}{M} = \frac{\hbar^2}{m a_0^2} \frac{m}{m a_0^2} \frac{1}{M} = \frac{m}{M} \omega_a^2, \quad (3.7)$$

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

$$\boxed{\frac{\omega_K}{\omega_a} \approx \sqrt{\frac{m}{M}}} \quad (3.8)$$

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

$$\frac{p_K^2}{2M} \approx \frac{\hbar \omega_K}{2} \approx \frac{M \omega_K^2}{2} (\Delta R)^2 \quad (3.9)$$

Damit erhalten wir

$$p_K^2 = M \hbar \omega_K = M \sqrt{\frac{m}{M}} \hbar \omega_a = M \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{p_a^2}{m} = \sqrt{\frac{M}{m}} p_a^2 \quad (3.10)$$

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

$$\boxed{\frac{p_K}{p_a} = \sqrt[4]{\frac{M}{m}}} \quad (3.11)$$

Analog finden wir für die Auslenkung

$$(\Delta R)^2 = \frac{\hbar}{M \omega_K} = \frac{\hbar}{M} \frac{1}{\omega_a} \sqrt{\frac{M}{m}} = \frac{\hbar}{M} \frac{m a_0^2}{\hbar} \sqrt{\frac{M}{m}} = \sqrt{\frac{m}{M}} a_0^2 \quad (3.12)$$

und so schlussfolgern wir:

$$\boxed{\frac{\Delta R_K}{a_0} = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}} \quad (3.13)$$

Betrachten wir die kinetische Energie der Kerne T_{Kern}

$$T_{\text{Kern}} = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \Delta_K \quad (3.14)$$

als Störung, so erhalten wir als **Entwicklungsparameter** für die Energie $\sqrt{\frac{m}{M}} \approx \frac{1}{50}$, was klein, jedoch nicht sehr klein ist. Der ungestörte Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{T}_{\text{Kern}} \quad (3.15)$$

hängt parametrisch von den Orten der Kerne \vec{R}_K ab.

Im Prinzip berechnen wir die elektronische Grundzustandsenergie $E_0(\{R_K\})$ und minimieren sie, was allerdings selbst für Moleküle im Allgemeinen undurchführbar ist. Daher nehmen wir die Gitter- oder Molekülstruktur meist als gegeben hin. Im nächsten Kapitel wollen wir uns daher mit der Gitterstruktur beschäftigen.

4 Periodische Strukturen

4.1 Realraum und reziproker Raum

Kristalle sind einfacher zu beschreiben als ungeordnete Körper wie Gläser, Gummi etc., welche in metastabilen Zuständen vorliegen. Dies liegt an ihrer periodischen Gitterstruktur. Zu Anfang dieses Kapitels wollen wir daher für das Gitter des Kristalls eine mathematische Beschreibung einführen und dafür Definitionen angeben:

Definition, Bravaisgitter: Ein Bravaisgitter ist eine diskrete Punktmenge Γ , welche durch ihre Elemente $\vec{l} \in \Gamma$ definiert wird

$$\vec{l} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \quad l_i \in \mathbb{Z} \quad (4.1)$$

Die Basisvektoren \vec{a}_i müssen so gewählt werden, dass jeder Punkt des Gitters erreicht werden kann und äquivalent zu allen anderen ist. Allerdings ist weder die Wahl der $\{\vec{a}_i\}$ noch die Elementarzelle bei vorgegebenem Gitter eindeutig. Sie spannen die *Elementarzelle* des Gitters auf.

Allerdings ist das durch die Basisvektoren definierte Volumen der Elementarzelle

$$V_E = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 \quad (4.2)$$

eindeutig, was man daran sieht, dass die Gesamtanzahl N der Elementarzellen und das Gesamtvolumen V des Kristalls über $V = V_E \cdot N$ zusammenhängen.

Definition, Wigner-Seitz-Zelle: Eine Wigner-Seitz-Zelle ist eine *eindeutige* Elementarzelle um einen Gitterpunkt, die die volle Symmetrie des Bravaisgitters erhält. Die Konstruktion einer Wigner-Seitz-Zelle über Mittelebenen zeigt Abb. 4.1 beispielhaft in zwei Dimensionen.

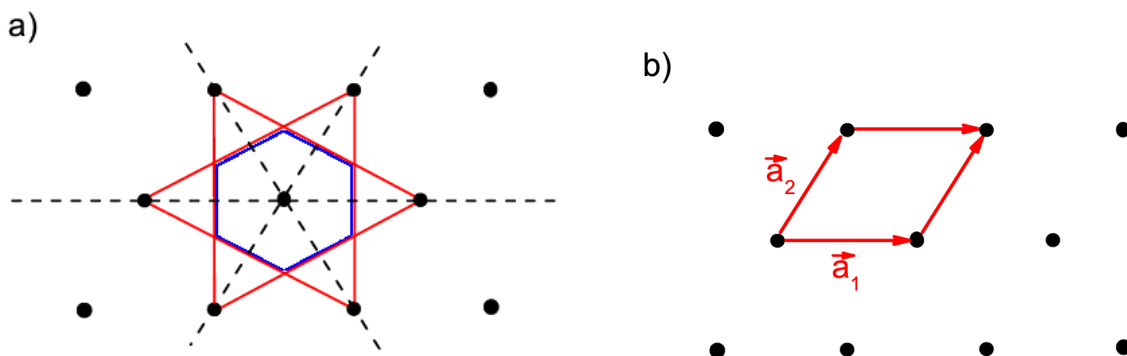
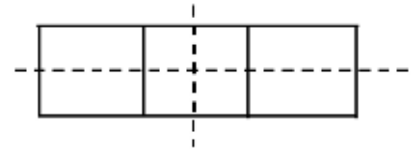


Abbildung 4.1: a) Wigner-Seitz-Zelle eines Dreiecksgitters. Das Sechseck spiegelt die sechszählige Symmetrie des Gitters wider. b) Zum Vergleich ist eine einfachere, aber weniger symmetrische, Elementarzelle gezeigt.

Elementar sind ebenfalls die Symmetrien die ein Gitter besitzt. Es gibt zwei verschiedene Klassen von **Punktsymmetrien** im Bravaisgitter, die wir nun untersuchen wollen, um Eigenschaften der Gitter daraus zu folgern:

1) Spiegelungen an Symmetrieebenen:

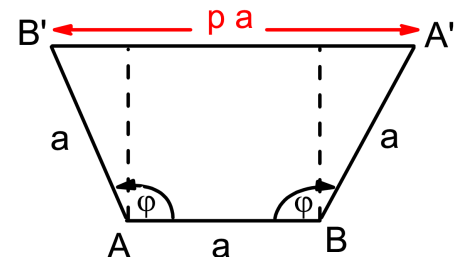
Spiegelungen werden an einer Ebene im Gitter durchgeführt. Damit ein Gitter Spiegelsymmetrie an einer bestimmten Ebene aufweist, muss bei Inversion aller Gitterpunkt das Gitter wieder in sich selbst überführt werden.



2) Drehungen um Achsen durch feste Gitterpunkte:

Bei Drehungen im Gitter, wie rechts skizziert, ergeben sich Einschränkungen an den Drehwinkel φ bzw. $-\varphi$ abhängig von dem Wert $p \in \mathbb{Z}$, wie rechts skizziert.

$$\begin{aligned} \overline{A'B'} &= \overline{AB} \cdot p \quad \text{mit} \\ a + 2a \underbrace{\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right)}_{-\cos(\varphi)} &= ap \\ \Rightarrow \cos(\varphi) &= \frac{1-p}{2} \end{aligned}$$

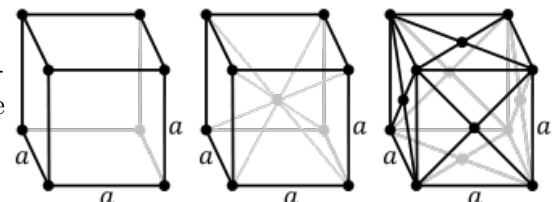


Da p diskret ist und $|\cos(\varphi)| \leq 1$ gilt, ergeben sich nur diskrete Drehwinkel für $\varphi = \frac{2\pi}{n}$, wobei $n \in \{2, 3, 4, 6\}$. Dies bedeutet, dass es nur Drehsymmetrien 2., 3., 4. und 6. Ordnung geben kann. Es gibt *keine* fünfzählige Symmetrie in echten Kristallen. Quasikristalle hingegen können eine fünfzählige Drehsymmetrie aufweisen.

Die Menge aller Spiegelungen und Drehungen, die an einem Kristall durchgeführt werden können, bilden die **Punktgruppe** des Kristalls. Es gibt sieben Kristallsysteme. Die Symmetrie einer Punktgruppe kann auf mehrere Arten realisiert werden. Die kubische Punktgruppe kann z.B. auf drei Arten realisiert sein: Durch ein *einfach kubisches* (sc für simple cubic), durch ein *kubisch raumzentriertes* (bcc für body-centered cubic) oder durch ein *kubisch flächenzentriertes* (fcc für face-centered cubic) Gitter. Auf diese Weise kommt man zu 14 Bravaisgittern im dreidimensionalen Raum. Wir wollen diese nun vorstellen ⁴:

1) Kubisches Kristallsystem:

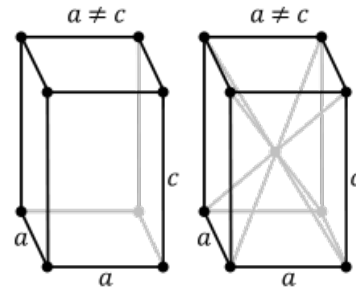
Das kubische Kristallsystem besitzt mit drei rechten Winkeln und drei gleich langen Seiten a die höchste Symmetrie der Kristallsysteme.



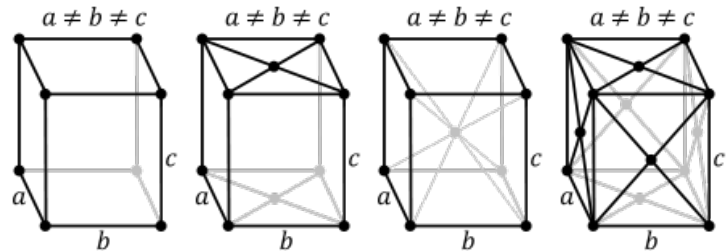
⁴Die folgenden 14 Abbildungen sind lizenziert unter Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 über Wikimedia Commons

2) **Tetragonales Kristallsystem:**

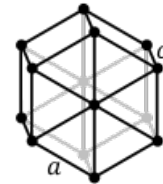
Das tetragonale Kristallsystem besitzt nur noch zwei gleich lange Seiten a und eine dritte Seite der Länge c , ist jedoch noch vollständig rechteckig.

3) **Orthorhombisches Kristallsystem:**

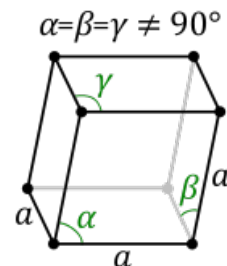
Das orthorhombische oder auch rhombische Kristallsystem besitzt 3 unterschiedlich lange Seiten, a , b und c und drei rechte Winkel

4) **Hexagonales Kristallsystem:**

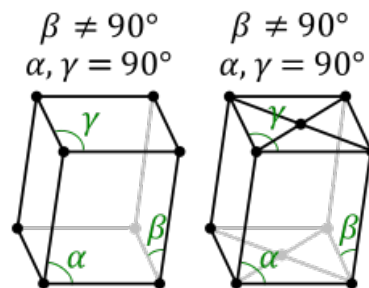
Das hexagonale Kristallsystem besitzt keine rechten Winkel mehr, jedoch eine sechszählige Drehsymmetrie. Der Abstand der Ebenen c ist im Allgemeinen von a verschieden.

5) **Rhomboedrisches Kristallsystem:**

Das rhomboedrische oder auch trigonale Kristallsystem besitzt zwar drei gleich lange Seiten a und drei gleiche Winkel α , β und γ , die jedoch nicht rechte Winkel sind.

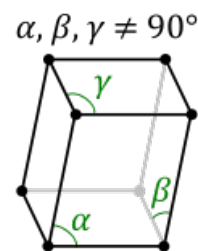
6) **Monoklines Kristallsystem:**

Das monokline Kristallsystem besitzt nur einen allgemeinen Winkel β , jedoch dürfen alle drei Seiten unterschiedliche Länge haben.



7) **Triklines Kristallsystem:**

Das triklin Kristallsystem besitzt die geringste Symmetrie. Alle drei Winkel und alle drei Seiten sind in diesem Kristallsystem verschieden von einander.



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

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} e^{i\vec{g}\vec{r}} f_{\vec{g}} \quad , \quad (4.3)$$

wobei $f_{\vec{g}}$ der Fourierkoeffizient und V_E das Volumen der Elementarzelle ist.

$$f_{\vec{g}} = \frac{1}{V_E} \int_{EZ} f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d^3r \quad (4.4)$$

Die Periodizitätsbedingung $e^{i\vec{g}\vec{l}} = 1$ ($\Leftrightarrow e^{i\vec{g}\vec{a}_i} = 1$ mit $i = 1, 2, 3$) wird durch eine Menge von Vektoren $\{\vec{g}\}$ erfüllt. Diese Vektoren definieren das **reziproke Gitter** Γ^* , das für weitere Untersuchungen von zentraler Bedeutung sein wird. Auf dieses Gitter können wir alle Eigenschaften übertragen, die wir für Γ definiert hatten. So gilt z.B.:

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \quad (4.5)$$

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

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.6)$$

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

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_E} \vec{a}_j \times \vec{a}_k \quad , \quad (4.7)$$

mit $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$ als zyklischen Indizes. Das Volumen der Einheitszelle $V_E = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ steht mit dem Volumen der Einheitszelle des reziproken Gitters V_E^* verknüpft durch:

$$V_E^* = \frac{(2\pi)^3}{V_E} \quad . \quad (4.8)$$

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

Eine Gleichung der Art

$$\vec{g} \cdot \vec{l} = 2\pi \cdot c = \text{const} \quad c \in \mathbb{Z} \quad (4.9)$$

beschreibt eine Ebene senkrecht zum festen Vektor \vec{g} . Für $c = 0$ beschreibt dies eine Ebene durch den Ursprung.

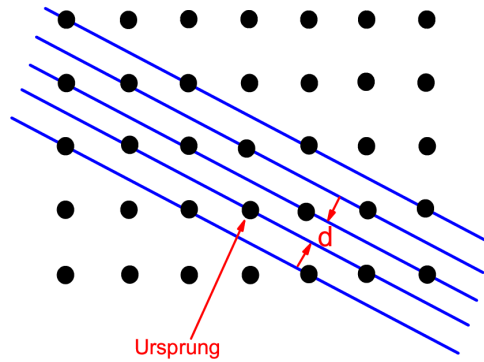


Abbildung 4.5: Beispiel für Netzgeraden zu $(\bar{g}_1 = 1, \bar{g}_2 = 2)$.

Legen wir den Ursprung in einen Punkt des Bravaisgitters, siehe Abb.4.5, und stellen wir \vec{l} wie in (4.1) dar, erhalten wir

$$\frac{\vec{g} \cdot \vec{l}}{2\pi} = \sum_{i=1}^3 g_i l_i = c. \quad (4.10)$$

Es gibt beliebig viele (l_1, l_2, l_3) -Tupel, die (4.10) erfüllen. Diese (l_1, l_2, l_3) -Tupel spannen eine Netzebene des Bravaisgitters auf. Wenn alle $c \in \mathbb{Z}$ zugelassen werden entsteht ein Stapel von unendlich vielen parallelen Netzebenen, siehe Abb. 4.5.

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

$$\boxed{\vec{d} \cdot \vec{g} = 2\pi} \quad (4.11)$$

Wir finden $|\vec{d}| = \frac{2\pi}{|\vec{g}|}$. Die Zahlentheorie lehrt uns, dass (4.10) bei teilerfremden $\{\bar{g}_i\}$ tatsächlich für $c = 1$ erfüllt werden kann.

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

$$\hbar\omega \gtrsim \frac{hc}{a_0} \approx \text{keV} \quad (4.12)$$

die erforderliche Strahlung sehr hochenergetisch ist, z.B. Röntgenlicht. Mit $E_n = \frac{p^2}{2m_N}$ für Neutronen erreicht man ähnliche Wellenlängen bei deutlich kleineren Energien. Dies wollen wir im nächsten Abschnitt genauer untersuchen

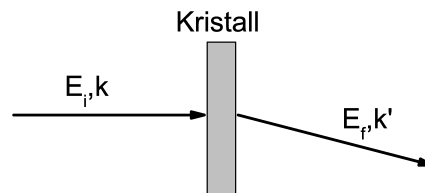


Abbildung 4.6: Grundschemata eines Streuexperimentes

4.2 Streuung und Braggbedingung

Bei der Streuung massiver Teilchen am Kristall wird Impuls mit dem Kristall ausgetauscht. Die einfallenden Teilchen besitzen eine Anfangsenergie $E_i = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2M$. Ihr Anfangszustand kann durch eine ebenen Welle mit Normierung $e^{i\vec{k}\vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$ beschrieben werden. Sie werden an der Probe, die bestimmt ist durch ein gitterperiodisches Streupotential $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{l})$, gestreut (vgl. Abb. 4.6). Nach der Streuung besitzen die Teilchen die Energie $E_f = \hbar^2 \vec{k}'^2 / 2M$ und liegen im Endzustand $e^{i\vec{k}'\vec{r}} / (2\pi)^{3/2}$ vor. Für Photonen gilt analog $E_i = c|\vec{k}|$ und $E_f = c|\vec{k}'|$.

Im Falle der **elastischen Streuung** sind \vec{k} und \vec{k}' betragsmäßig gleich: $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Jedoch wird sich die Richtung von \vec{k}' von der von \vec{k} unterscheiden. Wie wahrscheinlich ein bestimmter Endzustand mit Wellenvektor \vec{k} ist, kann in 1. Bornscher Näherung, also in Störungstheorie 1. Ordnung, mittels des Matrixelements berechnet werden:

$$\begin{aligned} I &\approx \langle \vec{k}' | f(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_V e^{-i\vec{k}'\vec{r}} f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r \\ &\stackrel{(4.3)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{g})\vec{r}} d^3r \\ &= \sum_{\vec{g}} f_{\vec{g}} \delta(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}') \quad . \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die Streuung an einem perfekten Kristall ergibt die **Auswahlregel**

$$\boxed{\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}} \quad , \quad (4.14)$$

aus der man durch Messung von \vec{k} und \vec{k}' den Vektor \vec{g} ermitteln. Mit dieser Information kann man auf das reziproke Gitter Γ^* schließen. In der Praxis kann man noch mehr aus einem solchen Experiment gewinnen: Da man aus der Intensität der Reflexe sowohl $f_{\vec{g}}$ als auch die Dichteverteilung der Kerne und der Elektronen im Kristall erhält, kann die Kristallstruktur experimentell untersucht werden.

Aus der Auswahlregel (4.14) folgern wir für elastische Streuung die **Braggbedingung** (4.17). Dafür betrachten wir, siehe Abbildung 4.7:

$$(\vec{k}')^2 = (\vec{k} + \vec{g})^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{g} \cdot \vec{k} + \vec{g}^2 \quad (4.15)$$

$$2\vec{k}\vec{g} + \vec{g}^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad 2|\vec{k}| \cos(\theta + \frac{\pi}{2}) + |\vec{g}| = 0 \quad , \quad (4.16)$$

mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, $|\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $|\vec{g}| = \frac{2\pi n}{d}$, wobei der Netzaabstand d aus den Miller-Indizes berechnet wird, und $n \in \mathbb{Z}$. Mit $\cos(\theta + \frac{\pi}{2}) = -\sin(\theta)$ bekommen wir schließlich die Braggbedingung:

$$\boxed{2d \sin(\theta) = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}} \quad . \quad (4.17)$$

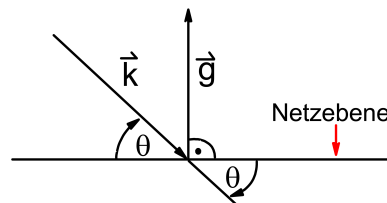


Abbildung 4.7: Winkelverhältnisse bei der Braggstreuung

4.3 Das Kristallgitter

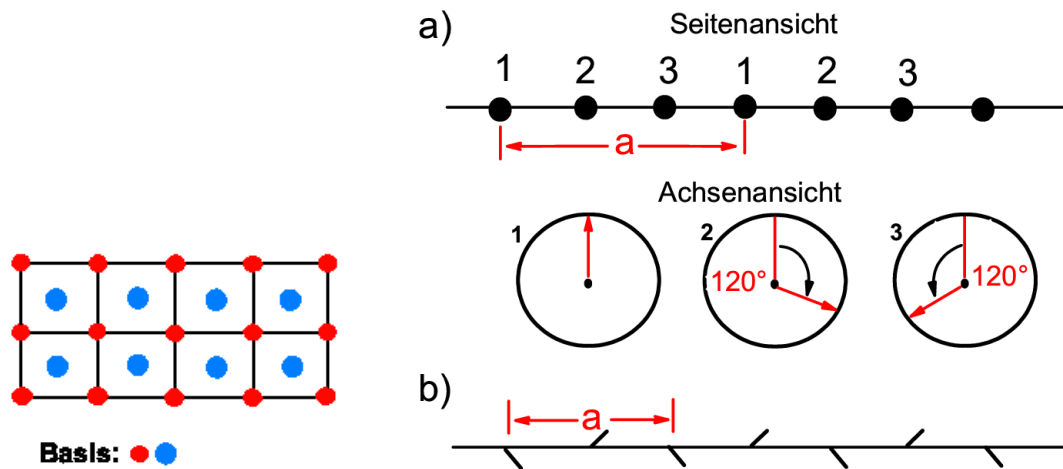


Abbildung 4.8: *Links:* Quadratgitter mit zweiatomiger Basis. *Rechts:* Illustration einer Schraubenachse (a) und einer Gleitspiegelebene (b) mit Gitterkonstante a

Ein Kristallgitter besteht aus einem **Bravaisgitter** und einer **Basis** (Atome), wie es exemplarisch links in Abb. 4.8 dargestellt ist. Ein Kristall besteht aus gegeneinander verschobenen Bravaisgittern. Gegenüber dem Bravaisgitter ohne Basis gibt es nun neue Symmetrieelemente:

- Unter **Schraubenachsen** verstehen wir die Drehung um eine Achse und eine Parallelverschiebung um einen Bruchteil der Gitterperiode in Achsenrichtung, siehe Abb.4.8.
- Unter einer **Gleitspiegelebene** verstehen wir die Spiegelung an einer Ebene und die Parallelverschiebung in eine Richtung in der Spiegelebene um die kleinste halbe Gitterperiode.

Die Unterschiede zwischen den neuen und den alten Symmetrieelementen fallen nicht ins Gewicht, wenn man die Richtungsabhängigkeit makroskopischer physikalischer Größen untersucht. Dann kann man die geringere Symmetrie des Kristalls durch Untergruppen der Punktgruppe des Bravaisgitters beschreiben. Ein Schema der Symmetriehierarchien ist in Abb. 4.9 gezeigt.

Weitere für uns wichtige Kenngrößen in Kristallgittern sind:

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

$$\vec{j} = \underline{\underline{\sigma}} \vec{E} \quad \Leftrightarrow \quad j_i = \sum_k \sigma_{ik} E_k \quad . \quad (4.18)$$

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

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sigma \mathbb{1} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_{ik} = \sigma \delta_{ik} \quad . \quad (4.19)$$

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

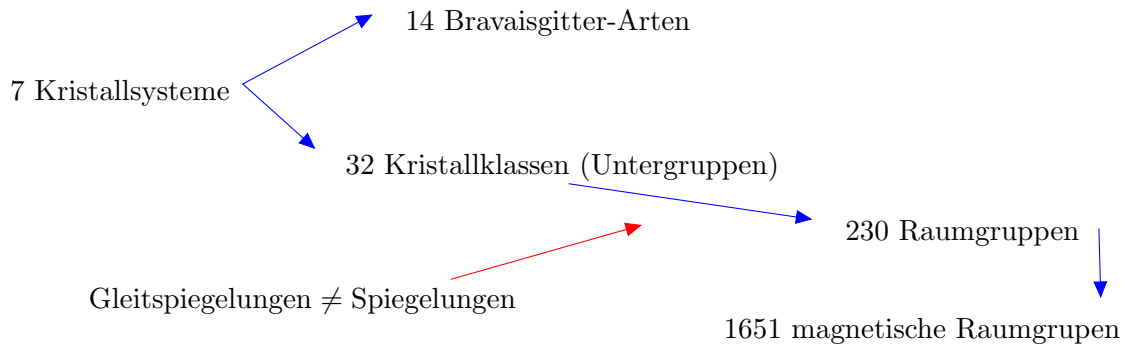


Abbildung 4.9: Hierarchie der Translations- und Punktsymmetrien, siehe auch: M. Böhm, Symmetrien in Festkörpern, Wiley.

4.4 Eigenfunktionen bei diskreter Translationssymmetrie

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

$$\hat{T}_{\vec{l}} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{l} \cdot \hat{\vec{p}}\right) \quad (4.20)$$

Es gilt:

$$\hat{T}_{\vec{l}}^{-1} \hat{\vec{r}} \hat{T}_{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} + \vec{l} \quad (4.21)$$

Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass für zwei Operatoren A und B gilt: $e^A B e^{-A} = B + C$, wenn $[[A, B], A] = 0$.

Es gilt für jede Potenz von $\hat{\vec{r}}$ und damit auch für jede Funktion $f(\hat{\vec{r}})$

$$\hat{T}_{\vec{l}}^{-1} f(\hat{\vec{r}}) \hat{T}_{\vec{l}} = f(\hat{\vec{r}} + \vec{l}) \quad (4.22)$$

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

$$\hat{\vec{p}} |\vec{k}\rangle = \hbar \vec{k} |\vec{k}\rangle \quad (4.23)$$

Dann gilt

$$\hat{T}_{\vec{l}} |\vec{k}\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{l} \cdot \hbar \vec{k}\right) |\vec{k}\rangle = \exp\left(-i \vec{l} \cdot \vec{k}\right) |\vec{k}\rangle \quad (4.24)$$

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

Der Zustand $|\vec{k}\rangle$ war bisher ein Eigenzustand von $\hat{\vec{p}}$ und damit eine ebene Welle in Ortsdarstellung. Nun verallgemeinern wir aber und fordern nur noch, dass $|\vec{k}\rangle_B$ Eigenzustand zu $T_{\vec{l}}$ mit Eigenwert $e^{-i \vec{l} \cdot \vec{k}}$

ist. Welche Eigenschaften hat dann die zugehörige Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$? Wir werten auf zwei Arten aus

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{l}} | \vec{k} \rangle_{\text{B}} &= \langle \hat{T}_{\vec{l}}^\dagger \vec{r} | \vec{k} \rangle_{\text{B}} = \langle \vec{r} - \vec{l} | \vec{k} \rangle_{\text{B}} = \psi(\vec{r} - \vec{l}) \\ \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{l}) &= e^{-i\vec{l} \cdot \vec{k}} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{-i\vec{l} \cdot \vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) .\end{aligned}\quad (4.25)$$

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

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{l})} \underbrace{\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l})}_{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{l}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})} = e^{-i\vec{r} \cdot \vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.26)$$

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

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})} \quad (4.27)$$

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

Zur Abzählung der \vec{k} -Werte in der 1. BZ wählen wir periodische Randbedingungen für die Blochfunktionen. Dies bedeutet, dass sich der eindimensionale Kristall nach N Atomen wiederholt. Analoges gilt in höheren Dimensionen. Im Dreidimensionalen ist ein Kristall als Parallelepiped mit Kantenvektoren $\vec{L}_i = N_i \vec{a}_i$ darstellbar. Dieser enthält $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Elementarzellen und hat das Gesamtvolumen $V = N \cdot V_E$. Die periodischen Randbedingungen bedeuten mathematisch, dass folgende Gleichungen gelten müssen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}_i) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{L}_i)} \underbrace{u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}_i)}_{= u_{\vec{k}}(\vec{r})} . \quad (4.28)$$

Deshalb können wir folgern, dass $e^{i\vec{k} \cdot \vec{L}_i} = 1$ ist, was äquivalent ist zu $\vec{k} \cdot \vec{a}_i = \frac{2\pi}{N_i} p_i$ mit $p_i \in \mathbb{Z}$. Ausgedrückt durch die Einheitsvektoren $\{\vec{b}_i\}$ des reziproken Gitters ergibt dies:

$$\boxed{\vec{k} = \sum_i \frac{p_i}{N_i} \vec{b}_i} . \quad (4.29)$$

Die Beschränkung der $\{p_i\}$ auf Werte innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters Γ^* ist im Allgemeinen schwieriger geschlossen hinzuschreiben. Daher wählt man meist eine einfachere Elementarzelle von Γ^* , z.B. das von den $\{\vec{b}_i\}$ aufgespannte Parallelepiped. Dies führt dann auf die Bedingung

$$p_i \in \{0, 1, 2, \dots, N_i - 1\} . \quad (4.30)$$

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

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

$$\Delta k^3 = \frac{1}{N} \underbrace{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}_{=V_E^*} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{V_E} = \frac{(2\pi)^3}{V} . \quad (4.31)$$

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

$$\boxed{\sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) = \sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta \vec{k}^3 \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1. \text{ BZ}} F(\vec{k}) d\vec{k}^3} . \quad (4.32)$$

Diesen Limes sollten Sie sich merken!

4.5 Gitterschwingungen in Born-Oppenheimer-Näherung

Die Idee, der nach Max Born und J. Robert Oppenheimer benannten Born-Oppenheimer-Näherung, liegt darin, die kinetische Energie der Kerne als Störung zu betrachten. Wir hatten den Ansatz dazu bereits in Kapitel 3 gegeben, wollen an dieser Stelle die Idee jedoch ausführlicher vorstellen. Dazu schreiben wir den Hamiltonoperator (3.3) in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}}. \quad (4.33)$$

Der ungestörte Hamiltonoperator $\hat{H}_0 = \hat{H}_0(\vec{R})$ hängt parametrisch von allen Koordinaten der Kerne ab, wir wollen dies verkürzt schreiben als $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_K\}$. Analog dazu wollen wir die Elektronenkoordinaten als $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_i\}$ bezeichnen. In einem späteren Kapitel werden wir Verfahren zur Berechnung der Eigenfunktionen von $\hat{H}_0(\vec{R})$ kennen lernen. Hier betrachten wir das Eigenwertproblem für die Elektronen als gelöst durch die Eigenwertgleichungen

$$\hat{H}_0(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.34)$$

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

$$\varepsilon_{\min} = \min_{\vec{R} \in \mathbb{R}^{3N}} \left\{ \varepsilon_0(\vec{R}) \right\} = \varepsilon(\vec{R}_0) . \quad (4.35)$$

Um die Born-Oppenheimer-Näherung zu verstehen, wollen wir die folgenden Schritte vornehmen:

- 1) Gesucht sind zunächst die Eigenfunktionen $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ von \hat{H} . Wir können die Eigenfunktionen nach den Basisfunktionen $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ des ungestörten Problems eindeutig entwickeln

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.36)$$

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

$$\begin{aligned} & (\hat{H} - E) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \\ \Leftrightarrow & \left(\hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}} - E \right) \sum_n \psi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = 0 , \end{aligned} \quad (4.37)$$

wobei E die Eigenenergie ist. Da \hat{H}_0 nur die kinetische Energie der Elektronen enthält, wird dort nur nach \vec{r} differenziert, so dass gilt:

$$\hat{H}_0 \psi_n(\vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \hat{H}_0. \quad (4.38)$$

Für die kinetische Energie der Kerne gilt aber:⁵

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\text{Kern}}(\psi_n \cdot \varphi_n) &= \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \hat{\vec{P}}_K^2 (\psi_n \cdot \varphi_n) \\ &= \frac{1}{2} \sum_K \frac{m}{M_K} \left[\left(\hat{\vec{P}}_K^2 \psi_n \right) \cdot \varphi_n + \psi_n \left(\hat{\vec{P}}_K^2 \varphi_n \right) + 2 \left(\hat{\vec{P}}_K \psi_n \right) \cdot \left(\hat{\vec{P}}_K \varphi_n \right) \right] \quad .\end{aligned}\quad (4.39)$$

Damit wird (4.37) zu

$$\begin{aligned}0 &= \left(\hat{H}_0 + \hat{T}_{\text{Kern}} - E \right) \sum_n \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \psi_n(\vec{R}) \\ &= \sum_n (\varepsilon_n(\vec{R}) - E) \varphi_n \psi_n + \sum_n \varphi_n \left(\hat{T}_{\text{Kern}} \psi_n \right) + \sum_{n,K} \frac{m}{2M_K} \left[2 \left(\hat{\vec{P}}_K \varphi_n \right) \hat{\vec{P}}_K + \left(\hat{\vec{P}}_K^2 \varphi_n \right) \right] \psi_n \quad .\end{aligned}\quad (4.40)$$

Multiplikation mit φ_j^* von links und das Integration bezüglich \vec{r} ergibt das Skalarprodukt

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

Man erhält so für alle j :

$$0 = \left(\hat{T}_{\text{Kern}} + \varepsilon_j(\vec{R}) - E \right) \psi_j(\vec{R}) + \sum_n \hat{C}_{jn}(\vec{R}, \hat{\vec{P}}) \psi_n(\vec{R}) \quad , \quad (4.41)$$

wobei wir die \hat{C}_{jn} wie folgt definieren:

$$\begin{aligned}\hat{C}_{jn}(\vec{R}, \hat{\vec{P}}) &:= \sum_K \frac{m}{M_K} \int_{-\infty}^{\infty} d^{3N}r \left[\varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{\vec{P}}_K \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \hat{\vec{P}}_K + \frac{1}{2} \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{\vec{P}}_K^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \right] \\ &= \sum_K \frac{m}{M_K} \left(\vec{A}_{jn}^{(K)}(\vec{R}) \hat{\vec{P}}_K + B_{jn}^{(K)}(\vec{R}) \right) \quad .\end{aligned}\quad (4.42)$$

Dabei verwenden wir ebenfalls Abkürzungen:

$$\begin{aligned}\vec{A}_{jn}^{(K)}(\vec{R}) &:= \int_{-\infty}^{\infty} d^{3N}r \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{\vec{P}}_K \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \\ B_{jn}^{(K)}(\vec{R}) &:= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d^{3N}r \varphi_j^*(\vec{r}, \vec{R}) \left(\hat{\vec{P}}_K^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \right) \quad .\end{aligned}\quad (4.43)$$

⁵Wir nutzen die Leibniz-Regel: $(f \cdot g)'' = f'' \cdot g + 2f' \cdot g' + f \cdot g''$. Allgemein gilt: $(fg)^m = \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} f^{(j)} g^{(m-j)}$.

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

$$\hat{\vec{P}} = \frac{\hat{\vec{\Pi}}_K}{\kappa} \quad , \quad (4.44)$$

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

$$\hat{T}_{\text{Kern}} = \sum_K \frac{m}{2M_K} \hat{\vec{P}}_K^2 = \frac{m}{2M} \sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \frac{1}{\kappa^2} \hat{\vec{\Pi}}_K^2 = \frac{\kappa^2}{2} \sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \hat{\vec{\Pi}}_K^2 \quad . \quad (4.45)$$

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

$$\varepsilon_0(\vec{R}) = \varepsilon_0(\vec{R}_0) + \frac{\kappa^2}{2} \sum_{K,K'} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha\beta}(K, K') \rho_K^\alpha \rho_{K'}^\beta + \mathcal{O}(\kappa^3) \quad . \quad (4.46)$$

Die Hesse-Matrix $\underline{\phi}$, welche reell symmetrisch und positiv-(semi)definit, kann an dieser Stelle eingeführt werden. Das Wort *semi* kommt herein, da es sechs kollektive Auslenkungen gibt, für die sich $\varepsilon_0(\vec{R})$ nicht ändert. Dies sind globale Verschiebungen aller Atomkerne in die drei Raumrichtungen. Das ändert auf Grund der Translationsinvarianz die elektronische Energie nicht. Die Anderen drei lassen sich auf Rotationen zurückführen. Für diese Auslenkungen hat $\underline{\phi}$ also die Eigenwerte 0.

Nun schätzen wir die \hat{C}_{jn} ab. Die Integrale $\vec{A}_{jn}^{(K)}$ und $B_{jn}^{(K)}$ sind proportional ⁶ zu κ^0 , daher ist der erste relevante Anteil zu $\hat{C}_{jn} \propto \frac{\kappa^4}{\kappa}$. Er rührt von $\vec{A}_{jn}^{(K)}$ her und berücksichtigt $\hat{\vec{P}}_K \propto \frac{1}{\kappa}$. Der zweite Anteil ist proportional zu κ^4 und rührt von $B_{jn}^{(K)}$ her. Folglich können Beiträge von \hat{C}_{jn} in (4.41) bis in Ordnung κ^2 vernachlässigt werden. Bis zu dieser Ordnung wird die Gitterbewegung konsistent beschrieben durch

$$\frac{\kappa^2}{2} \left[\sum_{\vec{K}} \frac{M}{M_K} \hat{\vec{\Pi}}_K^2 + \sum_{K,K'} \sum_{\alpha,\beta} \phi_{\alpha\beta}(K, K') \rho_K^\alpha \rho_{K'}^\beta \right] \psi_0(\vec{R}) = (E - \varepsilon_0(\vec{R}_0)) \psi_0(\vec{R}) \quad . \quad (4.47)$$

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

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_0(\hat{\vec{\rho}}) \cdot \varphi_0(\vec{r}, \vec{R}_0) \quad (4.48)$$

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

- 3) Die Nullpunktsenergien der Phononen liefern $\hbar\omega := E - \varepsilon_0(\vec{R}_0) \propto \kappa^2$. Identisch null sind die Beiträge $\psi_j(\vec{R})$ mit $j \neq 0$. Beachten Sie, dass wir also annehmen, dass das System elektronisch immer im Grundzustand ist.

