

Festkörperphysik II

Studienjahr 2020/2021

Vorl.-Nr. 138.024

Vortragende:

Silke Bühler-Paschen & Jan Kuneš

Institut für Festkörperphysik

- 066 434 Materialwissenschaften
- 066 461 Technische Physik
- 810 Technische Physik
- 860 GW Gebundene Wahlfächer - Technische Mathematik

Vorwort

Das Ihnen vorliegende Skriptum Festkörperphysik II baut auf den Inhalten der Vorlesungen Materialwissenschaften und Festkörperphysik I auf. Weiters sind zum Verständnis des abgehandelten Stoffes Grundkenntnisse der Quantenmechanik und der Statistischen Physik von Nutzen. Ziel der Vorlesung ist es, von diesem Grundstock ausgehend eine Brücke zur aktuellen Festkörperforschung zu schlagen und Ihnen damit einen Einstieg in eigene Forschungsaktivitäten zu erleichtern und/oder Ihnen zu ermöglichen, von Publikationen und Vorträgen auf diesem Gebiet als „Beobachter“ profitieren zu können.

Aufgrund der kleinen Abstände der Atome im Festkörper (im Vergleich zur Flüssigkeit oder zum Gas) spielen Wechselwirkungen eine zentrale Rolle und sind daher auch das Kernstück der Vorlesung. Als Beispiel sei die Bewegung eines Atoms im Festkörper genannt. Sie ist keinesfalls unabhängig von der aller anderen Atome. Die Auslenkung eines einzelnen Atoms aus seiner Ruhelage zieht auf Grund der starken Wechselwirkung der Atome untereinander eine Bewegung der anderen Atome im Festkörper nach sich. Man spricht von einer kollektiven Anregung (Phonon). Dass das Modell des freien Elektronengases (Sommerfeld-Theorie, Festkörperphysik I), das Wechselwirkungen zwischen den Elektronen völlig vernachlässigt, viele Eigenschaften einfacher Metalle relativ gut beschreibt ist eigentlich überraschend, denn die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen sind keinesfalls klein. Dieses „Wunder“ kann mit der Theorie der Fermiflüssigkeit (s.u.) verstanden werden. Auch magnetische Momente im Festkörper, die auf die Spins der Elektronen zurückgehen, sind nicht unabhängig voneinander. So beruht z.B. das Phänomen der magnetischen Ordnung eben gerade auf der Wechselwirkung zwischen den Momenten. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen „Teilchenarten“ führen zu einer Vielzahl von interessanten Effekten wie z.B. der konventionellen Supraleitung (Elektron-Phonon-Wechselwirkung), der unkonventionellen Supraleitung (z.B. Elektron-Paramagnon-Wechselwirkung) oder dem Schweren-Fermionen-Verhalten (Elektron-Spin-Wechselwirkung). Derartige Wechselwirkungseffekte werden meist erst bei tiefen Temperaturen beobachtet, da die thermische Energie, die jeder Art von Ordnung entgegenwirkt, hier reduziert ist. Moderne experimentelle Festkörperphysik ist daher oft Tieftemperaturphysik. Die theoretische Beschreibung eines Ensembles wechselwirkender Teilchen, die sog. Vielteilchenphysik, stellt eine der bedeutendsten Herausforderungen der modernen Physik dar. Da die Anzahl der zu beschreibenden „Teilchen“ im Festkörper gigantisch ist (von der Größenordnung der Loschmidtzahl (im anglo-amerikanischen als „avogadronumber“ bezeichnet) $N_A \approx 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ist eine exakte quantenmechanische Behandlung des Festkörpers ausgeschlossen. Man ist auf Näherungsmethoden oder auf Modellrechnungen, in denen nur die wesentlichsten Wechselwirkungsterme behandelt werden, angewiesen.

In Kap. 1 wird ein Überblick über Materialien der aktuellen Festkörperforschung gegeben. Bei der Auswahl wurde jenen Systemen der Vorzug gegeben, in denen eine bestimmte Wechselwirkungen dominiert und somit gut „greifbar“ ist. In Kap. 2 wird eines der bedeutendsten Konzepte der modernen Festkörperphysik, das Quasiteilchenkonzept eingeführt und dessen Bedeutung für die Entwicklung der „Standardtheorie der Metalle“, der Theorie der Fermiflüssigkeit, erläutert. Bevor wir uns den Wechselwirkungen (Kap. 4) zuwenden können,

müssen wir genau definieren, welche „Teilchen“ wir miteinander wechselwirken lassen wollen. Dies geschieht im Kapitel über elementare Anregungen (Kap. 3). Während in Kap. 3 und 4 einige Modell-Hamiltonoperatoren besprochen werden, sind *ab initio*-Methoden Thema in Kap. 5. Die mikroskopische Beschreibung der konventionellen Supraleitung wird seit 2012 in Kap. 4 als Beispiel der Elektron-Phonon-Wechselwirkung behandelt und nicht mehr im Skriptum zu Festkörperphysik I.

Zur Erstellung des Skriptums wurden verschiedene Literaturquellen herangezogen. Originalliteratur wird stets im Text zitiert. Informationen, die aus Lehrbüchern stammen und somit als „Allgemeingut“ gelten, werden nicht im Text zitiert, jedoch unten angeführt. Sie können auch zur weiterführenden Lektüre herangezogen werden.

- *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, Philip L. Taylor, Olle Heinonen (Cambridge University Press, Cambridge, 2002, ISBN 0-521-77827-1)
- *Quantum Theory of the Solid State*, Joseph Callaway (Academic Press, Inc., Boston, 1991, ISBN 0-12-1555203-9)
- *Condensed Matter Physics*, Michael P. Marder (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, ISBN 0-471-17779-2)
- *Festkörpertheorie I/II*, Otfried Madelung (Springer Verlag, Berlin, 1972, ISBN 0-387-05731-5/0-387-05866-4)
- *Introduction to Condensed Matter Physics*, Feng Duan, Jin Guojun (World Scientific, New Jersey, 2005, ISBN 981-256-070-X)
- *Magnetism in the Solid State*, Peter Mohn (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003, ISBN 3-540-43183-7)
- *Superconductivity*, Werner Buckel, Reinhold Kleiner (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004, ISBN 978-3-527-40349-3)

Standardwerke:

- *Festkörperphysik*, Rudolf Gross/Achim Marx (Oldenbourg Verlag, München, 2012, ISBN 978-3-486-71294-0)
- *Einführung in die Festkörperphysik*, Charles Kittel (Oldenbourg Verlag, München, 1983, ISBN 3-486-32766-6)
- *Festkörperphysik*, N. W. Ashcroft/N. D. Mermin (Oldenbourg Verlag, München, 2001, ISBN 3-486-24834-0)
- *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, Harald Ibach und Hans Lüth (Springer Verlag, Berlin, 2009, ISBN 978-3-540-85794-5)

Das Skriptum wurde von Silke Bühler-Paschen, Institut für Festkörperphysik und Peter Mohn, Institut für Angewandte Physik ausgearbeitet. Es wird jährlich überarbeitet.

Inhaltsverzeichnis

1 Materialien der aktuellen Forschung	1
1.1 Schwere-Fermionen-Verbindungen	1
1.2 Quantenkritische Systeme	6
1.2.1 Quanten-Ising-Systeme	7
1.2.2 Quantenkritische Schwere-Fermionen-Systeme	8
1.3 Unkonventionelle Supraleiter	12
1.3.1 Hochtemperatur-Supraleiter	12
1.3.2 Schwere-Fermionen-Supraleiter	14
1.4 Niedrigdimensionale Systeme	17
1.4.1 Graphen	18
1.4.2 Das Kuprat SrCuO_2	20
1.4.3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen	21
2 Theorie der Fermiflüssigkeit	25
2.1 Das Konzept der Quasiteilchen	25
2.2 Spezifische Wärme und Paulisuszeptibilität	27
2.2.1 Statistische Thermodynamik der Quasiteilchen	28
2.2.2 Spezifische Wärme der Quasiteilchen	30
2.2.3 Effektive Masse	32
2.2.4 Fermiflüssigkeitsparameter	34
2.2.5 Magnetische Suszeptibilität	36
2.3 Transporteigenschaften	38
2.4 Kollektive Anregungen	40
2.5 Eigenschaften der wechselwirkenden Elektronen	40
3 Elementare Anregungen	43
3.1 Überblick	44
3.1.1 Elektronisches Quasiteilchen	44
3.1.2 Phonon	45
3.1.3 Soliton	47
3.1.4 Magnon	50
3.1.5 Paramagnon	53
3.1.6 <i>Domain-wall-</i> und <i>Flipped-spin</i> -Quasiteilchen	54

3.1.7	Spinon und Holon	56
3.1.8	Gebrochene <i>valence bonds</i> in <i>stripes</i>	57
3.2	Beispiele	60
3.2.1	Phonenen	60
3.2.2	Magnonen	63
4	Wechselwirkungen	77
4.1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	77
4.1.1	Der Fröhlich-Hamiltonoperator	78
4.1.2	Störungstheorie 2. Ordnung	81
4.1.3	Auswirkung auf die Dispersionsrelation der Phononen	82
4.1.4	Der Peierls-Übergang	83
4.1.5	Der Jahn-Teller-Übergang	85
4.1.6	Auswirkungen auf die Dispersionsrelation der Elektronen	91
4.1.7	Die BCS-Theorie der Supraleitung	92
4.2	Elektron-Spin-Wechselwirkung	115
4.2.1	Anderson-Modell	115
4.2.2	Von der Verunreinigung zum lokalen Moment	118
4.2.3	Skalentheorie	120
4.3	Elektron-Photon-Wechselwirkung	124
4.3.1	Photonen im Vakuum	124
4.3.2	Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen	126
4.3.3	Wechselwirkungsprozesse mit Photonen: Überblick	128
4.3.4	Phänomenologische Beschreibung der Wechselwirkung	129
5	Materialspezifische Methoden der Festkörperphysik	141
5.1	Elektronen im Kristall	141
5.1.1	Die <i>tight-binding</i> -Näherung	141
5.1.2	Hartree und Hartree-Fock-Methode	146
5.2	Dichtefunktional-Theorie	158
5.2.1	Das Hohenberg-Kohn-Sham-Theorem	158
5.2.2	Lokale Dichtefunktional-Näherung (LDA)	160
5.3	Starke elektronische Korrelationen	161
5.3.1	Hubbard-Model	162
5.3.2	Korrelationskorrekturen in der LDA	164
5.3.3	Dynamische Molekularfeld-Theorie (DMFT)	166
A	Das Fermigas	167
A.1	Quantenstatistik der Fermionen	167
A.2	Die Freie Energie des Fermigases	170
A.3	Zustandsdichte	177

Kapitel 1

Materialien der aktuellen Forschung

Ein Großteil der aktuellen Festkörperforschung beschäftigt sich mit Materialien, die mit den bisher beschriebenen Modellen (Skripten Materialwissenschaften und Festkörperphysik I) nicht oder nur sehr unzureichend beschrieben werden können. Einige dieser Materialien sollen hier beispielhaft vorgestellt werden.

1.1 Schwere-Fermionen-Verbindungen

Das paramagnetische Metall CeAl_3 ¹ kristallisiert in der hexagonalen Ni_3Sn -Struktur. Bei hohen Temperaturen zeigt die magnetische Suszeptibilität Curie-Weiss-Verhalten [$\chi = C/(T - \Theta_p)$], mit einem für Ce^{3+} charakteristischen effektiven magnetischen Moment. Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Originalveröffentlichung von 1975 sind in Abb. 1.1, 1.2 und 1.3 dargestellt. Die spezifische Wärme C (Abb. 1.1) steigt bei Temperaturen unterhalb von 150 mK linear mit der Temperatur T an: $C = \gamma T$. Der Proportionalitätsfaktor γ beträgt 1620 mJ/(mol K²). Die magnetische Suszeptibilität (Abb. 1.2) ist bei tiefen Temperaturen nur schwach temperaturabhängig und sättigt unterhalb von 100 mK bei einem Wert von 0,036 emu/mol (SI: $4,52 \cdot 10^{-7}$ m³/mol). Der spezifische elektrische Widerstand (Abb. 1.3) variiert unterhalb von 100 mK quadratisch mit der Temperatur: $\rho = \rho_0 + AT^2$. Der Proportionalitätsfaktor A beträgt 35 $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$.

Die spezifische Wärme von einfachen Metallen ist bei Temperaturen weit unterhalb der Debyetemperatur durch $C = \gamma T + \beta T^3$ gegeben. Der erste Term ist der elektronische, der zweite der phononische Beitrag. γ wird auch als der Sommerfeld-Koeffizient der spezifischen Wärme bezeichnet. Einfache Metalle haben γ -Werte von der Größenordnung 1 mJ/(mol K²), was im Einklang mit der Sommerfeld-Theorie freier Elektronen ist: $\gamma = (\pi^2 N k_B^2)/(2E_F)$ (N ist die Anzahl der Leitungselektronen pro Mol, k_B die Boltzmannkonstante und E_F die Fermienergie). Beispiel Au: $N = N_A$, $E_F = 5,53$ eV $\Rightarrow \gamma_{\text{theor}} = 0.63$ mJ/(mol K²); $\gamma_{\text{exp}} = 0.67$ mJ/(mol K²) (Ashcroft/Mermin).

Die Pauli-Suszeptibilität der Leitungselektronen ist in einfachen Metallen bei Temperaturen weit unterhalb der Fermitemperatur konstant und von der Größenordnung 10^{-10} m³/mol,

¹1975 als erste Schwer-Fermionen-Verbindung entdeckt

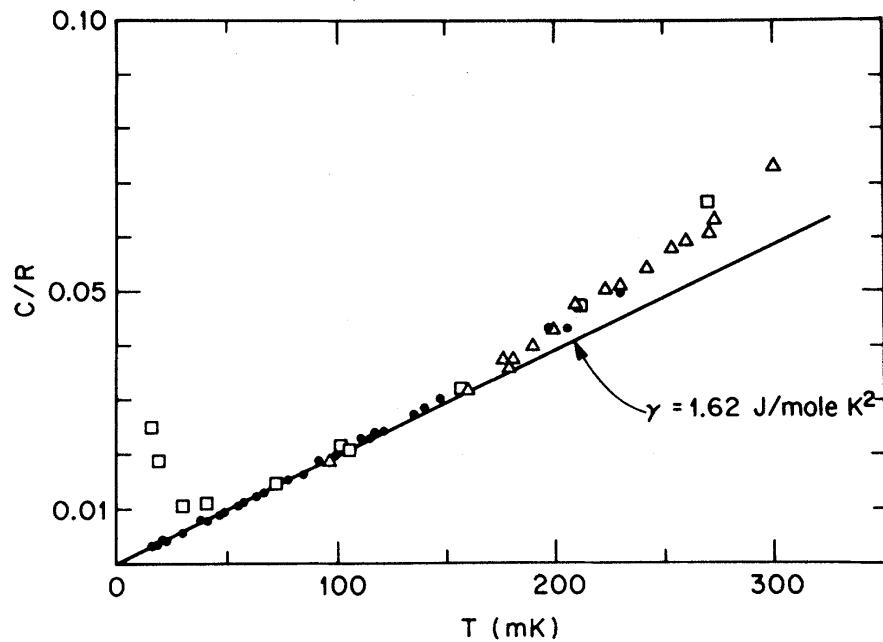


Abbildung 1.1: Spezifische Wärme von CeAl_3 als Funktion der Temperatur im Nullfeld (\bullet , \triangle) und bei 10 kOe (\square) [Andres et al., Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1779].

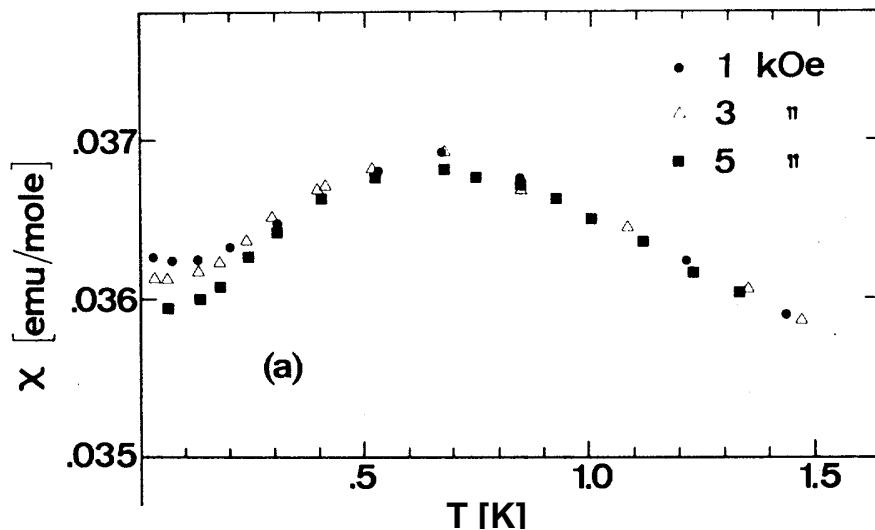


Abbildung 1.2: Magnetische Suszeptibilität von CeAl_3 als Funktion der Temperatur in verschiedenen Magnetfeldern [Andres et al., Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1779].

wiederum in Übereinstimmung mit der Sommerfeld-Theorie freier Elektronen: $\chi_{\text{Pauli}} = (3\mu_0\mu_B^2 N)/(2E_F)$ (μ_0 ist die Induktionskonstante, μ_B das Bohr'sche Magneton). Beispiel Na: $N = N_A$, $E_F = 3,24 \text{ eV} \implies \chi_{\text{Pauli, theo}} = 1,88 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$; $\chi_{\text{Pauli, exp}} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ (Kittel).

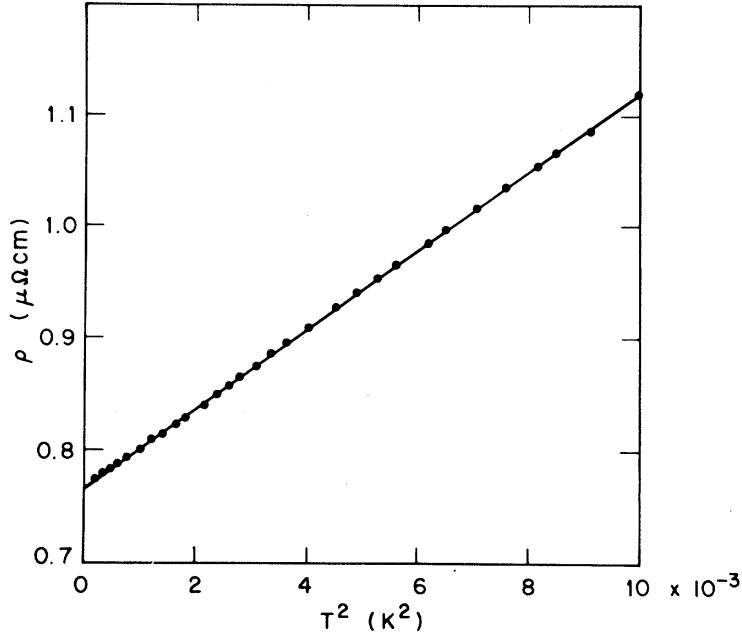


Abbildung 1.3: Elektrischer Widerstand von CeAl_3 als Funktion des Quadrats der Temperatur [Andres et al., Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1779].

Der elektrische Widerstand folgt in einfachen Metallen (Edelmetalle, Alkalimetalle) bei Temperaturen wesentlich unterhalb der Debyetemperatur einem T^5 -Gesetz: $\rho = \rho_0 + aT^5$. ρ_0 ist der durch elastische Streuung an Verunreinigungen bedingte Restwiderstand, der Term aT^5 ist durch Streuung an Phononen bedingt. In Übergangsmetallen wird hingegen wie in CeAl_3 eine T^2 -Abhängigkeit beobachtet, die durch Elektron-Elektron-Streuung bedingt ist.

Ein Vergleich des Verhaltens von CeAl_3 mit dem einfacher Metalle zeigt also, dass γ und χ_{Pauli} in CeAl_3 um drei Größenordnungen erhöht sind. Mit Hilfe der obigen Beziehungen der Sommerfeld-Theorie freier Elektronen kann das auf eine um drei Größenordnungen reduzierte („renormalisierte“) Fermienergie zurückgeführt werden. Andererseits entspricht es wegen $E_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$ ($\hbar = 2\pi\hbar$ ist die Plank'sche Konstante, k_F der Fermi-Wellenvektor) einer Erhöhung der Elektronenmasse m um drei Größenordnungen, was der Ursprung des Begriffs „Schwere Fermionen“ ist. Der normale T^5 -Term im elektrischen Widerstand ist in CeAl_3 durch eine wesentlich stärkere T^2 -Abhängigkeit überdeckt. Der Proportionalitätsfaktor A dieses Terms übertrifft den in Übergangsmetallen gefundenen um sechs Größenordnungen.

Ähnliche Eigenschaften wie in CeAl_3 wurden bis heute an einer Vielzahl verschiedenster binären und ternärer Verbindungen gefunden. Eine interessante Beobachtung ist, dass die Verhältnisse A/γ (Kadowaki-Woods-Verhältnis) und $\gamma/\chi_{\text{Pauli}}$ (Sommerfeld-Wilson-Verhältnis) für viele dieser Verbindungen annähernd konstant sind, obwohl die A -, γ - und χ_{Pauli} -Werte selbst um Größenordnungen variieren (Abb. 1.4). Das ist ein starker Hinweis dafür, dass die Renormalisierung aller drei Parameter eine gemeinsame Ursache hat. Wie

wir in Kapitel 2 sehen werden, entspricht das Tieftemperatur-Verhalten

$$C/T = \text{const} \quad (1.1)$$

$$\chi = \text{const} \quad (1.2)$$

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (1.3)$$

genau den Vorhersagen der Theorie der Fermiflüssigkeit.

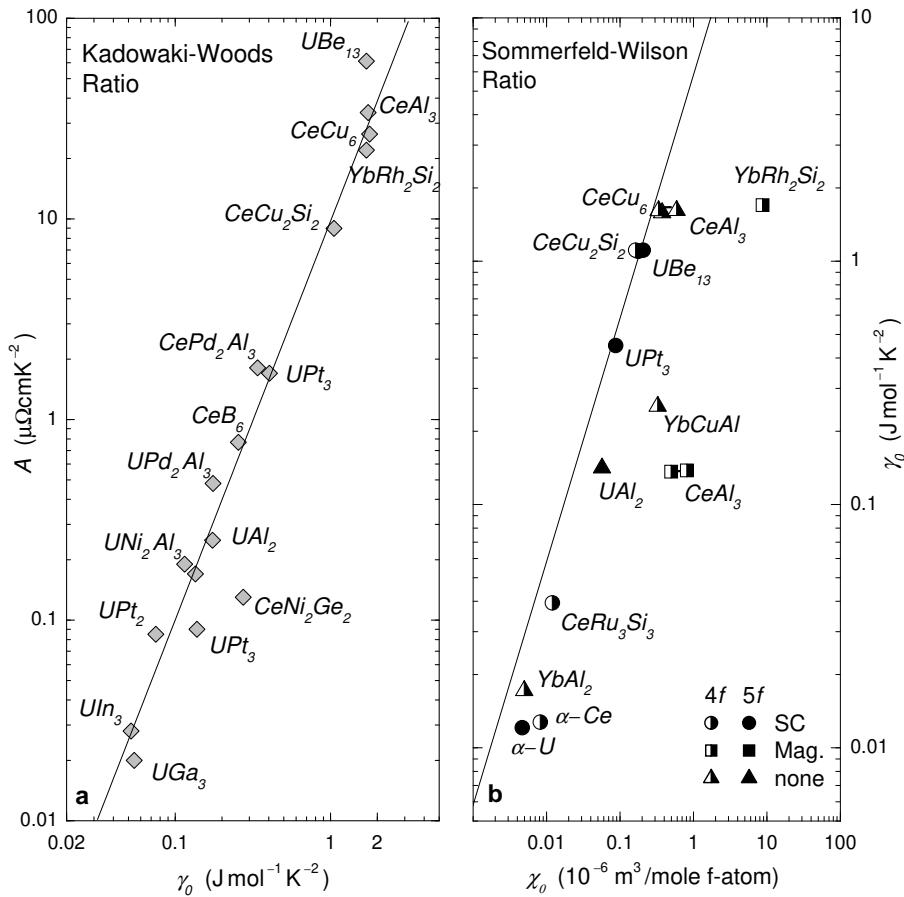


Abbildung 1.4: Charakteristische Parameter A , γ und χ_{Pauli} für verschiedene Schwere-Fermionen-Verbindungen. Die Linien entsprechen $A/\gamma^2 = 10 \mu\Omega\text{cm}(\text{mol K/J})^2$ und $R = \chi_{\text{Pauli}}/\gamma \cdot \pi^2 k_B^2/\mu_{\text{eff}}^2 = 1$ [J. Custers, Dissertation, TU Dresden, 2004].

Eine mikroskopische Theorie für Schwere-Fermionen-Systeme gibt es bis heute nicht. Die Ingredienzien für eine solche Theorie können wir aber leicht zusammenstellen. Schwere-Fermionen-Systeme sind Metalle. Daher wird man die Leitungselektronen berücksichtigen müssen. Weiters besetzt in all diesen Verbindungen ein Element der Seltenen Erden oder der Actiniden einen der Gitterplätze. Diese Elemente haben unvollständig gefüllte innere Schalen ($4f$ oder $5f$) und somit lokale magnetische Momente. Ein Gitter aus magnetischen Momenten muss also in der Theorie berücksichtigt werden. Es ist naheliegend anzunehmen, dass

das unkonventionelle Verhalten von Schwere-Fermionen-Systemen durch die Wechselwirkung dieser beiden Untersysteme bedingt ist. In Kapitel 4 werden wir einen Hamiltonoperator kennenlernen (Anderson-Hamiltonoperator), der häufig zur theoretischen Formulierung des Problems verwendet wird. Eine exakte Lösung dieses komplexen Vielteilchenproblems ist allerdings nicht möglich.

Viel zum derzeitigen Verständnis dieser Materialklasse haben Analogien zu Metallen mit sehr wenigen magnetischen Verunreinigungen beigetragen (z.B. Au mit 0.01% Fe, LaB₆ mit 0.5% Ce): Auch hier werden bei tiefen Temperaturen stark renormalisierte Werte für γ und χ_{Pauli} und ein anomales Widerstandsverhalten beobachtet. Die theoretische Beschreibung dieser sog. Kondo-Systeme ist wesentlich einfacher als die von Schwere-Fermionen-Systemen, sodass erstere heute als „verstanden“ gelten. 1964 erklärte Kondo das in Kondo-Systemen beobachtete Minimum im elektrischen Widerstand theoretisch. Es röhrt von der Streuung der Leitungselektronen an den magnetischen Momenten der Verunreinigungen her. Dieser Prozess führt bei nicht zu tiefen Temperaturen zu einem $-\ln(T)$ -Term im elektrischen Widerstand. In Kombination mit dem oben beschriebenen normalen $\rho = \rho_0 + aT^5$ -Verhalten ergibt sich das beobachtete Widerstandsminimum (Abschnitt 4.2). Das bei den tiefsten Temperaturen beobachtete $\rho = \rho_0 - AT^2$ -Verhalten wird auf die Ausbildung eines kollektiven gebundenen Zustandes zwischen dem lokalen Spin der magnetischen Verunreinigung und den Leitungselektronen zurückgeführt (Kondo-Effekt). Der lokale Spin wird dabei vom Kollektiv der Spins der Leitungselektronen kompensiert. Ein solcher Zustand entspricht in der elektronischen Zustandsdichte einer Resonanz am Fermi niveau (Kondo-Resonanz). Das experimentell beobachtete Tieftemperaturverhalten lässt sich mit dieser veränderten Zustandsdichte erklären.

In Schwere-Fermionen-Systemen sind die Abstände zwischen den lokalen Momenten wesentlich kleiner als in Kondo-Systemen. Daher kann die Wechselwirkung zwischen ihnen hier nicht vernachlässigt werden. Zwar kommt es wegen der stark lokalisierten Wellenfunktionen der *f*-Elektronen nicht zu einem direkten Austausch, doch spielt der indirekte Austausch über die Polarisierung der Leitungselektronen (RKKY-Wechselwirkung, vgl. Festkörperphysik I) eine wesentliche Rolle. Während die RKKY-Wechselwirkung magnetische Ordnung der lokalen Momente begünstigt, favorisiert die Kondo-Wechselwirkung die Kompensierung der lokalen Momente und einen unmagnetischen Grundzustand. Tatsächlich gibt es sowohl Schwere-Fermionen-Systeme mit magnetisch geordnetem (meist antiferromagnetischem) als auch mit paramagnetischem Grundzustand. Einen großen Fortschritt für das Gebiet bedeutete die Entdeckung, dass man gewisse Schwere-Fermionen-Verbindungen durch Variation eines nicht-thermischen Parameters wie Druck oder Magnetfeld kontinuierlich vom magnetisch geordneten in den paramagnetischen Zustand überführen kann. Solche Verbindungen werden in 1.2 vorgestellt.

1.2 Quantenkritische Systeme

In diesem Abschnitt werden wir verschiedene Materialklassen kennenlernen, in denen Quantenphasenübergänge auftreten.

Im Gegensatz zu klassischen Phasenübergängen wie dem Schmelzen von Eis bei 0°C oder dem ferromagnetischen Übergang von Eisen bei 770°C verlaufen Quantenphasenübergänge am absoluten Temperaturnullpunkt als Funktion eines nicht-thermischen Parameters wie Druck, chemische Zusammensetzung oder Magnetfeld. Abbildung 1.5 zeigt ein schematisches Phasendiagramm in der Umgebung eines quantenkritischen Punktes. Die dicke durch-

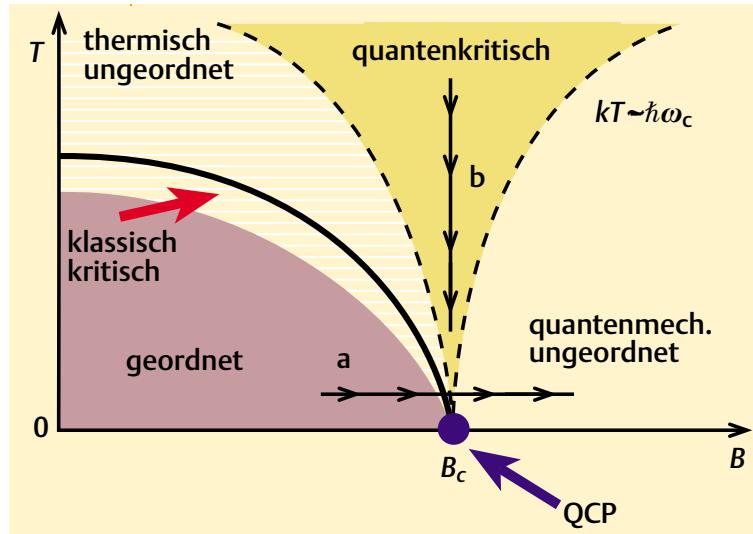


Abbildung 1.5: Schematisches Phasendiagramm in der Umgebung eines quantenkritischen Punktes (QCP), für den Fall, dass makroskopische Ordnung bei endlichen Temperaturen existiert [Vojta, Physik in unserer Zeit **32** (2001) 38].

gezogene Linie stellt die Phasengrenze zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Phase dar. Die Phasenumwandlung zwischen diesen beiden Phasen verlaufe kontinuierlich (Phasenübergang 2. Ordnung). B steht für den Parameter, der den Quantenphasenübergang steuert. Mit steigendem B werde die Temperatur des Übergangs in die geordnete Phase kontinuierlich reduziert und schließlich beim kritischen Wert B_c gänzlich unterdrückt. Ein kontinuierlicher Phasenübergang kann üblicherweise durch einen Ordnungsparameter (z.B. Magnetisierung im Falle eines ferromagnetischen Übergangs) charakterisiert werden. Der Ordnungsparameter ist eine thermodynamische Größe, deren thermodynamischer Mittelwert in der ungeordneten Phase verschwindet, während dieser in der geordneten Phase von Null verschieden ist. Die Abweichungen vom Mittelwert bezeichnet man als Fluktuationen des Ordnungsparameters. Es gibt klassische thermische Fluktuationen mit der typischen Energie $k_B T$ und Quantenfluktuationen mit der Frequenz ω und Energie $\hbar\omega$. Ein einfaches Beispiel für eine thermische Fluktuation ist die Überquerung eines Potentialbergs. Das Durchtunneln dieses Bergs entspricht einer Quantenfluktuation. Am Temperaturnullpunkt gibt es keine thermischen Fluktuationen. Daher wird ein Phasenübergang hier durch Quan-

tenfluktuationen getrieben. Im hell schraffierten Bereich in Abb. 1.5 dominieren thermische Fluktuationen um den geordneten Grundzustand, im hellen Bereich dominieren Quantenfluktuationen. Im quantenkritischen Bereich werden die Eigenschaften des Systems durch den quantenkritischen Grundzustand in Zusammenhang mit der Temperatur bestimmt. Experimente werden üblicherweise entweder bei konstanter (endlicher!) Temperatur als Funktion eines Kontrollparameters B gemacht (Weg a in Abb. 1.5) oder bei konstantem Kontrollparameter als Funktion der Temperatur (Weg b in Abb. 1.5).

1.2.1 Quanten-Ising-Systeme

Als Quanten-Ising-Systeme bezeichnet man Materialien, in denen sich magnetische Momente nur entlang einer bestimmten Achse im Raum ausrichten können. Ein solches System ist der Isolator LiHoF_4 . Das Selten-Erd-Element Holmium trägt einen Spin, der sich nur parallel oder antiparallel zur c -Achse des Kristalls ausrichten kann. Ohne Magnetfeld ordnet das System unterhalb der Curie-Temperatur $T_C = 1,53 \text{ K}$ ferromagnetisch (Abb. 1.6). Dabei

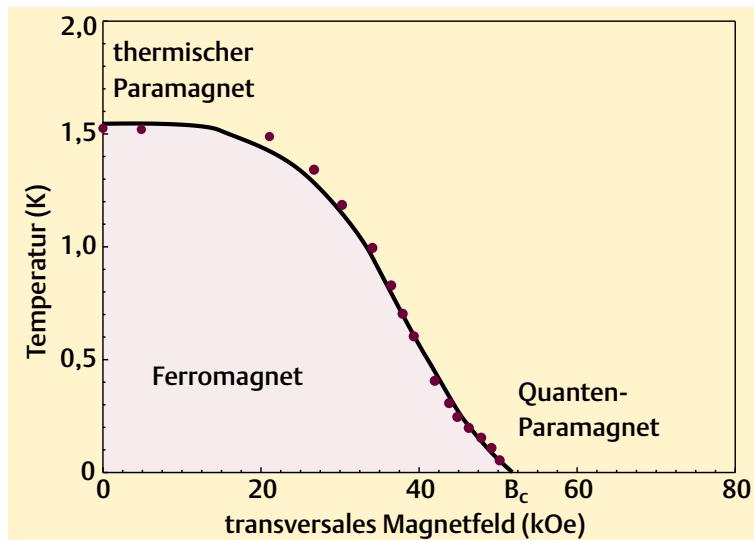


Abbildung 1.6: Phasendiagramm von LiHoF_4 in der Temperatur-Magnetfeld-Ebene [Bitko et al., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 940].

zeigen alle Spins in die gleiche Richtung, entweder „auf“ oder „ab“ (parallel oder antiparallel zur c -Achse). Der klassische Phasenübergang bei der endlichen Temperatur T_C (bei $B = 0$) ist ein Phasenübergang 2. Ordnung. Ein solcher Übergang ist durch eine bei T_C divergierende Korrelationslänge und -zeit charakterisiert. Die Korrelationslänge gibt die Größe der während der Korrelationszeit bestehenden ferromagnetisch geordneten Clustern an. Bei der Annäherung (von hohen Temperaturen her kommend) an T_C wachsen diese Cluster an und bleiben für längere Zeit bestehen, d.h., Korrelationslänge und -zeit wachsen an. Bei T_C divergieren Korrelationslänge und -zeit und ein Cluster erstreckt sich über die ganze Probe. Die Mittelung der Fluktuationen über große Volumina ist für das Phänomen der Universalität verantwortlich: das kritische Verhalten von sehr unterschiedlichen physikalischen Systemen

kann identisch sein. Die Magnetisierung (der Ordnungsparameter) nimmt im geordneten Zustand einen von Null verschiedenen Wert an. Die magnetische Suszeptibilität divergiert bei T_c , was einer extremen Empfindlichkeit des Systems auf ein externes Magnetfeld entspricht.

Wird nun ein Magnetfeld senkrecht zur c -Achse angelegt, so wird die ferromagnetische Ordnung sukzessive geschwächt und beim kritischen Wert des Magnetfelds $H_c = 49,3$ kOe gänzlich unterdrückt, wie in Abb. 1.6 gezeigt. Die Phasengrenze wurde mit Messungen der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur und des Magnetfelds bestimmt. Mittels dieser Daten wurde auch das kritische Verhalten sowohl im klassischen Grenzfall ($H = 0, T \geq T_c$) als auch im Quanten-Grenzfall ($T = 100$ mK, $H \geq H_c$) untersucht. In beiden Fällen variiert der Realteil der Suszeptibilität χ' als Funktion des normierten Abstandes vom kritischen Punkt $t = (T - T_c)/T_c$ bzw. $h = (H - H_c)/H_c$ mit einem einfachen Potenzgesetz: $\chi' \sim t^{-\gamma}$ (bzw. $\chi' \sim h^{-\gamma}$), wie dies für kritisches Verhalten typisch ist. γ wird als kritischer Exponent bezeichnet. Die Tatsache, dass eine Vielzahl ganz unterschiedlicher Materialien das selbe kritische Verhalten (den gleichen kritischen Exponenten) zeigen, wird als Universalität bezeichnet. In LiHoF_4 ist $\gamma \approx 1$. Dieses Verhalten entspricht den Vorhersagen der Molekularfeldtheorie. Die auf den beiden Seiten des Quantenphasenübergangs relevanten elementaren Anregungen werden wir in Abschnitt 3.1.6 behandeln.

Die Situation wird komplizierter, wenn zusätzlich zu lokalisierten magnetischen Momenten Ladungsträger vorhanden sind. Derartige Systeme werden im Folgenden behandelt.

1.2.2 Quantenkritische Schwere-Fermionen-Systeme

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, tritt quantenkritisches Verhalten in vielen Schwere-Fermionen-Systemen auf. Ein prototypisches Beispiel ist CePd_2Si_2 , das unterhalb der Néel-Temperatur $T_N \approx 10$ K antiferromagnetisch ordnet (Abb. 1.7). Unter Druck wird die Néel-Temperatur reduziert. Mit einer linearen Extrapolation von $T_N(p)$ wird der kritische Wert des Drucks, bei dem T_N verschwindet, zu 28 kbar (2,8 GPa) bestimmt. Dies entspricht einem quantenkritischen Punkt. In einem kleinen Bereich um diesen tritt Supraleitung unterhalb der kritischen Temperatur T_c auf. Auf diese werden wir in Abschnitt 1.3 noch weiter eingehen. Das Teilbild in Abb. 1.7 zeigt, dass der elektrische Widerstand beim kritischen Druck oberhalb T_c nicht dem T^2 -Gesetz einer Fermiflüssigkeit folgt, sondern annähernd proportional zu $T^{1.2}$ ansteigt, also der Beziehung

$$\rho = \rho_0 + AT^\alpha \quad (1.4)$$

mit $\alpha = 1.2$ gehorcht.

Ähnliches Verhalten wird auch in anderen Schwere-Fermionen-Systemen beobachtet. In Abb. 1.8 sieht man am Fall von YbRh_2Si_2 , dass die Abweichungen vom T^2 -Gesetz nur im quantenkritischen Bereich des Phasendiagramms (Abb. 1.5) auftreten. Der gemäß Glg. (1.4) bestimmte Exponent α ist in Abb. 1.8 als Helligkeit (bzw. Färbung) dargestellt. Im Nullfeld ordnet YbRh_2Si_2 unterhalb von 70 mK antiferromagnetisch. Die Néel-Temperatur wird mit steigendem Magnetfeld reduziert und verschwindet beim kritischen Feld von 0.7 T. Bei diesem Feld wird bis zu den tiefsten Temperaturen ein in T linearer Widerstand ($\alpha = 1$) beobachtet.

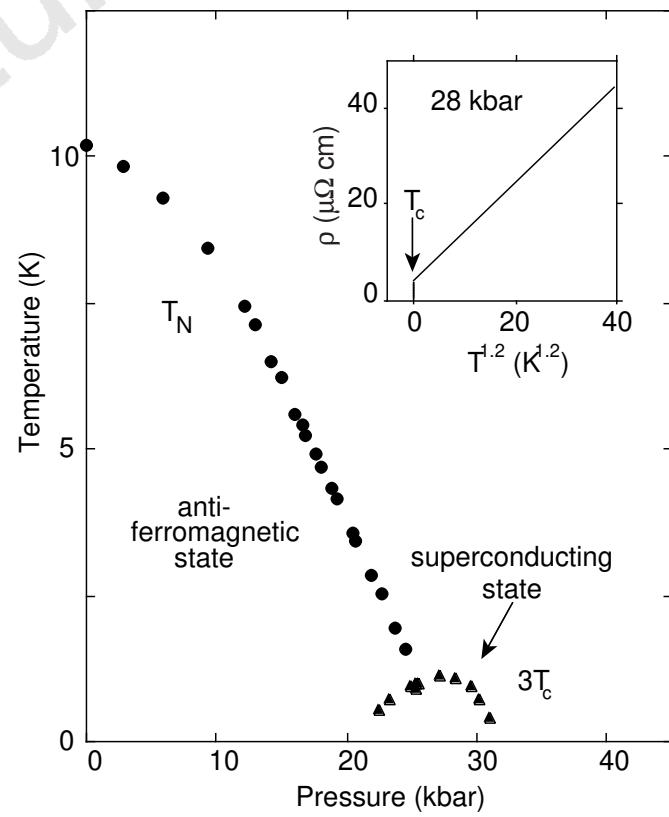


Abbildung 1.7: Phasendiagramm von CePd₂Si₂ in der Temperatur-Druck-Ebene. Teilbild: Elektrischer Widerstand als Funktion von $T^{1.2}$ [Mathur et al., Nature **394** (1998) 39].

Neben dem elektrischen Widerstand haben auch anderen Messgrößen im quantenkritischen Bereich einen ungewöhnlichen, vom Verhalten einer Fermiflüssigkeit (Glg. (1.1-1.3)) abweichenden Temperaturverlauf. Der Koeffizient aus spezifischer Wärme und Temperatur bleibt im quantenkritischen Bereich temperaturabhängig. Dies ist am Beispiel von CeCu_{6-x}Au_x, das bei der Dotierung $x_c = 0.1$ quantenkritisch ist (Abb. 1.9), in Abb. 1.10 gezeigt. Bei $x = 0.1$ (und bis zu den hier gemessenen Temperaturen auch bei $x = 0.05$) wird das Verhalten

$$C/T \sim -\ln T \quad (1.5)$$

beobachtet. Bei $x = 0$ wird C/T bei tiefen Temperaturen sehr flach, was dem Übergang zum Fermiflüssigkeitsverhalten nach Glg. (1.1) entspricht. Bei $x = 0.05$ wird ein solcher Übergang bei tieferen Temperaturen erwartet. Die Schultern für die Verbindungen mit $x \geq 0.15$ röhren vom antiferromagnetischen Phasenübergang her, das Abflachen der Kurven bei tieferen Temperaturen ist wiederum Zeichen für Fermiflüssigkeitsverhalten in der antiferromagnetischen Phase.

Die Ursache für das im quantenkritischen Bereich auftretende sog. Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten ist noch nicht abschließend geklärt. Ein Erklärungsansatz geht davon aus, dass Quantenfluktuationen die Ursache sind. In Schwere-Fermionen-Systemen mit

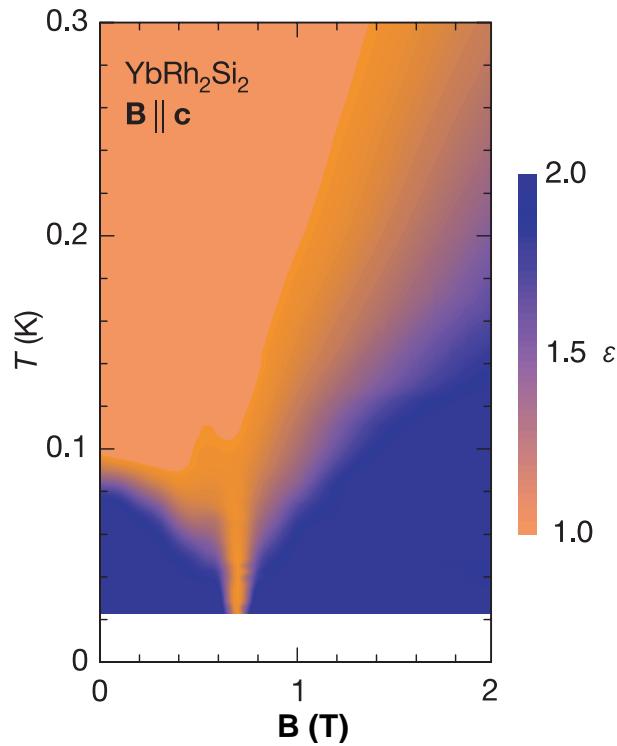


Abbildung 1.8: Phasendiagramm von YbRh_2Si_2 in der Temperatur-Magnetfeld-Ebene in Form des Widerstand-Exponenten α (hier mit ϵ bezeichnet) [Custers et al., Nature **424** (2003) 524].

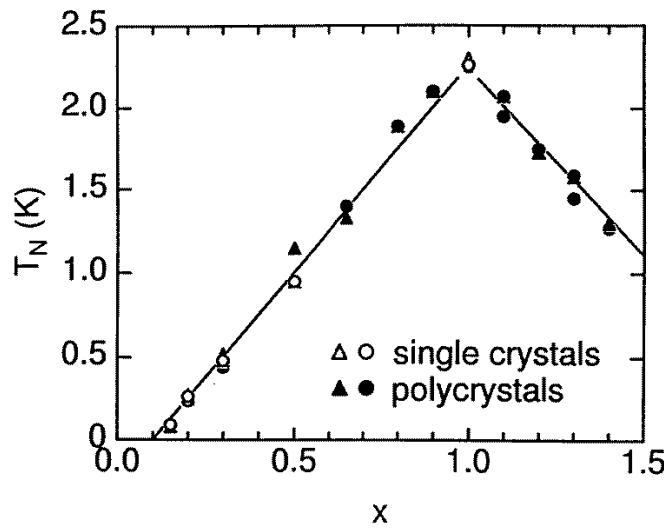


Abbildung 1.9: Phasendiagramm von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ in der Temperatur-Dotierungs-Ebene [v. Löhneysen et al., J. Phys. Condens. Matter **8** (1996) 9689].

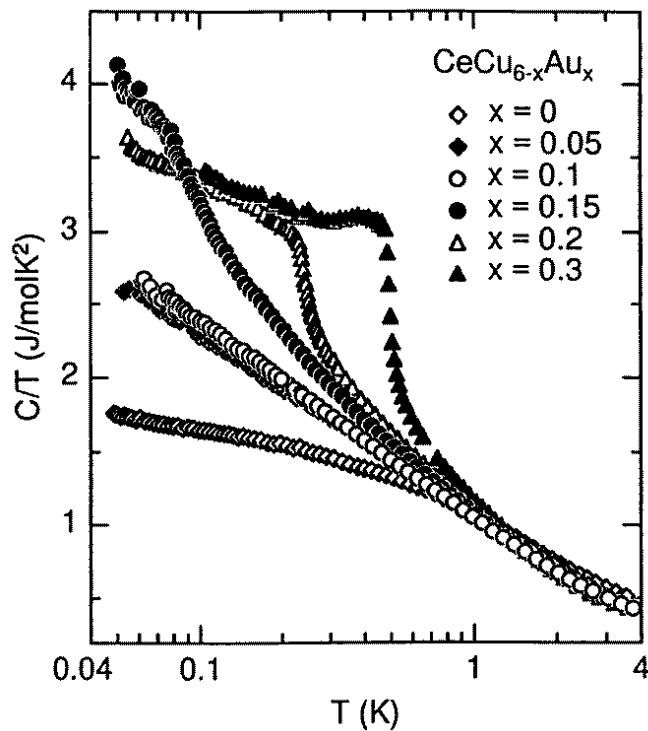


Abbildung 1.10: Temperaturabhängigkeit des Quotienten aus spezifischer Wärme und Temperatur von $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ [von Löhneysen et al., J. Phys. Condens. Matter **8** (1996) 9689].

antiferromagnetischem Ordnungsparameter dominieren meist antiferromagnetische Spinfluktuationen (auch Paramagnonen genannt, vgl. Abschnitt 3.1.5). Ihre Anwesenheit macht sich dadurch bemerkbar, dass nahe am quantenkritischen Punkt dauernd kleinere und größere antiferromagnetische Bereiche entstehen und wieder verschwinden. Mit abnehmender Temperatur wächst die typische Größe dieser Bereiche und damit auch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die durch den Austausch von Spinfluktuationen bedingt ist. Dies würde das anomale Widerstandsverhalten qualitativ erklären. Andererseits beeinflussen die magnetischen Fluktuationen, die als Quasiteilchen aufgefasst werden können, natürlich auch die Energiebilanz und damit die spezifische Wärme. Der Anstieg von C/T mit abnehmender Temperatur bedeutet in diesem Bild, dass mit abnehmender Temperatur immer mehr Spinfluktuationen erzeugt werden. Verschiedene experimentelle Beobachtungen insbes. an $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ und YbRh_2Si_2 deuten aber darauf hin, dass zumindest nicht alle quantenkritischen Schwere-Fermionen-Systeme auf diese Art verstanden werden können. Gänzlich neue Ansätze ziehen in Betracht, dass es die Quasiteilchen der Fermiflüssigkeit beim quantenkritischen Punkt überhaupt nicht mehr gibt, sondern dass sie am quantenkritischen Punkt „auseinanderbrechen“. Auf der paramagnetischen Seite wäre ein Komposit-Teilchen aus lokalem magnetischem Moment und einer das Moment abschirmenden Elektronenwolke ein plausibles Quasiteilchen. Dieses würde am quantenkritischen Punkt in ein von den Leitungselektronen unabhängiges lokales magnetisches Moment und einfache elektronische Quasiteilchen aufbre-

chen.

Besonders interessant ist, dass in einigen Materialien in der Nähe des quantenkritischen Punktes neue Phasen beobachtet wurden. Ein Beispiel hierfür ist die supraleitende Phase in CePd_2Si_2 , die in Abb. 1.7 gezeigt wurde. In der Verbindung URu_2Si_2 wurde lange eine Phase unbekannter Natur (Phase mit „hidden order“) diskutiert. Neueste Ergebnisse deuten nun darauf hin, dass hier Hexadecapole ordnen [Tóth & Kotliar, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 266405]. Wenn auch ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen Tieftemperaturphasen und einem quantenkritischen Punkt noch nicht bewiesen werden konnte, so scheint die Annahme, dass die Vielzahl niederenergetischer Anregungen in der Umgebung eines quantenkritischen Punktes die Entstehung neuer Phasen begünstigt, zumindest plausibel.

Es gibt noch etliche weitere Materialklassen, die derzeit im Zusammenhang mit Quantenkritikalität diskutiert werden, so z.B. diverse Oxide und Übergangsmetall-Verbindungen, Kondoisolatoren, Spingläser, organische Ladungstransfer-Komplexe, Hochtemperatur-Supraleiter und Quanten-Punkt-Systemen. Und es gibt sogar Hinweise darauf, dass Quantenkritikalität auch ausserhalb der Festkörperphysik von Bedeutung ist, z.B. in Multilagen aus He^3 -Atomen. Faszinierend – wenn auch noch etwas spekulativ – ist die derzeitige Diskussion über Parallelen mit der Physik Schwarzer Löcher.

1.3 Unkonventionelle Supraleiter

Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen, bei dem die beweglichen Elektronen eines Metalls unterhalb einer kritischen Temperatur sog. Cooper-Paare bilden und in einen gemeinsamen Grundzustand „kondensieren“. Die Paarbildung ist erforderlich, da nur Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) den gleichen Zustand einnehmen können, während dies für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) wie Elektronen nach dem Pauliprinzip verboten ist. Für konventionelle Supraleiter basiert der Paarungsmechanismus auf der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen (Phononen), wie sie die BCS-Theorie beschreibt. Einen Abriss dieser mikroskopischen Theorie der Supraleitung werden wir in Kapitel Wechselwirkungen behandeln. Es gibt aber auch Materialien, in denen dieser Paarungsmechanismus unwahrscheinlich ist. Einige solche Systeme wollen wir im Folgenden vorstellen.

1.3.1 Hochtemperatur-Supraleiter

Seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung in der Familie der Cuprate im Jahre 1986 durch Bednorz und Müller bleibt trotz einer Fülle an experimentellen Ergebnissen der zu Grunde liegende mikroskopische Mechanismus unklar. Ein auch nur halbwegs vollständiger Überblick über den Stand der Forschung an Hochtemperatur-Supraleitern würde eine ganze Vorlesung füllen. Hier wurde daher eine Auswahl nur weniger Aspekte getroffen.

In Abb. 1.11 ist die Struktur des typischen Hochtemperatur-Supraleiters $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ zu sehen. Charakteristisch sind die CuO_2 -Ebenen, die für die Supraleitung in den Cupraten eine entscheidende Rolle spielen. Die bisher höchste kritische Temperatur von 133.5 K wurde in dem System $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ gefunden, in dem gleich drei CuO_2 -Ebenen pro Einheitszelle vorhanden sind. Die Schichtstruktur führt zu extrem anisotropem Verhalten im normal

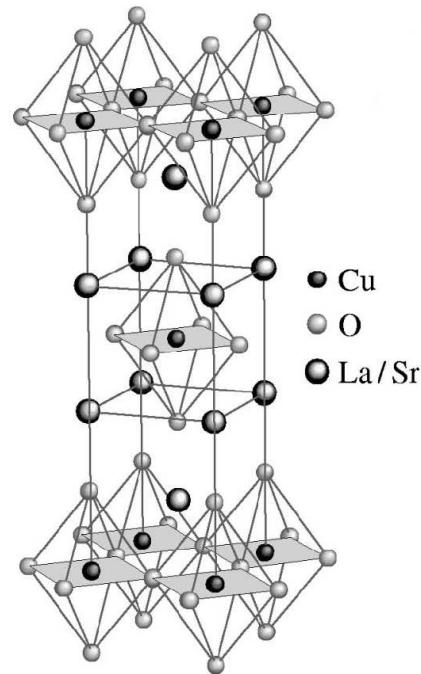


Abbildung 1.11: Tetragonale Hochtemperatur-Struktur von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [Damaselli et al., Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 474].

leitenden Zustand. Der elektrische Widerstand senkrecht zu den CuO₂-Ebenen kann bis zu tausend Mal größer sein als der entlang der Ebenen.

Das phänomenologische Phasendiagramm, der Elektron- und Loch-dotierten (*n*- und *p*-Typ) Hochtemperatur-Supraleiter ist in Abb. 1.12 am Beispiel von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ gezeigt. Ohne Dotierung ($x = 0$) sind beide Verbindungen antiferromagnetische Isolatoren. Bereits dieser Zustand ist ungewöhnlich, da die Systeme gemäß Bandstrukturrechnungen Metalle sein sollten. Er röhrt von starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen her und wird als Mott-Isolator bezeichnet. (In einem Mott-Isolator ist jeder Gitterplatz mit einem Elektron besetzt. Für eine Bewegung der Elektronen müsste ein Gitterplatz zeitweise doppelt besetzt werden. Dieser Prozess würde wegen der starken Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen zu viel Energie kosten und findet daher nicht statt.) Mit zunehmender Dotierung wird die antiferromagnetische Phase unterdrückt und schließlich eine supraleitende Phase stabilisiert. Der supraleitende Ordnungsparameter (die Energielücke) hat nicht wie bei konventionellen Supraleitern *s*-Wellen-Symmetrie, sondern *d*-Wellen-Symmetrie. Das heißt, dass die Energielücke an bestimmten Orten der Fermifläche verschwindet. Hier sind elektronische Anregungen beliebig kleiner Energie möglich. Proben mit maximaler Sprungtemperatur werden als „optimal dotiert“ (*optimally doped*) bezeichnet, solche mit kleinerer bzw. größerer Dotierung als „unterdotiert“ (*underdoped*) bzw. „überdotiert“ (*overdoped*). Im wesentlich genauer untersuchten Loch-dotierten Fall gibt es eine weitere Linie im Phasendiagramm. Unterhalb dieser oft mit T^* bezeichneten charakteristischen Temperatur verschwinden niederenergetische Spin-Fluktuationen mit abnehmender

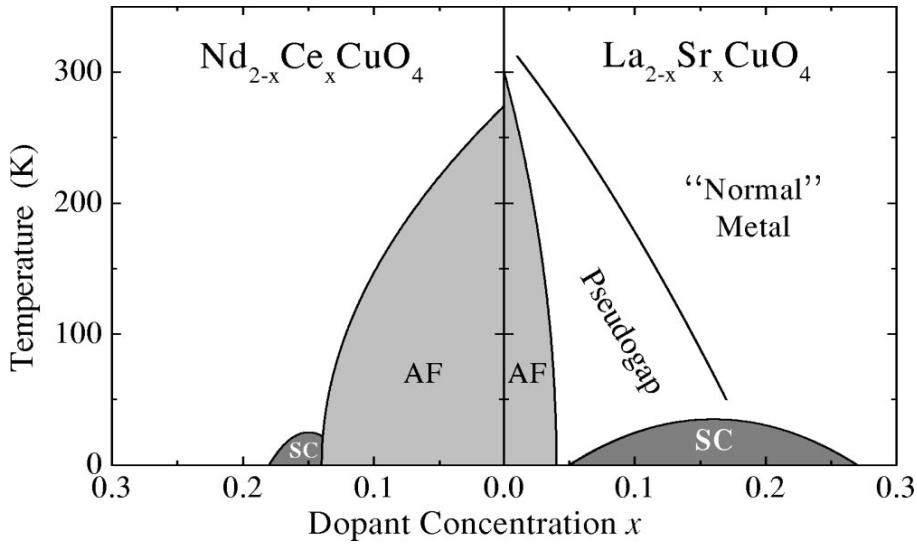


Abbildung 1.12: Phänomenologisches Phasendiagramm der Hochtemperatur-Supraleiter am Beispiel von $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [Damascelli et al., Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 473].

Temperatur, was auf eine (Pseudo-)Energielücke (*pseudogap*) der Breite $k_B T^*$ im elektronischen Anregungsspektrum zurückgeführt wird. Innerhalb dieses pseudogap-Bereich kann es je nach Material und Probenqualität weitere Phasen mit lokaler oder inkommensurabler (nicht gitterperiodischer) magnetischer Ordnung geben, z.B. einen Spin-Glas-Zustand oder einen als „Streifen“ (*stripes*) bezeichneten Zustand mit inhomogener Spin- und Ladungsordnung, der statisch oder zeitlich fluktuiert sein kann (vgl. Abschnitt 3.14). In überdotierten Proben scheinen magnetische Korrelationen hingegen vernachlässigbar zu sein. Damit drängt sich ein Vergleich mit Schwere-Fermionen-Supraleitern wie dem in Abschnitt 1.2.2 besprochenen CePd_2Si_2 auf. Die Rolle der Néel-Temperatur spielt im Fall der Hochtemperatur-Supraleiter die pseudogap-Temperatur T^* . Es wird spekuliert, dass es einen quantenkritischen Punkt gibt, an dem T^* verschwindet und dass die Cooper-Paare durch den Austausch kritischer Spinfluktuationen gebildet werden. Tatsächlich wird auch in Hochtemperatur-Supraleitern in der Umgebung dieses hypothetischen quantenkritischen Punktes Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten beobachtet (Abb. 1.13), so z.B. ein mit der Temperatur linear ansteigender elektrischer Widerstand (Abb. 1.14). Es muss aber betont werden, dass es für diese Erklärung derzeit keinen breiten Konsens gibt, ebensowenig wie für irgend einen anderen Erklärungsansatz.

1.3.2 Schwere-Fermionen-Supraleiter

In einigen Schwere-Fermionen-Verbindungen (z.B. CeIn_3 , CeRh_2Si_2 , CeNi_2Ge_2) wird wie für CePd_2Si_2 (Abschnitt 1.2.2) in der unmittelbaren Umgebung des quantenkritischen Punktes Supraleitung beobachtet. Die kritische Temperatur ist niedrig (ca. 0.4 K für CePd_2Si_2). Zudem tritt Supraleitung nur in sehr reinen Proben (Proben mit niedrigem Restwiderstand)

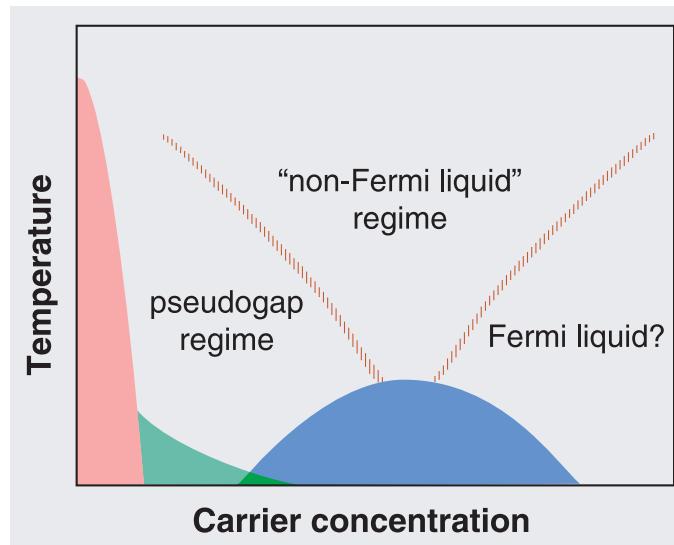


Abbildung 1.13: Schematisches Phasendiagramm der Hochtemperatur-Supraleiter [Orenstein und Millis, Science **288** (2000) 468].

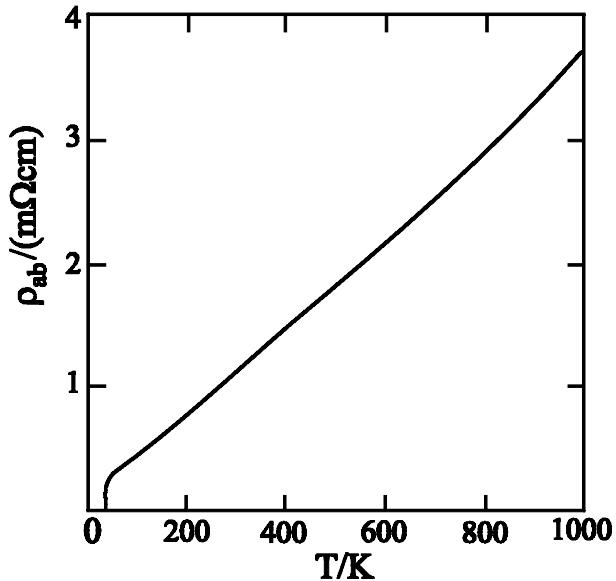


Abbildung 1.14: Elektrischer Widerstand von $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, gemessen entlang den CuO_2 -Ebenen, als Funktion der Temperatur [Takagi et al., Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2975].

auf. Es wird davon ausgegangen, dass diese Supraleitung nicht wie in konventionellen Supraleitern durch den Austausch von Phononen bedingt ist, sondern durch den Austausch von Spinfluktuationen (vgl. Abschnitt 1.2.2 und 3.1.5). Theoretische Modelle, die den quantenkritischen Punkt als Spindichtewellen-Instabilität beschreiben, sagen tatsächlich Supraleitung mit obigen Eigenschaften vorher. Dies ist auch mit der Beobachtung konsistent, dass in Schwere-Fermionen-Verbindungen wie YbRh_2Si_2 oder $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$, in denen die magneti-

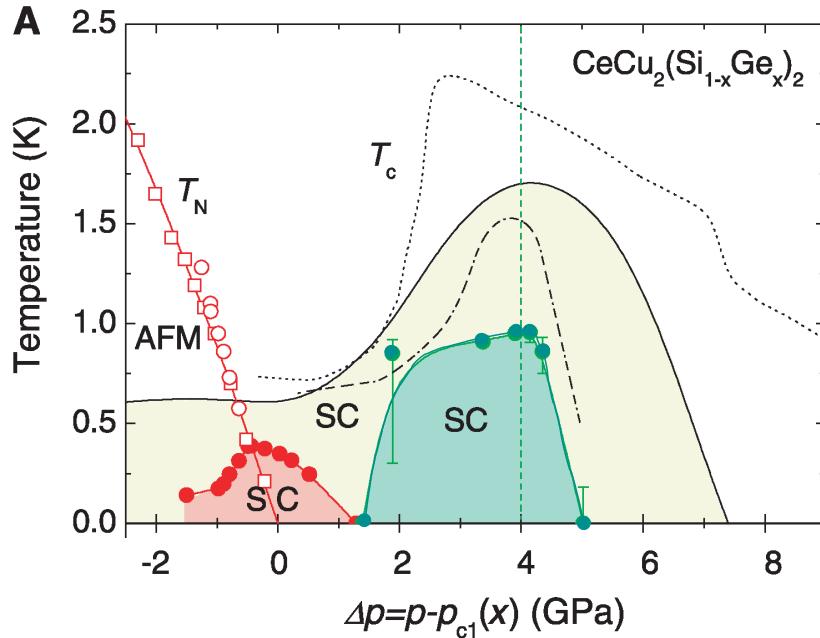


Abbildung 1.15: Phasendiagramm von $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ in der Temperatur-Druck-Ebene [Yuan et al., Science **302** (2003) 2104].

sche Ordnung auf lokalisierte magnetische Momente zurückgeführt wird (und nicht auf eine Spindichtewelle der Leitungselektronen), bisher keine Supraleitung in der Nähe des quantenkritischen Punktes gefunden wurde.

Auf die Existenz eines weiteren, neuen Paarungsmechanismus scheinen Ergebnisse an der Verbindung CeCu_2Si_2 hinzuweisen. In Abb. 1.15 ist das Phasendiagramm für $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ dargestellt. Mit zunehmender Unordnung durch Dotierung wird die Supraleitung, die sich in reinem CeCu_2Si_2 (punktierter und strich-punktierter Kurven) und CeCu_2Ge_2 (dunkle durchgezogene Kurve) über das ganze Phasendiagramm erstreckt, geschwächt und zerfällt bei $x = 0.1$ (dunkle Bereiche) in zwei voneinander getrennte supraleitende Phasen: Eine Phase in der Umgebung des quantenkritischen Punktes, bei dem die Néel-Temperatur verschwindet und die mit Spinfluktuationen erklärt wird und eine zweite Phase mit maximalem T_c bei 4 GPa. Verschiedene Experimente deuten darauf hin, dass bei diesem Druck ein Valenzübergang des Ce auftritt (ein Teil des lokalisierten f -Elektrons des Ce wird itinerant). Damit Supraleitung durch den Austausch kritischer Valenzfluktuationen als Paarungsmechanismus in Frage kommt, müsste der Valenzübergang bei $T = 0$ ein quantenkritischer Punkt und somit ein kontinuierlicher Übergang sein. Im Allgemeinen sind Valenzübergänge allerdings Phasenübergänge erster Ordnung. Daher müsste es sich hier um einen quantenkritischen Endpunkt handeln. Dies kann erreicht werden, wenn ein kritischer Endpunkt einer Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung gerade bei $T = 0$ zu liegen kommt.

Unkonventionelle Supraleitung tritt noch in weiteren Materialklassen, wie z.B. in Einfach-Lagen-Perovskit-Ruthenaten (z.B. Sr_2RuO_4) und in quasi-zweidimensionalen organischen

Leitern (z.B. BEDT-TTF) auf. Es handelt sich also um ein relativ weit verbreitetes Phänomen. Ob die 2008 mit $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) entdeckten „Pnictid“-Supraleiter (Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296), die seither in großem Maßstab untersucht werden, auch zu den unkonventionellen Supraleitern gehören, ist noch nicht abschließend geklärt. Auf jeden Fall weisen einige Vertreter dieser Klasse, deren höchste Sprungtemperatur derzeit 56 K beträgt ($\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$), gewisse Ähnlichkeiten sowohl mit den Hochtemperatur-Supraleitern als auch mit den Schwer-Fermionen-Supraleitern auf (vgl. Abb. 1.16).

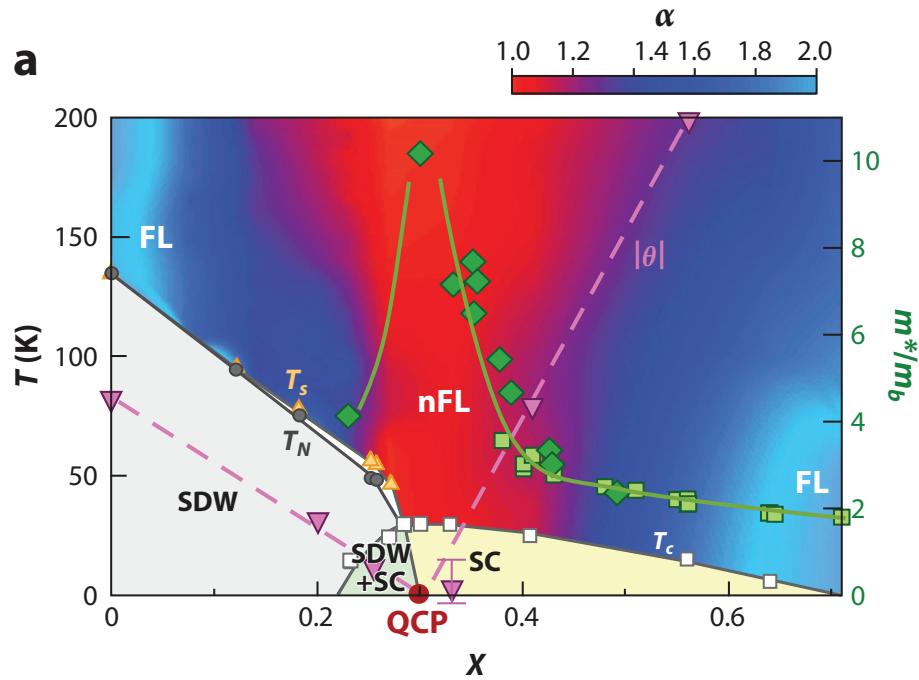


Abbildung 1.16: Phasendiagramm von $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ in der Temperatur- x -Ebene [Shibauchi et al., Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 5 (2014) 113]. Unterhalb der Néel temperatur T_N ordnet das Material in Form einer antiferromagnetischen Spindichtewelle (SDW). Die höchste kritische Temperatur T_c für Supraleitung (SC) wird oberhalb dem quantenkritischen Punkt (QCP) erreicht. Im normalleitenden Bereich darüber tritt Nicht-fermiflüssigkeitsverhalten im elektrischen Widerstand $\rho \sim T^\alpha$ auf.

