

# **Festkörpertheorie**

**Vorlesung von Prof. Dr. U. Brandt  
im Sommersemester 1986  
an der Universität Dortmund**

**herausgegeben von Stefan Groote**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b> .....	<i>Seite 5</i>
<b>1.1 Literaturhinweise</b> .....	<i>Seite 5</i>
<b>1.2 Quasiteilchen</b> .....	<i>Seite 5</i>
1.2.1 Die elementare Anregung: "Teilchen" .....	<i>Seite 5</i>
1.2.2 Die kollektive Anregung: "Schwingung" .....	<i>Seite 5</i>
<b>2. Behandlung von Vielteilchensystemen</b> .....	<i>Seite 6</i>
<b>2.1 Vertauschbarkeit und Pauli-Prinzip</b> .....	<i>Seite 6</i>
<b>2.2 Fermionensysteme</b> .....	<i>Seite 8</i>
2.2.1 Die Slater-Determinante .....	<i>Seite 8</i>
2.2.2 Erzeuger und Vernichter .....	<i>Seite 9</i>
2.2.3 Die Fermi-Vertauschungsrelationen .....	<i>Seite 10</i>
2.2.4 Die zweite Quantisierung des Fermionensystems .....	<i>Seite 11</i>
2.2.5 Feldoperatoren .....	<i>Seite 13</i>
<b>2.3 Bosonensysteme</b> .....	<i>Seite 13</i>
<b>2.4 Erwartungswerte</b> .....	<i>Seite 15</i>
2.4.1 Die Dichtematrix .....	<i>Seite 15</i>
2.4.2 Fermi- und Bose-Funktionen .....	<i>Seite 16</i>
2.4.3 Wicksches Theorem .....	<i>Seite 17</i>
<b>2.5 Störungsentwicklung</b> .....	<i>Seite 18</i>
2.5.1 Die lineare Antwort .....	<i>Seite 18</i>
2.5.2 Die Antwortfunktion .....	<i>Seite 19</i>
2.5.3 Beispiel: Dichte-Dichte-Antwort .....	<i>Seite 22</i>
2.5.4 Zwei Näherungen .....	<i>Seite 26</i>
2.5.5 Die Zufallsphasen-Näherung .....	<i>Seite 28</i>
<b>3. Fermionen</b> .....	<i>Seite 29</i>
<b>3.1 Die wechselwirkungsfreie Theorie</b> .....	<i>Seite 29</i>
<b>3.2 Freie Elektronen in einem homogenen Magnetfeld</b> .....	<i>Seite 30</i>
3.2.1 Klassische Betrachtungen .....	<i>Seite 30</i>
3.2.2 Das Quantenmechanische Problem ohne Spin .....	<i>Seite 31</i>
3.2.3 Ein-Teilchen-Zustandsdichte und großkanonisches Potential ...	<i>Seite 33</i>
3.2.4 Der De Haas-Van Alphen-Effekt .....	<i>Seite 35</i>
3.2.5 Der Landau-Diamagnetismus .....	<i>Seite 36</i>
3.2.6 Der Pauli-Paramagnetismus .....	<i>Seite 38</i>
3.2.7 Makroskopische Konsequenzen .....	<i>Seite 39</i>
<b>3.3 Wechselwirkende Theorie</b> .....	<i>Seite 40</i>

<i>Festkörpertheorie</i> .....	<i>Seite 3</i>
<b>3.4 Wechselwirkende Elektronen</b> .....	<i>Seite 42</i>
3.4.1 Die selbstkonsistente Feldnäherung .....	<i>Seite 42</i>
3.4.2 Die Hartree-Fock-Näherung .....	<i>Seite 44</i>
3.4.3 Als Beispiel: Die Coulomb-Wechselwirkung .....	<i>Seite 47</i>
3.4.4 Die Korrelationsfunktion .....	<i>Seite 48</i>
<b>4. Elektronen im periodischen Potential</b> .....	<i>Seite 50</i>
<b>4.1 Grundkonstruktionen im Gitter</b> .....	<i>Seite 50</i>
4.1.1 Die Blochfunktionen .....	<i>Seite 51</i>
4.1.2 Reziprokes Gitter und erste Brillouinzone .....	<i>Seite 51</i>
4.1.3 Bandmodelle .....	<i>Seite 52</i>
<b>4.2 Die Näherung fastfreier Elektronen</b> .....	<i>Seite 53</i>
<b>4.3 Die Näherung stark gebundener Elektronen</b> .....	<i>Seite 54</i>
4.3.1 Getrennte Atompotentiale .....	<i>Seite 54</i>
4.3.2 Abschwächung des Extrems .....	<i>Seite 55</i>
4.3.3 Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn .....	<i>Seite 56</i>
<b>4.4 Lineare Kombination atomarer Orbitale</b> .....	<i>Seite 56</i>
4.4.1 Wannier-Funktionen .....	<i>Seite 56</i>
4.4.2 Schwingungen eindimensionaler Kristalle .....	<i>Seite 57</i>
4.4.3 Erweiterung zum LCAO-Ansatz .....	<i>Seite 59</i>
<b>4.5 Wechselwirkung der Gitterelektronen</b> .....	<i>Seite 59</i>
4.5.1 Zwei Elektronen am gleichen Platz .....	<i>Seite 60</i>
4.5.2 Zwei Elektronen an verschiedenen Plätzen .....	<i>Seite 61</i>
4.5.3 Verallgemeinerung auf $N$ Elektronen .....	<i>Seite 62</i>
<b>4.6 Der Weg zum Heisenbergschen Hamiltonoperator</b> .....	<i>Seite 63</i>
<b>5. Bosonen</b> .....	<i>Seite 65</i>
<b>5.1 Echte Bosonen: Die He<sup>4</sup>-Theorie</b> .....	<i>Seite 65</i>
5.1.1 Phänomenologie .....	<i>Seite 66</i>
5.1.2 Die Bogoljubow-Näherung .....	<i>Seite 67</i>
5.1.3 Die Bogoljubow-Transformation .....	<i>Seite 69</i>
5.1.4 Rotatoren .....	<i>Seite 71</i>
<b>5.2 Die Harmonische Näherung</b> .....	<i>Seite 72</i>
5.2.1 Der Harmonische Oszillator .....	<i>Seite 72</i>
5.2.2 Entwicklung um Minimalstellen der potentiellen Energie .....	<i>Seite 73</i>
5.2.3 Übergang in den Raum der Wellenvektoren .....	<i>Seite 74</i>
5.2.4 Diagonalisierung des Hamiltonoperators .....	<i>Seite 75</i>
5.2.5 Entwicklung zur dritten Ordnung .....	<i>Seite 77</i>
5.2.6 Substruktur der Gitterzellen .....	<i>Seite 77</i>
5.2.7 Nachwort .....	<i>Seite 78</i>

<b>5.3 Phononen</b> .....	Seite 79
5.3.1 Glauber-Zustände .....	Seite 79
5.3.2 Das Phonon als Welle im Festkörper .....	Seite 80
5.3.3 Eigenmoden des Phonons .....	Seite 81
<b>5.4 Elektron-Phonon-Wechselwirkung</b> .....	Seite 82
5.4.1 Entwicklung in Eigenmoden .....	Seite 83
5.4.2 Normalprozesse und Umklappprozesse .....	Seite 84
5.4.3 Statische Verzerrung in eine Eigenmode .....	Seite 85
5.4.4 Die Kohn-Anomalie und Peierl's Instabilität .....	Seite 87
5.4.5 Elemente der Supraleitung .....	Seite 88
5.4.6 Nachwort .....	Seite 91
<b>Stichwortverzeichnis</b> .....	Seite 92

## Vorwort

Das hier dargestellte Material entstammt der Vorlesung „Festkörpertheorie“, die Herr Prof. Dr. Uwe Brandt im Sommersemester 1986 an der Universität Dortmund hielt. Dieses Skriptum deckt *nicht* den Themenkreis der *Thermodynamischen Störungstheorie* ab, obwohl dieser sehr wohl in der Vorlesung behandelt wurde. Es erschien mir angesichts der Fülle des Materials angebracht, diesem Themenkomplex ein eigenes Skript zu widmen, in welches ich zugleich die Vorlesung von Herrn Prof. Dr. Gerd Czycholl über „Vielteilchentheorie“ mit einfließen lassen will, welche thematisch eng damit verbunden war. Ebenfalls in diesem zweiten Skript wird auch das „Dichtefunktional“ behandelt werden, welches Herr Prof. Brandt ganz zum Abschluß der Vorlesung ansprach.

Dortmund, den 21. April 1992

Stefan Groote

Achtung!

Dieses Skript ist *nicht* von  
Herrn Prof. Brandt autorisiert.

# 1. Einleitung und Motivation

## 1.1 Literaturhinweise

- Philip L. Taylor: *A Quantum Approach to Solid State*
- Charles Kittel: *Quantum Theory of Solids*
- Ashcroft & Mermin: *Solid State Physics*
- Weiteres zu Quantentheorie und Quantenfeldtheorie des Festkörpers

## 1.2 Quasiteilchen

Die Festkörpertheorie behandelt, grob gesagt, Anregungen aus einem (durchaus nicht bekannten) Grundzustand, und zwar vornehmlich “kleine” Änderungen dieses Grundzustandes,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\nu} \alpha_{\nu} \exp(-i \frac{E_{\nu} t}{\hbar}) |\nu\rangle. \quad (1.1)$$

Ist  $a_{\nu}$  nur für Werte  $E_{\nu}$  in einem schmalen Bereich groß, so beschreibt  $|\psi(t)\rangle$  einen Zustand mit langer Lebensdauer.

Weiterhin sollen solche Zustände relativ leicht zu interpretieren sein. Als die beiden Randpunkte der Interpretationsmöglichkeiten führen wir hier die Konzepte “Teilchen” und “Schwingung” an.