⁶Dies sieht man am deutlichsten *ohne* die Reskalierung auf $\hat{\vec{\rho}}$ und $\hat{\vec{\Pi}}$.

- 4) Im Folgenden betrachten wir **anharmonische Korrekturen**. Wir gehen also über die harmonische Näherung hinaus, behalten aber die adiabatische Beschreibung (4.48) bei.

Harmonische Näherung und adiabatische Näherung sind also zu trennen.
Erstere beinhaltet letztere – aber nicht umgekehrt!

Bei Molekülen und Halbleitern gilt:

$$\underbrace{\epsilon_j - \epsilon_0}_{\mathcal{O}(\kappa^0)} + \underbrace{\epsilon_0 - E}_{\mathcal{O}(\kappa^2)} = \epsilon_j - E = \mathcal{O}(\kappa^0) \quad \text{für } j \neq 0 \quad . \quad (4.49)$$

Dies gilt *nicht* für Metalle, da diese beliebig kleine Anregungsenergien besitzen können und somit $\epsilon_j - E = \mathcal{O}(\kappa^2)$ möglich ist. Mit Hilfe von (4.49) kann man durch Störungstheorie der Gleichung (4.41) in den \hat{C} -Termen erhalten, dass gelten muss:

$$\psi_j \sim \hat{C}_{j0} \psi_0 = \mathcal{O}(\kappa^3) \quad . \quad (4.50)$$

Nichtadiabatische Korrekturen zur Wellenfunktion sind also proportional zu $\mathcal{O}(\kappa^3)$. Ihr Einfluss auf die Energie nach (4.41) ist von der Ordnung κ^6 , wegen der Rückwirkung von ψ_j auf ψ_0 in zweiter Ordnung Störungstheorie. Folglich kann man in Gleichung (4.41) ohne Mitnahme von $\psi_j(\vec{R})$, mit $j \neq 0$, über die harmonische Näherung hinaus bis in Ordnung κ^5 gehen, wenn man die erste Ordnung \hat{C}_{00} mit berücksichtigt. Das System aus Elektronen und Kernen bleibt dann adiabatisch. In *adiabatischer Näherung* haben wir somit

$$\left[\hat{T}_{\text{Kern}} + \epsilon_0(\vec{R}) - E + \hat{C}_{00}(\vec{R}, \vec{P}) \right] \psi_{\text{anharm}}(\vec{R}) = 0 \quad , \quad (4.51)$$

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

- 5) Bei Metallen sind nicht-adiabatische Terme wichtig, was zur später zu besprechenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt. Wegen des Faktors κ kann man jedoch auch in Metallen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Störungstheorie behandeln, was Inhalt des so genannten *Migdaltheorems* von 1958 ist⁷.

Damit wollen wir unsere Überlegungen zu periodischen Strukturen abschließen. Wir haben mit der harmonischen Näherung eine Vereinfachung des Festkörper-Hamiltonians für kleine Auslenkungen aus der Atom-Ruhelage kennengelernt. Das nächste Kapitel behandelt die Antwort eines Systems auf kleine Störungen.

⁷A. B. Migdal, *Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal*, Sov. Phys. JETP 34(7), 996-1001, (1958)

5 Kleine Störungen des Gleichgewichts: Lineare Antworttheorie

5.1 Allgemeine lineare Antworttheorie

Bevor wir die lineare Antworttheorie auf die Festkörperphysik anwenden, soll sie zunächst ohne physikalischen Hintergrund vorgestellt werden. Im nächsten Abschnitt wollen wir dann die Anwendung auf Festkörper besprechen, diese Theorie wird auch als Kubo-Formalismus bezeichnet. Dieser Zugang lässt sich nicht nur auf die Quantentheorie anwenden, sondern ist in sehr vielen technischen Gebieten von großem Nutzen, insbesondere auf dem Gebiet der Signalverarbeitung.

Bei der allgemeinen linearen Antworttheorie wird ein zeitabhängiges Eingangssignal, das wir als $s(t)$ bezeichnen, auf ein System aufgegeben. Es findet eine Wechselwirkung mit dem System statt, die das Signal zu einem Ausgangssignal $f(t)$ ändert. Das Ausgangssignal wird als **Antwort** des Systems auf das Eingangssignal betrachtet. Das System ist dabei zunächst allgemein und ohne genauere Beschreibung gehalten, wie in Abbildung 5.1 skizziert.

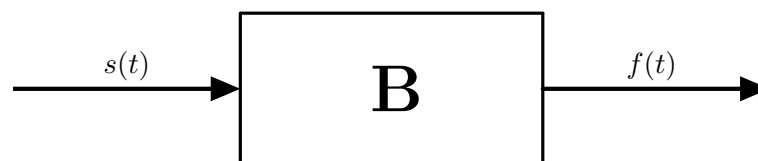


Abbildung 5.1: Das Eingangssignal $s(t)$ wird durch das System, als **Blackbox** allgemein gehalten, in ein Ausgangssignal $f(t)$, als Antwort bezeichnet, verändert.

Wir wollen im folgenden nun drei Bedingungen an die Blackbox stellen und Folgerungen daraus ableiten. Den Effekt des Systems beschreiben wir durch ein Funktional $B[s(t)]$.

- 1) Die erste Forderung ist, dass B **linear** ist. Dies bedeutet mathematisch ausgedrückt, dass aus

$$B[s_i(t)] = f_i(t) \quad (5.1)$$

folgt, dass gilt:

$$B[\alpha s_1(t) + \beta s_2(t)] = \alpha f_1(t) + \beta f_2(t) \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{R} . \quad (5.2)$$

Dieser lineare Zusammenhang liegt häufig dann in guter Näherung vor, wenn das Eingangssignal klein ist.

- 2) Weiterhin fordert man **Kausalität**. Dies bedeutet anschaulich, dass ohne Signal auch keine Antwort vorhanden ist. Wenn zum Zeitpunkt t_0 das Signal anfängt,

$$s(t) = 0 \quad \forall t < t_0 , \quad (5.3)$$

soll dies bedeuten, dass auch gilt:

$$f(t) = 0 \quad \forall t < t_0 . \quad (5.4)$$

- 3) Häufig, aber nicht immer, gilt **Zeittranslationsinvarianz**. Mit anderen Worten ausgedrückt, das System hat keine innere Uhr. Es gilt dann für alle $s(t)$ und $\tau \in \mathbb{R}$

$$B[s(t + \tau)] = f(t + \tau) . \quad (5.5)$$

Mit Hilfe dieser angenommenen Eigenschaften für B wollen wir Zusammenhänge ableiten. Wir behaupten: Da Linearität vorliegen soll, gilt allgemein mit einer Funktion $\chi(t, t')$:

$$f(t) = \int_{\mathbb{R}} \chi(t, t') s(t') dt' . \quad (5.6)$$

Dass diese Darstellung die Allgemeinheit des Funktionals B nicht einschränkt, wollen wir nun zeigen. Für $s(t)$ gilt sicher:

$$s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t') s(t') dt' . \quad (5.7a)$$

$$\Rightarrow f(t) = B[s(t)] = B \left[\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t') s(t') dt' \right] \quad (5.7b)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{B[\delta(t - t')]}_{=: \chi(t, t')} s(t') dt' . \quad (5.7c)$$

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

$$\chi(t, t') = 0 \quad \forall t < t' . \quad (5.8)$$

Zuletzt soll nun noch gezeigt werden, dass bei Zeittranslationsinvarianz gilt:

$$\chi(t, t') = \chi(t - t') , \quad (5.9)$$

d.h. es muss nur eine relative Zeitabhängigkeit bekannt sein. Aus

$$f(t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') s(t' + \tau) dt' \quad \forall \tau \quad (5.10)$$

folgt wenn wir $t = 0$ setzen und die Ersetzung $t' \rightarrow t' - \tau$ durchführen

$$f(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(0, t' - \tau) s(t') dt' . \quad (5.11)$$

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

$$\chi(t, t') = \chi(t + \tau, t' + \tau) = \chi(t - t', 0) =: \chi(t - t') , \quad (5.12)$$

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

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') s(t') dt' . \quad (5.13)$$

Diese Gleichung stellt eine Faltung dar. Bei Kausalität gilt zusätzlich:

$$\chi(t) = 0 \quad \forall t < 0 . \quad (5.14)$$

5.2 Der Kubo-Formalismus

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

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

$$\hat{\phi}(t) = -\hat{A} s(t) , \quad (5.15)$$

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

Der gesamte Hamiltonoperator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{\phi}(t) \quad (5.16)$$

bestimmt über die Von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (5.17)$$

den Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$, der für $t \rightarrow -\infty$ in $\hat{\rho}_0$ übergeht.

Eine typische Fragestellung der Festkörperphysik ist folgende: Wie ändert sich der zeitliche Mittelwert einer physikalischen Größe, gegeben durch einen Operator \hat{B} , gegenüber dem Gleichgewichtsmittelwert, bezeichnet durch $B_0 := \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}_0}$, bei einer Störung durch $\hat{\phi}(t)$? Ziel ist es also die Größe

$$f(t) := \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} - \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}_0} \quad (5.18)$$

$$= \text{Sp} \left(\hat{B} \hat{\rho}(t) \right) - \text{Sp} \left(\hat{B} \hat{\rho}_0 \right) \quad (5.19)$$

zu bestimmen.

Zur Berechnung von (5.19) benutzen wir das Wechselwirkungsbild der Quantenmechanik, das einem Operator \hat{X} mit Hilfe der unitären Transformation

$$\hat{U}_0(t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) , \quad (5.20)$$

welche die „Hauptdynamik“ enthält, den Operator

$$\hat{X}_W(t) = \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}_0(t) \quad (5.21)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_W(t) &= \frac{\partial}{\partial t} \left[\exp \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \hat{\rho}(t) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \right] \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{\rho}(t) + \underbrace{\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0}_{= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]} \right) \hat{U}_0(t) \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)] \right) \hat{U}_0(t) \\ &= \hat{U}_0^\dagger(t) \frac{i}{\hbar} [\hat{A}_S(t), \hat{\rho}(t)] \hat{U}_0(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\hat{U}_0^\dagger(t) \hat{A} \underbrace{\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t)}_{=1} \hat{\rho}(t) \hat{U}_0(t) - \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\rho}(t) \underbrace{\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t)}_{=1} \hat{A} \hat{U}_0(t) \right) s(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_W(t)] s(t) \quad . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Diese Differentialgleichung wandeln wir mit der Anfangsbedingung

$$\hat{\rho}_W(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_0 \quad (5.23)$$

in eine Integralgleichung um

$$\hat{\rho}_W(t) - \hat{\rho}_0 = \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt'} \hat{\rho}_W(t') dt' = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_W(t')] s(t') dt' \quad (5.24)$$

Die Integralgleichung (5.24) lösen wir durch Iteration. Dazu setzen wir $\hat{\rho}_0$ auf der rechten Seite ein und erhalten dadurch $\hat{\rho}_W$ in 1. Ordnung in $s(t)$

$$\hat{\rho}_W(t) = \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) \quad (5.25)$$

BEMERKUNG:

Das Einsetzen von Gleichung (5.25) in Gleichung (5.24) führt zur quadratischen Antwort (Response), z.B. Photoemission $\propto |E|^2$; der kubische Response ist wichtig in der nichtlinearen Optik.

Den linearen Response auf unsere Störung können wir also nun berechnen, indem wir Gleichung (5.25) in Gleichung (5.19) einsetzen,

$$\langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} = \text{Sp} \left(\hat{B} \hat{\rho}(t) \right) = \text{Sp} \left(\hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{B} \hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{\rho}(t) \right) \quad (5.26a)$$

$$= \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) \hat{\rho}_W(t) \right) \quad , \quad (5.26b)$$

dabei haben wir die zyklische Invarianz unter der Spur verwendet. Nun setzen wir ein:

$$= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] \right) s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) \quad (5.26c)$$

$$= B_0 + f(t) + \mathcal{O}(s(t)^2) \quad (5.26d)$$

Die zyklische Invarianz unter der Spur ist eine wichtige Rechenregel, aus der folgt:

$$\begin{aligned} \text{Sp} \left(\hat{B}_W \left[\hat{A}_W, \hat{\rho}_0 \right] \right) &= \text{Sp} \left(\hat{B}_W \hat{A}_W \hat{\rho}_0 - \hat{B}_W \hat{\rho}_0 \hat{A}_W \right) = \text{Sp} \left(\left(\hat{B}_W \hat{A}_W - \hat{A}_W \hat{B}_W \right) \hat{\rho}_0 \right) \\ &= \left\langle \left[\hat{B}_W, \hat{A}_W \right] \right\rangle_{\hat{\rho}_0} . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Mit dieser Zwischenrechnung lässt sich Gleichung (5.26c) schreiben als

$$\begin{aligned} \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} &= B_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp} \left(\hat{B}_W(t) \left[\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0 \right] \right) s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) \\ &= B_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\Theta(t-t') \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{B}_W(t), \hat{A}_W(t') \right] \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{=: \chi_{BA}(t, t')} s(t') dt' + \mathcal{O}(s(t)^2) . \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die soeben definierte Funktion

$$\chi_{BA}(t, t') := \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{B}_W(t), \hat{A}_W(t') \right] \right\rangle_{\hat{\rho}_0} \Theta(t-t') \quad (5.29)$$

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

$$\chi_{BA}(t, t') = \chi_{BA}(t-t') . \quad (5.30)$$

Die physikalische Bedeutung von $\chi_{BA}(t-t')$ wurde in ihrer Allgemeinheit zuerst von Ryogo Kubo im Jahr 1957 erkannt⁸: Die lineare Antwort auf eine Störung lässt sich auf Gleichgewichts-Erwartungswerte zurückführen. Gleichgewichts-Korrelationsfunktionen gehören heute zu den wichtigsten Messgrößen der Festkörperphysik.

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

$$s(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s(\omega) e^{-i\omega t} d\omega , \quad (5.31a)$$

$$f(t) = \langle \hat{B} \rangle_{\hat{\rho}(t)} - B_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega , \quad (5.31b)$$

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{i\omega t} dt . \quad (5.31c)$$

Mathematisch gesehen handelt es sich in Gleichung (5.28) um eine Faltung. Da bekanntlich eine Fouriertransformation eine Faltung von zwei Funktionen in ein Produkt dieser überführt, gilt einfach:

$$f(\omega) = \chi_{BA}(\omega) s(\omega) . \quad (5.32)$$

⁸R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes*, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (6), 570-586, (1957)

5.3 Formale Eigenschaften der Response-Funktion

5.3.1 Beziehungen für physikalische Observable

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir dem linearen Funktional der Antworttheorie eine Response-Funktion zugeordnet. Wir wollen in diesem Abschnitt nun einige weitere Eigenschaften der Response-Funktion χ_{BA} mit Hilfe von Funktionentheorie folgern.

Zunächst jedoch bietet es sich an in einem ersten Schritt aus der Definition (5.29) und der Fourier-Transformierten (5.31c) einige Eigenschaften abzulesen. Wenn wir \hat{A} , \hat{B} als hermitesche physikalische Observable wählen, gelten die folgenden Aussagen:

$$1.) \quad \chi_{BA}^*(t) = \chi_{BA}(t) \quad , \quad (5.33a)$$

$$2.) \quad \chi_{BA}^*(\omega) = \chi_{BA}(-\omega) \quad , \quad (5.33b)$$

$$3.) \quad \text{Re} [\chi_{BA}(\omega)] \text{ ist gerade in } \omega \quad , \quad (5.33c)$$

$$4.) \quad \text{Im} [\chi_{BA}(\omega)] \text{ ist ungerade in } \omega \quad . \quad (5.33d)$$

5.3.2 Kramers-Kronig-Relationen

In Folgenden wollen wir die Kramers-Kronig-Relationen ableiten. Diese Relationen sind ein Hilfsmittel bei der experimentellen Bestimmung oder theoretischen Berechnung von Response-Funktionen, z.B. beim Absorptions- und Reflexions-Verhaltens von Medien für elektromagnetische Wellen. Sie stellen einen Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil der Response-Funktion her. Wir wollen sie zunächst angeben und anschließend ihren Beweis liefern. Die Relationen lauten:

$$\begin{aligned} \text{Re} [\chi_{BA}(\omega)] &= \frac{1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im} [\chi_{BA}(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \\ \text{Im} [\chi_{BA}(\omega)] &= \frac{-1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re} [\chi_{BA}(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad . \end{aligned} \quad (5.34)$$

Hier haben wir das Integral \oint für den Cauchy-Hauptwert an der Stelle x_0 verwendet, der folgendermaßen definiert ist:

$$\oint_{-\infty}^{\infty} f(x) dx := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_{-\infty}^{x_0 - \varepsilon} f(x) dx + \int_{x_0 + \varepsilon}^{\infty} f(x) dx \right) \quad . \quad (5.35)$$

Zentral für den Beweis ist dabei die Cauchysche-Integralformel, die wir auf die Fourier-Transformierte der Response-Funktion anwenden wollen. Sie sollte aus den Mathematik-Vorlesungen bekannt sein:

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - z} d\omega' \quad , \quad (5.36)$$

wobei γ eine einfach geschlossene Kurve ist, die wir in diesem Fall auf die obere Halbebene beschränken können. Voraussetzung ist allerdings noch, dass $\chi_{BA}(\omega')$ in diesem Gebiet holomorph ist. Deshalb müssen wir unsere Sicht auf die Response-Funktion noch etwas erweitern:

Die Fouriertransformierte $\chi_{BA}(\omega)$ ist der Grenzfalle der Laplacetransformierten,

$$\chi_{BA}(z) = \int_0^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{izt} dt \quad \text{mit } \text{Im } z > 0, \quad (5.37)$$

im Limes eines verschwindenden positiven Imaginärteils der Frequenz. Dass wir die Integration bei 0 starten lassen können, ergibt sich aus den Kausalitätsüberlegungen des vorherigen Abschnitts.

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(z = \omega + i\delta) \quad (5.38)$$

Wir wollen nun noch einige physikalische Überlegungen zu $\chi_{BA}(t)$ anstellen, um die Konvergenz des Integrals (5.37) zu klären. Wenn $\chi_{BA}(t)$ beschränkt ist, so ist $\chi_{BA}(z)$ eine in der oberen komplexen Halbebene holomorphe Funktion. Die Funktion $\chi_{BA}(t)$ ist beschränkt, wenn es die Operatoren \hat{B} und \hat{A} es sind. Selbst wenn sie es nicht sind, ist es physikalisch meist sinnvoll von der Beschränktheit von $\chi_{BA}(t)$ auszugehen. Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} |\chi_{BA}(z)| &= \left| \int_0^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{izt} dt \right| \\ &\leq \int_0^{\infty} |\chi_{BA}(t)| e^{-\text{Im}[z]t} dt \\ &\leq \chi_{\max} \int_0^{\infty} e^{-\text{Im}[z]t} dt = \frac{\chi_{\max}}{\text{Im}[z]} \end{aligned} \quad (5.39)$$

Außerdem reicht für die absolute Konvergenz des Integrals in Gleichung (5.37) aus, dass $\chi_{BA}(t)$ schwächer als jede Exponentialfunktion wächst. Das bedeutet, dass ein potenzartiger Anstieg der Response-Funktion ($\propto t^n$) auch erlaubt ist. Für $|z| \rightarrow \infty$ verschwindet sie wie $\chi_{BA}(z) = \frac{c}{z} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{z^2}\right)$. Die Entwickelbarkeit in Potenzen und inversen Potenzen von z schließen wir aus der analytischen Form von $\chi_{BA}(z)$. Dass der führende Beitrag proportional zu $1/z$ ist, folgt dann durch die angegebene Abschätzung.

Aus diesen Eigenschaften wollen wir zeigen, dass $\chi_{BA}(z)$ in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - z} d\omega' \quad (5.40)$$

Dafür definieren wir den geschlossenen Weg γ , wie in Abbildung 5.2 gezeigt. Man teilt dafür den Integrationsweg in einen Halbkreis in der oberen Halbebene mit Radius R und in die Integration parallel zur reellen Achse. Zu zeigen ist also nun, dass im Grenzwert $|z| \rightarrow \infty$ die Integration über den Halbkreis verschwindet.

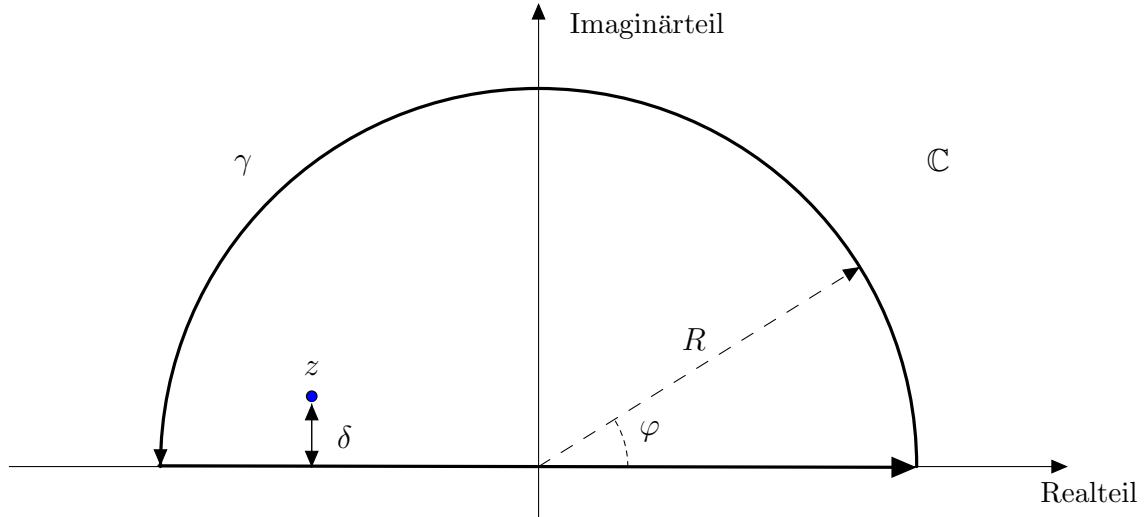


Abbildung 5.2: Integrationsweg γ zum Beweis von (5.40) unterteilt in oberen Halbkreis und reelle Achse, berechnet im Grenzwert $|R| \rightarrow \infty$.

Der Halbkreis wird mit $\omega' = R e^{i\varphi}$ parametrisiert, was $d\omega' = iR e^{i\varphi} d\varphi$ impliziert. So erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 \lim_{R \rightarrow \infty} \left| \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{\chi_{BA}(R e^{i\varphi}) R e^{i\varphi}}{R e^{i\varphi} - z} d\varphi \right| &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \frac{|\chi_{BA}(R e^{i\varphi}) R e^{i\varphi}|}{R - |z|} d\varphi \\
 &\leq \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \left(\frac{c R}{R(R - |z|)} + \mathcal{O}(R^{-2}) \right) d\varphi \\
 &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{c\pi}{R - |z|} = 0 \quad .
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

Daher bleibt nur das Integral entlang der reellen Achse übrig, wobei wir uns erinnern, dass ω' eigentlich für $\lim_{\delta \rightarrow 0^+} (\omega' + i\delta)$ steht, also einen infinitesimalen positiven Imaginärteil besitzt.

Das zugehörige $\chi_{BA}(\omega' + i0^+)$ ist die so genannte retardierte Suszeptibilität

$$\chi_{BA}^{\text{ret}}(\omega') = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(z = \omega' + i\delta) \quad . \tag{5.42}$$

Hätten wir die Definition in der unteren Halbebene, mit negativem Imaginärteil, durchgeführt, so hätten wir die avancierte Antwortfunktion erhalten. Diese Definition steht jedoch im Widerspruch zur Kausalität, sie ist akausal, aber trotzdem in theoretischen Rechnungen bisweilen nützlich.

$$\chi_{BA}^{\text{av}}(\omega') = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \chi_{BA}(z = \omega' - i\delta) \quad . \tag{5.43}$$

Aus dieser Darstellung können wir die Kramers-Kronig-Relationen erhalten. Zu diesem Zweck setzen wir die Definition $z = \omega + i\delta$ ($\delta > 0, \delta \rightarrow 0^+$) ein:

$$\chi_{BA}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega - i\delta} d\omega' \quad . \tag{5.44}$$

Dabei fällt uns auf, dass wir nun eine Singularität in unserem Integranden erhalten, sobald wir den Limes zu reellen Frequenzen ausführen. Wir schreiben daher das Integral um, indem wir einen neuen Integrationsweg definieren, wie in Abbildung 5.3 gezeigt.

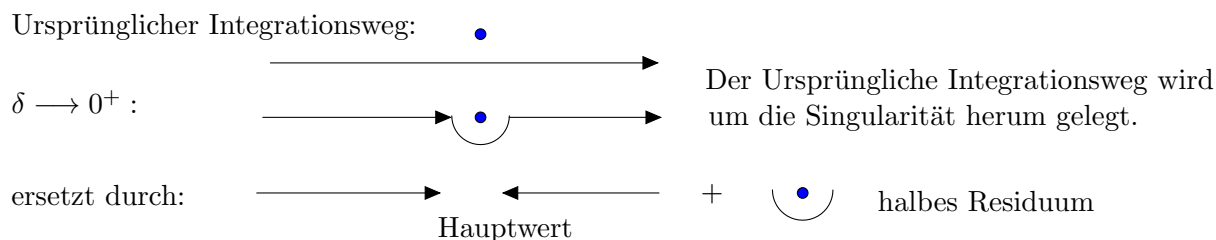


Abbildung 5.3: Änderung des Integrationswegs zum Umgang mit der Singularität

Dafür Parametrisieren wir den Halbkreis wie oben über $\omega' = \omega + R e^{i\varphi}$. Wir erhalten, dass der infinitesimale Halbkreis um den Pol eine δ -Funktion liefert, weshalb gilt:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \int_{\pi}^{2\pi} \frac{\chi_{BA}(R e^{i\varphi} + \omega) i R e^{i\varphi} d\varphi}{R e^{i\varphi}} = \frac{\pi i}{2\pi i} \chi_{BA}(\omega) \quad . \quad (5.45)$$

Abschließend erhalten wir demnach für beide Integrationswege zusammen:

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ &= \frac{1}{2\pi i} \left[\oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi \chi_{BA}(\omega) \right] \quad . \end{aligned} \quad (5.46)$$

Zusammenfassend haben wir in der obigen Rechnung die Rechenregel

$$\frac{1}{x \mp i\delta} = P \left[\frac{1}{x} \right] \pm i\pi \delta(x) \quad (5.47)$$

abgeleitet, die man sich am besten einfach merkt. Hierbei steht P („principal value“) für das Hauptwertintegral. Mit $\omega \rightarrow -\omega$ erhalten wir äquivalent:

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(-\omega) &= \frac{1}{\pi i} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' \\ &= \frac{1}{\pi i} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(-\omega')}{-\omega' + \omega} d\omega' \quad . \end{aligned} \quad (5.48)$$

Also gilt für den Realteil von $\chi_{BA}(\omega)$ unter Ausnutzung von Gleichung (5.33c)

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} [\chi_{BA}(\omega)] &= \frac{1}{2} (\chi_{BA}(\omega) + \chi_{BA}(-\omega)) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{BA}(\omega') - \chi_{BA}(-\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ &= \frac{1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} [\chi_{BA}(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' , \end{aligned} \quad (5.49)$$

wobei wir auch Gleichung (5.33d) verwendet haben. Analog gilt für den Imaginärteil von $\chi_{BA}(\omega)$

$$\operatorname{Im} [\chi_{BA}(\omega)] = \frac{-1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} [\chi_{BA}(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' . \quad (5.50)$$

Die Gleichungen (5.49) und (5.50) sind die so genannten Kramers-Kronig-Relationen, welche besagen, dass wenn $\operatorname{Im} [\chi_{BA}(\omega)]$ für *alle* Frequenzen bekannt ist, daraus $\operatorname{Re} [\chi_{BA}(\omega)]$ folgt und umgekehrt.

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

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

5.3.3 Energieabsorption

Bei einer allgemeinen Störung können wir nicht erwarten, dass die Energie des Systems konstant bleibt. Daher wollen wir als nächstes die lineare Antworttheorie verwenden, um die Energieabsorption ΔE eines Systems zu berechnen. Dies könnte zum Beispiel bei Absorptionsmessungen an Festkörpern Anwendung finden.

Dabei wird sich herausstellen, dass man auf diese Weise Informationen über $\operatorname{Im} [\chi_{BA}(\omega)]$ erhalten kann. Wir betrachten:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \langle \hat{H}_0 \rangle_{\hat{\rho}(t)} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \operatorname{Sp} \left(\hat{H}_0 \hat{\rho}_W(t) \right) dt \quad (5.51a)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Sp} \left(\hat{H}_0 \left[\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_W(t) \right] \right) s(t) dt \quad (5.51b)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Sp} \left(\hat{A}_W(t) \left[\hat{\rho}_W(t), \hat{H}_0 \right] \right) s(t) dt . \quad (5.51c)$$

Man beachte zusätzlich, dass in (5.51a) verwendet wurde, dass H_0 sich beim Übergang ins Wechselwirkungsbild nicht ändert. Ferner wurde, um von (5.51b) nach (5.51c) zu gelangen, die zyklische Invarianz unter der Spur verwendet.

Fragen wir nach dem linearen Beitrag in $s(t)$ zu ΔE , so setzen wir $\hat{\rho}_W(t) = \hat{\rho}_0 + \mathcal{O}(s(t))$ in (5.51c) ein und finden wegen $\hat{\rho}_0 \propto e^{-\beta \hat{H}_0}$ sofort $[\hat{\rho}_0, \hat{H}_0] = 0$. Daher ist der erste Beitrag zur Energieabweichung $\Delta E = \mathcal{O}(s^2(t))$. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da Energieabsorption stets mit Niveau-Übergängen zu tun hat, die, wenn man an Fermis Goldene Regel denkt, quadratisch kommen.

Um die relevante zweite Ordnung zu berechnen, setzen wir (5.25) in (5.51c) ein

$$\Delta E = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt s(t) \int_{-\infty}^t dt' s(t') \text{Sp} \left(\hat{A}_W(t) \frac{i}{\hbar} \left[[\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0], \hat{H}_0 \right] \right) + \mathcal{O}(s^3(t)) . \quad (5.52)$$

Der verschachtelte Kommutator kann weiter vereinfacht werden. Dazu betrachten wir:

$$\frac{\hbar}{i} \left[\frac{d}{dt} \hat{A}_W(t), \hat{\rho}_0 \right] = \left[[\hat{H}_0, \hat{A}_W(t)], \hat{\rho}_0 \right] \quad (5.53a)$$

$$= [\hat{H}_0 \hat{A}_W(t) - \hat{A}_W(t) \hat{H}_0, \hat{\rho}_0] \quad (5.53b)$$

$$= \hat{H}_0 \hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0 - \underbrace{\hat{A}_W(t) \hat{H}_0 \hat{\rho}_0}_{\hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0 \hat{H}_0} - \underbrace{\hat{\rho}_0 \hat{H}_0 \hat{A}_W(t)}_{\hat{H}_0 \hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t)} + \hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t) \hat{H}_0 \quad (5.53c)$$

$$= [\hat{H}_0, \hat{A}_W(t) \hat{\rho}_0] + [\hat{\rho}_0 \hat{A}_W(t), \hat{H}_0] \quad (5.53d)$$

$$= [[\hat{\rho}_0, \hat{A}_W(t)], \hat{H}_0] \quad (5.53e)$$

$$= - [[\hat{A}_W(t), \hat{\rho}_0], \hat{H}_0] , \quad (5.53f)$$

wobei in (5.53a) die Heisenbergsche Bewegungsgleichung verwendet wurde. Aus Gleichung (5.52) und Gleichung (5.53f) folgt dann

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt s(t) \int_{-\infty}^t dt' s(t') \underbrace{\frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{A}_W(t) [\hat{A}_W(t'), \hat{\rho}_0] \right)}_{\substack{= \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t), \hat{A}_W(t')] \right) \\ = \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0)] \right) \\ = \frac{\partial}{\partial t'} \Theta(t-t') \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0)] \right) \\ = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t'} \chi_{AA}(t-t') ,}} \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t), \hat{A}_W(t')] \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0)] \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t'} \Theta(t-t') \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 [\hat{A}_W(t-t'), \hat{A}_W(0)] \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t'} \chi_{AA}(t-t') , \end{aligned} \quad (5.54)$$

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

$$\Delta E = \iint_{-\infty}^{\infty} dt dt' s(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \chi_{AA}(t-t') \right) s(t') . \quad (5.55)$$

Mit der Parseval-Identität

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^*(t) g(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\omega) g(\omega) d\omega \quad (5.56)$$

folgt dann

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \underbrace{s(t)}_{:=s^*(t)} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AA}(t-t') s(t')}_{:=g(t)} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s^*(\omega) g(\omega) d\omega \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} s^*(\omega) (-i\omega) \chi(\omega) s(\omega) d\omega .
 \end{aligned} \tag{5.57}$$

Da $s(t)$ reell ist, ist es gleich seinem komplex konjugiertem, was wir für die Anwendung der Parseval-Identität benötigen. Weiterhin verwenden wir die Tatsache, dass eine Faltung in der Zeit zu einem Produkt im Frequenzraum wird, wodurch eine Integration wegfällt. Abschließend haben wir noch verwendet, dass die Ableitung ∂_t nach Fouriertransformation dem Faktor $-i\omega$ entspricht.

Da $s^*(\omega)s(\omega) = |s(\omega)|^2 = (\operatorname{Re} [s(\omega)])^2 + (\operatorname{Im} [s(\omega)])^2$ nach (5.33c) und (5.33d) eine gerade Funktion ist und $\operatorname{Re} [\chi_{AA}(\omega)]$ ebenfalls gerade ist, liefert das Integral über $\omega \operatorname{Re} [\chi_{AA}(\omega)]$ gerade null. Die Funktion $\omega \operatorname{Im} [\chi_{AA}(\omega)]$ ist gerade, wodurch sich deren Funktionswerte für negative und positive ω addieren. Es folgt somit aus Gleichung (5.57)

$$\Delta E = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \omega |s(\omega)|^2 \operatorname{Im} [\chi_{AA}(\omega)] d\omega . \tag{5.58}$$

Der absorptive Anteil der Suszeptibilität ist somit durch deren Imaginärteil gegeben. Dieses Ergebnis erinnert an Wellenvektoren oder Widerstände aus der klassischen Physik.

5.3.4 Dissipations-Fluktuationstheorem

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

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2} \left\langle \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \left(\hat{A} - A_0 \right) + \left(\hat{A} - A_0 \right) \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} . \tag{5.59}$$

Zuerst finden wir

$$\begin{aligned}
 \left\langle \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \left(\hat{A} - A_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} &= \left\langle \hat{B}_W(t) \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - B_0 \underbrace{\left\langle \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{A_0} - \underbrace{\left\langle \hat{B}_W(t) \right\rangle_{\hat{\rho}_0}}_{B_0} A_0 + B_0 A_0 \\
 &= \left\langle \hat{B}_W(t) \hat{A} \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - A_0 B_0 ,
 \end{aligned} \tag{5.60}$$

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

$$\left\langle \left(\hat{A} - A_0 \right) \left(\hat{B}_W(t) - B_0 \right) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} = \left\langle \hat{A} \hat{B}_W(t) \right\rangle_{\hat{\rho}_0} - A_0 B_0 . \tag{5.61}$$

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

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2 \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \left(\sum_{n,m} e^{-\beta E_n} e^{iE_n t/\hbar} \langle n | \hat{B} | m \rangle e^{-iE_m t/\hbar} \langle m | \hat{A} | n \rangle \right. \\ \left. + \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} e^{iE_m t/\hbar} \langle n | \hat{A} | m \rangle e^{-iE_n t/\hbar} \langle m | \hat{B} | n \rangle \right) - A_0 B_0 \quad (5.62)$$

Vertauscht man in der zweiten Doppelsumme $n \leftrightarrow m$, so kann man Gleichung (5.62) wie folgt zusammenfassen:

$$F_{BA}(t) = \frac{1}{2 \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \left(\sum_{n,m} \left(e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \right) - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle . \quad (5.63)$$

Diese Gleichung (5.63) wird **Spektraldarstellung** oder **Lehmann-Darstellung** von $F_{BA}(t)$ genannt. Für die Fouriertransformierte

$$F_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(t) e^{i\omega t} dt \quad (5.64)$$

folgt daraus

$$F_{BA}(\omega) = \frac{\pi \hbar}{\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \sum_{n,m} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \underbrace{\left(e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n} \right) \delta(\hbar\omega - E_m + E_n)}_{e^{-\beta E_n} (1 + e^{-\beta \hbar\omega})} - 2\pi \hbar A_0 B_0 \delta(\hbar\omega) \quad (5.65a)$$

$$= \pi \hbar \left(1 + e^{-\beta \hbar\omega} \right) \rho(\hbar\omega) - 2\pi \hbar A_0 B_0 \delta(\hbar\omega) \quad (5.65b)$$

mit

$$\rho(\hbar\omega) := \frac{1}{\text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_0})} \sum_{n,m} \langle n | \hat{B} | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle e^{-\beta E_n} \delta(\hbar\omega - E_m + E_n) . \quad (5.66)$$

Führen wir eine analoge Rechnung für $\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)]$ aus (5.29) durch, d.h. wir berechnen $\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)]$ in Lehman-Darstellung, so findet man schließlich im Falle $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$ ⁹:

$$\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)] = \pi \left(1 - e^{-\beta \hbar\omega} \right) \rho(\hbar\omega) . \quad (5.67)$$

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

$$\boxed{\underbrace{\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)]}_{\text{Dissipation}} = \frac{1}{\hbar} \underbrace{F_{BA}(\omega)}_{\text{Fluktuation}} \tanh \frac{\beta \hbar\omega}{2} .} \quad (5.68)$$

⁹ Für allgemeines \hat{B} muss $\text{Im} [\chi_{BA}(\omega)]$ durch $\frac{1}{2} (\chi_{BA}(\omega + i0^+) - \chi_{BA}(\omega - i0^+))$ ersetzt werden.