1.4 Niedrigdimensionale Systeme

In dreidimensionalen Leitern wird abgesehen von der Umgebung von Quantenphasenübergängen im Allgemeinen Fermiflüssigkeitsverhalten beobachtet. Das liegt daran, dass hier die freien Elektronen im Zusammenspiel mit den positiv geladenen Ionen des Kristallgitters für eine effektive Abschirmung der langreichweiten Coulomb-Felder sorgen. In reduzierten Dimensionen wird diese Abschirmung weniger effizient. Im Grenzfall eindimensionaler Leiter ist die Abschirmung so schwach, dass das Bild der Fermiflüssigkeit gänzlich

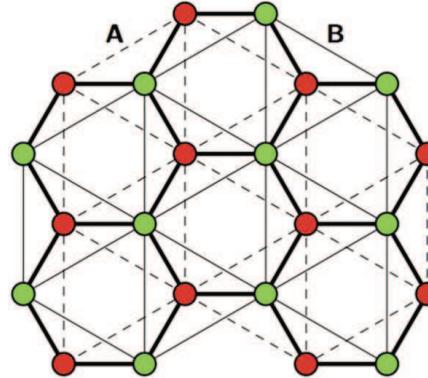


Abbildung 1.17: Die hexagonale Anordnung von Kohlenstoffatomen in Graphen kann man sich durch Ineinandersetzen von zwei trigonalen Untergittern (A: rote mit strichlierten Linien verbundene Punkte, B: grüne, mit dünnen durchgezogenen Linien verbundene Punkte) entstanden denken [Drut und Lähde, Phys. Rev. B 79 (2009) 165425].

zusammenbricht. Das experimentell beobachtete Verhalten ist vielmehr im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen für eine sog. Luttinger-Flüssigkeit. Im Folgenden werden einige niedrigdimensionale Materialien vorgestellt.

1.4.1 Graphen

Das zweidimensionale Graphen besteht aus einer einzigen Monolage von Kohlenstoffatomen. Wie in einer Schicht von Graphit ist jedes Kohlenstoffatom in Graphen von drei weiteren umgeben, wodurch sich eine bienenwabenförmige Struktur ausbildet (Abb. 1.17).

Konstantin Novoselov und Andre Geim von der Universität Manchester gelten als die Entdecker von Graphen – sie präparierten 2004 erstmals freistehende einschichtige Graphenkristalle (Novoselov, Geim et al., Science 306 (2004) 666, Abb. 1.18, links unten). 2010 erhielten sie für ihre Arbeiten an Graphen den Physik-Nobelpreis.

Die Quasiteilchen-Eigenschaften der Ladungsträger in Graphen, die uns hier ja besonders interessieren, sind in Abb. 1.19 im Vergleich mit denen anderer Quasiteilchen beschrieben. Allerdings hat sich gezeigt, dass diese Beschreibung nur auf Graphen, das auf der Oberfläche eines anderen Materials (z.B. SiO_2) adsorbiert ist, gilt. Freistehendes Graphen ist hingegen gemäß Bandstrukturrechnungen ein Halbleiter (Abb. 1.18), was wahrscheinlich auf die Ausbildung einer gewellten Oberfläche (*rippling*) zurückzuführen ist.

Eine auch für Anwendungen (z.B. Transistoren mit hoher Taktrate) besonders relevante Eigenschaft von Graphen ist die extrem hohe elektrische Leitfähigkeit. Mobilitäten von mehr als $25 \text{ m}^2/(\text{Vs})$ wurden gemessen. Ein interessanter Zusammenhang zu unkonventionellen Supraleitern scheint sich aufzutun, wenn zwei Graphen-Monolagen aufeinander gestapelt werden und um einen “magischen” Winkel zueinander verdreht werden. Dann entsteht nämlich Supraleitung (Fig. 1.20), die wegen dem im Vergleich zu konventionellen Supraleitern stark erhöhten Wert von $T_c/T_F \approx 0.08$ (T_c ist die Sprungtemperatur, T_F die Fermitemperatur) als unkonventionell eingestuft wird.

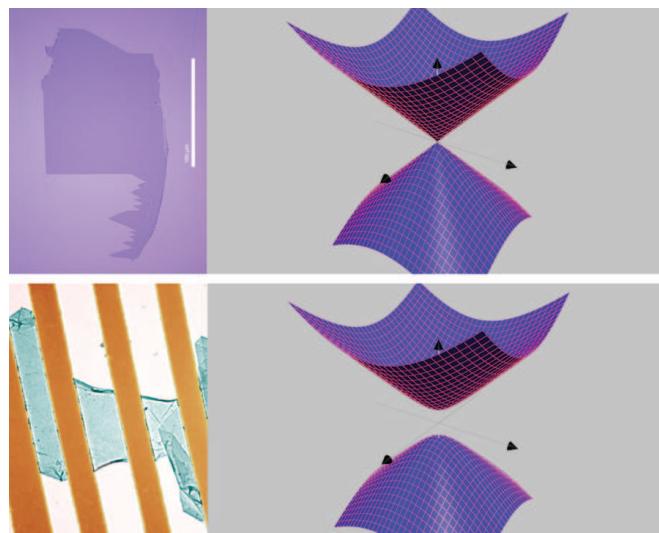


Abbildung 1.18: Oben links: Graphene auf SiO_2 , Aufnahme mit optischem Mikroskop. Unten links: Freistehendes Graphen, Aufnahme mit Transmissions-Elektronenmikroskop. Die jeweilige Bandstruktur ist rechts gezeigt. Graphen auf SiO_2 ist ein Halbmetall mit konischer Dispersion. Freistehendes Graphen ist ein Halbleiter mit endlicher Energielücke [Castro Neto, Physics 2 (2009) 30].

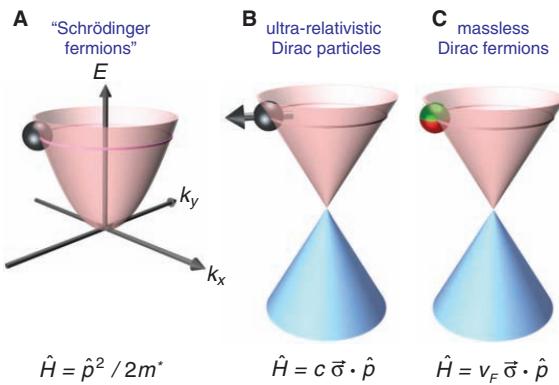


Abbildung 1.19: Quasiteilchen im Vergleich. (A) Ladungsträger mit der effektiven Masse m^* und dem Impulsoperator \hat{p} , die mit der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden. (B) Relativistische Teilchen werden im Limes verschwindender Ruhemasse mit der Dirac-Gleichung beschrieben. c ist die Lichtgeschwindigkeit und $\vec{\sigma}$ die Pauli-Matrizen. (C) Ladungsträger in Graphen werden masselose Dirac-Fermionen genannt. Sie werden mit einem 2-dimensionalen Analogon der Dirac-Gleichung beschrieben, wobei die Fermigeschwindigkeit $v_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ die Rolle von c spielt und $\vec{\sigma}$ eine 2-dimensionale Pseudospin-Matrix ist, die die beiden Untergitter des hexagonalen Gitters beschreibt [Geim, Science 324 (2009) 1530].

Inzwischen ist bekannt, dass Quasiteilchen mit linearer Dispersion auch in dreidimensionalen Festkörpern existieren, insbesondere in sog. Dirac- oder Weyl-Halbmetallen; eine Vielzahl von unterschiedlichen Materialien wird in diesem Zusammenhang untersucht [Ar-

mitage et al., Rev. Mod. Phys. **90** (2018) 015001]. Am Institut für Festkörperphysik wurde mit $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pd}_3$ vor Kurzem das erste elektronisch hochkorrelierte Weyl-Halbmetall entdeckt [Dzsaber et al., Phys. Rev. Lett. **118** (2017) 246601 & arXiv:1811.02819].

1.4.2 Das Kuprat SrCuO_2

Die Struktur von SrCuO_2 ist in Abb. 1.21 dargestellt. Jedes Cu-Atom ist von vier in einer Ebene liegenden O-Atomen umgeben. Diese sog. CuO_4 -Plaketten sind über gemeinsame Kanten so angeordnet, dass sich entlang der c -Achse zickzack-förmige CuO_2 -Ketten ergeben. Die Wechselwirkung zwischen Cu^{2+} -Ionen entlang dieser Ketten ist wesentlich stärker als jene zwischen den Ketten, was zu quasi-eindimensionalem Verhalten führt. Die Spins der Cu^{2+} -Ionen ordnen in einem weiten Temperaturbereich antiferromagnetisch. Ein stark vereinfachtes Modell für SrCuO_2 ist ein System aus voneinander unabhängigen antiferromagnetischen Ketten aus Elektronen mit Spin 1/2. Wenn ein Elektron aus einer solchen Kette entfernt wird, werden gemäß der Luttinger-Theorie zwei Anregungen erzeugt, ein Holon (trägt die Ladung des Elektrons bzw. Lochs) und ein Spinon (trägt den Spin des Elektrons bzw. Lochs) (vgl. Abschnitt 3.1.7).

Experimentell können Anregungen, bei denen ein Elektron entfernt wird, mit Photoemissionsspektroskopie untersucht werden. In Abb. 1.22 sind ARPES (angle-resolved photo-emission spectroscopy)-Spektren für verschiedene k -Positionen entlang der Kettenrichtung von SrCuO_2 gezeigt. Mit Hilfe von Modellrechnungen im Rahmen des sog. $t - J$ -Modells (t steht für einen sog. *hopping*-Term, J für die Austausch-Wechselwirkung) konnte der Peak, der zwischen $k = \pi/2$ und π auftritt (rechtes Teilbild) als Holon identifiziert werden, der Peak

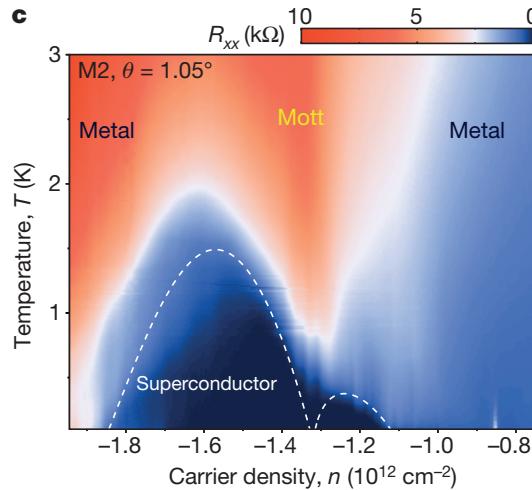


Abbildung 1.20: Supraleitung in *magic angle* Zwei-Lagen-Graphen. Verdreht man die Lagen um einen “magischen” Winkel so gegeneinander, dass sich eine Moiré-Überstruktur mit großem Gitterparameter ergibt, so tritt bei einer bestimmten Ladungsträgerdichte, die durch eine Gate-Spannung erzielt wird, Supraleitung auf; diese wird für unkonventionell gehalten [Cao et al., Nature **556** (2018) 43].

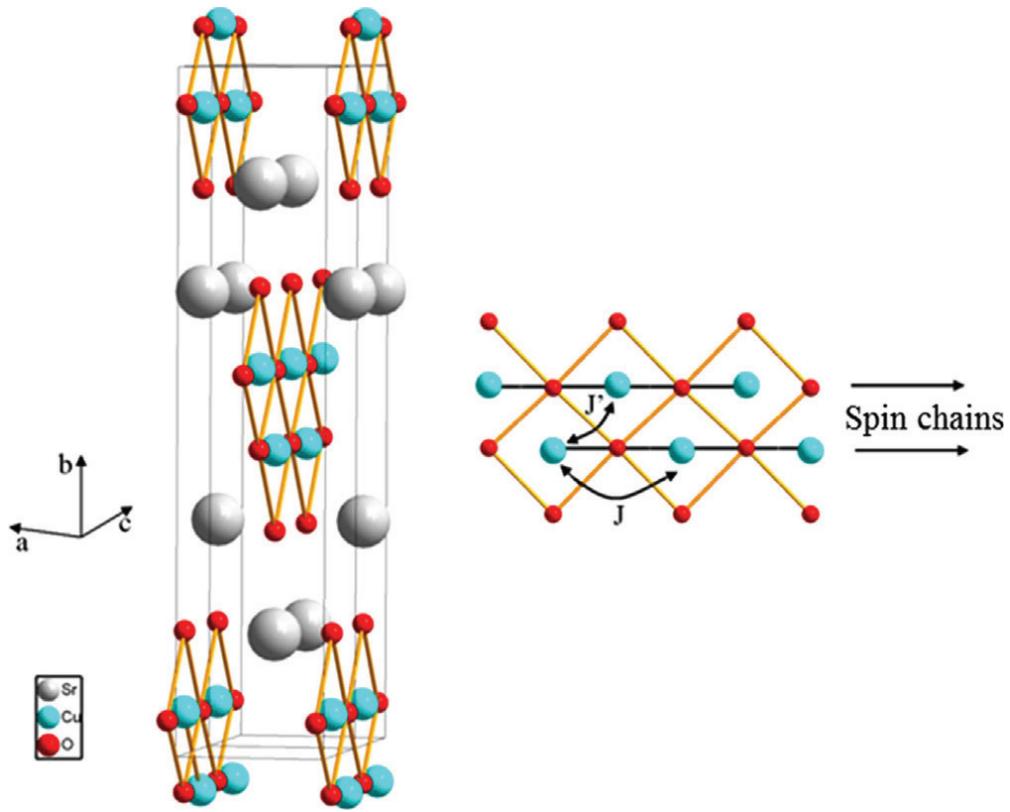


Abbildung 1.21: Schematische Kristallstruktur von SrCuO_2 . Sr: grau, Cu: blau, O: rot [Saint-Martin et al., J. Cryst. Growth 415 (2015) 118].

zwischen $k = 0$ und $\pi/2$ (linkes Teilbild) als Gemisch aus Spinon- und Holon-Anregung. Die starke Dispersion (k -Abhängigkeit der Peak-Position) ist typisch für quasi-eindimensionale Anregungen.

1.4.3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann man sich wie eine zu einem Zylinder aufgerollte und nahtlos verschweißte Graphitschicht vorstellen. Je nach der Richtung, um die die Graphitschicht gekrümmt ist, entstehen unterschiedliche Strukturen (Abb. 1.23). Röhrchen vom Armsessel-Typ (schräger Pfeil in Abb. 1.23) sind metallisch, solche vom Zickzack-Typ (waagerechter Pfeil in Abb. 1.23) sind überwiegend halbleitend. Chirale Röhrchen, die entlang einer beliebigen anderen Richtung aufgerollt sind, können metallisch oder halbleitend sein. Diese Unterschiede können mit Bandstrukturrechnungen erklärt werden. Neben diesen einwandigen Nanoröhrchen gibt es auch mehrwandige Nanoröhrchen. Diese scheinen aber nicht „eindimensional genug“ zu sein, um mit der Theorie der Luttinger-Flüssigkeit beschrieben werden zu können. Bisher konnten noch keine Messungen an einzelnen einwandigen Nanoröhrchen gemacht werden. Es können aber Bündel von einwandigen Nanoröhrchen hergestellt werden, in denen der elektronische Transport durch eine einzige metallische Nanoröhre dominiert

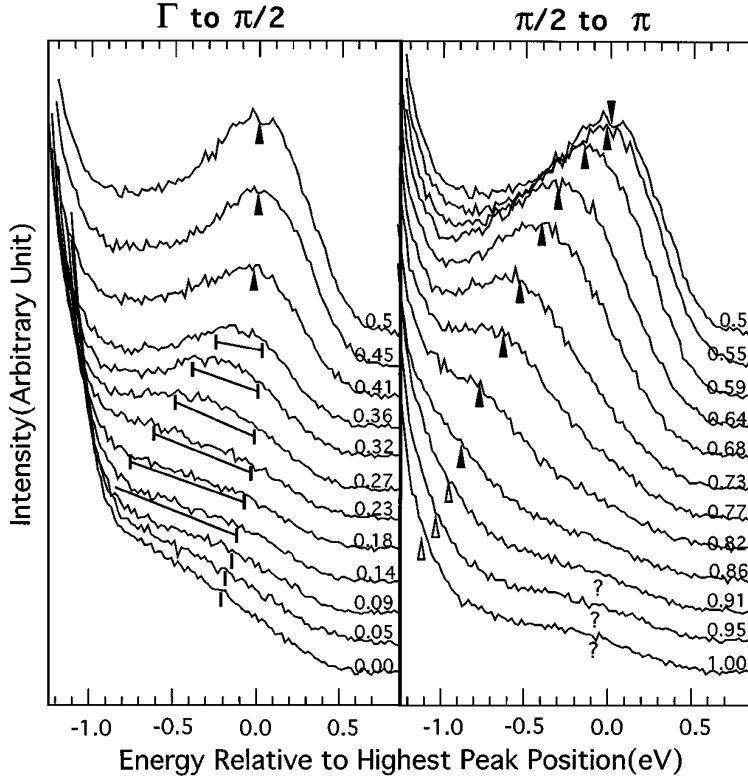


Abbildung 1.22: ARPES-Spektren von SrCuO_2 [Kim et al., Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4054].

wird.

Abbildung 1.24 zeigt die Ergebnisse eines Tunnelexperiments an einem solchen Bündel, das auf zwei Metallkontakte gelegt wurde (Skizze in Abb. 1.24). Die differentielle Leitfähigkeit dI/dV wurde bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Spannung zwischen den Kontakten gemessen. Bei kleinen Spannungen ist dI/dV konstant. Dieses ohmsche Verhalten wird in Tunnelexperimenten zwischen zwei normalen Metallen beobachtet. Wie das lineare Verhalten in doppelt-logarithmischer Darstellung zeigt, steigt bei höheren Spannungen dI/dV aber nach einem Potenzgesetz $dI/dV \sim V^\alpha$ an. Zudem fallen die Messkurven bei verschiedenen Temperaturen in einer Auftragung $(dI/dV)/T^\alpha$ gegen $eV/(k_B T)$ auf eine universelle Kurve (Hauptteil von Abb. 1.24). Beides ist im Einklang mit der Theorie der Luttinger-Flüssigkeit. In einer Luttinger-Flüssigkeit zieht die Bewegung eines Elektrons eine wellenförmige Anregung des gesamten Elektronensystems, eine sog. Plasmaschwingung nach sich. Die Quanten dieser Schwingung sind die Plasmonen. Während eine Tunnelbarriere von einzelnen Elektronen passiert (durchtunnelt) werden kann, ist sie für Plasmonen undurchlässig. Die Injektion eines einzelnen Elektrons in eine Luttinger-Flüssigkeit kostet Energie, da das zusätzliche Elektron in der Luttinger-Flüssigkeit nicht stabil ist und in Plasmonen zerfallen muss. Die Energie, die zur Anregung dieser Plasmonen nötig ist, wird von der Spannungsquelle geliefert und führt zu dem experimentell beobachteten Potenzgesetz.

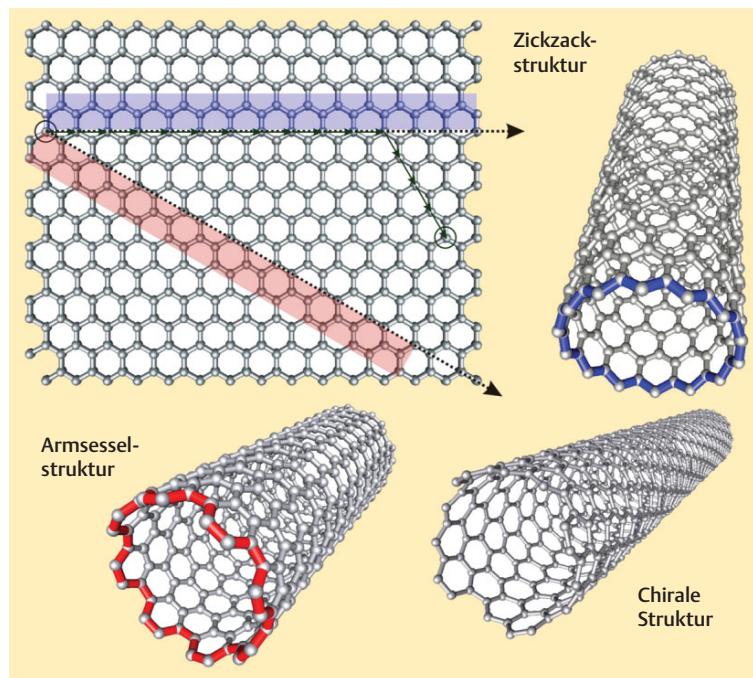


Abbildung 1.23: Graphit und verschiedene Arten von Kohlenstoff-Nanoröhrchen [C. Strunk, Physik in unserer Zeit **36** (2005) 176; nach Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 17].

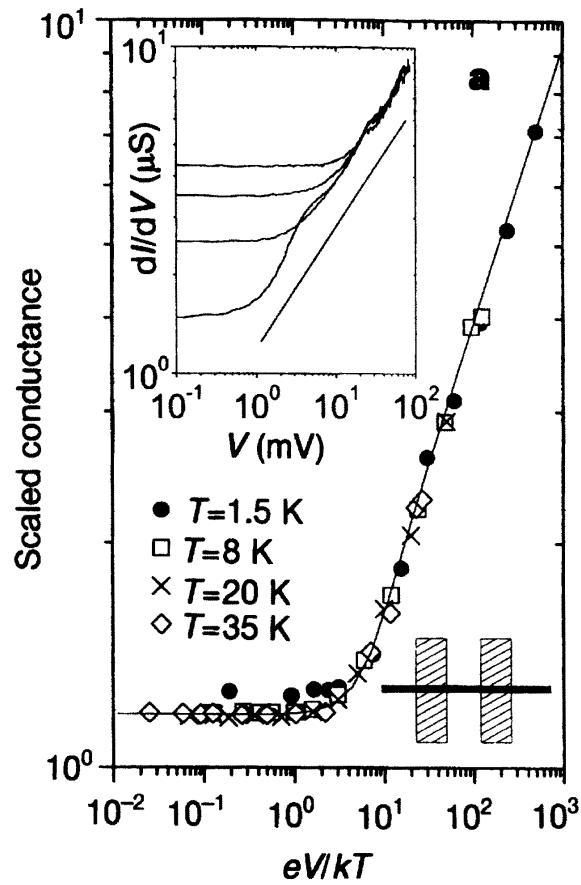


Abbildung 1.24: Differentielle Leitfähigkeit dI/dV eines Metall/Bündel einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen/Metall-Tunnelkontakte (Skizze). Die Rohdaten des Teilbildes sind im Hauptbild skaliert dargestellt [Bockrath et al., Nature **397** (1999) 598].

Kapitel 2

Theorie der Fermiflüssigkeit

Die Theorie der Fermiflüssigkeit wurde 1956 von Lev Landau entwickelt, um die Eigenschaften von ^3He zu erklären. Ihre Bedeutung geht aber weit über diesen Spezialfall hinaus: grundsätzlich kann sie zur Beschreibung aller fermionischen Systeme verwendet werden. Die Theorie der Fermiflüssigkeit gilt heute als eine der bedeutendsten Theorien der Festkörperphysik und ist derzeit das „Standardmodell“ der Metalle. Sie erklärt, warum sich ein System aus stark wechselwirkenden Teilchen annähernd wie ein System freier Teilchen verhalten kann und gibt an, wie man die Änderungen, die die Wechselwirkungen hervorrufen, quantifizieren kann.

2.1 Das Konzept der Quasiteilchen

Dass einfache Metalle sehr gut mit der Sommerfeld-Theorie freier Elektronen beschrieben werden können (vgl. Abschnitt 1.1, spezifische Wärme von Au und Paulisuszeptibilität von Na) ist eigentlich überraschend, denn die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist trotz Abschirmung keineswegs vernachlässigbar klein. Sie ist in Metallen von der gleichen Größenordnung wie die kinetische Energie der Elektronen. Warum kann eine Theorie, die die Coulomb-Wechselwirkung gänzlich außer Acht lässt, dann so gut funktionieren? Die Antwort liegt in Landaus Konzept der Quasiteilchen.

Tatsächlich haben wir mit den Beziehungen freier Elektronen nämlich nicht die freien Elektronen selbst beschrieben, sondern den Elektronen ähnliche Quasiteilchen. Obwohl sich der Grundzustand des wechselwirkenden Systems erheblich von dem des nicht-wechselwirkenden Systems unterscheiden kann, haben die elementaren Anregungen des wechselwirkenden Systems (die Quasiteilchen) praktisch die gleichen Eigenschaften wie die ursprünglichen Elektronen: sie haben die gleiche Ladung, den gleichen Spin und den gleichen maximalen Impuls p_F . Nur ihre effektive Masse m^* und damit auch ihre Energie $p^2/(2m^*)$ kann sich erheblich von der freien Elektronen unterscheiden. Zudem ist die Gesamtenergie mehrerer Quasiteilchen annähernd gleich der Summe ihrer Einzelenergien. Man kann damit komplizierte angeregte Zustände einfach als Summe von vielen Quasiteilchen beschreiben.

Zur Einführung der Quasiteilchen bedient man sich des Konzepts der „adiabatischen Kontinuität“. Wir gehen in einem Gedankenexperiment von einem Metall aus, in dem wir

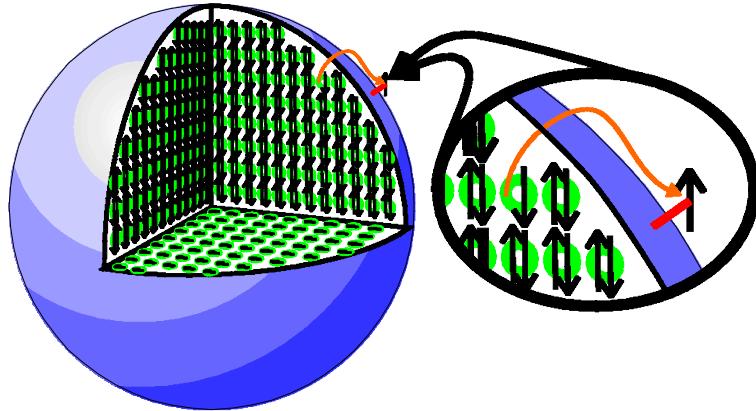


Abbildung 2.1: Grundzustand des Fermigases im \vec{k} -Raum mit einer Teilchen-Loch-Anregung [Schofield, Contemporary Physics **40** (1999) 95].

die Wechselwirkung zwischen den Quasiteilchen über einen Regler variieren können: bei 0 verschwindet die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und wir haben ein freies Fermigas, bei 1 erreicht die Wechselwirkung ihre volle Größe. Wir gehen vom Zustand in Abb. 2.1 aus, also vom Grundzustand mit einem angeregten Zustand bei Reglerstellung 0. Nun regeln wir die Wechselwirkung ganz langsam hoch. Dabei fangen die Elektronen innerhalb der Fermifläche an, miteinander und mit dem Elektron außerhalb der Fermifläche zu wechselwirken. Wenn der Regler nur langsam genug bewegt wird, gehen wegen der adiabatischen Kontinuität die Eigenzustände des nicht-wechselwirkenden Systems kontinuierlich in Eigenzustände des wechselwirkenden Systems über. Die Quantenzahlen der freien Elektronen können also von den Quasiteilchen übernommen werden, obwohl sich ihre Wellenfunktionen und Energien verändern. Man spricht von einer Eins-zu-eins-Korrespondenz zwischen Quasiteilchen und freien Elektronen. Zur Konstruktion der Theorie der Fermiflüssigkeit ist es allerdings nötig, dass der Regler in einer Zeit von 0 auf 1 gedreht wird, die kleiner ist als die Streuzeit der Quasiteilchen. Da die Streuzeit (bei $T = 0$) nahe der Fermifläche divergiert, kann hier der Regler immer so langsam wie für die adiabatische Kontinuität nötig gedreht werden. Weiter von der Fermifläche entfernt (oder bei höheren Temperaturen) ist dies allerdings nicht mehr der Fall. Hier zerfallen die Quasiteilchen bereits bevor die Wechselwirkung vollständig eingeschaltet wurde. Bei endlicher Temperatur wächst die Streureate mit T^2 an. Das Quasiteilchen-Konzept ist also nur bei tiefen Temperaturen und für niederenergetische Anregungen gültig.

Im Folgenden machen wir die Energie- und Temperaturabhängigkeit der Streureate plausibel. Das Quasiteilchen in Abb. 2.1 habe eine Energie ϵ_1 , die größer als die Fermienergie ϵ_F ist (vgl. Abb. 2.2 (A)). Es kann nur an einem Teilchen einer Energie $\epsilon_2 < \epsilon_F$ streuen, da ausschließlich elektronische Niveaus mit Energien kleiner ϵ_F besetzt sind (vgl. Abb. 2.2 (B)). Das Pauliprinzip fordert nun, dass diese beiden Teilchen nur in unbesetzte Niveaus gestreut werden können, dass also $\epsilon_3 > \epsilon_F$ und $\epsilon_4 > \epsilon_F$. Damit dies energetisch möglich ist, muss $|\epsilon_2 - \epsilon_F| \leq \epsilon_1 - \epsilon_F$ gelten, muss also ϵ_2 näher am Ferminiveau liegen als ϵ_1 (oder höchstens gleichweit davon entfernt sein). Da die Energie erhalten sein muss ($\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_3 + \epsilon_4$), gilt

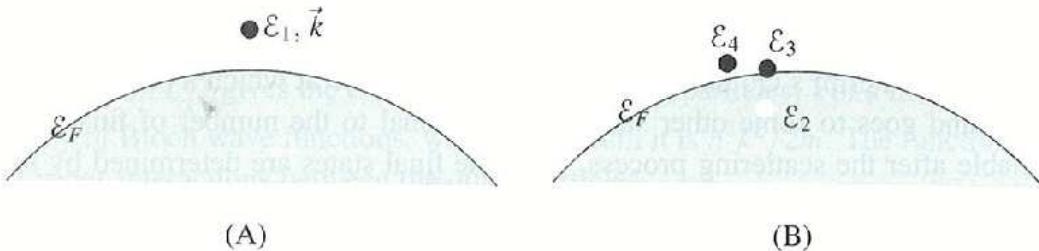


Abbildung 2.2: (A) Ausgangszustand, bestehend aus einem Quasiteilchen mit der Energie ϵ_1 oberhalb der Fermienergie ϵ_F . (B) Endzustand nach einem Wechselwirkungsprozess, bei dem ein Teilchen von unterhalb nach oberhalb der Fermienergie gestreut wird und das ursprüngliche Quasiteilchen seine Energie ändert [Condensed Matter Physics, Michael P. Marder].

weiters, dass $\epsilon_3 - \epsilon_F < \epsilon_1 - \epsilon_F$ und $\epsilon_4 - \epsilon_F < \epsilon_1 - \epsilon_F$. Für den Streuprozess kommen also nur Zustände innerhalb einer Schale mit einer Dicke der Größenordnung $\epsilon_1 - \epsilon_F$ um die Fermifläche in Frage. In der Sprache der Streutheorie kann man sagen, dass der Phasenraum, der für den Streuprozess verfügbar ist, mit dem Abstand von Quasiteilchen 1 zum Fermiplateau abnimmt. Am Fermiplateau selbst, also für $\epsilon_1 = \epsilon_F$, gibt es keinen Phasenraum für den Streuprozess und die Lebensdauer des Quasiteilchens ist (bei $T = 0$) unendlich. Die Streureate $1/\tau$ ist proportional zum Quadrat von $\epsilon_1 - \epsilon_F$

$$\frac{1}{\tau} \sim (\epsilon_1 - \epsilon_F)^2, \quad (2.1)$$

da sowohl die Energie ϵ_2 als auch die Energie ϵ_3 innerhalb der erlaubten Schale gewählt werden muss. Für ϵ_4 ergibt sich die Energie auf Grund der Energieerhaltung dann automatisch.

Betrachtet man zusätzlich zur gefüllten Fermikugel nicht ein einzelnes Quasiteilchen, sondern eine thermische Gleichgewichtsverteilung von Quasiteilchen bei einer von null verschiedenen Temperatur, so sind nun teilweise gefüllte Niveaus innerhalb einer Schale der Dicke $k_B T$ um ϵ_F verfügbar. Damit ergibt sich selbst für $\epsilon_1 = \epsilon_F$ die endliche Streureate

$$\frac{1}{\tau} \sim (k_B T)^2. \quad (2.2)$$

2.2 Spezifische Wärme und Paulisuszeptibilität

Das Beibehalten der durch das Pauliprinzip festgelegten Quantenzahlen und damit der wohldefinierten Fermifläche im wechselwirkenden Fall ist die Ursache für die gleiche Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme ($C_V = \partial U / \partial T|_V$, U : innere Energie, V : Volumen) und der Paulisuszeptibilität ($\chi_M = \partial M / \partial H$, M : Magnetisierung, H : Magnetfeld) in Fermigas und Fermiflüssigkeit. Beide Eigenschaften folgen nämlich allein aus der Existenz einer wohldefinierten Fermifläche. Eine Skizze Landaus Ableitung dieser Beziehungen für die Fermiflüssigkeit wird im folgenden Abschnitt gegeben.

2.2.1 Statistische Thermodynamik der Quasiteilchen

Energie-Funktional

Landau schlug eine phänomenologische Beschreibung für einen Quantenzustand, der von vielen Quasiteilchen besetzt ist, vor. $f_{\vec{k}}$ sei die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit dem Wellenvektor \vec{k} besetzt ist. Im Grundzustand (bei $T = 0$ K) haben alle $f_{\vec{k}}$ für \vec{k} -Vektoren innerhalb der Fermifläche den Wert 1 (besetzte Zustände), alle außerhalb der Fermifläche den Wert 0 (unbesetzte Zustände). Dies wird durch eine Sprungfunktion der Form

$$f_{\vec{k}}^0 \equiv \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (2.3)$$

ausgedrückt, wobei $\Theta(x)$ die Heaviside-Funktion ist, die durch $\Theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\Theta(x) = 1$ für $x \geq 0$ gegeben ist. Es sei nun $\delta f_{\vec{k}}$ die Differenz zwischen der aktuellen Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes \vec{k} und seiner Besetzungswahrscheinlichkeit im Grundzustand; im Grundzustand sind alle $\delta f_{\vec{k}} = 0$. Wir nehmen nun an, dass die Energie eines Quantenzustandes nach $\delta f_{\vec{k}}$ (der Spin-Zustand σ wird dabei vorerst in der Notation von $\delta f_{\vec{k}}$ nicht mitgeführt) entwickelt werden kann:

$$\varepsilon[\delta f] = \varepsilon_0 + \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}}^0 \delta f_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} + \dots \quad (2.4)$$

ε_0 ist der Energie-Nullpunkt, $\varepsilon_{\vec{k}}^0$ die Energie der nicht-wechselwirkenden Teilchen (für ein Metall ist dies die Energie der zu \vec{k} gehörenden Bloch-Wellenfunktion, für ein freies Elektron ist es die Energie $(\hbar\vec{k})^2/(2m)$ zur entsprechenden ebenen Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}). Die Funktion $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen mit den Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' . Die Form des Wechselwirkungspotentials $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ bestimmt die Physik, die mit diesem Ansatz beschrieben wird. Vermittelt $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ eine abstoßende Wechselwirkung, so kann man damit z.B. die Coulombkorrelation der Elektronen beschreiben. In unserer Ableitung machen wir vorerst keine Einschränkung für $u_{\vec{k}\vec{k}'}$, sodass die Ergebnisse im Rahmen der nötigen Näherungen sehr allgemeine Aussagen zulassen. Es sollte noch bemerkt werden, dass die Theorie der Fermiflüssigkeit nicht geeignet ist, um z.B. Supraleitung zu beschreiben. Der Grund liegt darin, dass bei der Bildung der Cooper-Paare Bosonen erzeugt werden, was die geforderte Eins-zu-eins-Korrespondenz zwischen den freien Teilchen und den Quasiteilchen bricht und dass die Quasiteilchen nur innerhalb ihrer Zerfallszeit existieren, während die Cooperpaare stabil sind.

Wie sehen nun die $\delta f_{\vec{k}}$ für einen angeregten Zustand aus?

$T = 0$ K + 1 Quasiteilchen

Die Energie, die nötig ist, um ein Quasiteilchen im Zustand (\vec{k}, σ) oberhalb der Fermifläche hinzuzufügen, ergibt sich aus Glg. (2.4) zu

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}^0 + \sum_{\vec{k}'\sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \quad . \quad (2.5)$$

Dabei wurde berücksichtigt, dass der Zustand (\vec{k}, σ) sicher, also mit Wahrscheinlichkeit 1 ($\delta f_{\vec{k}} = 1$) besetzt ist. Der Faktor $1/2$ im Wechselwirkungsterm von Glg. (2.4) entfällt, da über die zwei möglichen Spin-Richtungen σ summiert wurde.

Niedrige Temperaturen

Bei $T > 0$ tritt an die Stelle der Fermienergie das chemische Potenzial μ , das der Energie des höchsten besetzten Zustandes entspricht. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten können über die Zustandssumme berechnet werden. In einem Metall werden mit zunehmender Temperatur Quasiteilchen erzeugt. Wir haben es also mit einem offenen System – einem System mit Teilchenaustausch mit dem Wärmebad – zu tun und müssen daher die großkanonische Zustandssumme verwenden. Für nicht-wechselwirkende Elektronen ist sie gegeben durch $Z_{gr} = \sum_{Zust.} \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)N]$, wobei N die Gesamtteilchenzahl ist und $\beta = 1/(k_B T)$. Die großkanonische Zustandssumme für die Quasiteilchen ist gegeben durch

$$Z_{gr} = \sum_{\delta n_{\vec{k}_1} \dots \delta n_{\vec{k}_N}} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{\vec{k}\sigma} (\varepsilon_{\vec{k}}^0 - \mu) \delta n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta n_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta n_{\vec{k}'} \right] \right\} . \quad (2.6)$$

Die ganzen Zahlen $\delta n_{\vec{k}}$ sind die Besetzungszahlen der Quasiteilchen und haben die Werte 0 und 1 für Zustände außerhalb der Fermikugel und -1 und 0 für Zustände innerhalb. Sie unterscheiden sich daher von den Besetzungswahrscheinlichkeiten $\delta f_{\vec{k}}$, welche die thermischen Mittelwerte der $\delta n_{\vec{k}}$ sind. $\delta n_{\vec{k}} = 1$ beschreibt ein **Quasielektron** (Quasiteilchen außerhalb der Fermifläche), $\delta n_{\vec{k}} = -1$ ein **Quasiloch** (Quasiteilchen innerhalb der Fermifläche). Man steht nun vor dem Problem, dass man die Summation im Wechselwirkungsterm nicht analytisch durchführen kann. Bei tiefen Temperaturen jedoch, wo die $\delta f_{\vec{k}}$ entsprechend klein sind, lässt sich eine Lösung im Rahmen der *Mean-field*-Näherung finden. Man ersetzt im Wechselwirkungsterm von Glg. (2.6) die $\delta n_{\vec{k}}$ durch den *a priori* exakten Ausdruck

$$\delta n_{\vec{k}} = \delta f_{\vec{k}} + (\delta n_{\vec{k}} - \delta f_{\vec{k}}) , \quad (2.7)$$

multipliziert aus und berücksichtigt nur jene Terme, die linear in $(\delta n_{\vec{k}} - \delta f_{\vec{k}})$ sind. Der physikalische Sinn liegt darin, dass man eine Größe, hier $\delta n_{\vec{k}}$, durch ihren thermischen Mittelwert, hier $\delta f_{\vec{k}}$, und die – hoffentlich kleinen – Abweichungen von diesem $(\delta n_{\vec{k}} - \delta f_{\vec{k}})$, die Fluktuationen, ersetzt (mehr zum Thema *Mean-field*-Näherung in Abschnitt 3.2.2). Die großkanonische Zustandssumme wird damit zu

$$Z_{gr} = \sum_{\delta n_{\vec{k}_1}=0,1\dots} \exp \left\{ -\beta \sum_{\vec{k}\sigma} \left[(\varepsilon_{\vec{k}}^0 - \mu) + \sum_{\vec{k}'\sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right] \delta n_{\vec{k}} + \beta \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right\} \quad (2.8)$$

$$= \prod_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \exp \left(\beta \frac{1}{2} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right) \sum_{\delta n_{\vec{k}_1} \dots} \prod_{\vec{k}\sigma} \exp (-\beta (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) \delta n_{\vec{k}}) \quad (2.9)$$

$$= \prod_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \exp \left(\beta \frac{1}{2} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right) \prod_{\vec{k}\sigma} [1 + \exp (-\beta (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) h_{\vec{k}})] . \quad (2.10)$$

Glg. (2.8) hat die Form $\sum_i \exp(A_i + B)$ und kann demnach in $\exp(B) \sum_i \exp(A_i)$ umgeformt werden. Mit $B = \sum_j B_j$ gilt weiter $\exp(B) = \prod_j \exp(B_j)$. Mit einer analogen Umformung von A und Verwendung von Glg. (2.5) folgt Glg. (2.9). In Glg. (2.10) haben wir die Summation über die Besetzungszahlen $\delta n_{\vec{k}}$ durchgeführt und die neue Größe $h_{\vec{k}}$ eingeführt, welche nur die Werte -1 und $+1$ annehmen kann. Schließlich bestimmen wir unter Verwendung von Glg. (2.9) noch den Erwartungswert der Besetzungszahl $\delta n_{\vec{k}}$ im Zustand \vec{k} , der natürlich gerade die Besetzungswahrscheinlichkeit $\delta f_{\vec{k}}$ des Quasiteilchen-Zustandes \vec{k} ist:

$$\delta f_{\vec{k}} = \frac{1}{Z_{gr}} \prod_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \exp \left(\beta \frac{1}{2} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right) \left[\sum_{\delta n_{\vec{k}_1}=0,1,\dots} \right] \delta n_{\vec{k}} \prod_{\vec{k}'\sigma'} \exp(-\beta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \mu) \delta n_{\vec{k}'}) \quad . \quad (2.11)$$

(Der Erwartungswert E ist definiert als $E = (\sum_i p_i A_i) / \sum_i p_i$, wobei der Wert A_i mit der Wahrscheinlichkeit p_i auftritt.) Nach Einsetzen des Ausdrucks für die Zustandssumme aus Glg. (2.9) können die meisten Terme in Glg. (2.11) gekürzt werden, insbesondere fällt der Wechselwirkungsterm völlig heraus, sodaß man für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Quasiteilchenzustände wieder die Fermiverteilung erhält.

$$\delta f_{\vec{k}} = \frac{h_{\vec{k}}}{\exp(\beta h_{\vec{k}}(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1} - f_{\vec{k}}^0 \quad . \quad (2.12)$$

Dennoch muß man berücksichtigen, dass die Quasiteilchen-Energien $\varepsilon_{\vec{k}}$ über Glg. (2.5) die Wechselwirkung enthalten. In diesem Punkt unterscheidet sich diese Fermiverteilung von jener für das freie Fermigas. Gleichung (2.12) ist somit eine implizite und auch entsprechend komplizierte Beziehung für die Quasiteilchen-Besetzungswahrscheinlichkeiten.

2.2.2 Spezifische Wärme der Quasiteilchen

Für nichtwechselwirkende Teilchen (freies Elektronengas) ist die (elektronische) spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_V proportional zur Zustandsdichte an der Fermienergie (vgl. Abschnitt 1.1 mit $N(\varepsilon_F) = 3N/(2\varepsilon_F)$)

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T N(\varepsilon_F) \quad . \quad (2.13)$$

Dabei ist zu beachten, dass $N(\varepsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie für das Gas freier Elektronen ist. Im realen Festkörper wird diese Zustandsdichte durch die periodische Anordnung der Atome im Kristall modifiziert. Für einfache Metalle wie die Alkalimetalle, aber auch für Metalle mit nahezu sphärischer Fermifläche wie Kupfer oder Aluminium liefert Glg. (2.13) eine durchaus vernünftige Beschreibung der elektronischen spezifischen Wärme (vgl. Abschnitt 1.1). Wir wollen nun die spezifische Wärme der Quasiteilchen berechnen und gehen dabei vom Ausdruck für die Energie Glg. (2.4) aus

$$C_V = \left. \frac{\partial \varepsilon[\delta f]}{\partial T} \right|_V \quad (2.14)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}}^0 \delta f_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \delta f_{\vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \right] \quad (2.15)$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} \frac{\partial \delta f_{\vec{k}}}{\partial T} . \quad (2.16)$$

Wir verwenden Glg. (2.12) und erhalten

$$\frac{\partial \delta f_{\vec{k}}}{\partial T} = \frac{h_{\vec{k}} \exp(\beta h_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu))}{[\exp(\beta h_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1]^2} \left\{ \frac{h_{\vec{k}}}{k_B T^2} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) - \frac{h_{\vec{k}}}{k_B T} \sum_{\vec{k}'\sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\partial \delta f_{\vec{k}'}}{\partial T} + \frac{h_{\vec{k}}}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\} , \quad (2.17)$$

wobei bei der Bildung der Temperaturableitung nicht nur die explizite T -Abhängigkeit über β , sondern auch die impliziten T -Abhängigkeiten von $\varepsilon_{\vec{k}}$ und μ zu berücksichtigen sind. Bei tiefen Temperaturen ist der erste Term in der geschwungenen Klammer wesentlich größer als die anderen beiden, die wir daher vernachlässigen. Schreibt man die Summe in Glg. (2.16) in ein Integral über \vec{k} um, so erhält man damit

$$C_V = V \int d\vec{k} N_{\vec{k}} \frac{1}{k_B T^2} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)^2 \frac{\exp(\beta (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu))}{[\exp(\beta (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)) + 1]^2} . \quad (2.18)$$

Da der Integrand in Glg. (2.18) eine gerade Funktion in $(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)$ ist, fallen die $h_{\vec{k}}$ heraus. Zur Auswertung des Integrals erweitern wir es noch mit $1 = \int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})$ (vgl. Abschnitt A.3) und erhalten

$$C_V = V \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{1}{k_B T^2} (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\exp(\beta (\varepsilon - \mu))}{[\exp(\beta (\varepsilon - \mu)) + 1]^2} . \quad (2.19)$$

Das Integral ist nun der Form nach identisch mit dem Ausdruck, den man für das Gas freier Elektronen erhält. Die Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ ist jedoch jene der Quasiteilchen-Zustände, da die Energien $\varepsilon_{\vec{k}}$, von denen wir ausgegangen sind, die Wechselwirkung enthalten. Das Integral enthält die Ableitung der Fermifunktion $f = 1/[\exp(\beta (\varepsilon - \mu)) + 1]$ nach dem chemischen Potential

$$\frac{\partial f}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(\beta (\varepsilon - \mu))}{[\exp(\beta (\varepsilon - \mu)) + 1]^2} , \quad (2.20)$$

die nur in einem Bereich der Größenordnung $k_B T$ um μ von Null verschieden ist. Daher lässt sich das Integral über die Sommerfeld-Entwicklung berechnen, für deren ersten Term

$$H'(\mu) \int d\varepsilon \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2} \frac{\partial f}{\partial \mu} = \frac{\pi^2}{6} [k_B T]^2 H'(\mu) \quad (2.21)$$

gilt. Durch einen Vergleich der linken Seite von Glg. (2.21) mit Glg. (2.19) kann $H'(\mu)$ als $2N(\mu)/T$ identifiziert werden, wodurch sich für die spezifische Wärme pro Volumen $c_V = C_V/V$ die bekannte Beziehung

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T N(\varepsilon_F) \quad (2.22)$$

ergibt. Die unbekannte Funktion $N(\varepsilon)$ wurde also im Bereich $k_B T$ um μ als konstant angenommen: $N(\varepsilon) = N(\mu)$.

Formal sieht in dieser Näherung (nur erster Term der Sommerfeld-Entwicklung) die spezifische Wärme für die Quasiteilchen also aus wie die der nicht-wechselwirkende Elektronen. Der Effekt der Wechselwirkung steckt zur Gänze in der Zustandsdichte. Diese ist andererseits gegeben durch

$$\begin{aligned} N(\varepsilon_F) &= \int [d\vec{k}] \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \\ &= \frac{2}{8\pi^3} \int d\vec{k} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \\ &= \frac{2}{8\pi^3} \int 4\pi k^2 dk \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\vec{k}}) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int k^2 d\varepsilon \left(\frac{dk}{d\varepsilon_{\vec{k}}} \right) \delta(\varepsilon_F - \varepsilon) , \end{aligned}$$

wobei der Wert des Integrals an der Stelle $\varepsilon = \varepsilon_F$ zu bestimmen ist. Mit $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$ erhält man

$$N(\varepsilon_F) = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} , \quad (2.23)$$

wobei m^* die effektive Masse der Quasiteilchen ist. Die spezifische Wärme kann demnach verwendet werden, um die effektive Masse zu bestimmen. Diese Beschreibung ist konsistent mit den Ergebnissen aus der Theorie der Bandstrukturen; flache (nicht-disperse) Bänder liefern hohe Zustandsdichten: Teilchen, die sich entlang flacher Bänder bewegen, zeigen eine große effektive Masse.

2.2.3 Effektive Masse

Die effektive Masse m^* der Quasiteilchen ist definiert über

$$v_F \equiv \left| \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \hbar \vec{k}} \Big|_{k_F} \right| \equiv \frac{\hbar k_F}{m^*} . \quad (2.24)$$

Aufgrund der Wechselwirkung $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ unterscheidet sie sich von der Masse nicht-wechselwirkender Teilchen (*bare particle mass*). Auf Englisch verwendet man statt *effective mass* oft auch den Ausdruck *dressed particle*. Dieser ist einleuchtender, da das Teilchen über seine Wechselwirkung mit den anderen Teilchen bei seiner Bewegung benachbarte Teilchen – einfach ausgedrückt – mitzieht und daher von einem Schwarm anderer Teilchen begleitet – bekleidet (*dressed*) – wird. Die Bewegung von Teilchen ist auch die Grundlage der folgenden Herleitung der Beziehung zwischen m^* und $u_{\vec{k}\vec{k}'}$: Der gesamte Teilchenfluss der Fermiflüssigkeit wird auf zwei verschiedene Arten berechnet und die sich ergebenden Ausdrücke werden dann miteinander verglichen.

Erste Berechnung des Teilchenflusses

Hier wird ausgenutzt, dass die Quasiteilchenzustände Eigenfunktionen des Impulses ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) der nichtwechselwirkenden Teilchen sind.

$$\vec{J}_N = \sum_{\alpha} \langle \Psi | \frac{\hat{P}_{\alpha}}{m} | \Psi \rangle \quad (2.25)$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\vec{k}\hbar}{m} f_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\vec{k}\hbar}{m} \delta f_{\vec{k}} . \quad (2.26)$$

Im letzten Schritt wurde verwendet, dass $f_{\vec{k}} = f_{\vec{k}}^0 + \delta f_{\vec{k}}$ und dass $f_{\vec{k}}^0$ sphärisch symmetrisch ist und die Summe über alle \vec{k} somit verschwindet. Eine eventuelle Massenrenormalisierung auf Grund von Wechselwirkungen mit den Phononen wurde hier außer Acht gelassen.

Zweite Berechnung des Teilchenflusses

Die zweite Berechnung ist aufwändiger und wird hier nicht explizit durchgeführt (vgl. Maroder, S. 467). Der Teilchenfluss wird berechnet, indem zunächst für ein Ensemble von Quasiteilchen der Impuls um $\hbar d\vec{k}$ erhöht wird und dann die Änderung der mittleren Energie pro dieser Impulsänderung berechnet wird. Es zeigt sich, dass sich der Teilchenfluss der Fermiflüssigkeit so als Summe über alle Teilchengeschwindigkeiten multipliziert mit der Fermiverteilungsfunktion ergibt:

$$\vec{J}_N = \sum_{\vec{k}\sigma} v_{\vec{k}} f_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \hbar \vec{k}} f_{\vec{k}} . \quad (2.27)$$

Setzt man nun $\varepsilon_{\vec{k}}$ gemäß Glg. (2.5) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \vec{J}_N &= \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}^0}{\partial \hbar \vec{k}} f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} f_{\vec{k}} \frac{\partial}{\partial \hbar \vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \\ &= \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}^0}{\partial \hbar \vec{k}} \delta f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} [\delta f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^0] \frac{\partial}{\partial \hbar \vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Was nun folgt ist ein wenig aufwändig: man wandelt die Doppelsumme in entsprechende Integrale um und integriert dann partiell nach $\partial \vec{k}$. Nach der Rückumwandlung in Summen fallen die meisten Terme weg und man erhält

$$\begin{aligned} \vec{J}_N &= \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}^0}{\partial \hbar \vec{k}} \delta f_{\vec{k}} - \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \frac{\partial f_{\vec{k}}^0}{\partial \hbar \vec{k}} u_{\vec{k}\vec{k}'} \delta f_{\vec{k}'} \\ &= \sum_{\vec{k}\sigma} v_{\vec{k}} \delta f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} v_{\vec{k}'} \delta (\varepsilon_{\vec{k}'}^0 - \varepsilon_F) \delta f_{\vec{k}'} . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der zweite Term in Glg. (2.29) kann als gegengerichteter Fluß des Mediums (der anderen Teilchen) um das bewegte Teilchen interpretiert werden. Dieser reduziert die Flussgeschwindigkeit, sodass sich, bei gegebener Kraft, das Teilchen so verhält, als hätte es eine schwerere Masse. Betrachten wir nun den Fall, dass nur ein einziges Quasiteilchen vorliegt, dass $\delta f_{\vec{k}}$ also nur für einen Wellenvektor \vec{k} von Null verschieden ist und vergleichen Glg. (2.26) mit Glg. (2.29):

$$\begin{aligned} \frac{\hbar \vec{k}}{m} &= v_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}' \sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} v_{\vec{k}'} \delta(\varepsilon_{\vec{k}'}^0 - \varepsilon_F) \\ &= \frac{\hbar \vec{k}}{m^*} + \sum_{\vec{k}' \sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\hbar \vec{k}'}{m^*} \delta(\varepsilon_{\vec{k}'}^0 - \varepsilon_F) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Nun wird auf beiden Seiten das innere Produkt mit \vec{k} gebildet. Unter der Annahme einer sphärischen Fermifläche müssen \vec{k} und \vec{k}' einen Absolutwert von etwa k_F haben, da die Fermiflüssigkeitstheorie ja nur in der Nähe der Fermifläche gilt.

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \sum_{\vec{k}' \sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k_F^2} \delta(\varepsilon_{\vec{k}'}^0 - \varepsilon_F) \quad . \quad (2.31)$$

Wandelt man nun die Summe in ein Integral um, so erhält man (siehe Anhang A.3)

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \int d_{\vec{k}'} N_{\vec{k}'} d\Omega \delta(\varepsilon_{\vec{k}'}^0 - \varepsilon_F) u_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{\vec{k} \cdot \vec{k}'}{k_F^2} \quad (2.32)$$

$$= 1 + \int d\Omega \frac{N(\varepsilon_F)}{4\pi} u_{\vec{k}\vec{k}'} \cos \theta \quad (2.33)$$

$$= 1 + N(\varepsilon_F) \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) u_{\vec{k}\vec{k}'} \cos \theta \quad . \quad (2.34)$$

In Glg. (2.32) haben wir die Zustandsdichte $N_{\vec{k}}$ gemäß Glg. (A.55) eingeführt. In Glg. (2.33) wird $N_{\vec{k}}$ durch die energieunabhängige Zustandsdichte $N(\varepsilon_F)$ ersetzt. Die Winkelintegration $d\Omega$ läuft über die Fermifläche, $\cos \theta$ ist der Cosinus des Winkels zwischen \vec{k} und \vec{k}' . Die effektive Masse m^* ist demnach durch die Wechselwirkungen erhöht, wobei das Integral in Glg. (2.34) eine gewichtete Mittelung über die Wechselwirkungen $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ an der Fermifläche darstellt.

2.2.4 Fermiflüssigkeitsparameter

Die Eigenschaften von $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ an der Fermifläche liefern die wichtigsten Beiträge zur Wechselwirkung. Es hat sich eingebürgert, diese Beiträge in Form der sog. Landau-Parameter zu schreiben. Zunächst müssen wir den Spin-Zustand σ wieder explizit einführen, denn es gibt sicher Wechselwirkungen, die davon abhängen, ob die Spins der beiden Teilchen parallel oder

antiparallel zueinander stehen. Wir definieren einen in Bezug auf Spinumkehr symmetrischen und einen diesbezüglich antisymmetrischen Wechselwirkungsterm

$$u_{\vec{k}\vec{k}'}^s = \frac{u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\uparrow} + u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\downarrow}}{2} \quad (2.35)$$

$$u_{\vec{k}\vec{k}'}^a = \frac{u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\uparrow} - u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\downarrow}}{2}, \quad (2.36)$$

wobei s für symmetrisch und a für antisymmetrisch steht. Solange keine Quantisierungsrichtung existiert, gilt natürlich $u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\uparrow} = u_{\vec{k}\downarrow\vec{k}'\downarrow}$ und $u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\downarrow} = u_{\vec{k}\downarrow\vec{k}'\uparrow}$. Aus Glg. (2.35) und (2.36) folgt

$$u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\uparrow} = u_{\vec{k}\vec{k}'}^s + u_{\vec{k}\vec{k}'}^a \quad (2.37)$$

$$u_{\vec{k}\uparrow\vec{k}'\downarrow} = u_{\vec{k}\vec{k}'}^s - u_{\vec{k}\vec{k}'}^a \quad (2.38)$$

oder, allgemein ausgedrückt,

$$u_{\vec{k}\sigma\vec{k}'\sigma'} = u_{\vec{k}\vec{k}'}^s + \delta_{\sigma,\sigma'} u_{\vec{k}\vec{k}'}^a, \quad (2.39)$$

wobei $\delta_{\sigma,\sigma'} = 1$ für $\sigma = \sigma'$ und $\delta_{\sigma,\sigma'} = -1$ für $\sigma = -\sigma'$. Da der Wechselwirkungsterm $u_{\vec{k}\vec{k}'}$ wie bereits in Abschnitt 2.2.3 besprochen nur vom Winkel θ zwischen \vec{k} und \vec{k}' abhängt (für die Absolutwerte gilt ja $|\vec{k}| \approx |\vec{k}'| \approx k_F$), kann man weiter schreiben

$$u_{\vec{k}\sigma\vec{k}'\sigma'} = \phi_\theta + \delta_{\sigma,\sigma'} \varphi_\theta. \quad (2.40)$$

ϕ_θ wird oft als direkter Term, φ_θ als Austausch-Term bezeichnet. Es ist nun zweckmäßig, die $u_{\vec{k}\vec{k}'}^s$ und $u_{\vec{k}\vec{k}'}^a$ nach Legendre-Polynomen $P_l(\cos \theta)$ von Grad l zu entwickeln

$$u_{\vec{k}\vec{k}'}^s = \sum_{l=0}^{\infty} u_l^s P_l(\cos \theta), \quad (2.41)$$

$$u_{\vec{k}\vec{k}'}^a = \sum_{l=0}^{\infty} u_l^a P_l(\cos \theta). \quad (2.42)$$

Durch Invertierung dieser Beziehungen können die Koeffizienten u_l^s und u_l^a berechnet werden:

$$u_l^s = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) u_{\vec{k}\vec{k}'}^s, \quad (2.43)$$

$$u_l^a = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) u_{\vec{k}\vec{k}'}^a. \quad (2.44)$$

Die u_l^s und u_l^a haben beide die Dimension einer Energiedichte. Um dimensionslose Fermiflüssigkeitsparameter F_l^s und F_l^a zu erhalten, multipliziert man die u_l^s und u_l^a mit der Zustandsdichte an der Fermienergie und dem Volumen

$$F_l^s \equiv VN(\varepsilon_F)u_l^s, \quad F_l^a \equiv VN(\varepsilon_F)u_l^a \quad (2.45)$$

und erhält

$$\left\{ \frac{F_l^s}{F_l^a} \right\} = VN(\varepsilon_F) \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \left\{ \frac{u_{\vec{k}\vec{k}'}^s}{u_{\vec{k}\vec{k}'}^a} \right\} . \quad (2.46)$$

Mit Hilfe dieser Parameter können wir nun den Ausdruck für die effektive Masse in Glg. (2.34) in sehr kompakte Form bringen.

$$\begin{aligned} \frac{m^*}{m} &= 1 + VN(\varepsilon_F) \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) u_{\vec{k}\vec{k}'} \cos \theta \\ &= 1 + \frac{1}{3} VN(\varepsilon_F) \frac{3}{2} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) u_{\vec{k}\vec{k}'}^s P_1(\cos \theta) \\ &= 1 + \frac{1}{3} F_1^s . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Im ersten Schritt wurde verwendet, dass $u_{\vec{k}\vec{k}'} = u_{\vec{k}\vec{k}'}^s$ (da $u_{\vec{k}\vec{k}'}^s$ ja gar nicht vom Spin abhängt), dass $\cos \theta = P_1(\cos \theta)$ und dass $2 \cdot 1 + 1 = 3$. Im zweiten Schritt wurde mit Glg. (2.46) verglichen. Wir können nun diesen Ausdruck benützen, um die spezifische Wärme Glg. (2.22) folgendermaßen darzustellen

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \\ &= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \left(1 + \frac{1}{3} F_1^s \right) \\ &= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T N^0(\varepsilon_F) \left(1 + \frac{1}{3} F_1^s \right) , \end{aligned} \quad (2.48)$$

wobei $N^0(\varepsilon_F)$ die Zustandsdichte des nicht-wechselwirkenden Elektronengases ist. Man erkennt sehr einfach, wie die spezifische Wärme der nicht-wechselwirkenden Teilchen durch den Wechselwirkungs-Term vergrößert wird.

2.2.5 Magnetische Suszeptibilität

Als nächstes Beispiel wollen wir die magnetische Suszeptibilität χ_M

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} . \quad (2.49)$$

betrachten, also die Magnetisierung M des Quasiteilchen-Systems als Antwort auf ein kleines äußeres Feld H . Im Unterschied zum Problem der spezifischen Wärme oder der effektiven Masse müssen wir nun jedoch die Spins explizit berücksichtigen. Die Wechselwirkung eines Fermions mit einem äußeren magnetischen Feld H ist gegeben durch $-\sigma \gamma H$, wobei $\gamma = e\hbar/m_e$ das gyromagnetische Verhältnis ist und der Spin die Werte $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ annehmen kann. Durch das magnetische Feld werden somit die Energien der Teilchen mit $\sigma = +\frac{1}{2}$ abgesenkt, jene der Teilchen mit $\sigma = -\frac{1}{2}$ entsprechend angehoben. Da im thermodynamischen Gleichgewicht das chemische Potential für Teilchen beider Spinrichtungen gleich sein muss,

führt dies dazu, dass die Besetzungszahl für Teilchen mit $\sigma = +\frac{1}{2}$ grösser sein muss als für jene mit $\sigma = -\frac{1}{2}$. Die Differenz der Besetzungszahlen ergibt dann das durch das Feld hervorgerufene magnetische Moment M . Um nun das magnetische Moment M zu bestimmen, müssen wir berechnen, wie sich die Spin-abhängige Dichte $\rho(\sigma)$ im Feld H ändert. Da die Anzahl der Teilchen konstant ist, können wir schreiben

$$\rho(\sigma) = \rho_0 + \sigma \Delta\rho \quad . \quad (2.50)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich leicht das magnetische Moment M bestimmen

$$M = \frac{\gamma}{2} \left(\rho\left(\frac{1}{2}\right) - \rho\left(-\frac{1}{2}\right) \right) = \frac{\gamma}{2} \Delta\rho \quad . \quad (2.51)$$

Die Änderung der Dichte $\Delta\rho$ kann man dann aus der Gleichgewichtsbedingung für das chemische Potential bestimmen, da ja gelten muss

$$\mu(\sigma) = \mu(-\sigma) \quad . \quad (2.52)$$

Das chemische Potential für jeden Spin ist nun identisch mit der Quasiteilchen-Energie beim jeweiligen Fermiwellenvektor

$$\mu(\sigma) = \varepsilon_{\vec{k}_F, \sigma} \quad , \quad (2.53)$$

wobei die Energie sowohl direkt als auch über \vec{k}_F von σ abhängt. Die Quasiteilchen-Energie im Feld ist daher

$$\varepsilon_{\vec{k}, \sigma} = \varepsilon_{\vec{k}, \sigma}^0 - \sigma \gamma H + \sum_{\vec{k}' \sigma'} u_{\vec{k} \vec{k}' \sigma \sigma'} \delta f_{\vec{k}' \sigma'} \quad . \quad (2.54)$$

Für ein kleines äuferes Feld kann man das chemische Potential um μ_0 bei $H = 0$ entwickeln

$$\mu(\sigma) \approx \mu_0 - \sigma \gamma H + \sum_{\sigma'} \frac{\partial \mu(\sigma)}{\partial \rho(\sigma')} \sigma' \Delta\rho \quad . \quad (2.55)$$

Das Problem besteht nun darin, die Ableitung des chemischen Potentials nach der Dichte zu bestimmen. Wir benutzen dazu Glg. (2.53) und setzen die Ableitung des chemischen Potentials mit der Ableitung der Quasiteilchen-Energie gleich

$$\frac{\partial \mu(\sigma)}{\partial \rho(\sigma')} = \frac{\partial k_{F\sigma'}}{\partial \rho(\sigma')} \left[\frac{\partial \varepsilon_\sigma^0}{\partial k_\sigma} \delta_{\sigma, \sigma'} + \int [d\vec{k}] u_{\vec{k} \vec{k}' \sigma \sigma'} \frac{\delta f_{\vec{k}' \sigma'}}{\partial k_{F\sigma'}} \right] \quad . \quad (2.56)$$

Mit unseren Erfahrungen können wir nun diesen Ausdruck auswerten, wobei man die Beziehungen $\rho = k_F^3 / (3\pi^2)$, $\frac{\partial \varepsilon_\sigma^0}{\partial k_\sigma} = \hbar^2 k_F / m^*$ und $\frac{\partial \delta f_{\vec{k}' \sigma'}}{\partial k_{F\sigma'}} = \frac{\hbar^2 k_F}{2m^*} \delta(k' - k_F)$ verwendet

$$\frac{\partial \mu(\sigma)}{\partial \rho(\sigma')} = \frac{2\pi^2}{k_{F\sigma'}^2} \left[\frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \delta_{\sigma, \sigma'} + \frac{\hbar^2 k_F}{2m^*} (F_0^s + 4\sigma \sigma' F_0^a) \right] \quad . \quad (2.57)$$

In Glg. (2.57) treten nur die Fermiflüssigkeitsparameter für $l = 0$ auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch das äußere Feld die Fermikugel isotrop verkleinert oder vergrößert wird (je nach Spinrichtung). Setzt man nun Glg. (2.57) in Glg. (2.55) ein und berechnet damit die Gleichgewichtsbedingung aus Glg. (2.52), so erhält man

$$\gamma H = \frac{2\pi^2\hbar^2}{k_F m^*} (1 + F_0^a) \Delta\rho \quad . \quad (2.58)$$

Mit Glg. (2.51) ersetzt man $\Delta\rho$ durch M

$$M = \frac{\gamma^2 H k_F m^*}{4\pi^2\hbar^2 (1 + F_0^a)} \quad , \quad (2.59)$$

woraus sich die magnetische Suszeptibilität ergibt

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\gamma^2 k_F m^*}{4\pi^2\hbar^2 (1 + F_0^a)} \quad . \quad (2.60)$$

Führt man nun wieder die Zustandsichte an der Fermienergie Glg. (2.23) ein und ersetzt für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen das gyromagnetische Verhältnis γ durch das Bohr'sche Magneton gemäß $\gamma = 2\mu_B$, so erhält man den bekannten Ausdruck

$$\chi_M = 2\mu_B^2 N(\varepsilon_F) \frac{1}{1 + F_0^a} \quad (2.61)$$

$$= \chi_{Pauli} \frac{1}{1 + F_0^a} \quad . \quad (2.62)$$

Man erhält ein ähnliches Ergebnis wie für die spezifische Wärme in Glg. (2.48). Die Suszeptibilität des nichtwechselwirkenden Systems wird durch die Wechselwirkung modifiziert. Generell findet man, dass die Suszeptibilität des wechselwirkenden Systems erhöht wird; F_0^a ist im allgemeinen *negativ*. Man kann dieses Ergebnis direkt mit der austauschverstärkten Stoner-Suszeptibilität vergleichen. Der Fermiflüssigkeitsparameter F_0^a tritt dort in der Form $-I_S N(\varepsilon_F)$ auf und führt zu einer Erhöhung der Paulisuszeptibilität (siehe Skriptum FKP-I). Der Stoner-Parameter I_S beschreibt im Rahmen einer Hartree-Fock-Näherung die Austauschwechselwirkung zwischen Teilchen mit gleichem Spin. Auch in unserem Resultat in Glg. (2.62) erkennt man die Spinabhängigkeit der Wechselwirkung, in die mit F_0^a der antisymmetrische Anteil von $u_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'}$ eingeht.