### 1.2.1 Die elementare Anregung: “Teilchen”

Wir betrachten den Grundzustand für wechselwirkungsfreie Fermionen, den sogenannten Fermi-See. Eine elementare Anregung ist beispielsweise die Erzeugung eines zusätzlichen Elektrons mit einer Energie  $\varepsilon$ , die größer als die Fermienergie  $E_F$  ist, das Entfernen eines Elektrons aus einem Energieniveau  $\varepsilon'$ , das unter dem Fermienergielevel liegt, oder die Kombination aus beiden Anregungen. Es gilt:

$$E = E_0 + \varepsilon \quad \text{oder} \quad E = E_0 - \varepsilon' \quad \text{oder} \quad E = E_0 + \varepsilon - \varepsilon'. \quad (1.2)$$

### 1.2.2 Die kollektive Anregung: “Schwingung”

Wir betrachten “Plasma-Schwingungen”. Dazu stellen wir uns die Elektronen als Gas über einem Ionenuntergrund vor. Dann gilt die *Kontinuitätsgleichung*

$$\dot{\rho} = -\text{div } \vec{j}. \quad (1.3)$$

Die *Gesamtladungsdichte*  $\rho$  setzt sich zusammen aus einem Elektronen- und einem Ionenanteil,  $\rho = \rho_{\text{el}} + \rho_{\text{ion}}$ . Im nichtangeregten Zustand haben wir elektrische Neutralität vorliegen. Die Ionen sitzen aufgrund der höheren Masse

fest, die Elektronen bewegen sich. Die Änderung der Gesamtladungsdichte kann daher nur von dieser Bewegung der Elektronen herrühren. Es ist:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho_{\text{el}} + \rho_{\text{ion}} = \delta\rho_{\text{el}} \quad \text{mit} \quad \int \delta\rho_{\text{el}} d^3x = 0, \quad (1.4)$$

$$\vec{j} = \rho_{\text{el}} \cdot \vec{v}_{\text{el}}. \quad (1.5)$$

Die Geschwindigkeitsänderung der Elektronen wird wiederum durch das entstehende elektrische Feld  $\vec{E}$  bestimmt:

$$m\vec{v}_{\text{el}} = e\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \text{div} \dot{\vec{v}}_{\text{el}} = \frac{e}{m} \text{div} \vec{E} = \frac{e\rho}{\varepsilon_0 m} = \frac{e}{\varepsilon_0 m} \delta\rho_{\text{el}} \quad (1.6)$$

Um eine Differentialgleichung für  $\delta\rho_{\text{el}}$  aufstellen zu können, berechnen wir die zweite Ableitung:

$$\delta\ddot{\rho}_{\text{el}} = \ddot{\rho} = -\frac{\partial}{\partial t} \text{div} \vec{j} = -\frac{\partial}{\partial t} \text{div}(\rho_{\text{el}} \cdot \vec{v}_{\text{el}}) \quad (1.7)$$

$\vec{v}_{\text{el}}$  ist nach Gleichung (1.6) bereits klein, daher kann  $\rho_{\text{el}}$  in nullter Ordnung eingesetzt werden,  $\rho_{\text{el}} \approx \rho_0 = en_0$ , wobei  $n_0$  die Teilchendichte der Elektronen ist:

$$\delta\ddot{\rho}_{\text{el}} = -\rho_0 \text{div} \frac{\partial \vec{v}_{\text{el}}}{\partial t} = -\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m} \delta\rho_{\text{el}}. \quad (1.8)$$

Für Metalle ergibt sich

$$\omega_p := \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m}} \sim 10^{16} \text{ Hz}.$$

## 2. Behandlung von Vielteilchensystemen

### 2.1 Vertauschbarkeit und Pauli-Prinzip

Wir betrachten zunächst ein einzelnes Teilchen mit Spin und die zugehörige Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators:

$$H\psi_l(x) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(x) \right) \psi_l(x) = \varepsilon_l \psi_l(x). \quad (2.1)$$

Dabei soll  $x = (r, \sigma)$  die Orte und Spins der Teilchen angeben. Gehen wir über zu zwei Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken, so ergibt sich entsprechend die Gleichung

$$\left( \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V_1(x_1) + V_2(x_2) \right) \psi(x_1, x_2) = \varepsilon \psi(x_1, x_2). \quad (2.2)$$

Nehmen wir ferner an, daß die Massen der Teilchen und die Potentiale, in denen sie sich befinden, gleich sind, so läßt sich dieses Zweiteilchenproblem mit dem Ansatz

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2.3)$$

lösen. Entsprechendes gilt für mehr als zwei Teilchen. Das *Pauli-Prinzip* besagt nun für dieses Problem, daß die Vertauschung zweier identischer Teilchen in der Vielteilchenwellenfunktion keine Auswirkungen auf die Physik des Gesamtsystems haben kann:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) \mapsto \psi(x_{p(1)}, \dots, x_{p(n)}) \quad (p \text{ ist eine Permutationsabbildung}) \quad (2.4)$$

Allerdings ist ein räumlich konstanter *Phasenfaktor* vor der Wellenfunktion nicht observabel, d.h. beeinflußt die Physik des Vielteilchensystems nicht. Wir können also einen Phasenfaktor anfügen, der ein Funktional der Permutation ist:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = e^{i\varphi[p]} \psi(x_{p(1)}, \dots, x_{p(n)}) \quad (2.5)$$

Betrachten wir z.B. die *Transposition* der Teilchen 1 und 2:

$$\psi(x_1, x_2, \dots) = e^{i\varphi_{12}} \psi(x_2, x_1, \dots). \quad (2.6)$$

Der zugehörige *Transpositionsoperator*  $T_{12}$  ist eine lineare Abbildung und besitzt den Eigenwert  $e^{-i\varphi_{12}}$ :

$$T_{12}\psi(x_1, x_2, \dots) = \psi(x_2, x_1, \dots) = e^{-i\varphi_{12}} \psi(x_1, x_2, \dots). \quad (2.7)$$

Die Transposition zweimal ausgeführt müßte nach elementarem Verständnis wieder auf die Ausgangswellenfunktion zurückführen:

$$(T_{12})^2 \psi(x_1, x_2, \dots) = e^{-2i\varphi_{12}} \psi(x_1, x_2, \dots) \stackrel{!}{=} \psi(x_1, x_2, \dots), \quad (2.8)$$

folglich  $e^{-2i\varphi_{12}} = 1$  oder  $e^{-i\varphi_{12}} = \pm 1$ . Dies gilt für *jede* Transposition. Durch eine Dreiecksvertauschung können wir zudem zeigen, daß alle Phasenfaktoren gleich sein müssen:

$$T_{1l} = T_{2l}T_{12}T_{2l} \quad \Rightarrow \quad e^{-i\varphi_{1l}} = (e^{-i\varphi_{2l}})^2 e^{-i\varphi_{12}} = e^{-i\varphi_{12}}. \quad (2.9)$$

Hat dieser Faktor den Wert  $-1$ , so sprechen wir von *Fermionen*, andernfalls von *Bosonen*. Der Phasenfaktor einer beliebigen Permutation berechnet sich durch Zusammenfügen der Phasenfaktoren geeigneter Transpositionen.

## 2.2 Fermionensysteme

### 2.2.1 Die Slater-Determinante

Wir haben in Kapitel (2.1) gesehen, wie sich die Wellenfunktion eines Zwei-Teilchen-Systems aus der Wellenfunktion des Ein-Teilchen-Systems bilden lässt, wenn die Teilchen nicht wechselwirken. Nun ist  $\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)$  weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Für Fermionen können wir aber eine antisymmetrische Wellenfunktion bilden, die Eigenfunktion zum Eigenwert  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  des Zwei-Teilchen-Hamiltonoperators ist:

$$\psi_{12}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)). \quad (2.10)$$

Der Faktor  $1/\sqrt{2}$  ist ein Normierungsfaktor. Entsprechend gilt für  $n$  Teilchen:

$$\begin{aligned} \psi_{12\dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p e^{i\varphi[p]} \psi_{p(1)}(x_1) \psi_{p(2)}(x_2) \dots \psi_{p(n)}(x_n) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\psi(x)). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dieser Ausdruck wird als *Slater-Determinante* bezeichnet. Sie verschwindet, wenn die Funktionen  $\psi_i$  linear abhängig sind. Insbesondere verschwindet sie dann *nicht*, wenn die  $\psi_i$  dem Orthogonalsystem des Ein-Teilchen-Problems entnommen wurden. Und sind sie *orthonormal* zueinander, d.h. gilt

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}, \quad (2.12)$$

so ist die Slaterdeterminante auf 1 normiert:

$$\begin{aligned} &\int \frac{1}{m!} \sum_{p'} e^{-i\varphi[p']} \psi_{p'(1)}(x_1) \dots \psi_{p'(n)}(x_n) \cdot \\ &\quad \cdot \sum_p e^{i\varphi[p]} \psi_{p(1)}(x_1) \dots \psi_{p(n)}(x_n) dx_1 \dots dx_n = \\ &= \frac{1}{m!} \sum_{pp'} e^{-i\varphi[p']} e^{i\varphi[p]} \delta_{p(1),p'(1)} \dots \delta_{p(n),p'(n)} = \\ &= \frac{1}{m!} \sum_p 1 = \frac{1}{m!} m! = 1. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Wellenfunktion ist vollständig bestimmt durch die Angabe, welche der Ein-Teilchen-Wellenfunktionen in der Slater-Determinante auftreten und welche nicht. Dies beschreibt die *Besetzungszahl*:

$$n_j = \begin{cases} 0, & \text{falls } \psi_j \text{ nicht auftritt,} \\ 1, & \text{falls } \psi_j \text{ auftritt.} \end{cases} \quad (2.14)$$



Eine  $n$ -Teilchen-Wellenfunktion läßt sich also ausdrücken als

$$|n_1, n_2, \dots \rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\psi(x)) \quad \text{mit} \quad \sum_i n_i = n. \quad (2.15)$$

Um das Vorzeichen der Slaterdeterminante festzulegen, treffen wir die *Konvention*, daß die Spalten mit der Wellenfunktion  $\psi_j$  mit dem kleinsten Wert für  $j$  ganz links stehen sollen. So ist beispielsweise

$$|0, 0, 1, 0, 1, 1, 0, 0, \dots \rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_3(x_1) & \psi_5(x_1) & \psi_6(x_1) \\ \psi_3(x_2) & \psi_5(x_2) & \psi_6(x_2) \\ \psi_3(x_3) & \psi_5(x_3) & \psi_6(x_3) \end{vmatrix}. \quad (2.16)$$

Jede antimetrische  $n$ -Teilchen-Wellenfunktion kann nach Slaterdeterminanten entwickelt werden. Sie bilden den Hilbertraum  $\mathbb{H}_n$ .

$$\mathbb{H} := \mathbb{H}_0 \otimes \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2 \otimes \dots \quad (2.17)$$

wird *Fock-Raum* genannt und faßt Systeme mit unterschiedlicher Teilchenzahl zusammen.

### 2.2.2 Erzeuger und Vernichter

Wir betrachten die Abbildungen  $c_l^\dagger : \mathbb{H}_n \rightarrow \mathbb{H}_{n+1}$  und  $c_l : \mathbb{H}_n \rightarrow \mathbb{H}_{n-1}$ , die eine Ein-Teilchen-Wellenfunktion  $\psi_l$  "links" in die Slaterdeterminante einfügt bzw. sie dort entfernt. Wir erhalten:

$$c_l^\dagger |n_1, \dots, n_l, \dots \rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{j<l} n_j} |n_1, \dots, 1, \dots \rangle & \text{für } n_l = 0, \\ 0 & \text{für } n_l = 1, \end{cases} \quad (2.18)$$

$$c_l |n_1, \dots, n_l, \dots \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } n_l = 0, \\ (-1)^{\sum_{j<l} n_j} |n_1, \dots, 0, \dots \rangle & \text{für } n_l = 1. \end{cases} \quad (2.19)$$

$c_l^\dagger$  heißt *Erzeugungsoperator*,  $c_l$  *Vernichtungsoperator*. Die Vorfaktoren stammen aus der Zeilenvertauschung in der Slaterdeterminante. Es ist

$$\begin{aligned} \langle n'_1, \dots, n'_l, \dots | c_l^\dagger |n_1, \dots, n_l, \dots \rangle &= \\ &= (-1)^{\sum_{j<l} n_j} \langle n'_1, \dots, n'_l, \dots | n_1, \dots, n_l + 1, \dots \rangle = \\ &= (-1)^{\sum_{j<l} n_j} \delta_{n_1, n'_1} \dots \delta_{n_l + 1, n'_l} \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\langle n_1, \dots, n_l, \dots | c_l |n'_1, \dots, n'_l, \dots \rangle = (-1)^{\sum_{j<l} n'_j} \delta_{n'_1, n_1} \dots \delta_{n'_l, n_l + 1} \dots \quad (2.21)$$

Wir erkennen beim Vergleich dieser beiden Gleichungen und unter Beachtung von  $\sum_{j<l} n'_j = \sum_{j<l} n_j$ :

$$\langle n' | c_l^\dagger |n \rangle = \langle n | c_l |n' \rangle^*, \quad \text{d.h.} \quad c_l^\dagger = (c_l)^\dagger.$$