5.3.5 Einfaches Beispiel

Die in Abschnitt 5.3.1 bis 5.3.4 behandelten formalen Eigenschaften der Response-Funktion lassen sich leicht an einfachen Beispielen verifizieren. Zum Beispiel soll $\chi_{BA}(t)$ eine Grundfrequenz Ω enthalten und mit einer Zerfallszeit τ abklingen

$$\chi_{BA}(t) = \Theta(t)C \sin(\Omega t) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (5.69)$$

Daraus ergibt sich für $\chi_{BA}(\omega)$

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t)C \sin(\Omega t) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{i\omega t} dt \\ &= -\frac{iC}{2} \left(\int_0^{\infty} e^{i(\Omega+\omega+\frac{1}{\tau})t} dt - \int_0^{\infty} e^{i(-\Omega+\omega+\frac{1}{\tau})t} dt \right) \\ &= -\frac{iC}{2} \left(\frac{-1}{i(\omega+\Omega)-\frac{1}{\tau}} - \frac{-1}{i(\omega-\Omega)-\frac{1}{\tau}} \right) \\ &= \frac{C}{2} \left(\frac{(\omega+\Omega)-\frac{i}{\tau}}{(\omega+\Omega)^2+\frac{1}{\tau^2}} - \frac{(\omega-\Omega)-\frac{i}{\tau}}{(\omega-\Omega)^2+\frac{1}{\tau^2}} \right). \end{aligned} \quad (5.70)$$

Dieses $\chi_{BA}(\omega)$ erfüllt Gleichung (5.33a) bis (5.33d). Für $\omega \rightarrow z$ ergibt sich die Laplacetransformation und $\chi_{BA}(z)$ ist proportional zu $\frac{1}{z}$ für $z \rightarrow \infty$. Daraus folgen alle weiteren Beziehungen (d.h. Kramers-Kronig etc.), siehe Abbildung 5.4.

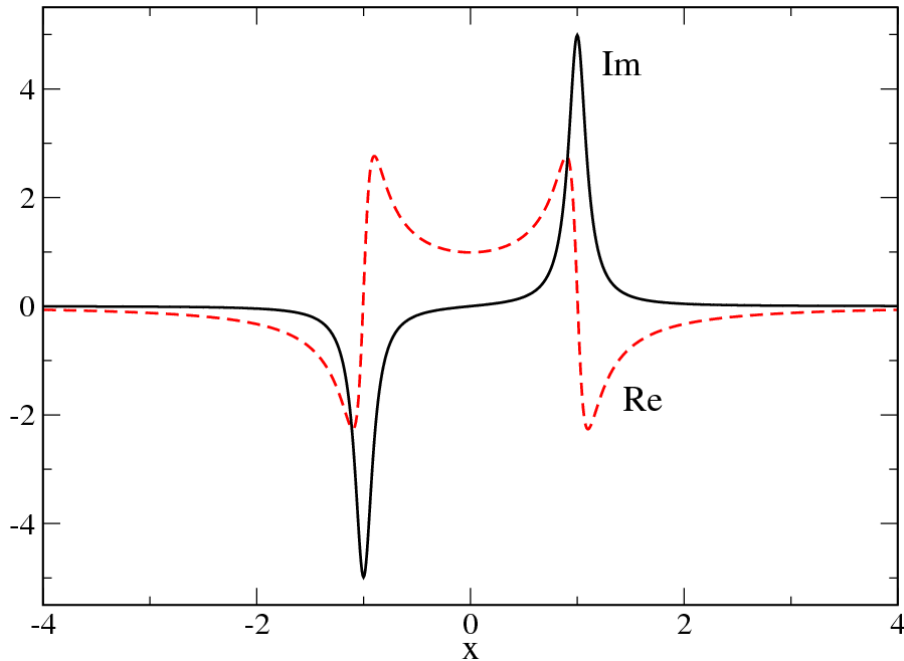


Abbildung 5.4: Real- und Imaginärteil von $\chi_{BA}(\omega)$ in Abhängigkeit von $x = \frac{\omega}{\Omega}$ für $C = 1$ und $\tau\Omega = 10$.

6 Phononen

6.1 Diagonalisierung des Phononen-Hamiltonians

Wir wollen in diesem Kapitel an unsere Überlegungen aus Kapitel 4.5 zur Born-Oppenheimer-Näherung anknüpfen. Ziel ist es die Gitterschwingungen, als Phononen bezeichnet, zu beschreiben. Dazu übernehmen wir die harmonische Näherung aus Gleichung (4.47):

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

Dort hatten wir den Phononen-Hamiltonian folgendermaßen definiert:

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

Dieser beschreibt gekoppelte harmonische Oszillatoren mit $\kappa^2 \phi_{\alpha \beta}(K, K')$ als α -te Komponente der Kraftkonstanten (oder Federkonstanten), die der Kern K spürt, wenn sich Kern K' in β -Richtung verschiebt. Wir nehmen sie hier als gegeben an, doch ist ihre Berechnung mitunter nicht trivial. Nur für Ionenkristalle ist die Berechnung der $\phi_{\alpha \beta}$ noch relativ einfach. Für sie kann man das Problem mittels Ewaldsummation lösen.

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

In einem ersten Schritt reskalieren wir zunächst $\hat{\Pi}_K^\alpha$ und $\hat{\rho}_K^\alpha$, indem wir setzen:

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

Damit bleiben die kanonischen Vertauscher erhalten und es gilt:¹⁰

$$\begin{aligned} \sum_K \kappa^2 \frac{M}{M_K} \hat{\Pi}_K^2 &\rightarrow \sum_K \hat{\Pi}_K'^2 \quad , \\ \kappa^2 \sum_{K K'} \sum_{\alpha \beta} \phi_{\alpha \beta}(K K') \hat{\rho}_K^\alpha \hat{\rho}_{K'}^\beta &\rightarrow \sum_{K K'} \sum_{\alpha \beta} B_{K\alpha; K'\beta} \hat{\rho}_K'^\alpha \hat{\rho}_{K'}'^\beta = \underline{\rho}'^T \underline{\underline{B}} \underline{\rho}' \quad . \end{aligned} \quad (6.4)$$

Dabei haben wir die sogenannte **dynamische Matrix** $\underline{\underline{B}}$ mit Matrixelementen $B_{K\alpha; K'\beta}$ definiert.

$$B_{K\alpha; K'\beta} = \frac{M}{\sqrt{M_K M_{K'}}} \kappa^4 \phi_{\alpha \beta}(K, K') \quad (6.5)$$

¹⁰Wir kennzeichnen Matrizen durch einen doppelten Unterstrich und Vektoren mit einem einfachen.

Diese wird durch eine reelle, orthogonale Matrix diagonalisiert, die wir mit $\underline{\underline{C}}$ bezeichnen¹¹.

$$\underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\underline{B}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{D}} \quad \text{mit} \quad D_{K\alpha, K'\beta} = D_{K\alpha} \delta_{K\alpha, K'\beta} \quad (6.6)$$

Daher definieren wir:

$$\underline{\underline{\rho}}'' := \underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\underline{\rho}}' \quad \text{und} \quad \underline{\underline{\Pi}}'' := \underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\underline{\Pi}}' \quad (6.7)$$

Wir wollen nun zeigen, dass die Vektoren aus (6.7) immer noch der kanonischen Vertauschung genügen, d.h. dass gilt:¹²

$$[\underline{\underline{\rho}}', \underline{\underline{\Pi}}'^\dagger] = i\hbar \mathbb{1} = [\underline{\underline{\rho}}'', \underline{\underline{\Pi}}''^\dagger] \quad (6.8)$$

Die zu (6.7) adjungierte Gleichungen liefert $\underline{\underline{\Pi}}''^\dagger = \underline{\underline{\Pi}}'^\dagger \underline{\underline{C}}$. Damit folgt für den Kommutator:

$$[\underline{\underline{\rho}}'', \underline{\underline{\Pi}}''^\dagger] = \underline{\underline{C}}^\dagger [\underline{\underline{\rho}}', \underline{\underline{\Pi}}'^\dagger] \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{C}}^\dagger i\hbar \mathbb{1} \underline{\underline{C}} = i\hbar \mathbb{1} \quad , \quad \text{q.e.d.} \quad (6.9)$$

Vereinfachend schreiben wir:

$$\underline{\underline{\rho}}'^\dagger \underline{\underline{B}} \underline{\underline{\rho}}' = (\underline{\underline{C}} \underline{\underline{\rho}}'')^\dagger \underline{\underline{B}} (\underline{\underline{C}} \underline{\underline{\rho}}'') = \underline{\underline{\rho}}''^T \underbrace{\underline{\underline{C}}^\dagger \underline{\underline{B}} \underline{\underline{C}}}_{=: \underline{\underline{D}}} \underline{\underline{\rho}}'' \quad (6.10)$$

Fassen wir die Transformationen zusammen, erhalten wir den phononischen Hamiltonoperator in folgender Form:

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{K, \alpha} \left\{ \left(\hat{\Pi}_K''^\alpha \right)^2 + D_K^\alpha \left(\hat{\rho}_K''^\alpha \right)^2 \right\} \quad (6.11)$$

Dieser Hamiltonoperator:

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

Für große Systeme ist das obige Vorgehen jedoch ungeeignet. Wir haben in unserer Rechnung die Diagonalisierung auf die Kenntnis der Matrix $\underline{\underline{C}}$ gestützt. Bei sehr großen allgemeinen Matrizen ist die numerische Diagonalisierung jedoch praktisch unmöglich. Die Diagonalisierung kann durch Ausnutzung der Kristallsymmetrie jedoch entscheidend vereinfacht werden: Statt Matrizen der Größe $10^{23} \times 10^{23}$ müssen nur Matrizen der Größe $3r \times 3r$ diagonalisiert werden. Hier ist r die Zahl der Ionen in der Gitterzelle, also die Größe der Basis.

Dafür schreiben wir den Index der Kernnummerierung K um: $K = (\vec{l}, \nu)$ mit dem Index $\nu = 1, \dots, r$, der die Atome in der Elementarzelle adressiert und $\vec{l} \in \Gamma$ bezeichnet die Gitterzelle.

¹¹ $\underline{\underline{C}}$ kann auch komplex unitär gewählt werden, was aber nicht zwingend notwendig ist.

¹² Die dort auftauchende Vektorstruktur entspricht dem dyadischen Produkt $\underline{x} \circ \underline{y} = \underline{x} \underline{y}^\dagger = \underline{\underline{M}}$ mit $M_{ij} = x_i \cdot y_j$. Das Skalarprodukt hingegen $\underline{x} \cdot \underline{y} = \underline{x}^\dagger \underline{y}$ entsteht gerade durch die andere Reihenfolge. Der Kommutator ist im Sinne des dyadischen Produktes zwischen allen Einzelkomponenten der Vektoren zu verstehen.

Im Kristall hängen aufgrund der Translationssymmetrie die Kraftkonstanten nur von der relativen Lage der Ionen bzw. der Atome im Gitter ab. Sei \hat{B} ein Operator des Potentials, dann bedeutet das:

$$\hat{B}(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) = B(\vec{l} + \vec{l}'', \nu, \alpha; \vec{l}' + \vec{l}'', \nu', \beta) \stackrel{\vec{l}' + \vec{l}'' = \vec{0}}{=} \hat{B}(\vec{l} - \vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu', \beta) \quad (6.12)$$

oder formal

$$[\hat{B}, \hat{T}_{\vec{l}}] = 0 \quad . \quad (6.13)$$

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

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

$$\hat{T}_{\vec{l}}[c(\vec{l}', \nu, \alpha)] = c(\vec{l}' - \vec{l}, \nu, \alpha) \quad . \quad (6.14)$$

Wir wählen nun unter allen möglichen $c(\vec{l}', \nu, \alpha)$ solche Eigenzustände, die auch Eigenzustände zum Translationsoperator $\hat{T}_{\vec{l}}$ sind. Verwenden wir das Blochtheorem, siehe Abschnitt 4.4, erhalten wir:

$$\hat{T}_{\vec{l}}[c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu, \alpha)] = c_{\vec{k}}(\vec{l}' - \vec{l}, \nu, \alpha) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}} c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu, \alpha) \quad , \quad (6.15)$$

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

Durch (6.15) ist die \vec{l} -Abhängigkeit der $c_{\vec{k}}$ vollständig bekannt. Sei nämlich:

$$\begin{aligned} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha) &:= c_{\vec{k}}(\vec{0}, \nu, \alpha) \\ \Rightarrow c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} c_{\vec{k}}(\vec{0}, \nu, \alpha) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha) \quad . \end{aligned} \quad (6.16)$$

Damit kann die Diagonalisierung der dynamischen Matrix B auf diejenige der $(3r \times 3r)$ -dimensionalen Matrix für deren Fouriertransformierte zurückgeführt werden, wie wir zeigen wollen:

Wenn ω^2 ein Eigenwert von \hat{B} ist, d.h. $\hat{B} c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha) = \omega^2 c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha)$, können wir in Komponentenschreibweise ausdrücken:

$$\sum_{\vec{l}', \nu', \beta} \hat{B}(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) \underbrace{c_{\vec{k}}(\vec{l}', \nu', \beta)}_{e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}'} e_{\vec{k}}(\nu', \beta)} = \omega^2(\vec{k}) \underbrace{c_{\vec{k}}(\vec{l}, \nu, \alpha)}_{e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}}(\nu, \alpha)} \quad (6.17)$$

Wir identifizieren die geschweiften Klammern mit (6.15) und (6.16) und bringen die Exponentialanteile auf eine Seite:

$$\sum_{\nu', \beta} \underbrace{\sum_{\vec{l}} B(\vec{l} - \vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu', \beta) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l}' - \vec{l})}}_{=: D_{\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta)} e_{\vec{k}}(\nu', \beta) = \omega^2(\vec{k}) e_{\vec{k}}(\nu, \alpha) \quad (6.18)$$

und definieren die geschweifte Klammer als **fouriertransformierte dynamische Matrix** $\underline{\underline{D}}_{\vec{k}}$ im $3r$ -Raum der ν, α . Damit ergibt sich die Diagonalisierung

$$D_{\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta) = \sum_{\vec{l}'} B(-\vec{l}', \nu, \alpha; \vec{0}, \nu', \beta) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}'} \quad . \quad (6.19)$$

Die dynamische Matrix besitzt die folgenden Eigenschaften:

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

$$B(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) = B(\vec{l}', \nu', \beta; \vec{l}, \nu, \alpha), \quad (6.20)$$

Daraus können wir folgern:

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

$$\begin{aligned} D_{\vec{k}}^*(\nu, \alpha; \nu', \beta) &= \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{l}', \nu', \beta) e^{-i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \\ &\stackrel{(6.20)}{=} \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}', \nu', \beta; \vec{l}, \nu, \alpha) e^{-i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \\ &= \sum_{\vec{l}'} B(\vec{l}' - \vec{l}, \nu', \beta; \vec{0}, \nu, \alpha) e^{i\vec{k}(\vec{l} - \vec{l}')} \\ &= D_{\vec{k}}(\nu', \beta; \nu, \alpha), \end{aligned} \quad (6.21)$$

wobei wir im letzten Schritt \vec{l}' so substituieren, dass $\vec{l}' - \vec{l}$ in $\vec{l} - \vec{l}'$ übergeht¹³.

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

$$\sum_{\nu\alpha} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) e_{\vec{k}j'}(\nu, \alpha) = \delta_{jj'}, \quad (6.22)$$

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

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

$$c_{\vec{k}j}(\vec{l}, \nu, \alpha) \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha). \quad (6.23)$$

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

$$c_{\vec{k}j}(\vec{l}, \nu, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}(\nu, \alpha), \quad (6.24)$$

mit \vec{k} aus der Brillouinzone.

Als Wiederholung berechnen wir die Orthonormalität:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} c_{\vec{k}j}^*(\vec{l}, \nu, \alpha) c_{\vec{k}'j'}(\vec{l}, \nu, \alpha) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) e_{\vec{k}'j'}(\nu, \alpha) \\ &\stackrel{(6.22)}{=} \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{l}} \delta_{jj'} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

¹³ $\vec{l}' = 2\vec{l} - \vec{l}''$ mit Summation über \vec{l}'' .

Jetzt können wir die $c_{\vec{k}j}$ aus (6.24) als Spaltenvektoren der Matrix $\underline{\underline{C}}$ verwenden. Somit ist

$$C(\vec{l}, \nu, \alpha; \vec{k}, j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) \quad . \quad (6.26)$$

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

Mit solch einem $\underline{\underline{C}}$ folgt für die Terme unseres phononischen Hamiltonoperators (6.1):

$$\hat{\rho}'_{\vec{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} \sqrt{\frac{M_\nu}{M\kappa^2}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) \hat{\rho}_{\vec{l}\nu}^\alpha \quad (6.27a)$$

$$\Pi'_{\vec{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}, \nu, \alpha} \sqrt{\frac{M\kappa^2}{M_\nu}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}} e_{\vec{k}j}^*(\nu, \alpha) \hat{\Pi}_{\vec{l}\nu}^\alpha \quad (6.27b)$$

und für den Kommutator gilt in Schreibweise mit dyadischem Produkt:

$$[\hat{\rho}'_{\vec{k}j}, \hat{\Pi}_{\vec{k}'j'}^\dagger] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'} \quad \text{mit} \quad \vec{k} \in 1. \text{ BZ.} \quad (6.28)$$

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

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j} \left(\hat{\Pi}_{\vec{k}j}^\dagger \hat{\Pi}'_{\vec{k}j} + \omega_j^2(\vec{k}) \hat{\rho}'_{\vec{k}j}^\dagger \hat{\rho}'_{\vec{k}j} \right) \quad . \quad (6.29)$$

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

$$D_{\vec{k}}^*(\nu, \alpha; \nu', \beta) = D_{-\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta) \quad . \quad (6.30)$$

Die Eigenwertgleichung (6.18) wird für $e_{-\vec{k}}(\nu, \alpha)$ komplex konjugiert

$$\sum_{\nu', \beta} D_{\vec{k}}(\nu, \alpha; \nu', \beta) e_{-\vec{k}}^*(\nu', \beta) = \omega_j^2(-\vec{k}) e_{-\vec{k}}^*(\nu, \alpha) \quad . \quad (6.31)$$

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

$$\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(-\vec{k}) \quad . \quad (6.32)$$

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

$$e_{-\vec{k}j}^* = e_{\vec{k}j} \quad (6.33)$$

wählen, woraus folgt, dass

$$\hat{\rho}'_{\vec{k}j}^\dagger = \hat{\rho}'_{-\vec{k}j} \quad \text{und} \quad \hat{\Pi}'_{\vec{k}j}^\dagger = \hat{\Pi}'_{-\vec{k}j} \quad . \quad (6.34)$$

Mit diesem Ergebnis können wir den Hamiltonoperator (6.29) so umschreiben, wie in der Quantenmechanik den harmonischen Oszillator. Wir erhalten für den Absteige- und den Aufsteigeoperator

$$\begin{aligned} b_{\vec{k}j} &= \sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}'_{\vec{k}j} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}'_{\vec{k}j} \\ b_{\vec{k}j}^\dagger &= \sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}'_{\vec{k}j}^\dagger - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}'_{\vec{k}j}^\dagger \quad . \end{aligned} \quad (6.35)$$

Für die Kommutatoren gilt wie üblich

$$[b_{\vec{k}j}, b_{\vec{k}'j'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{jj'} \quad \text{und} \quad [b_{\vec{k}j}, b_{\vec{k}'j'}] = 0 = [b_{\vec{k}j}^\dagger, b_{\vec{k}'j'}^\dagger]. \quad (6.36)$$

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

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left(b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} + \frac{1}{2} \right). \quad (6.37)$$

Dies wollen wir im folgenden zeigen:

$$\sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j(\vec{k}) b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} \quad (6.38a)$$

$$= \sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \left(\sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \right) \left(\sqrt{\frac{\omega_j(\vec{k})}{2\hbar}} \hat{\rho}_{\vec{k}j}' + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\vec{k})}} \hat{\Pi}_{\vec{k}j}' \right) \quad (6.38b)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} \left(\omega_j^2(\vec{k}) \hat{\rho}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\rho}_{\vec{k}j}' + \hat{\Pi}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\Pi}_{\vec{k}j}' \right) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} i \omega_j(\vec{k}) \left(\hat{\rho}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\Pi}_{\vec{k}j}' - \hat{\Pi}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\rho}_{\vec{k}j}' \right). \quad (6.38c)$$

Wir führen nun eine Variablentransformation $k \leftrightarrow -k$ in der zweiten Summe durch. Anschließend verwenden wir $\hat{\rho}_{-\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\Pi}_{-\vec{k}j}' = \hat{\rho}_{\vec{k}j}' \hat{\Pi}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger}$. So entsteht der Kommutator (6.28). Wir erhalten:

$$\sum_{\vec{k},j} \hbar \omega_j(\vec{k}) b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j} \left(\hat{\Pi}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\Pi}_{\vec{k}j}' + \omega_j^2(\vec{k}) \hat{\rho}_{\vec{k}j}^{\prime\dagger} \hat{\rho}_{\vec{k}j}' - \hbar \omega_j \right). \quad (6.38d)$$

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

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \quad (6.39)$$

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

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

$$\sum_{\vec{l}',\nu'} B(\vec{l},\nu,\alpha; \vec{l}',\nu') \sqrt{\frac{M_{\nu'}}{M\kappa^2}} \rho^\beta = 0. \quad (6.40)$$

Damit wird die Eigenwertgleichung (6.18) durch

$$e_{\vec{0}j} = \sqrt{\frac{M_\nu}{M}} s_j(\alpha) \quad (6.41)$$

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

$$\omega_j^2(\vec{k}) = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha\beta}^{(j)} k_\alpha k_\beta + \mathcal{O}(k^4). \quad (6.42)$$

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

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

$$\begin{aligned} e_{\vec{k},1} &\parallel \vec{k} && \text{longitudinale Phononen} \\ e_{\vec{k},2}, e_{\vec{k},3} &\perp \vec{k} && \text{transversale Phononen.} \end{aligned} \quad (6.43)$$

Bei $r > 1$ Atomen pro Elementarzelle gibt es neben den drei akustischen Zweigen ebenfalls $3r - 3$ Zweige der **optischen Phononen** ($\omega_j(\vec{k}) \rightarrow \omega_j(0) > 0$ für $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$). Sie koppeln in Ionenkristallen besonders stark an Licht.

Wir unterteilen die Zweige in vier Klassen:

- longitudinal akustisch (LA)
- longitudinal optisch (LO)
- transversal akustisch (TA)
- transversal optisch (TO)

Ein einfaches Beispiel zur Anwendung dieser allgemeinen Eigenschaften ist die lineare Kette, wie sie häufig in Übungsaufgaben behandelt wird. Tatsächliche Phononenspektren sind komplizierter. Einige Beispiele von theoretisch berechneten und gemessenen Spektren sind in denn unten stehenden Abbildungen bereitgestellt.

In einfachen-kubischen Kristallen wie in Abbildung 6.1 gibt es entlang der ersten Brillouinzone wegen hoher Symmetrien Entartungen der transversalen Moden. Longitudinale Moden haben in Festkörpern meist eine höhere Steigung, d.h. Gruppengeschwindigkeit, als transversale Moden. Dies lässt sich anschaulich dadurch verstehen, dass longitudinale Schwingungen Dichteschwankungen entsprechen, während die Rückstellkräfte transversaler Moden durch Scherkräfte gegeben sind, die typischerweise schwächer sind. In Flüssigkeiten fehlen sie z.b. ganz.

Aufgetragen sind auf der Abszisse die verschiedenen Impulsrichtungen. Der Gamma-Punkt bezeichnet stets den Ursprung, siehe Abbildung 6.1. Die Punkte M und R bezeichnen die Ecken diagonal durch eine Plakette bzw. den Raum. Über dem Diagramm sind die jeweiligen Richtungsvektoren aufgetragen. Wir wollen an dieser Stelle jedoch nicht weiter auf die verschiedenen Dispersionsrelationen eingehen, sondern uns im nächsten Kapitel mit der Thermodynamik der Besetzung der verschiedenen Moden beschäftigen.

6.2 Thermodynamik der Phononen

In diesem Kapitel wollen wir die Thermodynamik der Phononen untersuchen. Dafür werden wir Hoch- und Tief-Temperaturabhängigkeiten untersuchen und verschiedene Näherungen für die spezifische Wärme kennenlernen.

Die Phononen haben als Bosonen die Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}j} \rangle = \langle b_{\vec{k}j}^\dagger b_{\vec{k}j} \rangle_{\hat{H}_{\text{ph}}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_j(\vec{k})} - 1} \quad (6.44)$$

und die innere Energie

$$U = E = \langle \hat{H}_{\text{ph}} \rangle_{\hat{H}_{\text{ph}}} - E_0 = \sum_{\vec{k}j} \hbar \omega_j(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k}j} \rangle \quad (6.45)$$

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

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} \stackrel{\Sigma \rightarrow f}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{\partial}{\partial T} \sum_j \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_j(\vec{k})} - 1} \quad (6.46)$$

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

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

$$(e^x - 1)^{-1} = \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \dots \right) \quad (6.47)$$

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

$$\frac{C_V}{V} = \frac{3rN}{V} k_B + \mathcal{O}\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (6.48)$$

Dies ist das **Gesetz von Dulong-Petit**. Der $\mathcal{O}(1/T^2)$ -Term enthält auch noch anharmonische Korrekturen.

- Im Grenzfall tiefer Temperaturen bekommen wir:

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

$$\frac{C_V^{\text{opt}}}{V} = (3r - 3) \frac{N}{V} k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (6.49)$$

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

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

$$\omega_j(\vec{k}) = c_S (\vec{k}/|\vec{k}|) \cdot |\vec{k}|, \quad (6.50)$$

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

$$\frac{C_V}{V} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\hbar^3 (4\pi)^4} \beta^{-4} \underbrace{\sum_j \int d\Omega \frac{1}{c_S^3(\vec{k}/|\vec{k}|)}}_{=: 3 \cdot 4\pi^1/c^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\pi^4/15} \propto T^3. \quad (6.51)$$

Dabei haben wir die Obergrenze für x nach ∞ gelegt, was für $T \rightarrow \infty$ die richtige Asymptotik erfasst. Das resultierende **T^3 -Gesetz** gilt immer für akustische Phononen in drei Dimensionen.

In d Dimensionen kann man eine analoge Rechnung durchführen. Für einen allgemeinen Zusammenhang $\omega_\alpha \propto |k|^b$ ergibt sich der Proportionalität:

$$\boxed{\frac{C_V}{V} \propto T^{\frac{d}{b}}} \quad . \quad (6.52)$$

Dieser Zusammenhang kann sich als nützlich erweisen, um z.B. experimentelle Ergebnisse zu interpretieren. So könnten etwa in einem Kristall zweidimensionale Effekte dominieren, worauf eine C_V -Messung hinweisen kann.

Von der gerade angeführten Asymptotik ist das **Debyemodell** zu unterscheiden, das noch stärker vereinfacht. Es nimmt an, dass gilt:

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

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

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

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

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

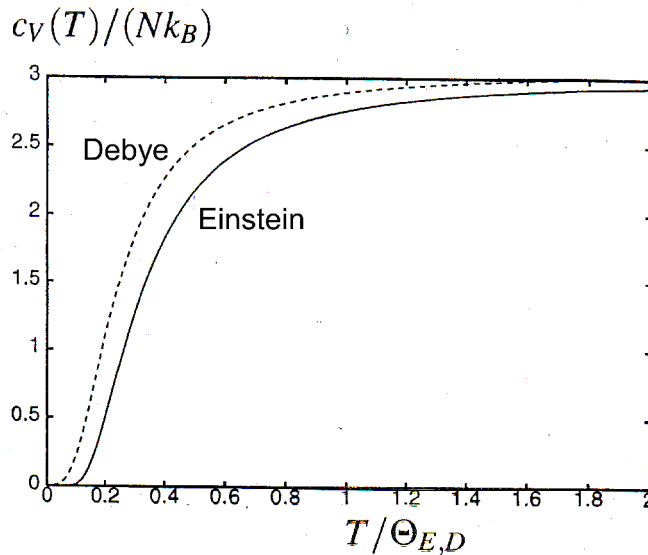


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit des Gitteranteils der Spezifischen Wärme im Debye-Modell (gestrichelte Kurve) und im Einstein-Modell (durchgezogene Kurve). Bild wurde G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

6.3 Zustandsdichten der Phononen

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

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

dabei definieren wir die **spektrale Dichte** oder **Zustandsdichte** ebenfalls im thermodynamischen Limes durch:

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

Wir führen nun eine Koordinatentransformation für die Zustandsdichte auf krummlinige Koordinaten durch, wie in Abbildung 6.5 skizziert:

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

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

$$\rho(\omega) = \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} dS dk_{\perp} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \quad (6.59a)$$

$$= \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} dS \frac{d\omega_j(\vec{k})}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})|} \delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) \quad (6.59b)$$

$$= \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\substack{S \text{ mit} \\ \omega_j(\vec{k})=\omega}} dS \frac{1}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega_j(\vec{k})|} \quad . \quad (6.59c)$$

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

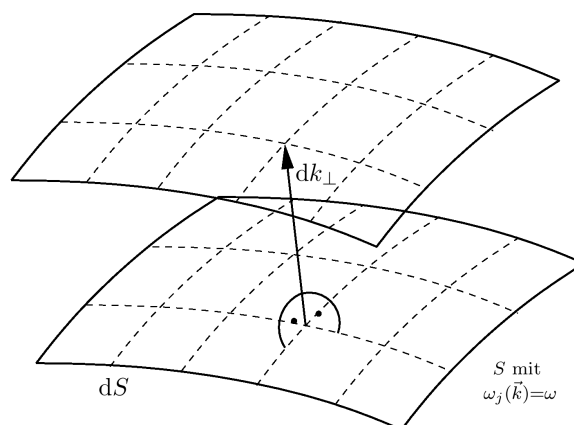


Abbildung 6.5: Illustration der Transformation zu krummlinige Koordinaten (in 3D). Das Flächenelement dS durchläuft Flächen konstanter Frequenz

Beispiele zur spektralen Dichte sind:

- $\omega_j(\vec{k}) = \omega_E$ (Einstein für optische Phononen) $\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{(3r-3)N}{V} \delta(\omega - \omega_E)$
- $\omega_j(\vec{k}) = c|\vec{k}|$ mit $|\vec{k}| \leq k_D$ (Debyemodell) $\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \theta(\omega_D - \omega)$. Dies gilt für drei Dimensionen; Allgemein gilt $\rho(\omega) \propto \omega^{d-1}$.

Wegen der Periodizität $\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(\vec{k} + \vec{g})$ mit $\vec{g} \in \Gamma^*$ muss es Punkte geben, an denen $\vec{\nabla} \omega_j(\vec{k}) = 0$ ist. Diese Punkte bedingen sogenannte **van Hove Singularitäten** (1953). Als Beispiel für dieses Phänomen betrachten wir die lineare Kette mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung. Es gilt:

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

Damit erhalten wir:

$$\rho(\omega) = \frac{2}{2\pi} \frac{1}{\omega'(k)} \Big|_{\omega(k)=\omega} \quad (6.61a)$$

$$= \frac{2}{a\pi\omega_0} \frac{1}{|\cos(ka/2)|} \quad (6.61b)$$

$$= \frac{2}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad . \quad (6.61c)$$

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

Im Allgemeinen gilt in d Dimensionen ist

$$\boxed{\rho(\omega) \propto |\omega - \omega_0|^{\frac{d}{2}-1}} \quad (6.62)$$

Der Exponent 0 in zwei Dimensionen steht dabei für einen endlichen Sprung $\Delta\rho$ oder eine logarithmische Singularität.

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

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (\vec{k} - \vec{k}_0)_\alpha \gamma_{\alpha\beta} (\vec{k} - \vec{k}_0)_\beta + \mathcal{O}\left((\Delta\vec{k})^3\right), \quad (6.63)$$

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

Nun sind zwei Fälle zu betrachten:

- **Fall 1:** Seien alle $\gamma_i > 0$ oder alle $\gamma_i < 0$ entsprechend einem Minimum oder Maximum. Wir betrachten hier ein Minimum; der Fall des Maximums läuft vollkommen analog mit umgekehrten Vorzeichen für $\Delta\omega = \omega - \omega_0$.

Setze $(\vec{\kappa})_i := \sqrt{|\gamma_i|}(\vec{k} - \vec{k}_0)_i$ für $i \in \{x, y, z\}$. Somit folgt:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \vec{\kappa}^2 \quad . \quad (6.64)$$

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

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\sqrt{|\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3|}} \int \frac{dS_{\kappa}}{|\vec{\nabla}_{\vec{\kappa}} \omega_j(\vec{\kappa})|} , \quad (6.65)$$

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

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{\sqrt{|\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3|}} \kappa = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\sqrt{2|\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3|}} \sqrt{|\omega - \omega_0|} , \quad (6.66)$$

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

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

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{\kappa}} \Delta\omega &= \kappa_{\perp} \vec{e}_{\perp} - \kappa_z \vec{e}_z , \\ |\vec{\nabla}_{\vec{\kappa}} \omega| &= \kappa = \sqrt{\kappa_{\perp}^2 + \kappa_z^2} \quad \text{und} \quad dS = 2\pi \kappa_{\perp} \cdot \sqrt{d\kappa_{\perp}^2 + d\kappa_z^2} , \end{aligned} \quad (6.67)$$

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

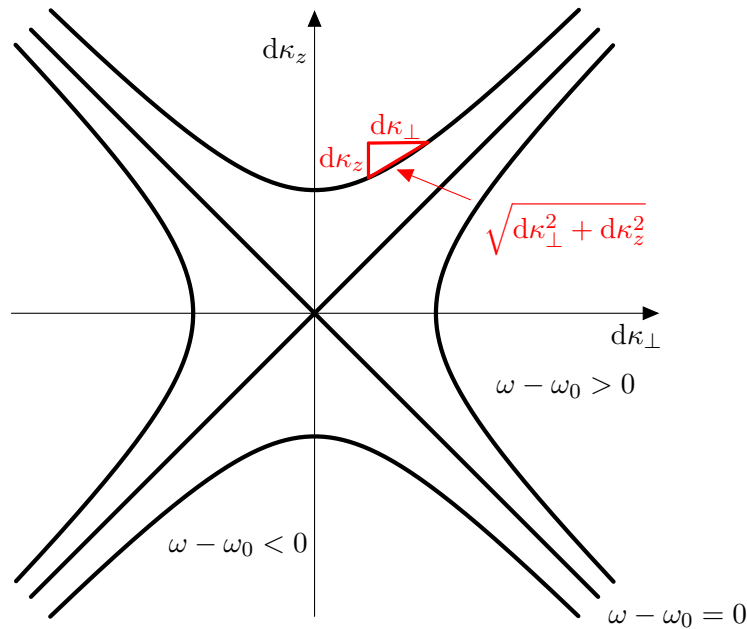


Abbildung 6.6: Skizze zu beiden Fällen bei Sattelpunkten von van Hove Singularitäten. Für $\omega - \omega_0 > 0$ liegt ein einschaliges Hyperboloid vor, für $\omega - \omega_0 < 0$ ein zweischaliges.

- **Fall 2.1:** $\Delta\omega < 0$ bzw. $\omega < \omega_0$: Wir betrachten das zweischalige Hyperboloid aus der Abbildung 6.6. Nach Pythagoras gilt für die Spektraldichte:

$$dS = 2\pi\kappa_{\perp} d\kappa_{\perp} \sqrt{1 + \left(\frac{d\kappa_z}{d\kappa_{\perp}}\right)^2} \quad (6.68)$$

$$\Rightarrow \rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_{\kappa_{\perp}=0}^{\kappa_{\perp}=\kappa_c} \frac{dS}{\sqrt{2}\sqrt{\kappa_{\perp}^2 - \Delta\omega}} \quad , \quad (6.69)$$

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

$$\sqrt{\kappa_{\perp}^2 + \kappa_z^2} = \sqrt{2} \sqrt{\kappa_{\perp}^2 - \Delta\omega} \quad . \quad (6.70)$$

Für den Gradientenbeitrag folgt:

$$\kappa_z^2 = \kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega \quad \Rightarrow \quad \kappa_z = \sqrt{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega} \quad \text{und} \quad \frac{d\kappa_z}{d\kappa_{\perp}} = \frac{\kappa_{\perp}}{\sqrt{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega}} \quad (6.71)$$

$$\Rightarrow \quad 1 + \left(\frac{d\kappa_z}{d\kappa_{\perp}}\right)^2 = 1 + \frac{\kappa_{\perp}^2}{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega} = 2 \frac{\kappa_{\perp}^2 - \Delta\omega}{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega} \quad . \quad (6.72)$$

Also erhalten wir schließlich:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_0^{\kappa_c} \frac{\kappa_{\perp} d\kappa_{\perp}}{\sqrt{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega}} = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \left(\sqrt{\kappa_c^2 - 2\Delta\omega} - \sqrt{-2\Delta\omega} \right) \quad (6.73)$$

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

- **Fall 2.2:** $\Delta\omega > 0$, bzw. $\omega > \omega_0$. Wir betrachten das einschalige Hyperboloid wie in Abbildung 6.6. Hier folgt:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \int_{\sqrt{2\Delta\omega}}^{\kappa_c} \frac{\kappa_{\perp} d\kappa_{\perp}}{\sqrt{\kappa_{\perp}^2 - 2\Delta\omega}} = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{|\gamma_1\gamma_2\gamma_3|}} \left(\sqrt{\kappa_c^2 - 2\Delta\omega} - 0 \right) \quad , \quad (6.74)$$

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

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

$$\omega(\vec{k}) \propto \sum_{i=1}^d \cos(k_i a) \quad (6.75)$$

als besonders einfache Dispersion verwendet. Man erkennt auch deutlich die Dimensionsabhängigkeit der Zustandsdichte. Für die Zustandsdichte (6.75) ergibt sich im formalen Grenzfall $d \rightarrow \infty$ eine Gaußverteilung, die keinerlei van Hove Singularitäten mehr aufweist.