2.3 Transporteigenschaften

Bei normalen Metallen ist der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen durch die Streuung der Leitungselektronen an den Gitterschwingungen (Phononen) bestimmt, was zu einer Temperaturabhängigkeit proportional zu T^5 führt. Zusätzlich zur Streuung der Ladungsträger an Phononen existiert aber stets auch eine Streuung der Elektronen aneinander, welche sich in einem T^2 -Term niederschlägt. Für normale Metalle ist dieser Term jedoch i.A.

vernachlässigbar klein. Falls die Wechselwirkung zwischen den Elektronen hingegen wichtig wird, was z.B. bei Schweren-Fermionen-Systemen der Fall ist, so dominiert dieser Term das Tieftemperaturverhalten des elektrischen Widerstandes. Wie kommt es nun zu dieser T^2 -Abhängigkeit? Im Abschnitt 2.1 haben wir die Stabilität der Quasiteilchen untersucht und festgestellt, dass ihre Zerfallsrate proportional T^2 ist. Der Widerstand eines Metalls ist nun ebenfalls proportional zur Zerfallsrate der Ladungsträger, die den Strom tragen. Somit liefert diese einfache Abschätzung der Zerfallsrate (reziproke Lebensdauer) der Quasiteilchen ein Plausibilitätsargument für das Tieftemperaturverhalten des elektrischen Widerstandes in metallischen Leitern.

Die exakte Ableitung dieses Terms ist sehr aufwändig, man kann aber aus der Temperaturabhängigkeit der effektiven Masse ebenfalls zu diesem Ergebnis kommen. Der elektrische Widerstand für das freie Elektronengas ist durch das Drude-Modell beschrieben

$$R_{el} = \frac{m}{ne^2\tau} , \quad (2.63)$$

wobei m die Masse der Ladungsträger, n die Dichte der Ladungsträger und τ die mittlere Stoßzeit ist. Es ist leicht einzusehen, dass für Quasiteilchen m einfach durch die effektive Masse m^* zu ersetzen ist. Die effektive Masse kann man auch schreiben als

$$m^* = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2k_F k_B \varepsilon_F} \frac{1}{\cdot} . \quad (2.64)$$

Da wir uns wieder auf Anregungen nahe an der Fermifläche beschränken, können wir ε_F durch das chemische Potential μ ausdrücken. Bei endlicher Temperatur verändert sich das chemische Potential durch die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung und wird zu (Glg. (A.42))

$$\mu(T) = \mu(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) , \quad (2.65)$$

wobei die Fermitemperatur $k_B T_F = \varepsilon_F$ ist. Der Ausdruck in Glg. (2.65) kommt aus der Sommerfeld-Theorie für das Elektronengas, welche sich in die Fermiflüssigkeitstheorie überführen lässt, wenn man wieder m durch die effektive Masse m^* ersetzt. Setzt man nun Glg. (2.65) in Glg. (2.64) ein, so erhält man

$$\frac{1}{m^*(T)} = \frac{1}{m^*} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) , \quad (2.66)$$

oder für niedrige Temperaturen

$$m^*(T) \simeq m^* \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) . \quad (2.67)$$

Der elektrische Widerstand im Drude Modell wird daher zu

$$R_{el} = \frac{m^*}{ne^2\tau} \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) , \quad (2.68)$$

was die beobachtete T^2 -Abhängigkeit liefert. Für normale Metalle ist T_F von der Größenordnung 10^4 Kelvin, sodass der quadratische Term meistens nicht ins Gewicht fällt. Für Schwere-Fermionen-Systeme kann T_F jedoch um 2-3 Größenordnungen kleiner werden, sodass der T^2 -Term wichtig wird.

2.4 Kollektive Anregungen

Die Anregungen, die wir bisher besprochen haben, waren sog. Einteilchen-Anregungen. Sowohl für die spezifische Wärme als auch für die magnetische Suszeptibilität haben wir Prozesse betrachtet, bei denen ein Elektron in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermifläche gestreut wurde. Eine solche Anregungen kann auch im Fermigas auftreten. Durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, zu deren Behandlung wir die Fermiflüssigkeitstheorie eingeführt haben, gibt es aber auch Anregungen, an denen das gesamte Elektronen-System beteiligt ist. Solche kollektive Anregungen existieren im freien Fermigas nicht. Ein Beispiel für eine kollektive Anregung sind die Ozillationen, zu denen wechselwirkende Elektronen angeregt werden können, wenn z.B. ein Elektron auf eine Metalloberfläche geschossen wird. Das „Plasma“ schwingt, analog zu einer akustischen Anregung, mit seiner Resonanzfrequenz. Diese kollektive Schwingung kann als neues Quasiteilchen, als Plasmon, interpretiert werden. Ganz ähnlich verhält es sich mit den Anregungen eines geordneten Spinsystems, die als Magnonen (Spinwellen) bezeichnet werden. Wir werden diese in Kapitel 3.2.2 genauer untersuchen.

2.5 Eigenschaften der wechselwirkenden Elektronen

Bisher haben wir uns vor allem für die Eigenschaften der Quasiteilchen der Fermiflüssigkeit interessiert. Da sie die gleichen Quantenzahlen wie die ursprünglichen freien Elektronen haben, haben sie auch dieselbe Verteilungsfunktion (Abb. 2.3, linkes Teilbild). Was kann man aber über die Eigenschaften der wechselwirkenden Elektronen selbst sagen? Man kann zeigen, dass in der Verteilungsfunktion der wechselwirkenden Elektronen, die nicht exakt bestimmt werden kann, eine Diskontinuität der Höhe z am Fermiplateau bestehen bleibt (Abb. 2.3, rechtes Teilbild). z wird als Quasiteilchen-Gewicht bezeichnet und oft als Ordnungsparameter der Fermiflüssigkeit betrachtet.

Ein wichtiges theoretisches Hilfsmittel zur Beschreibung der wechselwirkenden Elektronen ist die Spektralfunktion $A(k, \varepsilon)$. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron mit Wellenzahl k die Energie ε hat. In einem nichtwechselwirkenden System sind die Elektronen Eigenzustände des Systems und die Spektralfunktion ist eine Deltafunktion $\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ (Abb. 2.4, linkes Teilbild). Im wechselwirkenden System kann ein bestimmtes Elektron an vielen Eigenzuständen des Systems teilnehmen und daher hat die Spektralfunktion eine gewisse Energieverteilung (Abb. 2.4, rechtes Teilbild). Die Breite der Verteilung, die proportional zu $(k - k_F)^2$ ist, ist ein Maß für die Lebensdauer. Die Fläche unter der Kurve ist z . Am Fermiplateau ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die neue Energie $p_F^2/(2m^*)$ hat, also z .

Es ist möglich, die phänomenologische Theorie der Fermiflüssigkeit mikroskopisch zu begründen. Dazu wird von einem allgemeinen mikroskopischen Hamiltonoperator wechselwirkender Elektronensysteme der Form

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.69)$$

$$\text{mit } H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) \quad (2.70)$$

$$\text{und } H_1 = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (2.71)$$

ausgegangen. $V(\vec{r})$ ist das äußere Potential, $u(\vec{r} - \vec{r}')$ die Coulomb-Abstoßung. Mit aufwändigen Methoden der Vielteilchentheorie kann gezeigt werden, dass die wesentlichen Aussagen der Theorie der Fermiflüssigkeit zumindest für „normale“ dreidimensionale Systeme gelten. Im Fall des Auftretens von Supraleitung oder magnetischer Ordnung aber auch in eindimensionalen Systemen gelten die Aussagen hingegen mit Sicherheit nicht.

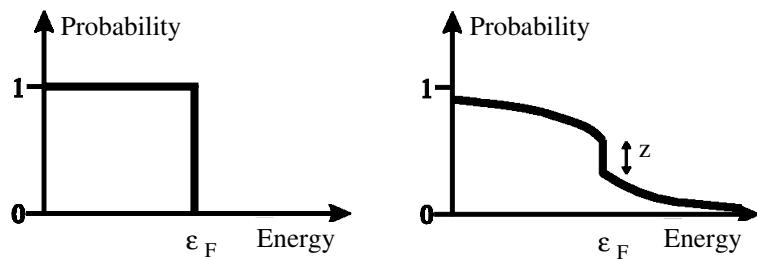


Abbildung 2.3: Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand gegebener Energie bei $T = 0$ besetzt ist. Links: Für freie Elektronen in einem Fermigas oder Quasiteilchen in einer Fermiflüssigkeit; Rechts: Für wechselwirkende Elektronen in einer Fermiflüssigkeit [Schofield, Contemporary Physics **40** (1999) 95].

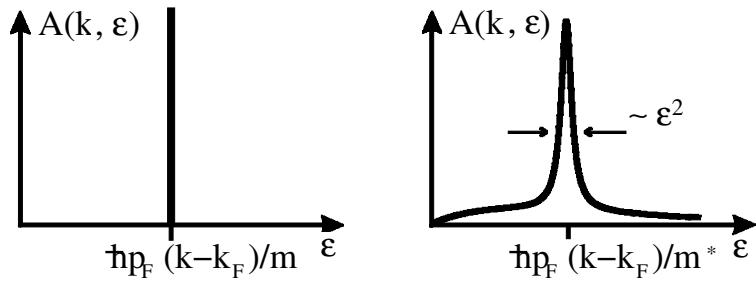


Abbildung 2.4: Die Spektralfunktion $A(k, \varepsilon)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron mit Wellenzahl k eine gewisse Energie ε (relativ zur Fermienergie) hat. Links: Für freie Elektronen in einem Fermigas; Rechts: Für wechselwirkende Elektronen in einer Fermiflüssigkeit. Die Energie ε erhält man mit Hilfe einer Taylorentwicklung um k_F und Linearisierung: $\varepsilon = \hbar^2/(2m)[k^2 - k_F^2] = \hbar^2/(2m)[k_F^2 + 2k_F(k - k_F)/1! + 2(k - k_F)^2/2! + \dots - k_F^2] \approx \hbar^2 k_F(k - k_F)/m = \hbar p_F(k - k_F)/m$ [Schofield, Contemporary Physics **40** (1999) 95].

Kapitel 3

Elementare Anregungen

Warum bildet eine große Anzahl von Kupfer-Atomen einen metallischen Kristall und nicht eine ungeordnete glasartige Struktur oder gar eine Flüssigkeit? Erstaunlicherweise kann eine so fundamentale Frage mit theoretischen Hilfsmitteln nicht ohne weiteres beantwortet werden, da dies die Lösung des Vielteilchenproblems aus einer großen Anzahl von Kupferkernen und Elektronen erfordert würde, - ein schlichtweg unmögliches Unterfangen. Der übliche Zugang ist daher, den Grundzustand zu erraten und dann seine Energie zu berechnen. Falls diese niedriger ist als die Energie vieler anderer Zustände, können wir berechtigte Hoffnung haben, dass es sich tatsächlich um den Grundzustand handelt. Experimentelle Untersuchungen sind aber zur Bestätigung des Grundzustandes unerlässlich. So zeigen z.B. Röntgenstrukturuntersuchungen, dass Kupfer eine kubisch flächenzentrierte Struktur einnimmt. Diese Struktur kann also als Ausgangspunkt für die theoretische Behandlung von Kupfer verwendet werden. Natürlich können Experimente niemals am absoluten Temperaturnullpunkt durchgeführt werden und können somit - strenggenommen - auch keine Aussage über den Grundzustand machen. Dass eine Änderung der Struktur von Kupfer bei Temperaturen im milli-Kelvin-Bereich auftritt, ist allerdings überaus unwahrscheinlich. Wesentlich subtiler ist die Frage nach dem elektronischen Grundzustand. Wie wir in Kap. 1 gesehen haben, können z.B. magnetische Ordnung oder Supraleitung bei extrem tiefen Temperaturen auftreten. Der elektronische Grundzustand kann also nicht generell aus experimentellen Untersuchungen bestimmt werden.

Für einen Vergleich mit dem Experiment ist also meist nicht die Grundzustandsenergie von Bedeutung, sondern die Antwort des Systems auf äußere Einflüsse. Mit der spezifischen Wärme z.B. misst man die Änderung der Energie bei Erhöhung der Temperatur. Mit der magnetischen Suszeptibilität misst man die Änderung der Magnetisierung bei Anlegen eines Magnetfeldes. Bei diesen Experimenten wird die Probe von einem energetisch tiefliegenden Zustand in einen angeregten Zustand höherer Energie übergeführt. Eine theoretische Behandlung derartiger Prozesse geht vom Konzept der elementaren Anregungen aus. Der Grundzustand wird dabei gänzlich außer Acht gelassen und der Prozess, bei dem das System in einen Zustand höherer Energie überführt wird, als Erzeugung eines „Etwas“ aufgefasst, wo vorher „Nichts“ war. Der einfachste derartige Prozess ist die Erzeugung von elementaren Anregungen.

Der Nutzen des Konzeptes der elementaren Anregungen röhrt von einer einfachen Eigenschaft her, die die meisten Vielteilchensysteme gemeinsam haben: Nehmen wir an, dass es zwei angeregte Zustände der Energie ϵ_1 und ϵ_2 oberhalb der Grundzustandsenergie gäbe. Es ist dann häufig der Fall, dass es ebenfalls einen angeregten Zustand der Energie ϵ_3 gibt, wobei sich ϵ_3 nur wenig von $\epsilon_1 + \epsilon_2$ unterscheidet: $\epsilon_3 = (\epsilon_1 + \epsilon_2) + \Delta\epsilon$. Wir sagen dann, dass alle Anregungen, die in den ersten zwei Zuständen enthalten waren, jetzt gemeinsam vorhanden sind. $\Delta\epsilon$ ist die Wechselwirkungsenergie. ϵ_1 und ϵ_2 setzen sich i.A. ebenfalls aus Anregungen niedrigerer Energie zusammen. Falls das nicht der Fall ist, die Anregungen also nicht weiter unterteilt werden können, spricht man von elementaren Anregungen. Falls die Wechselwirkungsenergie klein ist, kann man die meisten angeregten Zustände des Festkörpers mit vertretbarer Genauigkeit als Ensemble elementarer Anregungen auffassen. Das bedeutet eine weitreichende Vereinfachung des ursprünglichen Bildes, in dem wir ein Spektrum von Energiezuständen ohne bestimmte Relation zueinander vorliegen hatten.

Gelegentlich wird zwischen zwei Arten von elementaren Anregungen, Quasiteilchen-Anregungen und kollektiven Anregungen unterschieden, obwohl eine solche Unterteilung nicht streng möglich ist. Die Anregung eines Elektrons von einem Zustand unterhalb der Fermienergie in einen Zustand oberhalb der Fermienergie wird im Falle des Fermigases als Teilchen-Anregung bezeichnet, im Falle der Fermiflüssigkeit als Quasiteilchen-Anregung (Kap. 2; das Quasiteilchen hat nur eine endliche Lebensdauer). Ein einfaches Beispiel für eine kollektive Anregung ist eine Schallwelle in einem Festkörper. Wegen der starken interatomaren Kräfte im Festkörper macht es wenig Sinn, die Bewegung eines einzelnen Atoms zu beschreiben. Der Impuls, den wir einem einzelnen Atom zuführen, wird so schnell an die Nachbarn weitergegeben, dass es schon nach kurzer Zeit schwierig wäre festzustellen, welches Atom ursprünglich angestoßen wurde. Die gesamte Schallwelle wird hingegen nur langsam abgeschwächt und ist somit ein besser geeignetes Bild einer Anregung. Da eine Schallwelle durch die Angabe der Koordinaten aller Atome des Festkörpers bestimmt ist, spricht man von einer kollektiven Anregung.

Im Folgenden werden wir eine Reihe von elementaren Anregungen auf einfacherem Niveau einführen. Eine strengere quantenmechanische Beschreibung erfolgt anhand von zwei Beispielen in Abschnitt 3.2.

3.1 Überblick

3.1.1 Elektronisches Quasiteilchen

Elektronische Quasiteilchen sind die in Kap. 2 eingeführten elementaren Anregungen eines Systems wechselwirkender Elektronen. Sie werden auch als Quasielektron bzw. Quasiloch bezeichnet. In der phänomenologischen Landauschen Theorie der Fermiflüssigkeit wurde die Art der Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht näher spezifiziert. In einer mikroskopischen Theorie kann über die Wahl des Hamiltonoperators in Glg. 2.69 eine Vielzahl von verschiedenen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Ein Beispiel, auf das wir in Abschnitt 4.2 noch weiter eingehen werden, ist das Quasiteilchen „schweres Elektron im Kondo-System“. Wie schon im Abschnitt 1.1 gesagt, kann die Masse dieses Quasiteilchens

im Vergleich zur Masse des freien Elektrons um zwei bis drei Größenordnungen erhöht sein.

3.1.2 Phonon

Wir führen hier die Phononen über ihr klassisches Analogon, die Gitterschwingung ein. Wir betrachten eine lineare Kette aus gleichen Massen M , die über Federn der Federkonstante K gemäß Abb. 3.1 verbunden sind. Die Auslenkung der n -ten Masse aus ihrer Gleichgewichts-

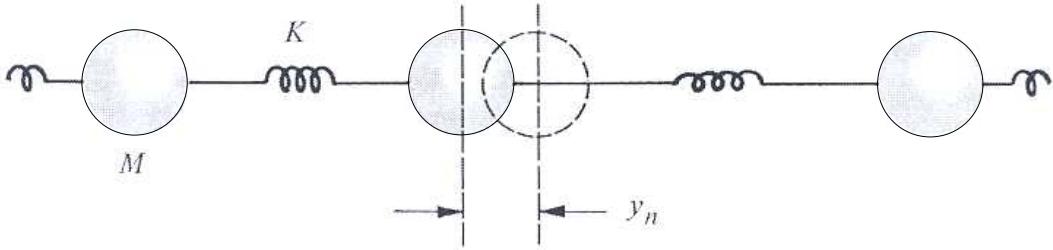


Abbildung 3.1: Kette aus gleichen Massen und Federn.

lage werde mit y_n bezeichnet. Die Bewegungsgleichungen des Systems lauten

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 y_n}{dt^2} &= K[(y_{n+1} - y_n) - (y_n - y_{n-1})] \\ &= K(y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}) . \end{aligned} \quad (3.1)$$

Diese Gleichungen können für gegebene Randbedingungen mit Hilfe von zylindrischen Besselfunktionen J_n gelöst werden. Die Rekursionsrelationen der J_n lauten

$$\frac{dJ_n}{dt} = -\frac{1}{2}[J_{n+1}(t) - J_{n-1}(t)] , \quad (3.2)$$

woraus man durch nochmalige Anwendung von d/dt die Relation

$$\frac{d^2 J_n}{dt^2} = \frac{1}{4}[J_{n+2}(t) - 2J_n(t) + J_{n-2}(t)] \quad (3.3)$$

erhält. Eine Lösung von Glg. (3.1) ist

$$y_n(t) = J_{2n}(\omega_m t) , \quad (3.4)$$

wobei

$$\omega_m^2 = 4K/M , \quad (3.5)$$

wovon man sich durch Einsetzen von Glg. (3.4) in Glg. (3.1), das mehrmalige Umbenennen von Indizes, die totale Differentiation nach t von $J_n(z(t))$ mit $z(t) = \omega_m t$ und schließlich den Vergleich mit Glg. (3.3) überzeugen kann.

Die Lösung für den Fall, dass wir eine Masse (z.B. die zu $n = 0$) auslenken und dann loslassen, ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Auslenkung y_0 der 0-ten Masse, die durch $J_0(\omega_m t)$

gegeben ist, zeigt Oszillationen, die rasch mit der Zeit abklingen. Schon nach wenigen Oszillationen verläuft $y_0(t)$ wie $t^{-1/2} \cos(\omega_m t)$. Die Bewegung einer (z.B. der 0-ten) Komponente des Systems zeigt also kein teilchenartiges Verhalten, das sich ja durch konstante Geschwindigkeit auszeichnen würde.

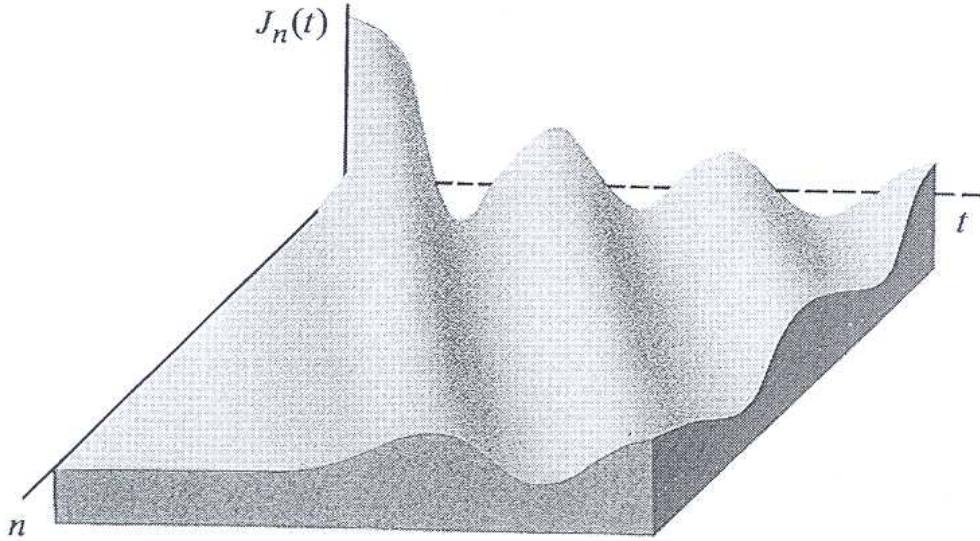


Abbildung 3.2: Die Besselfunktionen sind Lösungen der Bewegungsgleichungen (3.1).

Besser als elementare Anregungen geeignet sind die Normalmoden der Schwingungen des Systems. Nehmen wir an, dass wir

$$y_n(t) \sim e^{i(\omega t + kna)} \quad (3.6)$$

schreiben können, wobei ω eine Funktion der Wellenzahl k ist und a der Gleichgewichtsabstand zweier Massen. Glg. (3.6) erfüllt die Bewegungsgleichungen (3.1), falls

$$-\omega^2 M = K(e^{ika} + e^{-ika} - 2) \quad , \quad (3.7)$$

falls also

$$\omega = \pm \omega_m \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad . \quad (3.8)$$

Der Maximalwert von ω , ω_m , ist wieder durch Glg. (3.5) gegeben. Glg. (3.7) erhält man durch Einsetzen von Glg. (3.6) in Glg. (3.1), Glg. (3.8) folgt mit Berücksichtigung von $\cos x = (e^{ix} + e^{-ix})/2$ und $\sin^2 x = (1 - \cos(2x))/2$. Die Lösung (3.6) stellt eine propagierende Welle der Frequenz ω , der Wellenzahl k und der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ dar. Die Gruppengeschwindigkeit v ist durch $d\omega/dk$ gegeben. Sie ist die lokale Steigung der Kurve in Abb. 3.3, die die Dispersionsrelation in Glg. (3.8) darstellt. Bei kleinem k ist die Steigung konstant und entspricht der Schallgeschwindigkeit. Bei $\omega = \omega_m$ fällt die Gruppengeschwindigkeit auf null. Dies erklärt, warum die Besselfunktions-Lösung Glg. (3.4) nach kurzer Zeit in eine Oszillation der Frequenz ω_m zerfällt: Die Besselfunktion kann als Überlagerung von Wellen aller

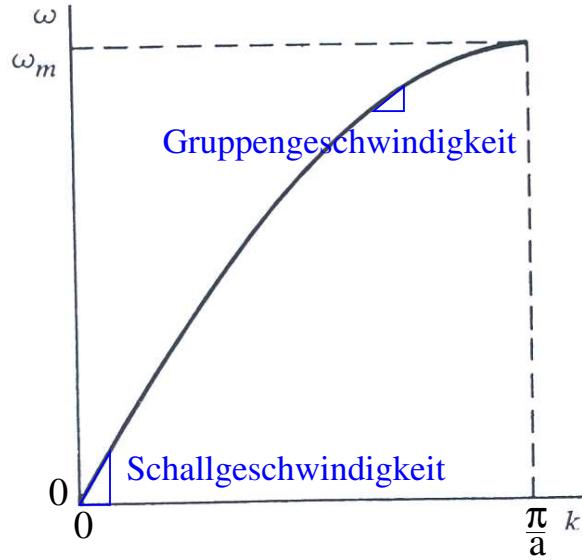


Abbildung 3.3: Dispersionskurve der linearen Kette aus Abb. 3.1.

Wellenzahlen betrachtet werden. Die Wellen niedriger Frequenz haben eine große Gruppen geschwindigkeit und entfernen sich schnell vom 0-ten Massenpunkt weg. Nur die Welle der Frequenz ω_m kann sich nicht fortbewegen und bleibt daher am Ort des 0-ten Massepunktes erhalten.

Das einfache Modell der linearen Kette kann ohne weiteres auf kompliziertere Systeme übertragen werden, z.B. auf Systeme mit drei Dimensionen, mit unterschiedlichen Atom sorten oder mit Wechselwirkungen, die nicht nur zwischen den nächsten Nachbarn wirken. Solange die Rückstellkräfte proportional zur Auslenkung bleiben, haben die Lösungen die Form von Glg. (3.6).

Das Phonon ist das quantenmechanische Analogon der mit Glg. (3.6) beschriebenen Gitterschwingung. Ein einzelnes Phonon der Kreisfrequenz ω hat die Energie $\hbar\omega$. Eine klassische Gitterschwingung von großer Amplitude entspricht der quantenmechanischen Situation, wo viele Phononen der gleichen Mode vorliegen. Ein solches Ensemble von Phononen hat gewisse Ähnlichkeit mit einem Gas aus Teilchen. Daher werden Phononen oft auch als Quasiteilchen bezeichnet.

In Abschnitt 3.2.1 werden wir die Phononen mit Hilfe des Formalismus der zweiten Quantisierung (oder Fock-Darstellung) noch eingehender behandeln.

3.1.3 Soliton

Im realen Festkörper ergibt sich aufgrund der Abstoßung zwischen den Atomrümpfen ein anharmonisches Potenzial. Die Bewegungsgleichungen (3.1) sind dann nicht mehr linear in der Auslenkung. Bei kleinen Auslenkungen führt dies nur zu kleinen Korrekturen und eine Beschreibung mit Phononen ist adequat. Bei großen Auslenkungen entsteht dadurch aber eine völlig neue Familie von elementaren Anregungen, die solitären Wellen oder Solitonen.

Dies sind Anregungen, in denen eine lokale Druckwelle den Festkörper durchläuft. Die Atome werden nur kurzzeitig ausgelenkt und nehmen nach Durchlaufen der Druckwelle wieder ihre ursprüngliche stationäre Lage ein.

Solitäre Wellen kommen auch in klassischen Systemen vor, sind also kein rein quantenmechanisches Phänomen. Allerdings können solitäre Wellen unter bestimmten Umständen teilchenähnlich miteinander wechselwirken: Sie behalten dann bei einer Kollision ihre Gestalt bei. Deshalb werden sie oft als Quasiteilchen betrachtet.

Das einfachste Modell, das solitäre Lösungen zulässt, ist eine eindimensionale Anordnung harter Stäbchen, wie sie in Abb. 3.4 skizziert ist. Durch einen Schlag auf das Stäbchen ganz

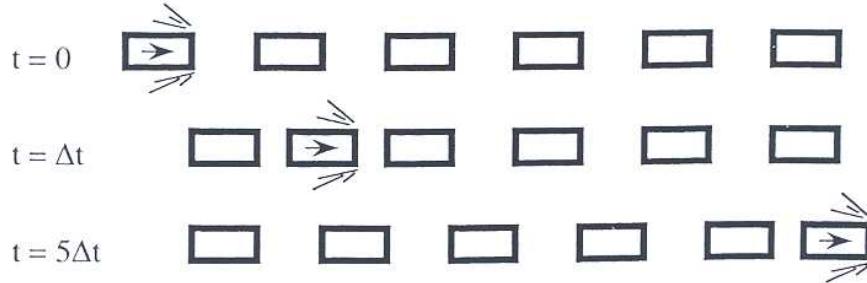


Abbildung 3.4: Die solitäre Welle breitet sich durch eine Folge elastischer Stöße von links nach rechts aus.

links wird dieses in Bewegung versetzt und auf das benachbarte Stäbchen schlägt. Diese Welle wird wieder auf das nächste Stäbchen schlagen. Eine solitäre Druckwelle wird die ganze Anordnung durchlaufen und alle bis auf das letzte (rechte) Stäbchen im Ruhezustand hinterlassen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle hängt einzig von der Stärke des anfänglichen Schlags ab und kann jeden positiven Wert annehmen. Die Welle ist immer auf einem einzigen Stäbchen lokalisiert, im Gegensatz zur Schallwelle in einem harmonischen System, die immer gänzlich delokalisiert ist.

Ein oft verwendetes Modell, das zwischen den Grenzfällen des harmonischen Potenzials und dem Potenzial zwischen harten Körpern interpoliert, ist die sog. Toda-Kette. Ihr Erfinder Toda schlug das Potenzial

$$V(r) = ar + \frac{a}{b}e^{-br} \quad (3.9)$$

vor, wobei r der Abstand zwischen zwei Körpern ist. Wenn $b \rightarrow 0$ und dabei $ab = c$ endlich ist, erhält man daraus durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktion ($\exp(x) = 1 + x^1/1! + x^2/2! + \dots$) das harmonische Potenzial

$$V(r) = \frac{a}{b} + \frac{1}{2}cr^2 \quad . \quad (3.10)$$

Falls hingegen $b \rightarrow \infty$ und dabei $ab = c$ endlich ist, ergibt sich das Potenzial zwischen harten Körpern, das durch

$$\begin{aligned} V &\rightarrow \infty & , & r \leq 0 \\ V &\rightarrow 0 & , & r > 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

gegeben ist. Für allgemeine Werte von b betrachten wir eine Kette mit Gleichgewichtsabständen D zwischen den Massen, wobei das Potenzial $\sum_n V(R_n - R_{n-1} - D)$ zwischen Massen am Ort R_n und R_{n-1} wirkt. In der Notation der Auslenkungen von der Gleichgewichtslage $y_n = R_n - nD$ ergeben sich die Bewegungsgleichungen zu

$$M \frac{d^2 y_n}{dt^2} = -a(e^{-b(y_{n+1}-y_n)} - e^{-b(y_n-y_{n-1})}) \quad . \quad (3.12)$$

Mit $y_n - y_{n-1} \equiv r_n$ erhalten wir

$$M \frac{d^2 r_n}{dt^2} = a(-e^{-br_{n+1}} + 2e^{-br_n} - e^{-br_{n-1}}) \quad . \quad (3.13)$$

Eine einfache Lösung dieser Gleichungen ist die propagierende Welle, für die

$$e^{-br_n} - 1 = \frac{\sinh^2 \mu}{\cosh^2(\mu n \pm \beta t)} \quad (3.14)$$

gilt, wobei $\beta = \sqrt{ab/M} \sinh \mu$ und μ eine Zahl ist, die sowohl die Amplitude als auch die räumliche Ausdehnung der Welle bestimmt. Da die Funktion $1/\cosh^2(\mu n \pm \beta t)$ außer für kleine Argumente klein ist ($1/\cosh x = 2/(e^x + e^{-x})$), ist die Breite der solitären Welle, für die $r_n \sim f(nD - vt)$ gilt, etwa D/μ . Die Geschwindigkeit der Welle ist

$$v = \beta \frac{D}{\mu} = D \sqrt{\frac{ab}{M}} \left(\frac{\sinh \mu}{\mu} \right) \quad . \quad (3.15)$$

Für solitäre Wellen mit großer Amplitude dominieren die Charakteristika des Potenzials harter Körper (Glg. (3.11)) und die Geschwindigkeit wird sehr groß ($\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$). Für kleine Amplituden zwischen benachbarten Massen ist $\sinh \mu / \mu \rightarrow 1$ (aus Reihenentwicklung: $e^x = 1 + x + \dots$) und wir erhalten die Schallgeschwindigkeit der harmonischen Kette $D \sqrt{(ab/M)}$.

Das Beispiel der Toda-Kette zeigt, wie die Berücksichtigung von Nichtlinearitäten die elementaren Anregungen eines Systems qualitativ verändert. Zur vollständigen Lösung des klassischen Problems muss auf elliptische Jacobi-Funktionen zurückgegriffen werden, was sich als sehr aufwändig gestaltet. Auch die quantenmechanische Behandlung ist überraschend nichttrivial.

Solitonen in konjugierten Polymeren

In konjugierten Polymeren wie Polyacetylen alternieren Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Damit ergibt sich ein zweifach entarteter Grundzustand, da die Doppelbindungen entweder zwischen dem 1. und 2., 3. und 4., ... oder zwischen dem 2. und 3., 4. und 5., ... Kohlenstoffatom auftreten können. Ein Soliton ist hier eine Domänenwand zwischen diesen beiden Grundzuständen (Abb. 3.5).



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines neutralen Solitons in *trans*-(CH)_x [Heeger, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 781]

Magnetische Solitonen

Es gibt auch ein magnetisches Analogon zu mechanischen Solitonen. Ein einfaches Beispiel ist eine antiferromagnetische Ising-artige Kette, die durch den Hamiltonoperator

$$H = -2J \sum_{i>j} (aS_i^z S_j^z + bS_i^y S_j^y + cS_i^x S_j^x) \quad (3.16)$$

mit negativer Austauschkonstante J (antiferromagnetische Kopplung) und wesentlich stärkerer Kopplung in z -Richtung als in x - und y -Richtung ($b = c \ll a$) beschrieben wird. Der Néel-Grundzustand dieses Systems ist zweifach entartet, da die zwei in Abb. 3.6 (a) und (b) gezeigten Anordnungen der Spins möglich sind. Die niederenergetischen Anregungen sind magnetische Solitonen (oder Domänenwände) zwischen den zwei verschiedenen Néel-Grundzuständen (c). Die nichtverschwindende Spinkopplung entlang der x - und y -Achse ($b = c > 0$) sorgt für die Bewegung des Solitons entlang der Kette (d). Eine *tight binding*-Näherung ergibt für die Geschwindigkeit des Solitons

$$v = -4abJ\sin(2ak) \quad . \quad (3.17)$$

3.1.4 Magnon

In einem Ferromagneten aus lokalen Momenten zeigen unterhalb der Curie-Temperatur alle diese lokalen magnetischen Momente in etwa in die gleiche Richtung, die wir mit z bezeichnen. Vereinfachend kann man annehmen, dass das effektive Magnetfeld, das ein magnetisches Moment auf dem Gitterplatz \vec{l} spürt, von der Orientierung der Momente seiner nächsten Nachbarn abhängt:

$$\vec{H}_{\vec{l}} = A \sum_{\vec{l}'} \vec{\mu}_{\vec{l}'} \quad . \quad (3.18)$$

A ist eine Konstante, $\vec{\mu}_{\vec{l}}$ ist das zum Gitterplatz \vec{l} gehörende magnetische Moment. Die Summe geht über die nächsten Nachbarn. Das Drehmoment $\vec{\mu}_{\vec{l}} \times \vec{H}_{\vec{l}}$, das dieses Feld auf das Moment auf dem Gitterplatz \vec{l} ausübt, führt zu einer zeitlichen Änderung des Drehimpulses und, da das magnetische Moment eines Atoms proportional zum Drehimpuls ist, auch zu einer zeitlichen Änderung des magnetischen Moments

$$\frac{d\vec{\mu}_{\vec{l}}}{dt} \sim \vec{\mu}_{\vec{l}} \times \vec{H}_{\vec{l}} = A \sum_{\vec{l}'} \vec{\mu}_{\vec{l}} \times \vec{\mu}_{\vec{l}'} \quad . \quad (3.19)$$

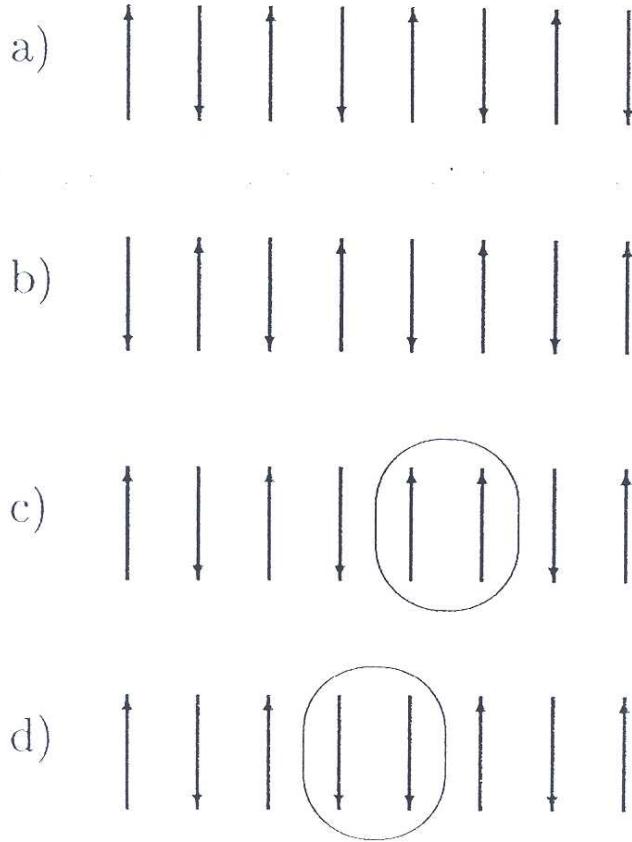


Abbildung 3.6: Grundzustände des Ising-Modells in (a) und (b) und niederenergetische Solitonen-Anregungen in (c) und (d).

Wieder suchen wir nach einer wellenförmigen Lösung dieser Differentialgleichungen. Unter der Annahme, dass die Auslenkungen der $\vec{\mu}_l$ aus der z -Richtung klein sind, schreiben wir

$$\vec{\mu}_l = \vec{\mu}_z + \vec{\mu}_\perp e^{i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{l})} . \quad (3.20)$$

$\vec{\mu}_z$ zeigt in die z -Richtung. Die Komponenten in der $x-y$ -Ebene $\vec{\mu}_\perp = \vec{\mu}_x + i\vec{\mu}_y$ sind komplexe Zahlen. Einsetzen von Glg. (3.20) in Glg. (3.19) und Vernachlässigen der Terme in $\vec{\mu}_\perp^2$ liefert

$$i\omega \vec{\mu}_\perp \sim \vec{\mu}_z \times \vec{\mu}_\perp \sum_{\vec{l}''} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}''} - 1) . \quad (3.21)$$

\vec{l}'' sind Vektoren, die den Gitterplatz \vec{l} mit seinen nächsten Nachbarn verbinden. In einem Kristall mit Inversionssymmetrie vereinfacht sich die Summe zu

$$-2 \sum_{\vec{l}''} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{k} \cdot \vec{l}'' \right) . \quad (3.22)$$

Damit ergibt sich die Kreisfrequenz, mit der $\vec{\mu}_\perp$ in der $x - y$ -Ebene rotiert zu

$$\omega \sim |\vec{\mu}_z| \sum_{\vec{l}''} \sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k} \cdot \vec{l}''\right) \quad . \quad (3.23)$$

Die Phasendifferenz zweier Atome im Abstand r voneinander ist $\vec{k} \cdot \vec{r}$. Die hier beschriebene Situation ist schematisch in Abb. 3.7 dargestellt. Die Pfeile zeigen die Richtungen an, in die $\vec{\mu}$ zeigt, wenn man in Richtung k entlang einer Kette von Atomen fortschreitet. Da das magnetische Moment $\vec{\mu}$ meist vom Spin eines Elektrons herührt, werden die Wellen als Spinwellen bezeichnet. Die Quanteneinheit der Spinwelle ist das Magnon.



Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Spinwelle.

Der wichtigste Unterschied zwischen Phononen und Magnonen ist ihre unterschiedliche Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$ für kleine Werte von \vec{k} (Abb. 3.8). Während die Gruppengeschwindigkeit $d\omega/dk$ für Phononen für $\vec{k} \rightarrow 0$ gegen eine Konstante tendiert, geht sie im Fall von Magnonen gegen null.

Zur Ableitung von Glg. (3.23) waren Näherungen nötig. Das bedeutet, dass die Spinwellen, die wir erhalten haben, keine exakten Eigenzustände des Systems sind sondern dass sie nach einer gewissen Zeit zerfallen werden. Dass wir kein brauchbares Modell eines Ferromagneten finden können, das exakt gelöst werden kann, zeigt schon, wie kompliziert das Problem Magnetismus ist.

Magnonen treten auch in Antiferromagneten mit lokalisierten Momenten auf. Ihre theoretische Beschreibung ist aber noch aufwändiger. Eine andere Art von Spinwellen tritt in metallischen Ferro- oder Antiferromagneten auf, wo die Spinwelle nicht von lokalisierten magnetischen Momenten, sondern von den Spins der Leitungselektronen getragen wird. Sowohl lokale als auch itinerante (ferromagnetische) Spinwellen werden wir in Abschnitt 3.2.2 noch genauer betrachten.

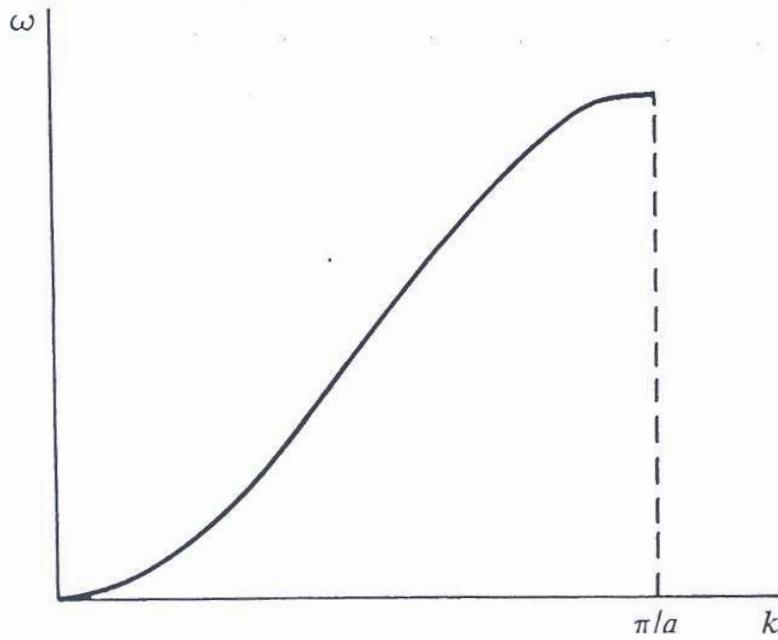


Abbildung 3.8: Dispersionskurve für Magnonen.

3.1.5 Paramagnon

Man geht derzeit davon aus, dass in der Umgebung von quantenkritischen Punkten (Abschnitt 1.2) magnetische Spinfluktuationen, deren Quanteneinheit das Paramagnon ist, von besonderer Bedeutung sind. Paramagnonen sind bosonische Quasiteilchen. In einem Metall, das noch nicht magnetisch geordnet ist, fluktuiert die Magnetisierung $M(\vec{R}, t)$ stark. In der Nähe des Phasenübergangs breitet sich eine (antiferromagnetische) Fluktuation etwa folgendermaßen aus:

$$M(\vec{R}, t) \sim \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}) e^{-\frac{R^2}{D t}} e^{-\frac{D t}{\xi^2}} \frac{1}{t^{3/2}} . \quad (3.24)$$

Q beschreibt die Modulation des Antiferromagneten, ξ ist die typische Größe eines magnetisierten Bereichs und wird als Korrelationslänge bezeichnet. Durch die Elektronen werden die Fluktuationen stark gedämpft, was durch die Dämpfungskonstante D berücksichtigt wird. Im oberen Teilbild von Abb. 3.9 ist $M(x, t)$ für ein System dargestellt, in dem ξ ungefähr drei Perioden der Magnetisierung beträgt. Die Fluktuationen zerfallen nach kurzer Zeit und haben nur eine kurze Reichweite. Eine derartige Situation liegt z.B. im paramagnetischen Zustand in der Nähe des quantenkritischen Punktes von CePd_2Si_2 vor (vgl. Abb. 1.7). Für $\xi = \infty$, wie es an einem Quantenphasenübergang auftritt, klingen die magnetischen Fluktuationen nur sehr langsam ab (unteres Teilbild von Abb. 3.9).

Die magnetischen Fluktuationen verursachen ihrerseits wieder eine effektive Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Ein solcher Prozess ist in Abb. 3.10 dargestellt: Ein Elektron am Ort \vec{r}_1 erzeugt zum Zeitpunkt t_1 eine Spinfluktuation $M(\vec{r} - \vec{r}_1, t - t_1)$, wobei sich die Richtung seines Spins ändert. Zum Zeitpunkt t_2 absorbiert ein anderes Elektron die Spinfluktuation wieder. Die effektive Wechselwirkung ist bei $T = 0$ proportional zu $M(\vec{r}_2 - \vec{r}_1, t_2 - t_1)$.

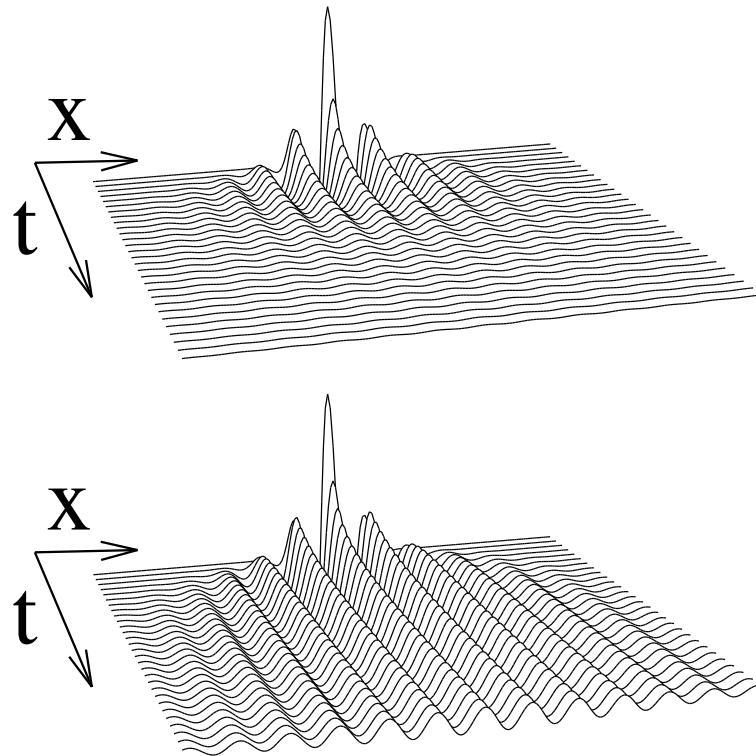


Abbildung 3.9: Orts- und zeitabhängige Magnetisierung für zwei Spinfluktuationen mit unterschiedlicher Korrelationslänge [Rosch, Physik in unserer Zeit **30** (1999) 118].

Beim Quantenphasenübergang, wo $\xi = \infty$, ist sie gemäss Glg. (3.24) besonders groß und langreichweitig. Wie bereits in Abschnitt 1.3.2 erwähnt kann diese effektive Wechselwirkung auch anziehend sein und zu Supraleitung führen.

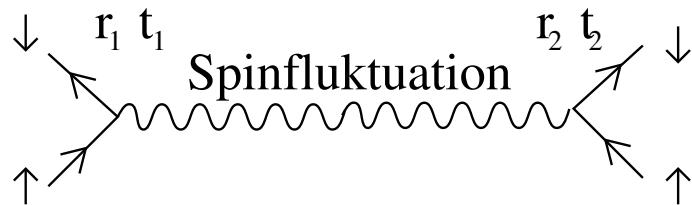


Abbildung 3.10: Diagrammatische Darstellung einer Spinfluktuation [Rosch, Physik in unserer Zeit **30** (1999) 118].

3.1.6 *Domain-wall-* und *Flipped-spin-Quasiteilchen*

Die Ising-Kette im transversalen Magnetfeld wird mit dem Hamiltonoperator

$$H_I = -J \sum_j (g \overset{\leftrightarrow x}{\sigma}_j + \overset{\leftrightarrow z \leftrightarrow z}{\sigma}_j \overset{\leftrightarrow z}{\sigma}_{j+1}) \quad (3.25)$$

beschrieben, wobei $J > 0$ und $g > 0$. $\hat{\sigma}_j^x$ und $\hat{\sigma}_j^z$ sind die Paulimatrizen, die die x bzw. z -Komponente des Elektronenspins eines magnetischen Ions auf dem j -ten Gitterplatz einer eindimensionalen Kette messen. Auf jedem Gitterplatz können zwei verschiedene Zustände auftreten, und zwar $|\uparrow\rangle_j$ und $|\downarrow\rangle_j$. Diese sind Eigenzustände von $\hat{\sigma}_j^z$ mit den Eigenwerten $+1$ und -1 . $|\uparrow\rangle_j$ bedeutet, dass der Spin auf dem j -ten Gitterplatz nach „oben“ zeigt, $|\downarrow\rangle_j$ bedeutet, dass dieser nach „unten“ zeigt. Der zweite Term in Glg. (3.25) bevorzugt eine parallele Anordnung benachbarter Spins, der erste hingegen ermöglicht Quantentunneln zwischen den Zuständen $|\uparrow\rangle_j$ und $|\downarrow\rangle_j$ mit einer Amplitude, die proportional zu g ist. Im Falle $g \ll 1$ kann man den ersten Term vernachlässigen und der Grundzustand besteht entweder aus lauter „oben“- oder aus lauter „unten“-Spins. Eine elementare Anregung eines solchen Zustandes mit lauter parallelen Spins ist ein Domänenwand-Quasiteilchen (domain-wall quasiparticle). Der entsprechende Quasiteilchenzustand $|Q_j\rangle$ zwischen Gitterplatz j und $j + 1$ besteht aus „oben“-Spins am Gitterplatz j und links davon, und aus „unten“-Spins am Gitterplatz $j + 1$ und rechts davon, wie in Abb. 3.11 im Bereich $g < g_c$ dargestellt. Während die Domänenwände bei $g = 0$ stationär sind, können sie sich bei $g > 0$ selbst bei

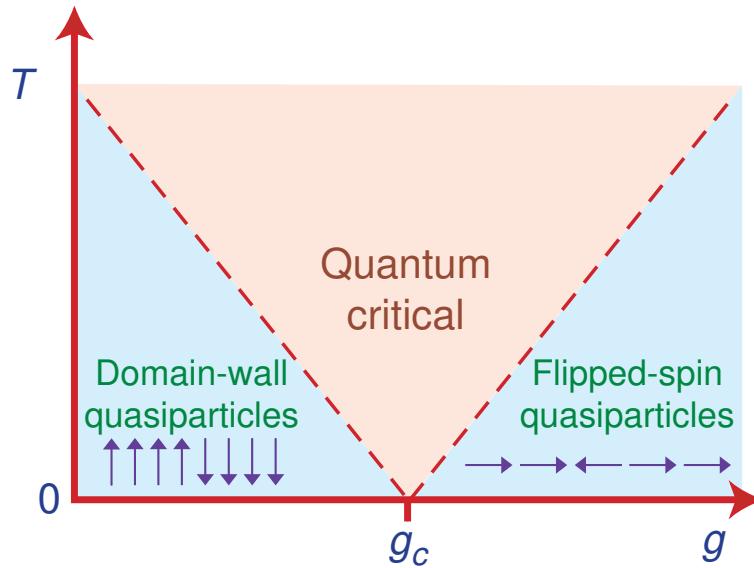


Abbildung 3.11: Phasendiagramm des Hamiltonoperators in Glg. (3.25) [Sachdev, Science **288** (2000) 475].

$T = 0$ bewegen (Nullpunktsbewegung). Im anderen Grenzfall $g \gg 1$ ist der zweite Term von Glg. (3.25) vernachlässigbar und der Grundzustand besteht aus Eigenzuständen von $\hat{\sigma}_j^x$. Zum Eigenwert $+1$ gehören die Zustände

$$|-\rangle_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_j + |\downarrow\rangle_j) \quad . \quad (3.26)$$

$|-\rangle_j$ bezeichnet einen nach „rechts“ zeigenden Spin auf dem j -ten Gitterplatz. Quantenmechanisch ist dieser Zustand eine lineare Superposition eines „oben“- und eines „unten“-Spins.

Im Grundzustand zeigen alle Spins nach „rechts“ (oder alle nach „links“). Zur Beschreibung einer elementaren Anregung dieses Zustandes definieren wir in Analogie mit Glg. (3.26) einen nach „links“ zeigenden Spin mit

$$|\leftarrow\rangle_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_j - |\downarrow\rangle_j) \quad . \quad (3.27)$$

Der Quasiteilchenzustand $|\tilde{Q}_j\rangle$ beschreibt nun einen einzelnen „links“-Spin in einem Hintergrund aus lauter „rechts“-Spins, wie in Abb. 3.11 im Bereich $g > g_c$ dargestellt. Auch hier ist der Zustand für $g = \infty$ stationär, während die Quasiteilchen für $g < \infty$ Dynamik entwickeln. Zwischen diesen Extremfällen gibt es einen kritischen Wert $g = g_c = 1$, für den bei $T = 0$ ein Quantenphasenübergang auftritt. Während die Zustände für $g < 1$ ($g > 1$) qualitativ dem Zustand bei $g = 0$ ($g = \infty$) ähneln, kann der Zustand bei $g = 1$ nicht durch eine einfache Spinanordnung symbolisiert werden. Die Grundzustandswellenfunktion bei $g = g_c$ zeichnet sich durch Skaleninvarianz aus. Das bedeutet, dass, falls der Abstand zweier wechselwirkender Spins nicht zu klein ist, eine Abstandsänderung nur zu einer Änderung des Vorfaktors in der Korrelationsfunktion $\langle \overset{\leftrightarrow z}{\sigma}_j \overset{\leftrightarrow z}{\sigma}_k \rangle$ führt, nicht aber zu einer Änderung der funktionalen Abhängigkeit vom Abstand. Bei $T > 0$ treten Spinfluktuationen auf, deren Fluktuationsrate durch die Zeitskala $\hbar/(k_B T)$ universell bestimmt ist. Obwohl eine Quasiteilchenbeschreibung im quantenkritischen Bereich (vgl. Abb. 3.11) strenggenommen nicht möglich ist, kann man sich das dynamische Verhalten doch annähernd wie das einer Flüssigkeit aus $|\tilde{Q}_j\rangle$ -Quasiteilchen vorstellen, die mit einer Rate der Größenordnung $k_B T/\hbar$ aneinander streuen. Ganz analog kann man zur Beschreibung auch die $|\tilde{Q}_j\rangle$ -Quasiteilchen verwenden.

3.1.7 Spinon und Holon

Wie in Abschnitt 1.4.2 besprochen, werden die elementaren Anregungen einer Luttingerflüssigkeit, also einer eindimensionalen Elektronenflüssigkeit, als Spinon und Holon bezeichnet. Das Spinon hat keine Ladung, aber einen Spin, während das Holon keinen Spin trägt, aber geladen ist. Natürlich zerfallen die Elektronen in einer Dimension nicht tatsächlich in zwei neue Teilchen. Aber auf Grund der Wechselwirkung bewegen sie sich bei tiefen Temperaturen nicht unabhängig voneinander, sondern gemeinsam mit einer komplex aufgebauten Wolke anderer Elektronen, wobei dies so geschieht, dass sich effektiv Spin und Ladung unabhängig voneinander und mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen.

In Abb. 3.12 ist in der obersten Zeile eine antiferromagnetische Kette aus Elektronen mit Spin 1/2, symbolisiert durch die Pfeile, dargestellt. Sie ist das einfachste Modell für SrCuO₂ (Abschnitt 1.4.2). Was passiert nun, wenn in einem ARPES-Experiment (ARPES: angle resolved photoemission spectroscopy) aus der Spinkette wie in Abb. 3.12 ein Elektron mit Licht aus dem Material herausgeschlagen wird? Es entsteht eine Fehlstelle, die sich auf zwei verschiedene Arten ausbreiten kann. Entweder kann ein Elektron auf den benachbarten freien Platz springen (durch gebogenen Pfeil gekennzeichnet), oder es kann mit seinem Nachbarn die Spinrichtung austauschen (durch ein \times dargestellt). Verfolgt man die Entwicklung des Systems über einen kurzen Zeitraum, so stellt man fest, dass sich in der

antiferromagnetischen Kette gleich zwei Defekte ausbreiten: die fehlende Ladung des Elektrons (Kreis) und eine Spinanregung (Rechteck). Erstere ist das Holon, zweitere das Spinon. Da diese beiden Prozesse ganz unterschiedliche physikalische Phänomene sind und sie somit auch mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten, bewegen sich die Anregungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten fort. Sie sind über längere Zeit stabil, können sich leicht gegenseitig durchdringen (vgl. Abb. 3.12) und stehen nur sehr schwach miteinander in Wechselwirkung. Somit sind sie typische Quasiteilchen.

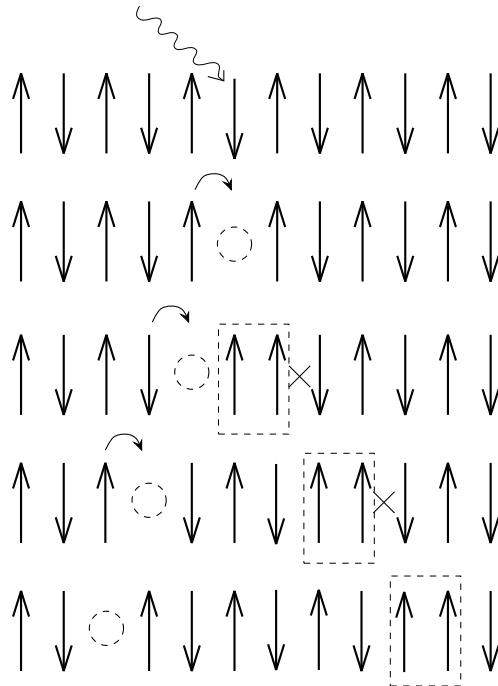


Abbildung 3.12: Holon (Kreis) und Spinon (Rechteck) bewegen sich unabhängig auf einer antiferromagnetischen Kette [Rosch, Physik in unserer Zeit **30** (1999) 118].

3.1.8 Gebrochene valence bonds in stripes

In Abschnitt 1.3.1 haben wir erwähnt, dass in Loch-dotierten Hochtemperatur-Supraleitern im Bereich zwischen der Mott-isolierenden Phase und der supraleitenden Phase eine Phase mit *stripes* („Streifen“) diskutiert wird (vgl. Abb. 1.13, grüner Bereich). Diese Phase werden wir hier genauer betrachten. Ein häufig verwendetes Modell für einen Hochtemperatur-Supraleiter ist ein zweidimensionales Gitter aus Spins $S = 1/2$ mit antiferromagnetischer Wechselwirkung, in das durch Dotierung Löcher eingebracht werden (Abb. 3.13). Jeder Spin röhrt von einem einzelnen ungepaarten Elektron (bzw. Loch) eines Cu-Ions her. Da die Wechselwirkung innerhalb der CuO_2 -Ebenen wesentlich stärker ist als jene zwischen benachbarten Ebenen, können viele Eigenschaften mit einer einzelnen Spinebene modelliert werden. Neutronen-Streuexperimente haben gezeigt, dass sich die Löcher in einem gewissen Dotierungsbereich nicht statistisch verteilen, sondern bevorzugt entlang „Streifen“ anordnen

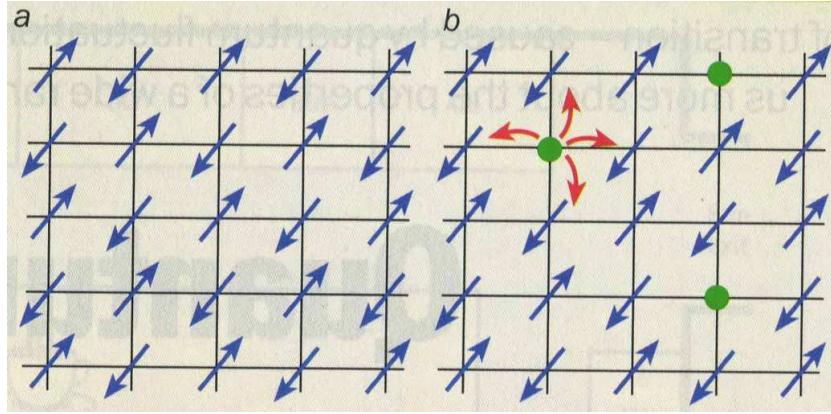


Abbildung 3.13: Modell für einen undotierten Hochtemperatur-Supraleiter (z.B. La_2CuO_4) in (a) und für einen Loch-dotierten Hochtemperatur-Supraleiter (z.B. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $x > 0$) in (b) [Sachdev, Physics World April (1999) 33].

(Abb. 3.14 (a)). Diese Loch-reichen *stripes* sind wenige Gitterabstände breit. Die Abstände zwischen ihnen haben etwa die selbe Breite und bestehen aus Loch-armem isolierendem Antiferromagneten. Mit dem folgenden Modell kann man die Unterdrückung der antiferromagnetischen Ordnung in diesem System verstehen: Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins im Loch-armen Bereich sei J . Zwei Spins an den Grenzen zweier benachbarter Loch-armer Bereiche koppeln über eine schwächere Austausch-Wechselwirkung λJ aneinander, wobei $0 < \lambda < 1$. Die Spins in den Loch-reichen *stripes* sorgen für die Kopplung λJ , werden aber ansonsten vernachlässigt. Wir haben somit einen anisotropen zweidimensionalen $S = 1/2$ -Antiferromagneten definiert. Der Parameter λ kann über die Dotierung (im Falle von $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ über den Sr-Gehalt x) variiert werden. Bei $\lambda = 1$ haben wir einen isotropen zweidimensionalen $S = 1/2$ -Antiferromagneten. Für den Grenzfall $\lambda \ll 1$ treffen wir eine weitere vereinfachende Annahme. Jeder Loch-arme Bereich bestehe aus zwei aneinander koppelnden eindimensionalen Spinketten. Der Grundzustand sei der in Abb. 3.14 (b) dargestellte: Je zwei benachbarte Spins bilden eine „Valenzbindung“ (*valence bond*), die eine lineare Superposition zweier Spinkonfigurationen mit Gesamtspin $S = 0$ darstellt. Die qualitativ unterschiedlichen Grundzustände in den zwei Grenzfällen $\lambda = 1$ und $\lambda \ll 1$ können nicht kontinuierlich ineinander übergehen, sondern sind durch einen Quantenphasenübergang bei einem kritischen Wert $\lambda = \lambda_c$ voneinander getrennt (Abb. 3.14 (c)). Die elementaren Anregungen im antiferromagnetischen Bereich $\lambda < \lambda_c$ sind Spinwellen (Magnonen, vgl. Abschnitt 3.1.4) mit quasi-klassischer Wellendynamik. Im Bereich des $S = 0$ -Singulett *valence bond*-Grundzustands sind es aufgebrochene „Valenzbindungen“, die $S = 1$ -Tripletzustände sind und quasi-klassisches Teilchenverhalten zeigen. Im quantenkritischen Bereich oberhalb von λ_c versagt jede quasi-klassische Beschreibung und aufwändiger Theorien werden benötigt.

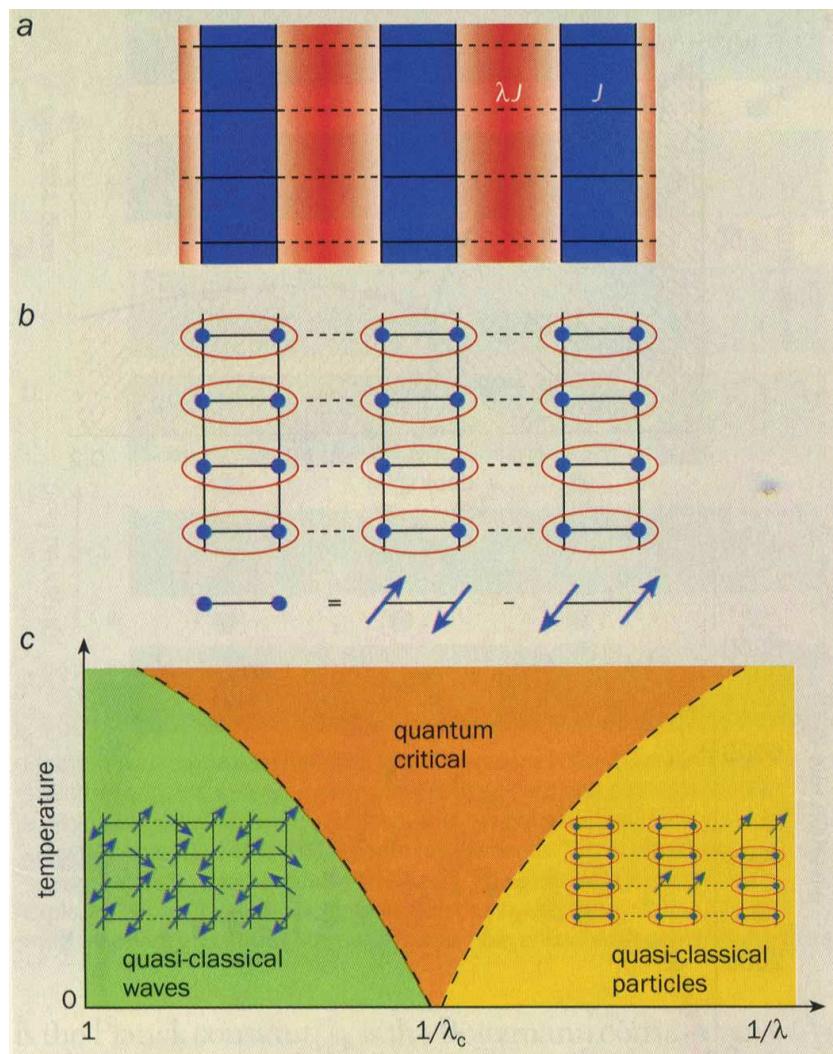


Abbildung 3.14: (a) Segregation von Löchern in Loch-reiche „Streifen“ (stripes, rot) mit Spinwechselwirkung λJ und Loch-arme Bereiche (blau) mit Spinwechselwirkung J . (b) Für kleine λ : „Valenzbindungen“ (valence bonds) mit Spin $S = 0$ zwischen je zwei Spins benachbarter Ketten sind quantenmechanische lineare Superpositionen der unter den Kettenpaaren dargestellten Spinkonfigurationen. (c) Phasendiagramm als Funktion von Temperatur und $1/\lambda$. [Sachdev, Physics World April (1999) 33].

3.2 Beispiele

3.2.1 Phononen

Im vergangenen Kapitel haben wir so getan, als könnte man die Gitterschwingungen einfach im Rahmen der klassischen Mechanik behandeln. Die Analogie mit den Schwingungen einer Kette, welche aus Massen besteht, die durch Federkräfte aneinander gekoppelt sind, geht auch sehr weit. Der Grund dafür ist, dass die klassische und die quantenmechanische Beschreibung des harmonischen Oszillators weitgehend identisch sind. Wir wollen nun das quantenmechanische Ergebnis für den harmonischen Oszillator auf Gitterschwingungen (Phononen) verallgemeinern. Die Energie einer Schwingungsmodus eines harmonischen Oszillators mit dem Wellenvektor \vec{k} ist gegeben durch

$$\hbar\omega_{\vec{k}} \left(n + \frac{1}{2} \right) , \quad (3.28)$$

wobei $n \geq 0$ eine ganze Zahl ist. Wenden wir dieses Resultat auf Phononen an, so würde beispielsweise für $n = 1$ ein einzelnes Phonon mit dem Wellenvektor \vec{k} angeregt. Da jedoch eine beliebige Anzahl von Phononen n einen Zustand mit dem Wellenvektor \vec{k} besetzen kann, müssen wir die Thermodynamik der Phononen mit der Bose-Statistik berechnen.

Es ist nicht überraschend, dass für hohe Temperaturen die klassische und die quantenmechanische Behandlung identische Ergebnisse liefern (z.B. für die spezifische Wärme). Bei niedrigen Temperaturen jedoch sind die Unterschiede dramatisch und rechtfertigen daher die quantenmechanische Behandlung.

Betrachten wir zur Einstimmung den harmonischen Oszillator in Besetzungszahldarstellung (auch “zweite Quantisierung” genannt), dessen Hamiltonoperator gegeben ist durch

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2R^2 . \quad (3.29)$$

Man definiert nun die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}R - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega}}P \quad (3.30)$$

und

$$a = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}}R + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega}}P . \quad (3.31)$$

Lässt man den Erzeugungsoperator a^\dagger auf den Grundzustand wirken, so erhöht sich der Quantenzustand um 1, man erzeugt also einen angeregten Zustand. Umgekehrt wirkt der Vernichtungsoperator a , der bei jeder Anwendung den Oszillatorkzustand auf der Leiter der angeregten Zustände um 1 erniedrigt. Man bezeichnet solche Operatoren auch als Leiteroperatoren.

Die ursprünglichen Orts- und Impulsoperatoren werden in zweiter Quantisierung zu

$$R = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega}}(a + a^\dagger) \quad (3.32)$$

und

$$P = -\frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega M}(a - a^\dagger) \quad . \quad (3.33)$$

Drückt man nun den Hamiltonoperator durch den Erzeugungs- und Vernichtungsoperator aus und berücksichtigt die Bosonen-Kommutatorregel $[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1$, so erhält man

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (3.34)$$

$$= \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad (3.35)$$

wobei $n = a^\dagger a$ der Teilchenzahloperator ist, welcher die Anzahl der Phononen angibt, die einen Zustand besetzen.