(2.22)

Weiter gilt:

$$c_l^\dagger c_l |n_1, \dots, 0, \dots\rangle = 0, \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} c_l^\dagger c_l |n_1, \dots, 1, \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{k<l} n_k} c_l^\dagger |n_1, \dots, 0, \dots\rangle = \\ &= \left( (-1)^{\sum_{k<l} n_k} \right)^2 |n_1, \dots, 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} c_l c_l^\dagger |n_1, \dots, 0, \dots\rangle &= (-1)^{\sum_{k<l} n_k} c_l |n_1, \dots, 1, \dots\rangle = \\ &= \left( (-1)^{\sum_{k<l} n_k} \right)^2 |n_1, \dots, 0, \dots\rangle \quad \text{und} \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$c_l c_l^\dagger |n_1, \dots, 1, \dots\rangle = 0, \quad (2.26)$$

Wir können die Gleichungen (2.23–2.26) in geschlossener Form schreiben:

$$c_l^\dagger c_l |n\rangle = n_l |n\rangle, \quad c_l c_l^\dagger |n\rangle = (1 - n_l) |n\rangle,$$

und damit

$$(c_l^\dagger c_l + c_l c_l^\dagger) |n\rangle = 1 |n\rangle \quad \text{oder}$$

$$[c_l^\dagger, c_l]_+ := c_l^\dagger c_l + c_l c_l^\dagger = \mathbb{1}$$

(2.27)

Wir erkennen, daß jeder Zustand  $|n\rangle = |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle$  Eigenzustand zum Operator  $c_l^\dagger c_l$  ist, den wir *Besetzungszahloperator* nennen. Die letzte Beziehung, daß nämlich  $c_l^\dagger c_l + c_l c_l^\dagger$  gleich dem Einheitsoperator ist, wollen wir im nächsten Kapitel noch etwas erweitern.

### 2.2.3 Die Fermi-Vertauschungsrelationen

Wir wollen sehen, wie das Produkt zweier Erzeuger oder Vernichter zu unterschiedlichen Werten  $i$  und  $j$  auf einen Zustand wirken. Dazu können wir ohne Einschränkung annehmen, daß  $i < j$  gilt. Wir berechnen also:

$$\begin{aligned} c_i^\dagger c_j |n_1, \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 1, \dots\rangle &= \\ &= (-1)^{\sum_{k<i} n_k} (-1)^{\sum_{k<j} n_k} |n_1, \dots, 1, \dots, 0, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} c_j c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 1, \dots\rangle &= \\ &= (-1)^{(\sum_{k<j} n_k)+1} (-1)^{\sum_{k<i} n_k} |n_1, \dots, 1, \dots, 0, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} c_i^\dagger c_j^\dagger |n_1, \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 0, \dots\rangle &= \\ &= (-1)^{\sum_{k<i} n_k} (-1)^{\sum_{k<j} n_k} |n_1, \dots, 1, \dots, 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$c_j^\dagger c_i^\dagger |n_1, \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 0, \dots\rangle =$$

$$= (-1)^{(\sum_{k < j} n_k) + 1} (-1)^{\sum_{k < i} n_k} |n_1, \dots, 1, \dots, 1, \dots\rangle, \quad (2.31)$$

$$c_j c_i |n_1, \dots, n_i = 1, \dots, n_j = 1, \dots\rangle =$$

$$= (-1)^{\sum_{k < i} n_k} (-1)^{\sum_{k < j} n_k} |n_1, \dots, 0, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (2.32)$$

$$c_j c_i |n_1, \dots, n_i = 1, \dots, n_j = 1, \dots\rangle =$$

$$= (-1)^{(\sum_{k < j} n_k) + 1} (-1)^{\sum_{k < i} n_k} |n_1, \dots, 0, \dots, 0, \dots\rangle, \quad (2.33)$$

Alle anderen Beiträge verschwinden. Zusammenfassend erhalten wir die *Fermi-Vertauschungsrelationen*:

$[c_i^\dagger, c_j]_+ = \delta_{ij}, \quad [c_i^\dagger, c_j^\dagger]_+ = [c_i, c_j]_+ = 0.$

(2.34)

### 2.2.4 Die zweite Quantisierung des Fermionensystems

Es gelingt uns, aus den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren mit den in den letzten Kapiteln vorgestellten Eigenschaften eine neue Operatoralgebra zu bilden, welche als *zweite Quantisierung* des Vielteilchensystems bezeichnet wird. Wir wollen versuchen, die Umwandlung der bisherigen Operatoren in diese neue Algebra schrittweise zu vollziehen. Dazu gehen wir aus von der Hamilton-Gleichung

$$H |n\rangle = E |n\rangle \quad \text{mit} \quad n = \sum n_i \quad \text{und} \quad E = \sum \varepsilon_i n_i. \quad (2.35)$$

Wenn wir uns an die Eigenschaften der Besetzungszahloperatoren  $c_i^\dagger c_i$  erinnern, zum Eigenvektor  $|n\rangle$  den Eigenwert  $n_i$  zu liefern, kommen wir darauf, diese Operatoren durch die Energieeigenwerte  $\varepsilon_i$  linear zu kombinieren, um einen "universellen" *Hamilton-Operator* zu erhalten:

$\hat{H} := \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i.$

(2.36)

Entsprechend können wir auch einen *Teilchenzahl-Operator* konstruieren:

$\hat{N} := \sum_i c_i^\dagger c_i.$

(2.37)

Es ist ferner

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_i (\varepsilon_i - \mu) c_i^\dagger c_i. \quad (\mu \text{ ist das chemische Potential}) \quad (2.38)$$

Nun sei  $|\psi\rangle$  ein Eigenvektor oder Eigenzustand zu  $\widehat{H}$  mit dem Eigenwert  $E_\psi$ . Was ist dann  $c_l^\dagger|\psi\rangle$  und  $c_l|\psi\rangle$ ? Wir wollen es berechnen, indem wir  $\widehat{H}$  darauf wirken lassen und die Fermi-Vertauschungsrelationen (2.34) benutzen:

$$\widehat{H}|\psi\rangle = E_\psi|\psi\rangle \quad \text{liefert} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \widehat{H}c_l^\dagger|\psi\rangle &= \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i c_l^\dagger|\psi\rangle = \\ &= \varepsilon_l c_l^\dagger|\psi\rangle - \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_l^\dagger c_i|\psi\rangle = \\ &= \varepsilon_l c_l^\dagger|\psi\rangle + \sum_i \varepsilon_i c_l^\dagger c_i^\dagger c_i|\psi\rangle = \\ &= \varepsilon_l c_l^\dagger|\psi\rangle + c_l^\dagger \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i|\psi\rangle = \\ &= \varepsilon_l c_l^\dagger|\psi\rangle + c_l^\dagger \widehat{H}|\psi\rangle = \varepsilon_l c_l^\dagger|\psi\rangle + E_\psi c_l^\dagger|\psi\rangle = \\ &= (E_\psi + \varepsilon_l)c_l^\dagger|\psi\rangle, \quad \text{entsprechend} \quad (2.40) \end{aligned}$$

$$\widehat{H}c_l|\psi\rangle = (E_\psi - \varepsilon_l)c_l|\psi\rangle. \quad (2.41)$$

$c_l^\dagger|\psi\rangle$  ist also, sofern es nicht selbst verschwindet, ein Eigenzustand zu  $\widehat{H}$  mit Eigenwert  $E_\psi + \varepsilon_l$ ,  $c_l|\psi\rangle$  ein Eigenzustand zu  $\widehat{H}$  mit Eigenwert  $E_\psi - \varepsilon_l$ . Wir können erkennen, daß dies auch unabhängig von den speziellen Eigenzuständen  $|\psi\rangle$  funktioniert, da nur die Operatoreigenschaften benutzt wurden. Die Gleichungen (2.40) und (2.41) lassen sich so in einer etwas abgewandelten Form schreiben:

$$\boxed{[\widehat{H}, c_l^\dagger]_- = \varepsilon_l c_l^\dagger, \quad [\widehat{H}, c_l]_- = -\varepsilon_l c_l.} \quad (2.42)$$

Ähnliches erhalten wir auch für den Teilchenzahloperator  $\widehat{N}$ :

$$\begin{aligned} \widehat{N}c_l^\dagger &= \sum_i c_i^\dagger c_i c_l^\dagger = \sum_i (c_i^\dagger \delta_{il} - c_i^\dagger c_l^\dagger c_i) = \\ &= \sum_i (c_i^\dagger \delta_{il} + c_l^\dagger c_i^\dagger c_i) = c_l^\dagger + c_l^\dagger \widehat{N} \end{aligned} \quad (2.43)$$

und entsprechend

$$\widehat{N}c_l = -c_l + c_l \widehat{N}, \quad (2.44)$$

zusammengefaßt

$$\boxed{[\widehat{N}, c_l^\dagger]_- = c_l^\dagger, \quad [\widehat{N}, c_l]_- = -c_l.} \quad (2.45)$$

Wir können daher aus dem Vakuumzustand mit  $E = 0$  und  $n_l = 0$  für alle  $l$  jeden beliebigen Eigenzustand aufbauen, indem wir ein entsprechendes Produkt von Erzeugungsoperatoren darauf wirken lassen. Dieses Produkt wählen wir in aufsteigender Reihenfolge, um einen Wechsel des Vorzeichens der Slater-determinante zu verhindern:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \dots |0, 0, \dots\rangle = \prod_i (c_i^\dagger)^{n_i} |\text{Vakuum}\rangle. \quad (2.46)$$

### 2.2.5 Feldoperatoren

Für ein System wechselwirkungsfreier Fermionen definieren wir *Feldoperatoren*

$$\hat{\psi}(x) := \sum_i c_i \psi_i(x) \quad \text{und} \quad \hat{\psi}^\dagger(x) := \sum_i c_i^\dagger \psi_i^*(x). \quad (2.47)$$

Dabei ist  $\{\psi_i(x)\}$  ein vollständiges Orthonormalsystem von Einteilchen-Eigenfunktionen am Ort  $x$ .  $c_i$  und  $c_i^\dagger$  lassen sich wieder herausprojizieren:

$$\int \hat{\psi}(x) \psi_i^*(x) dx = \int \sum_j c_j \psi_j(x) \psi_i^*(x) dx = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i, \quad (2.48)$$

die Fermi-Vertauschungsrelationen übertragen sich entsprechend:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^\dagger(x')]_+ &= [\sum_i c_i \psi_i(x), \sum_j c_j^\dagger \psi_j^*(x')]_+ = \\ &= \sum_{ij} \psi_i(x) \psi_j^*(x') [c_i, c_j^\dagger]_+ = \\ &= \sum_i \psi_i(x) \psi_i^*(x') = \delta(x - x'), \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$[\hat{\psi}^\dagger(x), \hat{\psi}^\dagger(x')]_+ = [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')]_+ = 0. \quad (2.50)$$

Der Feldoperator  $\hat{\psi}^\dagger(x)$  hat die Aufgabe, die Wellenfunktion eines Teilchens an der Stelle  $x$  zu erzeugen. Er ist zudem unabhängig von der Basis  $\{\psi_i\}$  dieser Wellenfunktionen, die veränderten Erzeuger und Vernichter erhalten wir durch Projektion analog zu der in Gleichung (2.48).