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

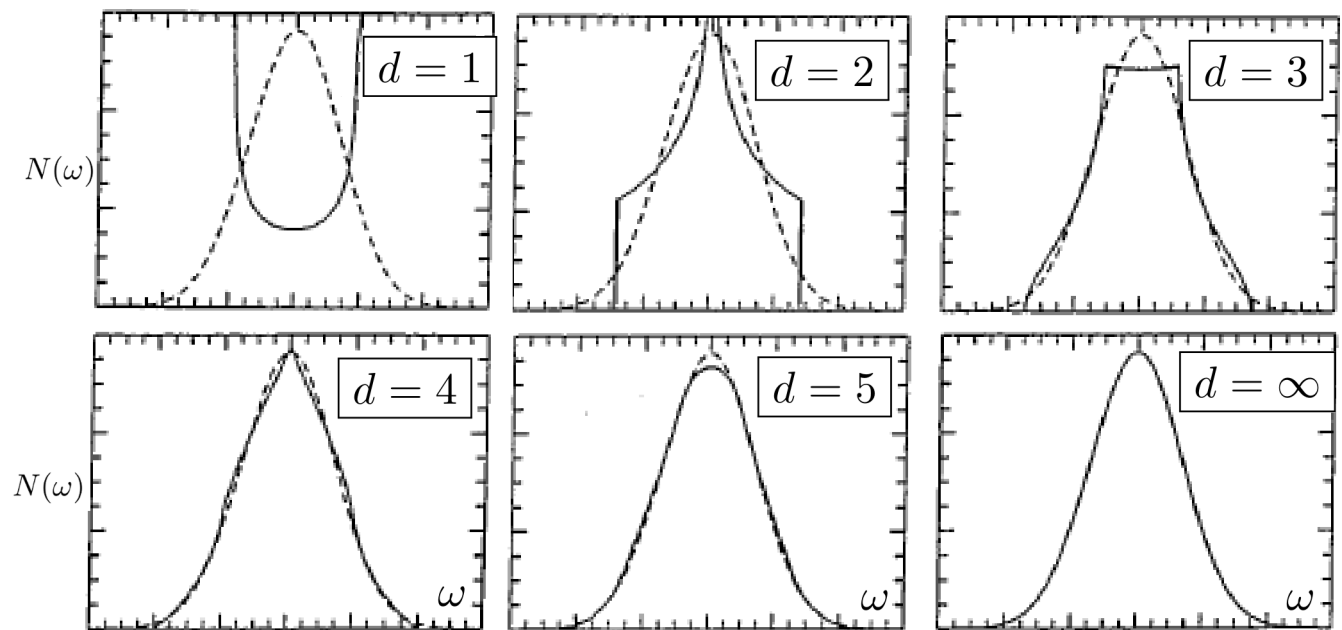


Abbildung 6.7: Dargestellt sind die Zustandsdichten eines tight-binding Elektrons mit Nächst-Nachbar-Hüpfen auf einem hyperkubischen Gitter in verschiedenen Dimensionen.

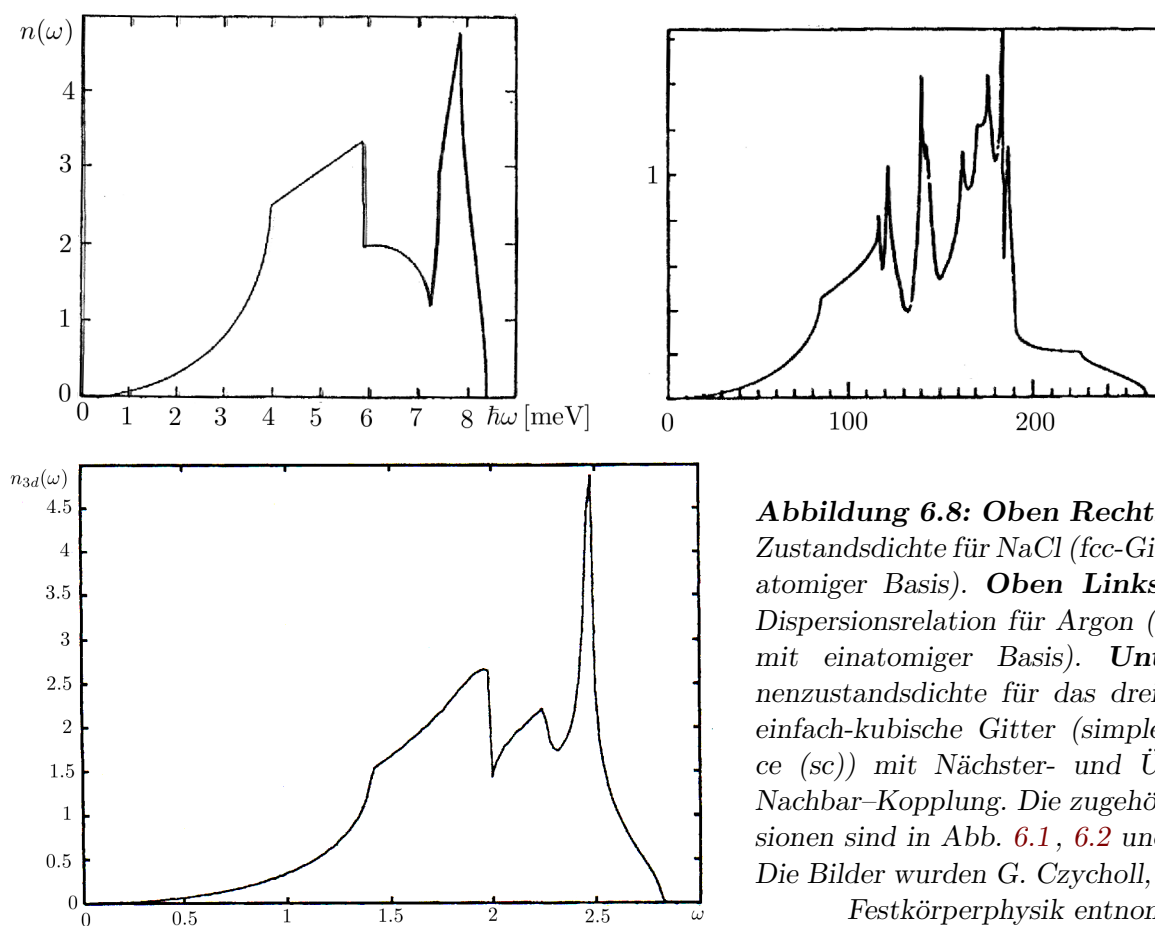


Abbildung 6.8: Oben Rechts: Phononen-Zustandsdichte für NaCl (fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis). Oben Links: Phononen-Dispersionsrelation für Argon (im fcc-Gitter mit einatomiger Basis). Unten: Phononenzustandsdichte für das dreidimensionale einfach-kubische Gitter (simple cubic lattice (sc)) mit Nächster- und Übernächster-Nachbar-Kopplung. Die zugehörigen Dispersionen sind in Abb. 6.1, 6.2 und 6.3 gezeigt. Die Bilder wurden G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik entnommen.

6.4 Phononenspektroskopie und dynamischer Strukturfaktor

Wir wollen in diesem Abschnitt die inelastische Neutronenstreuung an den Kernen eines einfachen Kristallgitters untersuchen. Die relevante Längenskala ist hier 10^{-10} m, was einer Energie von etwa 0,082 eV bzw. einer Temperatur von 950 K entspricht. Wir benötigen also thermische Neutronen. Das Streupotential ist kurzreichweitig, da es auf lokaler Wechselwirkung und nicht auf Coulombwechselwirkung beruht. In Bornscher Näherung können wir das Potential

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}} a_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{r}}) \quad (6.76)$$

verwenden, wobei $a_{\vec{r}}$ das Streupotential der Kerne beschreibt. Wenn die Substanz verschiedene Isotope enthält, lässt sich dies dadurch berücksichtigen. Besteht die Substanz aus nur einem Isotop, ist $a_{\vec{r}}$ konstant.

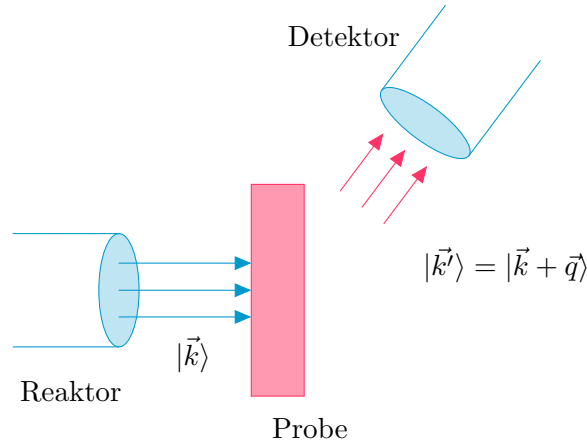


Abbildung 6.9: Neutronen mit Wellenvektor \vec{k} treffen aus der Quelle auf die Probe. Nach einem Impulsübertrag \vec{q} laufen sie mit Wellenvektor \vec{k}' weiter zum Detektor, wo sie nachgewiesen werden.

Um die Zahl derjenigen gestreuten Neutronen zu bestimmen, die mit einer bestimmten Energie $\hbar\omega$ unter einem bestimmten Winkel Ω auf den Detektor auftreffen, führen wir an dieser Stelle den sogenannten **doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt** ein:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \lim_{\Delta\Omega \rightarrow 0} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\# \text{ gestreute Teilchen in } \hbar[\omega, \omega + \Delta\omega], [\Omega, \Omega + \Delta\Omega]}{\Delta\Omega \Delta\omega \cdot \# \text{ einfallende Teilchen pro Zeit und Fläche}} \quad (6.77)$$

Die Zahl der einfallenden Teilchen erhält man aus

$$J = \frac{\# \text{ einfallende Teilchen}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} = \underbrace{\frac{\hbar k}{M}}_{v_N} \cdot n_N \quad , \quad (6.78)$$

mit dem Teilchenstrom J . Die Masse des Neutrons bezeichnen wir hierbei mit M und die Teilchendichte der Neutronen pro Volumen mit n_N . Deshalb muss v_N die Geschwindigkeit der Neutronen sein.

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

$$\hbar\omega = \frac{(\hbar\vec{k}')^2}{2M} - \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2M} \quad . \quad (6.79)$$

Beim Übergang des Neutrons von Zustand $|\vec{k}\rangle$ zum Zustand $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ geht das Gitter, beschrieben durch die initialen Phononenbesetzungszahlen $|\dots n_i \dots\rangle$, die die Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_{\{n_i\}}$ besitzen, in den finalen Zustand $|\dots n_f \dots\rangle$ über,

$$P_{\{n_i\}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad . \quad (6.80)$$

Sei nun $W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f)$ die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang des Neutrons von $|\vec{k}\rangle$ zu $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ unter der Voraussetzung, dass das Gitter gleichzeitig vom Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$ übergeht. Mit dieser Wahrscheinlichkeit konstruieren wir die Zahl der gestreuten Teilchen N_S mit Energie und Winkel im Intervall $\hbar[\omega, \omega + \Delta\omega]$, bzw. $[\Omega, \Omega + \Delta\Omega]$ als:

$$N_S(\Omega, \omega) = \sum_{\{n_i, n_f\}} P_{\{n_i\}} \cdot W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) (V n_N) \frac{V}{(2\pi)^3} dk'^3 \quad . \quad (6.81)$$

Der Faktor $V n_N$ bezeichnet die Anzahl der Neutronen mit Wellenvektor \vec{k} in der Probe, die potentiell gestreut werden können. Das Element $\frac{V}{(2\pi)^3} dk'^3$ gibt hierbei die Anzahl der Neutronenendzustände an. Weiterhin verwenden wir, dass $d^3k' = k'^2 dk' d\Omega$ gilt. Aus Gleichung (6.79) folgern wir dann

$$\hbar k' dk' = M d\omega \quad , \quad (6.82)$$

so dass wir schreiben können:

$$d^3k' = k' d\Omega \cdot k' dk' = k' d\Omega \frac{M}{\hbar} d\omega \quad . \quad (6.83)$$

Setzen wir dies in Gleichung (6.81) ein können wir für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{V^2}{2\pi} \frac{k'}{k} \sum_{\{n_i, n_f\}} P_{\{n_i\}} W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) \quad . \quad (6.84)$$

Zur Berechnung von $W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f)$ verwenden wir Fermis Goldene Regel. Nach ihr hat die Übergangswahrscheinlichkeit die Form

$$W(\vec{k}, i \rightarrow \vec{k}', f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}', f | V | \vec{k}, i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + (E_f - E_i)) \quad . \quad (6.85)$$

Das hier auftretende Matrixelement können wir mit (6.76) vereinfachen:

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} V(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (6.86a)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} e^{-i\vec{q}\vec{R}_{\vec{l}}} \quad (6.86b)$$

wobei $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{l}})$ ausgenutzt wurde. Man beachte, dass der Ausdruck (6.86b) noch ein Operator in den atomaren Auslenkungen ist. Hierüber geht die Phonodynamik in den Wirkungsquerschnitt ein. Das Matrixelement wurde nur bezüglich der Neutronen berechnet.

Eingesetzt in (6.84) ergibt sich der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt also zu:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{h}\right)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\{n_i\}} P_{\{n_i\}} \sum_{\{n_f\}} \left| \langle n_f | \sum_{\vec{l}} a_{\vec{l}} \exp(-i\vec{q} \hat{\vec{R}}_{\vec{l}}) | n_i \rangle \right|^2 \delta\left(\omega + \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)\right). \quad (6.87)$$

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

$$\delta\left(\omega + \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-i\left[\omega + \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)\right]t\right) dt \quad (6.88)$$

Die Ortsabhängigkeit $\hat{\vec{R}}_{\vec{l}}$ können wir zerlegen gemäß $\hat{\vec{R}}_{\vec{l}} = \vec{l} + \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}$. Es sei daran erinnert, dass die Auslenkung aus den statischen Positionen \vec{l} von der Größenordnung $\hat{\vec{\rho}} \propto \kappa = \sqrt[4]{m/M}$ ist. Wir können nun die Zeitabhängigkeit auf den Ortsoperator verlagern,

$$\langle n_i | \exp(iE_i t/\hbar) \exp(i\vec{q} \hat{\vec{R}}_{\vec{l}}) \exp(-iE_f t/\hbar) | n_f \rangle = \langle n_i | \exp(i\vec{q} \hat{\vec{R}}_{\vec{l}}(t)) | n_f \rangle \quad (6.89)$$

$$= \exp(i\vec{q} \vec{l}) \langle n_i | \exp(i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(t)) | n_f \rangle. \quad (6.90)$$

Das Betragsquadrat des Matricelements können wir explizit ausschreiben und die Vollständigkeit verwenden:

$$\sum_{\{n_f\}} \langle n_i | e^{i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(t)} | n_f \rangle \langle n_f | e^{-i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(0)} | n_i \rangle = \langle n_i | e^{i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(t)} e^{-i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(0)} | n_i \rangle \quad (6.91)$$

Da das Matricelement nun nur von den initialen Phononenbesetzungszahlen $\{n_i\}$ abhängt können wir explizit einen Erwartungswert schreiben:

$$\sum_{\{n_i\}} P_{\{n_i\}} \hat{O}_{\{n_i\}} = \frac{\text{Sp}\left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}} \hat{O}\right)}{\text{Sp}\left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}}\right)} = \langle \hat{O} \rangle_{\hat{\mathcal{H}}_{\text{ph}}}. \quad (6.92)$$

Alle diese Relationen eingesetzt, ergibt sich der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt wie folgt, wobei wir noch die Abkürzung $f(\vec{l}, \vec{l}')$ einführen,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{h}\right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \frac{k'}{k} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'} e^{i\vec{q}(\vec{l} - \vec{l}')} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle e^{i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}}(t)} e^{-i\vec{q} \hat{\vec{\rho}}_{\vec{l}'}(0)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt = \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'} f(\vec{l}, \vec{l}'). \quad (6.93)$$

Diese Darstellung enthält bereits den thermischen Erwartungswert bezüglich \hat{H}_{ph} . Um über die Isotope summieren zu können, machen wir zwei Annahmen:

- Die erste ist, dass das Gesamtsystem selbstmittelnd ist. Damit ist gemeint, dass verschiedene Teile des Systems sich wie verschiedene Konfigurationen (Verteilungen) der Isotope verhalten. Dann kann die Streuung am Gesamtsystem durch die Streuung am Konfigurationsmittel beschrieben werden.
- Die zweite vereinfachende Annahme ist die, dass die Isotopverteilung an einem Gitterplatz völlig unabhängig von der auf dem anderen Platz ist.

Dies führt dazu, dass wir den Erwartungswert $\overline{a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'}}$ zerlegen können in:

$$\overline{a_{\vec{l}} a_{\vec{l}'}} = \overline{a_{\vec{l}}} \overline{a_{\vec{l}'}} (1 - \delta_{\vec{l}, \vec{l}'}) + \overline{a_{\vec{l}}^2} \delta_{\vec{l}, \vec{l}'} = \overline{a^2} + \underbrace{(\overline{a^2} - \overline{a}^2)}_{=:\Delta a^2} \delta_{\vec{l}, \vec{l}'} . \quad (6.94)$$

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

$$\frac{d^2 \overline{\sigma}}{d\Omega d\omega} = \overline{a^2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} f(\vec{l}, \vec{l}') + \Delta a^2 \sum_{\vec{l}} f(\vec{l}, \vec{l}) = \frac{d^2 \sigma_{\text{kohärent}}}{d\Omega d\omega} + \frac{d^2 \sigma_{\text{inkohärent}}}{d\Omega d\omega} . \quad (6.95)$$

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

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

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

$$\boxed{e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B}} e^{\frac{1}{2} \hat{C}} = e^{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2} \hat{C}} .} \quad (6.96)$$

Weil in Gleichung (6.93) $\hat{A} = i\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(t)$ und $\hat{B} = -i\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(0)$ gilt, ist der Operator \hat{C} proportional zur Einheitsmatrix. Dies sieht man daraus, dass $\hat{\rho}(t)$ und $\hat{\rho}(0)$ Linearkombinationen bosonischer Erzeuger und Vernichter sind. Somit erhalten wir:

$$S_{\vec{l}, \vec{l}'}(\vec{q}, t) := \left\langle \exp \left[i\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right] \exp \left[-i\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}'}(0) \right] \right\rangle = \left\langle \exp \left[i\vec{q} \left(\hat{\rho}_{\vec{l}}(t) - \hat{\rho}_{\vec{l}'}(0) \right) + \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}]_- \right] \right\rangle . \quad (6.97)$$

In diesem Exponenten kommen die Phononen-Erzeuger und -Vernichter linear vor.

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

$$\boxed{\left\langle e^{\hat{L}} \right\rangle_{\mathcal{H}} = e^{\left\langle \frac{1}{2} \hat{L}^2 \right\rangle_{\mathcal{H}}} .} \quad (6.98)$$

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

$$\hat{L}^2 + \hat{C} = \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} + \hat{B}^2 + [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2 . \quad (6.99)$$

Damit ergibt sich:

$$S_{\vec{l}, \vec{l}'}(\vec{q}, t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left\langle \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right)^2 + \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}'}(0) \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right) \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}'}(0) \right) \right\rangle \right\} . \quad (6.100)$$

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

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

$$2W(\vec{q}) := \left\langle \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}} \right)^2 \right\rangle \quad (6.101)$$

und die **Paar-Korrelationsfunktion** P durch:

$$P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) := \left\langle \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}}(t) \right) \left(\vec{q} \hat{\rho}_{\vec{l}'}(0) \right) \right\rangle, \quad (6.102)$$

so dass wir $S_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t)$ zusammensetzen können als

$$S_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) = \exp(-2W(\vec{q})) \exp\left(P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t)\right) \quad (6.103)$$

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

Die Intensität der Streuung wird durch $W(\vec{q})$ beschrieben. Um zu sehen, dass die Intensität mit zunehmender Temperatur abfällt, berechnen wir $W(\vec{q})$ genauer. Dafür setzen wir Auslenkung gemäß den Formeln aus Abschnitt 6.1 ein:

$$\hat{\rho}_{\vec{l}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M}} \sum_{\vec{k},j} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})}} \left(b_{\vec{k},j} + b_{-\vec{k},j}^\dagger \right) \vec{e}_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{l}}, \quad (6.104)$$

womit sich die Korrelationsfunktion zu

$$P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j;\vec{k}',j'} \frac{1}{\sqrt{\omega_j(\vec{k})\omega_{j'}(\vec{k}')}} \left(\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k}) \right) \left(\vec{q} \cdot \vec{e}_{j'}(\vec{k}') \right) \cdot e^{i\vec{k}\vec{l} + i\vec{k}'\vec{l}'} \left\langle \left(b_{\vec{k},j}(t) + b_{-\vec{k},j}^\dagger(t) \right) \left(b_{\vec{k}',j'} + b_{-\vec{k}',j'}^\dagger \right) \right\rangle \quad (6.105)$$

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

$$\left\langle \left(b_{\vec{k},j}(t) + b_{-\vec{k},j}^\dagger(t) \right) \left(b_{\vec{k},j} + b_{-\vec{k},j}^\dagger \right) \right\rangle = \left\{ e^{-i\omega_j(\vec{k})t} \underbrace{\left[1 + n_B(\omega_j(\vec{k})) \right]}_{\text{aus } \langle b b^\dagger \rangle} + e^{i\omega_j(\vec{k})t} \underbrace{n_B(\omega_j(\vec{k}))}_{\text{aus } \langle b^\dagger b \rangle} \right\} \delta_{\vec{k},-\vec{k}}, \quad (6.106)$$

wobei $n_B(\omega)$ die Bose-Funktion bezeichnet, wie wir sie in Abschnitt 6.2 definiert haben. Daraus erhalten wir unter Beachtung von $\vec{e}_j(\vec{k}) = \vec{e}_j^*(-\vec{k})$:

$$P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k} \in 1.\text{BZ},j} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} \left[\frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left(e^{-i\omega_j(\vec{k})t} \left(1 + n_B(\omega_j(\vec{k})) \right) + e^{i\omega_j(\vec{k})t} n_B(\omega_j(\vec{k})) \right) \right]. \quad (6.107)$$

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

Nun berechnen wir den Exponenten des Debye-Waller Faktors ¹⁴, der sich aus $P_{\vec{l},\vec{l}}(\vec{q}, t=0)$ zu

$$2W(\vec{q}) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left(1 + 2n_B(\omega_j(\vec{k}))\right) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \quad (6.108)$$

ergibt.

Um ein besseres Verständnis für den Debye-Waller Faktors zu entwickeln, wollen wir an dieser Stelle ein einfaches Beispiel betrachten. Dafür eignet sich am besten der einfach kubische Kristall. Wegen der einfachen Kristallstruktur hat $W(\vec{q})$ dieselbe Struktur wie $W(q\vec{e}_x)$, $W(q\vec{e}_y)$ und $W(q\vec{e}_z)$. Dies nutzen wir aus, um den Debye-Waller Faktor folgendermaßen zu zerlegen:

$$2W(\vec{q}) = \frac{2}{3} (W(q\vec{e}_x) + W(q\vec{e}_y) + W(q\vec{e}_z)) \quad (6.109)$$

Man sieht, dass wir in kubischer Symmetrie $(\vec{q} \cdot \vec{e})^2$ durch $q^2/3$ ersetzen können. Daraus folgern wir, dass $W(\vec{q}) \propto q^2$ gilt. Man kann $W(\vec{q})$ also folgendermaßen schreiben:

$$2W(\vec{q}) = \frac{\hbar q^2}{6M} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \quad (6.110)$$

Darin enthält die Zustandsdichte $\rho(\omega)$, nach Formel (6.57), die Summe über die verschiedenen Moden j . Der Faktor 6 im Nenner ist dimensionsabhängig und ergibt sich aus $6 = 2d$, wobei d die Dimension des Systems bezeichnet. Nun können wir Aussagen über den Debye-Waller Faktor für verschiedene Dimensionen d treffen. Dazu benutzen wir den einfach zu zeigenden Zusammenhang $\rho \propto \omega^{d-1}$.

So gilt in einer Dimension $\rho = \rho_0 \propto \omega^0$. Dies führt zu

$$\begin{aligned} \exp(-2W(\vec{q})) &= \lim_{\omega_{\min} \rightarrow 0} \exp\left(-\rho_0 \int_{\omega_{\min}}^{\omega_c} d\omega \frac{1}{\omega}\right) \\ &= \exp\left(-\rho_0 \lim_{\omega_{\min} \rightarrow 0} \log\left[\frac{\omega_c}{\omega_{\min}}\right]\right) \\ &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (6.111)$$

für alle Temperaturen einschließlich $T = 0$.

In zwei Dimensionen können wir eine analoge Rechnung ausführen, wobei wir diesmal zwischen $T = 0$ und endlichen Temperaturen unterscheiden müssen, für kleine x verwenden wir $\coth(x) \propto 1/x$. Das Ergebnis lautet:

$$e^{-2W(\vec{q})} \begin{cases} > 0 & \text{für } T = 0 \\ = 0 & \text{für } T > 0 \end{cases} \quad (6.112)$$

Bei $T = 0$ ist der Cotangens hyperbolicus strikt 1, so dass die Integration (6.110) wegen $\rho(\omega) \propto \omega$ konvergiert. Für $T > 0$ entsteht aber wieder ein $1/\omega$ -Pol, der das Integral divergieren lässt.

¹⁴ Man benötigt folgende Zwischenrechnung: $1 + \frac{2}{e^x - 1} = \frac{e^x - 1 + 2}{e^x - 1} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \coth\left(\frac{x}{2}\right)$

In drei Dimensionen gilt für alle Temperaturen

$$e^{-2W(\vec{q})} > 0 \quad , \quad (6.113)$$

da $\rho(\omega) \propto \omega^2$ die Divergenzen im Integranden kompensiert.

Diese Ergebnisse können wir folgendermaßen interpretieren: Allgemein gibt $e^{-2W(\vec{q})}$ an, wie stark die Fluktuationen die Streuung vermindern. Beachte, dass bei steigenden Temperaturen ebenfalls $W(\vec{q})$ steigt. Plausiblerweise vermindert also ein Anwachsen thermischer Fluktuationen den Debye-Waller Faktor $e^{-2W(\vec{q})}$ und damit die Streuintensität.

In niedrigen Dimensionen verschwindet der Debye-Waller Faktor in einigen Fällen, was einem unendlich großem $W(\vec{q})$ entspricht. Schaut man sich nochmals an, dass $W(\vec{q})$ im wesentlichen die mittlere quadratische Auslenkung misst, so bedeutet $W(q) = \infty$, dass der Kristall instabil ist. Die Auslenkungen sind wesentlich größer als der mittlere Atomabstand. In einer Dimension divergiert $W(\vec{q})$ selbst bei $T = 0$; dies lässt sich so interpretieren, dass Quantenfluktuationen bereits ausreichen, um den Kristall zu zerreißen. Nur in drei Dimensionen können stabile Kristalle bei $T > 0$ trotz thermischer und quantenmechanischer Fluktuationen existieren.

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

$$\exp(P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t)) \approx 1 + P_{\vec{l},\vec{l}'}(\vec{q}, t) + \frac{1}{2}P_{\vec{l},\vec{l}'}^2(\vec{q}, t) + \mathcal{O}(P^3) \quad . \quad (6.114)$$

Speziell für $t \rightarrow \infty$ ist das wohl begründet, da die Korrelation zwischen $\rho(0)$ und $\rho(t)$ zerfällt und somit $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = 0$ gilt. Wir werden uns letztlich für die Fouriertransformierte im Frequenzraum interessieren. Die korrekte Beschreibung des Verhaltens für $t \rightarrow \infty$ bedeutet dann, dass schmale Strukturen gut erfasst werden, da für sie kleine Frequenzen wesentlich sind. Langsam veränderliche Strukturen hingegen werden nicht gut erfasst. Tatsächlich ist man aber gerade an schmalen Strukturen interessiert, zu denen scharfe Peaks gehören.

Wir diskutieren nun die einzelnen Ordnungen:

- **0. Ordnung:** Aus $P_{\vec{l},\vec{l}'}^0(\vec{q}, t) = 1$ folgt mit (6.97) und (6.103) eingesetzt in (6.93):

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\omega d\Omega} \propto \bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{l},\vec{l}'} e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \tilde{f}(\vec{l},\vec{l}') = N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} \tilde{f}(\vec{l}, 0) \propto N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \delta(\omega) \Delta(\vec{q}) \quad , \quad (6.115)$$

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

$$\Delta(\vec{q}) := \sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} = V_e^* \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} \delta(\vec{q} - \vec{g}) \quad . \quad (6.116)$$

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

Wir erinnern uns, dass bei der elastischen Streuung genau die Funktion $\sum_{\vec{l} \in \Gamma} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}}$ auftauchte. Aus ihr folgte die *Braggbedingung* (siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 24). Wir sehen hier, dass in der

ausführlichen Rechnung die Braggbedingung in führender Ordnung wieder erscheint. Allerdings haben wir nun gelernt, dass es eine Reduktion um $e^{-2W(\vec{q})}$ gibt. Die Intensität der Streuung ist auf Grund der Fluktuationen vermindert.

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

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

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\omega d\Omega} \propto N\bar{a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k},j} \Delta(\vec{q}+\vec{k}) \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left\{ \underbrace{n_B(\omega_j)\delta(\omega - \omega_j)}_{\text{Absorption von Phononen}} + \underbrace{(1 + n_B(\omega_j))\delta(\omega + \omega_j)}_{\text{Emission von Phononen}} \right\} \quad (6.117)$$

BEMERKUNGEN:

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

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} \quad \hbar\omega = \frac{(\hbar k')^2}{2m} - \frac{(\hbar k)^2}{2m} \quad . \quad (6.118)$$

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

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

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\omega d\Omega} &\propto N\bar{\Delta a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left\{ n_B(\omega_j(\vec{k}))\delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) + (1 + n_B(\omega_j(\vec{k})))\delta(\omega + \omega_j(\vec{k})) \right\} \\ &= N\bar{\Delta a}^2 e^{-2W(\vec{q})} \sum_{\vec{k},j} \frac{|\vec{q} \cdot \vec{e}_j(\vec{k})|^2}{\omega_j(\vec{k})} \left(\delta(\omega - \omega_j(\vec{k})) + \delta(\omega + \omega_j(\vec{k})) \right), \end{aligned} \quad (6.119)$$

Dabei haben wir die folgenden drei Relationen verwendet:

$$1 + n_B(-\omega) = 1 + \frac{1}{e^{-\beta\omega} - 1} = \frac{e^{-\beta\omega}}{e^{-\beta\omega} - 1} = \frac{1}{1 - e^{\beta\omega}} = -n_B(\omega) \quad , \quad (6.120)$$

eben so wie:

$$\frac{1}{\omega_0} n_B(\omega_0)\delta(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\omega} n_B(\omega)\delta(\omega - \omega_0) \quad , \quad (6.121)$$

und schließlich:

$$\frac{1}{\omega_0}(1 + n_B(\omega_0))\delta(\omega + \omega_0) = -\frac{1}{\omega}(1 + n_B(-\omega))\delta(\omega + \omega_0) = \frac{1}{\omega}n_B(\omega)\delta(\omega + \omega_0) \quad . \quad (6.122)$$

Für kubische Kristalle kann die k -Summe in (6.119) auf die Zustandsdichte zurückgeführt werden, so dass sich

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega} \propto N\overline{\Delta a^2} e^{-2W(\vec{q})} \frac{q^2}{3} \frac{n_B(\omega)}{\omega} (\rho(\omega) + \rho(-\omega)) \quad (6.123)$$

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

Damit schließen wir unsere Überlegungen zu Phononen ab und wenden uns im nächsten Kapitel den Elektronen zu.

7 Elektronen in Festkörpern

7.1 Rekapitulation aus der Thermodynamik und Statistik

Um Elektronen in einem Festkörper zu beschreiben stellt das freie Elektronengas eine brauchbare erste Näherung da. Deshalb stellen wir zu Beginn dieses Kapitels kurz die Ergebnisse für das freie Fermigas zusammen, wie es in der Thermodynamik und Statistik behandelt wird.

Beschrieben wird ein solches System von Elektronen durch einen Hamiltonoperator der Form

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

worin die Spinvariable mit $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ indiziert wird und $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ die kinetische Energie der Elektronen ist. Der Einfachheit halber werden wir im folgenden Verlauf des Kapitels Einheiten verwenden, in denen formal $\hbar = 1$ gilt.

Wie in dem vorherigen Kapitel zu Phononen ist die Zustandsdichte $\rho(\omega)$ von zentraler Bedeutung. Für dieses elektronische System lautet sie:

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

Häufig ist die Zustandsdichte an der Fermikante $\omega = \varepsilon_F$ maßgebend für die Physik. Man beachte die Abhängigkeit $\rho(\varepsilon_F) \propto m^{d/2}$ der Zustandsdichte von der Dimension d ¹⁵.

Die Sommerfeldentwicklung der Fermiverteilungsfunktion lautet:

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

Aus der Teilchendichte, welche gegeben ist durch

$$\frac{N}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) n_F(\omega) d\omega = \text{const} \quad , \quad (7.4)$$

können wir die Tieftemperaturentwicklung für das chemische Potential berechnen. Dafür betrachten wir die Änderung der Teilchenzahlen um $T = 0$, welche verschwinden sollte:

$$0 = \frac{N}{V}(T = 0) - \frac{N}{V}(T > 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) \Theta(\omega - \varepsilon_F) d\omega - \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) n_F(\omega) d\omega \quad . \quad (7.5)$$

¹⁵Man zeigt aus: $\varepsilon \propto k^2/m \Rightarrow k \propto \sqrt{m\varepsilon}$, mit $N \propto k^d \Rightarrow N \propto (m\varepsilon)^{d/2}$, dass $\rho(\varepsilon) \propto \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \propto m^{\frac{d}{2}} \varepsilon^{\frac{d}{2}-1}$.