Wir wenden nun unsere Ergebnisse für den harmonischen Oszillator auf das Problem der Bewegung von Atomen in einem dreidimensionalen Festkörper an, wobei wir uns auf die harmonische Näherung (quadratisches Potential) beschränken. Wir schreiben den entsprechenden Hamiltonoperator als

$$H = \sum_l \frac{P_l^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{ll'} u_l \Phi_{ll'} u_{l'} \quad , \quad (3.36)$$

wobei die Vektor-Operatoren u_l und $u_{l'}$ die Ortsänderung (Ablage) vom jeweiligen Gitterplatz \vec{R}_l und $\vec{R}_{l'}$ beschreiben und P_l der Vektor-Operator des Impulses ist. $\Phi_{ll'}$ ist die dynamische Matrix des Gitters ($\Phi_{ll'} = \Phi_{\alpha\beta}^{ll'} = \partial^2 E / (\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'})$ ist eine 3×3 -Matrix). E ist die Energie des Systems. α und β sind kartesische Koordinaten, vgl. Skriptum FK1). Analog zu Glg. (3.30) und (3.31) definiert man wieder Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die das Eigenwertspektrum der Gitterschwingungen liefern, wobei man gleich auf die fourier-transformierten Größen

$$a_{\vec{k}\nu}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{R}_l) \vec{\chi}_{\vec{k}\nu} \left[\sqrt{\frac{M\omega_{\vec{k}\nu}}{2\hbar}} u_l - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_{\vec{k}\nu}}} P_l \right] \quad (3.37)$$

und

$$a_{\vec{k}\nu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l) \vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* \left[\sqrt{\frac{M\omega_{\vec{k}\nu}}{2\hbar}} u_l + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_{\vec{k}\nu}}} P_l \right] \quad (3.38)$$

übergeht und den Index ν für die Polarisationsrichtung (transversal, longitudinal) einführt. $\vec{\chi}_{\vec{k}\nu}$ sind die Einheitsvektoren der einzelnen Moden. Im Prinzip können diese beliebig gewählt werden. Eine sinnvolle Wahl ist es jedoch, dafür die Eigenvektoren der dynamischen Matrix $\Phi_{ll'}$ zu verwenden, welche für die verschiedenen Moden paarweise orthogonal sind. Durch Invertieren von Glg. (3.37) und (3.38) erhalten wir die Operatoren

$$u_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\nu} \left[u_{\vec{k}\nu} \exp(i\vec{k}\vec{R}_l) + u_{\vec{k}\nu}^\dagger \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l) \right] \quad (3.39)$$

$$\text{mit } u_{\vec{k}\nu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{k}\nu}}} \vec{\chi}_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu} \quad \text{und} \quad u_{\vec{k}\nu}^\dagger = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\vec{k}\nu}}} \vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* a_{\vec{k}\nu}^\dagger \quad (3.40)$$

und

$$P_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\nu} \left[P_{\vec{k}\nu} \exp(i\vec{k}\vec{R}_l) + P_{\vec{k}\nu}^\dagger \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l) \right] \quad (3.41)$$

$$\text{mit } P_{\vec{k}\nu} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}\nu}M}{2}} \vec{\chi}_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu} \quad \text{und} \quad P_{\vec{k}\nu}^\dagger = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}\nu}M}{2}} \vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* a_{\vec{k}\nu}^\dagger \quad . \quad (3.42)$$

(Davon können wir uns überzeugen, wenn wir die Ausdrücke auf der rechten Seite von Glg. (3.39) und (3.41) durch Einsetzen von Glg. (3.37) und (3.38) berechnen). Mit Hilfe der Kommutatorregel für den Orts- und Impulsoperator $[P_l, R_l] = P_l R_l - R_l P_l = -i\hbar$ (bzw. $[P_l, u_l] = -i\hbar$) lässt sich der Kommutator für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu

$$\left[a_{\vec{k}\nu}, a_{\vec{k}\nu}^\dagger \right] = 1 \quad (3.43)$$

berechnen, was die Kommutatorregel für Bosonen-Operatoren ist. Da die dynamische Matrix symmetrisch bezüglich Auslenkungen mit Wellenvektor \vec{k} und $-\vec{k}$ ist, folgt $\Phi(\vec{k}) = \Phi(-\vec{k})$ und daraus

$$\omega_{\vec{k}\nu} = \omega_{-\vec{k}\nu} \quad . \quad (3.44)$$

Damit lassen sich die beiden Terme im Hamiltonoperator Glg. (3.36) mittels der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken als

$$\sum_l \frac{P_l^2}{2M} = \sum_{\vec{k}\nu} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}\nu}}{4} \left\{ - \left[a_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu}^\dagger + a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu} \right] - \left[a_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu}^\dagger \vec{\chi}_{\vec{k}\nu} \vec{\chi}_{-\vec{k}\nu}^* + a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu}^\dagger \vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* \vec{\chi}_{-\vec{k}\nu}^* \right] \right\} \quad (3.45)$$

und

$$\sum_{ll'} \frac{1}{2} u_l \Phi_{ll'} u_{l'} = \sum_{\vec{k}\nu} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}\nu}}{4} \left\{ + \left[a_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu}^\dagger + a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu} \right] + \left[a_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu}^\dagger \vec{\chi}_{\vec{k}\nu} \vec{\chi}_{-\vec{k}\nu}^* + a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu}^\dagger \vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* \vec{\chi}_{-\vec{k}\nu}^* \right] \right\} \quad . \quad (3.46)$$

Um zu Glg. (3.45) und (3.46) zu gelangen, haben wir die Eigenschaften der dynamischen Matrix und damit auch ihrer Eigenvektoren ausgenutzt. Diese sind $\vec{\chi}_{\vec{k}\nu}^* \vec{\chi}_{\vec{k}\nu'} = \delta_{\nu\nu'}$ und $\vec{\chi}_{\vec{k}\nu} \vec{\chi}_{-\vec{k}\nu'} = \delta_{\nu\nu'}$.

Damit kann man den Hamiltonoperator in Glg. (3.36) schreiben als

$$H = \sum_{\vec{k}\nu} \frac{\hbar\omega_{\vec{k}\nu}}{2} \left[a_{\vec{k}\nu} a_{\vec{k}\nu}^\dagger + a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu} \right] \quad (3.47)$$

$$= \sum_{\vec{k}\nu} \hbar\omega_{\vec{k}\nu} \left(a_{\vec{k}\nu}^\dagger a_{\vec{k}\nu} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.47)$$

$$= \sum_i \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (3.48)$$

Für ein Gitter mit einer Basis aus mehreren Atomen müssen wir unsere Ausdrücke noch um einen weiteren Index für die einzelnen Zweige der Phononen erweitern. Um die Darstellung

jedoch einfacher zu machen, haben wir in Glg. (3.48) die einzelnen Indizes für den Wellenvektor \vec{k} , die Polarisierung ν und evtl. für die Phononenzweige in einem Index i zusammengefasst. Man sieht sehr schön die Analogie zum harmonischen Oszillatoren.

3.2.2 Magnonen

Bereits 1926 schlug Werner Heisenberg [Z. Phys. **38** 441 (1926)] ein Modell vor, mit dem er magnetische Ordnung beschrieb. Die Idee war dabei, dass Spins auf benachbarten Gitterplätzen durch eine Wechselwirkung gekoppelt werden. Diese Kopplung führt jedoch nicht nur zu magnetischer Ordnung bei $T = 0$ K, sondern erlaubt auch kollektive Anregungen des gesamten Spinsystems, die man als Magnonen bezeichnet. Da das Heisenbergmodell eine paarweise Wechselwirkung annimmt, geht es über ältere Modelle hinaus, bei denen die Wechselwirkung einem inneren magnetischen Feld, dem Molekularfeld, zugeschrieben wurde. Das Heisenbergmodell ist daher auch kein *Mean-field*-Modell. In seiner einfachsten Form schreibt man den Heisenberg-Hamiltonoperator als

$$\mathcal{H} = -I_h \sum_{l,\delta} \mathcal{S}_l \mathcal{S}_{l+\delta} - g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \sum_l S_{zl} . \quad (3.49)$$

Man nimmt dabei an, dass die Spins (bzw. allgemeiner: die magnetischen Momente; hier dimensionslos, die \hbar 's stecken in den Energien I_h bzw. $g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}}$) auf den Gitterplätzen l sitzen. Die Summation über δ läuft über die nächsten Nachbarn des jeweiligen Gitterplatzes l . I_h ist das Austauschintegral, welches die Wechselwirkung beschreibt. Es wird für ferromagnetische Ordnung als positiv und für antiferromagnetische Ordnung als negativ definiert. H_{ext} ist ein externes Feld, welches in z -Richtung weist und damit eine Quantisierungsachse festlegt. Wenn dieses Feld > 0 ist, stehen bei $T = 0$ K alle Spins parallel zu diesem Feld und der Grundzustand ist durch den Zustandsvektor $|0\rangle$ gegeben.

Zunächst erinnern wir uns an einige Beziehungen für ein Ensemble von N Atomen mit Spin S (vgl. QM):

$$\begin{aligned} |0\rangle &\equiv |NS, NS\rangle \quad \text{Grundzustandsvektor in der } |S, M_S\rangle\text{-Basis} \\ \mathcal{S}^2 |0\rangle &= NS(NS+1) |0\rangle \quad \text{mit} \quad \mathcal{S}^2 = \sum_l \mathcal{S}_l^2 \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$S_z |0\rangle = NS |0\rangle \quad \text{mit} \quad S_z = \sum_l S_{zl} , \quad (3.51)$$

$$[S_x, S_y] = iS_z \quad (\text{und zyklische Permutationen})$$

$$S^+ = S_x + iS_y$$

$$S^- = S_x - iS_y$$

$$S^+ |S, M_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S+1)} |S, M_S+1\rangle$$

$$S^- |S, M_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} |S, M_S-1\rangle$$

Wir werden nun zeigen, dass der Heisenberg-Hamiltonoperator kollektive Anregungen des gesamten Spinsystems beschreibt. Diese Anregungen werden als Spinwellen oder Magnonen bezeichnet und stellen Quasiteilchen dar.

Magnonen-Operatoren

Der Übergang von den Komponenten des Spin-Vektor-Operators zu den Magnonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren wurde 1940 von Holstein und Primakoff [Phys. Rev. **58** 1098 (1940); vgl. auch Phys. Rev. B **10** 4724 (1974)] vorgeschlagen. Da das Magnon als “Paar antiparalleler Spins, das durch den Festkörper läuft” gesehen werden kann, gilt auch für Magnonen die Bose-Statistik. Man definiert zunächst einen Set neuer Operatoren gemäß

$$S_l^+ = S_{xl} + iS_{yl} \quad , \quad S_l^- = S_{xl} - iS_{yl} \quad , \quad \eta_l = S - S_{zl} \quad , \quad (3.52)$$

wobei S_l^+ und S_l^- Spin-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind und η_l die Differenz zwischen dem Maximalwert des Gesamtspins (Betrag des Spinoperators $S = |\mathcal{S}|$) und seiner z -Komponente ist. η_l wird sich später als Ordnungsparameter für die Anregungen erweisen. Der Eigenwert von η_l sei n_l und die entsprechende Eigenfunktion ψ_{nl} , das heißt

$$\eta_l \psi_n = n_l \psi_n \quad .$$

Nun erinnern wir uns noch an die Beziehungen für Bosonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$a^+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1} \quad , \quad a \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1} \quad , \quad (3.53)$$

die Bosonen-Kommutatorregel

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1 \quad (3.54)$$

und die Eigenschaft

$$\langle \psi_n | a^+ a | \psi_n \rangle = n \quad . \quad (3.55)$$

Für die Spin-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gilt (s.o.)

$$\begin{aligned} S_l^+ |S, M_S\rangle &= \sqrt{(S - M_S)(S + M_S + 1)} |S, M_S + 1\rangle \quad , \\ S_l^- |S, M_S\rangle &= \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} |S, M_S - 1\rangle \quad . \end{aligned}$$

Da S_l^+ (S_l^-) die z -Komponente des Gesamtspins erhöht (reduziert), was einer Reduktion (Erhöhung) der Magnonenanregung entspricht, schreiben wir für unsere Eigenfunktionen ψ_{nl}

$$S_l^+ \psi_{nl} = \sqrt{(S - M_S)(S + M_S + 1)} \psi_{nl-1} \quad . \quad (3.56)$$

$$S_l^- \psi_{nl} = \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} \psi_{nl+1} \quad . \quad (3.57)$$

Mit Hilfe von $a_l^+ \psi_{nl} = \sqrt{n_l + 1} \psi_{nl+1}$, $a_l \psi_{nl} = \sqrt{n_l} \psi_{nl-1}$ und $S - M_S = n_l$ folgt daraus

$$\begin{aligned} S_l^+ &= \sqrt{2S} \left(1 - \frac{1}{2S} a_l^+ a_l \right)^{\frac{1}{2}} a_l \quad , \\ S_l^- &= \sqrt{2S} a_l^+ \left(1 - \frac{1}{2S} a_l^+ a_l \right)^{\frac{1}{2}} \quad , \\ \eta_l &= a_l^+ a_l \quad , \quad S_{zl} = S - a_l^+ a_l \quad . \end{aligned} \quad (3.58)$$

Der nächste Schritt ist, unsere Realraumoperatoren S_l^+ , S_l^- , η_l , a_l^+ und a_l mittels einer Fouriertransformation in die im reziproken Raum definierten Magnonen-Operatoren $b_{\vec{k}}$ und $b_{\vec{k}}^+$ zu überführen.

$$b_{\vec{k}} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(i\vec{k}\vec{x}_l) a_l \quad , \quad b_{\vec{k}}^+ \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(-i\vec{k}\vec{x}_l) a_l^+ \quad , \quad (3.59)$$

$$a_l \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k}\vec{x}_l) b_{\vec{k}} \quad , \quad a_l^+ \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{x}_l) b_{\vec{k}}^+ \quad , \quad (3.60)$$

wobei wieder die Bosonen-Kommatorregeln $[b_{\vec{k}_1}, b_{\vec{k}_2}^+] = \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}$ and $[b_{\vec{k}_1}, b_{\vec{k}_2}] = [b_{\vec{k}_1}^+, b_{\vec{k}_2}^+] = 0$ gelten. Der Operator $b_{\vec{k}}^+$ erzeugt ein Magnon mit dem Wellenvektor \vec{k} , während $b_{\vec{k}}$ ein Magnon vernichtet. Die erlaubten Werte für \vec{k} sind durch periodische Randbedingungen bestimmt. Der Vektor \vec{x}_l zeigt zum Gitterplatz l . Betrachtet man die Rücktransformation (3.60), so erkennt man, dass die Änderung eines individuellen Zustandes am Gitterplatz l (z.B. ein Spin-*flip*) durch eine Superposition einer unendlichen Anzahl von Spinwellen beschrieben wird, die am Gitterplatz l konstruktiv zu eben diesem veränderten Zustand interferieren.

Um nun die Spin-Operatoren in den Magnonen-Operatoren darzustellen, beschränkt man sich auf Zustände mit niedrigen Anregungsenergien, sodass man den Wurzausdruck in Glg. (3.58) nach $\sqrt{1-\xi} \simeq 1 - \frac{\xi}{2} + \dots$ entwickeln kann, was ergibt

$$\begin{aligned} S_l^+ &\approx \sqrt{2S} \left(1 - \frac{1}{4S} a_l^+ a_l \right) a_l \\ S_l^- &\approx \sqrt{2S} a_l^+ \left(1 - \frac{1}{4S} a_l^+ a_l \right) \end{aligned}$$

Dies setzt voraus, dass die Anregungen, welche durch $a_l^+ a_l$ beschrieben werden, klein gegen den Gesamtspin bleiben. Man findet

$$\begin{aligned} S_l^+ &= \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_{\vec{k}} \exp(-i\vec{k}\vec{x}_l) b_{\vec{k}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} \exp(i\vec{x}_l (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_3} + \dots \right] , \\ S_l^- &= \sqrt{\frac{2S}{N}} \left[\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{x}_l) b_{\vec{k}}^+ \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} \exp(i\vec{x}_l (\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3)) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_3} + \dots \right] , \\ S_{zl} &= S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \exp(i\vec{x}_l (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} \quad , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_z &= NS - \frac{1}{N} \sum_{l\vec{k}_1\vec{k}_2} \exp\left(i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\right) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} \\
&= NS - \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} \delta_{\vec{k}_1\vec{k}_2} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} = NS - \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \quad ,
\end{aligned} \tag{3.61}$$

wobei S_z wieder der Operator für die z -Komponente des Gesamtspin aus Glg. (3.51) ist. Aus Glg. (3.61) für S_z erkennt man, dass $b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}$ ähnlich wie bei den Phononen als Besetzungszahloperator für einen Magnonen-Zustand \vec{k} gesehen werden kann, wobei die Eigenwerte von $b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}$ wieder ganze Zahlen sind.

Der Heisenberg-Hamiltonoperator in Magnonen-Variablen

Um den Heisenberg-Hamiltonoperator (Glg. (3.49)) in Magnonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darzustellen, schreiben wir ihn wie folgt um

$$\mathcal{H} = -I_h \sum_{l\delta} \left[S_{zl} S_{z(l+\delta)} + \frac{1}{2} (S_l^+ S_{l+\delta}^- + S_l^- S_{l+\delta}^+) \right] - g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \sum_l S_{zl} . \tag{3.62}$$

Die vier Terme, die in Glg. (3.62) auftreten, ergeben

$$\begin{aligned}
(1) \quad & -I_h \sum_{l\delta} S_{zl} S_{z(l+\delta)} \\
&= -I_h \sum_{l\delta} \left[S^2 - \frac{S}{N} \sum_{k_1\vec{k}_2} e^{i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} - \frac{S}{N} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2} e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} \right] \\
&\quad - \frac{1}{N^2} I_h \sum_{l\delta} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3\vec{k}_4} e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) + i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_3 - \vec{k}_4)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_3}^+ b_{\vec{k}_4} \quad ,
\end{aligned} \tag{3.63}$$

$$\begin{aligned}
(2) \quad & -\frac{I_h}{2} \sum_{l\delta} S_l^+ S_{l+\delta}^- \\
&= -\frac{I_h S}{N} \sum_{l\delta} \left\{ \left[\sum_{\vec{k}_1} e^{-i\vec{x}_l\vec{k}_1} b_{\vec{k}_1} - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_3} \right] \right. \\
&\quad \times \left. \left[\sum_{\vec{k}_1} e^{i\vec{x}_{l+\delta}\vec{k}_1} b_{\vec{k}_1}^+ - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} e^{i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_3} \right] \right\} \\
&\quad \left. \right\} \tag{3.64}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(3) \quad & -\frac{I_h}{2} \sum_{l\delta} S_l^- S_{l+\delta}^+ \\
&= -\frac{I_h S}{N} \sum_{l\delta} \left\{ \left[\sum_{\vec{k}_1} e^{i\vec{x}_l\vec{k}_1} b_{\vec{k}_1}^+ - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_3} \right] \right. \\
&\quad \times \left. \left[\sum_{\vec{k}_1} e^{-i\vec{x}_{l+\delta}\vec{k}_1} b_{\vec{k}_1} - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{k}_3} e^{-i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3)} b_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_3} \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\times \left[\sum_{\vec{k}_1} e^{-i\vec{x}_{l+\delta}\vec{k}_1} b_{\vec{k}_1} - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} e^{i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_3} \right] \right\}, \quad (3.65)$$

$$(4) \quad -g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \sum_l S_{zl} = g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \frac{1}{N} \sum_{l \vec{k}_1 \vec{k}_2} \exp(i\vec{x}_l (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} - g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \sum_l S \quad . \quad (3.66)$$

Nun separiert man den Hamiltonoperator in drei Teile $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \text{const.}$, wobei \mathcal{H}_1 nur solche Beiträge enthält, die höchstens bi-lineare in den Magnonen-Operatoren sind, \mathcal{H}_2 alle Terme höherer Ordnung (4. und 6. Ordnung) und const. die konstanten Faktoren. Um die konstanten Terme zu berechnen, führt man die Summation über l und δ durch, wobei man eine Anzahl z nächster Nachbarn annimmt. Damit ergibt sich

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \underbrace{I_h N S^2 z}_{\text{aus (1)}} - \underbrace{g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} N S}_{\text{aus (4)}} \quad . \quad (3.67)$$

Die bi-linearen Terme fasst man zusammen zu

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= -\frac{I_h S}{N} \sum_{l \vec{k}_1 \vec{k}_2} \left\{ \underbrace{e^{-i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} e^{i\vec{k}_2 \vec{\delta}} b_{\vec{k}_1} b_{\vec{k}_2}^+}_{\text{aus (2)}} + \underbrace{e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} e^{-i\vec{k}_2 \vec{\delta}} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}}_{\text{aus (3)}} \right. \\ &\quad \left. - \underbrace{e^{i\vec{x}_l(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}}_{\text{aus (1)}} - \underbrace{e^{i\vec{x}_{l+\delta}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)} b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}}_{\text{aus (1)}} \right\} \\ &\quad + \frac{g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}}}{N} \sum_{l \vec{k}_1 \vec{k}_2} \underbrace{\exp(i\vec{x}_l (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)) b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}}_{\text{aus (4)}} \quad , \end{aligned} \quad (3.68)$$

wobei der Vektor $\vec{x}_{l+\delta} = \vec{x}_l + \vec{\delta}$ zum Gitterpunkt $l + \delta$ zeigt. $\vec{\delta}$ ist also der Vektor vom Gitterpunkt l zu den nächsten Nachbarn. Man führt nun eine neue Größe $\gamma_{\vec{k}} \equiv \frac{1}{z} \sum_{\delta} \exp(i\vec{k}\vec{\delta})$ ein, führt die Summation über l durch und erhält

$$\mathcal{H}_1 = -I_h z S \sum_{\vec{k}} \left[\gamma_{\vec{k}} b_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ + \gamma_{-\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} - 2b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \right] + g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} \quad . \quad (3.69)$$

Für ein Kristallgitter mit Inversionssymmetrie ist $\gamma_{\vec{k}} = \gamma_{-\vec{k}}$, sodass $\sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} = 0$. Mit der

Kommutatorregel $[b_{\vec{k}}, b_{\vec{k}}^+] = 1$ erhält man schließlich

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\vec{k}} \underbrace{\left[2I_h S z (1 - \gamma_{\vec{k}}) + g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} \right]}_{\equiv \hbar \omega_{\vec{k}}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} . \quad (3.70)$$

Der Term \mathcal{H}_2 enthält Terme höherer Ordnung in den Magnonen-Variablen und wird üblicherweise vernachlässigt. Eine Diskussion dieser Magnon-Magnon-Wechselwirkungen wurde von Dyson [Phys. Rev. **102** 1217 (1956)] und Keffer und Loudon [J. Appl. Phys. (Suppl.) **32** 2 (1961)] gegeben.

Dispersionsrelation für die Magnonen

Unter Verwendung von Glg. (3.70) schreibt man \mathcal{H}_1 als

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} , \quad (3.71)$$

wobei $n_{\vec{k}}$ der Besetzungszahloperator für einen Zustand mit der Energie $\hbar \omega_{\vec{k}}$ ist. Nehmen wir wieder ein Gitter mit Inversionssymmetrie an, sodass $\gamma_{\vec{k}} = \gamma_{-\vec{k}}$ gilt, so können wir $\gamma_{\vec{k}}$ schreiben als

$$\begin{aligned} \gamma_{\vec{k}} &= \frac{1}{z} \sum_{\delta} \exp(i \vec{k} \vec{\delta}) \\ &= \frac{1}{2z} \sum_{\delta} \left[\exp(i \vec{k} \vec{\delta}) + \exp(-i \vec{k} \vec{\delta}) \right] \\ &= \frac{1}{z} \sum_{\delta} \cosh(i \vec{k} \vec{\delta}) = \frac{1}{z} \sum_{\delta} \cos(\vec{k} \vec{\delta}) , \end{aligned} \quad (3.72)$$

was uns die Dispersionsrelation für Magnonen in der bekannten Form liefert

$$\hbar \omega_{\vec{k}} = 2I_h S z \left(1 - \frac{1}{z} \sum_{\delta} \cos(\vec{k} \vec{\delta}) \right) + g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} . \quad (3.73)$$

Da wir uns bei der Ableitung auf kleine Energien beschränkt hatten, entwickelt man den Cosinus gemäß $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2} + \dots$ und erhält

$$\hbar \omega_{\vec{k}} \simeq I_h S \sum_{\delta} \left(\vec{k} \vec{\delta} \right)^2 + g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} . \quad (3.74)$$

Für ein einfaches kubisches Gitter mit der Gitterkonstante a_0 lässt sich dieser Ausdruck weiter reduzieren zu

$$\hbar \omega_{\vec{k}} = g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} + 2I_h S (ka_0)^2 \quad (3.75)$$

$$= g_j \mu_B \mu_0 H_{\text{ext}} + Dk^2 , \quad (3.76)$$

wobei D die sogenannte Spinwellensteifigkeit ist, welche durch Neutronenstreuexperimente bestimmbar ist (bcc Fe: $D \cong 300 \text{ meV\AA}^2$, fcc Ni: $D \cong 450 \text{ meV\AA}^2$). Beim Übergang von Glg. (3.74) zu Glg. (3.75) tritt ein Faktor 2 auf, der aus der Summation $\sum_{\delta} (\vec{k}\vec{\delta})^2$ stammt.

Abbildung 3.15 zeigt eine klassische Repräsentation einer Spinwelle. Die thermisch induzierte Bewegung der Spins ist korreliert und wird daher als kollektive Anregung bezeichnet.

Gleichung (3.75) kann benutzt werden, um die effektive Masse m^* der Magnonen (Quasiteilchen) abzuschätzen: hierzu setzt man die Energie eines freien Teilchens mit der Masse m^* der Anregungsenergie bei $H_{\text{ext}} = 0$ gleich:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} &= 2I_h S k^2 a_0^2 \\ \Rightarrow m^*/m_0 &= \frac{\hbar^2}{4I_h S a_0^2 m_0} = \frac{\hbar^2}{2Dm_0} . \end{aligned} \quad (3.77)$$

Für bcc Fe (fcc Ni) erhält man mit obiger Spinwellensteifigkeit eine effektive Masse von ca. 11 (ca. 8) mal der Elektronenmasse.

Spezifische Wärme der Magnonen

Im Grenzfall niedriger energetischer Anregungen und daher langer Wellenlängen mit $|\vec{k}\vec{\delta}| \ll 1$ und bei niedrigen Temperaturen schreibt man die Energie des Magnonen-Bose-Gases als

$$U = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \langle n_B \rangle , \quad (3.78)$$

wobei $\langle n_B \rangle$ die Bose-Verteilungsfunktion ist

$$\langle n_B \rangle = \left[\exp \left(\frac{E}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} . \quad (3.79)$$

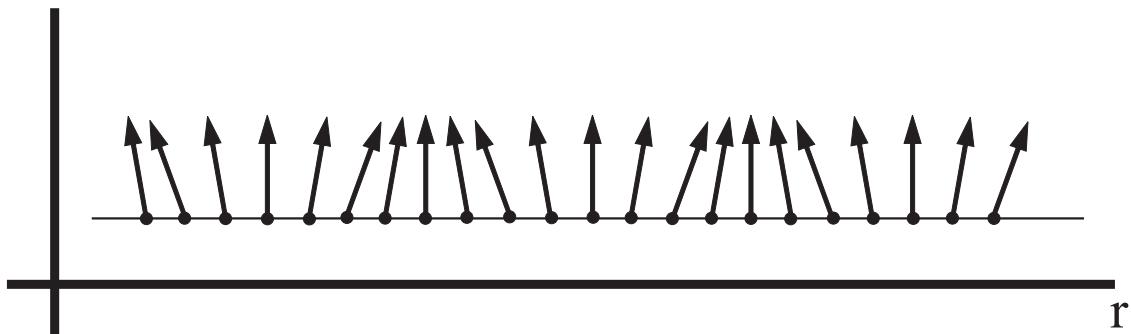


Abbildung 3.15: Klassische Darstellung einer kollektiven Anregung wie sie durch den Heisenberg-Hamiltonoperator beschrieben wird

Man erhält (für $H_{\text{ext}} = 0$)

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{\max}} Dk^2 \left[\exp \left(\frac{Dk^2}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} d^3k \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} Dk^4 \left[\exp \left(\frac{Dk^2}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} dk . \end{aligned} \quad (3.80)$$

Mit den Abkürzungen $x = \frac{Dk^2}{\tau}$ und $\tau = k_B T$ erhält man

$$U = \frac{V\tau^{\frac{5}{2}}}{4\pi^2 D^{\frac{3}{2}}} \int_0^{x_{\max}} x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\exp(x) - 1} dx .$$

Da der Integrand mit steigendem x rasch abnimmt, kann man die obere Integrationsgrenze durch ∞ ersetzen, sodass das Integral analytisch gelöst werden kann:

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}, 1\right) = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\right) (1.341) .$$

$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)$ ist die Gamma-Funktion und $\zeta\left(\frac{5}{2}, 1\right)$ die Riemann'sche Zeta-Funktion, womit man erhält

$$U \simeq \frac{0.45 V \tau^{\frac{5}{2}}}{\pi^2 D^{\frac{3}{2}}} .$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist $c_v = C_v/V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V/V$ und damit

$$c_v = 0.113 k_B \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (3.81)$$

Das Resultat bedeutet, dass in einem System, in dem man Magnonen anregt, ein Beitrag zur spezifischen Wärme auftritt, der proportional zu $T^{3/2}$ ist. Da man experimentell diesen Beitrag leicht von anderen Anregungen (freie Elektronen, Phononen, etc.) unterscheiden kann, bietet eine Messung der spezifischen Wärme eine Möglichkeit, die Spinwellensteifigkeit D zu bestimmen.

Curie-Temperatur des Heisenberg-Ferromagneten

Die Curie-Temperatur lässt sich aus der Anzahl der durch thermische Anregung umgekehrten Spins berechnen. Das magnetische Moment ist durch den Erwartungswert der z -Komponente aller Spins gegeben

$$M_S = g_j \mu_B S_z = g_j \mu_B \left(NS - \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}^- \right) . \quad (3.82)$$

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes ist daher

$$\begin{aligned} M_S(0) - M_S(T) &= g_j \mu_B \sum_{\vec{k}} \langle n_B \rangle \\ &= \frac{g_j \mu_B V}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2}{\exp\left(\frac{Dk^2}{k_B T}\right) - 1} dk \quad . \end{aligned} \quad (3.83)$$

Mit den gleichen Abkürzungen wie im letzten Abschnitt erhält man daraus

$$\begin{aligned} M_S(0) - M_S(T) &= \frac{g_j \mu_B V}{2\pi^2} \left(\frac{\tau}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\exp(x) - 1} dx \\ &= \frac{g_j \mu_B V}{2\pi^2} \left(\frac{\tau}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}, 1\right) \\ &= \frac{g_j \mu_B V}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2.612 = 0.117 g_j \mu_B V \left(\frac{k_B T}{D}\right)^{\frac{3}{2}} \quad . \end{aligned} \quad (3.84)$$

Gleichung (3.84) beschreibt das bekannte $T^{3/2}$ -Verhalten der magnetischen Momente in einem System von wechselwirkenden lokalisierten Spins. Es wird in der Literatur auch als das Bloch'sche $T^{3/2}$ -Gesetz bezeichnet. Es ist einfach, Glg. (3.84) umzuschreiben

$$M_S(T) = M_S(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.85)$$

$$\text{wobei } T_c = \left(\frac{M_S(0)}{0.117 g_j \mu_B V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{D}{k_B} \quad . \quad (3.86)$$

Für ein kubisches Material mit Gitterkonstante a_0 , einer Spinwellensteifigkeit $D = 2I_h S a_0^2$ und einer Magnetisierung pro Volumen $M_S(0)/V = g_j \mu_B N S/V$, wobei die Dichte der Momente $N/V = 1/a_0^3$ sei, erhält man

$$k_B T_c = 8.36 S^{\frac{5}{3}} I_h \quad . \quad (3.87)$$

Gleichung (3.87) kann ebenfalls dazu verwendet werden, um einen Wert für das Austauschintegral I_h zu erhalten. fcc Gd ist ein System mit lokalisierten Spins mit einem Gesamtspin $S = \frac{7}{2}$. Mit einer Curie-Temperatur von 300 K erhalten wir einen Wert von etwa 3 meV.

Näherungen für das Heisenberg-Modell

Im allgemeineren Fall muss man nicht nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn, sondern auch solche zu entfernteren Spins betrachten

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j} I_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.88)$$

wobei die I_{ij} wieder die Austauschintegrale zwischen Spins auf Gitterplätzen i und j sind. Der mathematische Aufwand nimmt nun aber entsprechend zu, sodass man sehr bald nach Näherungen gesucht hat.

Ising-Modell

Das einfachste und am weitesten verbreitete Modell ist das Ising-Modell [Z. Phys. **31** 253 (1930)]. Der Spin-Vektor-Operator wird dabei nur ein-dimensional angenommen und hat daher nur zwei Zustände, nämlich spin-up ($+1$, (\uparrow)) und spin-down (-1 , (\downarrow)). Man verwendet daher nur die z -Komponente des Operators, welchen man schreibt als

$$\vec{S}_i = S_i \vec{e}_z \quad , \quad (3.89)$$

wobei die Quantisierungsachse in z -Richtung gewählt wird. Der entsprechende Hamiltonoperator \mathcal{H}_I sieht zwar fast aus wie der Heisenbergoperator, doch hat man durch die Beschränkung auf die z -Komponente einen großen Teil der Quanteneffekte, die über die Kommutatorregeln beschrieben sind, entfernt.

$$\mathcal{H}_I = - \sum_{i \neq j} I_{ij} S_i S_j - g_J \mu_B H_{\text{ext}} \sum_i S_i \quad (3.90)$$

Der erste Term in Glg. (3.90) beschreibt das kollektive Verhalten des Spin-Systems und erlaubt auch die Möglichkeit von Phasenübergängen. Der zweite Term ist wieder die Zeeman-Wechselwirkung zwischen einem Spin und einem externen Feld.

Für das ein-dimensionale Ising-Modell ist es relativ einfach, eine analytische Lösung zu finden. Die Lösung des zwei-dimensionalen Problems erfolgte durch Lars Onsager [Phys. Rev. **65** 117 (1944)] in einer mathematischen *tour de force*. Das drei-dimensionale Ising-Modell ist noch immer ungelöst, es existieren jedoch numerische Lösungen auf Basis von Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Das ein-dimensionale Ising-Modell hat einen Phasenübergang zu einem geordneten Zustand bei $T = 0$. Das bedeutet, dass jede noch so kleine Temperaturerhöhung die langreichweite Ordnung zerstört. Im zwei-dimensionalen Fall gibt es einen Phasenübergang bei endlicher Temperatur und das magnetische Moment zeigt das folgende Verhalten

$$M(T) = \begin{cases} M_0 \left[\left(1 - \left(\sinh \frac{2I}{k_B T} \right) \right)^{-4} \right]^\beta & T < T_c \\ 0 & T \geq T_c \end{cases} \quad , \quad (3.91)$$

mit $\beta = \frac{1}{8}$. Die Curie-Temperatur wird somit zu

$$T_C = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \frac{I}{k_B} \simeq 2.269 \frac{I}{k_B} \quad . \quad (3.92)$$

XY-Modell

Das XY-Modell geht einen Schritt weiter und verwendet einen zwei-dimensionalen Spin-Vektor-Operator, sodass der Spin in der xy -Ebene rotieren kann. Der Spin-Vektor hat die Form

$$\vec{S}_i = S_i^x \mathbf{e}_x + S_i^y \mathbf{e}_y \quad , \quad (3.93)$$

womit der Hamiltonoperator das Aussehen annimmt

$$\mathcal{H}_{XY} = - \sum_{i \neq j} I_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - g_j \mu_B \mu_0 \sum_i (\vec{H}_{ext} \vec{S}_i) . \quad (3.94)$$

Man kann zeigen, dass das XY-Modell nur für Dimensionen größer als 2 einen traditionellen Phasenübergang besitzt, was auch als Mermin-Wagner-Theorem bezeichnet wird.

Eine wichtige Anwendung für das XY-Modell entsteht aus der Tatsache, dass man magnetische Anisotropie leicht simulieren kann. Führt man den Anisotropieparameter λ ein, so erhält man

$$\mathcal{H}_{XY} = - \sum_{i \neq j} I_{ij} S_i^x S_j^x - (1 - \lambda) \sum_{i \neq j} I_{ij} S_i^y S_j^y - g_j \mu_B \mu_0 \sum_i (\vec{H}_{ext} \vec{S}_i) . \quad (3.95)$$

Der Wert $\lambda = 0$ beschreibt das isotrope XY-Modell, $\lambda = 1$ liefert ein *quasi*-Ising-Modell, wobei die x -Achse die Quantisierungsachse ist.

Mean-field-Näherung für das Heisenberg-Modell

Wie wir gesehen haben, sind Produkte von Spin-Operatoren mühsam zu behandeln. Ein Ausweg kann gefunden werden, wenn man die paarweise Wechselwirkung zwischen den Spins durch eine Wechselwirkung eines Spins mit einem gemittelten Feld, das durch alle anderen Spins erzeugt wird, ersetzt. Man schreibt, vorerst noch exakt, den Spin-Operator als dessen thermischen Mittelwert plus die Abweichungen von diesem (Fluktuationen)

$$\vec{S}_{\vec{k}} = \left\langle \vec{S}_{\vec{k}} \right\rangle + \underbrace{\left(\vec{S}_{\vec{k}} - \left\langle \vec{S}_{\vec{k}} \right\rangle \right)}_{\text{Fluktuationen}} . \quad (3.96)$$

Man setzt dies in den Heisenberg-Hamiltonoperator ein

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j} I_{ij} \left[\left\langle \vec{S}_i \right\rangle + \left(\vec{S}_i - \left\langle \vec{S}_i \right\rangle \right) \right] \left[\left\langle \vec{S}_j \right\rangle + \left(\vec{S}_j - \left\langle \vec{S}_j \right\rangle \right) \right] , \quad (3.97)$$

multipliziert aus und vernachlässigt alle Terme in zweiter und höherer Ordnung in den Fluktuationen. Der Rest ist dann der Heisenberg-Hamiltonoperator in der *Mean-field*-Näherung

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{MF} &= \sum_{i \neq j} I_{ij} \left\langle \vec{S}_i \right\rangle \left\langle \vec{S}_j \right\rangle - \sum_{i \neq j} I_{ij} \left(\vec{S}_j \left\langle \vec{S}_i \right\rangle + \vec{S}_i \left\langle \vec{S}_j \right\rangle \right) \\ &= \sum_{i \neq j} I_{ij} \left\langle \vec{S}_i \right\rangle \left\langle \vec{S}_j \right\rangle - \sum_i \vec{S}_i \left[2 \sum_j I_{ij} \left\langle \vec{S}_j \right\rangle \right] . \end{aligned} \quad (3.98)$$

Der erste Term in Glg. (3.98) ist konstant, der zweite Term kann interpretiert werden als Spin \vec{S}_i , der mit einem durch alle anderen Spins erzeugten Feld $\left[2 \sum_j I_{ij} \left\langle \vec{S}_j \right\rangle \right]$ wechselwirkt. Die

Lösung für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ist durch die Brillouinfunktion gegeben (siehe FKI). Für die Curie-Temperatur erhält man

$$T_c = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} I_{ij} . \quad (3.99)$$

Nimmt man ein fcc oder bcc Gitter von Spins an, so erhält man

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{2S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{78} (12J_1 + 6J_2 + 24J_3 + 12J_4 + 24J_5) && \text{fcc} \\ T_c &= \frac{2S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{58} (8J_1 + 6J_2 + 12J_3 + 24J_4 + 8J_5) && \text{bcc} , \end{aligned}$$

wobei die Summation jeweils bis zum 5t-nächsten Nachbarn geht. Die Resultate für die Curie-Temperaturen sind recht gut, jedoch systematisch zu hoch, was daran liegt, dass man durch den *Mean-field*-Ansatz Quantenfluktuationen unterdrückt hat.

Antiferromagnetische Magnonen

Eine Behandlung des antiferromagnetischen Falles gelingt relativ leicht, wenn man den antiferromagnetisch geordneten Kristall in zwei jeweils ferromagnetisch geordnete Untergitter zerlegen kann (dies ist jedoch nicht in jeder Kristallstruktur möglich). Der entsprechende Hamiltonoperator hat dann die folgende Form

$$\mathcal{H} = J \sum_{j,\delta} \vec{S}_j^a \vec{S}_{j+\delta}^b + J \sum_{l,\delta} \vec{S}_l^a \vec{S}_{l+\delta}^b - g_j \mu_B \mu_0 H_A \sum_j S_{zj}^a + g_j \mu_B \mu_0 H_A \sum_l S_{zl}^b . \quad (3.100)$$

Die Spins auf den beiden Untergittern a und b stehen in antiferromagnetischer Wechselwirkung miteinander, innerhalb eines Untergitters sorgt das Anisotropiefeld H_A für eine ferromagnetische Ordnung. Die Richtung der Anisotropiefelder der beiden Untergitter ist antiparallel, dies wird auch als *staggered magnetization* bezeichnet. Man führt zwei Gitterindizes j und l für die beiden Untergitter ein und auch die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren treten doppelt auf. Darüber hinaus ist die Ableitung über weite Strecken identisch mit der für den ferromagnetischen Fall. Da jedoch eine Kopplung zwischen den beiden Untergittern besteht, landet man beim Problem, dass die Lösung des Eigenwertproblems (die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix) nur in verallgemeinerten Koordinaten möglich ist. Diese Lösung wird auch als das Bogoliubov-Problem bezeichnet und die analytische Behandlung ist einigermaßen aufwändig.

Man erhält jedenfalls

$$\mathcal{H}_1 = -2JNzS(S+1) - 2Ng_j\mu_B\mu_0H_A \left(S + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(\alpha_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}}^+ + \beta_{\vec{k}}^+\beta_{\vec{k}} + 1 \right) , \quad (3.101)$$

wobei $\alpha_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}}^+$ und $\beta_{\vec{k}}^+\beta_{\vec{k}}$ die Magnonen-Erzeuger und Vernichter auf den entsprechenden Untergittern sind und für $\hbar\omega_{\vec{k}}$ gilt

$$(\hbar\omega_{\vec{k}})^2 = (2JS_z + g_j\mu_B\mu_0H_A)^2 - (2JS_z)^2\gamma_{\vec{k}}^2 . \quad (3.102)$$

Wenn man nun H_A vernachlässigt, kann man mit den gleichen Näherungen für $\gamma_{\vec{k}}$ wie im ferromagnetischen Fall die Dispersionsrelation für die antiferromagnetischen Magnonen im Grenzfall kleiner \vec{k} erhalten

$$\hbar\omega_{\vec{k}} = 4\sqrt{3}JSka \quad , \quad (3.103)$$

was eine lineare Dispersionsrelation darstellt.

Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgt analog zum ferromagnetischen Fall. Im Grenzfall niederenergetischer Anregungen und daher langer Wellenlängen mit $|\vec{k}\delta| << 1$ und bei niedrigen Temperaturen schreibt man die Energie des Magnonen-Bose-Gases wieder als

$$U = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \langle n_B \rangle \quad , \quad (3.104)$$

wobei $\langle n_B \rangle$ die Bose-Verteilungsfunktion ist. Die Analogie zu den Phononen (lineare Dispersionsrelation) legt eine ähnliche Behandlung nahe. Für die Phononen ist die spezifische Wärme durch die Debye-Funktion gegeben, wobei darin bekanntlich eine materialspezifische Größe, die Debye-Temperatur Θ , auftritt. Ähnliches lässt sich für die antiferromagnetischen Magnonen durchführen, wenn man eine maximale Frequenz der Magnonen-Anregungen definiert über

$$\hbar\omega_{\vec{k}} \simeq k_B\Theta \frac{k}{k_{BZ}} \quad , \quad (3.105)$$

wobei k_{BZ} der reziproke Gittervektor der ersten Brillouinzone ist. Die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen hat somit die gleiche analytische Form wie im Fall der Phononen, nämlich

$$c_v \propto \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad . \quad (3.106)$$

Kapitel 4

Wechselwirkungen

4.1 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

In unserer bisherigen Beschreibung der Gitterschwingungen sind wir von elektrisch neutralen Massen ausgegangen. In einem realen Festkörper tragen die Atome aber eine elektrische Ladung. So beschreibt man ein Metall z.B. oft als Gitter aus positiv geladenen Ionen (Atome ohne Valenzelektronen) in einem See aus annähernd freien Leitungselektronen (Valenzelektronen). Jedes Ion stellt ein Coulombpotential dar. Da die Coulombkraft als Funktion des Abstandes r von einem gegebenen Ion mit $1/r^2$ abnimmt, die Anzahl der nächsten Nachbarn um ein gegebenes Ion aber mit r^2 zunimmt, ist die Wechselwirkung langreichweitig. Die Behandlung von Phononen in einem solchen sog. Coulomb-Gitter ist nichttrivial (Summationen müssen mit größter Genauigkeit durchgeführt werden). Für longitudinal polarisierte Wellen nimmt ω im Limes kleiner $|\vec{k}|$ den endlichen Wert

$$\Omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n Q^2}{M}} \quad (\text{CGS}) \quad \text{bzw.} \quad \Omega_p = \sqrt{\frac{n Q^2}{\epsilon_0 M}} \quad (\text{SI}) \quad , \quad (4.1)$$

die ionische Plasmafrequenz, an. Q ist die Ladung, M die Masse der Teilchen und n die Anzahl der Teilchen pro Volumen. Im Coulomb-Gitter gibt es also keine longitudinalen Schallwellen im üblichen Sinne, denn Ω_p ist nicht proportional zum Wellenvektor \vec{k} . Da wir aber wissen, dass es in Metallen sehr wohl longitudinale Schallwellen wohldefinierter Geschwindigkeit gibt, scheint das Coulomb-Gitter kein geeignetes Modell zur Beschreibung von Metallen zu sein. Dies lässt sich mit dem Konzept der Abschirmung (*screening*) verstehen: Man stellt sich vor, dass die Elektronen den Bewegungen der Ionen folgen, also in Phase schwingen, und dass sich daher effektiv elektrisch neutrale Teilchen bewegen. Tatsächlich schirmt das Elektronengas das elektrische Feld der Ionen nicht zur Gänze ab. Das liegt daran, dass bei einer Erhöhung der lokalen Elektronendichte auf Grund des Pauliprinzips die kinetische Energie der Elektronen zunimmt. Die Elektronen fließen also nur solange, bis die Summe ihrer elektrischen potentiellen Energie und ihrer kinetischen Energie räumlich homogen ist. Das residuelle elektrische Feld ist die Ursache für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Es sei noch erwähnt, dass es neben der in-Phase-Schwingung von Ionen und Elektronen auch eine Mode gibt, in der die Schwingungen von Ionen und Elektronen die entgegengesetz-

te Phase haben. Diese Art der Schwingung nennt man Plasmaschwingung. Die Frequenz der Plasmaschwingung ist durch (4.1) gegeben, wenn man die Ionenmasse M durch die Elektronenmasse m ersetzt. Genauer genommen müsste man M durch die reduzierte Elektronenmasse im Schwerpunktssystem aus Ion und Elektron ersetzen, was aber wegen $M \gg m$ keinen merklichen Unterschied macht. Die Plasmafrequenz ist von der Größenordnung 10^{16} Hz, was einer Quantenenergie $\hbar\omega_p$ der Größenordnung 10 eV entspricht. Das ist eine sehr hohe Energie für Elektronen in einem Metall, denn die meisten Metalle schmelzen bereits bei thermischen Energien der Größenordnung 0.1 eV (1000 K). Daher können die Quanten der Plasmaschwingung, die Plasmonen, nicht thermisch erzeugt werden. Man sagt, dass diese Freiheitsgrade ausgefroren sind (*frozen out*). Plasmonen können aber sehr wohl in optischen Experimenten angeregt werden.

4.1.1 Der Fröhlich-Hamiltonoperator

Häufig wird zur Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung vom Fröhlich-Hamiltonoperator

$$H = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} M_{\vec{k}\vec{k}'} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \quad (4.2)$$

mit dem Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung

$$M_{\vec{k}\vec{k}'} = i \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_{\vec{q}}}} |\vec{k}' - \vec{k}| V_{\vec{k}-\vec{k}'} \quad (4.3)$$

ausgegangen. Der erste Term ist die Energie nichtwechselwirkender Fermionen, der die Elektronen im gitterperiodischen Potential beschreibt. Der zweite Term ist die Energie der Phonen für den Fall, dass die Ionen auf Grund der oben besprochenen Abschirmung nur über ein kurzreichweitiges Potential miteinander wechselwirken und somit $\omega_{\vec{q}} \sim \vec{q}$ für $\vec{q} \rightarrow 0$. Der dritte Term beschreibt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Zur Herleitung dieses Ausdrucks wurden folgende weitere Vereinfachungen gemacht:

1. Die Elektronen wechselwirken wiederum nur über ein kurzreichweitiges, abgeschirmtes Potential mit den schwingenden Ionen (*screening*).
2. Das durch ein bestimmtes Ion bedingte Potential hänge nur vom Abstand zum Zentrum des Ions ab, nicht also von der momentanen Auslenkung des Ions aus seiner Gleichgewichtslage (*rigid-ion*-Näherung).
3. Die Auslenkungen der Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen seien klein. Dann ist es berechtigt, die Fourierentwicklung des Elektron-Ion-Potentials nach dem ersten Glied, das linear in der Auslenkung ist, abzubrechen (Linearisierung in der Auslenkung, harmonische Näherung).
4. Es wurde der Einfachheit halber ein einatomiges Gitter betrachtet und ein isotropes Phononenspektrum angenommen.

Die Auslenkungen der Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen wurden nach Phononen-Erzeugern a_q^\dagger und -Vernichtern a_q (3.37) und (3.38) entwickelt. Betrachten wir den Wechselwirkungsterm etwas genauer. Er besteht aus zwei Teilen, Terme die $a_{-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}^-$ enthalten und solche die $a_{\vec{q}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}^-$ enthalten. Diese zwei Teile können durch die Diagramme in (4.1) (a) und (b) dargestellt werden. In (a) wird ein Elektron von \vec{k}' nach \vec{k} gestreut (ein Elektron mit \vec{k}' wird vernichtet und ein anderes mit \vec{k} wird erzeugt) und dabei ein Phonon mit Wellenvektor $\vec{k}' - \vec{k}$ emittiert. Ganz analog wird in (b) ein Elektron unter Absorption eines Phonons mit Wellenvektor $\vec{k} - \vec{k}'$ von \vec{k}' nach \vec{k} gestreut.

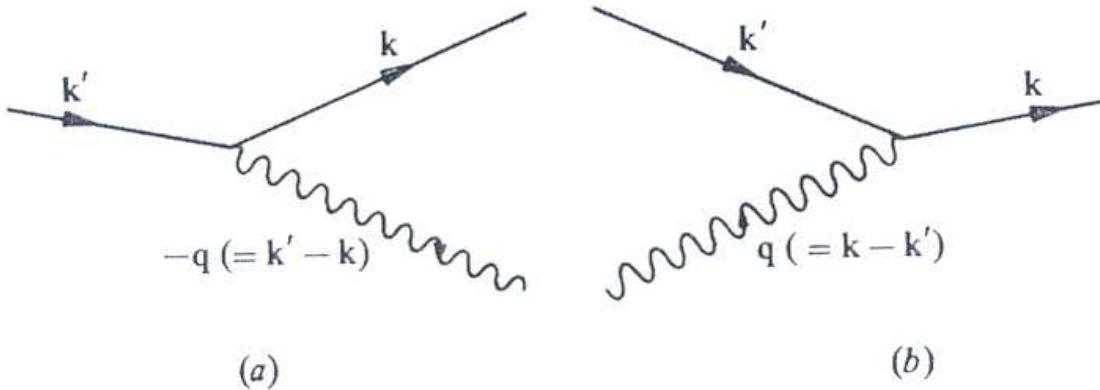
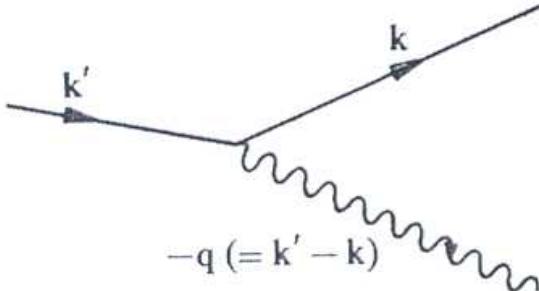


Abbildung 4.1: Der Wechselwirkungsterm des Fröhlich-Hamiltonoperators beschreibt die Streuung eines Elektrons von \vec{k}' nach \vec{k} unter Emission (a) oder Absorption (b) eines Phonons. Die Gesamtwellenzahl ist in beiden Fällen erhalten.

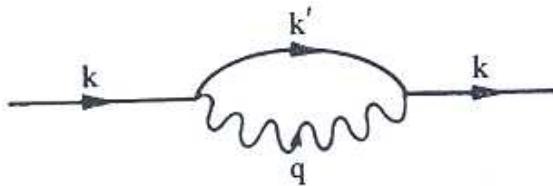
Die wichtigsten Konsequenzen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind:

- Der Wellenvektor \vec{k}' ist offenbar für die Elektronen keine gute Quantenzahl mehr, denn sie werden von \vec{k}' nach \vec{k} gestreut. Die Elektronen haben folglich nur eine endliche Lebensdauer im Blochzustand \vec{k}' . Daraus resultiert insbesondere ein wesentlicher Beitrag zum elektrischen Widerstand.

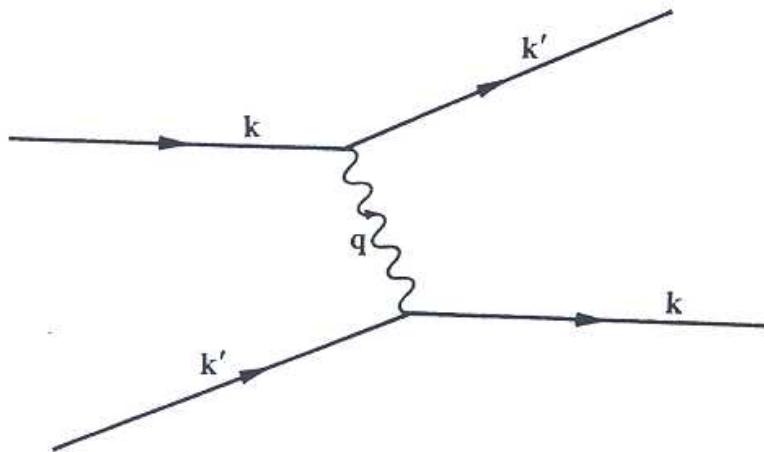


- Die elektronischen Eigenzustände und Eigenwerte werden modifiziert. Insbesondere kann es dazu kommen, dass sich eine Gitterpolarisation mit dem

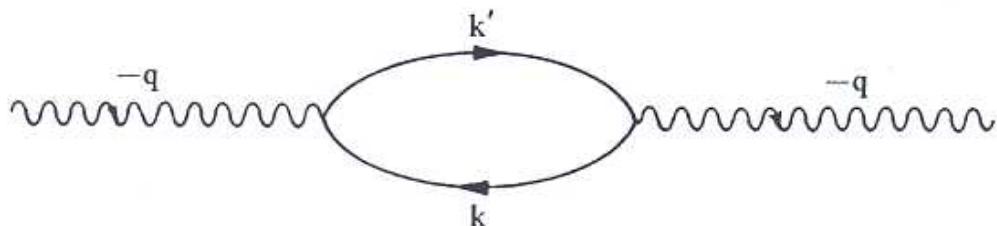
Elektron gemeinsam durch das Gitter bewegt. Unter bestimmten Umständen spricht man dabei von einem neuen Quasiteilchen, dem Polaron. Es besteht aus einem Elektron plus der es umgebenden Polarisationswolke. Das Polaron hat eine größere effektive Masse als ein normales Leitungselektron.



3. Das von einem Elektron emittierte Phonon kann von einem anderen Elektron wieder absorbiert werden, so dass dieses Phonon eine effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung überträgt. Diese kann attraktiv sein, was der Mechanismus der (herkömmlichen) Supraleitung (vgl. Kap. 4.1.7) ist. Dies kann man anschaulich auch so verstehen, dass die von einem Elektron induzierte Gitterpolarisation zu einem späteren Zeitpunkt von einem zweiten Elektron wegen der Ansammlung positiver Ionenladung (Auslenkung) noch attraktiv gespürt wird. Das entsprechende Diagramm geht aus dem für das Polaron hervor, wenn man den geschlossenen Weg von \vec{k}' in zwei offene umzeichnet.



4. Die Phononen-Eigenschaften und effektiven Frequenzen werden durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ebenfalls renormiert. Insbesondere existieren Prozesse, bei denen ein propagierendes Phonon zwischenzeitlich von Elektronen absorbiert werden kann bzw. ein Elektron-Loch-Paar erzeugt.



Im Folgenden werden wir einige dieser Prozesse etwas genauer betrachten.

4.1.2 Störungstheorie 2. Ordnung

Um den Einfluss der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf das Phononen- und das Elektronen-Spektrum zu untersuchen, werden wir im Folgenden die Änderung der Grundzustandsenergie störungstheoretisch berechnen. In quantenmechanischer Störungsrechnung 2. Ordnung schreiben wir

$$\epsilon = \epsilon_0 + \langle \Phi | H_{e-p} | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_{e-p} (\epsilon_0 - H_0)^{-1} H_{e-p} | \Phi \rangle . \quad (4.4)$$

ϵ_0 ist die Energie des ungestörten Zustandes $|\Phi\rangle$, in dem $n_{\vec{q}}$ Phononen in der longitudinal polarisierten Mode \vec{q} vorhanden sind und $n_{\vec{k}}$ Elektronen im Zustand \vec{k} . H_0 umfasst die ersten beiden Terme in (4.2), ist also der ungestörte Hamiltonoperator. H_{e-p} ist der Wechselwirkungsterm (3. Term) aus (4.2). Der Term erster Ordnung verschwindet, da die Komponenten in H_{e-p} angewandt auf $|\Phi\rangle$ ein Phonon erzeugen bzw. eines vernichten. Damit ist die resultierende Wellenfunktion orthogonal zu $|\Phi\rangle$. Im Term zweiter Ordnung verschwinden hingegen nicht alle Beiträge, da ein Phonon, das bei Wirken des rechten H_{e-p} auf $|\Phi\rangle$ vernichtet (erzeugt) wird, beim Wirken des linken H_{e-p} auf die resultierende Wellenfunktion wieder erzeugt (vernichtet) werden kann. Der Term zweiter Ordnung ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= \langle \Phi | \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} M_{\vec{k}\vec{k}'} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} (\epsilon_0 - H_0)^{-1} \times \\ &\quad \sum_{\vec{k}'', \vec{k}'''} M_{\vec{k}''\vec{k}'''}} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}''}^\dagger c_{\vec{k}'''}} | \Phi \rangle \\ &= \langle \Phi | \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 [a_{-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} (\epsilon_0 - H_0)^{-1} a_{-\vec{q}} c_{\vec{k}'}^\dagger c_{\vec{k}} + \\ &\quad a_{\vec{q}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} (\epsilon_0 - H_0)^{-1} a_{\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}'}^\dagger c_{\vec{k}}] | \Phi \rangle , \end{aligned} \quad (4.5)$$

da alle anderen Terme ein verschwindendes Matrixelement haben. Der erste Term in der eckigen Klammer von (4.5) kann mit dem Diagramm in Abb. 4.2 (a) dargestellt werden. Ein Elektron wird zunächst von \vec{k} nach \vec{k}' gestreut, wobei es ein Phonon mit Wellenvektor $-\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ absorbiert. Der Faktor $(\epsilon_0 - H_0)^{-1}$ misst die durch die Heisenberg'sche Unschärferelation gegebene Zeit, die das Elektron im Zwischenzustand \vec{k}' verbringt. Da die Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand und Zwischenzustand in diesem Fall $\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{-\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'}$ ist, ist der Faktor $(\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{-\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'})^{-1}$. Danach wird das Elektron unter Reemission des Phonons in seinen Ausgangszustand zurückgestreut. Der zweite Term in der eckigen Klammer wird durch das Diagramm in Abb. 4.2 (b) repräsentiert. Der die Zeit im Zwischenzustand messende Energiefaktor ist hier $(\epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}'})^{-1}$. Verwenden wir jetzt noch die Besetzungszahloperatoren $n_{\vec{k}} = c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}$ und $n_{\vec{q}} = a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}}$ und die Beziehungen $c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger = 1 - n_{\vec{k}}$ und $a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}}^\dagger = 1 + n_{\vec{q}}$, so erhält man

$$\epsilon_2 = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \langle n_{\vec{k}} (1 - n_{\vec{k}'}) \rangle \left(\frac{\langle n_{-\vec{q}} \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} + \hbar\omega_{-\vec{q}}} + \frac{\langle n_{\vec{q}} + 1 \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \right) . \quad (4.6)$$

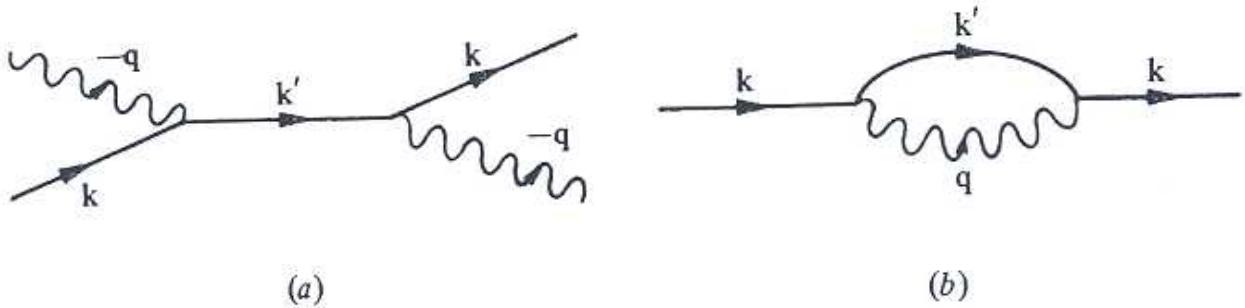


Abbildung 4.2: Die beiden Prozesse in (a) und (b) tragen in Störungstheorie 2. Ordnung zur Energie des Elektron-Phonon-Systems bei.

$\langle n_{\vec{k}} \rangle$ und $\langle n_{\vec{k}'} \rangle$ sind die Besetzungszahlen der Elektronen, $\langle n_{\vec{q}} \rangle$ und $\langle n_{-\vec{q}} \rangle$ jene der Phononen. Unter der Annahme, dass $\omega_{\vec{q}} = \omega_{-\vec{q}}$ und dass daher im Gleichgewicht $\langle n_{\vec{q}} \rangle = \langle n_{-\vec{q}} \rangle$ gilt, kann man (4.6) umordnen [die Terme in der runden Klammer in (4.6) auf den gleichen Nenner bringen, ausmultiplizieren, Terme kürzen, wieder in zwei Terme aufteilen und berücksichtigen, dass bei der Multiplikation des Ergebnisses mit $\langle n_{\vec{k}}(1 - n_{\vec{k}'}) \rangle$ der Term in $\langle n_{\vec{k}} n_{\vec{k}'} n_{\vec{q}} \rangle$ aus Symmetriegründen verschwindet] und findet für die Gesamtenergie (4.4)

$$\epsilon = \epsilon_0 + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \langle n_{\vec{k}} \rangle \left[\frac{2(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}) \langle n_{\vec{q}} \rangle}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2} + \frac{1 - \langle n_{\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \right] . \quad (4.7)$$

4.1.3 Auswirkung auf die Dispersionsrelation der Phononen

Der Effekt der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf das Phononen-Spektrum steckt in dem Term in (4.7), der proportional zu $\langle n_{\vec{q}} \rangle$ ist. Die Phononenenergie im wechselwirkenden System, die mit $\hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)}$ (p für *perturbed*) bezeichnet wird, ist gerade die Energie, die benötigt wird, um die Besetzungszahl $\langle n_{\vec{q}} \rangle$ um 1 zu erhöhen. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)} &= \frac{\partial \epsilon}{\partial \langle n_{\vec{q}} \rangle} \\ &= \hbar\omega_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \frac{2\langle n_{\vec{k}} \rangle (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'})}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2} , \end{aligned} \quad (4.8)$$

wobei $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q}$. Vernachlässigen wir im Nenner von (4.8) die Phononenenergie gegenüber den Elektronenenergien, ergibt sich

$$\hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)} = \hbar\omega_{\vec{q}} - \sum_{\vec{k}} 2|M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \langle n_{\vec{k}} \rangle (\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}})^{-1} . \quad (4.9)$$

Die Änderung der Phononenenergie durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung $\hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)} - \hbar\omega_{\vec{q}}$ kann man sich veranschaulichen, indem man das Diagramm in Abb. 4.2 (a), das ja den uns

hier interessierenden Term symbolisiert, gemäß Abb. 4.3 umzeichnet (ein- und auslaufendes \vec{k} miteinander verbinden). Die erste Wechselwirkung ist dann nicht mehr die Streuung eines Elektrons, sondern die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares. Damit kann man die veränderte Energie des Phonons darauf zurückführen, dass das Phonon eine gewisse Zeit als Elektron-Loch-Paar vorliegt.

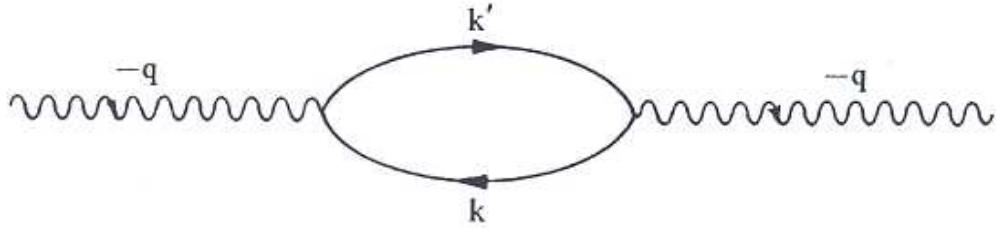


Abbildung 4.3: Gemäß dieser alternativen Darstellung des Prozesses in Abb 4.2 (a) verbringt ein Phonon einen Teil seiner Zeit als virtuelles Elektron-Loch-Paar.

Obwohl $(\epsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})^{-1}$ für gewisse \vec{k} -Werte unendlich werden kann, bleibt die Summe über den drei-dimensionalen \vec{k} -Raum auf Grund der Integration über alle Richtungen endlich. In eindimensionalen Metallen hingegen kommt es zu einer Divergenz des Korrekturterms (vgl. Abschnitt 4.1.4).

Eine interessante Folge von (4.9) ist die sog. Kohn-Anomalie in Metallen, die auftritt, wenn der Wellenvektor der Phononen \vec{q} etwa gleich groß ist wie der Durchmesser $2k_F$ der Fermikugel. Es sei \vec{q} parallel zu x und von Betrag gleich $2k_F$. Der Wechselwirkungsterm liefert zu $\hbar\partial\omega_{\vec{q}}^{(p)}/\partial q_x$ den Beitrag

$$2 \sum_{\vec{k}} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \langle n_{\vec{k}} \rangle (\epsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \epsilon_{\vec{k}})^{-2} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}-\vec{q}}}{\partial q_x} \quad , \quad (4.10)$$

wobei die \vec{q} -Abhängigkeit von $M_{\vec{k}\vec{k}'}$ vernachlässigt wurde. Setzt man noch die Energie der Elektronen $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ ein, so findet man, dass die Summe Terme mit dem Faktor $\langle n_{\vec{k}} \rangle (\vec{k}_x - k_F)^{-2}$ enthält. Beim Auswerten der Summe führen diese zu einer logarithmischen Divergenz. Ein entsprechendes Phononenspektrum ist in Abb. 4.4 zu sehen. Die Stufe am Ort $q = 2k_F$ ist die Kohn-Anomalie. Sie bedeutet eine unendlich große Gruppengeschwindigkeit der Phononen an diesem Ort. Die praktische Bedeutung der Kohn-Anomalie liegt darin, dass es auch für noch so komplexe Metalle immer ein Abbild der Fermifläche im Phononenspektrum gibt. Untersuchungen des Phononenspektrums z.B. mit Neutronenstreu-Experimenten können also gleichzeitig Informationen über die Gestalt der Fermifläche liefern.

4.1.4 Der Peierls-Übergang

In Abschnitt 3.1.3 haben wir bereits das Auftreten von Solitonen in Polyacetylen besprochen. Hier werden wir nun die Ursache für die Dimerisierung der Kette behandeln.

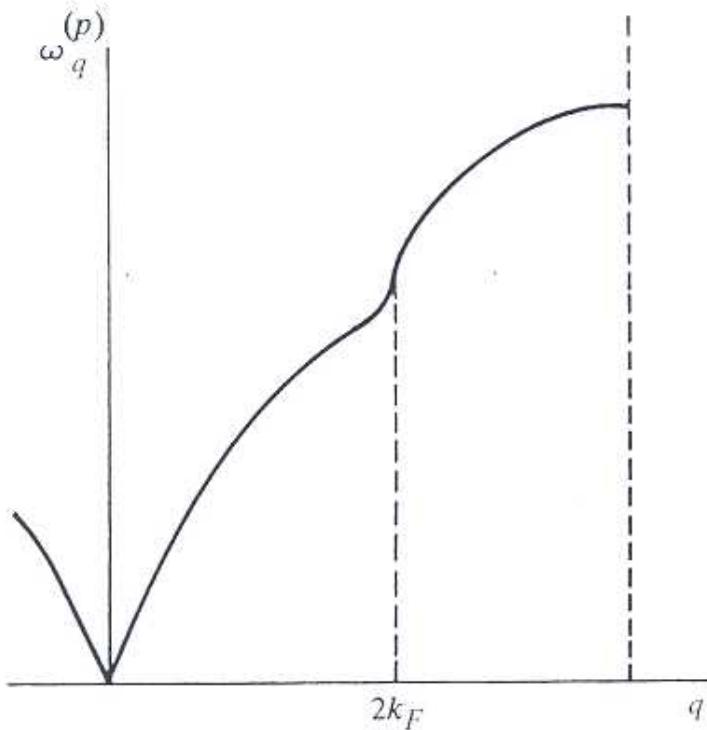


Abbildung 4.4: Die Kohn-Anomalie in der Phononen-Dispersionsrelation tritt auf, wenn der Wellenvektor der Phononen \vec{q} gleich dem Durchmesser der Fermikugel ist.

Jedes Kohlenstoffatom ist in Polyacetylen an ein Wasserstoffatom und an zwei Kohlenstoffatome gebunden. Wenn alle Bindungen Einfachbindungen wären, bliebe pro Kohlenstoffatom ein Elektron übrig, da Kohlenstoff vier Valenzelektronen hat (Abb. 4.5).

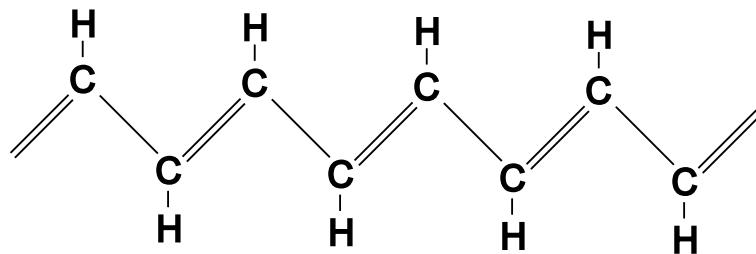


Abbildung 4.5: Strukturformel von Polyacetylen.