## 2.3 Bosonensysteme

Für Bosonen führen wir nun auch eine zweite Quantisierung durch, beachten dabei aber, daß die Wellenfunktionen *symmetrisch* sein sollen. Hier führt der symmetrisierte Produktansatz

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \sum_p \psi_{p(1)}(x_1) \dots \psi_{p(n)}(x_n) \quad (2.51)$$

zum Ziel. Wieder reicht es, wenn wir angeben, wie oft die Funktionen  $\psi_i$  vorkommen. Der Satz  $\{n_1, \dots, n_n\}$  dieser Zahlen ist diesmal nicht auf 0 und 1 beschränkt, sondern darf auch darüber hinauswachsen.

$$|n_1, \dots, n_n\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_i n_i = n \quad (2.52)$$

soll das symmetrisierte Produkt sein. Bei den Fermionen konnten wir die Normierung der Slaterdeterminante angeben, hier ist eine solche Normierung nicht möglich. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind wie folgt definiert:

$$a_l^\dagger |n_1, \dots, n_l \dots\rangle = \sqrt{n_l + 1} |n_1, \dots, n_l + 1, \dots\rangle, \quad (2.53)$$

$$a_l |n_1, \dots, n_l \dots\rangle = \sqrt{n_l} |n_1, \dots, n_l - 1, \dots\rangle, \quad (2.54)$$

wobei letzteres den Fall  $n_l = 0$  einschließt, in dem die rechte Seite verschwindet. Der Besetzungszahloperator ist  $a_l^\dagger a_l$ :

$$\begin{aligned} a_l^\dagger a_l |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle &= a_l^\dagger \sqrt{n_l} |n_1, \dots, n_l - 1, \dots\rangle = \\ &= \sqrt{n_l} \sqrt{n_l} |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \\ &= n_l |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (2.55)$$

außerdem ist

$$\begin{aligned} a_l a_l^\dagger |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle &= a_l \sqrt{n_l + 1} |n_1, \dots, n_l + 1, \dots\rangle = \\ &= \sqrt{n_l + 1} \sqrt{n_l + 1} |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \\ &= (n_l + 1) |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.56)$$

Es ist also

$$\begin{aligned} (a_l a_l^\dagger + a_l^\dagger a_l) |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle &= 1 \cdot |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle \quad \text{oder} \\ [a_l, a_l^\dagger]_- &= \mathbb{1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Weiterhin ist

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_j^\dagger &= a_j^\dagger a_i^\dagger \quad \text{für } i \neq j, \\ a_i^\dagger a_j^\dagger &= a_j^\dagger a_i^\dagger, \quad a_i a_j = a_j a_i. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Zusammenfassend erhalten wir die *Bose-Vertauschungsrelationen*

$$\boxed{[a_i, a_j^\dagger]_- = \delta_{ij}, \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_- = [a_i, a_j]_- = 0} \quad (2.59)$$

Entsprechend wie bei den Fermionensystemen können wir Feldoperatoren konstruieren:

$$\widehat{\psi}^\dagger(x) := \sum_i a_i^\dagger \psi_i^*(x) \quad \text{mit} \quad a_i^\dagger = \int \widehat{\psi}^\dagger(x) \psi_i(x) dx, \quad (2.60)$$

$$\widehat{\psi}(x) := \sum_i a_i \psi_i(x) \quad \text{mit} \quad a_i = \int \widehat{\psi}(x) \psi_i^*(x) dx. \quad (2.61)$$

Es gelten die Vertauschungsrelationen

$$[\widehat{\psi}(x), \widehat{\psi}^\dagger(x')]_- = \delta(x - x'), \tag{2.62}$$

$$[\widehat{\psi}^\dagger(x), \widehat{\psi}^\dagger(x')]_- = [\widehat{\psi}(x), \widehat{\psi}(x')]_- = 0. \tag{2.63}$$

## 2.4 Erwartungswerte

### 2.4.1 Die Dichtematrix

Aus Eigenzuständen  $|\psi(t)\rangle$  des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$ ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \widehat{H} |\psi(t)\rangle, \tag{2.64}$$

konstruieren wir zu jedem Zeitpunkt  $t$  die *Dichtematrix*

$$\widehat{\rho}(t) = \sum_n |\psi_n(t)\rangle W_n \langle \psi_n(t)|. \tag{2.65}$$

$W_n$  ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $|\psi_n(t)\rangle$  vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist zeitunabhängig. Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix ergibt sich aus Gleichung (2.64):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\rho}(t) &= i\hbar \sum_n \left( \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n(t)\rangle \right) W_n \langle \psi_n(t)| + |\psi_n(t)\rangle W_n \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_n(t)| \right) \right) = \\ &= \sum_n \left( \widehat{H} |\psi_n(t)\rangle W_n \langle \psi_n(t)| - |\psi_n(t)\rangle W_n \langle \psi_n(t)| \widehat{H} \right), \end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\rho}(t) = [\widehat{H}, \widehat{\rho}(t)]_-$$

(2.66)

Diese Gleichung ist die *von Neumann-Gleichung*. Der Erwartungswert eines Operators  $\widehat{A}$  läßt sich nun als gewichtete Summe der Erwartungswerte in den einzelnen Eigenzuständen  $|\psi_n(t)\rangle$  beschreiben:

$$\begin{aligned} \langle \widehat{A} \rangle &= \sum_n W_n \langle \psi_n(x) | \widehat{A} | \psi_n(x) \rangle = \\ &= \text{Spur} (\widehat{\rho}(t) \widehat{A}). \end{aligned} \tag{2.67}$$

Damit genügt  $\langle \widehat{A} \rangle$  einer *Heisenbergschen Bewegungsgleichung*:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \widehat{A} \rangle &= \text{Spur} \left( \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\rho}(t) \right) \widehat{A} \right) = \\ &= \text{Spur} ([\widehat{H}, \widehat{\rho}(t)]_- \widehat{A}) = \text{Spur} (\widehat{H} \widehat{\rho}(t) \widehat{A} - \widehat{\rho}(t) \widehat{H} \widehat{A}) = \\ &= \text{Spur} (\widehat{\rho}(t) \widehat{A} \widehat{H} - \widehat{\rho}(t) \widehat{H} \widehat{A}) = \text{Spur} (\widehat{\rho}(t) [\widehat{A}, \widehat{H}]_-) = \\ &= -\langle [\widehat{H}, \widehat{A}]_- \rangle. \end{aligned} \tag{2.68}$$

Als Dichtematrix können wir eine der kanonischen Verteilungen verwenden, die alle die von-Neumann-Gleichung erfüllen. Wir entscheiden uns hier für die *großkanonische Verteilung*

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})) \quad \text{mit} \quad \mathcal{Z} := \text{Spur}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))). \quad (2.69)$$

$\mathcal{Z}$  heißt *großkanonische Zustandssumme*, wir wählen außerdem die gebräuchliche Schreibweise  $\beta = (\text{Temperatur})^{-1}$ .

### 2.4.2 Fermi- und Bose-Funktionen

Wir wollen uns überlegen, was der Erwartungswert des Besetzungszahloperators  $c_i^\dagger c_i$  bzw.  $a_i^\dagger a_i$  liefert, d.h. ob Aussagen über die Besetzung bestimmter Energiebereiche mit Fermionen- bzw. Bosonenzuständen gemacht werden können. Dazu gehen wir, zunächst für Fermionen, von einem noch allgemeineren Erwartungswert aus:

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} c_i^\dagger c_j). \quad (2.70)$$

Nach den Aussagen in den Gleichungen (2.42) und (2.45) können wir folgern:

$$\begin{aligned} (\hat{H} - \mu\hat{N})^n c_i^\dagger &= (\hat{H} - \mu\hat{N})^{n-1} c_i^\dagger ((\hat{H} - \mu\hat{N}) + (\varepsilon_i - \mu)) = \dots \\ &\dots = c_i^\dagger ((\hat{H} - \mu\hat{N}) + (\varepsilon_i - \mu))^n, \end{aligned} \quad (2.71)$$

und damit

$$e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} c_i^\dagger = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} c_i^\dagger e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}. \quad (2.72)$$

Dies benutzen wir, um die Operatoren in der Spur paarweise zu vertauschen wobei wir die zyklische Vertauschbarkeit unter der Spur und die Fermi-Vertauschungsrelationen benutzen:

$$\begin{aligned} \langle c_i^\dagger c_j \rangle &= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur}(c_i^\dagger e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} c_j) = \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} c_j c_i^\dagger) = \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} (\delta_{ij} - \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur}(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} c_i^\dagger c_j)) \end{aligned} \quad (2.73)$$

oder

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} =: \delta_{ij} f(\beta(\varepsilon_i - \mu)). \quad (2.74)$$

Diese Funktion  $f$ , die für verschwindende Temperatur zu einer Funktion wird, die zunächst den Wert 1 annimmt, um dann beim Energiewert  $\varepsilon_i = \mu$  spontan abzurechnen, nennen wir *Fermi-Funktion*. Für Bosonen gilt ganz analog:

$$[\hat{H} - \mu\hat{N}, a_i^\dagger] = (\varepsilon_i - \mu) a_i^\dagger, \quad (2.75)$$



folglich

$$\begin{aligned}\langle a_i^\dagger a_j \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} a_i^\dagger a_j) = \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} (-\delta_{ij} + \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} a_i^\dagger a_j))\end{aligned}\quad (2.76)$$

oder

$$\langle a_i^\dagger a_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{1 - e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} =: \delta_{ij} b(\beta(\varepsilon_i - \mu)).\quad (2.77)$$

$b$  ist die *Bose-Funktion*.

### 2.4.3 Wicksches Theorem

Weil wir es im weiteren Verlauf noch häufiger brauchen werden, wollen wir an dieser Stelle den Erwartungswert des Produktes vierer Feldoperatoren berechnen, ein Spezialfall des Wickschen Theorems. Und wir wollen dies zunächst auch nur für Fermionen tun:

$$\langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_3) \hat{\psi}(x_4) \rangle = \sum_{ijkl} \langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \psi_k(x_3) \psi_l(x_4)\quad (2.78)$$

Wir können  $\langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \rangle$  in zwei Fällen in den Erwartungswert zweier Teilchenzahloperatoren überführen: Für  $i = l \neq j = k$  und für  $i = k \neq j = l$ . Im ersten Fall ist

$$\langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_j c_i \rangle = -\langle c_i^\dagger c_i^\dagger c_i c_j \rangle = \langle c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \rangle,\quad (2.79)$$

im zweiten

$$\langle c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j \rangle = -\langle c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \rangle.\quad (2.80)$$

Nur diese beiden Terme tragen nachher zur Summe bei, alle anderen fallen heraus, da sie die Teilchenzahl verändern. Die Einschränkung  $i \neq j$  allerdings werden wir nachher fallen lassen können. Durch Ableiten des Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme erhalten wir formal

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \mathcal{Z} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \left( \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_j} \right) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \mathcal{Z} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_j} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \mathcal{Z} - \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \mathcal{Z} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \mathcal{Z} \right).\end{aligned}\quad (2.81)$$

Nun ist

$$\begin{aligned}\langle c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Spur} (c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \exp(-\beta \sum_n (\varepsilon_n - \mu) c_n^\dagger c_n)) = \\ &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \text{Spur} (\exp(-\beta \sum_n (\varepsilon_n - \mu) c_n^\dagger c_n)) = \\ &= \frac{1}{\beta^2 \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \mathcal{Z} = \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \mathcal{Z} + \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \mathcal{Z} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln \mathcal{Z} \right),\end{aligned}\quad (2.82)$$

und mit

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \mathcal{Z} = -\beta \langle c_i^\dagger c_i \rangle = -\beta \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (2.83)$$

erhalten wir:

$$\langle c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \rangle = \langle c_i^\dagger c_i \rangle \langle c_j^\dagger c_j \rangle. \quad (2.84)$$