Für das hintere Integral setzen wir nun (7.3) ein. Wenn wir $\rho(\omega)$ im Integral in der Nähe der Fermikante konstant setzen, da die Korrekturen dazu von Ordnung T^4 sind, erhalten wir:

$$0 = \underbrace{(\mu - \varepsilon_F)}_{\delta\mu} \rho(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} \rho'(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4) \quad . \quad (7.6)$$

Analog berechnen wir die Energieänderung ΔE , wobei im Sinne von (7.6) der Unterschied zwischen μ und ε_F klein, d.h. von Ordnung T^2 , ist:

$$\frac{E}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega \rho(\omega) n_F(\omega) d\omega = \frac{E_0}{V} + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F \rho(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} (\omega \rho(\omega))' \big|_{\omega=\mu} + \mathcal{O}(T^4) \quad . \quad (7.7)$$

Vernachlässigen wir diesen Unterschied, finden wir schließlich in Ordnung T^2 :

$$\boxed{\frac{\Delta E}{V} = (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} \rho(\varepsilon_F)} \quad (7.8)$$

und damit

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \underbrace{k_B^2 \frac{\pi^2}{3} \rho(\varepsilon_F)}_{:=\gamma} T = \gamma T \quad . \quad (7.9)$$

Wichtig ist an dieser Stelle, dass γ *massenabhängig* ist und einen großen Wert für große Massen besitzt. Betrachten wir als erstes die **Pauli-Suszeptibilität**, die wie folgt definiert ist:

$$\chi = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{h=0} \quad , \quad (7.10)$$

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

$$\hat{H}_B = -B\hat{M} = -m_B B \hat{N}_{\uparrow} + m_B B \hat{N}_{\downarrow} \quad (7.11)$$

mit

$$m_B = \frac{g}{2} \mu_B \quad (7.12)$$

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

$$\hat{N}_{\uparrow} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\omega) n_F(\omega - m_B B) d\omega \quad , \quad (7.13)$$

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

$$\Delta \hat{N}_{\uparrow} = \rho(\varepsilon_F) m_B B + \mathcal{O}(T^2, B^2) \quad (7.14)$$

führt. Analog erhalten wir

$$\Delta \hat{N}_{\downarrow} = -\rho(\varepsilon_F) m_B B + \mathcal{O}(T^2, B^2) \quad , \quad (7.15)$$

woraus die mittlere Magnetisierung

$$M = \langle \hat{M} \rangle = 2m_B^2 \rho(\varepsilon_F) B + \mathcal{O}(T^2, B^2) \quad (7.16)$$

und schließlich die Suszeptibilität folgt:

$$\boxed{\chi = 2m_B^2 \rho(\varepsilon_F)} \quad . \quad (7.17)$$

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

7.2 Elektronische Bänder

7.2.1 Einführung

Wir wollen nun die Energiebänder von Elektronen im Festkörper berechnen. Was auf den ersten Blick nach einem unlösbaren Vielteilchenproblem aussieht, vereinfacht sich durch die Gitterperiodizität und dem damit verbundenen Blochtheorem, siehe Abschnitt 4.4. Nach dem Blochtheorem kennen wir den Ansatz für Einteilchenwellenfunktionen in periodischen Potentialen. Diese sind

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad , \quad (7.18)$$

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

7.2.2 Grenzfall fast freier Elektronen

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

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \quad \hat{H}_{\text{pot}} = \int d^3r u(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}(r) \quad (7.19)$$

Wir setzen das gitterperiodische Potential $u(\vec{r}) = \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} \exp(i\vec{g}\vec{r})$ und identifizieren eine Deltafunktion:

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} \int \frac{d^3r}{V} e^{i\vec{g}\vec{r}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} f_{\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{g} \in \Gamma^*} u_{\vec{g}} f_{\vec{k}+\vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}} \quad . \quad (7.20)$$

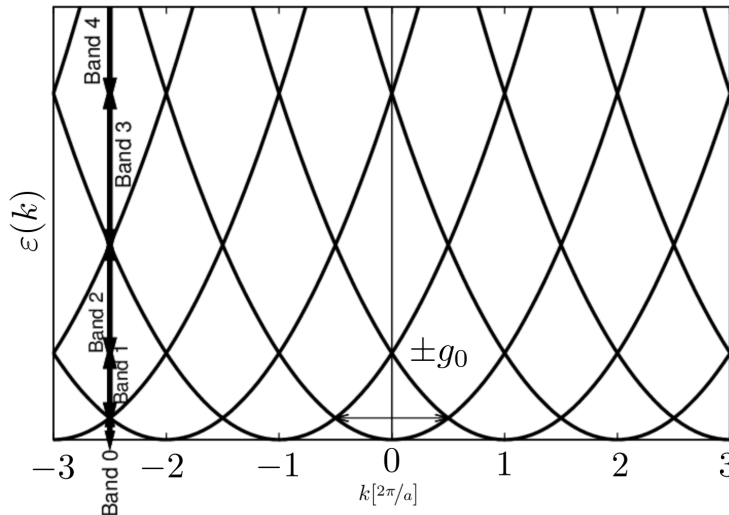


Abbildung 7.1: Darstellung der Elektronenbänder fast freier Elektronen. An den Schnittpunkten liegt Entartung vor, weshalb dort gewöhnliche Störungstheorie versagt. Die senkrechten Pfeile zeigen die jeweilige Größe der Bänder an. Der waagerechte Pfeil gibt die Größe g_0 an und zeigt, welche Moden durch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

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

Nun wollen wir noch etwas quantitativer werden und die führende Ordnung Störungstheorie betrachten. In \vec{k} diagonal ist das Element $u_0 f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}}$. Es beschreibt das mittlere externe Potential und kann bei geeigneter Wahl des Energienullpunktes auf 0 gesetzt werden. Wir können also $u_0 = 0$ erreichen. Dann ist im Allgemeinen die Störungstheorie zweiter Ordnung relevant, welche diese Form hat:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}^{(0)} - \sum_{\vec{g} \in \Gamma^* \setminus \{0\}} \frac{|u_{\vec{g}}|^2}{\underbrace{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}}^{(0)}}_{\Delta\varepsilon_{\vec{k}}}} \quad . \quad (7.21)$$

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

$$\hat{H} \approx \underbrace{\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}}_{\varepsilon_{\vec{k}}^{(0)}} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{g})^2}{2m}}_{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^{(0)}} f_{\vec{k}+\vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{g}} + u_{\vec{g}} f_{\vec{k}+\vec{g}}^\dagger f_{\vec{k}} + u_{-\vec{g}} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}+\vec{g}}. \quad (7.22)$$

Zur Diagonalisierung muss folgende 2×2 Matrix gelöst werden:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\vec{k}}^{(0)} & u_{-\vec{g}} \\ u_{\vec{g}} & \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (7.23)$$

was auf die folgenden Eigenwerte führt:

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{\pm} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{\vec{k}}^{(0)} + \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^{(0)} \right) \pm \sqrt{\frac{\left(\varepsilon_{\vec{k}}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{g}}^{(0)} \right)^2}{4} + |u_{\vec{g}}|^2} \quad . \quad (7.24)$$

Wir finden also eine Niveauabstoßung, auch **Antikreuzung** (anticrossing) genannt, an den Kreuzungspunkten der Bänder so wie es in Abbildung 7.2 gezeichnet ist.

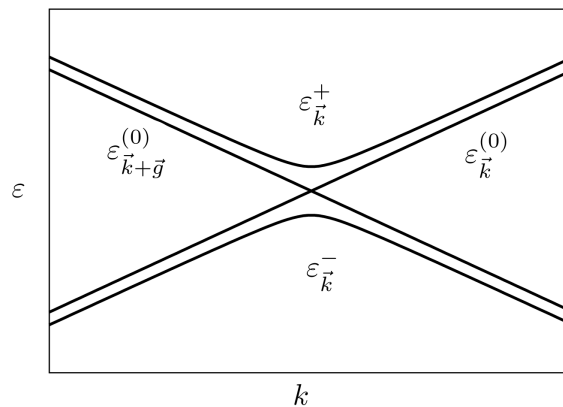


Abbildung 7.2: Darstellung einer Antikreuzung durch Niveauabstoßung.

Damit spalten die Bänder auf und es entstehen Energiebänder, die von so genannten **Bandlücken** getrennt sind, siehe Abbildung 7.3. Man beachte, dass im Vergleich zum freien Fermigas, bei dem die Masse m fest war, die Masse m im Gitter variieren kann. Eine starke Wechselwirkung kann die Masse besonders groß machen.

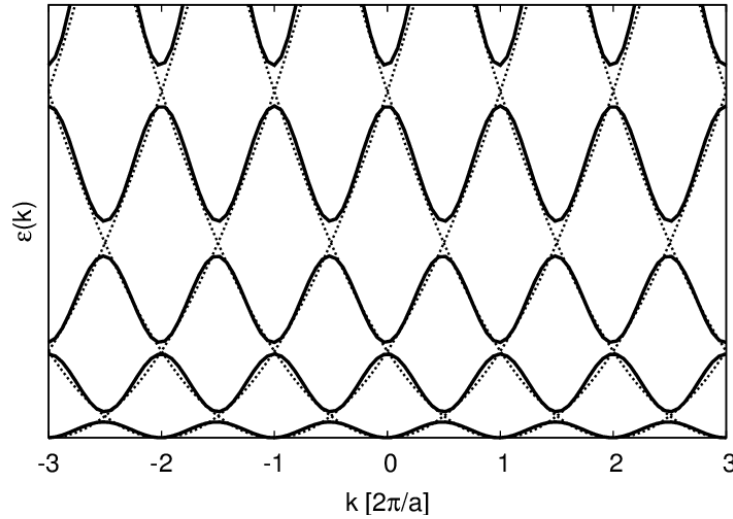


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Entstehung von Bandlücken

7.2.3 Grenzfall stark gebundener Elektronen

Im stark lokalisierten Fall¹⁶, der qualitativ dem fast freien Fall entspricht, geht man von den exakt bekannten Wellenfunktionen am Kernort aus. Mathematisch heißt dies, dass man das atomare Problem

$$[T + V_{\text{at}}(\vec{r})] \varphi_n(\vec{r}) = E_n \varphi_n(\vec{r}) \quad (7.25)$$

bereits gelöst hat. Nun berücksichtigt man die Gitterperiodizität und erhält

$$H = T + V_{\text{period}}(\vec{r}) = T + \sum_{\vec{l} \in \Gamma} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) \quad . \quad (7.26)$$

Wir definieren eine Potentialdifferenz, wie anschaulich in Abb. 7.4 dargestellt.

$$\Delta V_{\vec{l}}(\vec{r}) := \sum_{\vec{l}' \in \Gamma, \vec{l}' \neq \vec{l}} V_{\text{at}, \vec{l}'}(\vec{r} - \vec{l}') \quad . \quad (7.27)$$

Im Grenzfall stark lokalisierter Elektronen kann man annehmen, dass der Faktor

$$\Delta V_{\vec{l}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}) \approx 0 \quad , \quad (7.28)$$

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

¹⁶In der Literatur wird häufig der englische Name „tight binding model“ benutzt.

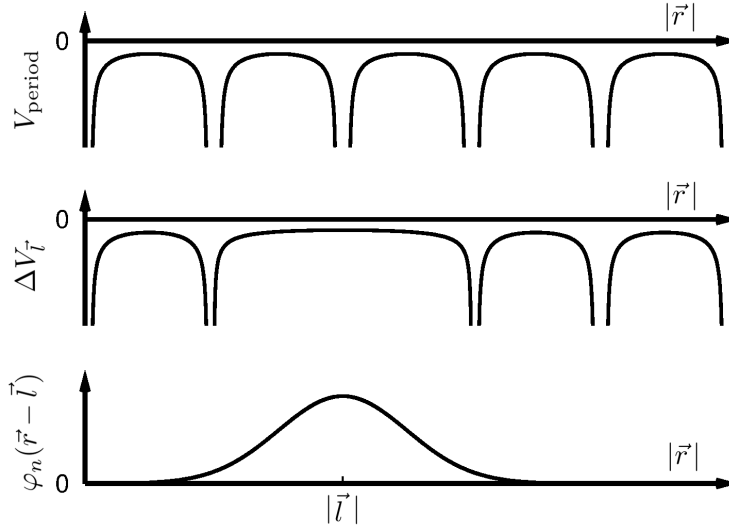


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Potentialdifferenz und eines lokalisierten Potentials.

Allerdings haben wir noch keine Blochzustände vorliegen. Daher betrachten wir die wellenartige Überlagerung der atomaren Orbitale¹⁷

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \sqrt{V_e} \underbrace{\sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{r})} \varphi_n(\vec{r} - \vec{l})}_{:=u_{\vec{k}}(\vec{r})}, \quad (7.29)$$

welche die Blocheigenschaften erfüllt, was man mittels der Substitution $\vec{l} \rightarrow \vec{l} + \vec{l}_0$ sieht:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}_0) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{r}-\vec{l}_0)} \varphi_n(\vec{r} + \vec{l}_0 - \vec{l}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (7.30)$$

Jedoch sind die $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ nicht orthonormiert, denn es ergibt sich:

$$\langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{j,\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} \int_V \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}') \varphi_j(\vec{r} - \vec{l}) d^3r \quad (7.31a)$$

$$= \sum_{\vec{l}'} e^{-i\vec{k}\vec{l}'} \underbrace{\int_V \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}') \varphi_j(\vec{r}) d^3r}_{:=\alpha_{n,j}(\vec{l}')} \quad (7.31b)$$

$$= \delta_{n,j} + \sum_{\vec{l}' \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}'} \alpha_{n,j}(\vec{l}') \quad (7.31c)$$

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

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}, \quad (7.32)$$

¹⁷Dieser Ansatz wird LCAO-Ansatz, engl. „linear combination of atomic orbitals“, genannt.

Um diesen Ausdruck zu berechnen, werten wir noch den Zähler aus:

$$\langle \psi_{n,\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle = E_n \langle \psi_{n,\vec{k}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}_1, \vec{l}_2} e^{i\vec{k}(\vec{l}_1 - \vec{l}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}_2) \sum_{\vec{l}_3 \neq \vec{l}_1} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}_3) \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}_1) \quad . \quad (7.33)$$

Alle drei Funktionen sind um \vec{l}_i lokalisiert. Wir unterscheiden die folgenden drei Fälle, da $\vec{l}_1 \neq \vec{l}_3$ gilt:

- 1) $\vec{l}_1 \neq \vec{l}_2 \neq \vec{l}_3$: In diesen Fall können wir die Summanden vernachlässigen, da sie klein gegenüber den anderen beiden Fällen sind.
- 2) $\vec{l}_1 = \vec{l}_2 \neq \vec{l}_3$: Werten wir (7.33) in diesem Fall aus, können wir gemäß (7.27) definieren:

$$\beta := \int d^3r |\varphi_n(\vec{r})|^2 \Delta V_0(\vec{r}) \quad , \quad (7.34)$$

Dies ist eine Konstante, die N mal in der Summe auftaucht.

- 3) $\vec{l}_2 = \vec{l}_3 \neq \vec{l}_1$: Hier ergibt sich mit $\vec{l} := \vec{l}_2 = \vec{l}_3$ der folgende Ausdruck:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{l}_1 \neq \vec{l}_2} e^{i\vec{k}(\vec{l}_1 - \vec{l}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}_2) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}_2) \varphi_n(\vec{r} - \vec{l}_1) = \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \underbrace{\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{l}) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) \varphi_n(\vec{r})}_{=: \lambda(\vec{l})} \quad , \quad (7.35)$$

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

Damit ergibt sich letztlich:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = E_n + \frac{\beta + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \lambda(\vec{l})}{1 + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \alpha(\vec{l})} \quad , \quad (7.36)$$

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

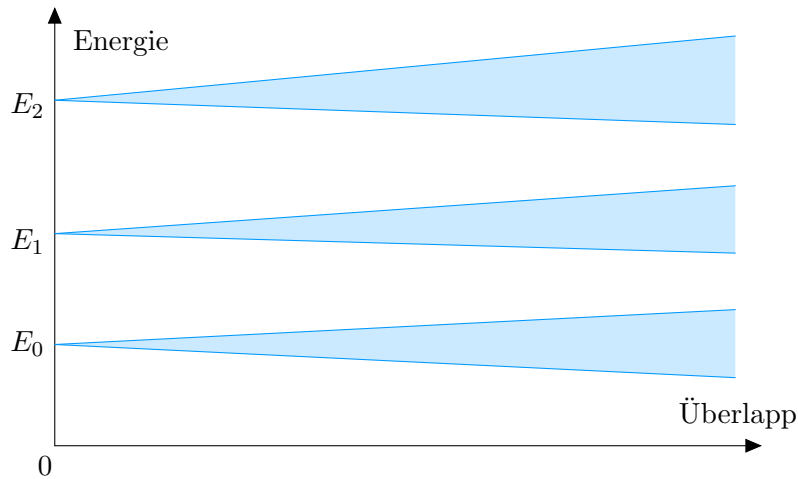


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der Bänder als Funktion des Überlapps.

Systematischer, als von den $\varphi_n(\vec{r})$ zu beginnen, ist es, von den so genannten **Wannier-Funktionen** zu starten. Diese sind nach Konstruktion orthonormiert. Man definiert zuerst im k -Raum:

$$\tilde{\psi}_{n,\vec{k}} := \frac{\psi_{n,\vec{k}}}{\|\psi_{n,\vec{k}}\|} \quad . \quad (7.37)$$

Dann sind die rücktransformierten Funktionen im Ortsraum die gewünschten Wannier-Funktionen

$$w_n(\vec{r} - \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \tilde{\psi}_{n,\vec{k}} \quad . \quad (7.38)$$

Da die Fouriertransformation eine unitäre Transformation ist, gilt:

$$\int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{l}_1) w_n(\vec{r} - \vec{l}_2) = \delta_{\vec{l}_1, \vec{l}_2} \quad , \quad (7.39)$$

was impliziert, dass die zu (7.31b) entsprechenden $\tilde{\alpha}_{nj}$ verschwinden. Mit diesen Funktionen erhält man also in der zur ersten Rechnung analogen Betrachtung die folgenden Ausdrücke:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \widetilde{E}_n + \sum_{\vec{l} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{l}} \tilde{\lambda}(\vec{l}) \quad , \quad (7.40a)$$

$$\widetilde{E}_n = \int d^3r w_n^*(\vec{r}) \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) \right) w_n(\vec{r}) \quad , \quad (7.40b)$$

$$\tilde{\lambda}(\vec{l}) = \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{l}) V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) w_n(\vec{r}) \quad , \quad (7.40c)$$

Beschränkt man sich auf ein so genanntes *NN-Hüpfen* (Nächstnachbar-Hüpfen)

$$t := -\lambda(\vec{l}) \quad \text{mit } \vec{l} \text{ sei NN}, \quad (7.41)$$

so hat man das typische **tight-binding Modell**. Für ein einfach-kubisches Gitter erhalten wir nach einfacher Rechnung als Energiedispersion mit $\widetilde{E}_n = 0$:

$$\varepsilon(\vec{k}) = -2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad , \quad (7.42)$$

was für ein k_i in Abbildung 7.6 dargestellt ist.

In zweiter Quantisierung erhält man solche Dispersionen durch eine räumliche Fouriertransformation eines Hamiltonoperators der nur Nächstnachbar-Hüpfen enthält.

$$H = -t \sum_{\langle i, j \rangle} f_i^\dagger f_j \quad \Longleftrightarrow \quad H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \quad (7.43)$$

Damit erfasst man natürlich nur ein Band. Das reicht aber häufig schon aus, wenn es ein Band ist, das die Fermienergie schneidet und daher die Physik dominiert. Die Erweiterung auf mehrere Bänder und den Spin führt zu:

$$H = \sum_{\vec{k}, n, \sigma} \varepsilon_n(\vec{k}) f_{\vec{k}, n, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, n, \sigma} \quad , \quad (7.44)$$

mit $n \in \mathbb{N}_0$ als Bandindex und $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ als Spinindex. Man beachte, dass in einem System ohne spinspezifische Wechselwirkungen die Dispersion $\varepsilon_n(\vec{k})$ vom Spin unabhängig ist.

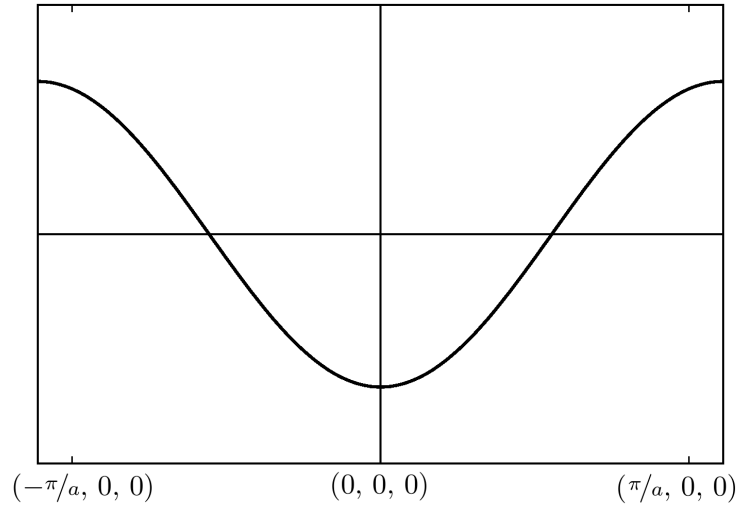


Abbildung 7.6: Tight-binding-Dispersion eines einfach-kubischen Gitters mit NN-Hüpfen.

7.3 Periodische Einteilchenprobleme

In diesem Einschub wollen wir einige Grundideen numerischer Methoden zur Berechnung elektronischer Bandstrukturen kennenlernen. Man beachte, dass im Rahmen dieser Methoden die Elektronen ohne Wechselwirkung behandelt werden, was eigentlich falsch ist. Allerdings werden wir später sehen, dass sich die hier präsentierten Methoden als Teil einer umfassenderen Betrachtung als sehr nützlich erweisen werden.

7.3.1 Wigner-Seitz-Methode

Das Ziel ist es, die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{\text{period}}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (7.45)$$

zu lösen, wobei die Wellenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\vec{l}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ das Blochtheorem erfüllen sollen. Die Idee zur Vereinfachung des Problems kann man mathematisch als

$$V_{\text{period}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{l}) = \underbrace{V_{\text{at}}(\vec{r})}_{=: v(r)} + \sum_{\vec{l} \neq 0} v(|\vec{r} - \vec{l}|) \approx v(r) + V_0 \quad (7.46)$$

aufschreiben, da die Kernpotentiale häufig eine Kugelsymmetrie aufweisen, wie es in [Abbildung 7.7](#) dargestellt ist.

Die Idee ist nun, das Problem erst in einer Wigner-Seitz-Einheitszelle zu lösen, in welcher wir aufgrund der angenommenen Kugelsymmetrie den Winkelanteil durch Kugelflächenfunktionen erfassen können:

$$\psi(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad . \quad (7.47)$$

Die bekannte radiale Differentialgleichung bestimmt den radialen Anteil $\chi_{l,\varepsilon}$ aus (7.47) zur Energie ε

$$\chi_{l,\varepsilon}'' + \frac{2}{l}\chi_{l,\varepsilon}' - \left(\frac{l(l+1)}{r} + \frac{2m}{\hbar^2}v(r) \right) \chi_{l,\varepsilon} = -\frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon\chi_{l,\varepsilon} \quad (7.48)$$

Mit diesen Informationen setzt man die Blochwellenfunktion als

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_{l,\varepsilon}(r) \quad (7.49)$$

an und fordert die Erfüllung der Anschlussbedingungen

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{l}} \psi_\varepsilon(\vec{r} + \vec{l}) \quad (7.50a)$$

$$\vec{\nabla} \psi_\varepsilon(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{l}} \vec{\nabla} \psi_\varepsilon(\vec{r} + \vec{l}) , \quad (7.50b)$$

für gewisse Punkte $\vec{r} = \vec{r}_j$, die an der Oberfläche der Wigner-Seitz Zelle liegen. Aus den Anschlussbedingungen (7.50) ergibt sich ein homogenes lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $A_{l,m}$. Nur wenn dieses singular wird, gibt es eine nicht verschwindende Lösung für die $A_{l,m}$ und man hat ein $\varepsilon(\vec{k})$ gefunden. Für gegebenes \vec{k} fährt man also ε von $-\infty$ bis V_0 durch und merkt sich diejenigen ε , die eine nicht triviale Lösung zulassen.

BEMERKUNGEN:

- Überprüft man die Anschlussbedingungen (7.50) an ν Oberflächenpunkten, ergeben sich 4ν Bedingungen und man kann 4ν Koeffizienten $A_{l,m}$ berücksichtigen.
- Man erhält mit der Wigner-Seitz Methode niemals einen Ansatz für eine Wellenfunktion, die wirklich das Blochtheorem erfüllt, da immer nur endlich viele Oberflächenpunkte und Koeffizienten betrachtet werden. Allerdings erhält man eine gute Näherung für die Dispersionen $\varepsilon_n(\vec{k})$.
- Der Unterschied zur linear combination of atomic orbitals besteht darin, dass nicht atomare Zustände mit $\psi(\infty) = 0$ als Basis der Variation herangezogen werden, sondern „realistischere“ Wellenfunktionen in den Wigner-Seitz Zellen, deren Asymptotik für $r \rightarrow \infty$ irrelevant ist.

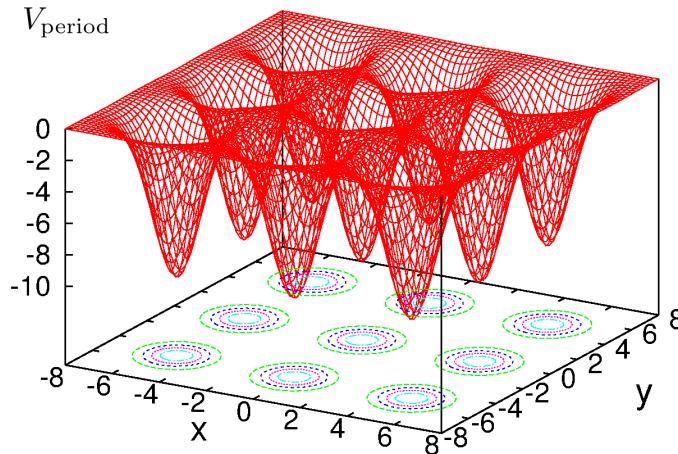


Abbildung 7.7: Darstellung eines periodischen Potentials, welches in der Nähe des jeweiligen Atomkerns in guter Näherung kugelsymmetrisch ist.

7.3.2 Entwicklung nach ebenen Wellen

Man könnte vom Limes freier Elektronen starten und die Wellenfunktion im reziproken Raum $\vec{k} + \Gamma^*$ bzw. mit einer endlichen Auswahl von $\vec{g} \in \Gamma^*$ bestimmen. Es zeigt sich jedoch, dass man *sehr viele* Vektoren \vec{g} mitnehmen muss, um eine gute Beschreibung zu erhalten. Das rührt daher, dass die Wellenfunktionen in der Nähe der Atome sehr den atomaren Wellenfunktionen ähneln und sehr kurzwellige Oszillationen aufweisen. Diese können nur durch Wellen mit hohen Wellenvektoren dargestellt werden. Diese Methode ist also nicht effizient, aber konzeptionell ein guter Ausgangspunkt für die nächste Methode.

7.3.3 APW (augmented plane wave) Methode

Wir kombinieren nun die beiden vorherigen Ansätze zu einem erweiterten (engl. augmented) Ansatz mit ebenen Wellen. Wir nehmen dazu an, dass das Potential in der Zelle einem Muffin-Backblech gleicht. Dieser Ansatz heißt in der Literatur entsprechend “muffin-tin”-Ansatz. Konkret heißt dies für das Potential:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} v(|\vec{r} - \vec{l}|) & \text{für } |\vec{r} - \vec{l}| < r_0 \\ v_0 & \text{falls } |\vec{r} - \vec{l}| > r_0 \end{cases} \quad \forall \vec{l} \in \Gamma, \quad (7.51)$$

mit einem geeignet gewähltem r_0 . Die in Abbildung 7.8 illustriert das Potential und die Namensgebung.

Für die Wellenfunktionen innerhalb der Muffinkugeln verwendet man den folgenden Ansatz:

$$\psi_\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \chi_{l,\varepsilon}(r) \quad (7.52)$$

und passt am Rand einer Muffinmulde stetig differenzierbar ebene Wellen, die formal die richtigen Lösungen im konstanten Bereich sind, der Form

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (7.53)$$

mit $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ an. Aus den Anschlussbedingungen resultiert ein homogenes lineares Gleichungssystem, das bei gewissen $\varepsilon(\vec{k})$ singular wird. Empirisch findet man, dass die willkürliche Wahl von r_0 nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis hat, solange r_0 physikalisch sinnvoll gewählt wird.



Abbildung 7.8: Bild eines Muffinblechs zur Illustration des APW-Ansatzes. Die Mulden im Blech entsprechen den Atomen. Das Bild ist gemeinfrei lizenziert (creative-commons-license) und ist unter <http://www.flickr.com/photos> (zusammen mit einem Muffin-Rezept) zu finden.

7.3.4 OPW (orthogonalized plane wave) Methode

Die Idee dieser Methode basiert auf der Einsicht, dass die energetisch tiefliegenden, also nahe am Kern liegenden, Zustände gut durch die atomaren Zustände

$$\psi_{l,\vec{k}}^c(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \varphi_l(\vec{r} - \vec{l}) \quad (7.54)$$

erfasst werden, wobei das hochgestellte c für „core“, also Kern, steht. Die wichtigen Blochzustände $\psi_{\vec{k}}^b$ in der Nähe der Fermienergie müssen senkrecht auf den Kernzuständen liegen. Also projiziert man die Kernzustände aus den ebenen Wellen heraus gemäß

$$|\psi_{n,\vec{k}}^b\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{l < n} |\psi_{l,\vec{k}}^c\rangle \langle \psi_{l,\vec{k}}^c | \vec{k} \rangle, \quad (7.55)$$

wie der Name der Methode schon suggeriert. Durch die Rausprojektion der Kern-Zustände erhält man einen Blochzustand, der kurzwellige Oszillationen in Atomnähe aufweist. Dies ist in Abbildung 7.9 illustriert. Daher kann man mit

$$\psi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{k},\vec{g}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{g}}^b \quad (7.56)$$

und relativ wenigen \vec{g} eine gute Beschreibung erzielen.

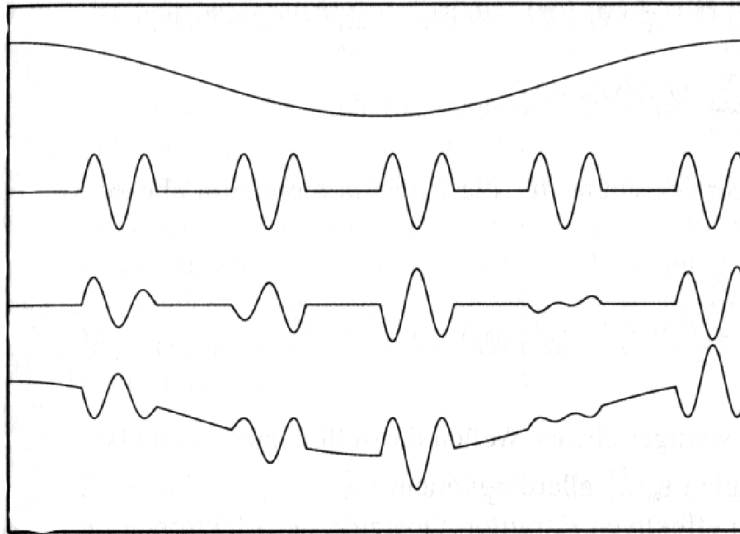


Abbildung 7.9: Illustration zur OPW-Methode. Oberste Kurve: ebene Welle; zweite Kurve: periodisch wiederholte Kernwellenfunktion; dritte Kurve: orthogonale Korrektur zur ebenen Welle (zweiter Term auf der rechten Seite von Gleichung (7.55)); unterste Kurve: orthogonalierte ebene Welle (linke Seite von (7.55)). Entnommen aus G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, S. 97.

7.4 Klassifikation von Festkörpern

In diesem Abschnitt wollen wir die Bandstrukturen verschiedener Festkörper klassifizieren. Dafür nehmen wir die Bandstruktur von Band l mit $\varepsilon_l(\vec{k})$ als bekannt an. Der Grundzustand wird durch Auffüllen der tiefstgelegenen Zustände in der Form

$$N_l = \sum_{\substack{l, \vec{k}, \sigma \in \{\pm 1/2\} \\ \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F}} 1 = 2 \cdot \sum_{\substack{l, \vec{k} \\ \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F}} 1 \quad (7.57)$$

beschrieben, wobei bis zur Fermienergie ε_F aufgefüllt wird. Bei Spinentartung, die sich darin äußert, dass die Dispersion $\varepsilon_l(\vec{k})$ nicht vom Spin abhängt, führt die Spinsumme zu einem pauschalen Faktor 2. Die Grundzustandsenergie beträgt:

$$E_0 = 2 \sum_{l, \vec{k}, \varepsilon_l(\vec{k}) < \varepsilon_F} \varepsilon_l(\vec{k}) \quad (7.58)$$

Auf Grund der Stöchiometrie der chemischen Verbindungen ergibt es sich, dass die Anzahl Elektronen pro Elementarzelle $n_e = N_e/N$ typischerweise eine ganze Zahl ist: $n_e \in \mathbb{N}$. Bei einatomiger Basis gilt offensichtlich $n_e = Z$ mit der Kernladungszahl Z . Es gibt nun zwei Möglichkeiten:

- 1) Es gibt nur vollständig gefüllte Bänder (Valenzbänder) und darüber vollständig leere Bänder (Leitungsbänder). Die Energie zwischen der Oberkante der gefüllten Bänder und der Unterkante der leeren Bänder heißt **Bandlücke**. Die Fermienergie liegt in der Bandlücke. Diese Substanzen heißen *Halbleiter* oder *Bandisolatoren*, was synonym ist. Die Bandlücken liegen typischerweise zwischen 1 eV und 7 eV.
- 2) Die Fermienergie liegt in einem Band, das teilgefüllt ist. Damit gibt es keinerlei Mindestenergie, die aufgebracht werden muss, um Elektronen umzusetzen. Selbst kleinste elektrische Felder verschieben Elektronen und führen so zu Strömen: Es liegen *Metalle* vor. Die teilgefüllten Bänder sind *Leitungsbänder*.

Unter welchen Bedingungen liegt welcher Fall vor? Das ist eine wichtige Fragen der Festkörperphysik. Einen einfachen Anhaltspunkt erhält man aus der Annahme energetisch nicht überlappender Bänder und $n_e \in \mathbb{N}$, siehe auch Abbildung 7.10.

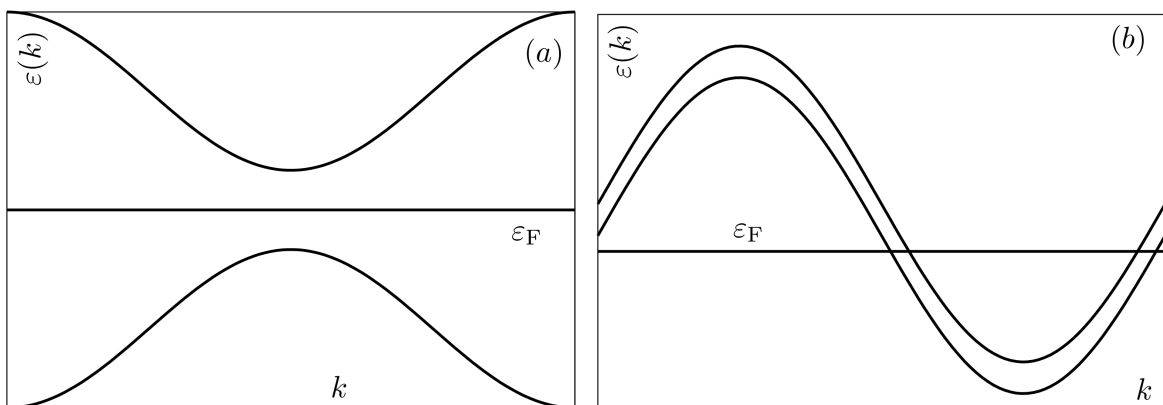


Abbildung 7.10: Illustration nicht überlappender Bänder (a) und überlappender Bänder (b).

Wir überlegen:

- Ist n_e gerade, so werden $n_e/2$ Bänder vollständig gefüllt sein. Wir erwarten einen Isolator.
- Ist n_e ungerade, so sind nur $(n_e - 1)/2$ Bänder vollgefüllt. Das $(n_e + 1)/2$ te Band ist halbgefüllt und wir erwarten ein Metall.

Dieses Schema stimmt ungefähr. Konkret kann man sich auf n'_e , die Anzahl der Elektronen in den äußeren Schalen beschränken, da die inneren Schalen auf jeden Fall vollständig besetzt sind.

- $n'_e = 1$: **Alkalimetalle**: Li, K, Na, Rb, Cs und **Edelmetalle**: Cu, Ag, Au halbgefüllte s -Bänder \Rightarrow gute Metalle. In Abbildung 7.11 ist die Bandstruktur von Kupfer dargestellt.
- $n'_e = 3$: Al, Ga, In, Tl: Wir erwarten hier Metalle in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.
- $n'_e = 2$: **Erdalkalimetalle**: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Trotz gerader Anzahl liegen Metalle vor, da die s - und p -Bänder überlappen. Das ist nicht überraschend, da sie atomar entartet ist, siehe Wasserstoffatom.
- **Übergangsmetalle**: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, haben alle die Elektronenkonfiguration $3d^{n[n+1]}4s^{2[1]}$. $3d$ - und $4s$ -Niveaus sind energetisch benachbart; ihre Bänder überlappen. Daher liegen Metalle vor. Die $4s$ -Zustände sind dabei weniger lokalisiert als die $3d$ -Zustände.
- **Elemente der 4. Hauptgruppe**: Sie kristallisieren häufig in Diamantstruktur, also mit zwei Atomen pro Elementarzelle. Dies führt zu $n'_e = 8$ und es gibt 4 sp^3 -Orbitale pro Atom, also 8 insgesamt. Dies führt zu 4 Valenz- und 4 Leitungsbänder, also zu Isolatoren. So ist der Kohlenstoff (Diamant) ein Isolator mit einer sehr großen Bandlücke und Silizium hat eine *indirekte Lücke*. Man spricht von einer *direkten Lücke*, wenn das Minimum des Leitungsbandes beim selben Wellenvektor liegt wie das Maximum des Valenzbandes. Ist das nicht gegeben, spricht man von einer indirekten Lücke. In Abbildung 7.12 ist die Bandstruktur von Silizium dargestellt. Der Unterschied zwischen direkter und indirekter Lücke ist für optische Anregungen relevant. Licht hat wegen der sehr großen Lichtgeschwindigkeit bei $\hbar\omega \approx 2\text{ eV} = \hbar ck$ (fast) keinen Impuls. Es induziert also direkte, nämlich impulserhaltende Übergänge.
- **Verbindungen**: Konfigurationen der Hauptgruppen III-V oder II-IV sind Halbleiter wie GaAs, InSb, ZnSe oder ZnS. Sie sind vergleichbar mit Silizium, haben aber meist eine direkte Energielücke. Als Beispiel sind die Bandstrukturen von GaAs und ZnSe in Abbildung 7.13 dargestellt.
- **Elemente der 5. Hauptgruppe**: Sb, As, Bi haben zwei Atome pro Elementarzelle, was auf $n'_e = 10$ führt. Allerdings findet man wegen des Bandüberlapps eher metallisches als halbleitendes Verhalten.
- **Ionenkristalle**: I-VII, z.B. NaCl, KBr, NaJ usw. Die NaCl-Struktur (zweiatomige Basis) führt auf $n'_e = 8$ und damit auf einen Isolator. Da hier eine sehr gute Lokalisierung vorliegt, kann man das isolierende/halbleitende Verhalten schon im Ortsraum verstehen. Na^+ und Cl^- haben jeweils vollständig gefüllte Schalen, die so genannte Edelgaskonfiguration.
- Es gibt noch **Übergangsmetallverbindungen** wie z.B. La_2CuO_4 , das ein Isolator ist, *obwohl* ein Band halbgefüllt ist. Hier werden lokale Wechselwirkungseffekte wichtig, die verhindern, dass zwei Elektronen auf einem Gitterplatz zu finden sind, auch wenn sie antiparallelen Spin aufweisen. Dadurch wird bei halber Füllung, d.h. einem Elektron pro Platz, jeder elektronische Transport blockiert. Man nennt wechselwirkungsgetriebene Isolatoren Mott-Isolatoren¹⁸. Für ihre Beschreibung dienen Modelle, die wir nun besprechen wollen.