Man könnte Polyacetylen dann als eindimensionals Bravaisgitter der Gitterkonstante a (Abstand zweier Kohlenstoffatome) mit der Bandstruktur in Abb. 4.6 (a) beschreiben. Das Band ist halb gefüllt, d.h. $k_F = \pi/(2a)$, was einem metallischen Zustand entspricht. Die Kohn-Anomalie würde bei $q = 2k_F = \pi/a$ auftreten, was gerade der halbe reziproke Gittervektor ist. Die Wellenlänge ($\lambda = 2\pi/q$) dieses Phonons ist also $2a$, was bedeutet, dass benachbarte Monomere in Antiphase schwingen (Monomere im Abstand $2a$ schwingen in

Phase). Um die Änderung der Kreisfrequenz ω_q dieses Phonons durch die Elektron-Phonon-

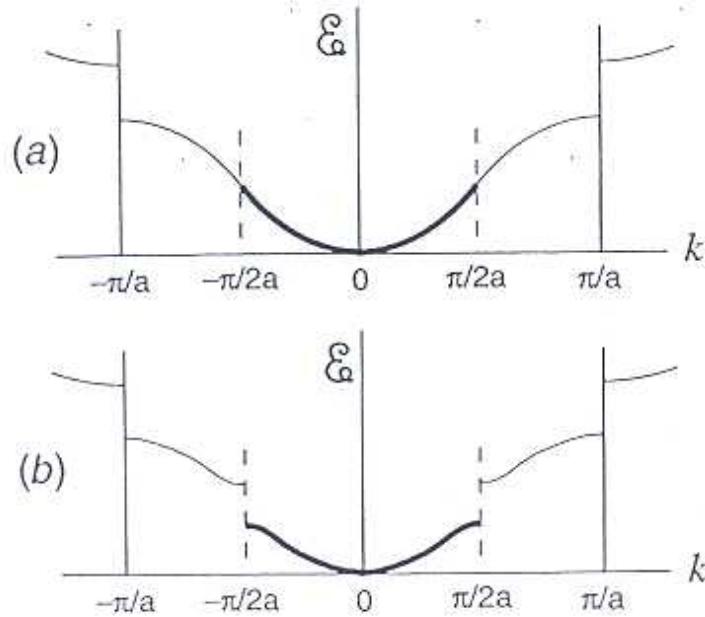


Abbildung 4.6: Das halbgefüllte Band in (a) würde Polyacetylen zu einem metallischen Leiter machen. Die Dimerisierung macht es jedoch zu einem Isolator, da eine Energiedifferenz am Fermi-Niveau entsteht.

Wechselwirkung abzuschätzen, setzen wir $q = (\pi/a)(1 + \delta)$ und berechnen die Summe in (4.9) für den eindimensionalen Fall. Wir erhalten

$$\hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)} - \hbar\omega_{\vec{q}} \sim \ln\delta \quad . \quad (4.11)$$

Für $\delta \rightarrow 0$ geht dies gegen $-\infty$. Was soll aber eine unendlich große Störung der Phononenfrequenz bedeuten? Beim Übergang von einer endlichen positiven Störung nach $-\infty$ muss die gestörte Phononenfrequenz $\hbar\omega_{\vec{q}}^{(p)}$ durch Null gehen. Ein Phonon mit Frequenz Null entspricht aber gerade einer statischen Verzerrung des Gitters. Das Gitter dimerisiert also, sodass die effektive Größe der Einheitszelle nun $2a$ beträgt. Damit fallen die Fermipunkte (3D: Fermifläche, 2D: Fermilinien, 1D: Fermipunkte) gerade mit dem Rand der 1. Brillouin-Zone zusammen und Bragg-Streuung der elektronischen Zustände der Fermipunkte führt zur Öffnung einer Bandlücke bei $k = \pm\pi/(2a)$, wie in Abb. 4.6 (b) gezeigt. Mit dieser neuen Form für $\epsilon_{\vec{k}}$ bleibt die Summe in (4.9) endlich. Diese Art der Dimerisierung wird als Peierls-Übergang bezeichnet.

4.1.5 Der Jahn-Teller-Übergang

Der Jahn-Teller(JT)-Übergang ist das dreidimensionale Analogon zum Peierls-Übergang. Wenn die Energie einer elastischen Verzerrung durch einen Gewinn an elektronischer Energie überkompensiert wird, zeigt sich eine spontane Brechung der Gittersymmetrie, wie zum

Beispiel ein Phasenübergang von einer kubischen in eine tetragonale Phase. Jahn-Teller-Übergänge treten vor allem in Oxiden der Übergangsmetalle mit Perovskit-Struktur auf, z.B. in LaMnO₃. Die Elemente der Übergangsmetalle zeichnen sich durch nicht vollständig gefüllte *d*-Orbitale aus. Das Kristallfeld hat einen starken Einfluss auf die Energie dieser Orbitale. Der Begriff Kristallfeld wird in Abschnitt 5.1.1 nochmal im Rahmen der *tight-binding*-Näherung vorkommen. Der Effekt, dass sich beim Übergang von freien Atomen zum Kristall das Potential und somit auch die Energie der Elektronen ändert, wird dort mit Hilfe des *onsite*-Integrals *A* beschrieben. Benutzt man als Basisfunktionen die kubisch-harmonische Darstellung (symmetrieadaptierte Wellenfunktionen), so sind die fünf *d*-Orbitale durch nachstehende Ausdrücke (in symbolischer Schreibweise) gegeben:

$$t_{2g} : \quad \psi_1 = C_1 xy \frac{f(r)}{r^2}, \quad \psi_2 = C_2 xz \frac{f(r)}{r^2}, \quad \psi_3 = C_3 yz \frac{f(r)}{r^2} \quad (4.12)$$

$$e_g : \quad \psi_4 = C_4 (x^2 - y^2) \frac{f(r)}{r^2}, \quad \psi_5 = C_5 (3z^2 - r^2) \frac{f(r)}{r^2}. \quad (4.13)$$

Die Klassifikation dieser Zustände erfolgt aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften. Im Fall eines kubischen oder tetragonalen Kristallfeldes spalten die fünf *d*-Orbitale energetisch in zwei Gruppen zu drei (*t*_{2g})- und zu zwei (*e*_g)-Zuständen auf. Diese Darstellungen entstehen aus Linearkombinationen der entsprechenden Wellenfunktionen $\chi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Verwendet man wasserstoffartige Funktionen, so bekommt man die folgenden Ausdrücke (*Z*...Kernladungszahl, *a*₀...erster Wasserstoffradius $5,2918 \times 10^{-11}$ m, $\rho = Zr/a_0$):

$$n = 1, \quad E_1 = -(Ze)^2 / (2a_0)$$

$$\psi_{1s} \equiv \chi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\rho) . \quad (4.14)$$

$$n = 2, \quad E_2 = -(Ze)^2 / (8a_0)$$

$$\psi_{2s} \equiv \chi_{2,0,0} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) , \quad (4.15)$$

$$\psi_{2p_x} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{2,1,1} + \chi_{2,1,-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho \sin \theta \cos \phi , \quad (4.16)$$

$$\psi_{2p_y} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}i} (\chi_{2,1,1} - \chi_{2,1,-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho \sin \theta \sin \phi , \quad (4.17)$$

$$\psi_{2p_z} \equiv \chi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho \cos \theta . \quad (4.18)$$

$$n = 3, \quad E_3 = -(Ze)^2 / (18a_0)$$

$$\psi_{3s} \equiv \chi_{3,0,0} = \frac{1}{3\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27}\right) , \quad (4.19)$$

$$\psi_{3p_x} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{3,1,1} + \chi_{3,1,-1})$$

$$= \frac{2}{27} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \left(\rho - \frac{\rho^2}{6}\right) \sin \theta \cos \phi , \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \psi_{3p_y} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}i} (\chi_{3,1,1} - \chi_{3,1,-1}) \\ &= \frac{2}{27} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \left(\rho - \frac{\rho^2}{6}\right) \sin \theta \sin \phi , \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\psi_{3p_z} \equiv \chi_{3,1,0} = \frac{2}{27} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \left(\rho - \frac{\rho^2}{6}\right) \cos \theta , \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \psi_{3d_{xy}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{3,2,2} + \chi_{3,2,-2}) \\ &= \frac{1}{81\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 \sin^2 \theta \cos(2\phi) , \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} \psi_{3d_{x^2-y^2}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}i} (\chi_{3,2,2} - \chi_{3,2,-2}) \\ &= \frac{1}{81\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 \sin^2 \theta \sin(2\phi) , \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \psi_{3d_{xz}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{3,2,1} + \chi_{3,2,-1}) \\ &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 \cos \theta \sin \theta \cos \phi , \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \psi_{3d_{yz}} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}i} (\chi_{3,2,1} - \chi_{3,2,-1}) \\ &= \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 \cos \theta \sin \theta \sin \phi , \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\psi_{3d_{z^2}} \equiv \chi_{3,2,0} = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 (3 \cos^2 \theta - 1) . \quad (4.27)$$

Anmerkung: Für die wasserstoffartigen Atome hängen die Orbitalenergien nur von der Hauptquantenzahl n ab. Erst in Mehrelektronenatomen sorgt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung für eine Aufhebung dieser Energieentartung.

Für eine kubische oder tetragonale Koordination der Atome im Kristall beschreiben die symmetrieadaptierten Wellenfunktionen die Bindungsrichtungen zu den weiteren Atomen und stellen somit einen geometrieoptimierten Basissatz dar. Im Fall einer oktaedrischen Koordination (Abb. 4.8) weisen die zwei e_g -Orbitale zu den sechs nächsten Nachbarn und die drei t_{2g} -Orbitale genau durch die Oktaederflächen hindurch. Haben wir nun eine ionische Verbindung der Form $[\text{TiCl}_3]$ vorliegen (in einem Oktaedernetzwerk ist die Formeleinheit $[\text{TiCl}_3]$) mit Ti^{3+} und Cl^{1-} , so werden Elektronen in den $\text{Ti}-e_g$ -Orbitalen von den ebenfalls negativ geladenen Cl^{1-} -Ionen abgestoßen, sodass sich ihre Energie um den Betrag $6Dq$ erhöht. Die $\text{Ti}-t_{2g}$ -Orbitale hingegen weichen den negativen Cl^{1-} -Ionen aus und ihre Energie wird um $4Dq$ abgesenkt. Im Fall einer tetraedrischen Koordination ist es genau umgekehrt,

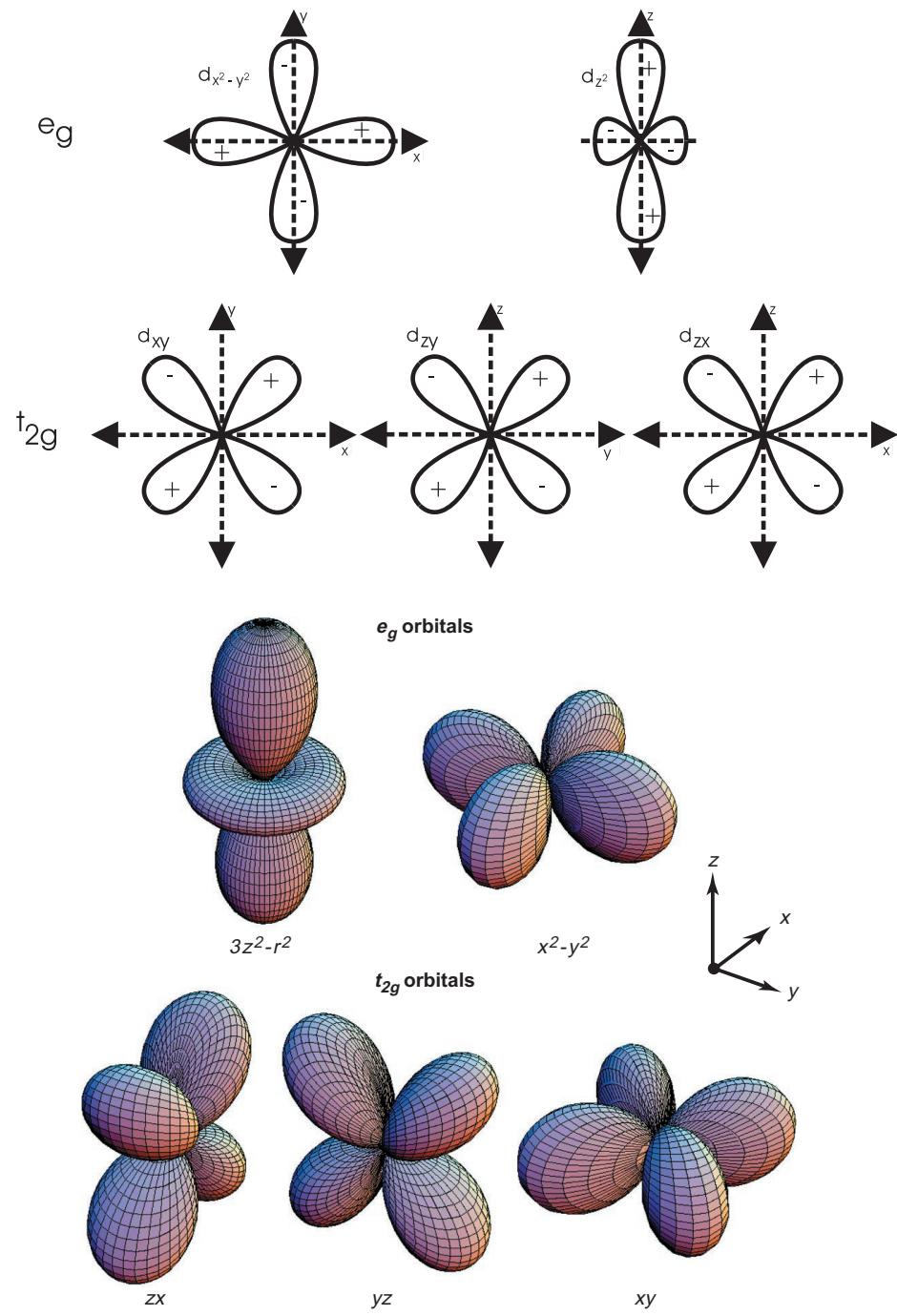


Abbildung 4.7: 2D (oben) und 3D-Darstellung (unten) der t_{2g} - und e_g -Orbitale.

da jedoch die Anzahl der nächsten Nachbarn kleiner ist, ist wegen der reduzierten Wechselwirkung auch die entsprechende Aufspaltungsenergie geringer.

Es ist zu beachten, dass bei kovalenten Bindungen jeweils genau der umgekehrte Me-

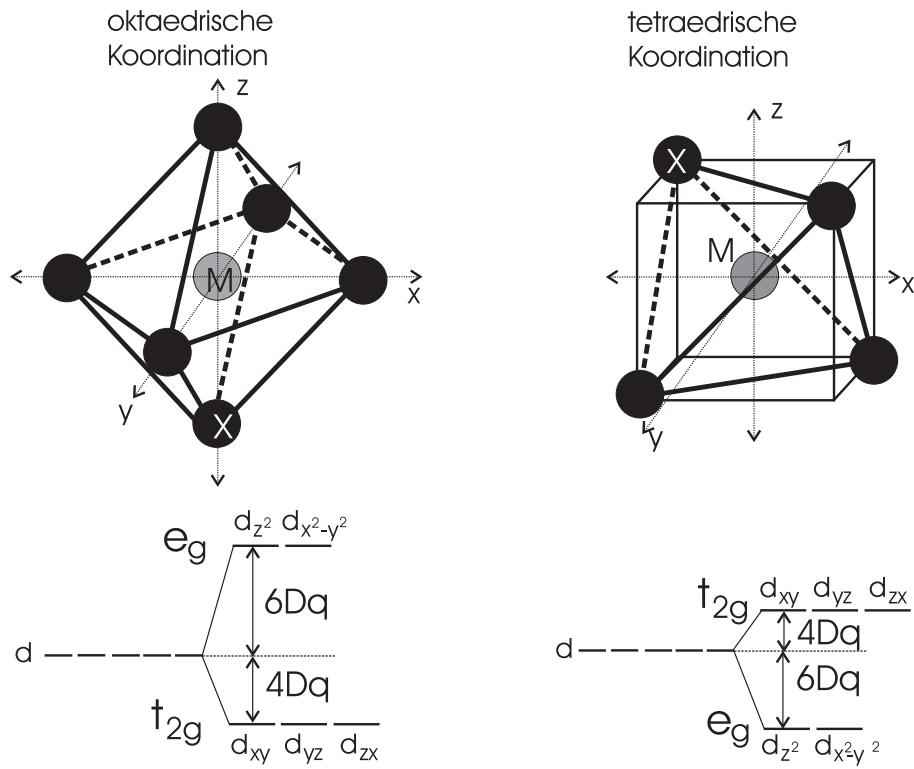


Abbildung 4.8: Aufspaltung der d -Orbitale in t_{2g} und e_g im kubischen und tetraedrischen Kristallfeld. Die Gesamtenergie bleibt erhalten.

chanismus auftritt: Bei oktaedrischer Koordination werden die e_g -Orbitale energetisch abgesenkt und die t_{2g} -Orbitale angehoben. Der Grund liegt darin, dass bei der Ausbildung einer kovalenten Bindung der Überlapp der Orbitale zu einer Anhäufung der Elektronen in der Bindungsrichtung und damit zu einer Absenkung der Energie (Bindungsenergie) führt!

Lassen wir nun eine volumserhaltende Verzerrung des Oktaeders entlang der z -Achse zu, d.h. die z -Achse des Oktaeders wird länger, die xy -Achsen entsprechend kürzer. Die Abstoßung der Orbitale in der xy -Ebene wird damit größer und jene entlang der z -Achse kleiner. Als Folge werden die e_g - und die t_{2g} -Zustände weiter um die Energie E_T aufspalten, wie in Abb. 4.9 gezeigt. Nehmen wir nun an, dass das Atom im Zentrum des Oktaeders sieben d -Elektronen hat (z.B Co). Die ersten sechs Elektronen besetzen dann alle drei t_{2g} -Orbitale. Das siebte Elektron muss zwangsläufig eines der beiden e_g -Orbitale besetzen. Kommt es nun zu einer tetragonalen Verzerrung, beispielsweise durch die Anregung eines entsprechenden Phonons (sog. Q_3 -Mode), so wird die Energie des e_g -Elektrons gemäß Abb. 4.9 abgesenkt. Das System könnte daher bei einem solchen Prozess Energie gewinnen, wenn nicht auch Energie notwendig wäre, um die elastische Verformung des Oktaeders zu bewirken. Man kann daher die folgende ‘Energiebilanzaufstellen: Die Energie der elastischen Verzerrung um die Strecke Δz wird in niedrigster Ordnung proportional zu Δz^2 sein (Hook’sches Gesetz); der Gewinn an ‘elektronischer Energie ist für kleine Δz linear. Abbildung 4.10 zeigt nun den entsprechenden Effekt, der zu einer statischen Verzerrung des Oktaeders führt. Man

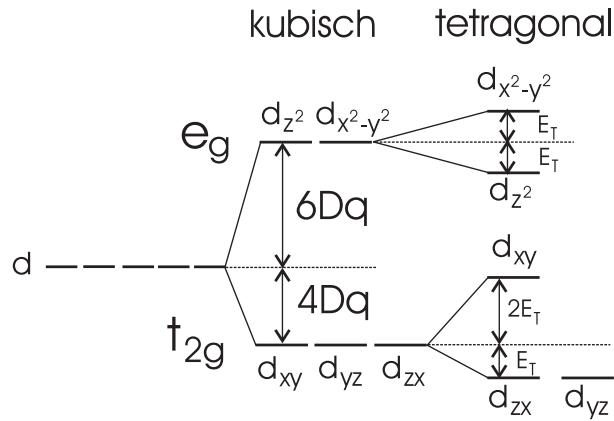


Abbildung 4.9: Aufspaltung t_{2g} und e_g bei tetragonaler Verzerrung (Dehnung entlang z) des Tetraeders.

bezeichnet ihn als kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Es sei noch erwähnt, dass auch die Aus-

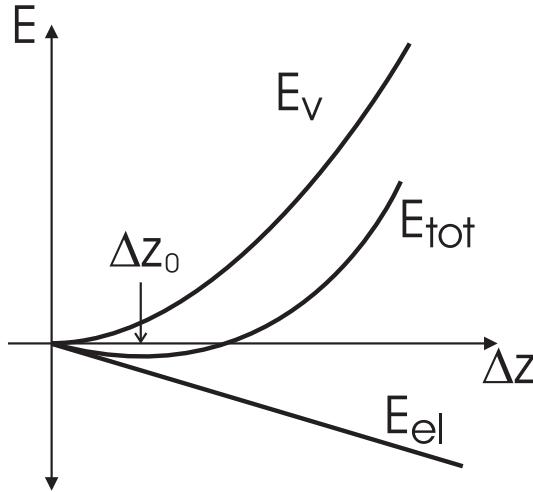


Abbildung 4.10: Die elastische Energie der Verzerrung E_v und die elektronische Energie E_{el} summieren sich zu E_{tot} , welches ein Minimum bei einer statischen Verzerrung Δz_0 hat.

bildung von antiferromagnetischer Ordnung entlang der z -Achse eine Brechung der kubischen Symmetrie darstellt und in analoger Weise zu einer Gitterverzerrung führen kann. Dies ist z.B. bei fcc Mn der Fall.

Der Jahn-Teller-Effekt kann aber auch zu magnetischen Phasenübergängen führen. Nehmen wir einmal an, wir hätten ein Zentralatom M mit acht d -Elektronen (z.B. Ni). Wie bei Co werden die ersten sechs Elektronen die t_{2g} -Orbitale besetzen. Die beiden restlichen Elektronen werden gemäß der Hund'schen Regel mit parallelem Spin je eines der beiden e_g -Orbitale besetzen, sodass man ein magnetisches Moment von $2\mu_B$ feststellt. Kommt es nun zu einer tetragonalen Verzerrung, so gibt es für kleine Verzerrungen keinen Gewinn an elektronischer Energie, da die Aufspaltung der beiden e_g -Orbitale äquidistant ist. Wird bei

größerer Verzerrung der Energieunterschied zwischen den beiden Elektronen jedoch größer als die Spinpaarungsenergie, so wird das Elektron aus dem höheren Niveau seinen Spin umkehren und das tiefere e_g -Orbital wird von zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden. In diesem Zustand kann das System jedoch bei weiterer Verzerrung Energie gewinnen, da ja das doppelt besetzte e_g -Orbital weiter abgesenkt werden kann. In jedem Fall stellt man kein magnetisches Moment mehr fest, sondern beobachtet einen Phasenübergang vom magnetisch geordneten in einen nichtmagnetischen Zustand als Folge der Gitterverzerrung.

4.1.6 Auswirkungen auf die Dispersionsrelation der Elektronen

Ebenso wie die Energie der Phononen durch die Wechselwirkung mit den Elektronen verändert wird, kann auch die Energie der Elektronen durch die Wechselwirkung mit den Phononen eine Änderung erfahren. Um diesen Prozess zu untersuchen, betrachten wir (4.7) im Limit tiefer Temperaturen, wo $\langle n_{\vec{q}} \rangle$ für alle \vec{q} verschwindet. Die gestörte Elektronenenergie $\epsilon_{\vec{k}}^{(p)}$ ist wiederum die Energie, die benötigt wird, um die Besetzungszahl $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ um 1 zu erhöhen:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{k}}^{(p)} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \langle n_{\vec{k}} \rangle} &= \epsilon_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}'} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \left[\frac{1 - \langle n_{\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q}}} - \frac{\langle n_{\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \right] \\ &= \epsilon_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}'} |M_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \left[\frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'} - \hbar\omega_{\vec{q}}} - \frac{2\hbar\omega_{\vec{q}}\langle n_{\vec{k}'} \rangle}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Der erste Term in der eckigen Klammer der zweiten Zeile hängt nicht von $n_{\vec{k}'}$ ab und ist daher eine Korrektur der Elektronenenergie, die auch für ein einzelnes Elektron in einem Isolator auftreten würde. Tatsächlich kann die Wirkung dieses Terms in ionischen Kristallen so groß sein, dass es sinnvoll ist, den Begriff Polaron zur Beschreibung des in Abb. 4.2 (b) dargestellten Komposit-Teilchens aus Elektron und virtueller Phononen-Wolke zu verwenden. Man stellt sich vor, dass die positiv geladenen Ionen vom Elektron angezogen werden, eine Auslenkung erfahren und somit das Gitter polarisieren (daher der Name Polaron).

Der zweite Term in der eckigen Klammer in (4.28) hängt hingegen von der Besetzung der anderen k -Zustände ab. In einem Metall führt er in der k -Abhängigkeit der gestörten Elektronenenergie $\epsilon_{\vec{k}}^{(p)}$ zu einer Anomalie am Fermi-Niveau, wie sie in Abb. 4.11 gezeigt ist. Man kann zeigen, dass diese Struktur zu einer veränderten Gruppengeschwindigkeit $\vec{v}_{\vec{k}}$ der Elektronen führt:

$$\begin{aligned} \vec{v}_{\vec{k}} &\approx \vec{v}_{\vec{k}}^0 (1 - \alpha) \\ \text{mit } \alpha &= \frac{2|\bar{M}|^2 D(\epsilon_F)}{\hbar\bar{\omega}}, \end{aligned} \quad (4.29)$$

wobei $\vec{v}_{\vec{k}}^0$ die ungestörte Gruppengeschwindigkeit ist, $|\bar{M}|$ und $\bar{\omega}$ Mittelwerte von $|M_{\vec{k}\vec{k}'}|$ und $\omega_{\vec{q}}$ und $D(\epsilon_F)$ die elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Diese Erniedrigung der Elektronengeschwindigkeit entspricht einer Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte um den Faktor $(1 - \alpha)^{-1}$ und einer Erhöhung der effektiven Elektronenmasse um denselben Faktor.

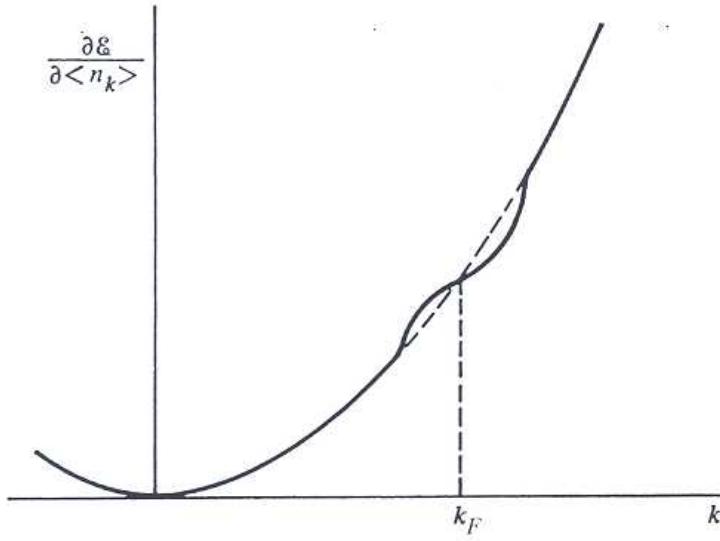


Abbildung 4.11: Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bewirkt eine Änderung der effektiven Elektronenenergie, die zu einer Reduktion der Gruppengeschwindigkeit in der Nähe der Fermienergie führt.

4.1.7 Die BCS-Theorie der Supraleitung

Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS) publizierten im Dezember 1957 die erste mikroskopische Theorie der Supraleitung (Nobelpreis 1972). Es heisst¹, Cooper habe den Mechanismus gefunden (Cooper-Paar), Schrieffer die Lösung und Bardeen (Nobelpreis 1956 für den Transistor) habe erkannt, warum die Lösung richtig war. Es wurde bald klar, dass die BCS-Theorie die wesentlichen experimentellen Ergebnisse, z.B. den Isotopeneffekt (siehe unten und Abb. 4.12, b) gut beschreibt. Dies war/ist eine Bestätigung, dass die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen (Elektron-Phonon-Wechselwirkung, EPWW) maßgeblich ist. Eine weitere wesentliche Vorhersage war, dass an der Fermienergie E_F eine Energielücke Δ auftritt (Abb. 4.12, a), die die besetzten Zustände von den unbesetzten im Bereich von E_F trennt (im Gegensatz zu Halbleitern ist diese Energielücke immer bei E_F fixiert). Die Energielücke wurde mit Messungen der spezifischen Wärme $C_s \propto \exp(\frac{-\Delta}{k_B T})$ und zur selben Zeit mit Tunnelpektroskopie nachgewiesen, die auch zeigte, dass Δ direkt von der EPWW herröhrt. Die Energielücke Δ hat eine weitreichende Bedeutung: Gor'kov konnte 1960 mit einer Umformulierung der BCS-Theorie (2. Quantisierung bzw. Vielteilchen-Green-Funktionen und Feynman-Diagramme) die Ginzburg-Landau-Gleichungen ableiten und damit eine mikroskopische Interpretation des Ordnungsparameters Ψ geben. Er konnte weiters zeigen, dass Ψ der Ginzburg-Landau-Theorie nicht nur direkt proportional zur Vielteilchenwellenfunktion der Cooper-Paare, sondern auch direkt proportional zur Energielücke Δ ist (\rightarrow GLAG-Theorie).

¹in R.B. Laughlin (Nobelpreis 1998 für den fraktionierten Quantenhalleffekt): Abschied von der Weltformel, die Neuerfindung der Physik, Pieper, München 2007.

Die BCS-Theorie basiert auf folgenden grundlegenden Einsichten und Erkenntnissen:

- Die Kräfte zwischen den Leitungselektronen im Metall können auf Grund der EPWW anziehend sein.
- Cooper betrachtete das einfache Problem von zwei Elektronen außerhalb der Fermikugel und konnte zeigen, dass sich ein stabiles gebundenes Paar (Cooper-Paar) bildet, wie schwach auch immer die anziehende Kraft ist.
- Schrieffer konstruierte eine Vielteilchen-Wellenfunktion, in der alle Elektronen im Bereich von E_F gepaart sind. Diese Wellenfunktion hat – wie man später erkannte – Eigenschaften eines kohärenten Zustandes, ähnlich wie der Ordnungsparameter in der Ginzburg-Landau-Theorie. Die BCS-Energielücke Δ ist ein Ergebnis der Minimierung des BCS-Grundzustandes und entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Cooper-Paar in zwei Elektronen aufzubrechen.

Der effektive Hamiltonoperator

Im Folgenden betrachten wir die Elektron-Phonon-Wechselwirkung genauer und gehen dazu vom Fröhlich-Hamiltonoperator (4.2) aus. Der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsterm lautet

$$H_{e-ph} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} M_{\vec{k}\vec{q}} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} , \quad (4.30)$$

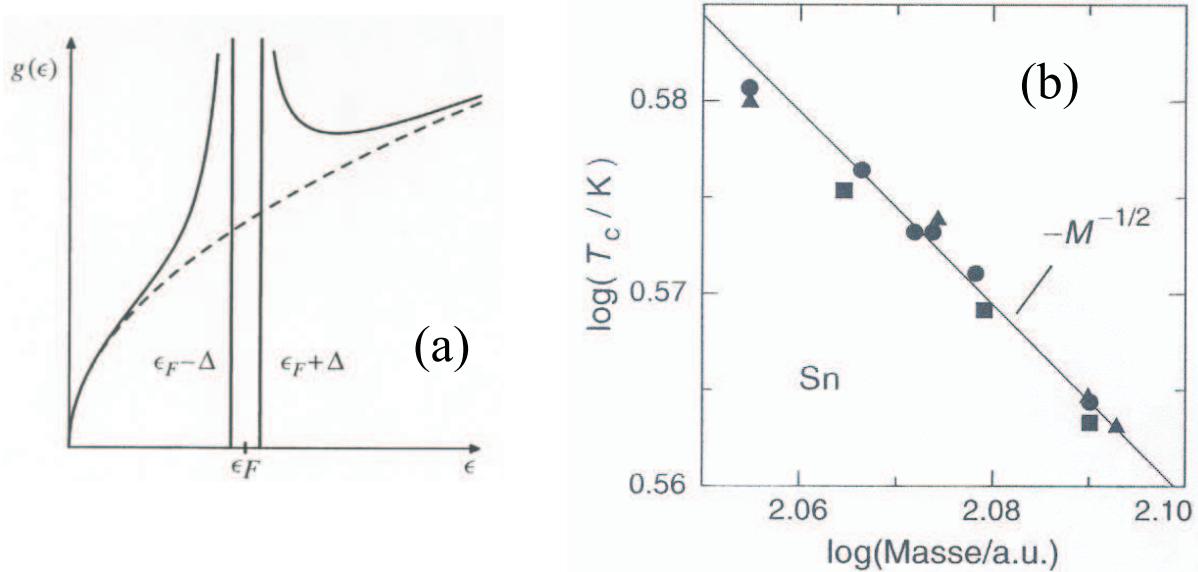


Abbildung 4.12: Zustandsdichte $N(E) = g(\epsilon)$ mit Energielücke Δ (a). Sprungtemperatur von Sn als Funktion der Isotopenmasse; die Daten (Kreis, Dreieck und Quadrat) stammen von verschiedenen Autoren und stimmen gut miteinander überein (b).

der ganze Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= \underbrace{\sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}}_{H_0} + \underbrace{\sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}}}_{H_{e-ph}} + \underbrace{\sum_{\vec{k}, \vec{q}} M_{\vec{q}} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}}_{H_{e-ph}} \\ &\equiv H_0 + H_{e-ph} . \end{aligned} \quad (4.31)$$

Da \vec{k} und \vec{q} über die Impulserhaltung verknüpft sind, hängt das Matrixelement nur von \vec{q} ab. Die Strategie ist es nun, die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in eine effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung umzuschreiben. Dies gelingt mittels einer kanonischen Transformation der Form

$$H_s = e^{-s} H e^s . \quad (4.32)$$

Entwickelt man nun die Exponentialfunktionen in eine Reihe, so erhält man

$$\begin{aligned} H_s &= \left(1 - s + \frac{1}{2}s^2 - \dots\right) H \left(1 + s + \frac{1}{2}s^2 + \dots\right) \\ &= H - sH - Hs + \frac{1}{2}s^2 H - sHs + \frac{1}{2}Hs^2 + \dots \\ &= H + [H, s] + \frac{1}{2}[[H, s], s] + \dots \\ &= H_0 + H_{e-ph} + [H_0, s] + [H_{e-ph}, s] + \frac{1}{2}[[H_0, s], s] + \dots \\ &= H_0 + (H_{e-ph} + [H_0, s]) + \frac{1}{2}[(H_{e-ph} + [H_0, s]), s] + \frac{1}{2}[H_{e-ph}, s] , \end{aligned} \quad (4.33)$$

wobei die vernachlässigten Terme von der Größenordnung $H_{e-ph}s^2$ sind. Mit der Forderung

$$H_{e-ph} + [H_0, s] = 0 \quad (4.34)$$

erhält man

$$H_s = H_0 + \frac{1}{2} [H_{e-ph}, s] . \quad (4.35)$$

Um s zu bestimmen, wählt man einen Ansatz, der dem Wechselwirkungsoperator sehr ähnlich ist, und zwar

$$s = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} M_{\vec{q}} (\alpha a_{-\vec{q}}^\dagger + \beta a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} . \quad (4.36)$$

Die beiden Koeffizienten α und β bestimmt man aus (4.34). Dies ist nicht schwierig, aber ein wenig mühsam und man erhält

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \hbar \omega_{\vec{q}}} \quad (4.37)$$

und

$$\beta = \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar \omega_{\vec{q}}} . \quad (4.38)$$

Damit ist es gelungen, den Einfluss der Phononen durch eine effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}}$ auszudrücken und der transformierte Hamiltonoperator hat nun die Form

$$\begin{aligned} H_s &= \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \\ &+ \sum_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}} |M_{\vec{q}}|^2 \underbrace{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}})^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}'-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}'} c_{\vec{k}}}^{\frac{V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}}}{2}} . \end{aligned} \quad (4.39)$$

Die beiden Diagramme, die durch diesen Hamiltonoperator beschrieben werden, sind bereits bekannt und finden sich in Abb. 4.13.

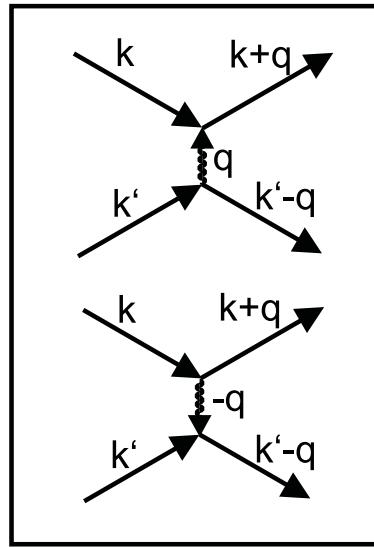


Abbildung 4.13: Feynman-Diagramme für den Austausch eines Phonons zwischen zwei Elektronen.

Energie der Cooper-Paare

Um die Herleitung der Energie der Cooper-Paare zu veranschaulichen, betrachten wir ein wechselwirkungsfreies Elektronengas. Die Fermikugel sei gefüllt, d.h. alle Zustände mit Energien kleiner als der Fermienergie ϵ_F (bzw. Wellenvektoren kleiner als dem Fermiwellenvektor k_F) sind besetzt, alle anderen Zustände sind unbesetzt. Wir fügen nun zwei Elektronen hinzu mit

- $|\vec{k}_1|, |\vec{k}_2| > \vec{k}_F$,
- $\epsilon_1, \epsilon_2 > \epsilon_F$.

Weiters fordern wir, dass die Energieänderung der Elektronen kleiner oder gleich der Phononenenergie ist

$$\left| \epsilon(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon(\vec{k}) \right| \leq \hbar\omega_{\vec{q}} . \quad (4.40)$$

Die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist gemäß (4.39) durch

$$V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}} = 2 |M_{\vec{q}}|^2 \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{\left(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \right)^2 - (\hbar\omega_{\vec{q}})^2} \quad (4.41)$$

gegeben.

Wir betrachten nun eine Wellenfunktion ψ_{12} , die angewendet auf den Grundzustand $|G\rangle$ zwei Elektronen mit dem Impuls \vec{k}_1 und \vec{k}_2 erzeugt. Wir summieren dabei über alle möglichen Impulse und Elektronenspins

$$\psi_{12} = \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \sigma_1 \sigma_2} a_{\sigma_1 \sigma_2} (\vec{k}_1 \vec{k}_2) c_{\vec{k}_1 \sigma_1}^\dagger c_{\vec{k}_2 \sigma_2}^\dagger |G\rangle . \quad (4.42)$$

Die beiden Elektronen sind nun in einem Zustand mit definiertem Gesamtimpuls

$$\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \text{const} . \quad (4.43)$$

Die Energie des Elektronenpaars ist die Summe der Einzelenergien der Elektronen plus eine Wechselwirkungsenergie ΔE . ΔE ist am größten, wenn $\vec{K} = 0$ ist, wenn also $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ (siehe Abb. 4.14).

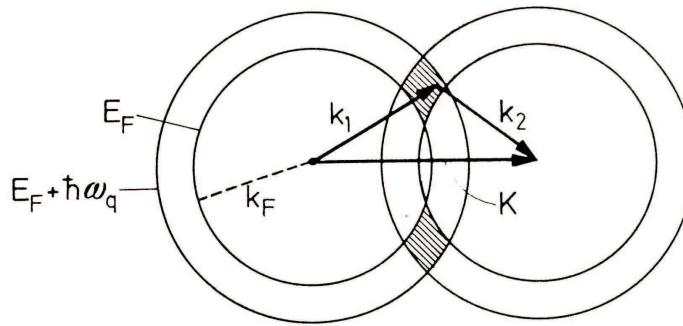


Abbildung 4.14: Für $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ ($\vec{K} = 0$) wird der \vec{k} Integrationsbereich und damit die Wechselwirkungsenergie maximal.

Betrachten wir nun die Wellenfunktion für anti-parallele Spins

$$\psi_{12} = \sum_{\vec{k}} a(\vec{k}) c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow}^\dagger |G\rangle , \quad (4.44)$$

wobei wir die Abkürzungen

$$\vec{k} \uparrow \equiv \vec{k} \quad \text{und} \quad -\vec{k} \downarrow \equiv -\vec{k} \quad (4.45)$$

eingeführt haben. Weiters nimmt man an, dass die Matrixelemente im Bereich der anziehenden Wechselwirkung konstant sind und dass daher gilt

$$V_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}} = -V \quad . \quad (4.46)$$

Damit wird der Hamiltonoperator aus (4.39) zu

$$H_s = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \frac{V}{2} \sum_{\vec{k}\vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger c_{-\vec{k}-\vec{q}}^\dagger c_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} \quad . \quad (4.47)$$

Die Energie des Elektronenpaars ergibt sich nun aus der Anwendung der Wellenfunktion aus (4.44) auf diesen Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi_{12} | H | \psi_{12} \rangle \\ &= 2 \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) |a(\vec{k})|^2 - V \sum_{\vec{k}\vec{q}} a^*(\vec{k} + \vec{q}) a(\vec{k}) \quad . \end{aligned} \quad (4.48)$$

Die Koeffizienten $a(\vec{k})$ bestimmt man aus einer Variation bezüglich E und erhält schließlich (nicht ganz trivial)

$$E \approx 2\epsilon_F - 2\hbar\omega_q e^{-\frac{2}{VN(\epsilon_F)}} \quad . \quad (4.49)$$

Gleichung 4.49 zeigt, dass die Energie des Cooper-Paares im Vergleich zur Energie der beiden ungepaarten Elektronen um den Betrag $2\hbar\omega_q e^{-\frac{2}{VN(\epsilon_F)}}$ abgesenkt wird, und zwar für beliebige Werte der Elektron-Phonon-Kopplung V . Je größer diese und die Zustandsdichte und der Fermienergie $N(\epsilon_F)$ sind, desto stabiler ist das Cooper-Paar. Die Abhängigkeit von ω_q ist auch für den Isotopeneffekt der Sprungtemperatur verantwortlich. Oft wird noch der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter

$$\lambda_{ep} = VN(\epsilon_F) \quad (4.50)$$

eingeführt.

Isotopeneffekt

Der elektrische Widerstand röhrt von der statischen und dynamischen Störung des periodischen Potentials her. Die Temperaturabhängigkeit von ρ in Metallen (Bloch-Grüneisen Gesetz) kann mit der EPWW im Rahmen der Boltzmann-Transporttheorie abgeleitet werden. Das heisst, die EPWW bestimmt maßgeblich $\rho(T)$. Anderseits war seit 1950 bekannt, dass die Sprungtemperatur T_c von der Isotopenmasse und somit von den Gittereigenschaften abhängt (Isotopeneffekt). Die Isotopenmasse von Hg ändert sich von 199.5 g bis 203.4 g und T_c von 4.185 K bis 4.146 K entsprechend

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha} \quad \text{mit } \alpha = 0.504 \quad . \quad (4.51)$$

Dies wird auch für viele andere einfache Supraleiter gefunden (Abb. 4.12b). Da die Debye-temperatur $\theta_D \propto \omega_D \propto 1/\sqrt{M}$ ist, wird das Verhältnis T_c/θ_D in erster Näherung konstant und unabhängig von M und deutet auf die Wichtigkeit der EPWW für die Supraleitung hin. Sehr vereinfacht wird in der BCS-Theorie die Debyetemperatur θ_D als entsprechende maßgebliche Frequenz ($\hbar\omega_D = k_B\theta_D$) für die EPWW angesetzt.

Veranschaulichung der attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Vorerst ist es verwunderlich, dass eine anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen auftritt und nicht die üblichen Coulomb-Abstoßung $V_C = e^2/4\pi\varepsilon_0 r$. Leitungselektronen in Metallen sind jedoch mehr oder minder stark korreliert und werden meist als Quasiteilchen (Landau'sche Fermiflüssigkeit, Kap. 2) mit effektiver Masse m^* behandelt. Das Coulomb-Potential wird im Rahmen der Thomas-Fermi (TF)-Abschirmung exponentiell reduziert: Die effektive Wechselwirkung ist dann $V_{TF} = V_C \exp(-r/r_{TF})$ mit der TF-Abschirmlänge r_{TF} , die Abstoßung ist also wesentlich schwächer als die Coulomb-Abstoßung $1/r$ und verschwindet im Bereich der TF-Abschirmlänge r_{TF} .

Wie kann von den Gitterschwingungen eine anziehende Wechselwirkung für zwei Elektronen vermittelt werden? Diese scheinbar paradoxe Situation kann folgendermaßen veranschaulicht werden (Abb. 4.15b): Fliegt ein Elektron durch das Gitter der positiven Ionenrümpfe, so bewirkt es an den Ionen kurzzeitig eine positive Kraft. Dadurch bildet sich in dieser "Spur" eine positive Ladungswolke, die ein anderes Elektron anzieht. Aber erst nach einer halben Schwingungsperiode entsteht die höchste positive Ladungsdichte. Da typische Schwingungsfrequenzen des Gitters bei $\nu_D \sim 10^{13}$ Hz liegen, hat das erste Elektron bereits den Weg $\Delta s = v_F/\nu_D \sim 10^8/10^{13}$ cm = 1000 Å zurückgelegt. Die "verzögerte" Reaktion der Ionen hat zur Folge, dass die korrelierten Elektronen relativ weit voneinander entfernt sind (wie unten gezeigt wird, bewegen sich die beiden korrelierten Elektronen mit entgegengesetzter Geschwindigkeit). Eine derartig angeregte Gitterschwingung (einer linearen Kette) ist in Abb. 4.15a mit den atomaren Verschiebungen $\delta\vec{R}_i$ dargestellt. Das Deformationspotential ist $\delta V_i(\vec{r}) = \Sigma(\partial V_i(\vec{r})/\partial\vec{R}_i)\delta\vec{R}_i$ und ergibt eine periodische Gitterdeformation mit der Wellenlänge $2\pi/q$. Ein Elektron, das sich durch das Gitter bewegt, kann von seinem ursprünglichen Blochzustand $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ dadurch in einen anderen Zustand $\psi_{\vec{k}\pm\vec{q}}(\vec{r})$ gestreut werden, wobei der zusätzliche Impuls von einem Phonon kommt (Abb. 4.16a).

Nettoeffekt: Ein Elektron mit dem Impuls $\hbar\vec{k}$ wird in einen Zustand mit $\vec{k}' = (\vec{k} \pm \vec{q})$ gestreut (siehe auch Abb. 4.16). Ein Phonon mit dem Impuls $\hbar\vec{q}$ kann erzeugt (emittiert) bzw. eines mit $-\hbar\vec{q}$ vernichtet (absorbiert) werden, was schematisch als Feynman-Diagramm in Abb. 4.16 dargestellt ist. Für die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen benutzt man zwei Diagramme mit der Bedeutung: Ein Elektron emittiert ein Phonon, das pflanzt sich eine Zeit fort und wird von einem zweiten Elektron absorbiert. Auf Grund der verletzten Energieerhaltung ist die Lebensdauer des Phonons sehr kurz und durch die Unschärferelation gegeben: $\Delta t \sim 2\pi/\omega_D$. Dieser Vorgang wird als Austausch eines virtuellen Phonons bezeichnet und impliziert eine effektive Wechselwirkung.

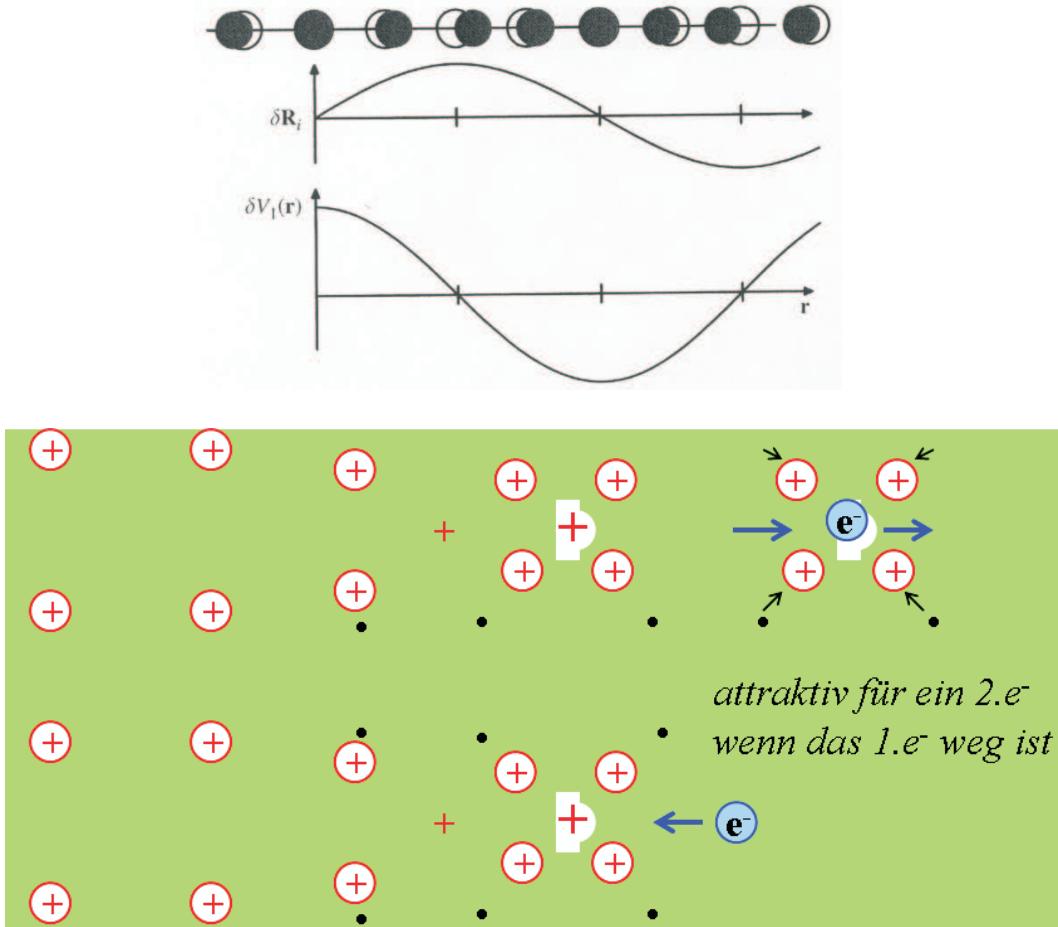


Abbildung 4.15: Zur attraktiven Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Oben: Angeregte Gitterschwingung einer linearen Kette mit den atomaren Verschiebungen $\delta \vec{R}_i$ und Deformationspotential $\delta \vec{V}_i$. Unten: Elektron regt eine Gitterschwingung an und hinterlässt eine Spur im Gitter. Die Länge der Deformation (Spur) $\Delta s \sim v_F/\omega_D \sim \sqrt{M/m} \sim 1000\text{\AA}$, siehe Text.

Mikroskopische Theorie

Das Cooper-Paar kann als neues Teilchen betrachtet werden, und zwar wegen $S = 0$ (Singulett) als Boson. Bosonen können in den energetisch tiefsten Zustand kondensieren (Bose-Einstein-Kondensation). Dies bedeutet, dass alle Elektronen-Paare, die in der Schale $\pm \hbar\omega_D$ erzeugt werden, auch diese Energieschale entleeren und so eine Energiefülle um ϵ_F bilden. Die Breite dieser supraleitenden Energiefülle ergibt sich aus dem Energiegewinn zur Bildung der Cooper-Paare zu

$$|\Delta| \simeq 2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda_{ep}} . \quad (4.52)$$

Der Grundzustand (Kondensat) und die angeregten Zustände sind durch eine Energiefülle getrennt, wodurch die Einteilchenzustandsdichte bei ϵ_F geändert wird (Abb. 4.12a); in diese können die Cooper-Paare jedoch nicht eingezeichnet werden, da sie ja Paare und nicht einzelne Elektronen sind. Um die Energiefülle verständlich zu machen, wird bei der Energie-

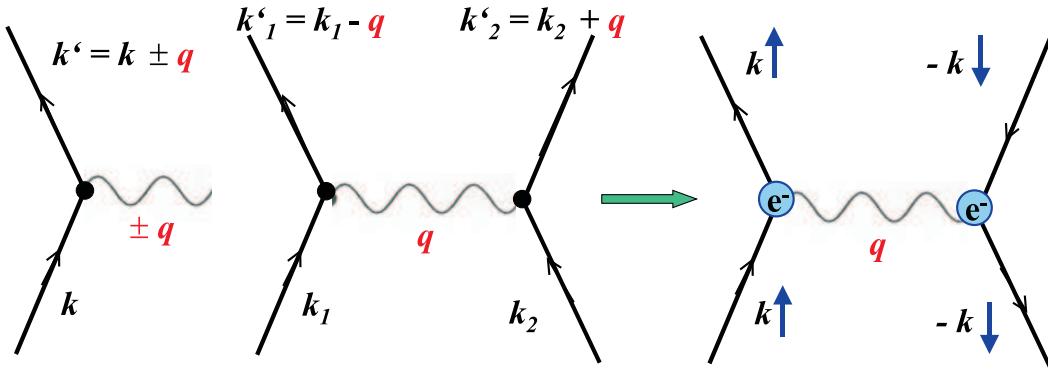
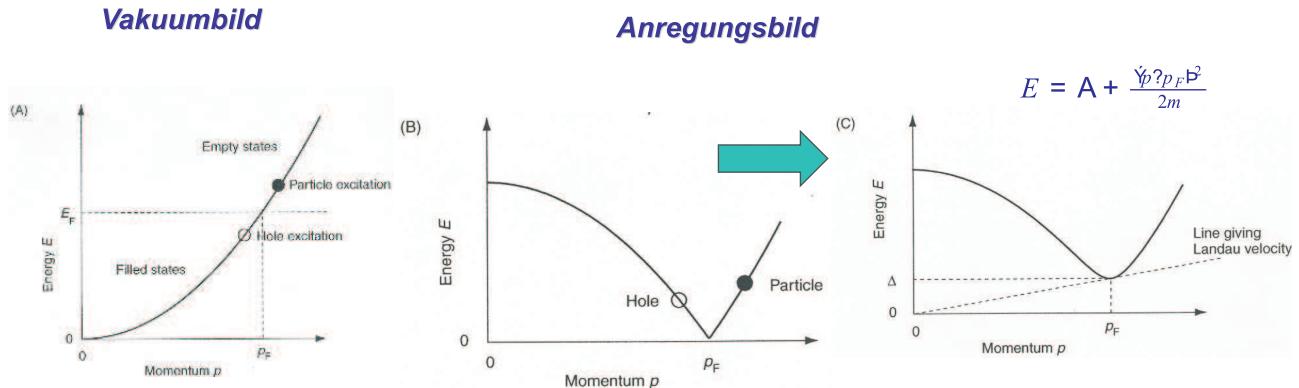


Abbildung 4.16: Veranschaulichung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Abbildung 4.17: a) Dispersionrelation für freie Elektronen: Elektron-Loch-Anregung im Vakuumbild; b) Elektron-Loch-Anregung im Anregungsbild; c) eine kritische Geschwindigkeit entsteht durch die Energielücke Δ , die Steigung der Geraden an die Dispersionsrelation entspricht einer kritischen Geschwindigkeit v_K .

Impuls-Beziehung günstigerweise das Anregungsbild anstelle des herkömmlichen Vakuumbildes verwendet (Abb. 4.17b).

Eine niederenergetische Störung (Anregung) des Fermisees wird erreicht, wenn (unter Einhaltung des Pauliprinzips) ein Teilchen von unterhalb E_F in einen leeren Zustand oberhalb E_F angehoben wird; dies entspricht einem Elektron-Loch-Paar (Abb. 4.17a), wobei beide Partner nahe E_F liegen. Im Anregungsbild wird die Energie relativ zu $E_F = 0$ gemessen (Abb. 4.17b) und nicht relativ zum Vakuum (Abb. 4.17a). Auch diese Beschreibung nimmt auf das Pauliprinzip Rücksicht: alle Zustände unterhalb E_F sind besetzt. Die niedrigsten Einteilchenanregungen sind die um E_F , nun aber als $E = 0$ gezählt. Das Anregungs-Paar erscheint nun als eines auf dem Loch-Ast (mit $p < p_F$) und als eines auf dem Teilchen-Ast (mit $p > p_F$). Beziiglich der supraleitenden "kritischen Geschwindigkeit" wird in diesem Bild klar, dass $v_s = 0$ (Steigung einer Geraden an die Dispersionsrelation) für ein Fermigas ist. Daraus folgt, dass bereits bei einer beliebig kleinen Geschwindigkeit ein Elektron-Loch-Paar mit $E \sim 0$ und $p \sim p_F$ erzeugt werden kann, d.h. es tritt Dissipation auf.

Was passiert in einem Fermi-System, wenn die Paarung das Auftreten eines Kondensates verursacht? Ausschlaggebend ist, dass der Grundzustand niedrigere Energie hat als die kinetische Energie der individuellen Fermionen. Die geringe attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Paares (Cooper-Paar) bewirkt eine mäßige Stabilität des Kondensates. Anregungen können nur paarweise auftreten, da die Anregung das Aufbrechen eines Cooper-Paares aus dem Kondensat erfordert. Dafür ist aber mindestens die Energie Δ (etwa von der Größe von $k_B T_c$) für jede Anregung notwendig. Mit Δ in der Dispersionsrelation $E = \Delta + \frac{(p-p_F)^2}{2m}$ ist das Landau-Kriterium für eine kritische Geschwindigkeit v_K , unterhalb der keine Anregungen erzeugt werden können, erfüllt. D.h. Geschwindigkeiten kleiner als die nicht verschwindende kritische Geschwindigkeit $v_K = \Delta/p_F$ ergeben einen dissipationsfreien Stromtransport für ein Cooper-Paar; Dissipation tritt erst für Anregungen mit $v > v_k$ auf, jede mit $E \sim \Delta$ und $p \sim p_F$ (Abb. 4.17c) was das Cooper-Paar aufbricht. Mit der Energielücke in der Dispersionsrelation für einen Supraleiter ist somit auch eine Energielücke in der Zustandsdichte verbunden, siehe Abb. 4.20.

Cooper-Paare können aufgebrochen werden, wenn sie Energie aufnehmen, die größer als ihre Bindungsenergie ist. Dies kann durch inelastische Streuung von Cooper-Paaren, durch externe Felder, oder durch thermische Energie passieren. Mit steigender Temperatur werden immer mehr Cooper-Paare aufgebrochen, wodurch der gemeinsame BCS-Grundzustand geschwächt wird, sodass auch die Energielücke kleiner wird. Mit der Bedingung, dass die Energielücke bei T_c verschwindet, ergibt sich die BCS-Relation für T_c zu

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_D e^{-2/\lambda_{ep}} . \quad (4.53)$$

Bildet man das Verhältnis $\Delta_0/k_B T_c$ (wobei $\Delta_0 = \Delta(T=0)$ siehe (4.79)), so ergibt sich im Rahmen der BCS-Theorie (schwach koppelnde Supraleitung) die einfache Relation zwischen der Sprungtemperatur und der Energielücke, die für viele Supraleiter auch experimentell gefunden wird, zu

$$\frac{\Delta_0}{k_B T_c} = \frac{2}{1.14} = 1.764 . \quad (4.54)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta(T)$ kann nur im Bereich von T_c analytisch angegeben werden (siehe Abb. 4.18a); hier ist sie

$$\Delta(T)/\Delta_0 \simeq 1.74 \sqrt{1 - T/T_c} . \quad (4.55)$$

Die Energielücke lässt sich mit verschiedensten Experimenten nachweisen, wie z.B. der spezifischen Wärme (Abb. 4.18b)

$$\frac{C_s}{\gamma T_c} = 8.5 \exp(-0.82 \cdot \Delta_0/k_B T) , \quad (4.56)$$

Tunnelexperimenten, der optischen Leitfähigkeit im Infrarotbereich oder der Wärmeleitfähigkeit und stimmt für schwach koppelnde Supraleitung sehr gut mit der BCS-Theorie überein.

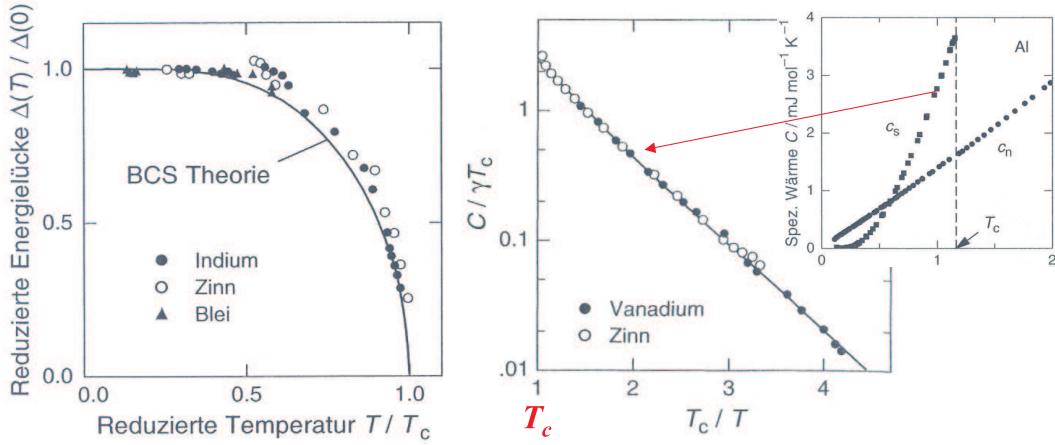


Abbildung 4.18: (links) Energielücke als Funktion der Temperatur. (rechts) Normierte spezifische Wärme im supraleitenden Zustand $C_s/(\gamma T_c) \propto \exp(\Delta_0/k_B T)$ als Funktion von T_c/T (volle Linie: BCS-Theorie).

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von zwei Elektronen mit einem Phonon muss das Potential

$$V(\vec{k}_i, \vec{k}'_i, \vec{q}) = \int e^{-i(k_1-q)r_1} e^{-i(k_2+q)r_2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{ik_1 r_1} e^{ik_2 r_2} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 q^2} = V(q) \quad (4.57)$$

mit $i = 1, 2$ berechnet werden; es ist nur eine Funktion von q und entspricht einer Abstoßung der beiden Elektronen. In Metallen ist die komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ des Mediums zu berücksichtigen, die einerseits die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als auch die EPWW beschreibt (vgl. Ashcroft und Mermin für eine ausführliche Behandlung von $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$). Wie in Abb. 4.15 schematisch gezeigt, kann die Deformation des Gitters in der Spur des Elektrons zu einer anziehenden Wechselwirkung für ein anderes Elektron werden. Diese effektive Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen auf Grund von Phononenausch ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstante und hat die Form (vergl. Gl. 4.41)

$$V_{eff}(\vec{q}, \vec{k}) = |g_{\vec{q}}|^2 \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{(\epsilon_{k_i \pm q} - \epsilon_k)^2 - \hbar^2\omega_{\vec{q}}^2} , \quad (4.58)$$

wobei ϵ_{k_i} die Energie des Elektrons mit Wellenvektor \vec{k}_i ist und das virtuelle Phonon den Wellenvektor \vec{q} und die Frequenz $\omega_{\vec{q}}$ hat. Nach Migdal ist der Kopplungsparameter $|g_{\vec{q}}| \sim \sqrt{m/M}$, wobei m die Elektronen- und M die Ionenmasse ist. Da $m/M \approx 10^{-4}$, sind Elektronen und Phononen nur schwach gekoppelt. Wichtig dabei ist, dass die Wechselwirkung für $|\epsilon_{k_i \pm q} - \epsilon_k| < \hbar\omega_{\vec{q}}$ negativ, d.h. anziehend wird! Die Behandlung dieses Problems ist eher schwierig; daher wird in der BCS-Theorie $\omega_{\vec{q}}$ durch die Debye-Frequenz (= typische mittlere Frequenz) angenähert: $\omega_{\vec{q}} \rightarrow \omega_D$. Weiters sind dafür nur Elektronen relevant, die sich innerhalb von $\pm k_B T$ um E_F aufhalten. Bei den für die Supraleitung relevanten Temperaturen ist $\hbar\omega_D \gg k_B T_c$ und daher wird in der BCS-Theorie die anziehende EPWW vereinfacht als konstanter Kopplungsparameter angesetzt:

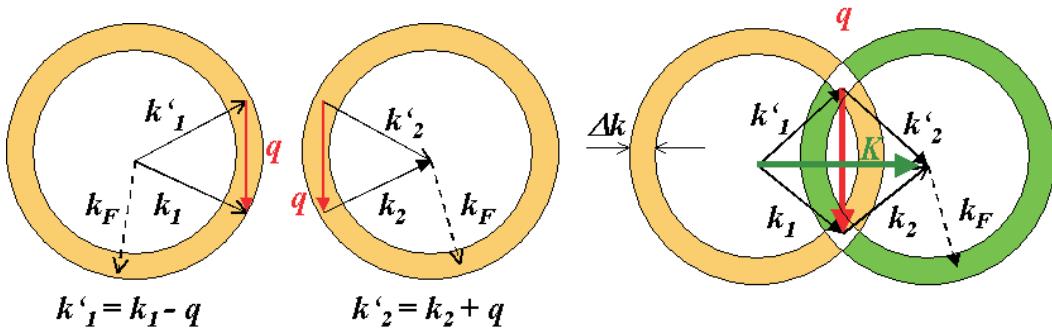


Abbildung 4.19: Skizze zur Impulserhaltung. Die Dicke der Kugelschale Δk entspricht der Energie $\hbar\omega_D$. Impulserhaltung ist dann erfüllt, wenn die \vec{k} -Vektoren innerhalb der beiden überlappenden Bereiche liegen. Gesamtimpuls muss erhalten bleiben $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 = \vec{K}$.

$$V_{eff} = \begin{cases} -|g_{eff}|^2 & \text{wenn } |\epsilon_{k_i} - \epsilon_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{ansonst} \end{cases}$$

Cooper konnte zeigen, dass zwei unabhängige Elektronen bei E_F instabil gegenüber einem gebundenen Paarzustand (Cooper-Paar) sind, wenn nur eine beliebig kleine anziehende Wechselwirkung (EPWW) existiert. Vereinfachende Annahmen: Kugelförmige Fermifläche und bei $T = 0$ sind alle Zustände unterhalb E_F besetzt. Wir fügen bei eingeschalteter EPWW zwei Elektronen außerhalb von E_F hinzu. Alle anderen Elektronen innerhalb der Fermikugel seien weiterhin nicht wechselwirkend, da sie wegen des Pauliprinzips eine Besetzung mit $|\vec{k}| < k_F$ verhindern.

Die beiden wechselwirkenden Elektronen mit \vec{k}_1 und \vec{k}_2 tauschen ein virtuelles Phonon mit dem Wellenvektor \vec{q} aus. Nach dem Austauschprozess haben sie die Wellenvektoren $\vec{k}'_1 = \vec{k}_1 - \vec{q}$ und $\vec{k}'_2 = \vec{k}_2 + \vec{q}$, wobei der Gesamtimpuls \vec{K} erhalten bleibt:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 = \vec{K} \quad (4.59)$$

Für die beiden wechselwirkenden Elektronen sind nur Zustände oberhalb E_F möglich und die Wechselwirkung spielt sich im Intervall zwischen E_F und $E_F + \hbar\omega_D$ ab. Im \vec{k} -Raum entspricht dieser Energiebereich einer Kugelschale der Dicke² $\Delta k = (\hbar\omega_D / \hbar k_F)$. Nur Elektronenpaare, deren \vec{k} -Vektoren im Überlappungsbereich liegen, erfüllen die Impulserhaltung $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 = \vec{K}$ (Abb. 4.19b). Diese Fläche muss maximal werden damit die Zahl der Energie absenkenden Phononen Austauschprozesse möglich groß ist. Das ist der Fall für $\vec{K} = 0$ und bedeutet, dass sich zwei Elektronen mit antiparallelem Impuls paaren ($\vec{k}, -\vec{k}$). Außerdem ist üblicherweise der Singulett Zustand ($S = 0, \uparrow\downarrow$) für zwei Elektronen energetisch günstiger.

$$\Rightarrow \text{ Cooper - Paar : } \vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow \quad (4.60)$$

Die meisten Supraleiter haben Singulett-Cooper-Paare, d.h. $S = 0$. Allerdings gibt es auch Supraleitung mit $S = 1$, die als p -Wellen-Paarung bezeichnet wird, sowie auch verschiedene

² $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[(\vec{k}_F + \Delta \vec{k}_1)^2 - (\vec{k}_F - \Delta \vec{k}_2)^2 \right] \simeq \frac{2\hbar^2 k_F \Delta k}{2m} \simeq \hbar\omega_q$ wenn $2\Delta k_1 \simeq 2\Delta k_2 \simeq \Delta k$ ist.

Arten der d -Wellen-Paarung. Eine allgemeine Paar-Wellenfunktion setzt sich aus der Orts- und Spin-Wellenfunktion zusammen, wobei der Ortsteil nur von $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ abhängt³

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = \varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \chi_{\sigma_1 \sigma_2} \quad (4.61)$$

und die Spin-Wellenfunktion entweder ein Singulett oder Triplette sein kann

$$\chi_{\sigma_1 \sigma_2} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) & S = 0 \\ \begin{array}{c} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \end{cases} \quad S = 1$$

Fermionische Antisymmetrie bedeutet

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = -\Psi(r_2, \sigma_2; r_1, \sigma_1) \quad (4.63)$$

Da ein Spin Singulett ungerade ist, muss die Ortswellenfunktion gerade sein $\varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = +\varphi(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$; umgekehrt wäre es für Spin Triplette. Da $\varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ alle $(\vec{k}, -\vec{k})$ Werte in der Kugelschale mit der Dicke Δk einnehmen kann, wird $\varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ in Blochwellen entwickelt (Annahme: freie Elektronen \rightarrow ebene Wellen)

$$\varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \sum_k \varphi_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (4.64)$$

wobei $\varphi_{\vec{k}} = \varphi_{-\vec{k}}$ gerade Entwicklungskoeffizienten sind, die zu bestimmen sind. Die volle Paar-Wellenfunktion ist eine Summe von Slaterdeterminanten

$$\begin{aligned} \Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) &= \sum_{k>k_F} \varphi_{\vec{k}} \begin{vmatrix} \psi_{\vec{k}\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_{\vec{k}\downarrow}(\vec{r}_2) \\ \psi_{-\vec{k}\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_{-\vec{k}\downarrow}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \\ |\Psi\rangle &= \sum_{k>k_F} \varphi_{\vec{k}} |\Psi_k\rangle \end{aligned}$$

Dieser Zustand beschreibt die Paarung von zwei Elektronen mit antiparallelem Impuls und Spin mit der Summationsvorschrift $k > k_F$ (d.h. alle besetzten Zustände $k < k_F$ tragen dazu nicht bei). Einsetzen dieser Versuchswellenfunktion in die SG $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ ⁴ gibt:

$$2\varepsilon_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}} - |g_{eff}|^2 \sum_{k'} \varphi_{\vec{k}'} = E \varphi_{\vec{k}}, \quad (4.65)$$

wobei E die Gesamtenergie des Zwei-Teilchen-Zustandes ist. \mathcal{H} enthält die zwei Energien $\varepsilon_{\vec{k}}$ der Blochzustände (wird der Einfachheit halber relativ zu ε_F gemessen) und das Potential

³Zwei Blochelektronen mit $(\vec{k}, -\vec{k})$ haben die Wellenfunktion $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A \exp(i\vec{k}\vec{r}_1) \exp(-i\vec{k}\vec{r}_2) = A \exp i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \varphi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

⁴Multipliziert man die SG $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ von links mit $\langle\Psi|$, so ergibt das die Energieeigenwerte $E_{\vec{k}}$ und somit die möglichen \vec{k} .