Dies setzen wir nun wieder in die Ausgangsformel (2.78) ein, um den Erwartungswert des Produktes der vier Feldoperatoren zu erhalten. Es ergibt sich also für *Fermionen*:

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_3) \hat{\psi}(x_4) \rangle = \\ & = \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_4) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_3) \rangle - \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_3) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_4) \rangle, \end{aligned}$$

(2.85)

entsprechend für *Bosonen*:

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_3) \hat{\psi}(x_4) \rangle = \\ & = \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_4) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_3) \rangle + \langle \hat{\psi}^\dagger(x_1) \hat{\psi}(x_3) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x_2) \hat{\psi}(x_4) \rangle. \end{aligned}$$

(2.86)

## 2.5 Störungsentwicklung

### 2.5.1 Die lineare Antwort

Unser Ziel soll es sein, die von-Neumann-Gleichung näherungsweise zu lösen und damit eine Näherung der Zeitentwicklung von Erwartungswerten zu erhalten. Die erste Ordnung dieser Näherung heißt *lineare Antwort* (engl.: *linear response*). Wir setzen dazu an, daß sich der Hamiltonoperator schreiben läßt als ein Grundterm  $\hat{H}_0$  und ein Zusatzterm  $\hat{H}_1$ , der explizit von der Zeit abhängen soll:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_1(t) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad t \rightarrow -\infty. \quad (2.87)$$

Damit gilt auch

$$\hat{\rho}(t) \rightarrow \rho_0 = \frac{1}{\mathcal{Z}_0} e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} \quad \text{für} \quad t \rightarrow -\infty. \quad (2.88)$$

Die von-Neumann-Gleichung läßt sich vereinfachen, wenn wir die Dichtematrix  $\hat{\rho}(t)$  durch eine transformierte Größe  $\rho(t)$  ersetzen:

$$\hat{\rho}(t) =: \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \rho(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right). \quad (2.89)$$

Auch hier gilt weiterhin  $\rho(t) \rightarrow \rho_0$  für  $t \rightarrow -\infty$ . Damit ist

$$[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]_- = [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)]_- + [\hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]_- \quad (2.90)$$

und

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) &= \hat{H}_0 \hat{\rho}(t) + \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) (i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t)) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}_0 = \\ &= [\hat{H}_0, \hat{\rho}(t)]_- + \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) (i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t)) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t), \end{aligned} \quad (2.91)$$

folglich

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) [\hat{H}_1(t), \hat{\rho}(t)]_- \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) = \\ &= \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) (\hat{H}_1(t) \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H}_1(t)) \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) = \\ &= (\exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \hat{H}_1(t) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \rho(t) + \\ &\quad - \rho(t) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \hat{H}_1(t) \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t)) = \\ &= (H_1(t) \rho(t) - \rho(t) H_1(t)) = [H_1(t), \rho(t)]_- \end{aligned} \quad (2.92)$$

mit

$$H_1(t) := \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \hat{H}_1(t) \exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t). \quad (2.93)$$

Diese Gleichung integrieren wir:

$$\rho(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [H_1(t'), \rho(t')]_- dt'. \quad (2.94)$$

In nullter Näherung ist  $\rho(t) = \rho_0$ , in erster Näherung erhalten wir die sogenannte *lineare Antwort*

$$\rho(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t [H_1(t'), \rho_0]_- dt'. \quad (2.95)$$

### 2.5.2 Die Antwortfunktion

Physikalisch meßbar ist nun der Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$  in seiner Zeitentwicklung. Der Operator selber soll dabei nicht explizit von der Zeit abhängen. In erster Ordnung ist

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle(t) &= \text{Spur} (\hat{\rho}(t) \hat{A}) = \\ &= \text{Spur} (\exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \rho(t) \exp(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t) \hat{A}) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \text{Spur} \left( \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \rho_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{A} \right) + \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Spur} \left( \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) [H_1(t'), \rho_0]_- \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{A} \right) dt' = \\
&= \text{Spur} \left( \rho_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \right) + \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Spur} \left( [H_1(t'), \rho_0]_- \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \right) dt' = \\
&= \text{Spur} \left( \rho_0 A(t) \right) - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Spur} \left( [H_1(t'), \rho_0]_- A(t) \right) dt' = \\
&= \langle A \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Spur} \left( \rho_0 [A(t), H_1(t')]_- \right) dt' = \\
&= \langle A \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [A(t), H_1(t')]_- \rangle_0 dt'. \tag{2.96}
\end{aligned}$$

Wir wählten hier  $\langle \cdot \rangle_0 = \text{Spur}(\rho_0 \cdot)$  und

$$A(t) := \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right). \tag{2.97}$$

Auch bei höheren Ordnungen ist es möglich, die Erwartungswerte aus Erwartungswerten des ungestörten Problems zu berechnen.

Wir zerlegen nun  $\widehat{H}_1(t)$  in einen zeitunabhängigen Operator und eine explizit zeitabhängige Funktion,  $\widehat{H}_1(t) = \widehat{B} \cdot f(t)$ . Dann ist, wiederum mit

$$B(t) := \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right) \widehat{B} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t\right), \tag{2.98}$$

das folgende, in  $f$  lineare Funktional gegeben:

$$\begin{aligned}
\delta \langle \widehat{A} \rangle(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [A(t), B(t')]_- \rangle_0 f(t') dt' = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') f(t') dt'. \tag{2.99}
\end{aligned}$$

Der Integralkern,

$$\chi(t, t') := -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [A(t), B(t')]_- \rangle_0 \tag{2.100}$$

wird *Antwortfunktion* genannt und ist eine Funktion von  $(t - t')$ :

$$\begin{aligned}
&\langle [A(t), B(t')]_- \rangle_0 = \\
&= \frac{1}{Z_0} \text{Spur} \left( e^{-\beta(\widehat{H}_0 - \mu \widehat{N})} [A(t), \exp\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t'\right) \widehat{B} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t'\right)]_- \right) =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} [\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t') A(t) \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t'), \hat{B}]_-) = \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} [\exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t')) \hat{A} \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t')), \hat{B}]_-) = \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} [A(t-t'), B(0)]_-) = \\
 &= \langle [A(t-t'), B(0)]_- \rangle_0. \tag{2.101}
 \end{aligned}$$

Das Integral in Gleichung (2.98) ist also ein Faltungsintegral, es liegt darum nahe, in den Fourierraum zu transformieren. Mit  $\chi(t-t') := \chi(t, t')$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \delta\langle \hat{A} \rangle(\omega) &= \chi(\omega) f(\omega) \quad \text{mit} \quad \chi(\omega) = \int_0^\infty \chi(t) e^{i\omega t} dt, \tag{2.102} \\
 \delta\langle \hat{A} \rangle(\omega) &= \int_{-\infty}^\infty \delta\langle \hat{A} \rangle(t) e^{i\omega t} dt \quad \text{und} \quad f(\omega) = \int_{-\infty}^\infty f(t) e^{i\omega t} dt.
 \end{aligned}$$

Wir können  $\chi(\omega)$  auch auf die komplexe Ebene ausdehnen. Statt  $\omega$  verwenden wir dort  $z$  als Variable. Aus der Kausalitätsforderung ( $\chi(t) = 0$  für  $t < 0$ ) folgt, daß  $\chi(z)$  in der oberen komplexen Halbebene analytisch ist und dort für große Werte von  $z$  abfällt. Wir wollen im Detail ein solches  $\chi(z)$  berechnen, indem wir in Eigenfunktionen  $|n\rangle$  von  $\hat{H}_0 - \mu\hat{N}$  mit Eigenwerten  $E_n$  entwickeln und zwischenzeitig einen Identitätsoperator  $\mathbf{1} = \sum_m |m\rangle\langle m|$  einfügen:

$$\begin{aligned}
 &\text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} A(t) B(0)) = \\
 &= \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t) \hat{A} \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t) \hat{B}) = \\
 &= \sum_n e^{-\beta E_n} \exp(\frac{i}{\hbar} E_n t) \langle n | \hat{A} \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t) \hat{B} | n \rangle = \\
 &= \sum_{mn} e^{-\beta E_n} \exp(\frac{i}{\hbar} E_n t) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_m t) \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle \tag{2.103}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 &\text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} B(0) A(t)) = \\
 &= \text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \hat{B} \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t) \hat{A} \exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t)) = \\
 &= \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m | \hat{B} \exp(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t) \hat{A} | m \rangle \exp(-\frac{i}{\hbar} E_m t) = \\
 &= \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \exp(\frac{i}{\hbar} E_n t) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_m t) \langle m | \hat{B} | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle, \tag{2.104}
 \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned}
 \chi(t) &= -\frac{i}{\hbar} \frac{\Theta(t)}{\mathcal{Z}_0} \sum (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \cdot \\
 &\quad \cdot \exp(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t) \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle. \tag{2.105}
 \end{aligned}$$

Dies kann recht einfach transformiert werden und liefert

$$\begin{aligned}\chi(z) &= \int_0^\infty \chi(t) e^{izt} dt = \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_{mn} \frac{(e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}) \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle}{\hbar z + E_n - E_m}.\end{aligned}\quad (2.106)$$

Ist  $z = \omega$  reell und gleich einer Energiedifferenz, so sind wir auf eine Resonanz gestoßen. Um die Energiedifferenzen zu berechnen, können wir experimentell solche Resonanzstellen suchen und ihre Lage feststellen.

Betrachten wir ein statisches Problem ( $z = 0$ ) mit *diagonaler Antwort* (d.h.  $\hat{A} = \hat{B}$ ), so läßt sich feststellen, daß  $\chi(z)$  negativ ist.