¹⁸Neben Band- und Mott-Isolatoren gibt es noch Anderson-Isolatoren, die durch starke Unordnung verursacht werden.

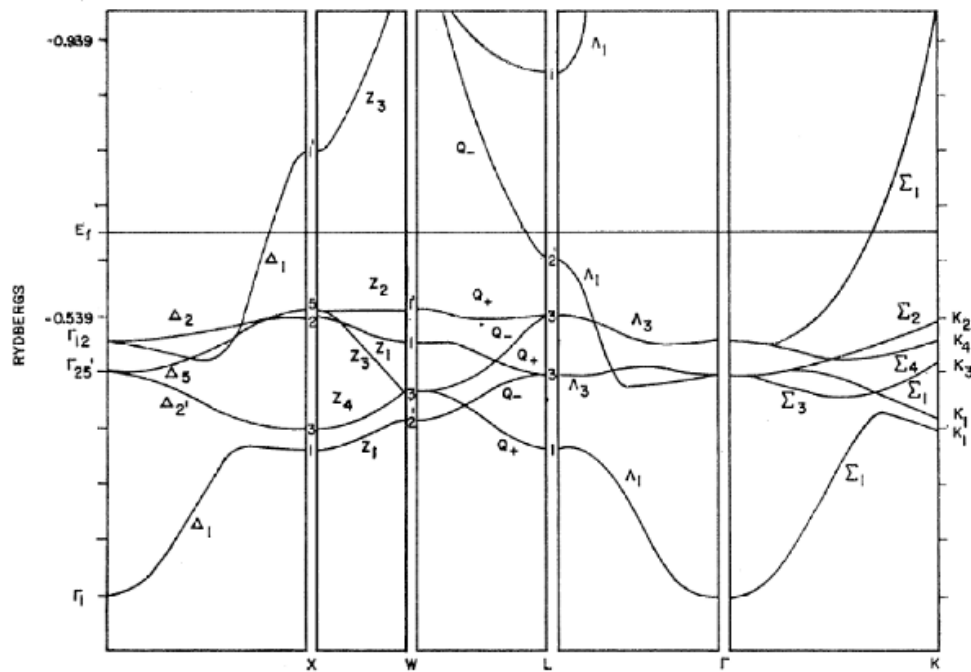


Abbildung 7.11: Bandstruktur von Kupfer längs der Hauptsymmetrierichtungen der fcc-Brillouin-Zone. Man erkennt ein Band, dass die Fermienergie (waagerechter Strich) kreuzt. (Quelle: G. A. Burdick: Phys. Rev. 129 (1963) 138)

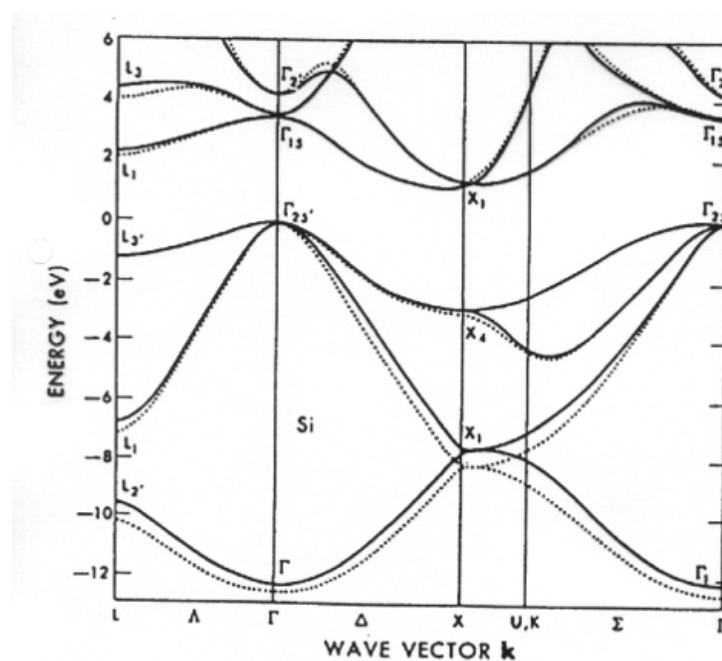


Abbildung 7.12: Bandstruktur von Silizium. Die Fermienergie liegt bei 0. Man erkennt die indirekte Lücke. (Quelle: G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik)

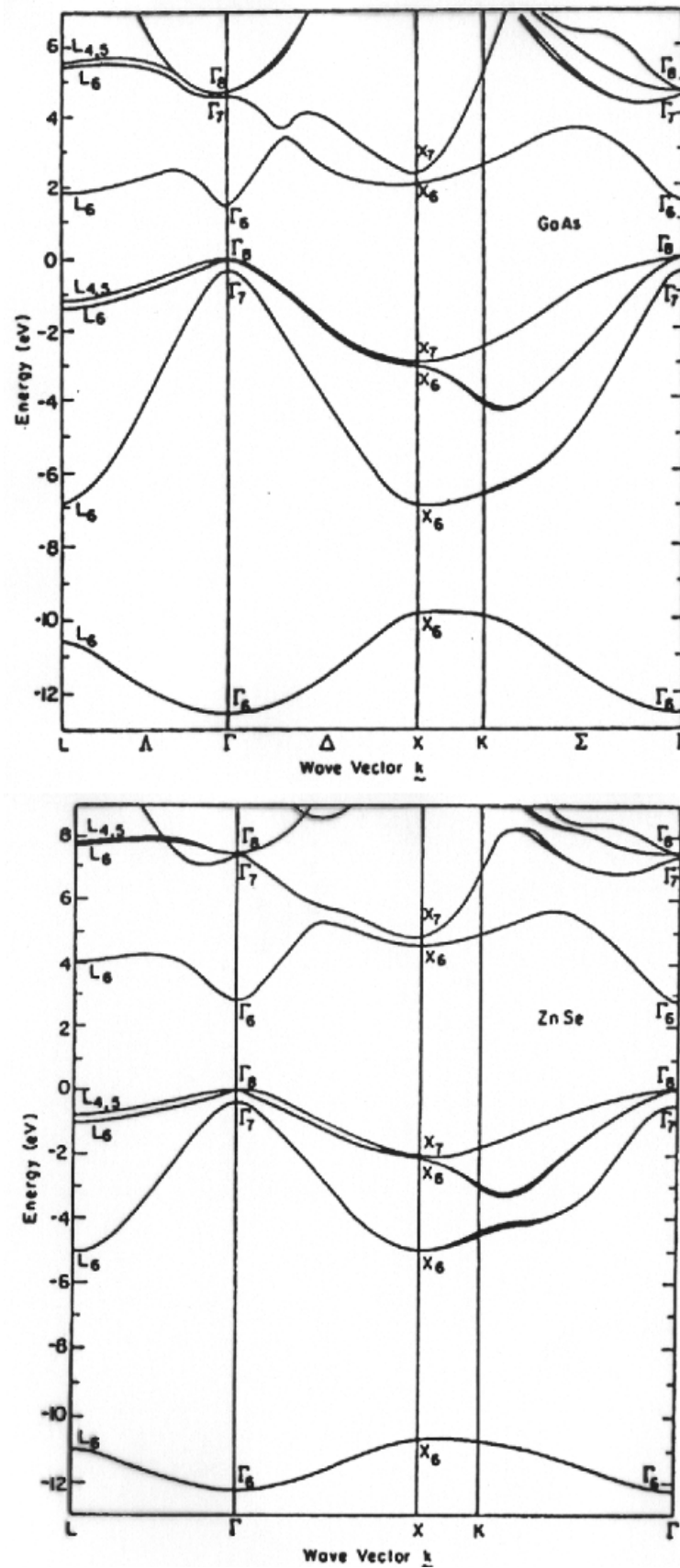


Abbildung 7.13: Bandstruktur von GaAs (oben) und ZnSe (unten). Beide Bandstrukturen weisen direkte Lücken auf.

7.5 Hubbardmodelle

7.5.1 Grundlagen des Hubbardmodells

Das tight-binding-Modell ist die einfachste Form, wechselwirkungsfreie Elektronen im Festkörper zu beschreiben. Eine Forschungsrichtung besteht nun darin, die Wechselwirkungsfreiheit der Anregung beizubehalten, jedoch die Berechnung der Bänder immer ausgefeilter und realistischer zu machen. Dies sind *Bandstrukturrechnungen*, die heutzutage mittels verschiedener *Dichtefunktionale* durchgeführt werden. Ziel ist es dabei, einen möglichst großen Teil der statischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Den Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie wenden wir uns erst später zu.

Wir wollen hier erst eine andere Richtung einschlagen und ein möglichst einfaches Modell hinschreiben, das den wesentlichen Teil der Elektronenbewegung und der Elektronenwechselwirkung beinhaltet. Speziell die Wechselwirkung der Anregungen untereinander wollen wir berücksichtigen. Dies liefert das so genannte **Hubbardmodell**:¹⁹

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \underbrace{\left(f_{i,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + \text{h.c.} \right)}_{\text{Hüpfterm: kin. Energie}} + U \underbrace{\sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow}}_{\text{lokale Wewi}} - \mu \underbrace{\sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma}}_{\text{chem. Pot.}}, \quad (7.59)$$

worin $\langle i, j \rangle$ die Summe über nächste Nachbarn in einem beliebigen Gitter mit beliebiger Dimension bezeichnet und ferner $U > 0$ vorausgesetzt wird. Die Abkürzung „h.c.“ steht für hermitesch konjugiert. Die Schreibweise tritt in diesem Zusammenhang häufiger auf. Explizit muss in diesem Fall der Term $f_{j,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma}$ ergänzt werden.

Man beachte, dass folgendes gilt

$$(\hat{n}_{i,\uparrow} + \hat{n}_{i,\downarrow})^2 = 2\hat{n}_{i,\downarrow}\hat{n}_{i,\uparrow} + \underbrace{\hat{n}_{i,\downarrow}^2 + \hat{n}_{i,\uparrow}^2}_{\hat{n}_{i,\downarrow} + \hat{n}_{i,\uparrow}}, \quad (7.60)$$

weil \hat{n} die Eigenwerte 0 und 1 hat und somit $\hat{n}^2 = \hat{n}$ gilt. Daher stellt nur die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Spinspezies eine echte Zweiteilchenwechselwirkung dar.

BEMERKUNGEN:

- 1) Die Dominanz des Nächstnachbar-Hüpfens hatten wir beim tight-binding-Modell schon erklärt. Sie gilt vor allem für *d*-Orbitale. Die *f*-Orbitale sind häufig schon so stark lokalisiert, dass nur ein minimales Hüpfen im Leitungsband auftritt.
- 2) Die Reduktion der Wechselwirkung auf den lokalen Term ist durch eine Reihe von Argumenten zu begründen:
 - a) $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potential. Dieses ist offensichtlich maximal bei minimalem Abstand. Allerdings ist der Abfall relativ langsam.
 - b) Abschirmung:
Wird ein Elektron in den Festkörper gebracht, so polarisiert es die Umgebung. Dadurch wird seine zusätzliche Ladung mit zunehmendem Abstand immer besser abgeschirmt. Ein weiteres Elektron spürt nur noch dieses abgeschirmte Potential und nicht mehr das nackte Elektron. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 7.14 illustriert und im Anschluss quantitativ abgeleitet.

¹⁹Vgl. John Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276** 238 (1963) DOI: [10.1098/rspa.1963.0204](https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204)

- c) Eine Wechselwirkung über eine endliche Distanz d mittelt sich eher heraus, d.h. das einzelne Elektron sieht dominant nur den statischen, mittleren Anteil. Grund ist die mit d wie d^2 ansteigende Anzahl von Wechselwirkungspartnern. Eine große Anzahl von Wechselwirkungspartnern bedingt, dass die *relativen* Fluktuationen klein sind und somit die Wechselwirkung gut als statisch aufgefasst werden kann.
- 3) Als grobe Richtwerte für die Parameter des Hubbardmodells kann man $t = 0,1 - 0,5 \text{ eV}$ und $U = 1 - 6 \text{ eV}$ annehmen.

7.5.2 Abschirmung von Ladungen

Betrachten wir eine von außen (extern) eingebrachte Ladung

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = 4\pi \varrho^{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (7.61a)$$

$$\Leftrightarrow q^2 \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = 4\pi \varrho^{\text{ext}}(\vec{q}) . \quad (7.61b)$$

Dabei bezeichnet $\phi^{\text{ext}}(\vec{r})$ das externe Potential und $\varrho^{\text{ext}}(\vec{r})$ die externe Ladungsdichte. Die zweite Zeile der obigen Gleichung folgt aus der oberen durch räumliche Fouriertransformation. Die gesamte Ladungsdichte ergibt sich als Summe der externen und induzierten Ladungsträgerdichten

$$\varrho(\vec{r}) = \varrho^{\text{ext}}(\vec{r}) + \varrho^{\text{ind}}(\vec{r}) . \quad (7.62)$$

Mit dem *tatsächlichen* Potential $\phi(\vec{r})$ und der dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{r})$ ergibt sich:

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') \quad (7.63a)$$

$$\Leftrightarrow \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \phi(\vec{q}) . \quad (7.63b)$$

Für das Gesamtpotential und die Gesamtladung gilt natürlich analog zu: (7.61)

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \varrho(\vec{r}) \quad (7.64a)$$

$$\Leftrightarrow q^2 \phi(\vec{q}) = 4\pi \varrho(\vec{q}) . \quad (7.64b)$$

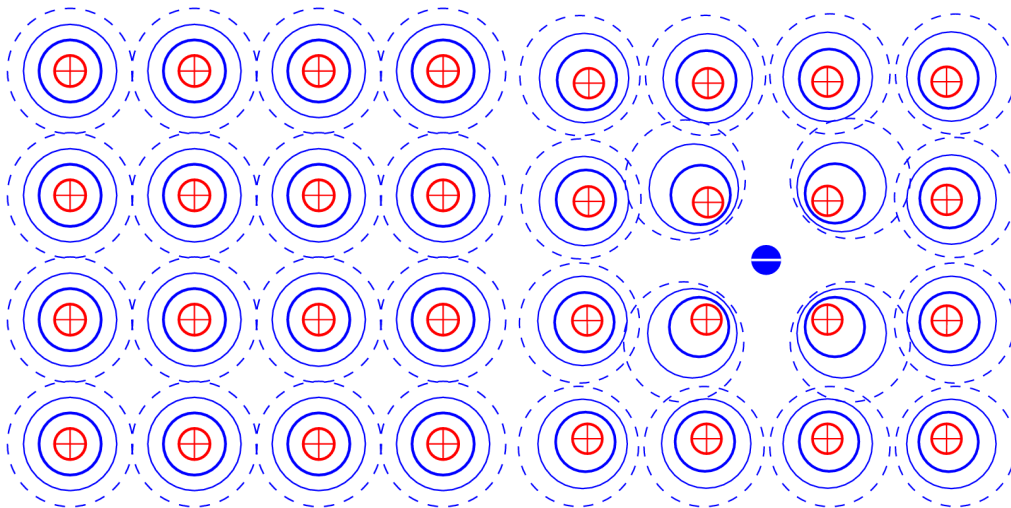


Abbildung 7.14: Abschirmung des Coulombfeldes eines zusätzlichen Elektrons in einem Festkörper.

Schließlich können wir die induzierte Ladungsträgerdichte mithilfe der Suszeptibilität χ ausdrücken

$$\varrho^{\text{ind}}(\vec{q}) = \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) \quad . \quad (7.65)$$

Nun existieren zwei Arten, das tatsächliche Potential $\phi(\vec{q})$ zu bestimmen.

1) Über Gleichung (7.63b) kommt man zu

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) \quad . \quad (7.66)$$

2) Über (7.64b) erhält man:

$$\phi(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \varrho(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^2} \left(\varrho^{\text{ext}}(\vec{q}) + \varrho^{\text{ind}}(\vec{q}) \right) \quad (7.67)$$

$$= \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) + \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \phi(\vec{q}) \quad . \quad (7.68)$$

Auflösung nach $\phi^{\text{ext}}(\vec{q})$ führt zu:

$$\Rightarrow \phi^{\text{ext}}(\vec{q}) = \phi(\vec{q}) \left(1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \right) \quad (7.69)$$

$$\Leftrightarrow \phi(\vec{q}) = \frac{\phi^{\text{ext}}(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q})} \quad . \quad (7.70)$$

Vergleicht man die beiden Wege, so erhält man

$$\boxed{\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q})} \quad (7.71)$$

In einfachster Näherung ergibt sich

$$\chi(\vec{q}) \approx \chi(0) = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad . \quad (7.72)$$

Die Ableitung $\frac{\partial n}{\partial \mu}$ bezeichnet die Änderung der Teilchenzahl bei Änderung des chemischen Potentials. Damit ergibt sich:

$$\Rightarrow \epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad . \quad (7.73)$$

Definiert man den **Thomas-Fermi-Wellenzahlvektor** folgenderweise,

$$k_{\text{TF}}^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad , \quad (7.74)$$

so ergibt sich die Fouriertransformierte der dielektrischen Funktion als

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} \quad . \quad (7.75)$$

Damit finden wir für das Potential einer externen Punktladung Q :

$$\phi^{\text{ext}}(r) = \frac{Q}{r} \Leftrightarrow \phi^{\text{ext}}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad (7.76a)$$

$$\phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \frac{4\pi Q}{q^2} = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_{\text{TF}}^2} \quad (7.76b)$$

Man beachte, dass der letzte Ausdruck (7.76b) *keine* Singularität besitzt. Über die Fourier-Rücktransformation erhält man das sogenannte **Yukawa-Potential**

$$\phi(r) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{iqr} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_{\text{TF}}^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_{\text{TF}} r} \quad (7.77)$$

Dieses exponentiell abfallende Potential wird auch als abgeschirmtes Coulomb-Potential mit endlicher Reichweite bezeichnet. Daher ist das effektive Potential einer zusätzlichen Ladung *nicht* langreichweitig, wenn sie in ein geladenes Medium gebracht wird.

Eine starke Abschirmung begründet die Verwendung lokaler Näherungen für die elektronische Wechselwirkung in Festkörpern mit beweglichen Ladungsträgern. Ähnlich Ergebnisse erhält man auch in Flüssigkeiten, in denen z.B. Salze gelöst sind. Im nächsten Abschnitt wollen wir die Anwendungsmöglichkeiten vom Hubbardmodell erweitern.

7.5.3 Erweitertes Hubbardmodell

Muss man weiter reichende Wechselwirkungen als bisher betrachten, kann man den Hamiltonoperator des Hubbardmodells modifizieren

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left(f_{i,\sigma}^\dagger f_{j,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \underbrace{\hat{n}_i \hat{n}_j}_{\star} - \mu \sum_i \hat{n}_i \quad (7.78)$$

Der mit \star markierte Term wird im Allgemeinen Wechselwirkungen zwischen allen Spinarten beinhalten. Der volle Teilchenzahloperator \hat{n}_i ergibt sich als Summe der spinabhängigen Teilchenzahloperatoren

$$\hat{n}_i = \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow} \quad (7.79)$$

Man beachte, dass für \hat{n}_i nicht mehr $\hat{n}_i^2 = \hat{n}_i$ gilt, da \hat{n}_i auch den Eigenwert 2 hat.

7.5.4 Hubbardmodell mit spinlosen Fermionen

Wenn nur eine Spinsorte zum Problem beiträgt, z.B. bei starker Polarisierung oder in einer Dimension, wo man Hardcorebosonen oder Spinflips (bei $S = 1/2$) durch spinlose Fermionen ersetzen kann, sieht der Hamiltonoperator wie folgt aus:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} f_i^\dagger f_j + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j - \mu \sum_i \hat{n}_i \quad (7.80)$$

Hier gibt es keine Spinabhängigkeit mehr, so dass

$$\hat{n}_i = f_i^\dagger f_i \quad (7.81)$$

7.5.5 Mehrband-Hubbardmodell

Betrachtet man mehrere Bänder (Orbitale) an einem Gitterplatz, so bedarf es einer Modifikation

$$H = \sum_{\substack{\langle i,j \rangle, \sigma \\ n, n'}} \left(-t_{n, n'} f_{i, n', \sigma}^\dagger f_{j, n, \sigma} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, \sigma, \sigma' \\ n, n'}} \left(U \hat{n}_i \hat{n}_i + I f_{i, n, \sigma}^\dagger f_{i, n', \sigma} f_{i, n', \sigma'}^\dagger f_{i, n, \sigma'} \right) \quad (7.82)$$

Wobei n das jeweilige Band (Orbital) bezeichnet. Der Teilchenzahloperator ist gegeben über

$$\hat{n}_i = \sum_{\sigma, n} f_{i, n, \sigma}^\dagger f_{i, n, \sigma} \quad . \quad (7.83)$$

Dieser Hamiltonoperator zeichnet sich dadurch aus, dass alle Wechselwirkungen lokal sind, es aber auch Wechselwirkungen zwischen den Elektronen verschiedener Bänder (Interband-Wechselwirkung) gibt. Der **Austauschterm** I ermöglicht die Bildung magnetischer Momente, was dann leicht zu *magnetischer Ordnung* führen kann.

Man kann den Austauschterm wie folgt verstehen. Dazu betrachten wir zwei atomare Orbitale $\varphi_a(r)$ und $\varphi_b(r)$. Wir nehmen an, dass diese Wellenfunktionen an einem Atom liegen und senkrecht zueinander stehen. Alternativ kann es sich auch um zwei Wannier-Orbitale an einem Atom für zwei unterschiedliche Bänder handeln. Wir untersuchen nun die potentielle Energie, wenn je ein Elektron in diesen Orbitalen sitzt.

Die Ortswellenfunktion kann symmetrisch oder antisymmetrisch sein, je nachdem welche Symmetrie der Spinanteil besitzt. Wichtig ist, dass der Gesamtzustand antisymmetrisch ist. Der Ortsanteil sei:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) \pm \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1)) \quad . \quad (7.84)$$

Die Wechselwirkungsenergie E_W , vermittelt durch das Coulombpotential V , beträgt

$$E_W = \langle \psi | V | \psi \rangle = e^2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (7.85a)$$

$$= A \pm I \quad (7.85b)$$

$$0 < A := e^2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \underbrace{\varphi_a^*(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_1)}_{|\varphi_a(\vec{r}_1)|^2} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \underbrace{\varphi_b^*(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_2)}_{|\varphi_b(\vec{r}_2)|^2} \quad (7.85c)$$

$$I := e^2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_a^*(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_b^*(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) \quad . \quad (7.85d)$$

Das Vorzeichen von I ist nicht eindeutig, d.h. es hängt letztlich von Details der Wellenfunktionen ab. Sind jedoch φ_a und φ_b bei $\vec{0}$ stark lokalisiert, dominieren die Beiträge mit $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ wegen der Divergenz des Potentials, so dass $I > 0$ ist. Für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ entstehen im Integranden für I wieder die Betragsquadrate der Wellenfunktionen und somit stark positive Beiträge. Das hat zur Folge, dass *parallele* Spinrichtung bevorzugt wird. Typischerweise ist $I \approx 1$ eV. Das Vorzeichen von I entspricht der Hund'schen Regel, die auf genau dem eben skizzierten Argument beruht.

Sind φ_a und φ_b an verschiedenen Atomen lokalisiert, ist es unklar, welches Vorzeichen I hat. Entsprechend gibt es **antiferromagnetische** (AFM) oder **ferromagnetische** (FM) Kopplungen, die zu unterschiedlichem, kollektiven Magnetismus Anlass geben. Wir können also auch das Heisenbergmodell mit ferromagnetischen Kopplungen antreffen.

Wir überprüfen die Äquivalenz von Gleichung (7.82) und (7.85d) an einem Beispiel. Dazu betrachten wir $n, n' \in \{a, b\}$ und den Zustand $f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle$ und wenden den folgenden Operator an:

$$\hat{H}_{XC} = -\frac{I}{2} \sum_{\sigma, \sigma', n, n'} f_{n,\sigma}^\dagger f_{n',\sigma'}^\dagger f_{n',\sigma} f_{n,\sigma'} \quad . \quad (7.86)$$

Somit erhalten wir:

$$\hat{H}_{XC} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle = \left(\underbrace{-\frac{I}{2} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger}_{n=a, n'=b, \sigma=\sigma'=\uparrow} - \underbrace{\frac{I}{2} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger}_{n=b, n'=a, \sigma=\sigma'=\uparrow} \right) |0\rangle \quad . \quad (7.87)$$

und damit wie gewünscht

$$\hat{H}_{XC} f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle = -I f_{a,\uparrow}^\dagger f_{b,\uparrow}^\dagger |0\rangle \quad (7.88)$$

7.5.6 Hubbardmodell im Grenzfall starker Wechselwirkung

Im Folgenden wollen wir untersuchen, was sich aus dem Hubbardmodell für starke Wechselwirkung $U \rightarrow \infty$ ergibt. Dazu treffen wir folgende Annahmen:

- Im Mittel befindet sich ein Elektron an einem Gitterplatz (halbe Füllung).
- Wegen der starken Wechselwirkung ($U \rightarrow \infty$) sind Doppelbesetzungen (fast) verboten.

Den Wechselwirkungsteil des Hamiltonoperators schreiben wir wie folgt

$$H_U = U \sum_i \left(\hat{n}_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (7.89)$$

Um die obigen Annahmen zu rechtfertigen, betrachten wir den Energieunterschied von einfacher und doppelter Besetzung

$$H_U(\text{einfach}) = -\frac{U}{4} \quad H_U(\text{doppelt}) = \frac{U}{4} = H_U(\text{leer}) \quad . \quad (7.90)$$

Auf benachbarten Gitterplätzen gibt es die zwei Fälle ²⁰

- a) Spins sind antiparallel: $[\uparrow; \downarrow]$
- b) Spins sind parallel: $[\uparrow; \uparrow]$

Entwickeln wir nun in zweiter Ordnung in t (Hüpfen), so betrachten wir die virtuellen Prozesse

- 1) $[\uparrow; \downarrow] \rightarrow [0; \uparrow\downarrow] \rightarrow [\uparrow; \downarrow]$ und/oder $[\uparrow; \downarrow] \rightarrow [\uparrow\downarrow; 0] \rightarrow [\uparrow; \downarrow]$ Ausgehend vom Originalzustand (zwei Elektronen auf verschiedenen Plätzen mit unterschiedlichem Spin) führt die Störung durch den Hüpfterm zu einer Doppelbesetzung, anschließend relaxiert das System wieder zum Ausgangszustand. Der Energieunterschied ΔE beträgt in zweiter Ordnung Störungsrechnung

$$\Delta E = -\frac{2t^2}{U} \quad . \quad (7.91)$$

Die zweite Ordnung der Störungsrechnung ist darin begründet, dass erst in der zweiten Ordnung in t die Hüpfsterme beitragen können ($\sum_{m \neq n} |\langle n | H_t | m \rangle|^2 (E_n - E_m)^{-1}$). In linearer Ordnung gibt es keinen Beitrag, da die „gehüpften Zustände“ orthogonal zu den ursprünglichen stehen.

²⁰Notation: [Atomplatz 1; Atomplatz 2] Jeder Pfeil entspricht einem Elektron mit Spin, 0 entspricht keinem Elektron.

- 2) Aus der parallelen Spinanordnung (s. oben Konfiguration b) ist wegen des Pauliverbots kein Hüpfen möglich. Der Energieunterschied ist Null

$$\Delta E = 0 \quad .$$

Relevant ist also lediglich die *Spinausrichtung*!

Wir vergleichen mit einem reinem Spinmodell ($S = \pm 1/2$), dem so genannten Heisenberg-Austauschmodell

$$H_H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j + C \quad . \quad (7.92)$$

Die Spinoperatoren müssen dabei als Skalarprodukt auftauchen, da im Problem keinerlei Spinrichtung ausgezeichnet ist und somit nur Terme auftauchen können, die invariant unter Drehungen der Spinvektoroperatoren sind. Man beachte, dass für $S = 1/2$ -Operatoren quadratische und höhere Potenzen der Spinoperatoren sich wieder als lineare oder konstante Terme schreiben lassen. Dies folgt direkt aus der Algebra der Paulimatrizen. Ausgeschrieben gilt:

$$\begin{aligned} \vec{S}_i \vec{S}_j &= S_i^z S_j^z + S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \\ &= S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) . \end{aligned} \quad (7.93)$$

Es sei angemerkt, dass es prinzipiell eine Vielzahl von Spinmodellen dieser Art gibt. Sie unterscheiden sich unter anderem im Vorzeichen der Kopplungen J , oder bei Brechung der Spinrotationssymmetrie oder in unterschiedlichen Kopplungen der einzelnen Spinrichtungen (J_x, J_y, J_z).

Betrachten wir nun die Energiedifferenzen der einzelnen Konfigurationen

$$\langle \uparrow\downarrow | H_H | \uparrow\downarrow \rangle = -\frac{J}{4} + C \quad \text{und} \quad \langle \uparrow\uparrow | H_H | \uparrow\uparrow \rangle = \frac{J}{4} + C . \quad (7.94)$$

Also muss $+\frac{2t^2}{U} = \frac{J}{2}$ gelten, woraus folgt:

$$\boxed{J = \frac{4t^2}{U}} . \quad (7.95)$$

Das Ergebnis der Überlegungen ist das so genannte **antiferromagnetische Heisenbergmodell**. Abseits halber Füllung verbleibt die Hüpfmöglichkeit von Löchern oder Elektronen, diesen Fall bezeichnet man auch als tJ -Modell, das sehr häufig für Mott-Isolatoren relevant ist, das wir aber hier nicht weiter diskutieren wollen.

7.6 Hartree-Fock-Näherung

7.6.1 Die Näherung

Wir kommen nun zu einer einfachen, aber häufig ausreichenden Näherung für Quanten-Vielteilchensysteme, die oft eingesetzt wird. Der Einfachheit halber arbeiten wir mit einem tight-binding Modell. Die Aussagen gelten allerdings auch für kontinuierliche Elektronengase.

Wir wollen eine Wechselwirkung wie zum Beispiel $H_{\text{int}} = \sum_{i,j} V_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$ vereinfacht behandeln. Ziel ist es, die Einteilchenenergien so gut wie möglich zu erfassen.

Bei einem Einteilchenoperator A , d.h. einem Operator, der nur auf *ein* Teilchen wirkt, definieren wir:

$$:A: = A - \langle A \rangle_0 . \quad (7.96)$$

Die Schreibweise $\langle A \rangle_0$ meint den Erwartungswert von A bezüglich eines Hamiltons H_0 . Es wird also der mittlere Wert abgezogen, sodass der so genannte **normalgeordnete Operator** $:A:$ wirklich nur die *Fluktuationen* beschreibt.

Ein Beispiel ist:

$$:f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k - \langle \hat{n}_k \rangle_0 . \quad (7.97a)$$

Explizit bedeutet dies für $T = 0$:

$$|\vec{k}| < k_F \quad \Rightarrow \quad :f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k - 1 \quad (7.97b)$$

$$|\vec{k}| > k_F \quad \Rightarrow \quad :f_k^\dagger f_k: = f_k^\dagger f_k . \quad (7.97c)$$

Für bilineare H_0 kann das Konzept der Normalordnung auch auf $T > 0$ verallgemeinert werden.

Was wir brauchen, ist die Verallgemeinerung der Normalordnung auf *Wechselwirkungsterme*. Damit meinen wir den Anteil, der *nur* auf zwei existierende Anregungen wirkt und *keine* konstanten (Nullteilchen) Anteile oder Einteilchenanteile enthält. Für Fermionen ist dann folgender Zusammenhang gegeben (hier ohne Beweis):

$$\begin{aligned} f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 &= :f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4: && \text{1. Zeile} \\ &+ :f_1^\dagger f_2: \left\langle f_3^\dagger f_4 \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_2 \right\rangle_0 :f_3^\dagger f_4: \\ &- :f_1^\dagger f_3^\dagger: \left\langle f_2 f_4 \right\rangle_0 - \left\langle f_1^\dagger f_3^\dagger \right\rangle_0 :f_2 f_4: \\ &+ :f_1^\dagger f_4: \left\langle f_2 f_3^\dagger \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_4 \right\rangle_0 :f_2 f_3^\dagger: \\ &+ \left\langle f_1^\dagger f_2 \right\rangle_0 \left\langle f_3^\dagger f_4 \right\rangle_0 - \left\langle f_1^\dagger f_3^\dagger \right\rangle_0 \left\langle f_2 f_4 \right\rangle_0 + \left\langle f_1^\dagger f_4 \right\rangle_0 \left\langle f_2 f_3^\dagger \right\rangle_0 . && \text{2. Zeile} \quad (7.98) \\ &&& \text{3. Zeile} \end{aligned}$$

Man beachte die Vorzeichen, die der fermionischen Antivertauschung Rechnung tragen²¹. Die erste Zeile enthält den eigentlichen Zwei-Teilchen-Anteil, die zweite den eigentlichen Einteilchenanteil und die dritte schließlich den eigentlichen Nullteilchenanteil.

Die **Hartree-Fock-** oder **Molekularfeldnäherung** (englisch „*mean-field*“) besteht darin, den Zwei-Teilchenanteil wegzulassen, das heißt:

$$f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 \approx \text{2. Zeile} + \text{3. Zeile} . \quad (7.99)$$

Es werden nur die Nullteilchen- und Einteilchenanteile mitgenommen. Nach Konstruktion ist die Näherung gut, wenn zwei Teilchen nicht sehr stark wechselwirken, z.B. keine gebundenen Zustände eingehen.

²¹Für Bosonen gilt derselbe Ausdruck mit positiven Vorzeichen

7.6.2 Bemerkungen

- 1) Häufig betrachtet man Hamiltonoperatoren \hat{H}_0 , die die Teilchenzahl erhalten ($[\hat{H}_0, \hat{N}] = 0$). Dann weiß man, dass

$$\langle f_i f_j \rangle_0 = 0 = \langle f_i^\dagger f_j^\dagger \rangle_0 . \quad (7.100)$$

Unsere obige Formel vereinfacht sich damit zu:

$$f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 = : f_1^\dagger f_2 f_3^\dagger f_4 : \quad (7.101a)$$

$$+ : f_1^\dagger f_2 : \langle f_3^\dagger f_4 \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_2 \rangle : f_3^\dagger f_4 : \quad (7.101b)$$

$$+ : f_1^\dagger f_4 : \langle f_2 f_3^\dagger \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_4 \rangle_0 : f_2 f_3^\dagger : \quad (7.101c)$$

$$+ \langle f_1^\dagger f_2 \rangle_0 \langle f_3^\dagger f_4 \rangle_0 + \langle f_1^\dagger f_4 \rangle_0 \langle f_2 f_3^\dagger \rangle_0 . \quad (7.101d)$$

Die Erwartungswerte $\langle f_i f_j \rangle_0$ und $\langle f_i^\dagger f_j^\dagger \rangle_0$ heißen *anomale Erwartungswerte*, da sie meist Null sind. Eine wichtige Ausnahme sind Supraleiter.

- 2) Der typische Fall eines Wechselwirkungsterms ist eine Dichte-Dichte Wechselwirkung. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \hat{n}_i \hat{n}_j &= f_i^\dagger f_i f_j^\dagger f_j \\ &= : f_i^\dagger f_i f_j^\dagger f_j : \\ &\quad + : f_i^\dagger f_i : \langle f_j^\dagger f_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_i \rangle_0 : f_j^\dagger f_j : \quad \text{Hartree-Einteilchenterme} \\ &\quad + : f_i^\dagger f_j : \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 : f_i^\dagger f_j : \quad \text{Fock-Einteilchenterme} \\ &\quad + \underbrace{\langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0}_{\text{Hartree}} + \underbrace{\langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0}_{\text{Fock}} \quad \text{Nullteilchenterme} \end{aligned} \quad (7.102)$$

Die Hartree-Terme würde man schon klassisch vermutet haben. Die Fock-Terme hingegen sind ein typischer Quanteneffekt, der aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen herrührt.

- 3) Man mache sich bewusst, dass die Hartree-Fock-Theorie im Allgemeinen ein selbstkonsistentes Problem darstellt, da die Erwartungswerte $\langle f_i^\dagger f_j \rangle_0$ einerseits den vollständigen Einteilchen-Hamiltonoperator definieren, andererseits erst von ihm festgelegt werden.
- 4) Die Hartree-Fock-Theorie kann äquivalent auch aus einem *Variationsprinzip* abgeleitet werden (siehe z.B. G. Czycholl Kapitel 5.3.1).
- 5) Man beachte, dass in der Hartree-Fock-Theorie gilt:

$$\hat{n}_i \hat{n}_j \approx \text{Hartree} + \text{Fock} + \langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0 . \quad (7.103)$$

Nach Konstruktion ($\langle : A : \rangle_0 = 0$) gilt aber für den Erwartungswert der linken Seite

$$\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle_0 = \langle \hat{n}_i \rangle_0 \langle \hat{n}_j \rangle_0 + \langle f_i^\dagger f_j \rangle_0 \langle f_i f_j^\dagger \rangle_0 . \quad (7.104)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur bezüglich H_0 .