$V_{eff} = -|g_{eff}|^2$. NB: $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{-\vec{k}}$. Das effektive Potential transferiert den Impuls $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ von einem Elektron zum anderen: Ein Paar mit $\vec{k}, -\vec{k}$ wird zum Paar $\vec{k}', -\vec{k}'$ mit dem Matrixelement $-|g_{eff}|^2$. Die Begrenzung $\varepsilon(\vec{k}) < \hbar\omega_D$ beschränkt die \vec{k} Werte auf die Kugelschale zwischen k_F und $k_F + \omega_D/v$ (v = Blochwellen-Gruppengeschwindigkeit an der Fermienergie).

Mit folgendem Argument der Selbstkonsistenz kann E berechnet werden. Mit dem Ansatz

$$C = \sum_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}} \quad (4.66)$$

kann die SG für die $\varphi_{\vec{k}}$ gelöst werden

$$2\varepsilon_{\vec{k}}\varphi_{\vec{k}} - g_{eff}^2 C = E\varphi_{\vec{k}} \Rightarrow \varphi_{\vec{k}} = -C |g_{eff}|^2 \frac{1}{E - 2\varepsilon_{\vec{k}}} \quad (4.67)$$

Die Selbstkonsistenz erfordert

$$C = \sum_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}} = -C |g_{eff}|^2 \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - 2\varepsilon_{\vec{k}}} \quad (4.68)$$

$$1 = -|g_{eff}|^2 \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - 2\varepsilon_{\vec{k}}} \quad (4.69)$$

Wir schreiben die \sum in ein Integral über die Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ um (Näherung: $N(\varepsilon) \rightarrow N(\varepsilon_F) = const.$, da nur Zustände bei E_F beitragen) $\sum_k \rightarrow N(\varepsilon_F) \int d\varepsilon$ (siehe Fußnote⁵)

$$1 = -|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{E - 2\varepsilon} d\varepsilon \quad (4.73)$$

$$E \approx -2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F)}\right) = -2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda_{ep}} \quad (4.74)$$

Ein gebundener Paarzustand (Cooper-Paar) ist energetisch günstiger als zwei freie Elektronen, auch wenn der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter $\lambda_{ep} = |g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F) \ll 1$ ist: Ein Cooper-Paar ist stabil, solange die thermische Energie $k_B T \leq E$ ist. Hier, wie auch in der vollen BCS-Theorie, ist die Energieskala für Supraleitung durch die Debye Energie (Temperatur) multipliziert mit einem exponentiell kleinen Faktor gegeben. Dies macht die

⁵

$$1 = |g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F) \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{2\varepsilon - E} d\varepsilon = \frac{1}{2} |g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F) \ln \frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \quad (4.70)$$

$$\exp \frac{2}{|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F)} = 1 - \frac{2\hbar\omega_D}{E} \Rightarrow E = 2\hbar\omega_D \left(1 - \exp \frac{2}{|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F)}\right) \quad (4.71)$$

Für $|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F) \ll 1$

$$E \approx -2\hbar\omega_D \exp -\frac{2}{|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F)} \quad (4.72)$$

niedrigen Sprungtemperaturen T_c im Vergleich zu den anderen Energieskalen im Festkörper verständlich. Die Debyetemperaturen der Supraleitung liegen bei 100-500 K und das führt bei schwacher Kopplung⁶ (weak coupling limit) zu $T_c \lesssim 1$ K. D.h. eine attraktive Wechselwirkung – wie schwach sie auch ist – führt zum Cooper-Paar, wenn die Fermikugel vollständig (alle Zustände $< E_F$) besetzt ist. Die allgemeine dreidimensionale Rechnung zeigt, dass die anziehende Wechselwirkung nicht immer zu einem gebundenen Zustand führen muss.

BCS-Grundzustand und seine Anregungen

Die Formation von *einem* Cooper-Paar macht noch keine Supraleitung, denn es muss der supraleitende Grundzustand des Elektronengases gefunden werden. Schrieffer konstruierte eine Vielteilchenwellenfunktion, die einen kohärenten Zustand von Cooper-Paaren beschreibt und verwendet einen Hamilton-Operator, der bei einer Vernichtung eines Paars ($\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$) und bei gleichzeitiger Erzeugung eines Paars ($\vec{k}' \uparrow, -\vec{k}' \downarrow$) (d.h. Streuung von einem Zustand in den anderen) eine Energieabsenkung $V_{\vec{k}\vec{k}'}$ verursacht. Da ein Paarzustand besetzt bzw. unbesetzt sein kann, wählt man eine Darstellung mit zwei zueinander orthogonalen Zuständen $|1\rangle_{\vec{k}}$ und $|0\rangle_{\vec{k}}$: Bei $|1\rangle_{\vec{k}}$ ist der Zustand ($\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$) besetzt und bei $|0\rangle_{\vec{k}}$ nicht. Der allgemeinste Zustand des Paars ist

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = u_k |1\rangle_{\vec{k}} + v_k |0\rangle_{\vec{k}} \quad (4.75)$$

Dabei ist $|u_k|^2$ die Wahrscheinlichkeit, dass der BCS-Zustand besetzt ist und $|v_k|^2$ dass er unbesetzt ist. Damit ergibt sich näherungsweise (denn hier werden nicht-wechselwirkende Paare verwendet) der Grundzustand für das Vielteilchenproblem aller Cooper-Paare als Produkt der einzelnen Cooper-Paare

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_k |\psi_{\vec{k}}\rangle \quad (4.76)$$

Mit dieser Versuchswellenfunktion müssen die Parameter $u_{\vec{k}}$ und $v_{\vec{k}}$ durch Variationsmethoden gefunden werden, die die Gesamtenergie minimieren. Dies führt mit dem BCS-Hamilton-Operator, der die kinetische Energie und die Paarwechselwirkung $V_{\vec{k},\vec{k}'}$ enthält und eleganter in 2. Quantisierung geschrieben wird, zur sogenannten BCS-Gleichung. Dabei ist die Energielücke durch $\Delta = |g_{eff}|^2 \sum u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}^*$ definiert und μ ist das chemische Potential.

$$1 = \frac{|g_{eff}|^2}{2} \sum_k \frac{1}{((\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} = \lambda_{ep} \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{(\varepsilon^2 + |\Delta|^2)^{1/2}} d\varepsilon \quad (4.77)$$

Ist $\lambda_{ep} \ll 1$ ergibt sich daraus das wichtige Ergebnis für die Energielücke, die sich für Elementaranregungen an der Fermienergie öffnet:

$$|\Delta| = \frac{\hbar\omega}{\sinh(2/|g_{eff}|^2 N(\varepsilon_F))} \simeq 2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda_{ep}} \quad (4.78)$$

⁶Bei starker Kopplung (strong coupling limit) $\lambda_{ep} \gtrsim 1$ wird in der Eliashberg-Theorie die EPWW mit dem tatsächlichen Phononenspektrum berechnet.

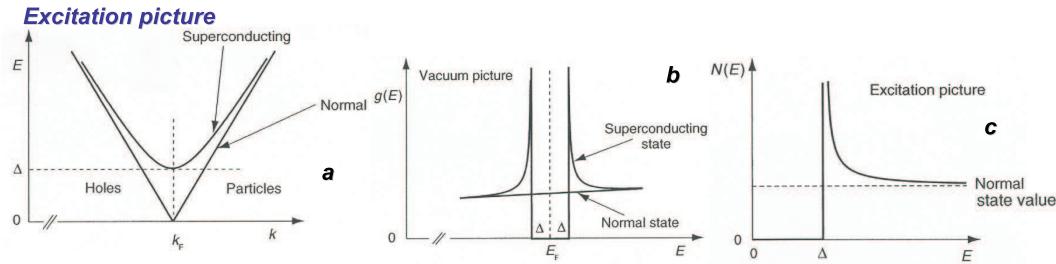


Abbildung 4.20: Dispersionrelation im Anregungsbild für ein normales Metall und einen Supraleiter (a), Zustandsdichte $g(E) = N(E)$ im Normalleiter und Supraleiter im Vakuumbild (b), Zustandsdichte des Supraleiters im Anregungsbild (c).

$$|\Delta| \simeq 2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda_{ep}} \quad (4.79)$$

Interessanterweise ist dies ähnlich zur Bindungsenergie eines Cooper-Paars. Die angeregten Zustände (Quasiteilchen) haben alle mindestens eine um $|\Delta|$ höhere Energie als der Grundzustand. Der einfachste angeregte Zustand ist der aufgebrochene Paarzustand, bei dem von dem Paar $(\vec{k}, -\vec{k})$ ein Elektron aus dem Zustand \vec{k} gestreut wird und ein ungepaartes im Zustand $-\vec{k}$ zurückbleibt. Damit kann gezeigt werden, dass mindestens die Energie $\delta E_{\min} = 2\Delta$ aufgewendet werden muss, um den Supraleiter anzuregen. Im Gegensatz zum Normalleiter, bei dem Elektronen mit beliebig kleinen Energien angeregt werden können, existiert im Supraleiter die Energielücke Δ . Der Faktor 2 deutet dabei darauf hin, dass aus dem sl. Grundzustand immer zwei ungepaarte Elektronen angeregt werden. Nimmt man weiter an, dass das Elektron mit \vec{k} in den Zustand \vec{k}' gestreut wurde, dann bleibt ein Loch bei \vec{k} zurück. Umgekehrt kann der Zustand \vec{k}' nur dann besetzt werden, wenn vor dem Streuzustand kein Paar $(\vec{k}', -\vec{k}')$ existierte, also kein Elektron mit $-\vec{k}'$ vorhanden war. Durch den Streuprozess ist somit eine weiteres Elektron-Lochpaar mit \vec{k}' und $-\vec{k}'$ gebildet worden. Das Anregungsspektrum dieser Quasiteilchen mit der Energie $E_{\vec{k}} = (\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$ ist in Abb. 4.20 dargestellt; zur Veranschaulichung der Dispersionrelation und der Zustandsdichte der Quasiteilchen in der Anregungsdarstellung siehe auch Abb. 4.21. Dabei ist $\varepsilon_{\vec{k}}$ die Energie eines Elektrons im Normalzustand gemessen von der Fermienergie ($\varepsilon_{\vec{k}} = k^2/2m - k_F^2/2m$). D.h. die Quasiteilchen benehmen sich mit $|\vec{k}| \gg k_F$ wie ein Elektron bzw. für $|\vec{k}| \ll k_F$ wie ein Loch in normalem Metall, jedoch im Bereich von k_F ist das Quasiteilchen teilweise Elektron und teilweise Loch und benötigt zumindest die Energie Δ zur Anregung.

Wie sieht nun die Zustandsdichte im Supraleiter aus? Es existiert *ein gemeinsamer Grundzustand aller Cooper-Paare*, der durch die Energielücke von den Anregungen (Quasiteilchen) getrennt ist. Die Identifikation von $E_{\vec{k}}$ als Anregungsenergie hat wichtige Konsequenzen für die Zustandsdichte $N(E)$. Wie früher, beim normal-leitenden Metall, ist $N_s(E)dE$ die Zahl der Quasiteilchen im Energiebereich zwischen E und $E + dE$. Die Zustandsdichte im Normalzustand kann als Konstante $N_{nl}(\varepsilon_F)$ angenommen werden (da hier nur ein schmaler Bereich um E_F betrachtet wird). Sowohl die supraleitenden als auch normal-leitenden Einteilchenzustände werden durch \vec{k} bestimmt, daher gilt

$$N_s(E)dE = N_{nl}(\varepsilon_F)d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad N_s(E) = N_{nl}(\varepsilon_F) \frac{d\varepsilon}{dE} \quad (4.80)$$

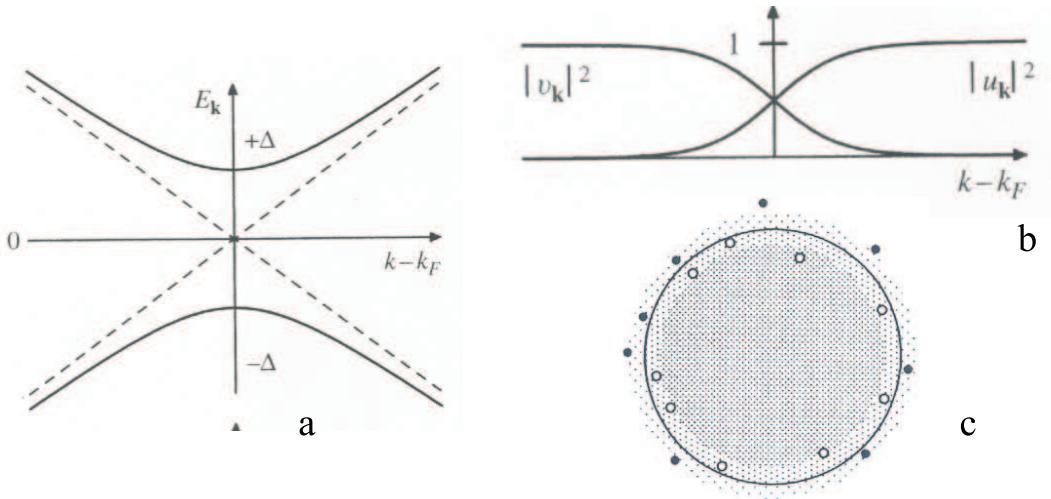


Abbildung 4.21: Energie Impulsbeziehung für die angeregten Quasiteilchen (volle Linie) mit der Energiefülle Δ , es gibt in der Nähe der Fermienergie keine Zustände mit Energien kleiner als $\pm\Delta$; strichlierte Linie: Elektronen im normalleitenden Metall ohne Energiefülle (a). Die BCS-Parameter $|v_k|^2$ (besetzter BCS-Zustand) und $|u_k|^2$ (unbesetzter BCS-Zustand) im Bereich der Fermienenergie können als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, dass die Anregung ein Elektron $|v_k|^2$ bzw. ein Loch ist. D.h. weiter unterhalb von k_F ist der Zustand elektronartig und vorwiegend lochartig oberhalb; im Bereich von k_F haben die Anregungen gemischten Elektron-Loch Charakter (b). Schematische Darstellung der elektron-lochartigen Anregungen an der Fermikugel (c).

Mit dem Anregungsspektrum $E_{\vec{k}} = (\varepsilon_{\vec{k}}^2 + \Delta^2)^{1/2}$ ergibt sich die Zustandsdichte der Quasiteilchen im supraleitenden Zustand (siehe Abb. 4.22)

$$\begin{aligned} N(E) &= 0 & |E| < |\Delta| \\ N(E) &= \frac{N(\varepsilon_F)E}{(E^2 - |\Delta|^2)^{1/2}} & |E| > |\Delta| \end{aligned} \quad (4.81)$$

Wegen der Energiefülle ist die Zustandsdichte somit im Bereich $E_F + \Delta$ und $E_F - \Delta$ null und die ursprünglich im normal-leitenden Metall vorhandenen Zustände werden in den Bereich der divergierenden Zustandsdichte verschoben. Bei hohen Anregungsenergien geht $N_s(E)$ in $N_{nl}(\varepsilon)$ über. Die Zustandsdichte eines Supraleiters ist für $T = 0$ und $0 < T < T_c$ in der Einteilchendarstellung in Abb. 4.22c dargestellt (entspricht der Darstellung in der Halbleiterphysik, jedoch die Energiefülle ist hier immer fix an E_F gebunden). Lochartige Quasiteilchen mit positiver Energie werden dabei als Elektronen mit negativer Energie (relativ zu E_F) gezählt. NB: die Cooper-Paare treten in dieser Darstellung nicht in Erscheinung!

Suprastrom: Die verbleibende wesentliche Aufgabe ist es, aufgrund der Formation von Cooper-Paaren im supraleitenden Zustand $\rho = 0$ zu beschreiben, wenn ein stationärer Suprastrom $\vec{j}_s = -n_s e v_s$ fließt⁷. Dies wurde vorher mit dem Konzept der kritischen Geschwindigkeit

⁷Phänomenologisch wird $\rho = 0$ bei stationärer Stromdichte ($\nabla \vec{j} = 0$) durch die 1. Londongleichung

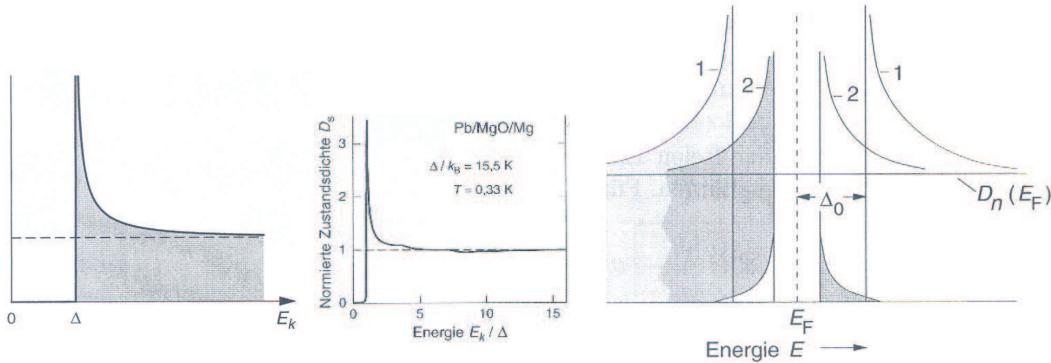


Abbildung 4.22: Zustandsdichte der Quasiteilchen als Funktion der Anregungsenergie (a). Exp. Zustandsdichte, bestimmt mit einem Tunnelkontakt. Einteilchendarstellung (QuT) der Zustandsdichte, getönt sind die besetzten Zustände für $T = 0$ Kurve 1, für $T > 0$ Kurve 2.

(Landau-Kriterium) plausibel gemacht. Der Stromfluss ($\vec{v}_s \neq 0$) führt zu einem zusätzlichen Impuls $\vec{P} = \hbar \vec{K}$ eines Cooper-Paares, daher ändert jedes der beiden Elektronen (eines Cooper-Paares) seinen Impuls um

$$\frac{1}{2} \hbar \vec{K} = m \vec{v}_s = \frac{m}{n_s e} \vec{j}_s \quad (4.82)$$

Für das Cooper-Paar (jetzt ohne \hbar) gilt: $(\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow) = (\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{K} \uparrow, -\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{K} \downarrow) = (\vec{k}_1 \uparrow, \vec{k}_2 \downarrow)$. Das bedeutet für die Wellenfunktion eines Cooper-Paares (ohne Spin)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0 \exp(i(\vec{k}_1 \vec{r}_1 + \vec{k}_2 \vec{r}_2)) = \psi_0 \exp(iK \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}) \exp(i\vec{k}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) \quad (4.83)$$

Mit der Schwerpunktskoordinate $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ und Relativkoordinate $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ist

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0 \underbrace{\exp(i\vec{K}\vec{R})}_{\text{Phasenfaktor}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \exp(i\vec{K}\vec{R})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4.84)$$

Ein stationärer Suprastrom ändert nur den Phasenfaktor, nicht aber die Amplitude der Paarwellenfunktion. Der Phasenfaktor geht aber nicht in die Wahrscheinlichkeitsdichte (Ladungsdichte) der Cooper-Paare ein und ändert auch nichts an der Größe und Existenz der supraleitenden Energiefülle. Die oben angegebenen Beziehungen bleiben ungeändert, da sie nur um $\vec{K}/2$ im reziproken Raum verschoben werden: $|\psi(\vec{K} = 0, \vec{r})|^2 = |\psi(\vec{K} \neq 0, \vec{r})|^2$. Fließt ein Suprastrom, so ist der Bewegung der einzelnen Elektronen aller Cooper-Paare eine Schwerpunktsbewegung mit $v_s \neq 0$ überlagert und damit ist wieder ein *kohärenter Zustand* gegeben, der sich nur durch einen Phasenfaktor $\exp(i\vec{K}\vec{R})$ vom stromlosen Zustand unterscheidet.

$(d(\Lambda \vec{j})/dt = \vec{E})$ beschrieben.

Inelastische Streuprozesse, die zu $\rho \neq 0$ führen sind ausgeschlossen, solange der Energieübertrag kleiner als 2Δ ist. Wird der Strom jedoch so groß, dass die Energie verbunden mit dem Schwerpunktimpuls die Bindungsenergie des Cooper-Paares übersteigt, wird das Cooper-Paar in zwei normal-leitende Elektronen aufgebrochen (genauer in zwei Quasiteilchen, die in die hohe Zustandsdichte oberhalb von Δ hinein gestreut werden). Daher gibt es für jeden Supraleiter eine kritische Stromdichte, verbunden damit ist auch eine kritische Feldstärke, oberhalb der die Supraleitung zerstört wird. Details siehe Anhang.

Kritischer Strom

Wenn kein Suprastrom fließt, ist die Schwerpunktsgeschwindigkeit v_S aller Cooper-Paare null und der kohärente Zustand aller Cooper-Paare ist durch den Schwerpunktimpuls $\vec{K}_S = \vec{k} - \vec{k} = 0$ charakterisiert, denn $\vec{P}_S = \hbar \vec{K}_S = 2m v_s = 0$.

Fließt ein Suprastrom $\vec{j}_s = -n_s e \vec{v}_s$, ist der Bewegung der einzelnen Elektronen aller Cooper-Paare eine Schwerpunktsbewegung mit $v_s \neq 0$ überlagert und damit ist wieder ein kohärenter Zustand gegeben, der sich nur durch einen Phasenfaktor $\exp(i \vec{K}_S \cdot \vec{R})$ vom stromlosen Zustand unterscheidet.

Auf Grund der kooperativen Wechselwirkung aller Cooper-Paare kann der Paarimpuls nur schwer durch elastische Streuung ($T = 0$) geändert werden: Ein elastischer Streuprozess, der im normalleitenden Zustand zur Impulsänderung eines Elektrons führt, müsste aufgrund der Phasenkorrelation der Cooper-Paare (die, wir gesehen haben, zur Flussquantisierung führt) auf alle Cooper-Paare wirken. Ein solcher Streuprozess ist beliebig unwahrscheinlich. Ändert man die Geschwindigkeit eines einzelnen Cooper-Paares im Vergleich zu allen anderen, würde der kohärente Zustand mit allen anderen zerstört werden. Das entspricht dem Aufbrechen des Cooper-Paares und erfordert die Energie 2Δ . Dieser Prozess kann bei $T = 0$ für $2m v_s^2 / 2 < 2\Delta$ nicht passieren (siehe Dispersionsrelation für Elektron Loch Anregungen Abb. 4.21). D.h. bei $T = 0$ bewegt sich die Fermikugel verlustfrei mit $m v_s$ durch den k -Raum.

Bei endlichen Temperaturen werden durch inelastische Prozesse (thermische Anregungen) kontinuierlich Paare aufbrechen und wieder rekombinieren. Aber auch solche Prozesse können nicht den Schwerpunktimpuls (d.h. v_S) ändern, denn jedes rekombinierte Paar kann nur dann in den kohärenten Zustand kondensieren, wenn es den Impuls $\hbar \vec{K}_S$ wie alle anderen Cooper-Paare hat. Oder: im thermischen Mittel können rekombinierte Cooper-Paare nur in den BCS-Zustand hineingestreut werden aus dem sie herausgestreut wurden. Bei Gleichstrom wird das \vec{E} -Feld durch die Cooper-Paare “kurzgeschlossen”. D.h. das System kann widerstandsfrei einen Suprastrom tragen.

Es ist zu erwarten, dass die Supraleitung zusammenbricht, wenn mit der Zunahme der Schwerpunktimpulse $\hbar \vec{K}_S$ die entsprechende Energie 2Δ erreicht wird. Bezogen auf ein Elektron eines Cooper-Paares ist die kinetische Energie

$$E = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{K}_S/2)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{K}_S}{2m} + \frac{\hbar^2 \vec{K}_S^2}{8m} \quad (4.85)$$

In linearer Näherung ist (wegen $|\vec{K}_S| \ll k_F$) die Energiezunahme gegenüber dem stromlo-

sen Zustand

$$\delta E \simeq \frac{\hbar^2 \vec{k}_F \vec{K}_S}{2m} \quad (4.86)$$

Damit die Supraleitung zusammenbricht, muss die von einem Cooper-Paar aufgenommene Energie $\geq 2\Delta$ sein

$$2\delta E \simeq \frac{\hbar^2 \vec{k}_F \vec{K}}{m} \geq 2\Delta \quad (4.87)$$

Mit $\vec{j}_s = -en_s \vec{v}_s = -en_s(\hbar \vec{K}_S/2m)$ ist die kritische Stromdichte

$$j_c \simeq \frac{en_s \Delta}{\hbar k_F} \quad (4.88)$$

Z.B. ist für Sn $j_c \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$ bei $T \rightarrow 0$.

Mit diesem Strom ist ein kritisches Magnetfeld verbunden⁸

$$B_c = \mu_0 \lambda_L j_c = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{en_s \mu_0 \lambda_L \Delta}{\hbar k_F} \quad (4.90)$$

Diese Beziehung ergibt sich auch, wenn man die Feldverdrängungsenergie größer/gleich der Kondensationsenergie setzt. D.h. kritisches Feld und Strom sind direkt miteinander verknüpft, unabhängig ob B_c durch einen Abschirm- oder Transportstrom verursacht wird.

Ein Magnetfeld wirkt nicht nur auf die Impulskorrelation der Cooper-Paare, sondern auch auf den Spin: Wenn die Zeeman-Aufspaltung $\Delta E_Z = g\mu_B B$ der beiden Spins eines Singulett-Supraleiters den Wert der Energiedifferenz erreicht, bricht die Supraleitung zusammen, die genaue Rechnung liefert $\Delta E_Z = \Delta\sqrt{2}$. Das entsprechende maximale Feld $B_{CL}[\text{T}] = 1.86 T_c[\text{K}]$ heißt *Clogstone-Limes*. Wenn Spin-Bahn-Kopplung vorliegt, kann dieser Wert von B_{c2} überschritten werden.

Tunnelexperimente

Tunnelexperimente haben wesentliche Beiträge zum Verständnis der Supraleitung geliefert. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: i) Tunneln von einzelnen Elektronen (Quasiteilchen QuT), ii) Tunneln von Cooper-Paaren (\rightarrow Josephson-Effekt). i) gibt Aufschluss über die Zustandsdichte der Elektronen (QuT) der beteiligten Systeme; ii) gibt Aufschluss über Phänomene, bei denen die Phase der Wellenfunktion eine wesentliche Rolle spielt.

Der schematische Aufbau eines Tunnelkontakte ist in Abb. 4.23 gezeigt. Die zwei Metalle sind durch eine Oxidschicht von etwa 20-30 Å (Isolationsschicht) voneinander getrennt. Besteht der Kontakt aus zwei normal leitenden Metallen, so ist I proportional zu der von eU hervorgerufenen Differenz der Fermi Niveaus der beiden Metalle. Die $I(U)$ Charakteristik zeigt ohmsches Verhalten.

⁸Für einen sl Draht (mit Radius R) gilt für das Feld an der Drahtoberfläche

$$2\pi R B = \mu_0 I = \mu_0 \int \vec{j} \cdot d\vec{F} \approx \mu_0 2\pi R \lambda_L j \quad \text{wenn } R \gg \lambda_L \quad (4.89)$$

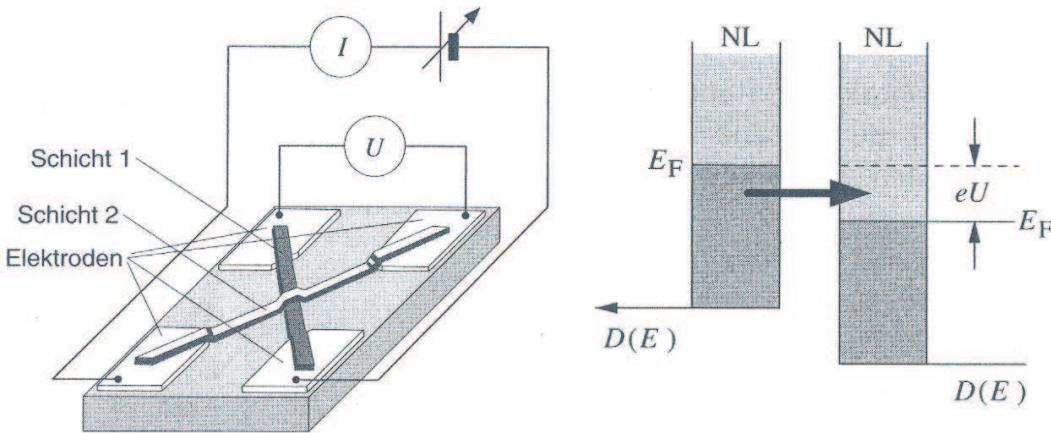


Abbildung 4.23: Tunnelkontakt (a); Zustandsdichte von zwei normal leitenden Metallen im Bereich von E_F , besetzte Zustände sind dunkler. Die Elektronen tunneln von den besetzten Zuständen des einen Metalls in die unbesetzten des anderen Metalls.

Tunnelkontakt Supraleiter/Isolator/Normalleiter: Bei $T = 0$ und $U < \Delta/e$ fließt kein Strom, da in der Energielücke des Supraleiters keine freien Zustände vorhanden sind (siehe Abb. 4.24). $I \neq 0$ tritt auf, wenn $U \geq U_c = \Delta/e$ ist. D.h. Elektronen aus den besetzten Zuständen unter E_F des Normalleiters können durch die Isolationsschicht (Oxidschicht) in die leeren Zustände des Supraleiters tunneln, wenn $U > U_c$ ist. Bei umgekehrter Polung entsteht der Eindruck, dass Elektronen bereits bei kleineren Spannungen den BCS-Grundzustand verlassen können und in den Normalleiter tunneln. Dies ist nicht richtig, denn ein Cooper-Paar muss aufgebrochen werden und das zurückbleibende Elektron in das Band der QuT angehoben werden. Dies gelingt aber erst für $U > U_c$. Die $I(U)$ Charakteristik ist in Abb. 4.24 dargestellt. Der steile Anstieg von I weist auf die Singularität der Zustandsdichte bei $E_F + \Delta$ hin (siehe Abb. 4.12).

Tunnelkontakt Supraleiter/Isolator/Supraleiter: $I \neq 0$ tritt bei $T = 0$ auf, wenn $eU \geq \Delta_1 + \Delta_2$ ist. Für $T > 0$ tritt bei $eU = |\Delta_2 - \Delta_1|$ ein (kleines) Maximum des Stromes auf, da sich bei dieser Spannung die Oberkanten der Energielücken gerade gegenüber stehen und dort die Zustandsdichten maximal sind, haben besonders viele QuT die Möglichkeit in leere Zustände zu tunneln (siehe Abb. 4.25).

Josephson-Effekte

Supraleiter/Isolator/Supraleiter Tunnelkontakt: Wenn die Dicke der Isolationsschicht zwischen zwei Supraleitern etwa 10-50 Å ist, reicht die Wellenfunktion des einen in den Bereich des anderen Supraleiters. Mit gewisser Wahrscheinlichkeit können daher Cooper-Paare durch die Isolationsschicht tunneln; damit sind die Wellenfunktionen der beiden Supraleiter schwach gekoppelt (= weak link). Der Tunnelstrom der Cooper-Paare über ein derartiges weak link wurde von Josephson 1962 vorhergesagt. Die Strom-Spannungscharakteristik eines Josephson Kontaktes und die schematische Schaltung ist in Abb. 4.26 dargestellt.

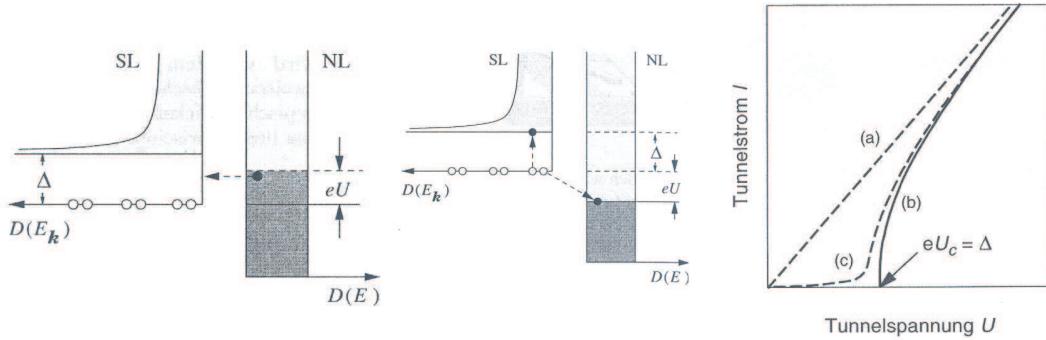


Abbildung 4.24: Zustandsdichte $N(E) = D(E)$ eines Supraleiter/Normalleiter Tunnelkontakte mit anelegter Spannung $|U| < U_c$ (a), umgekehrte Polung (b). Cooper-Paare sind durch zwei offene Kreise (o) und QuT durch Punkte gekennzeichnet. Tunnelkennlinie des Einteilchentunnelstromes (c) für verschiedene Temperaturen: (a) $T > T_c$, (b) $T = 0$ bei $eU_c = \Delta$ setzt ein steiler Stromanstieg ein. (c) $0 < T < T_c$ bereits bei $eU < \Delta$ tritt ein schwacher Tunnelstrom durch angeregte Quasiteilchen auf.

Die zeitliche Änderung der Wfkt $\Psi_1 = \sqrt{n_1} \exp i\varphi_1$ (bzw. $\Psi_2 = \sqrt{n_2} \exp i\varphi_2$) wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = E_1 \Psi_1 + K \Psi_2; \quad i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = E_2 \Psi_2 + K \Psi_1 \quad (4.91)$$

wobei K nun die Kopplungsstärke des Tunnelkontaktees angibt und bedeutet, dass eine endliche Zahl von Cooper-Paaren vom Supraleiter 1 in den Supraleiter 2 tunneln. Eingesetzt ergibt dies:

$$i\hbar \left(\frac{1}{2\sqrt{n_1}} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i\sqrt{n_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \right) e^{i\varphi_1} = \sqrt{n_1} E_1 e^{i\varphi_1} + K \sqrt{n_2} e^{i\varphi_2} \quad (4.92)$$

$$\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} - \hbar n_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = n_1 E_1 + K \sqrt{n_1 n_2} e^{i(\varphi_2 - \varphi_1)} \quad (4.93)$$

$$\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} - \hbar n_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = n_1 E_1 + \sqrt{n_1 n_2} K [\cos(\varphi_2 - \varphi_1) + i \sin(\varphi_2 - \varphi_1)] \quad (4.94)$$

Der Imaginärteil ergibt den Josephson-Gleichstrom bei $U = 0$ (bei gleichen Supraleitern ist $n_1 = n_2 = n_s$), wenn $\varphi_2 - \varphi_1 = \text{const.}$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{2Kn_s}{\hbar} \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{2Kn_s}{\hbar} \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (4.95)$$

$$J = J_0 \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad \text{mit } J_0 = J_{J_{\max}} = \frac{4eKn_s}{\hbar} \quad (4.96)$$

Die Differenz der beiden Realteile führt zum Josephson-Wechselstrom

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{1}{\hbar}(E_1 - E_2) = \frac{2eU}{\hbar} \quad (4.97)$$

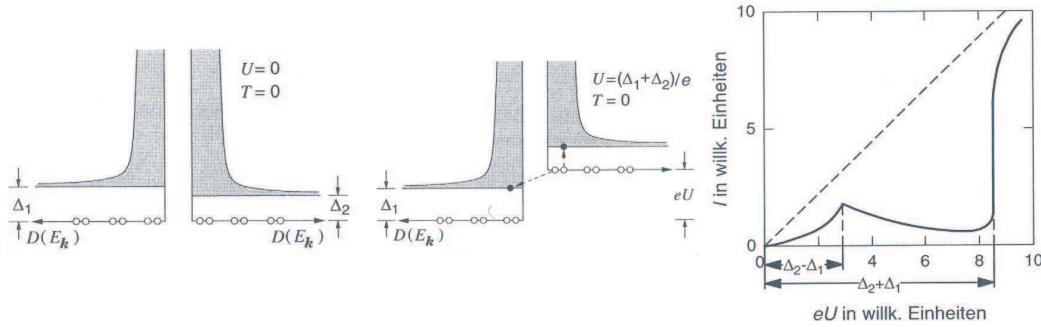


Abbildung 4.25: Zustandsdichte $N(E) = D(E)$ eines Supraleiter/Supraleiter Tunnelkontakte bei $T = 0$. Spannungsloser Zustand $U = 0$ (a) und bei der kritischen Spannung $U = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$. Cooper-Paare sind durch zwei offene Kreise (o) und QuT durch Punkte gekennzeichnet. Tunnelkennlinie des Einteilchen-Tunnelstromes (c).

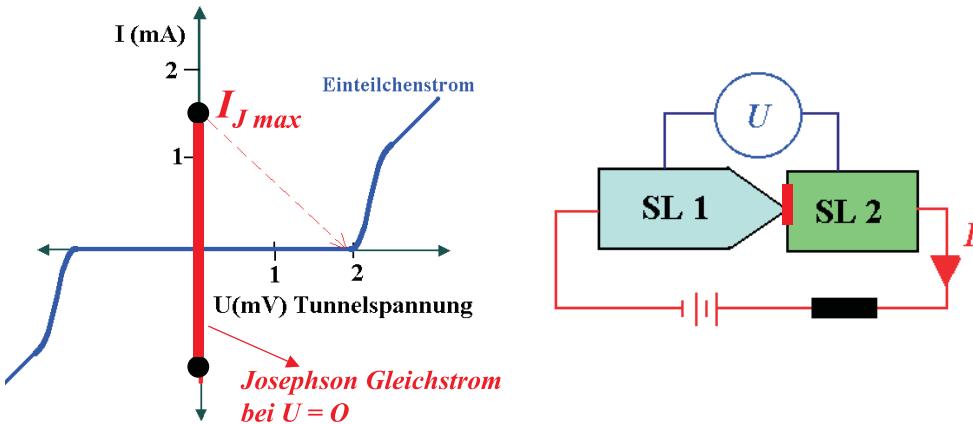


Abbildung 4.26: Strom-Spannungscharakteristik eines Josephson Kontaktes (weak link)

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi(t) = \frac{2eU}{\hbar}t + \varphi_0 \rightarrow \omega_J = \frac{2eU}{\hbar} \quad (4.98)$$

$$J = J_0 \sin(\omega_J t + \varphi_0) \quad (4.99)$$

Daraus ist ersichtlich, dass eine zeitabhängige Phasendifferenz $\Delta\varphi(t)$ mit einer Spannung $U = (E_1 - E_2)/2e$ über den Kontakt verknüpft ist. Der Josephson-Wechselstrom oszilliert mit einer Frequenz ω_J (ist nicht in der Gleichspannungcharakteristik Abb. 4.26 dargestellt). Der Spannungsabfall von 1 mV ergibt Frequenzen von etwa $5 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$ (Infrarot). Wird elektromagnetische Strahlung in den Kontakt eingestrahlt, entsteht am Josephsonkontakt eine konstante Spannung. Da Frequenzen auf 10^{-12} genau gemessen werden können und ω_J nur von e/\hbar abhängt werden Josephsonkontakte als Spannungsnormale verwendet [$f = 2eU/\hbar$ (483,6 MHz/ μV)]

Ist die Spannung am Kontakt null, so ist $E_1 = E_2$ und die Phasendifferenz konstant; dh. der Strom ist der Josephson-Gleichstrom, der durch die *konstante* Phasendifferenz zwischen den beiden Wellenfunktionen hervorgerufen wird. Mit dem Quasiteilchen Tunnelstrom

(Einteilchenstrom in Abb. 4.26) kann die Energielücke bestimmt werden.

4.2 Elektron-Spin-Wechselwirkung

In Abschnitt 1.1 wurde das Verhalten von Schwer-Fermionen-Verbindungen vorgestellt. Hier werden wir nun einige Aspekte der diesem Verhalten zu Grunde liegenden Elektron-Spin-Wechselwirkung etwas näher betrachten. Wir werden uns dabei auf die Wechselwirkung eines Sees von Leitungselektronen mit einem einzigen Spin beschränken (Kondo-System). Ausgangspunkt ist das Anderson-Modell.

4.2.1 Anderson-Modell

Das Anderson-Modell beschreibt ein Kollektiv von Leitungselektronen im Kontakt mit einer einzelnen Verunreinigung (Abb. 4.27).

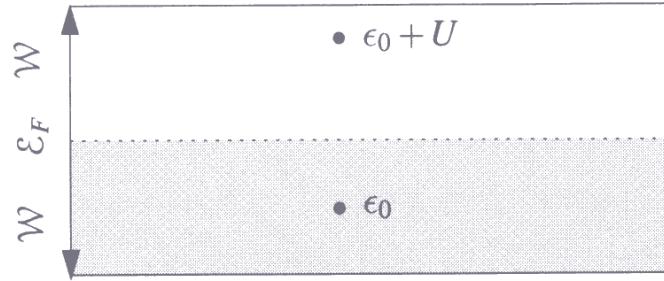


Abbildung 4.27: Leitungselektronenband der Bandbreite $2W$ in Kontakt mit einer Verunreinigung, deren Energie bei Einfachbesetzung ϵ_0 ist. Um ein weiteres Elektron hinzuzufügen, muss die Energie $\epsilon_0 + U$ aufgewendet werden.

Der Anderson-Hamiltonoperator lautet

$$H = \epsilon_0(n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow}) + Un_{0\uparrow}n_{0\downarrow} + \sum_{\vec{k}\sigma}(\epsilon_{\vec{k}}c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + V_{\vec{k}}c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + V_{\vec{k}}^*c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma}). \quad (4.100)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die Verunreinigung. Wenn nur ein Elektron den Verunreinigungszustand besetzt, ist die Energie ϵ_0 . Bei Doppelbesetzung ist die Energie $2\epsilon_0 + U$, wobei U die gegenseitige Abstoßung zweier lokalisierter Elektronen ist. Der erste Term hinter der Summe ist die kinetische Energie der Leitungselektronen, die anderen beiden Terme, die proportional zur Kopplung $V_{\vec{k}}$ sind, beschreiben die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und der Verunreinigung [der letzte Term ist der vorletzte hermitesch konjugiert: $(V_{\vec{k}}c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma})^\dagger = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma} V_{\vec{k}}^* = V_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma}$; Zahlen werden komplex konjugiert, Operatoren hermitesch konjugiert, die Reihenfolge umgekehrt; Zahlen wie $V_{\vec{k}}^*$ können, wie im letzten Schritt, verschoben werden; die Addition des hermitesch konjugierten Terms ist nötig, um H hermitesch zu machen]. Die Verunreinigung kann z.B. zur Beschreibung einer ungefüllten äußeren d - oder f -Schale verwendet werden. In diesem Fall beschreibt (4.100) ein Kondo-System (vgl.

Abschnitt 1.1). Die Tatsache, dass in d - oder f -Schalen meist mehr als ein Orbital verfügbar ist, kann berücksichtigt werden. Da die Spin-Freiheitsgrade, die in (4.100) enthalten sind, aber bereits zu vielen interessanten Effekten führen, werden wir uns hier auf ein einziges Orbital (Index 0) beschränken. Damit die Verunreinigung in (4.100) wie ein magnetisches Moment wirkt, müssen wir folgende Annahmen treffen:

- Das Fermi niveau ϵ_F der Leitungselektronen liegt weit oberhalb von ϵ_0 . Damit ist der Verunreinigungszustand mit hoher Wahrscheinlichkeit besetzt.
- Dagegen ist $\epsilon_0 + U$ wesentlich größer als ϵ_F und damit Doppelbesetzung so gut wie ausgeschlossen.
- Die Kopplung $V_{\vec{k}}$ zwischen Verunreinigung und Leitungselektronen sei klein.

Statt Störungstheorie in $V_{\vec{k}}$ zu betreiben, werden wir einen effektiven Hamiltonoperator herleiten, der den Einfluss der Verunreinigung auf die niederenergetischen Anregungen des Systems beinhaltet, also die Tieftemperatur-Physik beschreibt. Dazu müssen wir hochenergetische Zustände eliminieren.

Zunächst möchten wir den Hamiltonoperator so aufschlüsseln, dass es möglich ist, jederzeit festzustellen, ob die Verunreinigung leer ist ($n_0 = 0$, d.h. $n_{0\uparrow} = 0$ und $n_{0\downarrow} = 0$), einfach besetzt ist ($n_0 = 1$, d.h. $n_{0\uparrow} = 1$ und $n_{0\downarrow} = 0$ oder umgekehrt) oder doppelt besetzt ist ($n_0 = 2$, d.h. $n_{0\uparrow} = 1$ und $n_{0\downarrow} = 1$). Dazu benötigen wir die Projektionsoperatoren P_0 , P_1 und P_2 . P_0 angewandt auf einen beliebigen Quantenzustand, in dem der Verunreinigungszustand besetzt ist, ergibt null. Angewandt auf einen leeren Zustand ergibt es hingegen den Zustand selbst. Auf analoge Weise projizieren P_1 und P_2 die Unterräume zu $n_0 = 1$ und $n_0 = 2$ aus. Formal kann man

$$P_0 = (1 - n_{0\downarrow})(1 - n_{0\uparrow}) \quad (4.101)$$

schreiben und ähnliche Ausdrücke für die anderen beiden Operatoren. [Wirkt P_0 auf einen Zustand mit unbesetzter Verunreinigung ($n_0 = 0$), so ist $P_0 = (1 - 0)(1 - 0) = 1$ der Einheitsoperator, ergibt also den Zustand selbst. Wirkt P_0 hingegen auf einen Zustand, in dem die Verunreinigung mindestens einfach besetzt ist, so ist einer der Klammerausdrücke oder beide null und P_0 angewandt auf einen solchen Zustand ergibt null.] Weiters definieren wir

$$|\Psi_0\rangle = P_0|\Psi\rangle, \quad |\Psi_1\rangle = P_1|\Psi\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = P_2|\Psi\rangle \quad (4.102)$$

und

$$H_{ll'} = P_l H P_{l'}. \quad (4.103)$$

(H_{10} gibt z.B. die Wirkung des Hamiltonoperators auf jenen Teil der Wellenfunktion an, der einen leeren Verunreinigungszustand hat und selektiert vom Ergebnis jenen Teil, der einer einfach besetzten Verunreinigung entspricht.) Damit können wir $H|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle$ umschreiben zu

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & 0 \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ 0 & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_0\rangle \\ |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} |\Psi_0\rangle \\ |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix}. \quad (4.104)$$

$H_{02} = H_{20} = 0$, da die Terme im Hamiltonoperator die Besetzung des Verunreinigungszustandes höchstens um eins ändern können. In (4.104) liegt die Wirkung des Hamiltonoperators auf die einzelnen Zustände der Verunreinigung getrennt vor. Damit können wir nun durch Elimination der Unterräume $n_0 = 0$ und $n_0 = 2$ das Problem für $|\Psi_1\rangle$ betrachten. Die oberste Zeile von (4.104) ist

$$H_{00}|\Psi_0\rangle + H_{01}|\Psi_1\rangle = \epsilon|\Psi_0\rangle, \quad (4.105)$$

woraus

$$|\Psi_0\rangle = (\epsilon - H_{00})^{-1}H_{01}|\Psi_1\rangle \quad (4.106)$$

folgt. Auf analoge Weise ergibt sich aus der untersten Zeile von (4.104)

$$|\Psi_2\rangle = (\epsilon - H_{22})^{-1}H_{21}|\Psi_1\rangle \quad (4.107)$$

Einsetzen von (4.106) und (4.107) in die mittlere Zeile von (4.104) liefert schließlich

$$[H_{10}(\epsilon - H_{00})^{-1}H_{01} + (H_{11} - \epsilon) + H_{12}(\epsilon - H_{22})^{-1}H_{21}]|\Psi_1\rangle = 0. \quad (4.108)$$

Durch Elimination von $|\Psi_0\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ ist das ursprüngliche Problem (4.100) in (4.108) zur Gänze durch Zustände ausgedrückt, in denen die Verunreinigung einfach besetzt ist. Diese Formulierung ist dann sinnvoll, wenn man aus physikalischen Gründen eine Einfachbesetzung erwartet.

Als nächstes müssen wir für die $H_{ll'}$ explizite Ausdrücke finden. Betrachten wir zunächst H_{10} . Es muss auf einen Zustand mit unbesetzter Verunreinigung wirken und einen Zustand mit einfach besetzter Verunreinigung erzeugen. Der einzige Anteil von H (4.100), der so wirkt, ist

$$\sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}. \quad (4.109)$$

Allerdings erledigt dieser Ausdruck nicht die geforderte Vernichtung von Zuständen mit einfach besetzter Verunreinigung. Dazu muss rechts noch der Projektionsoperator P_0 (4.101) hinzugefügt werden:

$$H_{10} = \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} P_0 \quad (4.110)$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} (1 - n_{0\downarrow})(1 - n_{0\uparrow}) \quad (4.111)$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} (1 - n_{0,-\sigma})(1 - n_{0\sigma}) \quad (4.112)$$

$$= \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} (1 - n_{0,-\sigma}). \quad (4.113)$$

Im letzten Schritt wurde der Term $(1 - n_{0\sigma})$ weggelassen. Er ist überflüssig, denn falls der Verunreinigungszustand mit Spin σ besetzt ist, wird er bereits von $c_{0\sigma}^\dagger$ anihiliert (für

Fermionen verbietet das Pauliprinzip Besetzungszahlen > 1). Da H hermitesch ist ($H = H^\dagger \Rightarrow H_{ll'} = H_{l'l}^*$), gilt ($n_{0,-\sigma}$ ist hermitesch)

$$H_{01} = H_{10}^* = \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}}^*(1 - n_{0,-\sigma}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma}. \quad (4.114)$$

H_{00} wirkt auf einen Zustand mit unbesetzter Verunreinigung und belässt die Verunreinigung auch unbesetzt. Damit kann H_{00} mit dem Hamiltonoperator der ungestörten Leitungselektronen identifiziert werden:

$$H_{00} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (4.115)$$

H_{11} wirkt auf einen Zustand mit einfach besetzter Verunreinigung (entweder mit \uparrow oder mit \downarrow) und belässt die Verunreinigung auch in diesem Zustand. Damit unterscheidet sich H_{11} von H_{00} nur durch die Energie ϵ_0 der einfach besetzten Verunreinigung

$$H_{11} = \epsilon_0 + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (4.116)$$

und H_{22} durch jene der doppelt besetzten Verunreinigung

$$H_{22} = 2\epsilon_0 + U + \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}. \quad (4.117)$$

H_{21} kann auf ähnliche Weise wie H_{10} hergeleitet werden:

$$H_{21} = H_{12}^* = \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} c_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} n_{0,-\sigma}. \quad (4.118)$$

4.2.2 Von der Verunreinigung zum lokalen Moment

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann nun gezeigt werden, dass (4.108) näherungsweise Leitungselektronen beschreibt, die mit einem magnetischen Moment am Ort der Verunreinigung wechselwirken. Betrachten wir zunächst den ersten Term

$$H_{10}(\epsilon - H_{00})^{-1} H_{01} |\Psi_1\rangle \quad (4.119)$$

$$= H_{10} \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}}^*(1 - n_{0,-\sigma}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma} [\epsilon - (H_{11} - \epsilon_0 + \epsilon_{\vec{k}})]^{-1} |\Psi_1\rangle \quad (4.120)$$

Hier wurde H_{01} zuerst gemäß (4.114) eingesetzt. Dann wurde $(\epsilon - H_{00})^{-1}$ auf die rechte Seite von $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ gebracht. Dabei musste $\epsilon_{\vec{k}}$ zu H_{00} addiert werden, da ohne die Vertauschung H_{00} ja auf ein Leitungselektron im Zustand $\vec{k}\sigma$ gewirkt hätte und dessen Energie $\epsilon_{\vec{k}}$ geliefert hätte. Setzt man nun noch H_{10} gemäß (4.113) ein, so sieht man, dass der Term in (4.120) von der Ordnung $|V_{\vec{k}}|^2$ ist und somit auf Grund unserer Annahme kleiner Kopplungen sehr klein ist. Dasselbe gilt für den dritten Term in (4.108). Damit reduziert sich (4.108) in niedrigster Ordnung zu $(H_{11} - \epsilon)|\Psi_1\rangle = 0$. (4.108) beschreibt einen Zustand, in dem die

Verunreinigung einfach besetzt ist, mit virtuellen Übergängen zu einer unbesetzten und einer doppelt besetzten Verunreinigung. In (4.120) können wir zur Ordnung $|V_{\vec{k}}|^2$ den Ausdruck $\epsilon - H_{11}$ durch 0 ersetzen. Beschränken wir uns auf angeregte Zustände \vec{k} in der Nähe der Fermifläche, so können wir $\epsilon_{\vec{k}}$ durch ϵ_F ersetzen und erhalten

$$\frac{H_{10}}{\epsilon_0 - \epsilon_F} \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}}^*(1 - n_{0,-\sigma}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma} |\Psi_1\rangle \quad (4.121)$$

$$= \sum_{\vec{k}'\vec{k}'\sigma\sigma'} \frac{V_{\vec{k}'}V_{\vec{k}}^*}{\epsilon_0 - \epsilon_F} c_{0\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'}(1 - n_{0,-\sigma})(1 - n_{0,-\sigma}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{0\sigma} |\Psi_1\rangle \quad (4.122)$$

$$= \sum_{\vec{k}'\vec{k}'\sigma\sigma'} \frac{V_{\vec{k}'}V_{\vec{k}}^*}{\epsilon_F - \epsilon_0} c_{0\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'} c_{0\sigma} |\Psi_1\rangle \quad (4.123)$$

Im letzten Schritt wurden die beiden Terme in den runden Klammern weggelassen. Man kann sich davon überzeugen, dass sie immer nur 1 ergeben, außer wenn ohnehin alles verschwindet (z.B.: ist in $|\Psi_1\rangle$ der Verunreinigungszustand \uparrow , so bleiben nur die Summanden übrig, bei denen dieser Zustand mit $c_{0\uparrow}$ vernichtet wird, denn $c_{0\downarrow}|\Psi_1\rangle$ ist in diesem Fall 0. Die als nächstes wirkenden Anzahloperatoren in den runden Klammern sind für diese nichtverschwindenden Summanden 0, die Klammerausdrücke also 1). Außerdem wurde die Reihenfolge von $c_{\vec{k}'\sigma'}$ und $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ vertauscht und somit das Vorzeichen geändert (die Operatoren antikommutieren). Im Unterraum $n_0 = 1$ kann die Verunreinigung nur zwei verschiedene Zustände annehmen, \uparrow und \downarrow . Diese können mit den Zuständen eines Spin-1/2-Teilchens identifiziert werden. Die Summe über σ und σ' in (4.123) enthält den folgenden Ausdruck (der Operator $c_{0\sigma}$ kann vor $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'}$ gezogen werden, da er auf die Verunreinigung und nicht auf Leitungselektronen wirkt und somit mit $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'}$ vertauscht):

$$c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + c_{0\downarrow}^\dagger c_{0\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + c_{0\downarrow}^\dagger c_{0\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} \quad (4.124)$$

$$= n_{0\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + c_{0\downarrow}^\dagger c_{0\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + n_{0\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} \quad (4.125)$$

Führen wir jetzt noch den Spin-Erzeugungsoperator S^+ , den Spin-Vernichtungsoperator S^- und die z-Komponente des Spins S^z mit

$$S^+ = c_{0\uparrow}^\dagger c_{0\downarrow}, \quad (4.126)$$

$$S^- = c_{0\downarrow}^\dagger c_{0\uparrow} \quad (4.127)$$

$$\text{und } S^z = \frac{n_{0\uparrow} - n_{0\downarrow}}{2} \quad (4.128)$$

$$(4.129)$$

ein, so kann man (4.125) weiter schreiben als

$$n_{0\uparrow} c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + n_{0\downarrow} c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow}. \quad (4.130)$$

Die ersten beiden Summanden können weiter umgeformt werden:

$$n_{0\uparrow}c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + n_{0\downarrow}c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} \quad (4.131)$$

$$= \frac{1}{2}(n_{0\uparrow} - n_{0\downarrow})(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) + \frac{1}{2}(n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow})(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) \quad (4.132)$$

$$= S^z(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} \quad (4.133)$$

Beim letzten Schritt wurde berücksichtigt, dass im Unterraum zu $n_0 = 1$ der Faktor $(n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow})$ immer 1 ist. Damit kann (4.123) geschrieben werden als

$$\sum_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{V_{\vec{k}'} V_{\vec{k}}^*}{\epsilon_F - \epsilon_0} \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^z(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} \right] |\Psi_1\rangle. \quad (4.134)$$

Die ersten drei Terme in der eckigen Klammer stellen die Wechselwirkung von Leitungselektronen (bzw. deren Spins) mit einem lokalen magnetischen Moment von Spin 1/2 dar. Der letzte Term ist eine kleine Korrektur der Energien der Leitungselektronen. Er ist unabhängig vom Spin. Formt man den dritten Term in der eckigen Klammer von (4.108) auf ähnliche Weise wie den ersten um, so erhält man schließlich für den effektiven Hamiltonoperator, der nur auf Zustände vom Typ $|\Psi_1\rangle$ anzuwenden ist

$$H_{eff} = H_{11} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \left\{ J_{\vec{k}\vec{k}'} \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^z(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) \right] + K_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} \right\} \quad (4.135)$$

mit

$$J_{\vec{k}\vec{k}'} = V_{\vec{k}'} V_{\vec{k}}^* \left[\frac{1}{\epsilon_F - \epsilon_0} + \frac{1}{U + \epsilon_0 - \epsilon_F} \right]. \quad (4.136)$$

4.2.3 Skalentheorie

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gezeigt, dass durch Beschränken des Problems auf einfach besetzte Verunreinigungszuständen ein Verunreinigungspotential in ein magnetisches Moment überführt werden kann. Andererseits kann durch Eliminieren von Leitungselektronenzuständen an den Bandkanten die Kopplung zwischen Leitungselektronen und einem lokalen magnetischen Moment verstärkt werden. Dabei wird eine Serie von verschiedenen aber äquivalenten Hamiltonoperatoren erzeugt, solche mit starker Kopplung an das magnetische Moment und kleiner Bandbreite, andere mit schwacher Kopplung an das magnetische Moment und großer Bandbreite.

Wir gehen von einer etwas vereinfachten Form des Hamiltonoperators aus (4.135) und (4.136) aus

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma, \epsilon_{\vec{k}} < W} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^z(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) \right] \quad (4.137)$$

und definieren die Projektionsoperatoren nun wie folgt. P_2 projiziert Leitungselektronenzustände mit $W - \delta W < \epsilon_{\vec{k}} < W$ aus, P_1 solche mit $-W + \delta W < \epsilon_{\vec{k}} < W - \delta W$ und P_0 solche mit $-W < \epsilon_{\vec{k}} < -W + \delta W$, wie in Abb. 4.28 dargestellt. Wir nennen diese drei Ener-

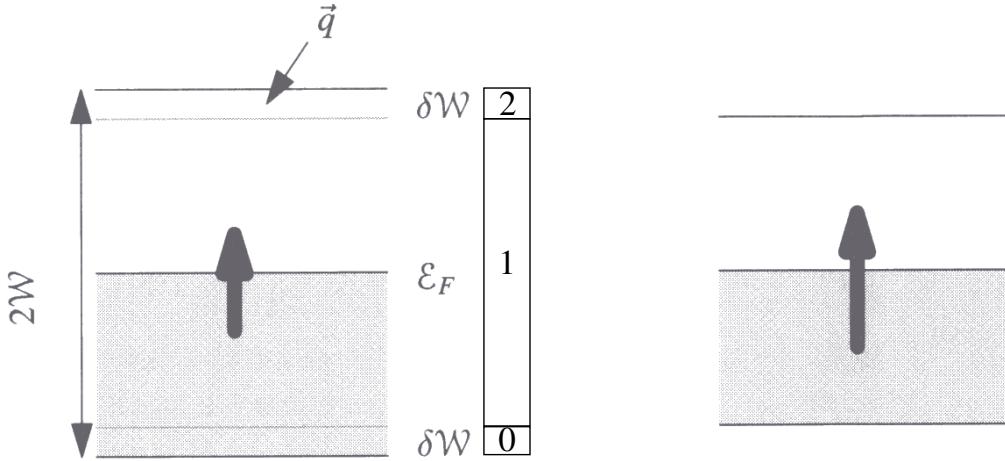


Abbildung 4.28: Ein schmales Band der Breite δW wird an der oberen (Bereich 2) und unteren Bandkante (Bereich 0) entfernt. Übrig bleibt Bereich 1. Die Kopplung zum magnetischen Moment im System mit reduzierter Bandbreite ist verstärkt (durch größeren Pfeil symbolisiert).

giebereiche im Folgenden 2, 1 und 0 (vgl. Abb. 4.28). Zustände aus dem Bereich 1 werden mit \vec{k} und \vec{k}' bezeichnet, solche aus dem Bereich 2 mit \vec{q} und \vec{q}' . Damit ergeben sich die Hamiltonoperatoren H_{12} und H_{21} , die die Streuung eines Leitungselektrons aus dem Bereich 2 in den Bereich 1 und umgekehrt beschreiben zu

$$H_{12} = J \sum_{\vec{k}\vec{q}} \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{q}\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{q}\downarrow} + S^z (c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{q}\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{q}\downarrow}) \right] \quad (4.138)$$

$$H_{21} = J \sum_{\vec{k}'\vec{q}'} \left[S^+ c_{\vec{q}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + S^- c_{\vec{q}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^z (c_{\vec{q}'\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{q}'\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) \right]. \quad (4.139)$$

Im vorhergehenden Abschnitt waren H_{02} und H_{20} exakt Null. Das ist hier nicht der Fall. Falls jedoch $W/J \gg 1$ gilt, sind Prozesse, bei denen ein Leitungselektron aus dem Bereich 2 in den Bereich 0 gestreut wird (oder umgekehrt), sehr unwahrscheinlich. Wir werden uns hier auf den Fall $W/J \gg 1$ beschränken und setzen $H_{02} = H_{20} = 0$.

Nun müssen wir die drei Terme in (4.108) betrachten. Wir beginnen mit dem dritten Term

$$H_{12}(\epsilon - H_{22})^{-1} H_{21} |\Psi_1\rangle \quad (4.140)$$

$$\approx H_{12} H_{21} \{ \epsilon - [H_{22} + (W - \epsilon_F)] \}^{-1} |\Psi_1\rangle \quad (4.141)$$

$$\approx H_{12} H_{21} (-W)^{-1} |\Psi_1\rangle \quad (4.142)$$

Beim ersten Schritt wurde $(\epsilon - H_{22})^{-1}$ auf die rechte Seite von H_{21} gezogen. Damit wirkt H_{22} auf einen Leitungselektronenzustand im Bereich 1 statt auf einen im Bereich 2 und die Energiedifferenz $(W - \epsilon_F)$ muss zu H_{22} addiert werden (ϵ_F ist die größte Energie eines besetzten Zustandes, also eines Teilchens, das vernichtet werden kann. Ein Teilchen in der Nähe von W wird erzeugt.) Im zweiten Schritt haben wir uns auf niederenergetische Anregungen ($\epsilon \approx \epsilon_F$) beschränkt, die Energien als Abstände von ϵ_F ausgedrückt (d.h. $W - \epsilon_F \rightarrow W$) und berücksichtigt, dass $H_{22}|\Psi_1\rangle$ verschwindet, da im Zustand $|\Psi_1\rangle$ Leitungselektronenzustände in der Nähe von W unbesetzt sind. Wir verzichten darauf, die etwas mühselige Ausmultiplikation von $H_{12}H_{21}$ explizit durchzuführen und geben gleich das Endergebnis an

$$\begin{aligned} H_{12}H_{21} &= J^2 D(W) [-\delta W] \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{3}{4} \sum_{\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} \\ &\quad - \left[S^+ c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} + S^- c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow} + S^z (c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}'\uparrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}'\downarrow}) \right]. \end{aligned} \quad (4.143)$$

Der erste Term in (4.108), der die Eliminierung von Zuständen aus dem Bereich 0 darstellt, ergibt den gleichen Beitrag. Der effektive Hamiltonoperator aus (4.108) erhält damit die gleiche Form wie (4.137), aber mit einem neuen Wert $J + \delta J$ für J :

$$J + \delta J = J - 2 \frac{J^2}{W} D(W) \delta W. \quad (4.144)$$

δW ist negativ, weil die Bandbreite ja reduziert wird. Die Energie der Leitungselektronen ist durch Addition des Terms

$$\frac{3}{2} J^2 D(W) \frac{\delta W}{W} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma} \quad (4.145)$$

verändert.

Die Renormalisierung von J in (4.144) kann nun immer wieder durchgeführt werden, um schließlich die Änderung von J bei großen Änderungen von W zu erhalten. Aus (4.144) folgt

$$\frac{\delta J}{\delta W} = -2 \frac{J^2}{W} D(W). \quad (4.146)$$

Natürlich wird sich auch die Zustandsdichte $D(W)$ mit W verändern. Allerdings wird sie, wenn W kleiner und kleiner wird und J somit größer und größer, gegen den Wert D_0 der Zustandsdichte am Fermiplateau gehen. Um die grundlegende Struktur von (4.146) zu erkennen, setzen wir $D(W) = D_0$, integrieren und erhalten

$$W \exp \left(-\frac{1}{2D_0 J} \right) = \text{const} \equiv k_B T_K. \quad (4.147)$$

T_K ist die Kondo-Temperatur. Zwei Hamiltonoperatoren mit verschiedenen Werten von W und J haben die gleiche Kondo-Temperatur und daher das gleiche Tieftemperatur-Verhalten, wenn W und J über (4.147) miteinander in Beziehung stehen. Zudem wird bei

einer Änderung von W auch die Energie der Leitungselektronen durch Addition des Terms in (4.145) verändert. Dieser Term hängt allerdings nicht direkt vom magnetischen Moment der Verunreinigung ab.

Zwei Grenzfälle von (4.147) haben besondere Bedeutung. T_K sei konstant, aber W und J werden variiert.

1. J sei klein, W exponentiell groß. Dieser Grenzfall beschreibt eine große Population von Leitungselektronen, die sehr schwach mit dem magnetischen Moment wechselwirken. Dieser Fall kann mit Störungstheorie behandelt werden.
2. J sei groß, W klein. In diesem Grenzfall wechselwirkt eine kleine Anzahl von Leitungselektronen sehr stark mit dem magnetischen Moment. Unterhalb der Kondo-Temperatur führt dies zu starken antiferromagnetischen Korrelationen zwischen den Leitungselektronen und dem magnetischen Moment.

Skalenverhalten des elektrischen Widerstandes

Um physikalische Konsequenzen aus der Skalenbeziehung (4.147) abzuleiten, nehmen wir an, dass die physikalischen Eigenschaften eines Systems über eine universelle Funktion $F(T/T_K)$ von der Temperatur abhängen. Das bedeutet, dass zwei Systeme mit dem selben T_K im Wesentlichen ununterscheidbar sind. Betrachten wir den spezifischen elektrischen Widerstand

$$\rho = F\left(\frac{T}{T_K}\right). \quad (4.148)$$

Für sehr schwache Kopplung J der Leitungselektronen an das magnetische Moment folgt aus der allgemeinen Streutheorie im schwachen Potential, dass ρ mit J^2 verschwindet. Dieses Verhalten für kleine J ergibt sich z.B. mit der folgenden Funktion:

$$F(x) = \left[\frac{1}{\ln(x)} \right]^2 \quad (4.149)$$

$$\Rightarrow F\left(\frac{T}{T_K}\right) = \rho = \left[\frac{2D_0J}{1 + 2D_0J\ln(k_B T/W)} \right]^2 \quad (4.150)$$

$$\approx 4D_0^2 J^2 [1 - 4D_0J\ln(k_B T/W)] \quad (4.151)$$

Im letzten Schritt wurde nach dem ersten Glied der Taylor-Reihe $[1/(1+x)^2 = 1 - 2x + \dots]$ abgebrochen. Auch die experimentell beobachtete logarithmische Zunahme des elektrischen Widerstands mit abnehmender Temperatur oberhalb der Kondo-Temperatur T_K wird von dieser Funktion richtig wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit des gesamten Widerstandes bei tiefen Temperaturen ergibt sich unter Berücksichtigung des Bloch'schen T^5 -Terms zu

$$\rho \sim AT^5 - Bn_{MV} \ln(k_B T/W), \quad (4.152)$$

wobei A und B Konstanten sind und n_{MV} die Dichte magnetischer Verunreinigungen. Das Minimum im Widerstand tritt auf bei

$$\frac{d\rho}{dT} = 0 \Rightarrow T_{\min} = \left(\frac{Bn_{MV}}{5A} \right)^{1/5}. \quad (4.153)$$

Auch diese Anhängigkeit der Position des Minimums von n_{MV} beschreibt die experimentellen Ergebnisse gut. Bei $T \rightarrow T_K$ versagt die Funktion in (4.150) allerdings, da sie hier divergiert, was sicher unphysikalisch ist. Hier liefert die Funktion

$$F\left(\frac{T}{T_K}\right) = \left[\frac{1}{\cosh^{-1}(T/T_K)} \right]^2 \quad (4.154)$$

vernünftigere Resultate.