### 2.5.3 Beispiel: Dichte-Dichte-Antwort

In unserem Beispiel sei  $\hat{A}$  die Teilchendichte am Orte  $\vec{r}$ ,  $\hat{B}$  die potentielle Energie, die sich aus einem Potential  $\varphi(\vec{r})$  berechnet, das wiederum von der Teilchendichte der Umgebung dieses Ortes abhängt. Daher sprechen wir hier von einer *Dichte-Dichte-Antwort*:

$$\begin{aligned}\hat{A}(\vec{r}) &= \hat{n}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \quad \text{und} \\ \hat{H}(t) &= \frac{p^2}{2m} + \hat{B} \cdot f(t) \quad \text{mit} \\ \hat{B} &= \int \hat{n}(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3 r'.\end{aligned}\quad (2.107)$$

Es ist dann nach Gleichung (2.99):

$$\delta \langle n(\vec{r}) \rangle(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [n(\vec{r}, t - t'), B]_{-} \rangle_0 f(t') \quad \text{mit} \quad (2.108)$$

$$[n(\vec{r}, t), B]_{-} = \int [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)]_{-} \varphi(\vec{r}') d^3 r'. \quad (2.109)$$

Wir entwickeln die Feldoperatoren  $\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})$  in Eigenzustände des Anteils  $\hat{H}_0$  des Hamiltonoperators, die zugleich Eigenzustände des Teilchenzahloperators  $\hat{N}$  sind, also in ebene Wellen:

$$\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_k c_{k\sigma} |\psi_k(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} \sum_k c_{k\sigma} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.110)$$

Wir benutzen nun die Gleichungen (2.42), um weiterzurechnen:

$$n(\vec{r}, t) := \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{n}(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) =$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\sigma} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) \widehat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \widehat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) = \\
 &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k_1 k_2 \sigma} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r}} = \\
 &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k_1 k_2 \sigma} c_{k_1 \sigma}^{\dagger} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{k_1} t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) c_{k_2 \sigma} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}_0 t\right) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r}} = \\
 &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k_1 k_2 \sigma} c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}) t\right) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r}}. \quad (2.111)
 \end{aligned}$$

Nebenbei bemerkt, könnte man diese einfache Zeitabhängigkeit auch als eine solche von  $c_{k\sigma}$  (bzw.  $c_{k\sigma}^{\dagger}$ ) interpretieren:

$$c_{k\sigma}(t) = c_{k\sigma} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_k t\right). \quad (2.112)$$

So vorbereitet, können wir berechnen:

$$\begin{aligned}
 [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)]_{-} &= \frac{1}{\text{Vol}^2} \sum_{\substack{k_1 k_2 k'_1 k'_2 \\ \sigma \sigma'}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}) t\right) [c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma}, c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'}]_{-} \\
 &\quad \cdot e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r}} e^{-i(\vec{k}'_1 - \vec{k}'_2) \vec{r}'}. \quad (2.113)
 \end{aligned}$$

Der Kommutator der Erzeuger und Vernichter vereinfacht sich:

$$\begin{aligned}
 c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} &= -c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} c_{k'_2 \sigma'} + c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} \delta_{k'_1 k_2} \delta_{\sigma \sigma'} = \\
 &= -c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} c_{k_2 \sigma} + c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} \delta_{k'_1 k_2} \delta_{\sigma \sigma'} = \\
 &= c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} + c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} \delta_{k'_1 k_2} \delta_{\sigma \sigma'} - c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} \delta_{k_1 k'_2} \delta_{\sigma \sigma'}, \quad (2.114)
 \end{aligned}$$

also

$$[c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k_2 \sigma}, c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'}]_{-} = c_{k_1 \sigma}^{\dagger} c_{k'_2 \sigma'} \delta_{k'_1 k_2} \delta_{\sigma \sigma'} - c_{k'_1 \sigma'}^{\dagger} c_{k_2 \sigma} \delta_{k_1 k'_2} \delta_{\sigma \sigma'}. \quad (2.115)$$

Betrachten wir den Erwartungswert  $\langle [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)] \rangle_0$  bezüglich  $\rho_0$  und verwenden wir Gleichung (2.74), so vereinfachen sich diese beiden Terme noch weiter, und der Erwartungswert wird zu

$$\begin{aligned}
 \langle [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)]_{-} \rangle_0 &= \frac{1}{\text{Vol}^2} \sum_{k_1 k_2 \sigma} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}) t\right) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) (\vec{r} - \vec{r}')} \\
 &\quad \cdot \left( \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_1} - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_2} - \mu)} + 1} \right). \quad (2.116)
 \end{aligned}$$

Dieses setzen wir nun in Gleichung (2.108) ein und erhalten als Änderung des Erwartungswertes der Teilchendichte gegenüber dem Grundzustand

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle(t) &= -\frac{i}{\hbar} \frac{1}{\text{Vol}^2} \sum_{k_1 k_2 \sigma} \int_{-\infty}^t \int \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2})(t - t')\right) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r} - \vec{r}')} \\ &\cdot \left( \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_1} - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_2} - \mu)} + 1} \right) \varphi(\vec{r}') d^3 r' f(t') dt'. \end{aligned} \quad (2.117)$$

Wir führen eine zweifache Fourierintegration durch, zunächst bezüglich der Zeit. Die Faltung im Zeitbereich liefert hier ein Produkt im Frequenzbereich:

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle(\omega) &= \frac{1}{\text{Vol}^2} \sum_{k_1 k_2 \sigma} \frac{1}{\hbar\omega + \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}} \int e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r} - \vec{r}')} \varphi(\vec{r}') d^3 r' \\ &\cdot \left( \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_1} - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_2} - \mu)} + 1} \right) \tilde{f}(\omega). \end{aligned} \quad (2.118)$$

Nun bezüglich des Ortes. Auch hier geht die Faltung in ein Produkt über:

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{n} \rangle(\vec{q}, \omega) &= \int \delta \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle(\omega) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3 r = \\ &= \frac{1}{\text{Vol}^2} \sum_{k_1 k_2 \sigma} \frac{\delta_{k_1, k_2 + \vec{q}}}{\hbar\omega + \varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}} \int e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{r}'} \varphi(\vec{r}') d^3 r' \\ &\cdot \left( \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_1} - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k_2} - \mu)} + 1} \right) \tilde{f}(\omega) = \\ &= 2 \cdot \frac{1}{\text{Vol}} \sum_k \frac{1}{\hbar\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k - \vec{q}}} \\ &\cdot \left( \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{k - \vec{q}} - \mu)} + 1} \right) \tilde{\varphi}(\vec{q}) \tilde{f}(\omega) = \\ &=: \chi(\vec{q}, \omega) \tilde{\varphi}(\vec{q}) \tilde{f}(\omega). \end{aligned} \quad (2.119)$$

Der Faktor 2 stammt von der (trivialen) Summation über die Spins. Die Antwortfunktion  $\chi(\vec{q}, \omega)$  in ihrer fouriertransformierten Form nennen wir auch *Suszeptibilität*. Sie läßt sich schreiben als die Summe zweier formal gleicher Terme:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q}, \omega) &= h(\vec{q}, \omega) + h(\vec{q}, -\omega) \quad \text{mit} \\ h(\vec{q}, \omega) &:= 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{(\hbar\omega + \varepsilon_k - \varepsilon_{k - \vec{q}})} \frac{1}{(e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1)}. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Dieses Integral können und wollen wir nun für den Temperaturnullpunkt berechnen. In diesem Falle wirkt die Fermifunktion als Stufenfunktion, die die Integration durch  $|\varepsilon_k| \leq \mu$  beschränkt. Wir setzen ein:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \mu =: \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (2.121)$$



und gehen in Polarkoordinaten:

$$\begin{aligned}
h(\vec{q}, \omega) &= \frac{4m}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \frac{k^2 \sin \Theta d\Theta dk}{2m\hbar\omega + \hbar^2(\vec{k}^2 - (\vec{k} - \vec{q})^2)} = \\
&= \frac{4m}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \frac{k^2 \sin \Theta d\Theta dk}{2m\hbar\omega + \hbar^2(2kq \cos \Theta - q^2)} = \\
&= \frac{2m}{(2\pi\hbar)^2 q} \int_0^{k_F} \int_0^\pi \left( \frac{m\omega}{\hbar k q} - \frac{q}{2k} + \cos \Theta \right)^{-1} k \sin \Theta d\Theta dk = \\
&= \frac{2m}{(2\pi\hbar)^2 q} \int_0^{k_F} \int_{-1}^1 \left( \frac{m\omega}{\hbar k q} - \frac{q}{2k} + z \right)^{-1} k dz dk = \\
&= \frac{2mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} \int_0^{k_F} \left( \ln \left( \frac{m\omega}{\hbar q k_F} - \frac{q}{2k_F} + \frac{k}{k_F} \right) + \right. \\
&\quad \left. - \ln \left( \frac{m\omega}{\hbar q k_F} - \frac{q}{2k_F} - \frac{k}{k_F} \right) \right) \frac{k dk}{k_F^2}. \tag{2.122}
\end{aligned}$$

Nun setzen wir

$$\kappa := \frac{k}{k_F} \quad \text{und} \quad \kappa_0 := \frac{m\omega}{\hbar q k_F} - \frac{q}{2k_F} \tag{2.123}$$

und erhalten:

$$h(\vec{q}, \omega) = \frac{2mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} \int_0^1 (\ln(\kappa_0 + \kappa) - \ln(\kappa_0 - \kappa)) \kappa d\kappa. \tag{2.124}$$

Wir mußten dabei berücksichtigen, daß die Integration über die Polstelle  $\kappa = \kappa_0$  laufen konnte. Um diese Integration ausführen zu können, haben wir diese Polstelle etwas in die komplexe Ebene hinein verschoben. Es ist hier

$$\ln \left( \frac{b}{a} \right) := \int_a^b \frac{dz}{z - i\epsilon} = \begin{cases} \ln \left| \frac{b}{a} \right| + i\pi \operatorname{sign}(\epsilon) & \text{für } a < 0 < b, \\ \ln \left| \frac{b}{a} \right| & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.125}$$

Diesen Logarithmus betrachten wir auch im folgenden und führen die Integration der beiden Anteile nun getrennt durch:

$$\begin{aligned}
2 \int_0^1 \kappa \ln(\kappa_0 + \kappa) d\kappa &= [\kappa^2 \ln(\kappa_0 + \kappa)]_0^1 - \int_0^1 \frac{\kappa^2}{\kappa + \kappa_0} d\kappa = \\
&= \ln(\kappa_0 + 1) - \int_0^1 \frac{(\kappa + \kappa_0)^2 - 2\kappa_0(\kappa + \kappa_0) + \kappa_0^2}{\kappa + \kappa_0} d\kappa = \\
&= \ln(\kappa_0 + 1) - \int_0^1 (\kappa + \kappa_0) d\kappa + 2\kappa_0 \int_0^1 d\kappa - \kappa_0^2 \int_0^1 \frac{d\kappa}{\kappa + \kappa_0} = \\
&= \ln(\kappa_0 + 1) - \frac{1}{2}(1 + 2\kappa_0) + 2\kappa_0 - \kappa_0^2 \ln \left( \frac{1 + \kappa_0}{\kappa_0} \right) = \\
&= \ln(\kappa_0 + 1) - \frac{1}{2} + \kappa_0 - \kappa_0^2 \ln \left( \frac{\kappa_0 + 1}{\kappa_0} \right) \tag{2.126}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
2 \int_0^1 \kappa \ln(\kappa_0 - \kappa) d\kappa &= [\kappa^2 \ln(\kappa_0 - 1)]_0^1 - \int_0^1 \frac{\kappa^2}{\kappa - \kappa_0} d\kappa = \\
&= \ln(\kappa_0 - 1) - \int_0^1 \frac{(\kappa - \kappa_0)^2 + 2\kappa_0(\kappa - \kappa_0) + \kappa_0^2}{\kappa - \kappa_0} d\kappa = \\
&= \ln(\kappa_0 - 1) - \int_0^1 (\kappa - \kappa_0) d\kappa - 2\kappa_0 \int_0^1 d\kappa - \kappa_0^2 \int_0^1 \frac{d\kappa}{\kappa - \kappa_0} = \\
&= \ln(\kappa_0 - 1) - \frac{1}{2}(1 - 2\kappa_0) - 2\kappa_0 - \kappa_0^2 \ln\left(\frac{1 - \kappa_0}{-\kappa_0}\right) = \\
&= \ln(\kappa_0 - 1) - \frac{1}{2} - \kappa_0 - \kappa_0^2 \ln\left(\frac{\kappa_0 - 1}{\kappa_0}\right), \tag{2.127}
\end{aligned}$$

zusammen also

$$h(\vec{q}, \omega) = \frac{mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} ((1 - \kappa_0^2)(\ln(\kappa_0 + 1) - \ln(\kappa_0 - 1)) + 2\kappa_0). \tag{2.128}$$

### 2.5.4 Zwei Näherungen

Da uns die Gleichung (2.128) für das Verständnis des physikalischen Geschehens immer noch nicht weiterhilft, gehen wir nun in zwei Grenzfälle der Theorie:

*zeitlich konstantes Potential:*

Wir betrachten ein Potential, das räumlich schwach und zeitlich sehr schwach veränderlich ist. In physikalischen Größen ausgedrückt:

$$\hbar\omega \ll \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \ll \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \tag{2.129}$$

Dann ist auch  $|\kappa_0| \ll 1$ . Beachten wir nun, daß für diesen Fall

$$\ln\left(\frac{\kappa_0 + 1}{\kappa_0 - 1}\right) = \ln\left|\frac{1 + \kappa_0}{1 - \kappa_0}\right| - i\text{sign}(\text{Im}(\kappa_0)) \tag{2.130}$$

ist, wobei wir den Imaginärteil  $\epsilon$  aus Gleichung (2.125) in die Frequenz  $\omega$  in  $\kappa_0$  stecken wollen, so können wir für kleine Werte von  $\kappa_0$  entwickeln:

$$\ln|1 + \kappa_0| = \kappa_0 - \frac{\kappa_0^2}{2} + \frac{\kappa_0^3}{3} - \frac{\kappa_0^4}{4} + \dots, \tag{2.131}$$

$$\ln|1 - \kappa_0| = -\kappa_0 - \frac{\kappa_0^2}{2} - \frac{\kappa_0^3}{3} - \frac{\kappa_0^4}{4} + \dots, \tag{2.132}$$

also

$$\ln\left|\frac{1 + \kappa_0}{1 - \kappa_0}\right| = 2\left(\kappa_0 + \frac{\kappa_0^3}{3} + \dots\right). \tag{2.133}$$

In bis zu zweiter Ordnung in  $\kappa_0$  gilt somit

$$h(\vec{q}, \omega) = \frac{mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} \left( 4\kappa_0(\vec{q}, \omega) - i\pi(1 - \kappa_0(\vec{q}, \omega)^2) \text{sign}(\text{Im}(\omega)) \right). \quad (2.134)$$

Schließlich bilden wir die Suszeptibilität, wobei sich der Imaginärteil wegen  $\text{Im}(-\omega) = -\text{Im}(\omega)$  wieder heraushebt:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q}, \omega) &= h(\vec{q}, \omega) + h(\vec{q}, -\omega) = \\ &= \frac{4mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} (\kappa_0(\vec{q}, \omega) + \kappa_0(\vec{q}, -\omega)) = \\ &= -\frac{4mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} \cdot \frac{q}{k_F} = -\frac{4mk_F}{(2\pi\hbar)^2}. \end{aligned} \quad (2.135)$$

Wir erhalten also eine *negative Konstante*.

*räumlich konstantes Potential:*

Wir drehen den Spieß um und lassen das äußere Potential zeitlich veränderlich, räumlich dagegen schwach veränderlich sein. In Formeln:

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \ll \hbar\omega, \quad \omega \text{ nichtverschwindend.} \quad (2.136)$$

Dann ist  $|\kappa_0| \gg 1$ , und wir können  $h$  für große Werte von  $|\kappa_0|$  entwickeln:

$$\ln \left| \frac{\kappa_0 + 1}{\kappa_0 - 1} \right| = \ln \left| \frac{1 + \kappa_0^{-1}}{1 - \kappa_0^{-1}} \right| = 2(\kappa_0^{-1} + \frac{\kappa_0^{-3}}{3} + \dots). \quad (2.137)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} (1 - \kappa_0^2) \ln \left( \frac{\kappa_0 + 1}{\kappa_0 - 1} \right) + 2\kappa_0 &= 2((\kappa_0^{-1} - \kappa_0) + \frac{1}{3}(\kappa_0^{-3} - \kappa_0^{-1}) + \dots + \kappa_0) = \\ &= 2\kappa_0^{-1} \left( 1 - \frac{1}{3} \right) + O(\kappa_0^{-3}), \end{aligned} \quad (2.138)$$

also

$$h(\vec{q}, \omega) = \frac{2mk_F^2}{(2\pi\hbar)^2 q} \left( 1 - \frac{1}{3} \right) \kappa_0(\vec{q}, \omega)^{-1} \quad (2.139)$$

und

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q}, \omega) &= h(\vec{q}, \omega) + h(\vec{q}, -\omega) = \\ &= \frac{mk_F^2}{3(\pi\hbar)^2 q} (\kappa_0(\vec{q}, \omega)^{-1} + \kappa_0(\vec{q}, -\omega)^{-1}) = \\ &= \frac{mk_F^2}{3(\pi\hbar)^2 q} \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar q k_F} - \frac{q}{2k_F} \right)^{-1} + \left( -\frac{m\omega}{\hbar q k_F} - \frac{q}{2k_F} \right)^{-1} \right) = \\ &= \frac{mk_F^2}{3(\pi\hbar)^2 q} \cdot \frac{q}{k_F} \left( \frac{\hbar q k_F}{m\omega} \right)^2 = \frac{k_F^3 q^2}{3\pi^2 m \omega^2}. \end{aligned} \quad (2.140)$$

### 2.5.5 Die Zufallsphasen-Näherung

Als eine Anwendung der Dichte-Dichte-Antwort betrachten wir elektrisch geladene Teilchen im Raumladungsfeld mit äußerer Anregung:

$$\varphi(\vec{r}, t) = \varphi_0(\vec{r}, t) + \int \frac{e \delta \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle(t)}{4\pi \varepsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'. \quad (2.141)$$

Dabei ist  $\varphi_0(\vec{r}, t)$  das von außen eingestellte Feld und  $\delta \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle(t)$  die Abweichung der Dichte aus dem Gleichgewichtswert. Die *Zufallsphasen-Näherung* (engl.: *random phase approximation (RPA)*) besagt nun, daß  $\varphi(\vec{r}, t)$  näherungsweise als Lösung der Potentialgleichung

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_{\text{ges}} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_{\text{ext}} - \frac{e}{\varepsilon_0} \delta \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle(t) \quad (2.142)$$

geschrieben werden kann. In den Fourierraum transformiert, bedeutet dies:

$$-q^2 \tilde{\varphi}(\vec{q}, \omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \tilde{\rho}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) - \frac{e}{\varepsilon_0} \delta \langle \hat{n} \rangle(\vec{q}, \omega). \quad (2.143)$$

Schließlich nehmen wir eine lineare Antwort der Dichte auf das Potential an:

$$\langle \hat{n} \rangle(\vec{q}, \omega) = e \chi(\vec{q}, \omega) \tilde{\varphi}(\vec{q}, \omega). \quad (2.144)$$

Dann ist

$$\tilde{\varphi}(\vec{q}, \omega) = \frac{\rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon_0 \varepsilon(\vec{q}, \omega) q^2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon(\vec{q}, \omega) := 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \chi(\vec{q}, \omega). \quad (2.145)$$

Wir wollen wiederum die beiden Spezialfälle betrachten:

*statische Punktladung:*

Wir wählen  $\rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) = \rho_0 \delta(\omega)$  und übernehmen  $\chi(\vec{q}, \omega)$  aus Gleichung (2.135). Dann ist

$$\tilde{\varphi}(\vec{q}, \omega) = \frac{\rho_0 \delta(\omega)}{\varepsilon_0 (q^2 + k_S^2)} \quad \text{mit} \quad k_S^2 := \frac{4m e^2 k_F}{\varepsilon_0 (2\pi \hbar)^2}, \quad (2.146)$$

wobei  $1/k_S$  auch *Thomas-Fermi-Abschirmlänge* genannt wird, denn die Rücktransformation ergibt ein abgeschirmtes Coulombpotential:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{\rho_0}{4\pi \varepsilon_0 r} e^{-rk_S}. \quad (2.147)$$

*homogenes zeitlich veränderliches Feld:*

Wir übernehmen die Suszeptibilität in diesem Fall aus der Gleichung (2.140) und erhalten

$$\tilde{\varphi}(\vec{q}, \omega) = \frac{\rho_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon_0 q^2} \left( 1 - \frac{\Omega_P^2}{\omega^2} \right)^{-1}, \quad (2.148)$$

wobei  $\Omega_P$  die *Plasmafrequenz* ist,

$$\Omega_P^2 := \frac{e^2 k_F^3}{3\pi^2 \varepsilon_0 m} =: \frac{e^2 n_0}{\varepsilon_0 m}. \quad (2.149)$$

### 3. Fermionen

#### 3.1 Die wechselwirkungsfreie Theorie

Wieder gehen wir von der Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators in seiner erstquantisierten Form aus, schreiben sie allerdings etwas um:

$$\int K(x, x') \psi_i(x') dx' = \varepsilon_i \psi_i(x) \quad \text{mit} \quad K(x, x') = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \delta(x - x'). \quad (3.1)$$

Wir können auf diese Weise  $K(x, x')$  von seiner Operatoreigenschaft befreien, denn wir nehmen hier an, daß der Operator auf die Delta-Distribution wirkt. Einsetzen in das Integral und zweifache partielle Integration liefert dann das bekannte Ergebnis.

Wie wir in Kapitel 2 gesehen haben, sind die Feldoperatoren unabhängig von der gewählten Basis der Konstruktion. Eine neue Basis bedingt neue Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Eine solche basisunabhängige Darstellung kann uns nur nützlich sein, kommen wir ja nun im Verlauf zu Fällen, in denen sich ein Eigenwertsystem des Hamiltonoperators nicht mehr so einfach und nur für einen Teil des Hamiltonoperators exakt bilden läßt. Wir wollen daher zunächst die beiden wichtigsten zweitquantisierten Operatoren, den Teilchenzahl- und den Hamilton-Operator, in basisunabhängige Form umschreiben, indem wir die Erzeuger und Vernichter ersetzen:

$$c_i^\dagger = \int \widehat{\psi}^\dagger(x) \psi_i(x) dx, \quad c_i = \int \widehat{\psi}(x) \psi_i^*(x) dx \quad (3.2)$$

und die Vollständigkeit der gewählten Basis benutzen,

$$\sum_i \psi_i(x) \psi_i^*(x') = \delta(x - x'). \quad (3.3)$$

So erhalten wir:

$$\widehat{N} = \sum_i c_i^\dagger c_i = \sum_i \int \int \widehat{\psi}^\dagger(x) \psi_i(x) \widehat{\psi}(x') \psi_i^*(x') dx' dx = \int \widehat{\psi}^\dagger(x) \widehat{\psi}(x) dx \quad (3.4)$$

und

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i = \sum_i \int \widehat{\psi}^\dagger(x) \varepsilon_i \psi_i(x) dx \int \widehat{\psi}(x') \psi_i^*(x') dx' = \\ &= \sum_i \int \int \widehat{\psi}^\dagger(x) K(x, x'') \psi_i(x'') dx'' dx \int \widehat{\psi}(x') \psi_i^*(x') dx' = \\ &= \int \int \int \widehat{\psi}^\dagger(x) K(x, x'') \delta(x'' - x') \widehat{\psi}(x') dx'' dx' dx = \\ &= \int \int \widehat{\psi}^\dagger(x) K(x, x') \widehat{\psi}(x') dx' dx. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit dem speziellen  $K(x, x')$  aus Gleichung (3.1) ergibt sich eine weitere Vereinfachung, denn zweifache partielle Integration liefert

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \hat{\psi}(x) dx. \quad (3.6)$$