7.6.3 Einfaches Beispiel

Wir wollen nun eine Anwendung zu den oben eingeführten Konzepten rechnen. Wir betrachten ein Modell spinloser Fermionen in einer Dimension. Wir setzen den Hamiltonian folgendermaßen an

$$H = -t \sum_i \left(f_i^\dagger f_{i+1} + \text{h.c.} \right) + V \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} \quad . \quad (7.105)$$

Das Modell ist translationsinvariant und diese Symmetrie soll nicht gebrochen werden. Als Grundzustand nehmen wir den Fermisee bezüglich der Dispersionsrelation

$$\varepsilon(k) = -2t \cos(ka) \quad . \quad (7.106)$$

Die Gitterkonstante ist a . Die Füllung sei vorgegeben durch $\langle \hat{n} \rangle = n$.

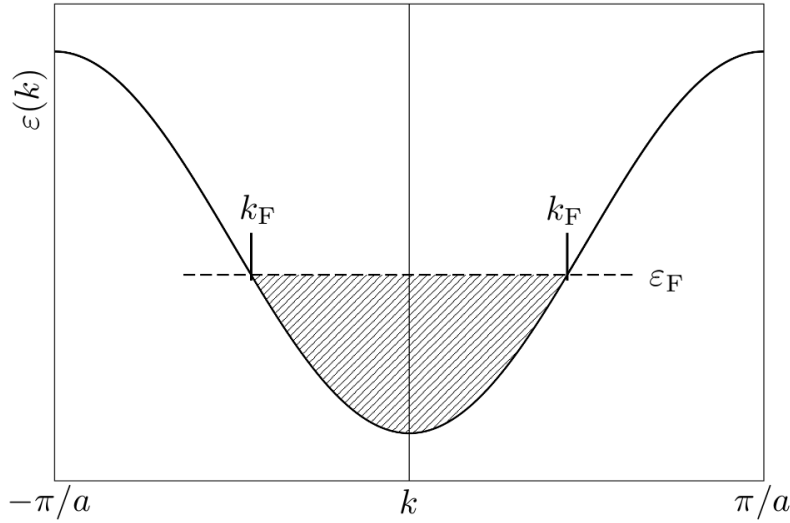


Abbildung 7.15: Illustration des Fermisees zum Modell (7.105).

Mit Hilfe der Abbildung 7.15 lesen wir ab:

$$n = \frac{N}{L} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) \, dk = \frac{2k_F a}{2\pi} = \frac{k_F a}{\pi} \quad . \quad (7.107)$$

Worin N die Anzahl der Elektronen und L die Anzahl der Gitterplätze ist. Der Erwartungswert der kinetischen Energie pro Platz beträgt analog:

$$\frac{\langle \hat{T} \rangle}{L} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon(k) \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) \, dk = \frac{a}{\pi} \int_0^{k_F} \varepsilon(k) \, dk \quad (7.108a)$$

$$= -\frac{2t}{\pi} \sin(ka) \Big|_{k=0}^{k=k_F} = -\frac{2t}{\pi} \sin(ak_F) \quad (7.108b)$$

$$= -\frac{2t}{\pi} \sin(\pi n) \quad . \quad (7.108c)$$

Andererseits gilt auch:

$$\frac{\langle \hat{T} \rangle}{L} = -t \left(\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle + \underbrace{\langle f_{i+1}^\dagger f_i \rangle}_{\text{h.c.}} \right) = -2t \langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle \quad . \quad (7.109)$$

Die letzte Umformung ist möglich, da die beiden Erwartungswerte aufgrund der Inversionsinvarianz identisch sind. Schlussendlich erhält man durch Vergleich von (7.108c) und (7.109):

$$\boxed{\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle = \frac{\sin(\pi n)}{\pi}} . \quad (7.110)$$

Damit erhalten wir für den Hamiltonian:

$$H_{\text{HF}} = -t \sum_i \left(: f_i^\dagger f_{i+1} : + \text{h.c} \right) + \underbrace{\langle \hat{T} \rangle + 2Vn \sum_i : \hat{n}_i :}_{\text{Hartree}} \quad (7.111a)$$

$$+ V \sum_i \left(: f_i^\dagger f_{i+1} : \underbrace{\langle f_i f_{i+1}^\dagger \rangle}_{-\langle f_{i+1}^\dagger f_i \rangle = -\sin(\pi n)/\pi} - : f_{i+1}^\dagger f_i : \underbrace{\langle f_i^\dagger f_{i+1} \rangle}_{\sin(\pi n)/\pi} \right) \quad (7.111b)$$

$$+ \underbrace{\underbrace{LVn^2}_{\text{Hartree}} - \underbrace{LV \left(\frac{\sin(\pi n)}{\pi} \right)^2}_{\text{Fock}}}_{\Delta E_{\text{HF}}} . \quad (7.111c)$$

Die letzten beiden Terme geben den Beitrag der Wechselwirkung in Hartree-Fock-Theorie zur Gesamtenergie an

$$\Delta E_{\text{HF}} = LV \left(n^2 - \left(\frac{\sin(\pi n)}{\pi} \right)^2 \right) . \quad (7.112)$$

Für die Einteilchenenergien d.h. die Vorfaktoren von $: f_i^\dagger f_i :$ und $: f_i^\dagger f_{i+1} :$ erkennen wir:

- 1) Der Hartree-Term hebt die Einteilchenenergie konstant an: $V : \hat{n} :_i (n_{i-1} + n_{i+1}) = 2V : \hat{n}_i : n$
Dies ist der Vorfaktor des lokalen Terms $: f_i^\dagger f_i :$.
- 2) Der Fock-Term ist nichtlokal ($: f_i^\dagger f_{i+1} :$), das heißt er verknüpft verschiedene Plätze. Hier in unserem Beispiel **renormiert er das Hüpfen**

$$t \rightarrow t_{\text{ren}} = t + t_{\text{Fock}} = t + \frac{V}{\pi} \sin(\pi n) . \quad (7.113)$$

Wir erhalten als Abschlussergebnis die Dispersion gemäß:

$$\boxed{\varepsilon_{\text{HF}}(k) = -2t_{\text{ren}} \cos(k) + 2 V n} . \quad (7.114)$$

BEMERKUNG:

Dass sich in Hartree-Fock-Näherung der Grundzustand *gar nicht* ändert, ist nicht typisch. Es ist im vorliegenden Beispiel der Einfachheit des Modells geschuldet. Typischerweise müsste man mit dem geänderten Grundzustand das Problem iterieren.

7.6.4 Hartree-Fock-Beschreibung des homogenen Elektronengases

Wir betrachten als Beschreibung des Systems in erster Quantisierung

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^{N_e} \int_V d^3r' \frac{e^2 \varrho_0}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \rho_0^2 \int_V d^3r' d^3r \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad , \quad (7.115)$$

wobei $\varrho_0 = N_e/V$ die als konstant betrachtete Teilchendichte ist. Diese Ladungsverteilung müssen wir annehmen, um die *Ladungsneutralität* des Gesamtsystems zu erreichen. Liegt keine Neutralität vor, wächst die Energie des Gesamtsystems für $V \rightarrow \infty$ überextensiv, was ein instabiles System darstellt.

Da die mittlere Ladungsdichte der positiven Ladungen der der negativen Ladungen entspricht, ist die klassische elektrostatische Energie gleich Null. Mit der Hartree-Näherung

$$\hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') \rightarrow \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle : \hat{n}(\vec{r}') : + : \hat{n}(\vec{r}) : \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle - \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle \quad (7.116)$$

sehen wir, dass dies bedeutet, dass der Hartree-Term in den Einteilchentermen die positive Hintergrundladung exakt kompensiert. Der konstante letzte Term im Hamilton-Operator ist so gewählt, dass auch der Hartree-Nullteilchenterm sich weghebt. Es bleibt nur der Fock-Term übrig. Die Summen über die \vec{r}_i ersetzen wir durch die Dichte ρ_0 .

In zweiter Quantisierung wird (7.115) zu:

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} - \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \sigma} \frac{4\pi e^2}{q^2} \varrho_0(q) \hat{n}(-q) + \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{k}', q \\ \sigma, \sigma'}} \frac{4\pi e^2}{q^2} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k}, \sigma} \quad . \quad (7.117)$$

Der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator resultiert aus folgender Zerlegung:

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} f_{\vec{k}, \sigma} \rightarrow & \left. \begin{aligned} & : f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \langle f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} \rangle \\ & + : f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} : \langle f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \rangle \end{aligned} \right\} \text{direkte oder Hartree-Terme} \\ & \left. \begin{aligned} & - : f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} : \langle f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} \rangle \\ & - : f_{\vec{k}'-\vec{q}, \sigma'}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \langle f_{\vec{k}+\vec{q}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}', \sigma'} \rangle \end{aligned} \right\} \text{Austausch- oder Fock-Terme} \\ & + \text{konstante Terme} \quad . \end{aligned} \quad (7.118)$$

Man beachte, dass aufgrund von Symmetrieüberlegungen zu Spinrotation und Translation in den Hartree-Termen nur die Terme mit $\vec{q} = \vec{0}$ beitragen. Diese werden von der positiven Hintergrundladung kompensiert. In den Fock-Termen ist $\sigma = \sigma'$ und $\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}'$ notwendig.

Für Temperatur $T = 0$ und eine rotationssymmetrische Fermikugel gilt

$$\langle f_{\vec{k}_1, \sigma_1}^\dagger f_{\vec{k}_2, \sigma_2} \rangle = \Theta(k_F - k_1) \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \quad . \quad (7.119)$$

Damit erhalten wir:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} : f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : - \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \sigma} : f_{\vec{k}, \sigma}^\dagger f_{\vec{k}, \sigma} : \frac{\Theta(k_F - k')}{|\vec{k}' - \vec{k}|^2} \quad . \quad (7.120)$$

Die Dispersion können wir aus dem Hamiltonian direkt ablesen

$$\varepsilon_{\text{HF}}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \quad . \quad (7.121)$$

Im thermodynamischen Limes ($V \rightarrow \infty$) geht die Summe in ein Integral über

$$\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k' < k_F} d^3k' \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \quad (7.122a)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^1 \frac{d \cos \vartheta}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta} \quad . \quad (7.122b)$$

Die letzte Umformung besteht in der Einführung von Kugelkoordinaten unter der Annahme, dass $\vec{k} \parallel \vec{e}_z$ liegt, was die Allgemeinheit nicht einschränkt, da wir Kugelsymmetrie vorausgesetzt haben. Rechnen wir weiter, ergibt sich:

$$\frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk' k'^2 \frac{1}{-2kk'} \ln(k^2 + k'^2 - 2kk'u) \Big|_{u=-1}^1 \quad (7.122c)$$

$$= \frac{1}{2(2\pi)^2 k} \int_0^{k_F} dk' k' \ln \left(\frac{(k+k')^2}{(k-k')^2} \right) \quad (7.122d)$$

$$= \frac{k_F}{2\pi^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right)_{x=k/k_F} \quad . \quad (7.122e)$$

Man beachte, dass eine schwache Singularität $\propto (1-x) \ln(1-x)$ bei $x = 1$, d.h. $k = k_F$, vorliegt. Meist wird die Elektronendichte ϱ_0 durch den dimensionslosen relativen Streuradius r_s und den Bohrschen Radius a_0 dargestellt nach

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 a_0^3 = \frac{1}{\varrho_0} \quad . \quad (7.123)$$

Man erinnere sich an die Zahlenwerte und Definitionen des Wasserstoffatoms:

$$\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV} \quad \text{und} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad . \quad (7.124)$$

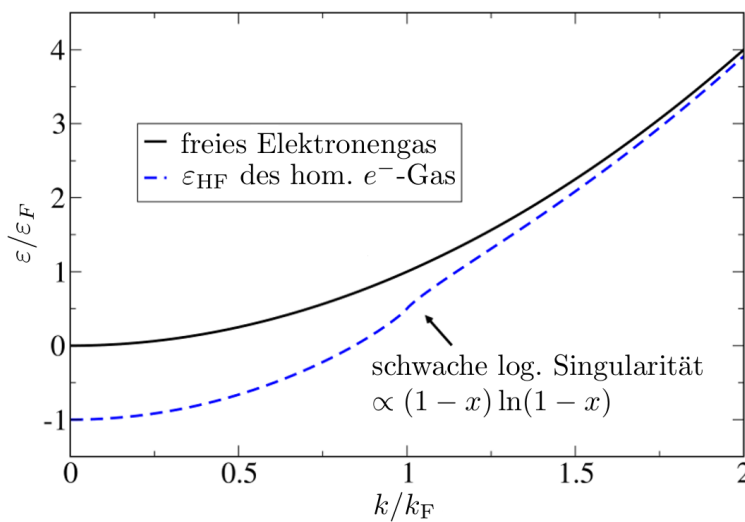


Abbildung 7.16: Hartree-Fock-Dispersion des homogenen Elektronengases verglichen mit der Dispersion freier Teilchen. Die Energie ε wurde auf die Fermienergie $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ skaliert.

Mit $\varrho_0 = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$ ergibt sich daraus

$$k_F^3 = \frac{9\pi}{4} \frac{1}{r_s^3 a_0^3} \Rightarrow k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{a_0 r_s} = \frac{1,92}{a_0 r_s} . \quad (7.125a)$$

Für die freie Dispersion gilt

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \left(\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \right)^2 \left(\frac{k}{k_F} \right)^2 . \quad (7.125b)$$

Man beachte, dass interessanterweise die freie Dispersion aus (7.125b) für $r_s \rightarrow 0$ mit r_s^{-2} stärker divergiert als der Fock-Beitrag in (7.122e) und (7.125a). Das bedeutet, dass ein dichtes Elektronengas einen relativ schwächeren Fock-Beitrag hat. Generell gilt, dass die Wechselwirkung weniger wichtig für dichte fermionische Systeme ist als verdünnte - anders als man es intuitiv erwarten würde. Es liegt daran, dass dichte Fermisysteme hohe Fermienergien aufweisen. Somit bedingt das Pauliverbot, dass dichte Fermisysteme als relativ frei angesehen werden können.

Weiterhin interessiert uns die Gesamtenergie. Dafür ersetzen wir:

$$f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} f_{\vec{k},\sigma} \rightarrow \underbrace{\left\langle f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k},\sigma} \right\rangle}_{\text{Hartree}} \underbrace{\left\langle f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} \right\rangle}_{\text{Fock}} - \underbrace{\left\langle f_{\vec{k}+\vec{q},\sigma}^\dagger f_{\vec{k}',\sigma'} \right\rangle}_{\text{Fock}} \underbrace{\left\langle f_{\vec{k}'-\vec{q},\sigma'}^\dagger f_{\vec{k},\sigma} \right\rangle}_{\text{Fock}} . \quad (7.126)$$

Man beachte, dass die Hartree- und Fock-Terme jeweils nur *einmal* auftreten, im Unterschied zum Einteilchenoperator. Wir erhalten:

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \underbrace{\frac{e^2 k_F}{2\pi} \sum_{k < k_F} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right)}_{\text{Fock-Beitrag}} . \quad (7.127)$$

Die divergenten Hartree- und Hintergrundsbeiträge lassen wir fort, da sie sich letztlich wegheben. Der Faktor zwei vor der ersten Summe ist durch den Spin begründet. Die einzelnen Summen kann man im Kontinuumslimit als Integrale berechnen

$$2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 V}{2m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 V}{10m\pi^2} k_F^5 , \quad (7.128a)$$

$$\sum_{k < k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{k_F k} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = \frac{V}{2\pi^2 k_F} \int_{-k_F}^{k_F} (k_F^2 k - k^3) \ln(k_F + k) dk = \frac{V}{6\pi^2} k_F^4 . \quad (7.128b)$$

Schlussendlich können wir mit $N_e = V/3\pi^2 k_F^3$ schreiben

$$E_{\text{HF}} = N_e \left(\frac{3\hbar^2}{10m} k_F^2 - \frac{3e^2}{4\pi} k_F \right) , \quad (7.129a)$$

oder durch r_s ausgedrückt ²²

$$E_{\text{HF}} = \frac{N_e \hbar^2}{2ma_0^2} \left(\underbrace{\frac{2,21}{r_s^2}}_{\propto E_{\text{kin}}} - \underbrace{\frac{0,916}{r_s}}_{\propto E_{\text{x}}} \right) = E_{\text{kin}} + E_{\text{x}} . \quad (7.129b)$$

Man beachte, dass diese Energie bei fester Dichte ($r_s = \text{const}$) extensiv ($\propto N_e$) ist, wie es auch physikalisch sinnvoll ist. Wie schon bei der Einteilchendispersion diskutiert, wird der Wechselwirkungsbeitrag bei hoher Dichte ($r_s \rightarrow 0$) unwichtig im Vergleich zum direkten kinetischen Beitrag.

²²Der Index „x“ steht hier für „exchange“ (Austausch).

7.7 Grundidee der Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel widmen wir uns der Dichtefunktionaltheorie, für die Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet wurde.

Unsere Frage am Anfang lautet: „Können wir auch bei *Wechselwirkung* Bandstrukturen berechnen?“ Eigentlich geht dies nicht, da auf Grund der Wechselwirkung ein zusätzliches Elektron oder Loch keine feste Energie-Impuls-Beziehung, d.h. Dispersion, hat. So wird ein solches Elektron über die Wechselwirkung Elektron-Loch-Paare erzeugen und sowohl Energie als auch Impuls verteilen sich damit über viele Teilchen. Wenn wir aber nur die Grundzustandsenergie bestimmen wollen, hilft uns die Dichtefunktionaltheorie weiter. Alle Zustände, Grundzustand und Anregungen, die wir in der Dichtefunktionaltheorie berechnen, sind dabei allerdings nur Näherungen.

Wir starten vom Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad , \quad (7.130)$$

und betrachten zunächst rein mathematisch die Abbildung

$$\Pi_E : |\psi\rangle \rightarrow E(|\psi\rangle) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad . \quad (7.131a)$$

Die Grundzustandsenergie des Systems ergibt sich aus

$$E_0 = \min_{\{|\psi\rangle\}} [E(|\psi\rangle)] \quad . \quad (7.131b)$$

Weiterhin betrachten wir die Abbildung auf die Teilchendichte

$$\Pi_n : |\psi\rangle \rightarrow n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad . \quad (7.131c)$$

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie besteht darin, die Energie als Funktional der Teilchendichte zu formulieren, wir schreiben $E[n(\vec{r})]$. Im Allgemeinen geht das nicht. Schon zu Beginn der Quantenmechanik haben wir gelernt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r})|^2$ wesentlich weniger Information als die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ enthält. Durch die Anwesenheit vieler Teilchen wird das Problem, von $n(\vec{r})$ auf $|\psi\rangle$ zu schließen, im Prinzip nur noch aussichtsloser.

Wir treffen daher die folgenden Einschränkungen:

- Die Teilchendichte $n(\vec{r})$ sei die eines Grundzustands zu einem Hamiltonoperator H .
- Dieser Hamiltonoperator sei von der Form (7.130) mit bekanntem kinetischen und Wechselwirkungsterm.

Wir zeigen, dass aus der Gleichheit zweier solcher Teilchendichten, das heißt

$$n(\vec{r}) = n'(\vec{r}) \quad ,$$

die Gleichheit der zugrunde liegenden Zustände, also

$$|\psi\rangle = |\psi'\rangle \quad ,$$

folgt, wenn beides Grundzustände zu H bzw. H' sind. Dabei können sich H und H' nur in ihrem Einteilchenpotential V und V' unterscheiden.

Wir treffen noch folgende Annahmen:

- Die Zustände sind normiert,
- es liegt keine Entartung vor.

Dann bringen wir die Annahme $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$ zum Widerspruch. Nach dem Variationsprinzip folgt

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle \quad (7.132)$$

$$= E' + \langle \psi' | V - V' | \psi' \rangle \quad (7.133)$$

$$= E' + \int d^3r (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) n'(\vec{r}) . \quad (7.134)$$

Vertauscht man in dieser Argumentationskette $|\psi\rangle \leftrightarrow |\psi'\rangle$ und entsprechend $H \leftrightarrow H'$, so erhält man analog

$$E' < E + \int d^3r (V'(\vec{r}) - V(\vec{r})) n(\vec{r}) .$$

Addiert man beide Gleichungen, führt dies zum Widerspruch

$$E + E' < E' + E \quad . \quad (7.135)$$

Also muss doch

$$V(\vec{r}) = V'(\vec{r}) \quad \text{und} \quad |\psi\rangle = |\psi'\rangle \quad ,$$

bis auf eine Phase, gelten, was zu beweisen war.

Es gibt also eine eindeutige Beziehung zwischen der Grundzustandsteilchendichte $n(\vec{r})$ und der Energie E . Also gibt es ein Funktional $E[n(\vec{r})]$ für Grundzustandsdichten. Diese Aussage wird auch bezeichnet als das **Theorem von Hohenberg & Kohn**.

Bei festem $V(\vec{r})$ stellt $E[n(\vec{r})]$ ein absolutes Minimum dar, wenn $n_0(\vec{r})$ die zu H gehörende Grundzustandsdichte ist. Definiert man $E[n(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle$, so gilt aufgrund der Stationarität

$$\delta E|_{n=n_0} = 0 \quad (7.136a)$$

unter der Nebenbedingung gegebener Gesamtteilchenzahl

$$N_e = \int d^3r n(\vec{r}) . \quad (7.136b)$$

Letzteres ist wichtig festzustellen, wenn man *großkanonisch* rechnen will. Damit variiert man die Energie mit dem chemischen Potential als Lagrangemultiplikator:

$$\delta \left(E[n(\vec{r})] - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right) = 0 \quad . \quad (7.136c)$$

Das Problem in der Praxis ist, dass $E[n(\vec{r})]$ nicht bekannt ist. Hier ist man auf Approximationen angewiesen. Dazu zerlegen wir gemäß unserem Hamiltonian (7.130):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (7.137)$$

Dabei sind die drei Terme wie folgt definiert:

$$T[n(\vec{r})] = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} | \psi \rangle \quad \text{kinetische Energie,} \quad (7.138a)$$

$$U[n(\vec{r})] = \langle \psi | \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi \rangle \quad \text{Wechselwirkungsenergie.} \quad (7.138b)$$

Das folgende Funktional der Dichte ist explizit bekannt:

$$V[n(\vec{r})] = \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad \text{potentielle Energie.} \quad (7.138c)$$

Wir benötigen nun möglichst gute Näherungen oder Ansätze für die unbekannten Funktionale der kinetischen Energie und der Wechselwirkungsenergie. Naheliegender ist folgende Wahl für die Wechselwirkung:

$$U[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (7.139)$$

Dies ist die klassische elektrostatische Wechselwirkungsenergie. Quantenmechanisch ist es aber nur der Hartreebeitrag. Schon der Fockterm wird nicht erfasst, daher setzt man ²³

$$U[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (7.140)$$

Die Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ist nicht bekannt.

Vom freien Elektronengas wissen wir

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} V k_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} V n_0^{5/3}, \quad (7.141)$$

mit $N_e = V/3\pi^2 k_F^3$ und $n_0 = N_e/V$. Verallgemeinernd setzen wir:

$$T[n(\vec{r})] = \underbrace{\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m}}_{=A} \int d^3r n^{5/3}(\vec{r}) \quad (7.142)$$

was zumindest bei *langsam veränderlicher Dichte* ein guter Ansatz ist. Unter Vernachlässigung von $E_{xc}[n(\vec{r})]$ haben wir damit

$$E[n(\vec{r})] = A \int d^3r n^{5/3}(\vec{r}) + \int d^3r V(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (7.143)$$

Die Minimierung unter der Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl liefert

$$\mu = \frac{5}{3} A n^{2/3}(\vec{r}) + V(\vec{r}) + \underbrace{\int d^3r' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_{\text{eff}}(\vec{r})} \quad (7.144)$$

$$\Rightarrow n(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\mu - V_{\text{eff}}(\vec{r})) \right)^{3/2} \quad (7.145)$$

²³Der Index „xc“ steht hier für „exchange and correlation“, weil das die noch nicht berücksichtigten Anteile sind.

Man beachte, dass V_{eff} noch von $n(\vec{r})$ abhängt, so dass obige Gleichung nicht explizit ist, sondern *selbstkonsistent* gelöst werden muss. Das kann im Allgemeinen iterativ geschehen.

Man kann sich klarmachen, dass (7.145) der **Thomas-Fermi-Näherung** entspricht. Wie dort darf $n(\vec{r})$ nur sehr langsam variieren, damit das Ergebnis eine gute Approximation ist.

Letztlich ist der Ausdruck (7.145) für quantitative Rechnungen noch zu grob. Speziell die kinetische Energie wird zu ungenau behandelt. Eine heuristische Verbesserung ist Folgende: Man nimmt an, dass ψ als Slaterdeterminante von Einteilchenwellenfunktionen $|\psi_i\rangle$ beschrieben werden kann. Dann gilt

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (7.146a)$$

$$T[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \psi_i(\vec{r}) . \quad (7.146b)$$

Man beachte, dass *nicht* behauptet wird, dass $|\psi\rangle$ *wirklich* ein Einteilchenzustand ist. $E[n(\vec{r})]$ lautet:

$$E[n(\vec{r})] = \underbrace{T[n(\vec{r})]}_{\text{aus (7.146b)}} + V[n(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \quad (7.147)$$

wobei $n(\vec{r})$ aus (7.146a) gewonnen wird. Wir variieren nun nicht direkt nach $n(\vec{r})$ sondern nach den Einteilchenwellenfunktionen ψ_i

$$0 = \delta_{\psi_i^*} \left\{ E[n(\vec{r})] - \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_j \int d^3r_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \right\} , \quad (7.148)$$

wobei die Einteilchenenergien ε_i einfach Lagrangemultiplikatoren sind. Daraus resultieren die Differentialgleichungen

$$\varepsilon_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right) \psi_i(\vec{r}) \quad (7.149)$$

Diese Gleichungen heißen **Kohn-Sham-Gleichungen** für die effektive Einteilchenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r})$. Sie stellen eine nichtlineare Schrödingergleichung dar, die ein noch zu bestimmendes effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$

enthalten. Da das effektive Potential über $n(\vec{r})$ noch von den $\psi_i(\vec{r})$ abhängt, liegt keine normale lineare Schrödingergleichung vor, sondern ein nichtlineares Selbstkonsistenzproblem.

BEMERKUNGEN:

- 1) ε_i und ψ_i haben *eigentlich* keine physikalische Bedeutung. Sie sind primär Hilfsgrößen zur Darstellung von $n(\vec{r})$. Tatsächlich nimmt man die ε_i zur Beschreibung der Bandstruktur, was über das Koopmans-Theorem approximativ begründet werden kann.
- 2) Die Kohn-Sham Gleichungen sind noch selbstkonsistent zu lösen. Hierbei kommen die numerischen Methoden zur Behandlung gitterperiodischer Bandstrukturen zum Einsatz, siehe Abschnitt 7.3.

- 3) Die Kohn-Sham Gleichungen behandeln die kinetische Energie exakt, da dort H ein echter Einteilchenoperator ist. Allerdings bleibt unsere Unkenntnis von $E_{xc} [n(\vec{r})]$ bestehen.

Für das homogene Elektronengas berechnet man in Hartree-Fock-Näherung:

$$E_{xc} = -\frac{3e^2}{4\pi} N_e k_F = -\frac{3e^2}{4\pi} V n_0 (3\pi^2 n_0)^{1/3} . \quad (7.150)$$

Daher ist

$$E_{xc} [n(\vec{r})] = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d^3r n^{4/3}(\vec{r}) \quad (7.151)$$

ein plausibler Ansatz. Eine tiefere Begründung, als dass im homogenen Fall das Hartree-Fock-Ergebnis des Elektronengases reproduziert wird, existiert nicht.

Das resultierende Austauschpotential lautet:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_x [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}(\vec{r}) . \quad (7.152)$$

Praktischerweise wird nur die Dichte am Ort \vec{r} für $V_{xc}(\vec{r})$ benötigt. Daher handelt es sich um eine so genannte „lokale Dichte Näherung“ (LDA, Local Density Approximation).

In den aktuellen Berechnungen von Bandstrukturen verwendet man sehr häufig LDAs, allerdings mit gewissen Verbesserungen, z.B.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \beta(n(\vec{r})) n^{1/3}(\vec{r}) \quad (7.153)$$

mit empirisch bestimmten Funktionen $\beta(n(\vec{r}))$. Häufig wird $\beta(n(\vec{r}))$ so bestimmt, dass das numerisch exakt bekannte Ergebnis für die Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengas reproduziert wird.

Erweiterungen umfassen auch die Auftrennung in lokale Dichten mit Spinabhängigkeiten

$$n(\vec{r}) \rightarrow n_\sigma(\vec{r}) \quad . \quad (7.154)$$

Damit können auch statische Magnetisierung im Ferromagneten und Antiferromagneten erfasst werden. Man beachte aber, dass letztlich *nur* die Grundzustandsenergie mit diesen Zugängen erfasst wird.

Damit schließen wir unsere Überlegungen zu Elektronen ab. Im nächsten Kapitel wenden wir uns noch einmal gesondert dem Phänomen des Magnetismus zu.

8 Kollektiver Magnetismus

8.1 Spontane Symmetriebrechung

8.1.1 Einführung in das Konzept

Spontane Symmetriebrechung ist ein Phänomen, das man in vielen Bereichen der Physik antreffen kann. An dieser Stelle lernen wir es im Zusammenhang mit der Magnetisierung von Festkörpern kennen. Wenn eine Symmetriebrechung als *spontan* bezeichnet wird, bedeutet dies, dass die fragliche Symmetrie in der *Grundgleichung* des Systems, z.B. dem Hamilton-Operator, vorhanden ist, aber durch die Wahl eines *Grundzustandes* nicht realisiert wird. Beispiele aus anderen Bereichen der Physik sind etwa der Higgs-Mechanismus der Elementarteilchentheorie oder die Kristallisation von Festkörpern aus der Schmelze.

Ein einfaches klassisches Beispiel, an dem sich das Konzept der spontanen Symmetriebrechung verstehen lässt, ist ein mechanisches System. Betrachten wir Teilchen in einem symmetrischen Potential der Form

$$V(x) = -\mu x^2 + \lambda x^4 \quad , \quad (8.1)$$

mit positiven Konstanten μ und λ . In diesem Potential soll nun eine Punktmasse sitzen. Ein Skizze und einfache Rechnung offenbart, dass der Ursprung ein instabiles Extremum ist und sich die beiden Minima bei $x = \pm x_0$ mit $x_0 = \sqrt{\mu/\lambda}$ befinden. Wenn das Teilchen im Grundzustand liegt, kann es sich klassisch aber immer nur *entweder* bei $+x_0$ *oder* $-x_0$ befinden. Die ursprüngliche Symmetrie des Potentials ist spontan gebrochen.

Hier betrachten wir spontane Symmetriebrechung an Hand der Magnetisierung eines Kristalls. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, betrachten wir Isolatoren mit lokalisierten Spins, wie sie bei großen Wechselwirkungswerten U vorliegen. Das relevante Modell ist das Heisenberg-Modell, das wir bereits eingeführt haben,

$$H_0 = \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad i, j \text{ auf einem Gitter.} \quad (8.2)$$

Dieser Hamilton-Operator ist vollständig rotationssymmetrisch im Spinraum. Die Spins können zu diesem Zweck beliebige Werte annehmen. Die bekanntesten Grundzustände sind wohl der ferromagnetische oder der antiferromagnetische Grundzustand. Um langreichweitige magnetische Ordnung zu erfassen, betrachten wir den folgenden Operator.

$$S_{\vec{q}}^\alpha = \sum_i e^{i\vec{q}\vec{r}_i} S_i^\alpha \quad \text{mit } \alpha = \{x, y, z\} \quad . \quad (8.3)$$

Im Fall $\vec{q} = \vec{0}$ erfassen wir homogene Magnetisierung, für $\vec{q} = (\pi, \pi)$ auf einem Quadratgitter alternierende Magnetisierung.

8.1.2 Betrachtungen mit Magnetfeld

Sobald wir an (8.2) ein äußeres Magnetfeld anlegen, ist die Rotationssymmetrie der Grundgleichung gar nicht erst vorhanden. Interessant ist jedoch das Verhalten im Limes verschwindenden Magnetfeldes. Wir greifen also mit einer äußerem Kraft an unserem System an und koppeln an den Ordnungsparameter des Systems (8.3), sodass unser neuer Hamilton-Operator beschrieben wird durch

$$H(h) = H_0 - hS_{\vec{q}}^z, \quad (8.4)$$

wenn unser Magnetfeld h in z -Richtung zeigt. Die induzierte Magnetisierung in einem endlichen System mit N Plätzen beträgt

$$m_{\vec{q}}(h) = \frac{1}{NZ} \text{Sp} \left(e^{-\beta H} S_{-\vec{q}}^z \right) \quad (8.5)$$

wobei $Z = \text{Sp}(e^{-\beta H})$ die kanonischen Zustandssumme bezeichnet.

Spontane Symmetriebrechung liegt nun vor, falls im Limes verschwindenden Magnetfeldes für unendliche Systeme das System nicht in seinen Ursprungszustand übergeht, wie in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Reihenfolge der Limiten ist wichtig.

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} m_{\vec{q}}(h, N, T) \neq 0. \quad (8.6)$$

Für $T > 0$ und $N < \infty$ sind alle Funktionen von H analytisch, da H als endlichdimensionale Matrix betrachtet werden kann und e^x eine analytische Funktion ist und somit auch

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} m_{\vec{q}}(h, N, T) = 0. \quad (8.7)$$

Nur das thermodynamische System mit $N \rightarrow \infty$ kann wirklich Singularitäten zeigen.

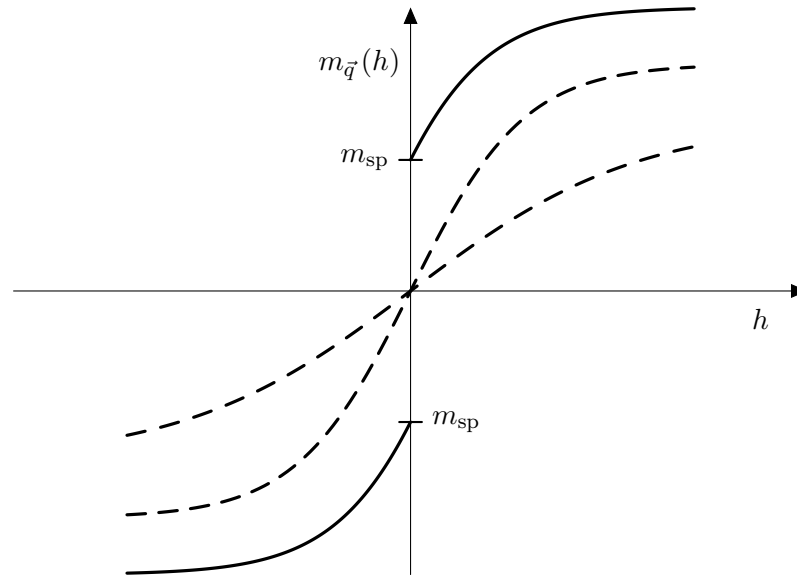


Abbildung 8.1: Abhängigkeit einer Magnetisierung vom äußeren Quellfeld h ohne (gestrichelt) und mit (durchgezogen) spontaner Symmetriebrechung. Die durchgezogene Kurve entspricht einem unendlichen System, die gestrichelten zwei endlichen Systemen mit verschiedenen Teilchenzahlen, wobei die steilere Kurve einem größeren System entspricht.

8.1.3 Betrachtung ohne Magnetfeld

Ohne äußeres Magnetfeld kann man einen spontanen Symmetriebruch durch *Korrelationsfunktionen* charakterisieren. Dazu definieren wir:

$$S^{\alpha\alpha}(\vec{q}) := \frac{1}{ZN} \text{Sp} \left(e^{-\beta H_0} S_{\vec{q}}^{\alpha} S_{-\vec{q}}^{\alpha} \right) . \quad (8.8)$$

Spontane Symmetriebrechung bedeutet in diesem Fall

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}) \neq 0 , \quad (8.9a)$$

oder äquivalent

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \left\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \right\rangle \neq 0 . \quad (8.9b)$$

Den Zusammenhang erkennt man, wenn man $S_{\vec{q}}^{\alpha}$ durch $Nm_{\vec{q}}$ ersetzt, was bei Vorliegen einer spontanen Symmetriebrechung das wesentliche Verhalten erfasst. Offensichtlich folgt

$$\frac{1}{N} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}) = m_{\vec{q}} \cdot m_{-\vec{q}} = |m_{\vec{q}}|^2 . \quad (8.10)$$

Führt man $S^{\alpha\alpha}(\vec{q})$ auf Ausdrücke im Ortsraum zurück, so erhält man

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \left\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \right\rangle = |m_{\vec{q}}|^2 . \quad (8.11)$$

Obige Gleichung (8.9b) definiert „wahre“ langreichweitige Ordnung, während ein potenzartiger Abfall $\propto |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-\gamma}$ häufig *quasi-langreichweitig* genannt wird. Relation (8.9b) bedeutet, dass die Ausrichtung eines einzelnen Spins zu einer Magnetisierung der ganzen Probe führt.

8.2 Mermin-Wagner-Theorem

Ein wichtiges Theorem zu Symmetriebrechung ist das so genannte *Mermin-Wagner-Theorem*, dass die Existenz spontan gebrochener Symmetrie unter gewissen Bedingungen ausschließt. Dazu betrachten wir wieder in Heidenberg-Modell:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - h S_{\vec{q}}^z \quad (8.12)$$

mit kurzreichweitiger Wechselwirkung, d.h.

$$\bar{J} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} J_{ij} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty . \quad (8.13)$$

Nach dem Mermin-Wagner-Theorem gibt es dann *keine* spontan gebrochene Symmetrie bei endlichen Temperaturen in einer und zwei Dimensionen $d = 1, 2$.