Skalenverhalten der spezifischen Wärme

In metallischen Systemen ist die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen proportional zur Temperatur. Die Skalentheorie legt daher den Ansatz

$$C_v \sim n \frac{T}{T_K} = n \frac{k_B T}{W} \exp\left(\frac{1}{D_0 J}\right) \quad (4.155)$$

nahe. Wir haben bereits in Kap. 2 gesehen, dass T_K in diesem Ausdruck die Rolle der Fermitemperatur T_F spielt. Da i.A. $T_K \ll T_F$ ist die spezifische Wärme stark erhöht.

4.3 Elektron-Photon-Wechselwirkung

4.3.1 Photonen im Vakuum

Photonen sind die Quanten des elektromagnetischen Feldes. Ihre Energie ist

$$E = \hbar\omega = \hbar c |\vec{k}| = \frac{hc}{\lambda} \quad ,$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, $|\vec{k}|$ der Betrag des Wellenvektors und λ die Wellenlänge des Photons ist. Zum Einstieg erinnern wir kurz an die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes, und tun dies für den einfachsten Fall einer elektromagnetischen Welle im Vakuum. Hier lauten die Maxwell-Gleichungen (Stromdichte $\vec{j} = 0$, Ladungsdichte $n = 0$, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$):

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad , \quad (4.156)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad , \quad (4.157)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad , \quad (4.158)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad . \quad (4.159)$$

Wenden wir auf (4.156) auf beiden Seiten $\vec{\nabla} \times$ an, setzen $\vec{\nabla} \times \vec{B}$ aus (4.157) ein und verwenden $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \nabla(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla} \cdot \nabla \vec{E}$ und wegen $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ aus (4.158) weiter $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\vec{\nabla} \cdot \nabla \vec{E} = -\Delta \vec{E}$ so folgt

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.160)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} . \quad (4.161)$$

Analoges Vorgehen ausgehend von der Anwendung von $\vec{\nabla} \times$ auf (4.157) führt zu

$$\Delta \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 . \quad (4.162)$$

Ebenso gilt dies für ein über $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ (Coulomb-Eichung) und $\vec{E} = -\partial \vec{A} / \partial t$ definiertes Vektorpotential

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 . \quad (4.163)$$

(4.160), (4.162) und (4.163) sind Wellengleichungen für die Komponenten X des elektrischen und magnetischen Feldes und des Vektorpotenzials. Lösungen sind z.B.

$$X = X_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} . \quad (4.164)$$

Beschränkt man das Feld auf ein Volumen $V = L^3$, so kann man es durch eine Fourierentwicklung darstellen (da \vec{A} reell ist, wurde ein komplex konjugierter Term addiert):

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}} [\vec{a}_{\vec{k}}(t) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} + \vec{a}_{\vec{k}}^*(t) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})}] . \quad (4.165)$$

Die Fourierkoeffizienten $\vec{a}_{\vec{k}}(t)$ und $\vec{a}_{\vec{k}}^*(t)$ sind Variable, die das Vektorpotential \vec{A} und somit auch \vec{E} und \vec{B} definieren. Wegen $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ stehen sie senkrecht auf \vec{k} . In der Ebene $\perp \vec{k}$ haben sie zwei Komponenten (Polarisationen), die mit dem Index α unterschieden werden. Sie werden nun als Operatoren aufgefasst und wie folgt quantisiert:

$$\vec{a}_{\vec{k},\alpha}(t) \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega V \epsilon_0}} a_{\alpha}(\vec{k}) , \quad (4.166)$$

$$\vec{a}_{\vec{k},\alpha}^*(t) \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega V \epsilon_0}} a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) . \quad (4.167)$$

Dies sind Bosonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Der klassische Hamiltonoperator für das elektromagnetische Feld

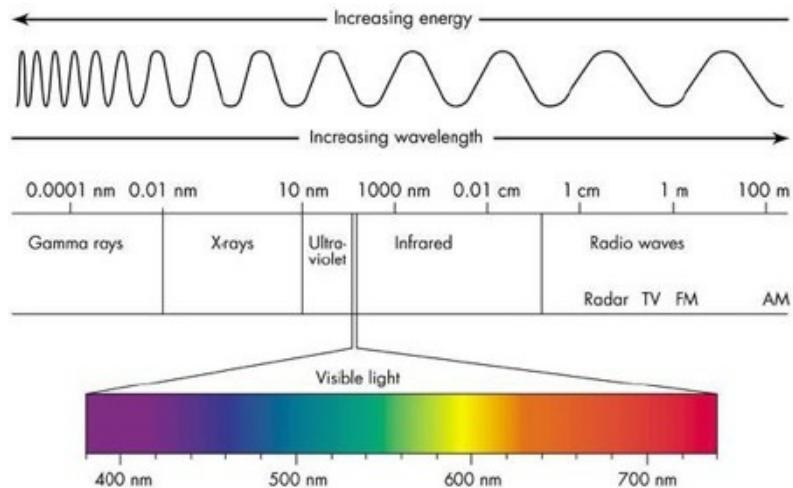
$$H = \frac{1}{2} \epsilon_0 \int_V [|\vec{E}(\vec{r}, t)|^2 + c^2 |\vec{B}(\vec{r}, t)|^2] d^3 r \quad (4.168)$$

kann mit ihnen schließlich umgeformt werden zu

$$H = \sum_{\vec{k},\alpha} \hbar \omega_{\vec{k},\alpha} [a_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) a_{\alpha}(\vec{k}) + \frac{1}{2}] . \quad (4.169)$$

4.3.2 Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen

Der für Menschen als "Licht" sichtbare Wellenlängenbereich (400 bis 750 nm) ist nur ein winziger Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums (Abb. 4.29).



Wellenlänge [nm]	Frequenz in 10^{14} Hz	Energie [eV]	Farbe
50	60	24.8	UV
100	30	12.4	UV
150	20	8.27	UV
200	15	6.2	UV
300	10	4.13	UV
400	7.49	3.1	Violett (400-440nm)
450	6.66	2.75	Blau (440-500nm)
500	6.0	2.48	Grün (500-580nm)
589,3	5.09	2.1	Gelb (Nd-D Linie!)
600	5.0	2.07	Orange (590-640nm)
650	4.61	1.91	Rot (640-750nm)
700	4.28	1.77	
800	3.75	1.55	extremes Rot
900	3.33	1.38	
1000	3.0	1.24	Infrarot
1100	2.72	1.12	
1200	2.5	1.03	
1300	2.3	0.95	
1400	2.14	0.88	fernes Infrarot
1500	2.0	0.83	

Abbildung 4.29: Einteilung der elektromagnetischen Strahlung nach Wellenlängen (oben, blog.asmartbear.com) und Beziehung zwischen Wellenlänge, Frequenz, Energie und Farbe (unten).

Zu kürzeren Wellenlängen hin schließt sich der Bereich des UV an. Die entsprechenden Energien sind im Bereich der Bindungsenergien von einfachen organischen Molekülen; UV-Strahlung ist daher biologisch aktiv. Zu längeren Wellenlängen hin liegt der Bereich des extremen Rot und Infrarot. Diese Strahlung existiert hauptsächlich als Wärmestrahlung und entsteht typischerweise durch thermisch angeregte Festkörper oder Moleküle. Weitere für Festkörper relevante Energiebereiche sind in Abb. 4.30 zu sehen.

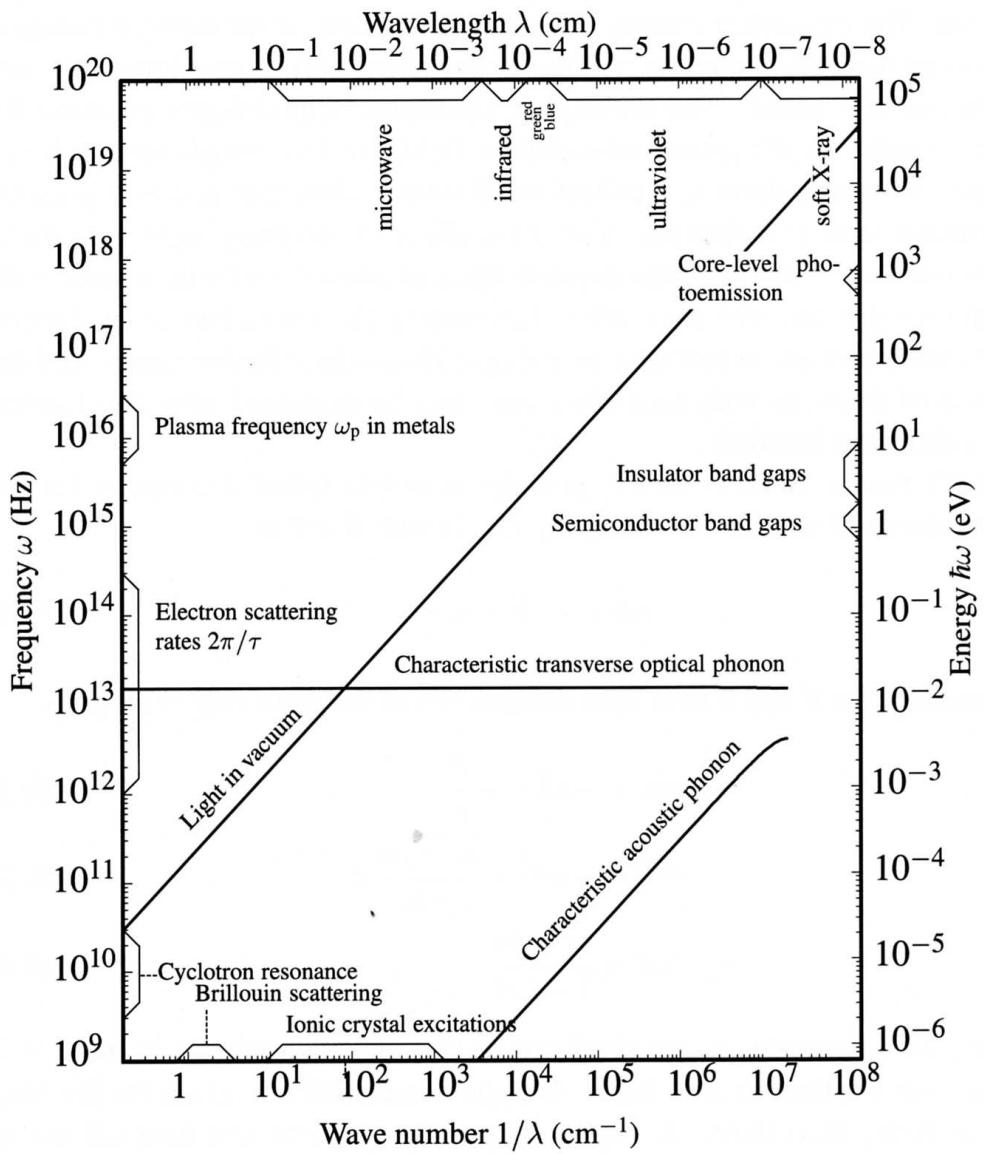


Abbildung 4.30: Überblick über die Längen und Energieskalen für die Wechselwirkung von Licht mit kondensierter Materie. Die Zusammenhänge sind gegeben durch $E_{\text{vacuum}} = \frac{hc}{\lambda}$, wobei eine Energie von 1 meV einer Wellenlänge von 1.2 mm entspricht, und durch $E = \hbar\omega$, wobei 1 meV einer Kreisfrequenz von 1.5 THz entspricht.

4.3.3 Wechselwirkungsprozesse mit Photonen: Überblick

Die Wechselwirkung von Materie mit "Licht" kann man zum einen als Wirkung eines makroskopischen elektromagnetischen Feldes auf den Festkörper verstehen, zum anderen als Wechselwirkung zwischen Quasiteilchen. Ersteres werden wir in Kap. 4.3.4 behandeln. Zu letzterem geben wir hier einen kurzen Überblick. Wieder können wir diese Prozesse mittels Feynman-Diagrammen darstellen. In Abb. 4.31 sind elementare Prozesse der Wechselwirkung mit Elektronen (für den Spezialfall eines Halbleiters) dargestellt.

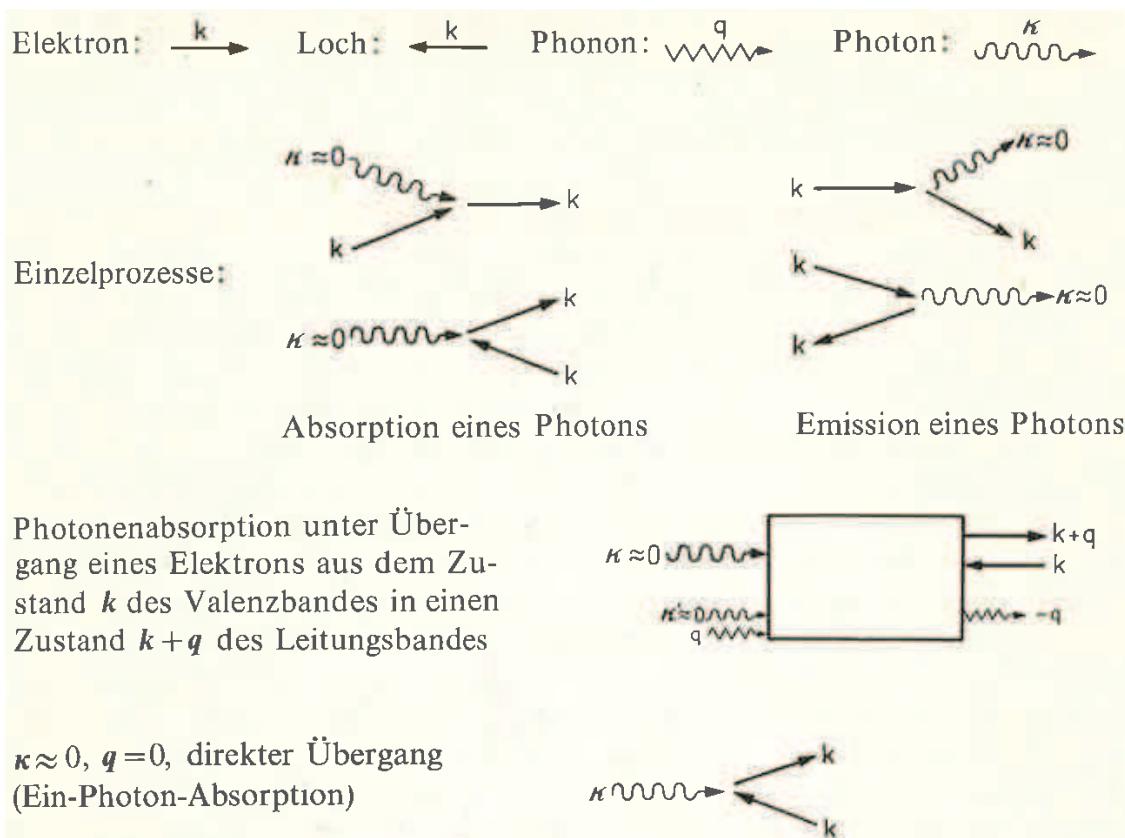
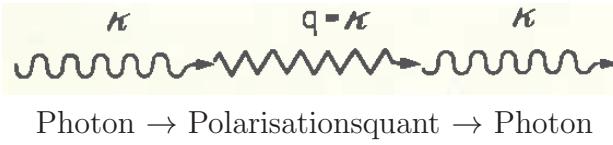
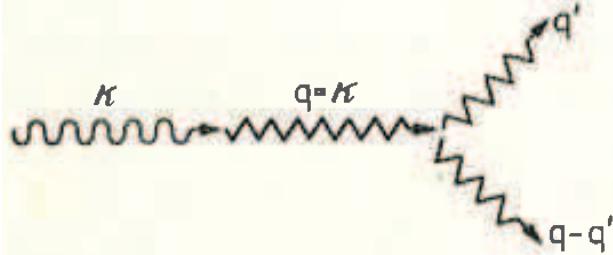


Abbildung 4.31: Elektron-Photon-Wechselwirkung. Direkter und indirekter Übergang eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband.

Bei dem Prozess der Absorption eines Photons von einem Elektron im Festkörper wird die Energie des Photons auf das Elektron übertragen. Es nutzt sie zum Beispiel, um vom Valenzband ins Leitungsband eines Halbleiters überzugehen (Abschätzung: Energiedicke ≈ 1 eV, $k = \omega/c \approx 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, $k_{\text{BZ}} = (2\pi)/a \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, d.h.: der Wellenvektor des Photons ist \ll als die k -Vektoren des reziproken Raums, außer direkt beim Γ -Punkt, d.h. der Übergang findet bei konstantem k -Vektor des Elektrons statt.) Ein solcher Prozess kann aber nur stattfinden, wenn die Kopplung nicht zu stark ist. Sonst ist die Reemissionswahrscheinlichkeit so hoch, dass die absorbierte Energie gleich wieder an das Strahlungsfeld zurückgegeben wird. Dieser Prozess wird so dargestellt:



Die Absorption eines Photons durch ein Phonon ist hier dargestellt:



Das angeregte Phonon zerfällt in einem zweiten Schritt in zwei Phononen. Ein Polariton entsteht in der Nähe des Schnittpunktes der Dispersionsrelation von Photon ($\omega = ck$) und Polarisationsquant ($\omega \approx \omega_0$); hier ist die Kopplung so stark, dass Photon und Polarisationsquant zu einem neuen Quasiteilchen, dem Polariton werden.

4.3.4 Phänomenologische Beschreibung der Wechselwirkung

Das Drude-Modell

Das Drude-Modell versucht auf einfache Art die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Metallen zu beschreiben. Solange die Wellenlängen des Lichtes viel größer als die Atomabstände sind und die Anregungsenergien klein bleiben, kann man die Wechselwirkung von Elektronen mit einem elektrischen oder magnetischen Feld dadurch beschreiben, dass die Elektronen durch die Felder eine beschleunigende Kraft verspüren aber gleichzeitig durch eine innere Reibung diese Energie wieder abgeben. Die klassische Bewegungsgleichung lautet

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - e\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} - m\frac{\vec{v}}{\tau} . \quad (4.170)$$

\vec{E} und \vec{B} sind das elektrische und magnetische Feld, τ die Relaxationszeit, die die Dämpfung beschreibt. Der Name Relaxationszeit kommt von der Vorstellung, dass ein Elektron, welches sich mit der Anfangsgeschwindigkeit \vec{v}_0 in einem Festkörper befindet, ohne äußere Felder eine Bewegung der Form

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.171)$$

ausführt.

Im Fall, dass $\vec{E} \neq 0$ ist, werden die Elektronen nach einer gewissen Zeit einen Gleichgewichtszustand einnehmen, für den ihre Geschwindigkeit im Mittel konstant ist. Lösen wir nun (4.170) für den Fall $d\vec{v}/dt = 0$ und $\vec{B} = 0$, so erhalten wir

$$\vec{v} = -\frac{\tau e}{m} \vec{E} . \quad (4.172)$$

Wenn n die Dichte der Elektronen ist, so ergibt sich eine Stromdichte \vec{j} als Antwort auf das äußere Feld

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \quad (4.173)$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (4.174)$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit ist. Aus experimentellen Leitfähigkeitsdaten lässt sich die Relaxationszeit bei Raumtemperatur zu etwa 10^{-14} s abschätzen.

Um die Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle zu beschreiben, betrachten wir nun zeitlich variable Felder. Für den Fall $\vec{B} = 0$ lautet (4.170)

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - m\frac{\vec{v}}{\tau}. \quad (4.175)$$

Unter der Annahme, dass die Zeitabhängigkeit von \vec{E} und somit von \vec{v} von der Form $\exp(-i\omega t)$ ist (das bedeutet, dass die Elektronen in Phase mit der äußeren Anregung schwingen), erhalten wir

$$-i\omega m\vec{v} = -e\vec{E} - m\frac{\vec{v}}{\tau}, \quad (4.176)$$

$$\Rightarrow \vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\frac{1}{1-i\omega\tau}\vec{E}, \quad (4.177)$$

$$\Rightarrow \sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m}\frac{1}{1-i\omega\tau}. \quad (4.178)$$

Da die Phase zwischen der Anregung und der Geschwindigkeit durch den $\arctan(\omega\tau)$ gegeben ist, gilt für Frequenzen kleiner als $2\pi/\tau$ der niederfrequente Grenzfall (4.174). Für höhere Frequenzen sind die Anregung und die Antwort außer Phase, sodass wir die komplexe Leitfähigkeit berücksichtigen müssen. Viele der optischen Eigenschaften der Metalle lassen sich jedenfalls mit diesem einfachen Modell erklären.

Maxwellgleichungen

Da die Maxwellgleichungen (MWG) klassisch sind, beschreiben sie nur den Fall für ein Photonenbad, also eine große Anzahl von Photonen. Dies ist jedoch im allgemeinen gut erfüllt, wenn man z.B. das Reflexionsvermögen einer Metalloberfläche oder sogar einen Halbleiter in einem Synchrotronstrahl betrachtet. Tatsächlich werden jedoch zwei Formen der Maxwellgleichungen benutzt. Die eine beschreibt die fundamentalen Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen und sich ausbreitenden Wellen. Die andere, die wir benutzen werden, ist phänomenologisch und steckt all die komplizierten langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen der großen Anzahl der Teilchen in kontinuierliche Funktionen wie den Brechungsindex oder die Leitfähigkeit. Diese Form der MWG liefert nicht nur eine brauchbare Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern, sondern erlaubt auch, die effektiven

Wechselwirkungen von Elektronen und Photonen zwischeneinander und untereinander zu bestimmen.

Die MWG für die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit einer Elektronendichte n lauten

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -4\pi en , \quad (4.179)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} , \quad (4.180)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 , \quad (4.181)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi \vec{j}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} . \quad (4.182)$$

Diese Form der MWG ist im Prinzip mikroskopisch, da die Antwort aller Ladungen auf die Felder explizit behandelt wird. Maxwell hat aber auch noch eine andere Form entwickelt, in der die mikroskopischen Felder und die Antwort des Materials (die Polarisierung) gemeinsam behandelt werden. Dazu sind 3 Schritte nötig:

1. Man unterscheidet zwischen Ladungen außerhalb des Systems (n_{ext}) und jenen innerhalb (n_{int}). Die externen Ladungen wirken auf das System, während die internen Ladungen die Antwort bilden. Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden wir, falls nicht explizit angegeben, bei den internen Ladungen den Index ‘‘int’’ weglassen: $n_{int} = n$, $\vec{j}_{int} = \vec{j}$.
2. Wir definieren die Polarisierung \vec{P} über die zeitliche Verschiebung von Ladung, also über die Stromdichte \vec{j}_{int}

$$\vec{P} = \int^t dt' \vec{j}_{int}(t') . \quad (4.183)$$

Mit der Kontinuitätsgleichung für die Ladungsträger erhält man

$$-e \frac{\partial n_{int}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{int} \quad (4.184)$$

$$\Rightarrow en_{int} = \vec{\nabla} \cdot \vec{P} , \quad (4.185)$$

sodass man das Feld \vec{D} als

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} , \quad (4.186)$$

definieren kann. Das Feld \vec{D} enthält nun auch die Antwort der internen Ladungen. Die MWG lauten nun

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = -4\pi en_{ext} , \quad (4.187)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} , \quad (4.188)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 , \quad (4.189)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi \vec{j}_{ext}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (4.190)$$

3. Um einen Zusammenhang zwischen dem Strom \vec{j} und dem Feld \vec{E} zu finden, nehmen wir an, dass das Material homogen ist, d.h. eine Verschiebung um einen konstanten Vektor das gleiche Ergebnis liefert. Dieses hängt somit nicht von den speziellen Werten von \vec{r} und t ab, sondern nur von der jeweiligen Differenz: $\sigma(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \sigma(\vec{r} - \vec{r}', t - t')$. Unter der Annahme, dass der Strom linear mit dem Feld zusammenhängt, können wir ganz allgemein schreiben

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int dt' d\vec{r}' \sigma(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t) \quad (4.191)$$

$$\equiv \sigma * \vec{E}(\vec{r}, t) , \quad (4.192)$$

wobei σ in der allgemeinsten Form ein 3×3 Tensor ist. Die Interpretation für den orts- und zeitabhängigen Leitfähigkeitstensor σ ist, dass er den Strom \vec{j} beschreibt, der durch einen Delta-Funktions-Puls des Feldes \vec{E} zur Zeit $t = 0$ entsteht. Die Annahme der Homogenität bedeutet auch, dass wir unser Modell nur bei Wellenlängen anwenden können, die viel größer als die Gitterabstände sind.

Es ist nun üblich, alle Größen von der Orts-Zeit-Darstellung in eine Impuls-Frequenz-Darstellung zu transformieren. Dies gelingt mit der Fouriertransformation $\int dt' d\vec{r}' \exp(i\omega t - i\vec{q}\cdot\vec{r}')$ und liefert

$$\vec{j}(\vec{q}, \omega) = \sigma(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) . \quad (4.193)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Verschiebungsfeld \vec{D} (Polarisation) und dem Feld \vec{E} ist durch den Dielektrizitätstensor ϵ gegeben, welcher definiert wird als

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon * \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (4.194)$$

$$\Rightarrow \vec{D}(\vec{q}, \omega) = \epsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) . \quad (4.195)$$

Kombinieren wir nun die Gleichungen (4.183), (4.186), (4.193) und (4.195) so erhalten wir den Zusammenhang zwischen dem Dielektrizitäts- und dem Leitfähigkeitsensor

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\vec{q}, \omega) . \quad (4.196)$$

(4.196) stellt einen sehr wichtigen Zusammenhang zwischen Experiment und Theorie her. Während für das Experiment die Messung der dielektrischen Größen und damit der Dispersion und Absorption von elektromagnetischen Wellen ein Standard ist, legt man in der theoretischen Modellierung viel mehr Wert darauf, wie die Ladungen den Feldern folgen und bestimmt somit Leitfähigkeiten. (4.196) verknüpft somit auf elegante Weise die Möglichkeiten der Theorie und des Experiments.

Elektromagnetische Wellen im Medium

Bildet man den Rotor der MWG (4.188) so findet man

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (\epsilon * \vec{E})}{\partial t^2} , \quad (4.197)$$

wobei man $\vec{\nabla} \times \vec{B}$ durch (4.190) ausdrückt und $\vec{j}_{ext} = const.$ setzt. Mit der Fouriertransformation für alle Größen, inklusive $\vec{\nabla}$ und unter Verwendung der Identität $\vec{q} \times \vec{q} \times \vec{E} = \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{E}) - q^2 \vec{E}$ erhält man

$$q^2 \vec{E} - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{E}) = \epsilon(\vec{q}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} . \quad (4.198)$$

Im allgemeinen Fall, wo ϵ ein Tensor ist, erhält man eine 3×3 Matrix-Gleichung, die man diagonalisieren muss. Falls man das dielektrische Medium als isotrop annehmen kann, kann man ϵ als Skalar betrachten. Dies gilt insbesondere für Flüssigkeiten und Polykristalle, aber auch für Kristalle mit kubischer Symmetrie. (4.180) ist eine spezielle Form der Fresnel'schen Gleichung, welche ihrerseits statt q den Brechungsindex enthält (vgl. 4.200).

Transversale Wellen Für eine transversale Welle steht das \vec{E} -Feld normal auf die Ausbreitungsrichtung \vec{q} , sodass (4.198) lautet

$$q^2 \vec{E} = \epsilon(\vec{q}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} , \quad (4.199)$$

$$\Rightarrow q = \frac{\omega}{c} \tilde{n} , \quad \tilde{n}(\vec{q}, \omega) = \sqrt{\epsilon(\vec{q}, \omega)} . \quad (4.200)$$

Die Amplitude der Welle in x -Richtung hat daher die Form

$$\vec{E}_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{\tilde{n}x}{c} - t \right) \right]$$

Der Realteil der dielektrischen Konstante wird nun üblicherweise als ϵ_1 und der Imaginärteil als ϵ_2 bezeichnet. Während der Realteil von \tilde{n} als Brechungsindex \bar{n} bezeichnet wird und mit c/\bar{n} die Phasengeschwindigkeit der Welle angibt, ist der Imaginärteil von \tilde{n} der Extinktionskoeffizient κ . Die Zusammenhänge zwischen diesen Größen sind

$$\epsilon_1 = \bar{n}^2 - \kappa^2 , \quad (4.201)$$

$$\epsilon_2 = 2\bar{n}\kappa = \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Re}[\sigma] . \quad (4.202)$$

Longitudinale Wellen Für longitudinale Wellen ist \vec{E} parallel zu \vec{q} , sodass (4.198) lautet

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = 0 , \quad (4.203)$$

$$\Rightarrow \epsilon(\vec{q}, \omega) = 0 . \quad (4.204)$$

Dies bedeutet, dass es im Inneren des Materials keine longitudinalen elektromagnetischen Wellen gibt; an der Oberfläche können jedoch sehr wohl longitudinale Komponenten auftreten.

Mechanische Oszillatoren als Dielektrika, Drude-Lorentz Modell

Wenn wir wieder davon ausgehen, dass die Wellenlänge des Lichtes viel größer als der Gitterabstand ist, was bis ins nahe UV sehr gut erfüllt ist, so können wir das äußere Feld wieder schreiben als

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} \exp(-i\omega t) \quad . \quad (4.205)$$

Wir vernachlässigen ebenfalls die \vec{q} Abhängigkeit, sodass wir uns nur mit der Frequenzabhängigkeit der optischen Größen befassen.

In einem Isolator sind die Ladungen nicht frei beweglich. Man nimmt daher an, dass der Isolator als Ensemble von geladenen Teilchen, die aber an feste Orte gebunden sind, gesehen werden kann. Die Ladungen können um ihre Ruhelage schwingen, sodass wir es mit Oszillatoren zu tun haben, die durch eine Masse m , eine Ladung $-e$, eine Eigenfrequenz ω_0 und eine Relaxationszeit τ charakterisiert sind. Die Bewegungsgleichung für diese Oszillatoren lautet

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -m\omega_0^2 \vec{r} - \frac{m}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E}(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.206)$$

$$\Rightarrow \vec{r}(\omega) = -\frac{e\vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau})} \quad . \quad (4.207)$$

Für eine Ladungsdichte n ergibt sich wieder der Strom \vec{j} zu

$$\vec{j}(\omega) = -\frac{i\omega n e^2 \vec{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau})} \quad , \quad (4.208)$$

sodass die Leitfähigkeit gegeben ist als

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega n e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau})} \quad . \quad (4.209)$$

Mit (4.196) erhält man für die dielektrische Konstante

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau})} \quad . \quad (4.210)$$

Wir sehen also, dass die dielektrische Konstante und damit auch der Brechungsindex eine Frequenzabhängigkeit zeigen, die in der Nähe der Eigenfrequenz besonders stark wird. Dieser Effekt wird als Dispersion bezeichnet. Davon abhängig, ob ω unterhalb oder oberhalb von ω_0 liegt, bekommt man dann normale oder anomale Dispersion, was zur Herstellung von achromatischen Linsen ausgenutzt wird.

Wir können unser Ergebnis (mech6) auch auf metallische Festkörper anwenden, wenn wir berücksichtigen, dass für diese die Eigenfrequenz $\omega_0 = 0$ wird. Man erhält

$$\sigma(\omega) = \frac{n e^2 \tau}{m(1 - i\omega\tau)} \quad , \quad (4.211)$$

und

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega - i/\tau)} , \quad (4.212)$$

wobei die Plasmafrequenz ω_P definiert ist als

$$\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}} . \quad (4.213)$$

Die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion werden damit zu

$$\epsilon_1(\omega) = \text{Re}[\epsilon(\omega)] = 1 + \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} , \quad (4.214)$$

und

$$\epsilon_2(\omega) = \text{Im}[\epsilon(\omega)] = \frac{4\pi ne^2}{m\tau} \frac{\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega}{\tau})^2} . \quad (4.215)$$

Der Übergang von Reflexion zu Transmission ist durch die Bedingung $\epsilon_1(\omega) = 0$ bestimmt. Für den Fall $\omega_0 = 0$ (Drude Modell) erhält man aus (4.214)

$$\omega_L^2 = \omega_P^2 - \frac{1}{\tau^2} , \quad (4.216)$$

wobei ω_P durch (4.213) bestimmt ist. Im Fall eines sehr guten elektrischen Leiters wird die Relaxationszeit sehr groß, sodass ω_L in ω_P übergeht.

Kramers-Kronig-Relationen

Die Kramers-Kronig-Relationen (KKR) (nicht verwechseln mit der KKR-Methode, wo KKR für die Namen: Korringa, Kohn, Rostocker steht) stellen analytische Eigenschaften des Ansatzes der linearen Antwort (*linear response theory*) dar. Da jedoch die *linear response*-Theorie eine sehr verbreitete Methode zur Bestimmung der physikalischen Antwort eines Systems auf eine äußere Störung ist, ist die Anwendung der KKR besonders bei der Interpretation von Experimenten sehr verbreitet. Ganz allgemein kann man die Antwort eines Systems auf einen äußeren Stimulus schreiben als

$$X(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') f(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' . \quad (4.217)$$

(4.217) beschreibt die Antwort $X(\vec{r}, t)$ des Systems am Ort \vec{r} und zur Zeit t auf einen Stimulus $f(\vec{r}', t')$, welcher an allen Orten \vec{r}' und zu allen Zeiten t' wirkt. Die Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ heisst Antwortfunktion (*response function*). Typische *response functions* sind z.B. die spezifische Wärme, welche den speziellen Fall einer i.A. nicht orts- und zeitabhängigen skalaren Funktion darstellt, und welche die Änderung der Energie (Antwort) auf eine Änderung der Temperatur (Stimulus) beschreibt. Eine andere *response function*, die jedoch sowohl orts-

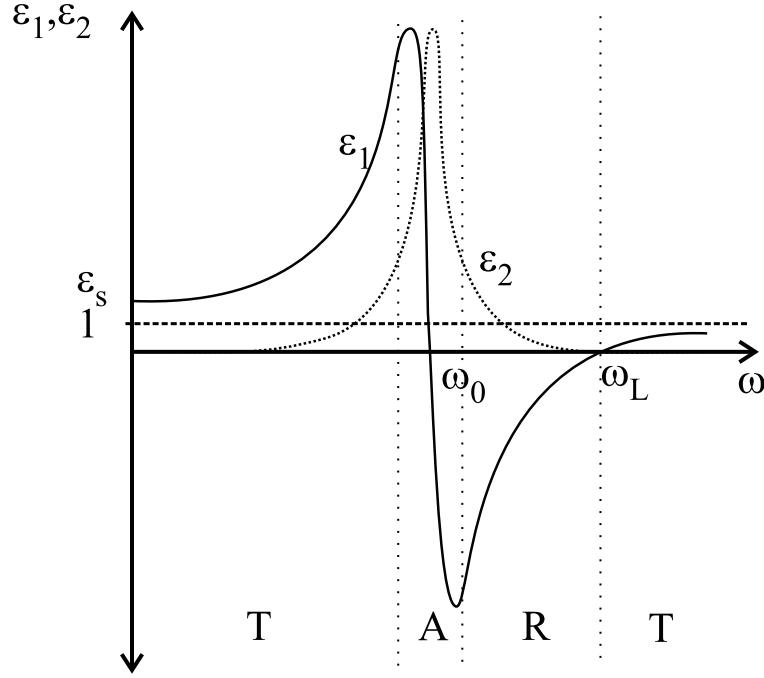


Abbildung 4.32: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion in der Nähe von ω_0 . Die vertikalen punktierten Linien unterscheiden die Frequenzbereiche für T=Transmission, A=Absorption und R=Reflexion.

als auch zeitabhängig sein kann wäre die magnetische Suszeptibilität, welche die Magnetisierung eines Systems als Antwort auf ein äusseres Magnetfeld, welches natürlich eine Orts- und Zeitabhängigkeit zeigen kann, liefert.

Für die meisten optischen Eigenschaften ist die räumliche Änderung im allgemeinen unwichtig, da die Wellenlängen viel größer als die Gitterabstände sind. Man macht daher gerne die sog. lokale Näherung, wobei man annimmt, dass die Antwortfunktion an einem bestimmten Ort nur vom stimulierenden Feld an gerade diesem Ort abhängt. Die Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ vereinfacht sich damit zu

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') G(t, t') , \quad (4.218)$$

womit (4.217) zu

$$X(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t') f(t') dt' \quad (4.219)$$

wird. Der nächste wichtige Schritt ist die Berücksichtigung des Kausalitätsprinzips, nämlich, dass keine Antwort vorhanden sein kann, bevor es nicht einen Stimulus gab. Es gilt daher

$$G(t-t') \equiv 0 \quad , \quad t < t' . \quad (4.220)$$

Wie so oft bei Faltungsintegralen der Form von (4.219) sind diese bequemer in ihrer Fouriertransformation darzustellen, da sich damit diese Integrale oft als einfache Produkte

der fouriertransformierten Größen darstellen lassen

$$f(\omega) = \int f(t) \exp(i\omega t) dt , \quad (4.221)$$

$$X(\omega) = \int X(t) \exp(i\omega t) dt , \quad (4.222)$$

$$G(\omega) = \int G(t-t') \exp(i\omega(t-t')) dt . \quad (4.223)$$

Mit (4.222) und (4.219) bekommt man dann

$$\begin{aligned} X(\omega) &= \int dt \exp(i\omega t) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t') f(t') dt' \right] \\ &= \int f(t') dt' \left[\int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t') \exp(i\omega t) dt \right] \\ &= \int f(t') \exp(i\omega t') dt' \left[\int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t') \exp(i\omega(t-t')) dt \right] , \end{aligned} \quad (4.224)$$

und mit (4.221) und (4.223)

$$X(\omega) = G(\omega) f(\omega) . \quad (4.225)$$

Dies bedeutet, dass ein monochromatischer Stimulus $f(\omega)$ nur mit einer Zahl $G(\omega)$ multipliziert werden muss, um die Antwort $X(\omega)$ zu erhalten.

Die Kramers-Kronig-Relationen stellen nun fundamentale Eigenschaften der *response function* dar, wie z.B. die Beziehungen zwischen deren Real- und Imaginärteil. Nehmen wir einmal an, dass sich $G(\omega)$ analytisch in den oberen Bereich der komplexen Zahlebene $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ fortsetzen lässt und in diesem Bereich keine Pole oder Singularitäten hat. In diesem Fall können wir das Cauchy Theorem der komplexen Analysis auf eine Funktion der Form $\frac{G(\omega)}{\omega - \omega_0}$ anwenden, wobei man den Integrationsweg wie in Abb. 4.33 wählt. Man erhält

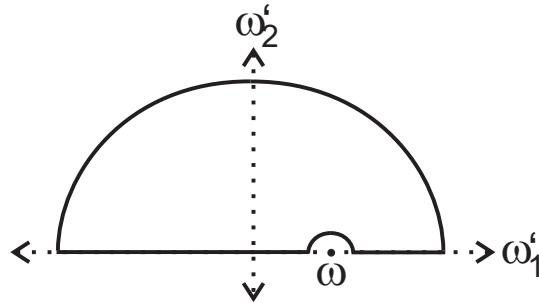


Abbildung 4.33: Integrationskontur in der oberen Hälfte der komplexen Ebene.

$$G(\omega) = \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \quad (4.226)$$

wobei P für den sog. Cauchy'schen Hauptwert des Integrals steht. Für die Integration entlang der reellen Achse haben wir die Dirac'sche Identität

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x) \quad (4.227)$$

verwendet. Zerlegt man nun (4.226) in ihren Real- und Imaginärteil so erhält man eine Beziehung zwischen diesen Größen, die man als Kramers-Kronig-Relation bezeichnet

$$\operatorname{Re}[G(\omega)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im}[G(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.228)$$

und

$$\operatorname{Im}[G(\omega)] = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Re}[G(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad . \quad (4.229)$$

Wenden wir nun diese Beziehungen auf die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ an. Die Polarisation \vec{P} eines Mediums ist natürlich kausal und damit entsprechend die Funktion $\epsilon - 1$ ebenfalls $(\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \vec{D} = \epsilon\vec{E} \Rightarrow \vec{E}(\epsilon - 1) = 4\pi\vec{P})$, sodass

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.230)$$

und

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad . \quad (4.231)$$

Da wir es mit physikalischen Systemen mit reellen Stimuli und reellen Antworten zu tun haben, muss die dielektrische Funktion hermitesch sein. Daher gilt

$$\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega) \quad (4.232)$$

und damit

$$\epsilon_1(-\omega) = \epsilon_1(\omega), \quad \epsilon_2(-\omega) = -\epsilon_2(\omega) \quad . \quad (4.233)$$

Verwendet man (4.232) um (4.230) und (4.231) umzuschreiben, so erhält man gebräuchlichere Form der Dispersionsrelationen für positive Frequenzen

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad , \quad (4.234)$$

und

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' . \quad (4.235)$$

Die eben gezeigte Ableitung ist exakt für echte Dielektrika (Isolatoren). Bei Metallen divergiert die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ (Metalle sind durch ein statisches Feld unendlich polarisierbar). Da ja $\epsilon(\omega) = 1 - i4\pi\sigma(\omega)/\omega$ (4.196) gegeben ist muss man auch noch um den Pol bei $\omega = 0$ integrieren und erhält einen zusätzlichen Term $4\pi\sigma_0/\omega$ (σ_0 ist die Gleichstromleitfähigkeit) zu ϵ_2

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi\sigma_0}{\omega} - \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' . \quad (4.236)$$

Kapitel 5

Materialspezifische Methoden der Festkörperphysik

5.1 Elektronen im Kristall

Eine grundlegende Frage zum mikroskopischen Verständnis von Festkörpern betrifft das Verhalten der Elektronen im periodischen Potential des Kristalls. Die formale Beschreibung dieses Problems führt unmittelbar auf ein Vielteilchen Problem. Die erste grundlegende Näherung stellt die Separation der Atom- und der Elektronenbewegung dar. Man kann in sehr guter Näherung davon ausgehen, dass die Bewegung der schweren Kerne (Phonenen) auf einer viel längeren Zeitskala erfolgt, als die Bewegung der viel leichteren Elektronen. Das Elektronensystem kann daher den atomaren Bewegungen ohne nennenswerte Zeitverzögerung folgen. Man kann daher die Bewegung der Atome unabhängig von jener der Elektronen berechnen. Dies wird auch als adiabatische Näherung oder Born-Oppenheimer Näherung bezeichnet. Es ist zu beachten, dass durch die Born-Oppenheimer-Näherung die Elektron-Phonon Wechselwirkung unterdrückt wird, was u.a. dazu führt, dass es nicht möglich ist einen BCS supraleitenden Zustand zu beschreiben. Auch kann diese Näherung für leichte Atome (Wasserstoff) zu merkbaren Fehlern führen.

5.1.1 Die *tight-binding*-Näherung

Für ein Fermigas (vgl. Anhang) wird angenommen, dass sich die Elektronen ohne Wechselwirkung in einem konstanten Potential bewegen, sodass ihre Wellenfunktionen durch ebene Wellen gegeben sind, welche die Lösungen der Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (5.1)$$

mit $V(\vec{r}) = \text{konstant} = 0$ sind. In der *tight-binding*-Näherung nimmt man an, dass die Elektronen durch ihre quasi-atomaren Wellenfunktionen zu beschreiben sind und daher auch im Festkörper "dicht" an die Atome gebunden bleiben. In jedem Fall hat man diese Wellenfunktionen jedoch so zu modifizieren, dass man die Gitterperiodizität berücksichtigt. In einem

Festkörper ist das Potential jedoch keineswegs konstant, sondern zeigt starke Oszillationen, die vom Coulombpotential der Atomrümpfe und von der gitterperiodischen Elektronendichte herrühren. In der *tight-binding*-Näherung betrachtet man den Kristall als durch neutrale Atome aufgebaut, sodass die Wechselwirkung der Atome untereinander klein gegen die Wechselwirkungen innerhalb der Atome sind. Man benutzt daher die Wellenfunktion des freien Atoms und erweitert diese um den Blochfaktor, der eine ebene Welle darstellt, welche die Eigenfunktion des Translationsoperators ist. Die Wellenfunktion der Elektronen wird damit zu

$$\psi = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l e^{i\vec{k}\vec{R}_l} \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad , \quad (5.2)$$

wobei $e^{i\vec{k}\vec{R}_l}$ die ebene Welle darstellt ($e^{i\vec{k}\vec{R}_l}$ wird auch oft als Phasenfaktor oder als Blochfaktor bezeichnet). $\phi(\vec{r} - \vec{R}_l)$ ist die atomare Wellenfunktion die am Ort \vec{R}_l zentriert ist und die Gitterperiodizität haben muss. Eine Funktion der Form wie sie in Glg. 5.2 gegeben ist wird auch als Wannier-Funktion bezeichnet. In Abb. 5.1 ist die Geometrie des Problems dargestellt.

Die Gesamtwellenfunktion des Systems wird nun als Summe der atomartigen Wannierfunktionen gebildet, weshalb eine Wellenfunktion dieser Form oft als LCAO Wellenfunktion (Linear Combination of Atomic Orbitals) bezeichnet wird.

In Abb. 5.2 ist das Kristallpotential skizziert. $U(\vec{r})$ ist das ungestörte Potential eines freien Atoms, $V(\vec{r})$ ist das eigentliche Kristallpotential.

Die Wannier-Funktionen sind natürlich Lösungen der Schrödingergleichung für das freie Atom

$$H_0 \phi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E_0 \phi(\vec{r}) \quad . \quad (5.3)$$

Der Kristallhamiltonoperator hat dagegen die Form

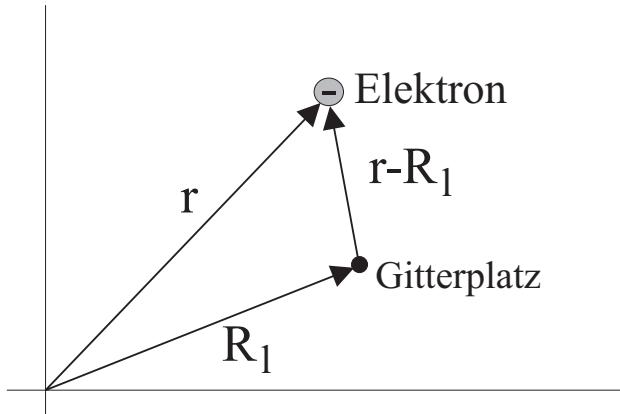


Abbildung 5.1: Geometrie für das *tight-binding*-Modell

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] . \quad (5.4)$$

Aufgrund der Gitterperiodizität, gilt aber auch für das freie Atom, dass das Potential periodisch für alle l sein muss

$$H_l = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r} - \vec{R}_l) \right] , \quad (5.5)$$

Um im Folgenden die Lesbarkeit zu verbessern unterdrücken wir alle offensichtlichen \vec{r} Abhängigkeiten sodass z.B. $V(\vec{r}) = V$, etc. gilt. Man schreibt nun das Potential, formal exakt, in folgender Form

$$H = H_l + (H - H_l) = H_l + (V - U) . \quad (5.6)$$

Damit hat man das Problem des Kristallhamiltonoperators in einen gelösten Teil H_l (für das freie Atom) und in eine (hoffentlich) kleine Störung zerlegt. Berechnet man nun den Erwartungswert für die Energie für den Kristall Hamiltonoperator für unsere Wellenfunktion (Glg.5.2) so erhält man

$$E = \frac{1}{N} \int \psi_{\vec{k}}^* H \psi_{\vec{k}} d\tau = \frac{1}{N} \left(\int \psi_{\vec{k}}^* H_l \psi_{\vec{k}} d\tau + \int \psi_{\vec{k}}^* (V - U) \psi_{\vec{k}} d\tau \right) . \quad (5.7)$$

In Glg.(5.7) ist N die Norm der Wellenfunktion: $N = \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\tau$.

Für den Eigenwert von H_l zu $\psi_{\vec{k}}$ erhält man unter Verwendung von Glg. (5.2)

$$H_l \psi_{\vec{k}} = \sum_l e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_l} H_l \phi(\vec{r} - \vec{R}_l) = E_0 \psi_{\vec{k}} , \quad (5.8)$$

und daher

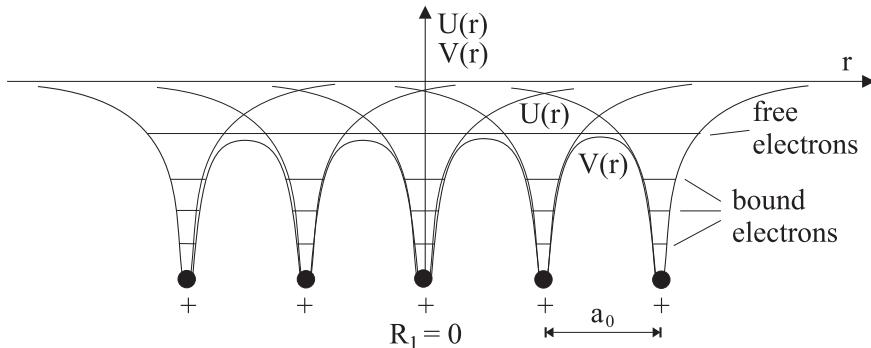


Abbildung 5.2: Potentiale im *tight-binding*-Modell.

$$\begin{aligned}
E &= E_0 + \frac{1}{N} \int \psi_k^* (H - H_l) \psi_k d\tau \\
&= E_0 + \frac{1}{N} \sum_m \sum_l e^{i\vec{k}(\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_l) (V - U) \phi(\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau \\
&= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=0,nn} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}) (V - U) \phi(\vec{r}) d\tau .
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Der Energieeigenwert für den Kristallhamiltonoperator wird daher durch eine grosse Komponente E_0 , der Lösung für das freie Atom, und einem kleinen Beitrag gebildet (2. Term von (5.9)), der nur von der Differenz des atomaren und des Kristallpotentials abhängt. Transformiert man nun die Summation über das Gitter in Glg.(5.9) gemäß $\vec{R} = \vec{R}_l - \vec{R}_m$, so ersetzt man die Summe über alle Gitterplätze durch eine Summe die am Atom mit $\vec{R} = 0$ beginnt und die über nächste-Nachbar (nn) Schalen durchgeführt wird. Im allgemeinen muss diese Summe natürlich über den ganzen Kristall laufen. Man stellt jedoch fest, dass bei grösser werdenden Abständen der Atome die Beiträge sehr rasch vernachlässigbar werden. Oft reicht es für eine brauchbare Beschreibung aus nur die erste Nachbarschale zu berücksichtigen.

Wir teilen die Summation in Glg. (5.9) nun in zwei Teile auf, einen für $\vec{R} = 0$ (on site Beiträge) und einen für die Summe über die nächsten Nachbarn (off site Beiträge). Die entsprechenden Integrale werden mit A und B bezeichnet und beschreiben die Kristallfeldeffekte und das Elektronenhüpfen (hopping Integral)

$$-A = \frac{1}{N} \int \phi^*(\vec{r}) (V - U) \phi(\vec{r}) d\tau , \tag{5.10}$$

$$-B = \frac{1}{N} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}) (V - U) \phi(\vec{r}) d\tau . \tag{5.11}$$

Im einfachen Fall, dass ϕ sphärisch symmetrisch ist, (z.B. ein s -Orbital), ist $\phi(|\vec{r} - \vec{R}|)$ identisch für alle nächsten Nachbarn, sodass nur die Summation über die Phasenfaktoren übrig bleibt. Für eine Summation über nn nächste Nachbarn erhält man daher für die Energie $E(\vec{k})$

$$E(\vec{k}) = E_0 - A - B \sum_{nn} e^{i\vec{k}\vec{R}} . \tag{5.12}$$

Für ein einfaches kubisches Gitter mit einer Gitterkonstante a_0 wird die $E(\vec{k})$ für s -Elektronen ($l = 0, m = 0$) zu

$$E(\vec{k}) = E_0 - A - 2B(\cos(a_0 k_x) + \cos(a_0 k_y) + \cos(a_0 k_z)) . \tag{5.13}$$

Zwischen dem Zentrum der Brillouin-Zone (BZ) $\vec{k} = 0$ (Γ -Punkt) und der Oberfläche der ersten BZ variiert E zwischen $E_0 - A \mp 6B$. Abbildung 5.3 zeigt einen Konturplot von Glg.(5.13) in der k_x, k_y Ebene.

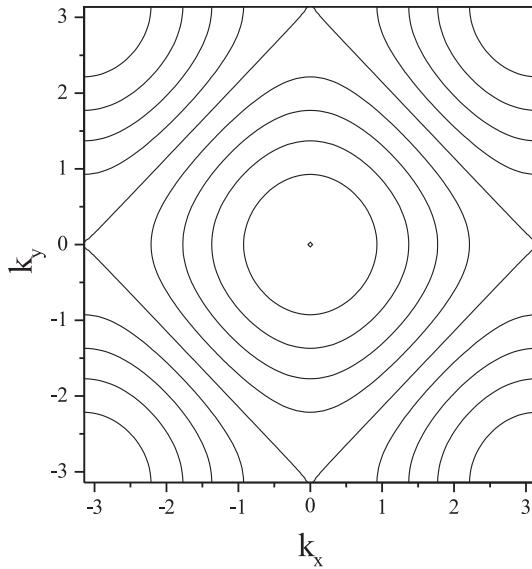


Abbildung 5.3: Energie Konturen für das s -Band im *tight-binding*-Modell ($k_z = 0$).

Abbildung 5.4 zeigt das s -Band entlang der k_x Richtung zwischen dem Zentrum der BZ ($\vec{k} = 0$) und dem reziproken Gittervektor $(k_x, 0, 0) = \left(\frac{\pi}{a_0}, 0, 0\right)$, ($\frac{\pi}{a_0}$...Kantenlänge der BZ).

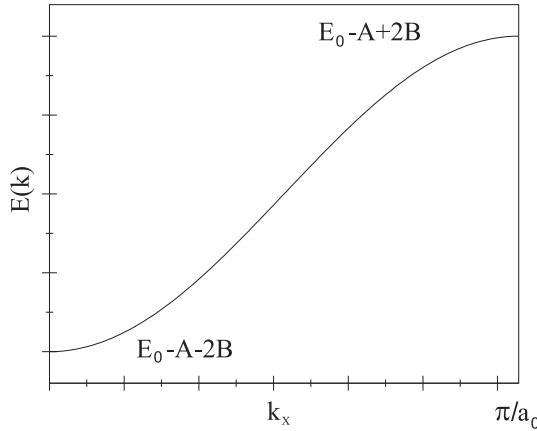


Abbildung 5.4: Ein-dimensionale Dispersion entlang k_x für das s -Band in der *tight-binding*-Näherung.

Im Fall kleiner \vec{k} -Vektoren, (lange Wellenlänge) (5.13) entwickelt man den $\cos(x)$ in eine Taylorreihe, was eine Banddispersion ähnlich wie für das Fermi Gas ergibt

$$E(\vec{k}) = E_0 - A - 6B + Ba^2\vec{k}^2 \quad . \quad (5.14)$$

Vergleicht man nun Glg. (5.14) mit der Dispersionsrelation für freie Elektronen so lässt sich wieder eine effektive Masse definieren $m^* = \hbar^2/(2a^2B)$. Die effektive Masse der Kristallelektronen hängt also von der Größe des Hoppingintegrals B ab. Elektronen die sich in Bändern

mit kleiner Dispersion (flache Bänder; kleines B) bewegen verhalten sich demnach als schwere Teilchen, als die freien Elektronen. Der Wert von B hängt vom Abstand $|\vec{r} - \vec{R}|$ ab, sodass z.B. Druck ebenfalls den Wert des Hoppingintegrals beeinflusst. Mit grösserem Druck wird die Überlappung der Wellenfunktionen größer und damit auch B . Damit nimmt jedoch unter Druck die Bandbreite zu und, da die Elektronen über ein grösseres Energieintervall verteilt werden, die Zustandsdichte ab. Dieses Verhalten hat demnach einen direkten Einfluss auf Größen wie die Leitfähigkeit, die spezifische Wärme oder die Suszeptibilität.

Der Zusammenhang zwischen der Bandstruktur $E(\vec{k})$ und der Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ ist gegeben durch

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{8\pi^2} \int \left(\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right)^{-1} dS_{\vec{k}} , \quad (5.15)$$

wobei $dS_{\vec{k}}$ ein Flächenelement der Fläche konstanter Energie $E(\vec{k}) = \varepsilon = \text{konst.}$ ist.

5.1.2 Hartree und Hartree-Fock-Methode

Im vergangenen Abschnitt haben wir uns über die eigentliche Form des Potentials keine Gedanken gemacht. Um eine mikroskopische Beschreibung des Potentials zu erreichen müssen wir natürlich alle Wechselwirkungen berücksichtigen wie da sind: Elektron-Kern, Elektron-Elektron (Coulomb), Spin-Spin (Austauschwechselwirkung). Besonders die letzten beiden, machen die exakte analytische Behandlung schwierig (in den meisten Fällen unmöglich), da sie auf eine Vielteilchenbeschreibung hinauslaufen, bei der alle Teilchen im System beteiligt sind. Man hat daher sehr früh versucht diese komplizierten Wechselwirkungen in geeigneter Form zu parametrisieren oder im Rahmen einer mean-field Näherung zu beschreiben. Die Hartree und die Hartree-Fock Methode stellt nun so eine mean-field Beschreibung dar, wobei das Vielteilchen Problem auf ein Einteilchenproblem abgebildet wird bei dem sich das eine Teilchen in einem effektiven Feld bewegt, dass von allen anderen Teilchen erzeugt wird.

Die Begriffe *Austausch* und *Korrelation* hängen eng mit der Hartree-Fock Methode zusammen, weshalb es sinnvoll ist, diese Begriffe anhand dieser Methode einzuführen. Die zwischen Elektronen wirkenden Coulombkräfte führen zu einer Korrelation der individuellen Elektronenbewegung in der Weise, dass die Elektronen einander ausweichen. Diese Art von Korrelation wird *Coulomb-Korrelation* genannt. In einer ersten groben Näherung kann die Coulomb-Korrelation vernachlässigt werden. Das heisst, dass sich jedes Elektron frei in einem elektrischen Feld bewegt, dass von den restlichen Elektronen und den Atomkernen aufgebaut wird. Mathematisch drückt sich diese Unabhängigkeit aller Elektronen dadurch aus, dass die Gesamtwellenfunktion des Elektronensystems ein Produkt von Einelektronenwellenfunktionen ist. Dies ist die Grundlage der historisch älteren Hartree Methode. Produktfunktionen, wie sie die Hartree Methode verwendet, erfüllen nicht die Antisymmetriebedingung des Pauliprinzips, wonach die Gesamtwellenfunktion eines Fermionensystems bei Vertauschung der Koordinaten zweier Teilchen (Elektronen) das Vorzeichen wechseln muss. Konstruiert man aber aus den Produktfunktionen sogenannte Determinantenfunktionen, so erfüllen diese das Pauliprinzip. Dies ist der wesentliche Schritt von der Hartree zur Hartree-Fock Methode. Die

Verwendung von Determinantenwellenfunktionen bedingt nicht nur, dass die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort anzutreffen, null ist, sondern führt auch zu geringen Wahrscheinlichkeiten, dass sich Elektronen mit gleichem Spin nahe kommen. In der Hartree-Fock Methode gibt es daher eine Elektronenkorrelation für Elektronen mit gleichem Spin, die man als *Austauschwechselwirkung* bezeichnet. Im effektiven Potential für ein Elektron tritt gegenüber der Hartree Methode neben dem Coulombpotential ein zusätzlicher Potentialterm auf, der Austauschpotential genannt wird. Obwohl die in der Hartree-Fock Methode auftretenden Korrelationen zwischen Elektronen mit gleichem Spin nicht durch deren Coulombkräfte hervorgerufen werden, sondern durch die geforderte Antisymmetrie der Fermionenwellenfunktionen (d.h. ein quantenmechanischer Effekt) bedingt sind, beeinflussen diese Austauschkorrelationen die Gesamtenergie in gleicher Weise wie Coulombkorrelationen. Die Korrelation zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin bleibt jedoch weiterhin völlig vernachlässigt. Dennoch stellt die Hartree-Fock Methode eine wichtige Verbesserung gegenüber der Hartree Methode dar.

Zur Erfassung der Korrelation in Festkörpern sind besonders in den letzten Jahren Theorien entwickelt worden, die über das Modell des freien Elektronengases hinausgehen. Es hat sich eingebürgert, jede Verbesserung der Hartree-Fock Gesamtenergie eines Systems als Korrelationsenergie zu bezeichnen. Für ein System mit N Teilchen ist der Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten) gegeben durch

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j(j>i)}^N \frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] . \quad (5.16)$$

Die Eigenfunktion zu diesem Hamiltonoperator wird eine Wellenfunktion sein die von allen Teilchenkoordinaten abhängt. Gleichzeitig führt die Gitterperiodizität zu einem Blochfaktor, der zu einer entsprechenden \vec{K} -Abhängigkeit führt, wobei \vec{K} der sog. totale Wellenvektor ist, das ist der Wellenvektor zur Vielteilchenwellenfunktion

$$\Psi(\vec{K}, \vec{r}_1 + \vec{R}_\mu, \vec{r}_2 + \vec{R}_\mu, \dots, \vec{r}_n + \vec{R}_\mu) = \exp(i\vec{K}\vec{R}_\mu) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) . \quad (5.17)$$

Die Energiezustände des Systems sind Funktionen des totalen Wellenvektors \vec{K} , welcher in den Blochfaktor der Vielteilchenwellenfunktion eingeht. Wenn wir nun die Vielteilchenwellenfunktion durch ein Produkt von Einteilchenfunktionen annähern, so tritt dort ein formal anderer Blochfaktor auf, der aus der individuellen Periodizität der Näherungsfunktion stammt.

Die Idee hinter der Hartree und der Hartree-Fock Methode ist es nun die Vielteilchenwellenfunktion durch eine optimale Näherung aus Einteilchenfunktionen zu ersetzen. Diese Einteilchenwellenfunktionen hängen dann nur mehr von den Koordinaten und dem Spin eines einzelnen Elektrons ab. Solange wir in einer nicht-relativistischen Beschreibung bleiben, vertauscht der Kristallhamiltonoperator mit den entsprechenden Operatoren für den Gesamtspin $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$ dem Spin \hat{s}_i und der z -Komponente \hat{S}_z sodass der Spinteil der Wellenfunktion ein Produkt mit dem Raumteil bildet

$$\Psi_j(\vec{r}, s) = \psi_{j1}(\vec{r}) \alpha + \psi_{j2}(\vec{r}) \beta , \quad (5.18)$$

wobei α und β die üblichen zwei-Komponenten Spinoren für spin-up und spin-down sind. Die Funktionen $\psi_{j1}(\vec{r})$ und $\psi_{j2}(\vec{r})$ könne auch verschieden sein, das bedeutet dass man unterschiedliche Raumteile für verschiedene Spins zulässt. Ohne jede Einschränkung können wir die Ψ_j orthogonal wählen

$$\langle \Psi_j | \Psi_l \rangle = \delta_{jl} . \quad (5.19)$$

Das skalare Produkt zwischen den beiden Wellenfunktionen beinhaltet sowohl den Raum- als auch den Spinteil.

Für die Hartree Methode bildet man nun eine Produktfunktion aus den Einelektronenfunktionen laut Glg.(5.18). Dabei bleibt der Spin unberücksichtigt und die gebildete Funktion ist damit nicht antisymmetrisch d.h.

$$\Psi(1, \dots, N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) . \quad (5.20)$$

Mit dieser Funktion wird nun der Energieerwartungswert gebildet gemäß

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} ,$$

wobei man wegen der Orthonormalität nur den Zähler zu berechnen hat. Man bildet daher

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* H \Psi d\tau \\ &= \int \Psi_1^*(\vec{r}_1) \Psi_1^*(\vec{r}_2) \dots \Psi_N^*(\vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j>i}^N \frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \\ &\quad \cdot \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N . \end{aligned} \quad (5.21)$$

Zieht man die Summation vor das Integral erhält man

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \\ &\quad + \sum_{j>i}^N \Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \left[\frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) \Psi_j(\vec{r}_j) d\tau_i d\tau_j . \end{aligned} \quad (5.22)$$

Unter Anwendung des Variationsprinzips variiert man nun den Ausdruck für die Energie nach den einzelnen Einelektronenfunktionen daher nach $\Psi_i^*(\vec{r}_i)$

$$\delta E = \left\{ \begin{array}{l} \int \delta \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) d\tau_i \\ + \sum_{j>i} \delta \Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_j^*(\vec{r}_j) \left[\frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \Psi_i(\vec{r}_i) \Psi_j(\vec{r}_j) d\tau_i d\tau_j \\ + \lambda_i \int \delta \Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_i d\tau_i \end{array} \right\} + \{ \dots \}^* . \quad (5.23)$$

wobei die λ_i Lagrange'sche Multiplikatoren sind und der Ausdruck $\{ \dots \}^*$ für das konjugiert komplexe der ersten Klammer steht. Die Variation ist dann genau null, wenn der Ausdruck

in der geschwungenen Klammer null wird, wenn also

$$\int \delta \Psi_i^* (\vec{r}_i) \left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j>i} \Psi_j^* (\vec{r}_j) \left[\frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \Psi_j (\vec{r}_j) d\tau_j + \lambda_i \right] \Psi_i (\vec{r}_i) d\tau_i = 0 . \quad (5.24)$$

Da Glg.(5.24) für beliebige $\delta \Psi_i^* (\vec{r}_i)$ gilt kann man allgemein schreiben

$$\left[-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_{j>i} \Psi_j^* (\vec{r}_j) \left[\frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \Psi_j (\vec{r}_j) \right] \Psi_i (\vec{r}_i) = -\lambda_i \Psi_i (\vec{r}_i) . \quad (5.25)$$

Gleichung (5.25) ist bereits eine Form der sogenannten Hartree-Gleichung für das Orbital $\Psi_i (\vec{r}_i)$. Der dritte Term in der Klammer beschreibt die Coulombwechselwirkung eines Elektrons am Ort \vec{r}_i mit einer gemittelten Ladungsverteilung der restlichen $N - 1$ Elektronen. Dieser Ausdruck wird auch als Hartree Potential bezeichnet. Der Lagrange'sche Multiplikator $-\lambda_i$ ist ein Energiedifferenzwert und kann daher als ε_i geschrieben werden, womit die Hartree Gleichung in die übliche Form gebracht wird

$$[-\nabla_i^2 + V_C (\vec{r}_i)] \Psi_i (\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i (\vec{r}_i) , \quad (5.26)$$

mit dem Coulombpotential

$$V_C (\vec{r}_i) = V(\vec{r}_i) + \sum_{j>i} \Psi_j^* (\vec{r}_j) \left[\frac{2}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right] \Psi_j (\vec{r}_j) . \quad (5.27)$$

Die Hartree-Fock Methode geht nun einen Schritt weiter. Da wir Fermionen beschreiben wollen müssen wir dafür sorgen, dass die Wellenfunktionen antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung von zwei Elektronen ist und daher ihr Vorzeichen wechselt. Eine elegante Methode um das zu erreichen ist es die Wellenfunktionen als Determinante zu schreiben (Slater-Determinante)

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1, s_1) \\ \dots & \Psi_j(\vec{r}_i, s_i) & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N, s_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} . \quad (5.28)$$

Diese Determinantenwellenfunktion ist antisymmetrisch, da bei Vertauschung zweier Spalten oder Reihen, was der Vertauschung zweier Elektronen entspricht, die Determinante das Vorzeichen wechselt.

Um die Hartree-Fock Gleichungen zu erhalten nehmen wir an, dass wir unsere Vielteilchenfunktion durch Einteilchenfunktionen annähern können. Die optimale Wellenfunktion wird jene sein, die den tiefsten Energiedifferenzwert liefert, eine Bedingung die zu einer Variationsrechnung führt. Nach etwas mühseliger Schlacht der Indizes lässt sich der Erwartungswert

für die Energie für die Determinantenwellenfunktion aufschreiben

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{j=1}^N \int \Psi_j^*(\vec{r}_1) [-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i)] \Psi_j(\vec{r}_1) d^3 r_1 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \int \int |\Psi_j^*(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_l(\vec{r}_2)|^2 \frac{2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \int \int \Psi_j^*(\vec{r}_1) \Psi_l^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} \Psi_j(\vec{r}_2) \Psi_l(\vec{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2 . \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

Die Integration beinhaltet auch die Summation über die Spinindizes. Variiert man diesen Ausdruck bezüglich der Einteilchenwellenfunktionen so erhält man die sog. Hartree-Fock Gleichungen.

$$\begin{aligned}
 & [-\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + \sum_l \int \int \psi_{l\alpha}^*(\vec{r}_2) \psi_{l\alpha}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d^3 r_2 \\
 & - \sum_l \int \int \psi_{l\alpha}^*(\vec{r}_2) \psi_{j\alpha}(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} d^3 r_2] \psi_{j\beta}(\vec{r}_1) \\
 = & \varepsilon_j \psi_{j\beta}(\vec{r}_1) . \quad (5.30)
 \end{aligned}$$

Für ein System von N Elektronen erhält man daher $2N$ gekoppelte Integrodifferentialgleichungen. Die neuen Terme in Glg.(5.30) beschreiben den Coulombanteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung und den Austauschteil. Die Austauschwechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt der dem Pauliprinzip Rechnung trägt. Zwei Teilchen mit gleichem Spin spüren eine zusätzliche Coulombabstossung, was dazu führt, dass sich diese Teilchen nie zu nahe kommen. Der Austauschterm stellt einen Integraloperator dar, wobei die Integration jeweils über alle Wellenfunktionen zu erfolgen hat. Dies macht die Berechnung sehr zeitaufwendig, da die Anzahl der zu berechnenden Terme mit $N!$ zunimmt. Man hat daher sehr früh versucht Näherungen zu finden, einer diese Ansätze, die lokale Dichte Näherung, wird noch im Kapitel über Dichtefunktionaltheorie besprochen.