Man merke sich, dass in niedrigen Dimensionen Fluktuationen die Ordnung zerstören, wie wir es schon beim Debye-Waller-Faktor gesehen haben.

BEWEIS:

Zum Beweis des Theorems wollen wir in einem ersten Schritt die Bogoliubovsche Ungleichung zeigen. Dazu definiert man ein Skalarprodukt von Operatoren mittels

$$(A|B) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n|A^\dagger|m\rangle \langle m|B|n\rangle \left(\frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} \right) \quad (8.14)$$

Falls $E_n = E_m$ auftritt, ersetze man den Klammerterm durch $\beta e^{-\beta E_m}$, Z ist die Zustandssumme. Das entspricht nach l'Hôpital dem Grenzwert des Differenzenquotienten für $E_n \rightarrow E_m$. Für $B = A$ erkennt man leicht, dass $(A|A) > 0$ außer für $A = 0$ gilt. Grund ist die Positivität des Klammerausdrucks in (8.14). Wir haben also ein echtes Skalarprodukt vorliegen.

Aus $\tanh(x) < x$ für $x > 0$ folgt die rechte Ungleichung

$$0 < \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m} \leq \frac{\beta}{2} (e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}) \quad , \quad (8.15)$$

woraus

$$(A|A) \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle \quad (8.16)$$

folgt. Die Cauchy-Schwartz Ungleichung für Skalarprodukte liefert die linke Ungleichung.

$$|(A|B)|^2 \leq (A|A) (B|B) \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle (B|B) \quad . \quad (8.17)$$

Nehmen wir an, dass es einen Operator C^\dagger mit der Eigenschaft

$$B = [C^\dagger, H]$$

gibt, dann folgt

$$B_{m,n} \langle m|B|n\rangle = (C^\dagger)_{m,n} (E_n - E_m) \quad . \quad (8.18)$$

Wir berechnen ebenfalls:

$$(A|B) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} (A^\dagger)_{nm} \underbrace{C_{mn}^\dagger (e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n})}_{-([C^\dagger, e^{-\beta H}])_{mn}} \quad (8.19a)$$

$$= -\frac{1}{Z} \text{Sp} \left(A^\dagger [C^\dagger, e^{-\beta H}] \right) \quad (8.19b)$$

$$= \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle \quad . \quad (8.19c)$$

Setzen wir nochmal B ein können wir auch

$$(B|B) = \langle [C^\dagger, [H, C]] \rangle \quad (8.20)$$

ablesen. Setzen wir dies nun in (8.17) ein, erhalten wir

$$\left| \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle \right|^2 \leq \frac{\beta}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle \langle [C^\dagger, [H, C]] \rangle \quad . \quad (8.21)$$

Dies ist die Bogoliubovsche Ungleichung.

Anschließend wählen wir nun konkret

$$C = S_{\vec{k}}^x \quad \text{und} \quad A = S_{-\vec{k}-\vec{q}}^y ,$$

woraus für inversionssymmetrische Gitter

$$\frac{1}{2} \langle A^\dagger A + A A^\dagger \rangle = \langle S_{\vec{k}+\vec{q}}^y S_{-\vec{k}-\vec{q}}^y \rangle = N S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) \quad (8.22a)$$

folgt. Auf der linken Seite von (8.21) finden wir

$$\langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle = \langle [S_{-\vec{k}}^x, S_{\vec{k}+\vec{q}}^y] \rangle = i \langle S_{\vec{q}}^z \rangle = i N m_{\vec{q}} . \quad (8.22b)$$

Definieren wir noch

$$F(\vec{k}) := \frac{1}{N} \langle [S_{-\vec{k}}^x, [H, S_{\vec{k}}^x]] \rangle , \quad (8.23)$$

die sogenannte *Doppelkommutatorfunktion*, dann lautet unsere Ungleichung

$$m_{\vec{q}}^2 \leq \beta S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) F(\vec{k}) . \quad (8.24)$$

$F(\vec{k})$ kann mittels des Hamiltonoperators beschränkt werden

$$\begin{aligned} F(\vec{k}) &= h m_{\vec{q}} + \frac{i}{N} \sum_{i,j,l} e^{i\vec{k}(\vec{r}_l - \vec{r}_i)} J_{jl} \langle [S_i^x, (S_j^z S_l^y - S_j^y S_l^z)] \rangle \\ &= h m_{\vec{q}} + \frac{1}{N} \sum_{j,l} J_{jl} (\cos(\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_l)) - 1) \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \\ &\leq h m_{\vec{q}} + \frac{|\vec{k}|^2}{2N} \sum_{j,l} |J_{jl}| |\vec{r}_j - \vec{r}_l|^2 \left| \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \right| , \end{aligned}$$

wobei der cosinus durch eine Parabel abgeschätzt wurde. Mit $\left| \langle S_j^y S_l^y \rangle \right| \leq S^2$ und $\left| \langle S_j^z S_l^z \rangle \right| \leq S^2$ folgt

$$\Rightarrow \left| \langle S_j^y S_l^y + S_j^z S_l^z \rangle \right| \leq 2S^2 ,$$

woraus folgt:

$$F(\vec{k}) \leq h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2 . \quad (8.25)$$

Kombinieren wir alles, erhalten wir

$$m_{\vec{q}}^2 \leq \beta S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) [h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2] \quad (8.26)$$

oder äquivalent

$$S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2} \quad (8.27)$$

mit

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} S^{yy}(\vec{k} + \vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} S^{yy}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_i \langle (S_i^y)^2 \rangle \leq S^2 . \quad (8.28)$$

Summiert man über alle \vec{k} in Gleichung (8.27) erhält man im thermodynamischen Limes

$$S^2 \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{(2\pi)^d} \int_0^{k_c} \frac{A_d k^{d-1}}{h m_{\vec{q}} + 2S^2 \bar{J} k^2} dk . \quad (8.29)$$

Dabei wurde die Summe in der Brillouinzone schon in ein Integral überführt und ein Abschneideparameter (cut-off) k_c eingeführt, der dem kleinsten Abstand zum Rand der Brillouinzone entspricht. Damit sind gewisse Bereiche der Brillouinzone weggelassen worden, was aber im Anbetracht der Ungleichung kein Problem ist.

Weiterhin haben wir allgemeine Kugelkoordinaten verwendet und A_d ist die Kugeloberfläche einer d -dimensionalen Einheitskugel, z.B. $A_1 = 2$, $A_2 = \pi$, $A_3 = 4\pi$.

Nun werten wir aus:

- In einer Dimension $d = 1$ ergibt sich

$$S^2 \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{2\pi \sqrt{2\bar{J} S^2 \hbar m_{\vec{q}}}} \arctan \left(k_c \sqrt{\frac{2\bar{J} S^2}{\hbar m_{\vec{q}}}} \right) . \quad (8.30a)$$

Für $\hbar \rightarrow 0$ erhalten wir $\arctan \left(k_c \sqrt{\frac{2\bar{J} S^2}{\hbar m_{\vec{q}}}} \right) \rightarrow \pi/2$ und somit

$$S^3 \geq \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{k_B T m_{\vec{q}}^{3/2}}{\sqrt{\hbar \bar{J}}} , \quad (8.30b)$$

was uns zu

$$\Rightarrow m_{\vec{q}} \leq \frac{S^2 2^{5/3}}{(k_B T)^{2/3}} \bar{J}^{1/3} \hbar^{1/3} \quad (8.30c)$$

führt. Daraus folgt, dass für $\hbar \rightarrow 0$ auch die Magnetisierung

$$m_{\vec{q}} \rightarrow 0$$

gegen Null gehen muss. Also liegt kein spontaner Symmetriebruch vor.

- Für $d = 2$ erhalten wir

$$S^2 \geq \frac{k_B T m_{\vec{q}}^2}{8\pi S^2 \bar{J}} \ln \left(1 + \frac{2\bar{J} S^2 k_c^2}{\hbar m_{\vec{q}}} \right) . \quad (8.31)$$

Auch hier gilt, dass die rechte Seite für $\hbar \rightarrow 0$ gegen ∞ strebt, wenn nicht gleichzeitig $m_{\vec{q}} \rightarrow 0$ geht, was einen Widerspruch erzeugt. Also kann auch hier *keine* spontane Symmetriebrechung vorliegen.

Somit haben wir das Mermin-Wagner-Theorem bewiesen. Physikalisch anschaulich bedeutet es, dass thermische Fluktuationen eine spontan gebrochene kontinuierliche Symmetrie kaputt machen.

8.3 Goldstone-Theorem

Wir führen den dynamischen Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$ ein

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle S_i^z(t) S_j^z(0) \rangle \quad (8.32a)$$

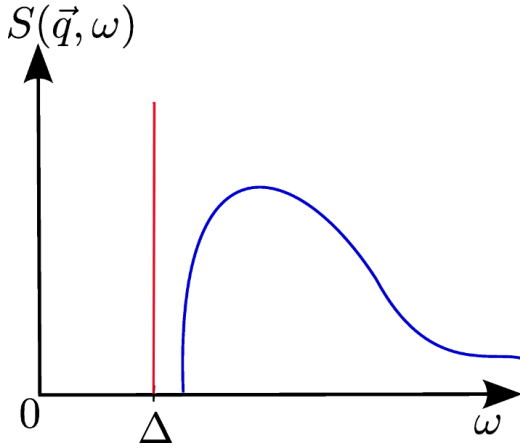
$$= \frac{2\pi}{NZ} \sum_{\alpha, \beta} e^{-E_{\alpha}/k_B T} \langle \alpha | S_{\vec{q}}^z | \beta \rangle \langle \beta | S_{-\vec{q}}^z | \alpha \rangle \delta(\omega + E_{\alpha} - E_{\beta}) \quad (8.32b)$$

Bei $t = 0$ spricht man von der gleichzeitigen Korrelation

$$S^{zz}(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{N} \langle S_{\vec{q}}^z S_{-\vec{q}}^z \rangle \quad (8.33)$$

Tatsächlich gibt es eine einfache Verbindung zur Doppelkommutatorfunktion

$$F(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle [S_{-\vec{q}}^z, [\hat{H}, S_{\vec{q}}^z]] \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega S(\vec{q}, \omega) \quad (8.34)$$



Eine Abschätzung einer typischen Energieskala erhält man durch das erste Moment

$$\bar{\omega}_{\vec{q}} = \frac{F(\vec{q})}{S(\vec{q})} \quad (8.35)$$

Bei $T = 0$ gilt bei Existenz einer Energielücke Δ

$$S(\vec{q}, \omega) = 0 \quad \text{für } \omega < \Delta \quad (8.36)$$

also gilt

$$\Delta \leq \bar{\omega}_{\vec{q}} \quad (8.37)$$

Nun betrachten wir wieder

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (8.38)$$

mit

$$\bar{J} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} |J_{ij}| |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2 < \infty \quad (8.39)$$

Das **Goldstone-Theorem** besagt nun, dass bei Existenz einer Divergenz in $S(\vec{q})$ an der Stelle $\vec{q} = \vec{q}_0$, d.h.

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow \vec{q}_0} S^{zz}(\vec{q}) = \infty \quad (8.40a)$$

die minimale Anregungsenergie verschwindet, also

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow \vec{q}_0} E(\vec{q}) = 0 \quad (8.40b)$$

Dies impliziert, dass es keine Energielücke an der Stelle \vec{q}_0 gibt. Zur Herleitung verwenden wir wie oben (8.25)

$$F(\vec{q}) \leq 2S^2 \bar{J} |\vec{q}|^2$$

ohne äußeres Feld und finden

$$\Delta \leq \bar{\omega}_{\vec{q}} \leq \frac{2S^2 \bar{J} q_0^2}{S^{zz}(\vec{q})} \quad , \quad (8.41)$$

was obige Aussage beweist, denn für divergente Nenner geht die rechte Seite gegen Null.

Insbesondere gilt das KOROLLAR:

Liegt langreichweitige Ordnung bei \vec{q}_0 vor, d.h. $S(\vec{q}_0) \propto N$, gibt es lückenlose Anregungen.

Diese Anregungen sind die berühmten **Goldstonebosonen**. Ein bekanntes Beispiel stellen akustische Phononen dar, die offensichtlich die Translationsinvarianz spontan brechen. Ein weiteres wichtiges Beispiel sind Spinwellen und Magnonen, die wir im Folgenden besprechen wollen.

8.4 Anregungen im geordneten Magneten

8.4.1 Holstein-Primakoff-Darstellung

Die Spinwellen oder Magnonen werden als Bosonen beschrieben. Im ersten Schritt wird der Spin *bosonisch* repräsentiert. Wir benutzen hier die so genannte *Holstein-Primakoff-Darstellung*, es gibt aber noch eine Vielzahl anderer Darstellungen. Konkret nutzen wir

$$S^+ = b^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}_b} \quad , \quad S^- = \sqrt{2S - \hat{n}_b} b \quad (8.42a)$$

$$\text{und} \quad S^z = -S + \hat{n}_b \quad (8.42b)$$

mit dem Teilchenzahloperator

$$\hat{n}_b = b^\dagger b \quad . \quad (8.42c)$$

Nun sind die Spin-Kommutatorbeziehungen

$$[S^+, S^z] = -S^+ \quad \Leftrightarrow \quad [S^z, S^-] = -S^- \quad \text{und} \quad [S^+, S^-] = 2S^z \quad (8.43a)$$

zu überprüfen.

$$\begin{aligned} [S^+, S^z] &= [b^\dagger \sqrt{2S - \hat{n}_b}, -S + \hat{n}_b] \\ &= \underbrace{[b^\dagger, \hat{n}_b]}_{-b^\dagger} \sqrt{2S - \hat{n}_b} = -S^+ \end{aligned} \quad (8.44a)$$

$$\begin{aligned} [S^+, S^-] &= b^\dagger (2S - \hat{n}_b) b - \sqrt{2S - \hat{n}_b} \overbrace{bb^\dagger}^{1+\hat{n}_b} \sqrt{2S - \hat{n}_b} \\ &= n_b (2S + 1 - \hat{n}_b) - (2S - \hat{n}_b) (1 + \hat{n}_b) \\ &= \hat{n}_b - 2S + \hat{n}_b = 2(-S + \hat{n}_b) \\ &= 2S^z \end{aligned} \quad (8.44b)$$

Allerdings ist der Hilbertraum der Bosonen noch zu groß. Statt der $2S + 1$ Spinzustände umfasst er unendlich viele Zustände. Die Operatoren sind aber so konstruiert, dass sie *nicht* aus dem physikalischen Spin-Hilbertraum herausführen, wenn sie auf einen physikalischen Zustand angewendet werden. Dies folgt aus den erfüllten Vertauschungsrelationen.

8.4.2 Ferromagnet

Wir wollen nun ein ferromagnetisches System betrachten. Solche Systeme sind charakterisiert durch eine negative Kopplung $-J$.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + \text{h.c.}) \right) \quad (8.45)$$

Setzen wir nun die Definitionen der Holstein-Primakoff-Bosonen (8.42a) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left((S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_j^\dagger \sqrt{(2S - \hat{n}_i)(2S - \hat{n}_j)} b_i + \text{h.c.} \right) \right) \\ &= -dN J S^2 + 2d J S \sum_i \hat{n}_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j - JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_j}{2S}\right) \left(1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}\right)} b_i + \text{h.c.} \right) . \end{aligned} \quad (8.46)$$

Wir wollen nur die Einteilchendynamik betrachten und machen daher eine Entwicklung in $1/S$. Ein solcher Ansatz entspricht einer Entwicklung um so genannte *klassische Spins*, die einfach Vektoren fester Länge sind. Klassische Vektoren sind nicht gequantelt und haben daher alle Einstellungen bezüglich einer gegebenen Achse zu Verfügung. Dies entspricht einem quantenmechanischen Spin mit $S \rightarrow \infty$, da es für diesen Grenzwert die Anzahl der Einstellmöglichkeiten $(2S + 1)$ ebenfalls divergiert.

Konkret nehmen wir als kleinste Ordnung den Term $\mathcal{O}(S^2)$ mit und berechnen nach Ordnung $\mathcal{O}(S)$ ab.

$$H = -dN J S^2 + 2d J S \sum_i n_i - JS \sum_{\langle i,j \rangle} (b_j^\dagger b_i + \text{h.c.}) + \mathcal{O}(1) . \quad (8.47)$$

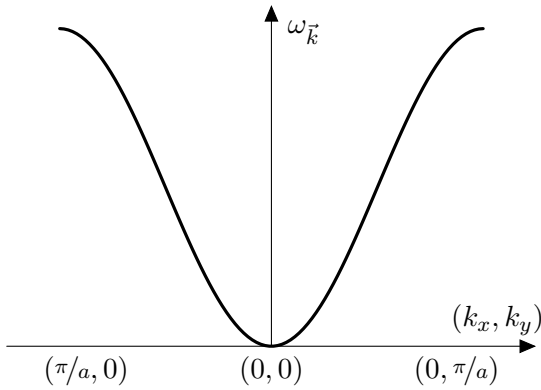


Abbildung 8.3: Skizze der ferromagnetischen Einteilchendispersion.

Nach einer Fourier-Transformation erhalten wir

$$H_{\text{app}} = -dN J S^2 + \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} . \quad (8.48)$$

Die zugehörige Dispersion hat für hyperkubische Gitter die Gestalt

$$\omega_{\vec{k}} = 2d J S - 2 J S \sum_{l=1}^d \cos(k_l a) = 2d J S (1 - \gamma_{\vec{k}}) \quad (8.49)$$

wobei wir $\gamma_{\vec{k}}$ folgendermaßen gesetzt haben

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{d} \sum_{l=1}^d \cos(k_l a) . \quad (8.50)$$

BEMERKUNGEN:

- Es existiert *keine* Energielücke, wie wir vom Goldstone-Theorem erwarten würden.
- Wir erhalten so genannte „nicht relativistische“ Anregungen mit quadratischer Dispersion für kleine k .
- Das Ergebnis (8.49) ist sogar exakt in jeder Ordnung $1/S$, solange nur genau *ein* Spinflip, d.h. ein Boson, betrachtet wird. Die Wurzeln in (8.46) sind dann eins, weil nach Vernichtung des einen Bosons ein Vakuum vorliegt und somit $n_i = 0 \forall i$ gilt. Wird das eine Boson nicht vernichtet, ergibt der gesamte Term sowieso 0.

8.4.3 Antiferromagnet

Nun wenden wir uns einem Hamiltonoperator mit positiver Kopplung $+J$ zu

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + \text{h.c.}) \right) . \quad (8.51)$$

Klassisch bevorzugen benachbarte Spins eine antiparallele Ausrichtung. Auf hyperkubischen Gittern führt das zu einer von Platz zu Platz alternierenden Magnetisierung, um die herum wir entwickeln wollen.

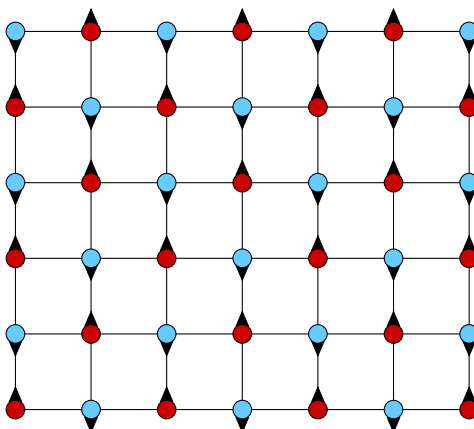


Abbildung 8.4: Illustration eines zweidimensionalen antiferromagnetischen hyperkubischen Gitters mit Aufspaltung in A-Gitter und B-Gitter.

Wegen der *alternierenden* Magnetisierung ist die Ersetzung durch bosonische Operatoren genau wie beim Ferromagneten (8.46) nicht zielführend. Um die Situation der des Ferromagneten anzugleichen, drehen wir am Gitter aus Abbildung 8.4 jeden *zweiten* Platz um S^x um 180° . Dies Erreichen wir indem wir folgende Ersetzung durchführen

$$S^z \rightarrow -S^z \quad S^x \rightarrow S^x \quad S^y \rightarrow -S^y , \quad (8.52a)$$

für S^+ und S^+ bedeutet das

$$S^+ \rightarrow S^- \quad \text{und} \quad S^- \rightarrow S^+ . \quad (8.52b)$$

Beachte, dass das so nur funktioniert, wenn das Gesamtgitter so in zwei Untergitter A und B zerfällt, dass nur A-Spins mit B-Spins benachbart sind, bei Nächst-Nachbar-Wechselwirkung, können so nie zwei Spins aus dem gleichen Untergitter miteinander wechselwirken. Solche Gitter heißen „paar“ oder auch „bipartit“. Antiferromagnete auf anderen Gittern als hyperkubischen, z.B. Dreiecksgitter, können dies eventuell nicht immer erfüllen, sie heißen in der Physik „frustriert“, weil sie keine klassische Ordnung erlauben, die jeden Bond energetisch minimiert.

Man erhält nach der obigen Ersetzung den Hamiltonoperator in folgender Gestalt:

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(-S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^+ + \text{h.c.}) \right) . \quad (8.53)$$

Führen wir nun die Holstein-Primarkoff-Ersetzung durch, erhalten wir

$$H = -dN J S^2 + 2d J S \sum_i \hat{n}_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j \quad (8.54)$$

$$+ JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_j}{2S}\right)} b_i^\dagger \sqrt{\left(1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}\right)} + \text{h.c.} \right) .$$

Entwickeln wir diesen Ausdruck analog zum Ferromagneten in $1/S$, so erhalten wir

$$H_{\text{app}} = -dN J S^2 + 2d J S \sum_i \hat{n}_i + JS \sum_{\langle i,j \rangle} \left(b_j^\dagger b_i^\dagger + \text{h.c.} \right) + \mathcal{O}(1) . \quad (8.55a)$$

Durch Fouriertransformation erhalten wir, wenn wir die Terme $\mathcal{O}(1)$ vernachlässigen,

$$H_{\text{app}} = + E_0 + 2d J S \sum_{\vec{k}} \left\{ b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{1}{d} \sum_{l=1}^d \cos(k_l a)}_{\gamma_{\vec{k}}} \left(b_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger + \text{h.c.} \right) \right\} . \quad (8.55b)$$

Wir fahren mit einer Bogoliubov-Transformation fort, um nicht-diagonale Terme zu eliminieren. Das heißt konkret

$$b_{\vec{k}} = \tilde{b}_{\vec{k}} \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger \sinh \theta . \quad (8.56)$$

Dies eingesetzt erhalten wir

$$H = E_0 + 2d J S \sum_{\vec{k}} \left(A_{\vec{k}} \tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{\vec{k}} + \frac{B_{\vec{k}}}{2} \left(\tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger + \text{h.c.} \right) \right) + \Delta E_0 \quad (8.57)$$

Dabei haben wir die folgenden Abkürzungen definiert:

$$A_{\vec{k}} = \cosh^2 \theta + \sinh^2 \theta + 2\gamma_{\vec{k}} \cosh \theta \sinh \theta \quad (8.58a)$$

$$= \cosh(2\theta) + \gamma_{\vec{k}} \sinh(2\theta) ,$$

$$B_{\vec{k}} = \gamma_{\vec{k}} (\cosh^2 \theta + \sinh^2 \theta) + 2 \cosh \theta \sinh \theta \quad (8.58b)$$

$$= \gamma_{\vec{k}} \cosh(2\theta) + \sinh(2\theta) ,$$

$$\Delta E_0 = d J S \sum_{\vec{k}} (A_{\vec{k}} - 1) . \quad (8.58c)$$

Wenn wir $B_{\vec{k}} = 0$ erreichen wollen erfordert dies, wie man leicht sieht

$$\gamma_{\vec{k}} = -\tanh(2\theta_{\vec{k}}) . \quad (8.59a)$$

Weitere algebraische Umformungen der hyperbolischen trigonometrischen Funktionen liefern

$$A_{\vec{k}} = \cosh(2\theta) \left(1 + \gamma_k \tanh(2\theta) \right) \quad (8.59b)$$

$$= \left(1 - \gamma_k \right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 - \gamma_k^2 \right) \quad (8.59c)$$

$$= \sqrt{1 - \gamma_k^2} . \quad (8.59d)$$

Schließlich ergibt sich für den Hamiltonoperator, wenn wir alles zusammenstellen

$$H = -2dJS^2 - dJS \sum_{\vec{k}} \left(1 - \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}\right) + 2dJS \sum_{\vec{k}} \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \tilde{b}_{\vec{k}} \quad . \quad (8.60)$$

Um die Dispersion zu berechnen, entwickeln wir $\gamma_{\vec{k}}$ wie folgt

$$\gamma_{\vec{k}} \approx 1 - \frac{1}{2d} \sum_{l=1}^d k_l^2 + \mathcal{O}(k^4) = 1 - \frac{1}{2d} \vec{k}^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad (8.61a)$$

$$\Rightarrow \gamma_{\vec{k}}^2 \approx 1 - \frac{1}{d} \vec{k}^2 + \mathcal{O}(k^4) \quad (8.61b)$$

$$\Rightarrow \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \approx \frac{|\vec{k}|}{\sqrt{d}} + \mathcal{O}(k^3) \quad . \quad (8.61c)$$

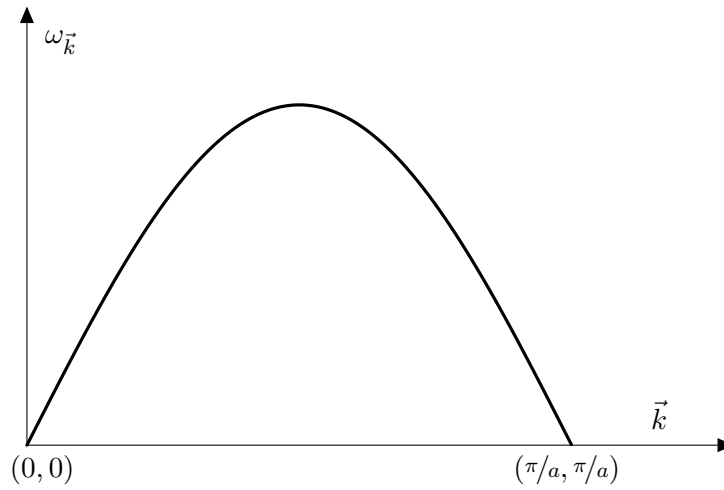


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung einer 2d antiferromagnetischen Dispersionskurve.

Damit erhalten wir als Dispersion für kleine k

$$\omega_{\vec{k}} = 2dJS \sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2} \approx 2\sqrt{d}JS |\vec{k}| = v_{\text{SW}} |\vec{k}| \quad . \quad (8.62)$$

Dies ist eine *lineare Dispersionsrelation* mit der **Spinwellengeschwindigkeit** $v_{\text{SW}} = 2\sqrt{d}JS$. Antiferromagnetische Magnonen ähneln also Phononen. Eine qualitative Skizze der Dispersion ist in Abb. 8.5 gezeichnet.

Die zur Berechnung des antiferromagnetischen Modells gewählte Näherung ist gut, wenn die Abweichung vom geordneten Néel-Zustand mit

$$m_{\vec{Q}} = S \quad (8.63)$$

möglichst klein ist. Dabei sei $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a, \dots, \pi/a)$ der Néelvektor in d Dimensionen. Deshalb beschreiben wir die Abweichung von $m_{\vec{Q}}$ zum Sättigungswert S durch

$$m_{\vec{Q}} = \langle S_a^z \rangle = S - \langle \hat{n}_b \rangle \quad . \quad (8.64)$$

Die verwendeten Erwartungswerte haben dabei die Bedeutung:

- $\langle S_a^z \rangle$: an einem Platz
- $\langle \hat{n}_b \rangle$: an einem Platz des Gitters mit Spin \uparrow .

Wegen der Translationsinvarianz *nach* der Drehung (8.52a) auf einem Untergitter, gilt

$$\langle \hat{n}_b \rangle = \frac{1}{N} \sum_i b_i^\dagger b_i = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} \quad (8.65a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left\langle \left(\tilde{b}_{\vec{k}}^\dagger \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}} \sinh \theta \right) \left(\tilde{b}_{\vec{k}} \cosh \theta + \tilde{b}_{-\vec{k}}^\dagger \sinh \theta \right) \right\rangle . \quad (8.65b)$$

Bei $T = 0$ erhalten wir

$$= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sinh^2(\theta_{\vec{k}}) = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} (\cosh(2\theta_{\vec{k}}) - 1) . \quad (8.65c)$$

Drückt man noch den Cosinus hyperbolicus durch den hyperbolischen Tangens und durch $\gamma_{\vec{k}}$ nach Gleichung (8.59a) aus, erhält man

$$\langle \hat{n}_b \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}} - 1 \right) \quad (8.65d)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\text{BZ}} d^d k \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}} - 1 \right) . \quad (8.65e)$$

1) In einer Dimension ($d = 1$) finden wir, dass

$$\langle \hat{n}_b \rangle \rightarrow \infty$$

gilt, wegen der $1/k$ -Divergenz im Integranden. Somit ist die geordnete Phase vollkommen instabil gegen Quantenfluktuationen. Qualitativ haben wir so etwas schon beim Debye-Waller-Faktor kennengelernt und auch das Mermin-Wagner-Theorem kann für $d = 1$ auf den $T = 0$ Fall erweitert werden.

In der Tat zeigt die sehr komplizierte exakte Lösung des eindimensionalen Problems keinerlei langreichweitige Ordnung, sondern quasi-langreichweitige Ordnung mit

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle \propto \frac{(-1)^{|j-i|}}{|r_j - r_i|} .$$

2) In zwei Dimensionen $d = 2$ findet man für $\langle \hat{n}_b \rangle$ den Wert

$$\langle n_b \rangle \approx 0,19660 .$$

Für $S = 1/2$ bedeutet dies

$$m = 0,30340 ,$$

was etwa 2% vom exakten, numerisch bestimmten Wert abweicht. Es gibt keine exakte *analytische* Lösung des Heisenberg-Quantenantiferromagneten in zwei Dimensionen.

3) In drei Dimensionen $d = 3$ erhält man

$$\langle \hat{n}_b \rangle = 0,078 \quad ,$$

was für $S = 1/2$ zu

$$m = 0,422$$

führt. Die energetisch tiefliegenden Moden machen nur einen kleinen Teil der Brillouinzone aus.

BEMERKUNG:

Bei endlicher Temperatur tritt ein Faktor $\coth(\frac{\beta}{2}\omega_{\vec{k}})$ hinzu und die Magnetisierungskorrektur divergiert sogar in zwei Dimensionen. In drei Dimensionen bleibt sie jedoch endlich. Auch das entspricht qualitativ dem, was wir vom Debye-Waller-Faktor her kennen und vom Mermin-Wagner-Theorem erwarten.

Es ist ein Problem, den Übergang aus der langreichweitig geordneten Phase heraus zu beschreiben. Dieses Problem ist nicht leicht lösbar. Als Ausblick werden im Folgenden zwei *Ansätze* erwähnt.

8.4.4 Dyson-Maleev-Darstellung

Im Abschnitt 8.4.1 haben wir die Holstein-Primakoff-Darstellung kennen gelernt. Wir können die Komplexität der Darstellung noch etwas vereinfachen, wenn wir stattdessen die folgenden Ersetzungen durchführen:

$$S^+ = b^\dagger(2S - \hat{n}_b) \quad S^- = b \quad S^z = -S + \hat{n}_b \quad (8.66a)$$

oder

$$S^+ = b^\dagger \quad S^- = (2S - \hat{n}_b) b \quad S^z = -S + \hat{n}_b \quad . \quad (8.66b)$$

Diese Umformungen erfüllen konjugiert zueinander die Drehimpulsvertauschungsrelationen. Allerdings sind die Operatoren nicht *explizit* hermitesch. Sie sind es nur in ihrer Wirkung auf den physikalischen Unterraum des viel größeren bosonischen Hilbertraumes.

Der ferromagnetische Hamiltonoperator lautet in der Dyson-Maleev-Darstellung

$$H_F = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ (S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_i^\dagger (2S - \hat{n}_i) b_j + b_j^\dagger (2S - \hat{n}_j) b_i \right) \right\} \quad . \quad (8.67)$$

Beim Antiferromagneten benutzen wir auf einem Untergitter (8.66a) und auf dem anderen (8.66b) nach der Spindrehung auf einem Untergitter. Es ergibt sich

$$H_{AF} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} \left(S_i^+ S_j^+ + S_i^- S_j^- \right) \right\} \quad (8.68a)$$

$$= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ (S - \hat{n}_i)(S - \hat{n}_j) + \frac{1}{2} \left(b_i^\dagger (2S - \hat{n}_i) b_j^\dagger + b_i (2S - \hat{n}_j) b_j \right) \right\} \quad . \quad (8.68b)$$

Wir wollen nun die Charakteristika der Dyson-Maleev-Darstellung noch etwas herausarbeiten:

VORTEILE:

- Es treten nur lineare und quadratische Terme auf und keine Wurzelterme. Damit hat man im schlimmsten Fall Zweiteilchenwechselwirkungen zu berücksichtigen. Es muss keine $\frac{1}{S}$ -Entwicklung im Hamiltonoperator durchgeführt werden.
- Eine Molekularfeldbehandlung ist leicht möglich.

NACHTEILE:

- Die Operatoren sind nicht explizit hermitesch, daher erhält man bei der Näherung möglicherweise unphysikalische Ergebnisse.

Sowohl die Holstein-Primakoff- als auch die Dyson-Maleev-Darstellung haben den Nachteil, dass sie explizit von der symmetriebrochenen Phase ausgehen. Damit eignen sich beide Darstellungen nicht oder nur sehr bedingt für die Beschreibung der ungeordneten Phase, wie sie oberhalb der Curie-Temperatur T_c bzw. der Néeltemperatur T_N vorliegt. Heuristisch kann man das durch die Einführung von Lagrange-Multiplikatoren, die $m = 0$ erzwingen, realisieren. (Takahashi, 1989)

Es gibt aber auch eine bosonische Darstellung, die dieses Problem nicht hat.

8.4.5 Schwingerbosonen

Wir definieren die Existenz zweier Bosonenarten pro Gitterplatz, beschrieben durch die Operatoren a^\dagger und b^\dagger . Anschließend formulieren wir die Transformation

$$S^+ = a^\dagger b \quad S^- = b^\dagger a \quad S^z = \frac{1}{2}(a^\dagger a - b^\dagger b) \quad . \quad (8.69)$$

Um physikalisch sinnvolle Zustände zu erhalten, fordern wir weiterhin die Gültigkeit der Nebenbedingung, siehe Abbildung 8.6

$$2S = a^\dagger a + b^\dagger b \quad . \quad (8.70)$$

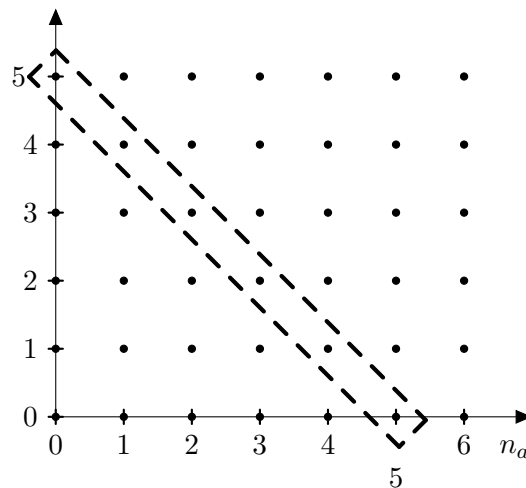


Abbildung 8.6: Veranschaulichung der Schwingerbosonen. Der markierte Teil entspricht $2S = 5$ und beschreibt daher einen $S = 5/2$ Unterraum, der genau 5 Zustände umfasst.

Tatsächlich erfüllt (8.69) die Drehimpulsvertauschungsreaktionen und führt auch nicht aus dem physikalischen Unterraum heraus. Das heißt, ein physikalischer Zustand wird durch die Anwendung der Spinoperatoren in bosonischer Darstellung (8.69) wieder auf einen physikalischen Zustand abgebildet.

Die Hamiltonoperatoren H_F und H_{AF} enthalten nur quartische Terme; bilineare Terme treten nicht auf

$$H_F = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{1}{4} (a_i^\dagger a_i - b_i^\dagger b_i) (a_j^\dagger a_j - b_j^\dagger b_j) + \frac{1}{2} (a_i^\dagger b_i b_j^\dagger a_j + a_j^\dagger b_j b_i^\dagger a_i) \right\} \quad (8.71a)$$

$$H_{AF} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ \frac{1}{4} (a_i^\dagger a_i - b_i^\dagger b_i) (a_j^\dagger a_j - b_j^\dagger b_j) + \frac{1}{2} (a_i^\dagger b_i a_j^\dagger b_j + b_j^\dagger a_j b_i^\dagger a_i) \right\} . \quad (8.71b)$$

Diese können ebenfalls in Molekularfeldnäherung behandelt werden. Tatsächlich muss man dabei *nicht* die Symmetrie brechen, was einen klaren Vorteil darstellt.

Der Hauptnachteil besteht darin, dass wir pro Gitterplatz in der Molekularfeldnäherung *zwei* unabhängige Anregungen einführen, obwohl es in der geordneten Phase pro Gitterplatz nur *eine* geben sollte. Dann wird die Wechselwirkung zwischen zwei Anregungen wieder essentiell, was aber über den Rahmen dieser Vorlesung hinausgeht.