Im Fall ebener Wellen kann man den Austauschterm analytisch berechnen. Die Wellenfunktionen sind

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) , \quad (5.31)$$

wobei Ω das Volumen ist in welchem die Wellenfunktionen normalisiert sind. Die entsprechende Einteilchenenergie ist dann

$$E(\vec{k}) = k^2 - \varepsilon_x(\vec{k}) . \quad (5.32)$$

Setzt man nun die ebenen Wellen in den Ausdruck für die Austauschwechselwirkung aus Glg.(5.29) ein so erhält man

$$\varepsilon_x(\vec{k}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_q \int \exp[i(\vec{k} - \vec{q})(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \frac{2}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} d^3 r_2 \quad (5.33)$$

$$= -\frac{8\pi}{\Omega} \sum_q \frac{1}{|\vec{k} - \vec{q}|^2} . \quad (5.34)$$

Die Summation wird dabei über alle besetzten Zustände ausgeführt. Um dies zu berechnen ersetzt man die Summe durch ein Integral ($\sum_q \rightarrow [\Omega / (2\pi)^3] \int d^3 q$) bis zum Fermiwellenvektor \vec{k}_F welcher für eine sphärische Fermifläche deren Radius ist.

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(\vec{k}) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\vec{k}_F} q^2 dq \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{(q^2 + k^2 - 2kq \cos \theta)} d\theta \\ &= -\frac{2\vec{k}_F}{\pi} \left[1 + \frac{k^2 - k_F^2}{2\vec{k}\vec{k}_F} \ln \left| \frac{\vec{k} - \vec{k}_F}{\vec{k} + \vec{k}_F} \right| \right] \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$= -\frac{2\vec{k}_F}{\pi} F\left(\frac{\vec{k}}{\vec{k}_F}\right) . \quad (5.36)$$

Die Funktion $F(x)$ ist dabei gegeben durch

$$F(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| . \quad (5.37)$$

Gleichung (5.36) erlaubt es nun, den Beitrag des Austausches zur Gesamtenergie zu berechnen

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{1}{2N} \sum_k \varepsilon_x(\vec{k}) \\ &= -\frac{\Omega}{2\pi^3} \int \varepsilon_x(\vec{k}) d^3 k \\ &= -\frac{3k_F}{2\pi} = -3 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} , \end{aligned} \quad (5.38)$$

wobei wir die Beziehung zwischen dem Radius der Fermikugel k_F und der Dichte ρ : $k_F^3 = 3\pi^2\rho$ verwendet haben. Führen wir nun wieder die Elementarladung explizit ein, so erhalten wir

$$E_x = - \left(\frac{3e^2}{2} \right) \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} . \quad (5.39)$$

Wir sehen also, dass für das freie Elektronengas die Austauschenergie proportional zu $\rho^{1/3}$ ist. Dieses Resultat ist auch der Ansatzpunkt für alle Näherungsverfahren im Rahmen der LDA (Local Density Approximation) welche versuchen das Resultat für die freien Elektronen auf andere Systeme mit langsam variierender Dichte zu parametrisieren.

Gehen wir zurück zu Glg.(5.32) so sehen wir, dass durch den Beitrag der Austauschwechselwirkung Glg.(5.35) die Energie-Impuls Beziehung drastisch verändert wird. Gleichzeitig wird die Gesamtenergie jedoch herabgesetzt.

Ohne Ableitung wollen wir uns noch die Änderung der Elektronendichte $\Delta\rho$ rund um ein Elektron mit Spin α oder β ansehen

$$\Delta\rho = e \frac{N}{\Omega} \left(1 - \frac{9}{2} \frac{(k_F r \cos k_F r - \sin k_F r)^2}{(k_F r)^6} (\delta_{\alpha\alpha} + \delta_{\beta\beta}) \right) . \quad (5.40)$$

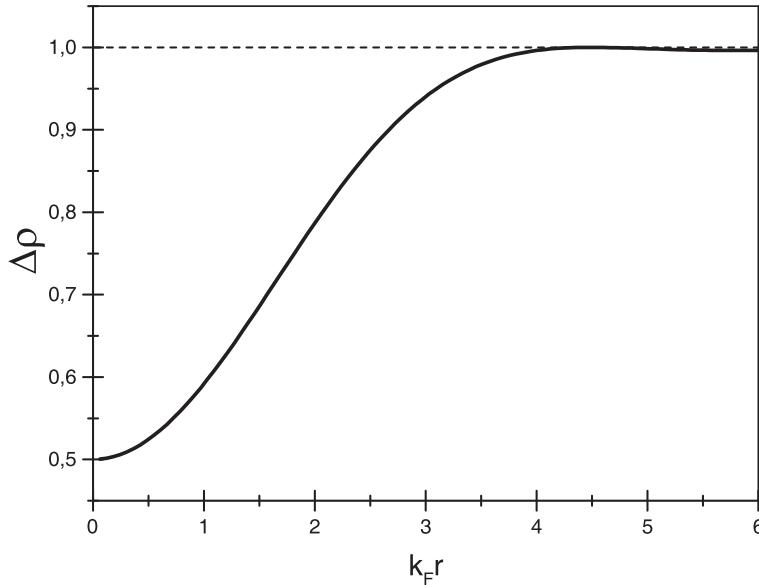


Abbildung 5.5: Änderung der Elektronendichte für Teilchen gleichen Spins, sog. Austauschloch.

Für Elektronen mit unterschiedlichem Spin ist die Elektronendichte einfach $e \frac{N}{\Omega}$. Für Elektronen mit gleichem Spin ist die Elektronendichte jedoch um den zweiten Term in Glg.(5.40) reduziert. Die Austauschwechselwirkung sorgt dafür, dass sich Elektronen mit gleichem Spin nicht zu nahe kommen, man sagt auch, jedes Elektron ist von einem Austauschloch umgeben, das gerade die Ladung $+e$ hat. Elektronen mit gleichem Spin spüren daher eine reduzierte Coulombabstossung, was zur beobachteten Erniedrigung der Gesamtenergie führt.

Hartree-Fock Rechnung für das H₂-Molekül

Das Hartree-Fock Modell ist in seiner üblichen Schreibweise doch sehr unanschaulich. Eine einfache Anwendung für ein zweiatomiges Molekül, H₂, geht auf Heitler und London zurück. Für zwei Elektronen sind die entsprechenden Determinantenwellenfunktionen durch 2×2 Determinanten gegeben und lassen sich daher sehr leicht explizit aufschreiben. Gleichzeitig werden wir auch etwas über den Grundzustand (singulett/triplett) eines Systems mit 2 Spins lernen.

Um die entsprechende Schrödinger-Gleichung für das H₂-Molekül aufzustellen benutzt man die Geometrie gemäß Abb. 5.6

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U_m - \left[\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \right) \Psi_m = 0.$$

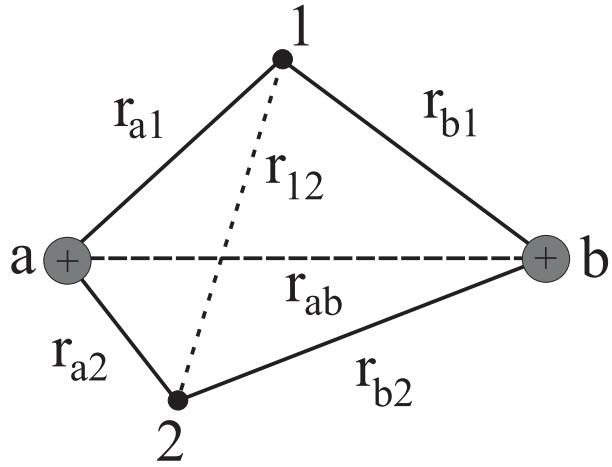


Abbildung 5.6: Geometrie für das H_2 Molekül. Die grauen Kugeln symbolisieren die Protonen und schwarzen Kugeln die Elektronen. \vec{r}_{xy} sind die entsprechenden Abstände.

(5.41)

U_m ist der exakte Eigenwert zur Molekülwellenfunktion Ψ_m (Vielteilchenwellenfunktion). Für zwei isolierte H Atome wären die entsprechenden Schrödinger-Gleichungen

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{a1} + (E_0 + \frac{e^2}{r_{a1}}) \psi_{a1} = 0 , \quad (5.42)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_{b2} + (E_0 + \frac{e^2}{r_{b2}}) \psi_{b2} = 0 . \quad (5.43)$$

E_0 ist der Eigenwert für das isolierte Atom, ψ_{a1} und ψ_{b1} sind die entsprechenden atomaren Wellenfunktionen (z.B. $1s$ -Funktionen). Ohne der Elektron-Elektron Wechselwirkung wäre der Grundzustand des H_2 Moleküls 4-fach entartet: Es existieren 2 Elektronen und jedes kann den Spin α oder β haben; man hat daher 4 Wellenfunktionen

$$\psi_{a\alpha}, \psi_{a\beta}, \psi_{b\alpha}, \psi_{b\beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} .$$

Der Gesamtspin S kann zwei mögliche Werte annehmen: $S = 0$, $M_S = 0$ und $S = 1$, $M_S = -1, 0, +1$.

Es ist nicht möglich die Molekülwellenfunktion Ψ_m analytisch zu bestimmen. Wir wenden daher die Hartee-Fock Methode an und schreiben die genäherte Molekülwellenfunktion durch Determinantenwellenfunktionen der atomaren Wellenfunktionen.

Diese 4 Determinantenwellenfunktionen sind

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \psi_{a\alpha}(1) & \psi_{b\alpha}(1) \\ \psi_{a\alpha}(2) & \psi_{b\alpha}(2) \end{vmatrix} \Rightarrow M_S = 1 , \quad (5.44)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \psi_{a\beta}(1) & \psi_{b\alpha}(1) \\ \psi_{a\beta}(2) & \psi_{b\alpha}(2) \end{vmatrix} \Rightarrow M_S = 0 , \quad (5.45)$$

$$\Psi_3 = \begin{vmatrix} \psi_a\alpha(1) & \psi_b\beta(1) \\ \psi_a\alpha(2) & \psi_b\beta(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \mathcal{M}_S = 0 , \quad (5.46)$$

$$\Psi_4 = \begin{vmatrix} \psi_a\beta(1) & \psi_b\beta(1) \\ \psi_a\beta(2) & \psi_b\beta(2) \end{vmatrix} \Rightarrow \mathcal{M}_S = -1 . \quad (5.47)$$

Dabei bedeutet z.B. $\psi_a\alpha(1)$: Elektron 1 am Atom a mit Spin $+1/2$. Ohne Wechselwirkung liefern diese Wellenfunktionen jeweils den Eigenwert

$$U_0 = 2E_0 . \quad (5.48)$$

Schalten wir nun die Wechselwirkung ein, so spalten die 4 Eigenwerte in einen einfach entarteten Zustand den singulett-Zustand ($\mathcal{S} = 0, \mathcal{M}_S = 0$) und in einen dreifach entarteten tripllett-Zustand ($\mathcal{S} = 1, \mathcal{M}_S = -1, 0, +1$) auf. A priori könnte jeder dieser zwei Zustände den Grundzustand des H_2 Moleküls bilden.

$$\frac{\mathcal{S} = 1, \mathcal{M}_S = -1, 0, +1}{2E_0} ,$$

$$\frac{\mathcal{S} = 0, \mathcal{M}_S = 0}{2E_0} \quad \frac{\mathcal{S} = 1, \mathcal{M}_S = -1, 0, +1}{}$$

Neben der Demonstration der eigentlichen Rechnung werden wir später auch noch herausfinden, welche Wechselwirkung den Grundzustand bestimmt.

Bevor wir die Rechnung beginnen, wollen wir noch einige Größen definieren. Da wir von isolierten Atomen ausgegangen sind, können wir eine Orthogonalitätsbeziehung zwischen den Wellenfunktionen formulieren. Für das Überlappungsintegral gilt

$$S_{\alpha\beta} = \int \psi_a\alpha\psi_b\beta d\tau = 0 , \quad (5.49)$$

$$S_{\alpha\alpha} = \int \psi_a\alpha\psi_b\alpha d\tau = S_{\beta\beta} = \int \psi_a\beta\psi_b\beta d\tau = S . \quad (5.50)$$

Für das Molekül sind daher zwei Extremfälle denkbar

$$\begin{aligned} r_{ab} &= 0 \Rightarrow S = 1 \quad \text{die Wellenfunktionen sind identisch,} \\ r_{ab} &\rightarrow \infty \Rightarrow S = 0 \quad \text{keine Überlappung.} \end{aligned}$$

Man konstruiert nun eine Näherung für die Molekülwellenfunktion aus den 4 Determinantenwellenfunktionen mit entsprechenden c_i

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 c_i \Psi_i \quad (5.51)$$

Um nun die Rechnung durchzuführen, definieren wir noch ein paar Abkürzungen

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Psi &= U\Psi \quad , \\ \text{mit } \mathcal{H} &= 2E_0 + V_0 \quad , \\ \text{und } V_0 &= e^2 \left[\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right] \quad ,\end{aligned}$$

wobei U der Eigenwert zur genäherten Wellenfunktion Ψ ist. Weiters führen wir die Spinfunktionen ein

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \quad \mathcal{M}_S = +1 \quad , \\ \sigma_2 &= \beta(1)\alpha(2) \quad \mathcal{M}_S = 0 \quad , \\ \sigma_3 &= \alpha(1)\beta(2) \quad \mathcal{M}_S = 0 \quad , \\ \sigma_4 &= \beta(1)\beta(2) \quad \mathcal{M}_S = -1 \quad .\end{aligned}$$

Die Schrödinger-Gleichung Glg.(5.41) wird somit

$$(U - 2E_0)\Psi - V_0\Psi = 0 \quad . \quad (5.52)$$

Multipliziert man Glg.(5.52) mit dem Produkt $\psi_a\alpha(1)\psi_b\beta(2)$ von rechts, so erhält man

$$\begin{aligned}(U - 2E_0) \int_{\sigma} \alpha(1)\beta(2) d\sigma \int_{\tau} \Psi \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\ = \int_{\sigma} \alpha(1)\beta(2) d\sigma \int_{\tau} \Psi V_0 \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \quad ,\end{aligned}$$

oder allgemein

$$(U - 2E_0) \int_{\sigma} \sigma_k d\sigma \int_{\tau} \Psi \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau = \int_{\sigma} \sigma_k d\sigma \int_{\tau} \Psi V_0 \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau. \quad (5.53)$$

Ersetzt man nun Ψ gegen sie Summe in Glg.(5.51) so findet man

$$\sum_{i=1}^4 c_i [H_{ik} + (2E_0 - U) S_{ik}] = 0 \quad , \quad (5.54)$$

wobei

$$S_{ik} = \int_{\sigma} \sigma_k d\sigma \int_{\tau} \Psi_i \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \quad , \quad (5.55)$$

und

$$H_{ik} = \int_{\sigma} \sigma_k d\sigma \int_{\tau} \Psi_i V_0 \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \quad . \quad (5.56)$$

Die Variation der Gesamtenergie in Bezug auf die Koeffizienten c_i führt zu einer Säkulardeterminante der Form

$$\begin{vmatrix} H_{11} + ES_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} + ES_{22} & H_{23} + ES_{23} & 0 \\ 0 & H_{32} + ES_{32} & H_{33} + ES_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} + ES_{44} \end{vmatrix} = 0 , \quad (5.57)$$

mit $E = 2E_0 - U$.

Die Säkulardeterminante ist Block-diagonal, das bedeutet, dass man die Blöcke auch einzeln diagonalisieren darf. Beginnen wir mit dem Block links oben, der nur aus einem Element besteht: $S_{11} \rightarrow \mathcal{M}_S = +1$, $i = 1$, $k = 1$

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \sigma_1 [\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1)] , \\ S_{11} &= \underbrace{\int \sigma_1^2 d\sigma \int}_{\substack{\sigma \\ =1}} \underbrace{\psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau}_{=1} \\ &\quad - \underbrace{\int \sigma_1^2 d\sigma \int}_{\substack{\sigma \\ =1}} \underbrace{\psi_a(2) \psi_b(1) \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau}_{=S^2} , \\ S_{11} &= 1 - S^2 , \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$\begin{aligned} H_{11} &= \underbrace{\int \sigma_1^2 d\sigma \int}_{\substack{\sigma \\ =1}} \underbrace{|\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 V_0 d\tau}_{=C} \\ &\quad - \underbrace{\int \sigma_1^2 d\sigma \int}_{\substack{\sigma \\ =1}} \underbrace{\psi_a(2) \psi_b(1) \psi_a(1) \psi_b(2) V_0 d\tau}_{=J} , \\ H_{11} &= C - J . \end{aligned} \quad (5.59)$$

Wobei S das Überlappungs-, C das Coulomb- und J das Austauschintegral sind. Das erste Matrixelement ist daher

$$\begin{aligned} H_{11} + (2E_0 - U) S_{11} &= 0 , \\ \Rightarrow U = U_1 &= 2E_0 + \frac{C - J}{1 - S^2} , \quad \mathcal{M}_S = +1 . \end{aligned} \quad (5.60)$$

Der Ausdruck für H_{44} wird genauso berechnet und hat den gleichen Wert, allerdings für $\mathcal{M}_S = -1$. Die Terme U_1 und U_4 beschreiben also Zustände bei denen beide Spins parallel sind und gehören zu $\mathcal{S} = 1$.

Um den Block im Zentrum der Säkulardeterminante zu knacken, verwendet man die Eigenschaften der Hermitezität der Determinante

$$S_{22} = S_{33} = \int_{\sigma} \sigma_2^2 d\sigma \int_{\tau} |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 d\tau = 1 , \quad (5.61)$$

$$H_{22} = H_{33} = \int_{\sigma} \sigma_2^2 d\sigma \int_{\tau} |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 V_0 d\tau = C , \quad (5.62)$$

$$S_{23} = S_{32} = \int_{\sigma} \sigma_3^2 d\sigma \int_{\tau} \psi_a(2) \psi_b(1) \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau = S^2 , \quad (5.63)$$

$$H_{23} = H_{32} = \int_{\sigma} \sigma_3^2 d\sigma \int_{\tau} \psi_a(2) \psi_b(1) \psi_a(1) \psi_b(2) V_0 d\tau = J , \quad (5.64)$$

damit wird dieser Block zu

$$\begin{vmatrix} C + (2E_0 - U) & J + (2E_0 - U) S^2 \\ J + (2E_0 - U) S^2 & C + (2E_0 - U) \end{vmatrix} = 0 ,$$

mit den Eigenwerten

$$U_2 = 2E_0 + \frac{C+J}{1+S^2} , \quad \mathcal{M}_S = 0 , \quad \mathcal{S} = 0 , \quad (5.65)$$

und

$$U_3 = 2E_0 + \frac{C-J}{1-S^2} , \quad \mathcal{M}_S = 0 , \quad \mathcal{S} = 1 . \quad (5.66)$$

Unsere Rechnung führt also tatsächlich zu einem dreifach entarteten Zustand mit parallelem Spin (triplett Zustand) und einem nicht entarteten Zustand mit antiparallelem Spin (singulett Zustand). Nehmen wir nun an, dass der triplett Zustand ($\mathcal{S} = 1$) niedrigere Energie haben soll als der singulett Zustand ($\mathcal{S} = 0$). Dies ergibt

$$U(\mathcal{S} = 1) - U(\mathcal{S} = 0) = \frac{2(CS^2 - J)}{1 - S^4} < 0 ,$$

Falls das Überlappungsintegral hinreichend klein ist und man daher S^4 und S^2 vernachlässigen kann, so erhält man als Bedingung

$$J > 0 . \quad (5.67)$$

Der Grundzustand des H_2 Moleküls hängt demnach vom Vorzeichen des Austauschintegrals ab. Das positive Vorzeichen für parallele Spinanordnung korrespondiert mit dem positiven Vorzeichen für das Austauschintegral im Heisenbergoperator (siehe Magnonen). Es bleibt noch zu bemerken, dass Lieb und Mattis gezeigt haben, dass für zwei-Elektronensysteme der Grundzustand immer der singulett-Zustand ist und damit das Überlappungsintegral immer negativ ist.

5.2 Dichtefunktional-Theorie

Im letzten Abschnitt haben wir gefunden, dass wir die Grundzustandsenergie eines homogenen Elektronengases als Funktion seiner Dichte schreiben können. Die Verallgemeinerung dieses Resultates auf inhomogene Systeme führt auf Theorien, die die Gesamtenergie eines Vielteilchensystems als Funktional seiner räumlich veränderlichen Dichte ausdrücken. Dies ist die Basis der Lokalen-Dichte-Funktional Methoden.

5.2.1 Das Hohenberg-Kohn-Sham-Theorem

Das HKS-Theorem geht bereits auf das Jahr 1964 zurück, 1999 erhielt Walter Kohn dafür den Nobelpreis für Chemie (sic!). Das Theorem besagt

- Die Grundzustandsenergie E_0 eines Systems von N identischen Teilchen in einem äußeren Potential V ist ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte $n(\vec{r})$, $E_0 = E[n(\vec{r})]$.
- Dieses Funktional hat sein Minimum bezüglich einer Variation $\delta n(\vec{r})$ der Teilchendichte (wobei die Norm erhalten bleiben muss) für eine Gleichgewichtsdichte $n_0(\vec{r})$ bei einem vorgegebenen äußeren Potential.

Es sei nun

$$H = T + V_{ee} + V \quad (5.68)$$

der Hamiltonoperator eines Systems mit einer nicht näher bestimmten Vielteilchenwechselwirkung V_{ee} und dem äußeren Einteilchenpotential V , $V(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{r}_i)$ (Coulombpotential zwischen Elektron und Kern). Der Grundzustand habe die Energie E_0 und die Wellenfunktion ψ_0 , die zur Teilchendichte $n_0(\vec{r})$ führt. Nehmen wir an, es gäbe noch ein anderes Einteilchenpotential V' , das auf eine andere Grundzustandswellenfunktion ψ'_0 , jedoch zur gleichen Teilchendichte führt. In diesem Fall gilt

$$H' = T + V_{ee} + V' , \quad (5.69)$$

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle , \quad (5.70)$$

$$E'_0 = \langle \psi'_0 | H' | \psi'_0 \rangle . \quad (5.71)$$

Wegen des allgemeinen Variationsprinzips muss dann aber auch gelten

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | H + V' - V | \psi_0 \rangle \\ &= E_0 + \langle \psi_0 | V' - V | \psi_0 \rangle \end{aligned}$$

Es folgt also

$$E'_0 < E_0 + \int n_0(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] d^3r , \quad (5.72)$$

wenn wir die diskrete Summe über die einzelnen Elektronen durch ein Integral über die quasi-kontinuierliche Dichte $n_0(\vec{r})$ ersetzen. Wir können dieses Argument jedoch auch mit vertauschten gestrichenen und ungestrichenen Größen wiederholen und erhalten

$$\begin{aligned} E_0 &< E'_0 + \int n'_0(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] d^3r \\ &< E'_0 - \int n_0(\vec{r}) [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] d^3r . \end{aligned} \quad (5.73)$$

Addieren wir nun Glg.(5.72) und Glg.(5.73) so erhalten wir den Widerspruch

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 . \quad (5.74)$$

Daraus folgt, dass entgegen unserer Annahme $n_0(\vec{r})$ und $n'_0(\vec{r})$ verschieden sein müssen und somit $V(\vec{r})$ ein eindeutiges Funktional von $n_0(\vec{r})$ sein muss. Daraus folgt weiters, dass wir, wenn wir die Teilchendichte kennen, die Energie, die Wellenfunktionen und die Erwartungswerte der einzelnen Operatoren berechnen können.

Kehren wir zur Betrachtung der Grundzustandsenergie zurück. Wir definieren das Funktional (ψ führt auf die Dichte $n(\vec{r})$)

$$F[n(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \quad (5.75)$$

und damit

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r . \quad (5.76)$$

Der zweite Teil des HKS-Theorems ist eine Folge des allgemeinen Variationsprinzips der Quantenmechanik. Es gilt

$$\begin{aligned} E[n'(\vec{r})] &= \langle \psi' | T + V_{ee} | \psi' \rangle + \langle \psi' | V | \psi' \rangle \\ &= F[n'(\vec{r})] + \int n'(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r , \end{aligned} \quad (5.77)$$

und

$$\begin{aligned} E[n_0(\vec{r})] &= \langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \\ &= F[n_0(\vec{r})] + \int n_0(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r . \end{aligned} \quad (5.78)$$

Nun gilt aufgrund des Variationsprinzips

$$E[n'(\vec{r})] > E[n_0(\vec{r})] = E_0 = \min \{E[n(\vec{r})]\} , \quad (5.79)$$

unter der Variationsbedingung

$$\frac{\partial E[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \Big|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})} = 0 \quad (5.80)$$

5.2.2 Lokale Dichtefunktional-Näherung (LDA)

Auf Basis des HKS-Theorems schreibt man die Grundzustandsenergie als

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n(\vec{r})] . \quad (5.81)$$

Das durch Glg.(5.81) definierte Funktional $G[n(\vec{r})]$ setzt sich aus dem Funktional für die kinetische Energie und für die Austausch- und Korrelationsenergie zusammen

$$G[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E^{xc}[n(\vec{r})] . \quad (5.82)$$

Für das Austausch- und Korrelationsfunktional macht man nun eine Lokale-Dichte-Näherung der Form

$$E^{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r , \quad (5.83)$$

wobei

$$\epsilon_{xc}[n(\vec{r})] = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3} \quad (5.84)$$

die Austauschenergie pro Teilchen für ein homogenes Elektronengas mit der lokalen Dichte $n(\vec{r})$ ist. Die Variation des Funktionals Glg.(5.81) führt mit der Nebenbedingung der Teilchenerhaltung

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r \quad (5.85)$$

auf die Gleichung

$$\frac{\partial T[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})] - \lambda = 0 , \quad (5.86)$$

mit

$$\mu_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E^{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = \frac{\partial \{n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})]\}}{\partial n(\vec{r})} = -\frac{e^2}{\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3} , \quad (5.87)$$

wobei der Lagrange'sche Multiplikator λ die Nebenbedingung aus Glg.(5.85) sicherstellt. Wir stehen nun vor dem Problem, dass wir das Funktional für die kinetische Energie nicht kennen. Man geht nun zurück zu den Einteilchenwellenfunktionen und schreibt die Dichte als

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 . \quad (5.88)$$

Eine weitergehende Annahme über den Zusammenhang zwischen der Einteilchen- und der Vielteilchenwellenfunktion ist dabei nicht notwendig. Die Funktionalableitung nach der Dichte wird nun über eine Variation nach den Orbitalen $\varphi_i(\vec{r})$ durchgeführt. Mit

$$T[n(\vec{r})] = \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d^3r \quad (5.89)$$

erhalten wir als Ergebnis der Variation nach den $\varphi_i^*(\vec{r})$ eine Bestimmungsgleichung für die $\varphi_i(\vec{r})$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \mu_{xc}[n(\vec{r})]}_{V_{eff}} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) . \quad (5.90)$$

Gleichung (5.90) ist eine verallgemeinerte Einteilchen-Schrödinger-Gleichung, in der das Vielteilchen Potential durch ein effektives Einteilchenpotential $V_{eff}(\vec{r})$ ersetzt wurde. Multiplikation von links mit $\varphi_i^*(\vec{r})$, Integration und Summation über die besetzten Zustände ergibt

$$\begin{aligned} & \underbrace{\sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) d^3 r}_{T[n(\vec{r})]} + \underbrace{\int V(\vec{r}) \sum_i \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d^3 r}_{n(\vec{r})} \\ & + e^2 \int \underbrace{\sum_i \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})}_{n(\vec{r})} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int \underbrace{\sum_i \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \mu_{xc}[n(\vec{r})]}_{n(\vec{r})} d^3 r \\ & = \sum_i \epsilon_i . \end{aligned} \quad (5.91)$$

Subtrahiert man nun den Ausdruck für die Grundzustandsenergie (Glg.(5.81)) von Glg.(5.91) so erhält man

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int n(\vec{r}) \{ \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] - \mu_{xc}[n(\vec{r})] \} d^3 r . \quad (5.92)$$

Die Gleichungen (5.90) und (5.92) sind das Äquivalent der Einteilchen- und Gesamtenergiegleichungen der Hartree-Fock Methode in der Lokalen-Dichte-Näherung. Sie werden auch oft als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet und stellen die Grundlage von *ab initio*-Methoden zur Berechnung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Festkörpern dar.

5.3 Starke elektronische Korrelationen

Während die Dichtefunktionaltheorie für einfache Metalle sehr gute Ergebnisse liefert, scheitert dieser Ansatz ganz oder teilweise in Systemen, für die eine Beschreibung in Form von Orbitalen notwendig ist. Wenn man sich also zu weit vom Elektronengas entfernt, so wird es notwendig, die *mean field*-Beschreibung der Elektronenkorrelation durch einen mikroskopischen Ansatz zu erweitern. Ganz allgemein kann man sagen, dass in Systemen, in denen sehr flache Bänder existieren, die Korrelationseffekte nicht mehr vernachlässigbar sind. Typische Vertreter dieser Klasse sind die Übergangsmetalle wie FeO, CoO und NiO, die experimentell antiferromagnetische Isolatoren sind, von der LDA jedoch als Metalle beschrieben werden.

Ganz analog ist das Beispiel für den Hochtemperatursupraleiter La_2CuO_4 , welcher ebenfalls ein antiferromagnetischer Isolator ist, und der im Rahmen der LDA ein nicht-magnetisches Metall wird. Zudem kann LDA die hohen effektiven Massen in Schwer-Fermionen-Systemen und auch quantenkritisches Verhalten nicht beschreiben. Der Grund liegt in der schlechten Näherung für die Coulombkorrelation, welche wichtig wird, wenn Elektronen gleiche Orbitale besetzten sollen. Formal bedeutet dies jedoch, dass man den *mean field*-Ansatz verlassen muss und dafür die Elektron-Elektron Wechselwirkung am besten als Paarwechselwirkung berücksichtigen sollte. Dieser mikroskopische Ansatz führt jedoch zu enormen numerischen Problemen, sodass früh begonnen wurde nach sogenannten "toy-models" zu suchen die eine verbesserte Beschreibung der Coulombkorrelation zulassen und dennoch "rechenbar" sind.

5.3.1 Hubbard-Modell

Das Hubbard-Modell kombiniert *electron hopping* zwischen benachbarten Gitterplätzen mit der Coulombabstossung zwischen Elektronen am selben Gitterplatz (J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A, **267** 283 (1963), Phys. Rev. B, **19** 2626 (1979), ibid. **20** 4548 (1979)). In seiner einfachsten Form lautet der Hubbard-Hamiltonoperator

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} . \quad (5.93)$$

Das *electron hopping* zwischen den Gitterplätzen i und j wird durch den Parameter t_{ij} beschrieben, während der Parameter U (das ist das sog. Hubbard- U) die Coulombwechselwirkung zwischen dem spin-up- und spin-down-Elektron am Gitterplatz i beschreibt. $c_{i\sigma}^\dagger, c_{i\sigma}$ sind die Fermionen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Elektron mit Spin σ am Gitterplatz i und $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ ist der entsprechende Besetzungszahloperator (Leiteroperator), der die Anzahl der Elektronen mit Spin σ am Gitterplatz i misst. Diese Fermionenoperatoren genügen den folgenden Antikommatorregeln

$$\left[c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma'} \right] = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \quad \left[c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma'}^\dagger \right] = [c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}] = 0 . \quad (5.94)$$

In Abhängigkeit vom Vorzeichen von U kann der Hubbard Hamiltonoperator verschiedenen Zustände des Elektronensystems beschreiben:

- $U > 0$ (*abstossend*): paramagnetisch metallisch, ferromagnetisch metallisch, antiferromagnetisch isolierend,
- $U < 0$ (*anziehend*): normale Fermiflüssigkeit, Supraleitung, Ladungsdichtewelle (Isolator), normale Boseflüssigkeit (Isolator).

U ist jedoch nicht der einzige Parameter. Es gibt weiters die Stärke des *electron hopping* t_{ij} und die Temperatur T . Weitere "versteckte" Variablen sind die Dimensionalität des Systems und das Kristallgitter, auf dem das Problem definiert ist. Da die Bandauffüllung (daher die Anzahl der Elektronen) eine wichtige Rolle spielt, kann auch die Elektronendichte $n =$

$n_\uparrow + n_\downarrow$ als Parameter des Hubbard-Hamiltonoperators angesehen werden. Da das Pauli-Prinzip untersagt, dass zwei Elektronen mit gleichem Spin den selben Gitterplatz besetzen, findet man $n_\sigma \leq 1$ für $\sigma = \uparrow, \downarrow$ und daher $n \leq 2$. Der Spezialfall $n = 1$ beschreibt ein halbgefülltes Band und im Allgemeinen eine anitferromagnetische Ordnung.

Es ist relativ einfach, für den Fall $U = 0$ eine Lösung für den Hubbard-Hamiltonoperator anzugeben. Die Lösung gelingt, indem man die Erzeuger und Vernichter Fouriertransformiert. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für H lautet

$$i\hbar\dot{c}_{i\sigma} = - \sum_j t_{ij} c_{j\sigma} \quad , \quad (5.95)$$

mit den fouriertransformierten Operatoren

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma} \quad , \quad c_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_j} c_{\vec{k}\sigma} \quad ,$$

erhält man für einen bestimmten Wert \vec{k}

$$i\hbar\dot{c}_{\vec{k}\sigma} = - \sum_j t_{ij} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} c_{\vec{k}\sigma} \quad . \quad (5.96)$$

Andererseits gilt für die Zeitentwicklung eines Eigenzustandes

$$i\hbar\dot{c}_{\vec{k}\sigma}(t) = \epsilon_{\vec{k}}^0 c_{\vec{k}\sigma}(t) \quad , \quad (5.97)$$

wobei gilt

$$c_{\vec{k}\sigma}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\vec{k}}^0 t} c_{\vec{k}\sigma}(0) \quad , \quad (5.98)$$

und damit durch Vergleich von Glg.(5.96) und Glg.(5.97)

$$\epsilon_{\vec{k}}^0 = \epsilon_0 - \sum_{j \neq i} t_{ij} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad . \quad (5.99)$$

Für ein 2^d quadratisches Gitter mit $\vec{R}_i - \vec{R}_j = a$ erhält man $\epsilon_{\vec{k}}^0 = -2t_{ij} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$ was zu einer Bandbreite $W = 4t_{ij}$ führt.

In ähnlicher Weise behandelt man den Fall für $U \neq 0$ jedoch im Rahmen der Hartree-Fock Näherung. Das bedeutet, dass man die Hubbard Wechselwirkung $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ annähert durch $\bar{n}_{i\uparrow}n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}\bar{n}_{i\downarrow} - \bar{n}_{i\uparrow}\bar{n}_{i\downarrow}$. Die Größen $\bar{n}_{i\sigma}$ sind die thermodynamischen Mittelwerte und müssen selbstkonsistent bestimmt werden. Die physikalische Interpretation dieser Näherung ist, dass Fluktuationen in der Doppelbesetzung $n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ unterdrückt werden. Die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left(i\hbar \frac{d}{dt} - \epsilon_0 - U\bar{n}_{i-\sigma} \right) c_{i\sigma} = - \sum_j t_{ij} c_{j\sigma} \quad . \quad (5.100)$$

Die Lösungen stellen zwei Bänder für die zwei Spins dar, die durch die Hubbardwechselwirkung U aufgespalten werden.

$$\epsilon_{\vec{k}}^{\uparrow} = \epsilon_{\vec{k}}^0 + \frac{1}{2}U(\bar{n} + m) \quad , \quad \epsilon_{\vec{k}}^{\downarrow} = \epsilon_{\vec{k}}^0 + \frac{1}{2}U(\bar{n} - m) \quad , \quad (5.101)$$

$$\text{mit } \bar{n}_{\uparrow} = \frac{1}{2}(\bar{n} + m) \quad , \quad \bar{n}_{\downarrow} = \frac{1}{2}(\bar{n} - m) \quad . \quad (5.102)$$

Die Bandaufspaltung beträgt daher $\Delta E = Um = \epsilon_{\vec{k}}^{\uparrow} - \epsilon_{\vec{k}}^{\downarrow}$. Die Unterdrückung der Quantenfluktuationen (vergl. mean-field Näherung für den Heisenbergoperator) führt ebenfalls auf eine mean-field Näherung wobei Um das entsprechende Molekularfeld ist. (Zum Begriff des Molekularfeldes siehe bitte Weiss Modell im Skriptum FK-I)

5.3.2 Korrelationskorrekturen in der LDA

LDA+U

Wie schon in der Einleitung zum Hubbard Modell ausgeführt, gelangt die LDA im Fall stark korrelierter Elektronen an Ihre Grenzen. Man versucht daher die Vorteile der LDA beizubehalten und gleichzeitig die Fehler in der Behandlung der Korrelationen zu verbessern. Ein möglicher Ansatz besteht darin eine Hubbardwechselwirkung einzubauen. Dieser Weg wird in der Literatur als LDA+U bezeichnet und man verbessert die LDA Beschreibung durch Berücksichtigung eines Hubbard U Terms und der Austauschenergie J (spin-flip) entsprechend der Hund'schen Regeln.

$$\begin{aligned} H = & H_{LDA} - H_{LDA}^U + \frac{1}{2} \sum_{i,l} \sum'_{m\sigma,m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_{ilm\sigma} n_{ilm'\sigma'} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \sum'_{m\sigma,m'\sigma'} J_{mm'} c_{ilm\sigma}^\dagger c_{ilm'\bar{\sigma}}^\dagger c_{ilm'\sigma} c_{ilm\bar{\sigma}} \quad . \end{aligned} \quad (5.103)$$

Die Summe \sum' bedeutet, dass zumindest zwei Indizes eines Operators verschieden sein müssen, $\bar{\sigma} = \downarrow (\uparrow)$ für $\sigma = \uparrow (\downarrow)$. Da in der LDA Korrelationen rudimentär beschrieben werden subtrahiert man diesen Anteil in Form von H_{LDA}^U um Doppelzählungen zu vermeiden. Dies ist jedoch nicht exakt möglich, man korrigiert die LDA Energie durch die Näherung (wobei man sich z.B. nur auf die d -Elektronen beschränkt, $l = 2$)

$$E_{LDA}^U = \frac{1}{2}\bar{U}n_d(n_d - 1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} n_{d\sigma}(n_{d\bar{\sigma}} - 1) \quad , \quad (5.104)$$

wobei $n_{d\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}$ die Gesamtzahl der wechselwirkenden Elektronen pro Spin und $n_d = \sum_{\sigma} n_{d\sigma}$ sind. \bar{U} und J sind mittlere Coulombwechselwirkung und Austauschenergie. Typischerweise gilt $U_{mm}^{\uparrow\downarrow} = U$, $J_{mm'} = J$, $U_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U - J - J\delta_{\sigma\sigma'}$ für $m \neq m'$ (wobei das erste J von der reduzierten Coulombabstossung für unterschiedliche m kommt und $J\delta_{\sigma\sigma'}$

von der reduzierten Coulombabstossung für gleiche Spins stammt) Ist nun M die Anzahl der wechselwirkenden Orbitale (z.B. $M = 5$ für d -Elektronen) so ist \bar{U} gegeben durch

$$\bar{U} = \frac{U + (M - 1)(U - J) + (M - 1)(U - 2J)}{2M - 1} . \quad (5.105)$$

Das Problem, das bei der Anwendung entsteht ist nicht nur durch die erforderlichen Näherungen gegeben, sondern liegt auch darin, dass der Ansatz nicht mehr variationell ist. Es gibt daher kein Kriterium für die Qualität der gemachten Näherungen. Dennoch lassen sich durch Wahl eines geeigneten Wertes für U experimentelle Befunde erklären und interpretieren. Ein Beispiel ist die intermetallische Verbindung FeAl die in der CsCl-Struktur kristallisiert. Experimentell ist FeAl nicht-magnetisch, dennoch liefert die einfache LDA Rechnung immer einen sehr stabilen magnetischen Grundzustand. Erst nach einer Korrelationskorrektur von $U \simeq 5\text{eV}$ verschieben sich die Fe d -Bänder derart, dass ein nicht-magnetischer Grundzustand entsteht (Phys.Rev. Letters **87** 196401 (2001)).

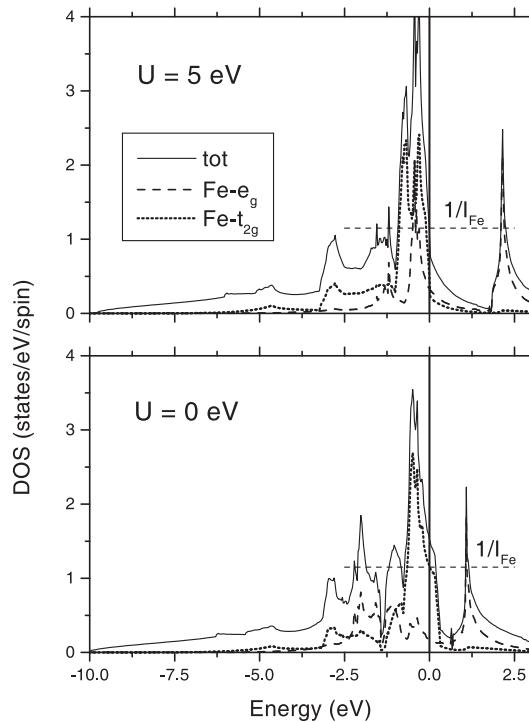


Abbildung 5.7: Elektronische Zustandsdichte für FeAl für $U = 0\text{eV}$ und $U = 5\text{eV}$.

5.3.3 Dynamische Molekularfeld-Theorie (DMFT)

Der Haupteffekt der Elektronenkorrelation besteht in einer dynamischen Abschirmung von Löchern die durch Quasiteilchen Anregungen entstanden sind. Wird ein Quasiteilchen (Elektron mit effektiver Masse) über die Fermifläche angeregt, so lässt es ein Loch zurück. Dieses positiv geladene Loch wird jedoch von den anderen Elektronen aufgrund deren Polarisierbarkeit (Dielektrizitätskonstante) ganz oder teilweise abgeschirmt, sodass sich das Potential des Loches ändert. Diesen dynamischen Effekt versucht man im Rahmen der DMFT und der GW Methode zu berücksichtigen. Eine detaillierte Beschreibung des Formalismus geht weit über den Rahmen dieser Vorlesung hinaus. Es soll nur erwähnt werden, dass beide Ansätze, die ja im Gegensatz zu LDA+U tatsächlich Vielteilcheneffekte beschreiben, sehr erfolgreich zu sein scheinen und trotz des großen numerischen Aufwandes einen gangbaren Weg zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten aufzeigen.

Anhang A

Das Fermigas

Wir interessieren uns hier für freie Elektronen im Festkörper. Ausgangspunkt wird die Sommerfeld-Theorie der Metalle (vgl. Skriptum Festkörperphysik I) sein, in der, abgesehen vom Pauliprinzip, das zur Fermi-Dirac-Verteilung führt, keine Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Der Grundzustand ist die gefüllte Fermikugel: alle Zustände im \vec{k} -Raum mit Wellenvektoren kleiner oder gleich dem Fermiwellenvektor k_F sind besetzt, alle anderen Zustände sind unbesetzt. Niederenergetische (Teilchen-Loch-) Anregungen werden einfach dadurch erzeugt, dass ein Elektron von einem Ort knapp unterhalb der Fermifläche an einen Ort knapp oberhalb gebracht wird. Ein solcher angeregter Zustand wird durch die Angabe der Impuls- und Spin-Quantenzahlen des jetzt leeren Zustandes unterhalb der Fermienergie (Loch) und des neu besetzten Zustandes oberhalb der Fermienergie (Teilchen) eindeutig gekennzeichnet.

A.1 Quantenstatistik der Fermionen

Um die quantenmechanischen Eigenschaften eines Ensembles von Teilchen zu beschreiben, muss man die entsprechende Quantenstatistik bestimmen. Wie diese Statistik aussieht, hängt von den Eigenschaften der Teilchen ab. Die Fermistatistik fundiert auf drei Forderungen:

- Die Teilchen sind ununterscheidbar
- Die Teilchen folgen dem Pauliprinzip (Austauschwechselwirkung); man hat es daher mit Teilchen zu tun, deren Spin gegeben ist durch $n + 1/2$ mit $n \in N$. Die Wellenfunktionen dieser Fermionen sind antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Teilchen.
- Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sind schwach (strenggenommen null).

Bei einer mittleren Energie ε_s habe ein Systems eine Anzahl a_s von Quantenzuständen mit den Besetzungszahlen n_s . Die Anzahl der verschiedenen Verteilungen der Teilchen auf die Quantenzustände ist daher gegeben durch

$$W_s = \frac{a_s!}{n_s! (a_s - n_s)!} . \quad (\text{A.1})$$

Die Division durch $n_s!$ trägt unserer Forderung nach Ununterscheidbarkeit Rechnung. (z.B. $a_s = 3$, $n_s = 2 \Rightarrow W_s = 3$. Hätte man die klassische Maxwell-Boltzmann Statistik verwendet, so käme man auf $W_s = a_s^{n_s} = 9$.) W_s ist natürlich proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand besetzt ist oder nicht. Die Gesamtwahrscheinlichkeit W ist das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten, für eine Anzahl von Teilchenzuständen N und eine Gesamtenergie E :

$$W = \prod_s W_s = \prod_s \frac{a_s!}{n_s! (a_s - n_s)!} , \quad (\text{A.2})$$

$$N = \sum_s n_s , \quad (\text{A.3})$$

$$E = \sum_s \varepsilon_s n_s . \quad (\text{A.4})$$

Wir maximieren nun die Entropie (Maximierung von W) unter der Nebenbedingung, dass die Teilchenzahl N und die Gesamtenergie konstant sind, wobei wir Boltzmann's Formel $S = k_B \ln(W)$ anwenden

$$dS = k_B d(\ln(W)) = k_B \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial n} \right) dn .$$

Dabei müssen wir nur eine Variation bezüglich der Besetzungszahl n durchführen, da alle anderen Variablen durch n ausgedrückt werden können. Es ist nun nur nötig, die Größe $\partial \ln(W)/\partial n$ zu berechnen, da W die Wahrscheinlichkeit für den wahrscheinlichsten Zustand des Systems ist. Wir schreiben die Variation daher als

$$\partial \ln(W) - \alpha \partial N - \beta \partial E = 0 , \quad (\text{A.5})$$

wobei man die Lagrange Multiplikatoren α und β einführt. Mit den Glg. (A.2)–(A.4) erhält man

$$\begin{aligned} \partial N &= \sum_s \partial n_s , \\ \partial E &= \sum_s \varepsilon_s \partial n_s . \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Die Berechnung von $\ln W$ ist etwas aufwändiger:

$$\ln W = \sum_s \ln W_s = \sum_s \ln \frac{a_s!}{n_s! (a_s - n_s)!} .$$

Man verwendet Stirling's Näherung für den Logarithmus der Fakultät

$$\ln(k!) \simeq k \ln(k) - k \quad (\text{A.7})$$

an und erhält

$$\begin{aligned}\ln W &= \sum_s \ln(a_s!) - \ln(n_s!) - \ln(a_s! - n_s!) \\ &= \sum_s n_s \ln\left(\frac{a_s}{n_s} - 1\right) - a_s \ln\left(1 - \frac{n_s}{a_s}\right) .\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

Dies ergibt für die Variation aus Glg.(A.5)

$$\sum_s \left(\ln\left(\frac{a_s}{n_s} - 1\right) - \alpha - \beta\varepsilon_s \right) \partial n_s = 0 .\quad (\text{A.9})$$

Nach dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes muss diese Variationsbedingung nun für jedes s gelten:

$$\ln\left(\frac{a_s}{n_s} - 1\right) - \alpha - \beta\varepsilon_s = 0 ,\quad (\text{A.10})$$

und daher

$$n_s = \frac{a_s}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_s) + 1} = a_s f(\varepsilon_s) .\quad (\text{A.11})$$

Unsere Voraussetzungen für das Verhalten der Teilchen führen also zur Fermi-Dirac-Statistik. Hätten wir die klassische Statistik mit der Wahrscheinlichkeit $W = a_s^{n_s}$ benutzt, so hätten wir die Boltzmann Statistik erhalten

$$n_s = \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_s) .\quad (\text{A.12})$$

Um nun die Zustandssumme zu berechnen, verwenden wir Glg.(A.11) und (A.8)

$$\ln W = \sum_s [n_s(\alpha + \beta\varepsilon_s) + a_s \ln(1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_s))] .\quad (\text{A.13})$$

Mit dem totalen Differential der Energie E

$$\partial E = \sum_s \varepsilon_s \partial n_s + \sum_s n_s \partial \varepsilon_s .\quad (\text{A.14})$$

führt man nun die thermodynamischen Variablen Entropie TdS und Arbeit dW' ein. Man schreibt nun $\ln W$ als:

$$\partial \ln W = \sum_s \alpha \partial n_s + \sum_s \beta \varepsilon_s \partial n_s .\quad (\text{A.15})$$

Unter der Bedingung, dass die Teilchenzahl konstant ist, setzt man $\alpha \sum_s \partial n_s = 0$. Für den zweiten Term ist dies jedoch nicht möglich, da man eine Summe über das Produkt von ∂n_s und dem „spektralen Gewicht“ Energie zu bilden hat. Fasst man nun alles zusammen, so erhält man eine differentielle Form der Boltzmann Beziehung

$$\partial \ln W = \beta T \partial S .\quad (\text{A.16})$$

Gleichung (A.16) ist auch eine implizite Definition für den Lagrange Multiplikator β , welcher den Wert $1/(k_B T)$ annimmt. Wir schreiben die Entropie nun als

$$\frac{S}{k_B} = \ln W = \sum_s [n_s(\alpha + \beta\varepsilon_s) + a_s \ln(1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_s))] \quad . \quad (\text{A.17})$$

Führt man die Summation aus, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \alpha N + \beta E + Z \quad , \\ Z &= \sum_s a_s [\ln(1 + \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_s))] \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Die Größe Z wird als „Zustandssumme“ bezeichnet. Z ist eine zentrale Größe der statistischen Thermodynamik und erlaubt die direkte Berechnung der Zustandsvariablen des Systems. Einige ihre Eigenschaften sind:

$$\begin{aligned} N &= \sum_s n_s = -\frac{\partial Z}{\partial \alpha} \quad , \\ P &= k_B T \frac{\partial Z}{\partial V} \quad , \\ T \partial S &= \partial E + k_B T \partial Z = \partial E + P \partial V \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A.2 Die Freie Energie des Fermigases

Die Freie Energie F und die Freie Enthalpie G sind gegeben durch

$$F = E - TS = -k_B T (N\alpha + Z) \quad , \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} G &= F + PV = -k_B T (N\alpha + Z) + k_B T Z \\ &= -Nk_B T \alpha \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Glg.(A.21) erlaubt eine Definition des Lagrange Multiplikators α , welcher durch das chemische Potential μ ausgedrückt wird

$$\frac{G}{N} = -\alpha k_B T = \mu \quad .$$

Wir sind davon ausgegangen, dass a_s die Anzahl der Quantenzustände bei einer Energie ε_s sind. Wenn man nun quasi-kontinuierliche Energiezustände annimmt, so ersetzt man a_s durch die Zustandsdichte $N(\varepsilon)$. Da $N(\varepsilon)$ die Anzahl der Zustände im Energieintervall $d\varepsilon$ ist, schreibt man

$$\begin{aligned} a_s &\Rightarrow N(\varepsilon) d\varepsilon \quad , \\ n_s &\Rightarrow N(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad , \end{aligned}$$

wobei $f(\varepsilon)$ die Fermi-Dirac-Verteilung ist. In der Festkörperphysik ist die Zustandsdichte eine zentrale Größe für das Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Sie ist das Festkörperanalogon zu den Energieniveaus in einem freien Atom mit bestimmten Besetzungszahlen.

Für $T \neq 0$ multipliziert man die Zustandsdichte mit der Fermi-Dirac-Verteilung

$$N(\varepsilon) f(\varepsilon) = N(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right) + 1} . \quad (\text{A.22})$$

Unter Verwendung der Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ wird die Zustandssumme zu

$$Z = \int_0^{\infty} N(\varepsilon) \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)\right) d\varepsilon . \quad (\text{A.23})$$

Aus der Vorlesung FKPI wissen wir, dass die Zustandsdichte für die freien Elektronen gegeben ist durch

$$N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} . \quad (\text{A.24})$$

In Glg.(A.24) haben wir nicht bezüglich der beiden Spinrichtungen unterschieden. Bei $T = 0\text{K}$ ist das Fermigas natürlich im Zustand der tiefsten Energie. Alle Zustände unterhalb der Fermienergie ε_F sind besetzt, alle Zustände oberhalb sind leer. Dies ist eine direkte Folge der Fermi-Dirac-Verteilung bei $T = 0\text{K}$, welche unterhalb von ε_F gleich 1 und oberhalb gleich 0 ist. Bei $T = 0\text{K}$ ist ε_F daher auch identisch mit dem chemischen Potential μ , welches ja definiert ist als jene Energie, die nötig ist, um dem System ein Teilchen hinzuzufügen. Da alle Zustände unterhalb von ε_F besetzt sind, hat der niedrigste unbesetzte Zustand daher (in einem Metall) die Energie ε_F . In Halbleitern und Isolatoren muss man von dieser Definition abgehen, da dort der niedrigste unbesetzte Zustand vom höchsten besetzten Zustand durch die Bandlücke getrennt ist. In der Halbleiterphysik ist es deswegen üblich, die Fermienergie in die Mitte der Energielücke zu setzen.

Das Konzept der Fermienergie und eine Analyse der Form der Zustandsdichte an der Fermienergie ε_F liefern Informationen über eine große Anzahl von Festkörpereigenschaften (Sommerfeld-Modell). Der Grund dafür liegt darin, dass die Fermifläche die Grenze zwischen den besetzten und den unbesetzten Zuständen darstellt und jede Art von Störung (Anregung) sich nur an dieser Grenze abspielen kann.

Die Zustandsdichte der freien Elektronen (Abb. A.1) hat die Form einer Parabel. Der Ausdruck „parabolisches Band“ wird auch oft synonym für die parabolische Dispersion der Energie der freien Elektronen benutzt, die ja durch $E = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ beschrieben wird. Ein Beispiel für die Zustandsdichte eines einfachen Metalls wird in Abb.A.2 gezeigt. Die annähernd parabolische Form der Zustandsdichte der Valenzelektronen ist typisch für Metalle mit s, p -Elektronen, welche sich annähernd wie freie Elektronen verhalten. Die Abweichungen in der Nähe der Fermienergie sind Effekte der tatsächlichen Bandstruktur im periodischen Kristall und heißen „van Hove–Singularitäten“.

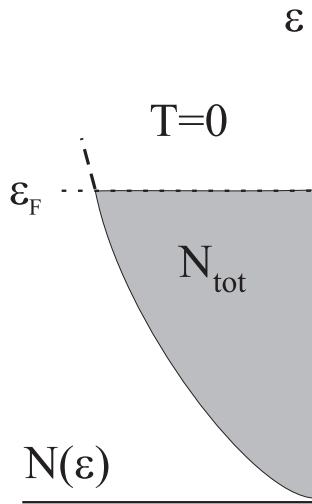


Abbildung A.1: Parabolische Zustandsdichte für das Fermigas bei $T = 0$

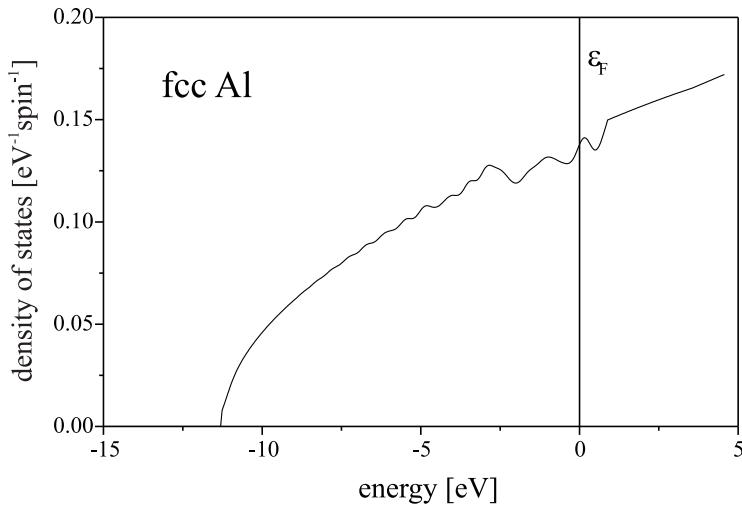


Abbildung A.2: Zustandsdichte des kubisch-flächenzentrierten Aluminiums.

Die Anzahl der Teilchen unterhalb der Fermienergie ist gegeben durch

$$N_{\text{tot}} = \int_0^{\varepsilon_F} N(\varepsilon) d\varepsilon \quad . \quad (\text{A.25})$$

Ist die Teilchenzahl bekannt, so kann man daraus die Fermienergie berechnen

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N_{\text{tot}}}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad . \quad (\text{A.26})$$

Man benutzt nun ε_F um eine äquivalente Temperatur zu definieren $T_F = \varepsilon_F/k_B$, welche als Fermi-Entartungstemperatur (oder kurz Fermitemperatur) bezeichnet wird. T_F bestimmt

die Energieskala für die Anregungen der Elektronen und definiert eine Beziehung zwischen der aktuellen Temperatur des Fermigases und der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Eigenschaften. Für normale Metalle wie Na oder Al ist T_F von der Größenordnung $10^4 - 10^5 \text{ K}$, für Systeme mit starker WW zwischen den Elektronen, wie z.B. den Schwere-Fermionen-Systemen kann T_F auf Werte von $10^2 - 10^3 \text{ K}$ absinken.

Wir haben bereits gesagt, dass bei endlicher Temperatur die Zustandsdichte durch die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung verändert wird (Abb. A.3).

$$N(\varepsilon, T) = \frac{3}{2} \frac{N_{\text{tot}}}{\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{\left(\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) + 1 \right)} , \quad \mu = \mu(T) . \quad (\text{A.27})$$

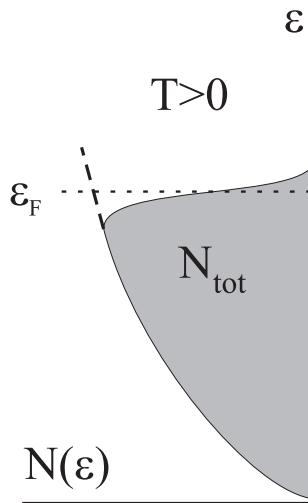


Abbildung A.3: Zustandsdichte des Fermigases bei endlicher Temperatur

Um nun die Eigenschaften des Fermigases bei endlichen Temperaturen zu berechnen, führen wir die folgenden Abkürzungen ein

$$x = \frac{\varepsilon}{k_B T} , \quad \eta = \frac{\mu}{k_B T} , \quad n = \frac{N_{\text{tot}}}{V} . \quad (\text{A.28})$$

Die Anzahl der Teilchen N_{tot} ist gegeben durch

$$\begin{aligned} N_{\text{tot}} &= \int_0^\infty N(\varepsilon, T) d\varepsilon \\ &= \frac{3}{2} N_{\text{tot}} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} F_{1/2}(\eta) , \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

wobei $F_{1/2}(\eta)$ das sogenannte Fermiintegral ist, welches in seiner allgemeinen Form definiert ist als

$$F_y(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^y}{\exp(x - \eta) + 1} dx . \quad (\text{A.30})$$

In den letzten beiden Gleichungen haben wir die obere Integrationsgrenze als unendlich angenommen. Der Grund dafür liegt in der Form der Fermi-Dirac-Verteilung, die bei endlicher Temperatur keine rigorose Definition der Fermienergie zulässt. Gleichung (A.29) erlaubt nun, $F_{1/2}(\eta)$ zu berechnen

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} F_{1/2}(\eta) , \quad \eta = \eta(T) = \frac{\mu}{k_B T} , \\ F_{1/2}(\eta(T)) &= \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} . \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Ganz analog berechnet man die Energie der besetzten Zustände und erhält

$$E = \int_0^\infty \varepsilon N(\varepsilon, T) d\varepsilon = \frac{3}{2} N_{\text{tot}} k_B T \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\eta) , \quad (\text{A.32})$$

$$\Rightarrow \frac{E}{N_{\text{tot}} k_B T} = \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} , \quad (\text{A.33})$$

Die Zustandssumme wird damit zu

$$\begin{aligned} Z &= \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} N_{\text{tot}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + \exp(\eta - x)) dx \\ &= N_{\text{tot}} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\eta) \\ &= \frac{2}{3} N_{\text{tot}} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} = \frac{2}{3} \frac{E}{k_B T} . \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Wir können nun auch die thermodynamischen Variablen Entropie S , Freie Energie F , und Enthalpie G durch die Fermiintegrale ausdrücken

$$\frac{S}{N_{\text{tot}} k_B} = -\eta + \frac{5}{3} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} , \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{F}{N_{\text{tot}} k_B T} = \eta - \frac{2}{3} \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} , \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{G}{N_{\text{tot}} k_B T} = -\alpha = \frac{\mu}{k_B T} = \eta(T) . \quad (\text{A.37})$$

Um diese Beziehungen zu erhalten, sind wir von der Zustandsdichte des Fermigases ausgegangen. Es zeigt sich jedoch, daß diese Formeln auch kompliziertere Metalle wie die Übergangsmetalle recht gut beschreiben können. Der Grund liegt wieder darin, dass die Anregungen nur um einen kleinen Bereich rund um die Fermifläche auftreten, sodass die globale Form der Zustandsdichte nicht eingeht. Dies gilt insbesondere solange T_F viel grösser

als Raumtemperatur ist. Da in diesem Fall jedoch $\eta \gg 1$ und daher $\frac{\mu}{k_B T} \gg 1$, kann man die Fermiintegrale entwickeln

$$F_y(\eta) = \frac{\eta^{y+1}}{y+1} \left[1 + 2 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(y+1)y\ldots(y-2r+2)}{\eta^{2r}} (1 - 2^{1-2r} \zeta(2r)) \right], \quad (\text{A.38})$$

wobei $\zeta(2r)$ die Riemann'sche ζ -Funktion ist.

Für die Fermiintegrale erhält man somit in niedrigster Ordnung von T (ausgedrückt durch η) die Näherungsformeln

$$\begin{aligned} F_{1/2}(\eta) &\cong \frac{2}{3} \eta^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \eta^{-2} + \dots \right) , \\ F_{3/2}(\eta) &\cong \frac{2}{5} \eta^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \eta^{-2} + \dots \right) . \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

Unter Verwendung von Glg.(A.29) kann man nun die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bestimmen

$$F_{1/2}(\eta(T)) = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} \eta^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \eta^{-2} \right) .$$

Mit

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{\mu(0)}{k_B T} = \eta \quad (\text{A.40})$$

erhält man

$$\eta = \frac{\mu(T)}{k_B T} = \frac{\mu(0)}{k_B T} \left(1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)^{\frac{2}{3}} . \quad (\text{A.41})$$

Entwickelt man nun noch $(1-x)^{2/3}$ findet man eine physikalisch sehr intuitive Form, nämlich dass das chemische Potential mit steigender Temperatur abnimmt

$$\mu(T) \simeq \mu(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right) . \quad (\text{A.42})$$

Dieses Verhalten hat seine Begründung darin, dass durch thermische Anregung Teilchen in höhere Zustände befördert werden, was natürlich unbesetzt Zustände unterhalb der Fermienergie erzeugt. Fügt man nun Teilchen zum System hinzu, so muss man nur mehr eine leicht reduzierte Energie unterhalb von $\mu(0)$ aufbringen. Dieser Effekt skaliert wieder mit T_F und es kann daher davon ausgegangen werden, dass er sehr klein ist. Nichtsdestotrotz ist er für die spezifische Wärme des Fermigases verantwortlich. Aus Glg. (A.33), (A.39), und (A.42) berechnet man den Ausdruck für die Gesamtenergie E und für die spezifische Wärem bei konstantem Volumen c_v zu

$$\frac{E}{N_{\text{tot}} \varepsilon_F} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{5}{2}} F_{1/2}(\eta) = \frac{3}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right) , \quad (\text{A.43})$$

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N_{\text{tot}} \varepsilon_F \frac{3}{5} \frac{5\pi^2}{12} 2 \frac{k_B^2}{\varepsilon_F^2} T . \quad (\text{A.44})$$

Schreibt man c_v in der üblichen Form als $c_v = \gamma T$, so wird der Koeffizient des linearen Terms der spezifischen Wärme zu

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{n k_B}{T_F} , \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} . \quad (\text{A.45})$$

Mit Hilfe von Glg.(A.24) und (A.26) drückt man den Faktor γ des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme durch die Zustandsdichte aus und erhält

$$(A.24) \rightarrow N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.46})$$

$$\begin{aligned} (A.26) \rightarrow \varepsilon_F &= \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N_{\text{tot}}}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \Rightarrow N(\varepsilon_F) &= \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} , \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\varepsilon_F) . \quad (\text{A.47})$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen, wenn T vergleichbar zu T_F wird, kann man das Fermintegral asymptotisch entwickeln

$$F_y(\eta) = \Gamma(y+1) \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r-1} \frac{\exp(r\eta)}{r^{y+1}} , \quad (\text{A.48})$$

sodass für $\eta \rightarrow \infty \Rightarrow F_y(\eta) \rightarrow 0$. Mit Glg. (A.33) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{E}{nk_B T} &= \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})} = \frac{3}{2} , \\ \Rightarrow E &= \frac{3}{2} RT , \quad c_v = \frac{3}{2} R . \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Im Hochtemperaturlimit geht das Fermigas in ein System klassischer Teilchen über. Die spezifische Wärme wird konstant und strebt dem Grenzfall des Dulong–Petit’schen Gesetzes zu. Physikalisch wird dieser Zustand nie erreicht, da ja T vergleichbar zu T_F sein müsste, was bei normalen Metallen weit über deren Siedepunkt liegt. In heißen Plasmen können diese Beziehungen jedoch gelten.

A.3 Zustandsdichte

Die erlaubten \vec{k} Zustände für Fermionen in einem periodischen Potential mit der Periodizität L sind durch

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (l_x, l_y, l_z) \quad (\text{A.50})$$

gegeben, wobei die $l_x, l_y, l_z \in \mathcal{N}$ von $-\infty$ bis $+\infty$ gehen. Jeder \vec{k} Zustand kann von 2 Elektronen besetzt werden. Der Grundzustand für eine System mit N Elektronen entsteht dadurch, dass man zuerst den Zustand niedrigster Energie d.h. $|\vec{k}| = 0$ besetzt. Als nächstes folgt der Zustand mit $|\vec{k}| = 2\pi/L(1, 0, 0)$ und so weiter. Die so entstehenden Werte für \vec{k} besetzen somit ein kubisches Gitter, wobei die Abstände zwischen zwei benachbarten \vec{k} Punkten immer $2\pi/L$ sind. Das Volumen für jeden \vec{k} Punkt ist daher $(2\pi/L)^3$. Wann immer man nun z.B. die Anzahl der Teilchen oder deren Energie berechnen will, muss man Summen der Form

$$\sum_{\vec{k}} F_{\vec{k}} \quad (\text{A.51})$$

auswerten, wobei $F_{\vec{k}}$ einen Funktion jener \vec{k} Vektoren ist, wie sie durch Gl. (A.50) gegeben sind. Die Berechnung der Summen erfolgt am einfachsten durch Integrale, wobei Integration ja derart definiert ist, dass man den Raum in Volumenelemente unterteilt, für die man die entsprechende Funktion - multipliziert mit dem Volumen des Elements - aufsummieren:

$$\int d\vec{k} F_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 F_{\vec{k}} \Rightarrow \sum_{\vec{k}} F_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} F_{\vec{k}} \quad . \quad (\text{A.52})$$

In Fällen, in denen die Funktion $F_{\vec{k}}$ eine Deltafunktion z.B. der Form $\delta_{\vec{k}\vec{q}}$ enthält, kann man diese in eine Funktion einer quasi-kontinuierlichen Variablen umschreiben. Damit der rechte Teil von Glg. (A.52) auf beiden Seiten 1 ergibt, wenn wir $F_{\vec{k}}$ durch $\delta_{\vec{k}\vec{q}}$ ersetzen, muss gelten:

$$\delta_{\vec{k}\vec{q}} \rightarrow \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\vec{k} - \vec{q}) \quad . \quad (\text{A.53})$$

Die Summe in Gl. (A.52) läuft über alle Wellenvektoren. Da der zu jedem Wellenvektor gehörende Zustand nach dem Pauliprinzip mit 2 Elektronen besetzt werden darf, wird üblicherweise die Zustandsdichte (*density of states*, manchmal auch *density of levels*) eingeführt

$$N_{\vec{k}} = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \quad (\text{A.54})$$

Mit dieser Definition lässt sich Gl. (A.52) schreiben als

$$\sum_{\vec{k}\sigma} F_{\vec{k}} = V \int d\vec{k} N_{\vec{k}} F_{\vec{k}} \quad (\text{A.55})$$

und folgende Notation einführen

$$\int [d\vec{k}] \equiv \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}} = \int d\vec{k} N_{\vec{k}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} . \quad (\text{A.56})$$

Die Zustandsdichte im \vec{k} -Raum mag etwas trivial wirken, sagt sie doch nichts anderes aus, als dass sich in jedem Volumselement genau 2 Zustände befinden. $N_{\vec{k}}$ hat daher selbst auch keine \vec{k} -Abhängigkeit und ist mehr als Skalierungsgröße zu sehen.

Weiter verbreitet ist die Energie-Zustandsdichte, welche die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall beschreibt. Die Verwendung dieser Zustandsdichte ist dann sinnvoll, wenn man Summen über Funktionen zu bilden hat deren \vec{k} -Abhängigkeit ausschließlich durch eine \vec{k} -abhängige Energie $\varepsilon_{\vec{k}}$ gegeben ist

$$\sum_{\vec{k}\sigma} F(\varepsilon_{\vec{k}}) = V \int d\varepsilon N(\varepsilon) F(\varepsilon) . \quad (\text{A.57})$$

Berechnen wir nun $N(\varepsilon)$

$$\sum_{\vec{k}\sigma} F(\varepsilon_{\vec{k}}) = V \int [d\vec{k}] F(\varepsilon_{\vec{k}}) \quad (\text{A.58})$$

$$= V \int d\varepsilon \int [d\vec{k}] \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) F(\varepsilon) \quad (\text{A.59})$$

$$\Rightarrow N(\varepsilon) = \int [d\vec{k}] \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}) . \quad (\text{A.60})$$

Bei der Ableitung haben wir den Trick benutzt, dass wir in das Integral Gl. (A.58) den Wert 1 in der Form $\int d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})$ hineingeschrieben haben (das Integral über die Deltafunktion gibt den Wert 1). Vertauscht man die Reihenfolge der Integration, erlaubt dies die Zustandsdichte zu identifizieren.