## 3.2 Freie Elektronen in einem homogenen Magnetfeld

### 3.2.1 Klassische Betrachtungen

Als Beispiel für nicht miteinander wechselwirkende Elektronen betrachten wir freie Elektronen in einem homogenen Magnetfeld. Dieses Problem wollen wir in drei Stufen angehen: Als ein Problem klassischer geladener Teilchen, als ein quantenmechanisches Problem spinloser Elektronen und als ein solches mit Spin. Für das klassische Problem stellen wir die Hamilton-Funktion in minimaler Kopplung an ein Vektorpotential  $\vec{A} = (0, B \cdot x, 0)$  auf, welches ein Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B)$  liefert:

$$\begin{aligned} H(\vec{p}, \vec{q}) &= \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 = \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_z^2 + (p_y - eBx)^2). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Es gelten weiter die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{und} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (3.8)$$

in diesem Fall also

$$\dot{x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{y} = \frac{p_y - eBx}{m}, \quad \dot{z} = \frac{p_z}{m}, \quad (3.9)$$

$$\dot{p}_x = eB \frac{p_y - eBx}{m} \quad \text{und} \quad \dot{p}_y = \dot{p}_z = 0. \quad (3.10)$$

Beginnen wir von unten. Aus  $p_z = \text{konstant}$  ergibt sich

$$\dot{z} = \frac{p_z}{m} = \text{konstant} \quad \Rightarrow \quad z(t) = z_0 + \frac{p_z t}{m}. \quad (3.11)$$

Aus  $p_y = \text{konstant} =: eBx_0$  erhalten wir

$$\dot{y} = -\frac{eB}{m}(x - x_0) \quad \text{und} \quad \dot{p}_x = -\frac{(eB)^2}{m}(x - x_0). \quad (3.12)$$

Wir leiten die Gleichung für  $\dot{x}$  noch einmal nach der Zeit ab und setzen dieses Ergebnis ein. Es ergibt sich eine Differentialgleichung mit einer Schwingung als Lösung:

$$\ddot{x} = -\left(\frac{eB}{m}\right)^2 (x - x_0) \quad \Rightarrow \quad x(t) = x_0 + R \cos(\omega_C t + \varphi) \quad (3.13)$$

mit der *Zyklotronfrequenz*  $\omega_C := eB/m$ . Schließlich ergibt die Gleichung (3.12) noch

$$\dot{y} = -\omega_C R \cos(\omega_C t + \varphi) \quad \text{oder} \quad y = y_0 - R \sin(\omega_C t + \varphi). \quad (3.14)$$

Dies ist eine Spiralbewegung mit konstantem Radius  $R$  und konstanter Frequenz  $\omega_C$  um eine zur  $z$ -Achse parallele Achse durch den Punkt  $(x_0, y_0, z_0)$ .

### 3.2.2 Das Quantenmechanische Problem ohne Spin

Zum Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m}(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + (-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - eBx)^2) \quad (3.15)$$

suchen wir Eigenfunktionen und Eigenwerte. Wir wollen das Problem räumlich auf einen Kasten der Kantenlängen  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  beschränken. Eine Vereinfachung ergibt sich durch den Produktansatz

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_z L_y}} e^{ik_z z} e^{ik_y y} \phi(x) : \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m}(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hbar^2 z^2 + (\hbar k_y - eBx)^2)\psi(\vec{r}) &= E\psi(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m}(eBx - \hbar k_y)^2\right)\phi(x) &= \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\phi(x) \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m}{2}\omega_C^2(x - x_0)^2\right)\phi(x) &= \varepsilon\phi(x). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dabei setzen wir analog zum klassischen Fall  $\hbar k_y =: eBx_0$  und  $\omega_C := eB/m$ . Der Energieeigenwert reduziert sich um die Komponente der kinetischen Energie in  $z$ -Richtung. Wir haben hier einen *Harmonischen Oszillator* vorliegen, der sich durch das folgende System von Eigenfunktionen und Eigenwerten lösen läßt:

$$\begin{aligned} \phi(x) &= (\sqrt{\pi}2^n n! \Lambda)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\Lambda^2}\right) H_n\left(\frac{x - x_0}{\Lambda}\right) \\ \text{mit } \varepsilon &= \hbar\omega_C\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{und} \quad \Lambda^2 := \frac{\hbar}{m\omega_C} = \frac{\hbar}{eB}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dabei sind die Funktionen  $H_n(x)$  *Hermite'sche Polynome*, die den Differentialgleichungen

$$H_n''(x) - 2xH_n'(x) + 2nH_n(x) = 0 \quad (3.19)$$

genügen. Die Gesamtenergie  $E$  ist gegeben als

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \hbar\omega_C\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \quad (3.20)$$

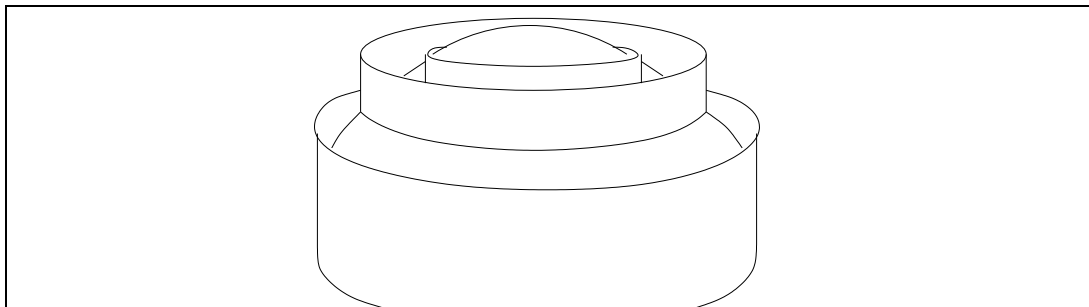


Abb. 3.1 Flächen konstanter Quantenzahl  $n$  und konstanter Energie

Abbildung 3.1 zeigt im Koordinatensystem des Wellenvektors  $\vec{k}$  die Zylinderflächen als Flächen konstanten  $n$ -Wertes sowie eine Kugelschale als Fläche konstanter Energie. Verändert sich das Magnetfeld, so verändern sich die Radien der Zylinderflächen. Die Eigenwerte sind bezüglich der  $k_\varphi$ -Richtung hochgradig entartet.

Wir haben zu Beginn angenommen, daß das Problem auf einen Quader mit endlicher Kantenlänge beschränkt sei. Es stellt sich daher die Frage, wie die Eigenfunktionen darüber hinaus fortzusetzen sind. Sinnvoll wäre

$$\psi(\vec{r} + L_z \vec{e}_z) = \psi(\vec{r}), \quad \psi(\vec{r} + L_y \vec{e}_y) = \psi(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \psi(\vec{r} + L_x \vec{e}_x) = \psi(\vec{r}) e^{i\phi_x} \quad (3.21)$$

mit einem geeigneten Phasenfaktor  $\phi_x$ , der sich, wie wir sehen werden, nicht unterdrücken läßt. Wir wollen sehen, welche Konsequenzen dies hat:

$$\psi(\vec{r} + l_z \vec{e}_z) = \frac{1}{\sqrt{L_z L_y}} e^{ik_z z} e^{ik_z L_z} e^{ik_y y} \varphi(x) = \psi(\vec{r}) e^{ik_z L_z} \stackrel{!}{=} \psi(\vec{r}), \quad (3.22)$$

$$\psi(\vec{r} + l_y \vec{e}_y) = \frac{1}{\sqrt{L_z L_y}} e^{ik_z z} e^{ik_y y} e^{ik_y L_y} \varphi(x) = \psi(\vec{r}) e^{ik_y L_y} \stackrel{!}{=} \psi(\vec{r}) \quad (3.23)$$

liefert die Quantisierungsbedingungen

$$k_z L_z = 2\pi n_z \quad \text{und} \quad k_y L_y = 2\pi n_y \quad \text{mit} \quad n_z, n_y \in \mathbf{Z}. \quad (3.24)$$

Für die  $L_x$ -Periodizität ist es dann etwas schwieriger:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n! \Lambda L_y L_z} \psi_{k,n}(\vec{r} + L_x \vec{e}_x) = \\ & = e^{ik_z z} e^{ik_y y} \exp\left(-\frac{1}{2\Lambda^2}(x - k_y \Lambda^2 + L_x)^2\right) H_n\left(\frac{1}{\Lambda}(x - k_y \Lambda^2 + L_x)\right) = \\ & = e^{ik_z z} e^{ik_y y} \exp\left(-\frac{1}{2\Lambda^2}\left(x - \left(k_y - \frac{L_x}{\Lambda^2}\right)\Lambda^2\right)^2\right) H_n\left(\frac{1}{\Lambda}\left(x - \left(k_y - \frac{L_x}{\Lambda^2}\right)\Lambda^2\right)\right) = \\ & = e^{ik_z z} \exp\left(i\left(k'_y + \frac{L_x}{\Lambda^2}\right)y\right) \exp\left(-\frac{1}{\Lambda^2}(x - k'_y \Lambda^2)^2\right) H_n\left(\frac{1}{\Lambda}(x - k'_y \Lambda^2)\right) = \\ & = \psi_{k',n}(\vec{r}) \exp\left(i\frac{L_x}{\Lambda^2}y\right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die Eigenfunktion verändert sich also. Wir müssen verlangen, daß  $k'_y$  wieder die Quantisierungsbedingung aus Gleichung (3.24) erfüllt:

$$\begin{aligned} k'_y L_y := k_y L_y - \frac{L_x L_y}{\Lambda^2} & \stackrel{!}{=} 2\pi n'_y \quad \Leftrightarrow \quad L_x L_y = 2\pi N_x N_y \Lambda^2 \\ & \Leftrightarrow L_x = \sqrt{2\pi} N_x \Lambda \alpha \quad \text{und} \quad L_y = \sqrt{2\pi} N_y \Lambda \alpha^{-1}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Damit sind zwar nicht die einzelnen Eigenfunktionen, aber die Summe über  $k_y$  (bzw.  $n_y$ ) bis auf einen Phasenfaktor invariant unter der periodischen Fortsetzung in  $x$ -Richtung. Weiterhin ist eine Einschränkung für  $k_x$  und  $k_y$  gegeben:

$$k_x, k_y \in [-\pi, \pi], \quad \text{d.h.} \quad \frac{n_x}{N_x}, \frac{n_y}{N_y} \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right] \quad (3.27)$$



Durch Mittelung über diese Eigenfunktionen ergibt sich also:

$$\psi_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y L_z}} \sqrt{\frac{\sqrt{2}\alpha}{2^n n!}} \cdot e^{ik_z z} \sum_{\nu=1}^{N_x} e^{i(k_y - \sqrt{2\pi}\alpha\nu/\Lambda)y} \cdot e^{-(x+k_y\Lambda^2 - \sqrt{2\pi}\alpha\nu\Lambda)^2/2\Lambda^2} H_n((x+k_y\Lambda^2 - \sqrt{2\pi}\alpha\nu\Lambda)/\Lambda). \quad (3.28)$$

### 3.2.3 Ein-Teilchen-Zustandsdichte und großkanonisches Potential

Nach diesen Überlegungen zu Eigenwerten und Eigenfunktionen wollen wir nun die physikalischen Eigenschaften des Systems betrachten. Dazu erinnern wir uns an das großkanonische Potential der Thermodynamik:

$$\frac{\Omega}{\text{Vol}} = -\frac{1}{\beta} \int N(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) d\varepsilon, \quad (3.29)$$

wobei  $N(\varepsilon)$  die *Ein-Teilchen-Zustandsdichte* ist, welche das Energiespektrum auf die Energieeigenwerte beschränkt. Es ist in unserem Fall

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) = \frac{1}{L_x L_y L_z} \sum_n \sum_{k_x k_y k_z} \delta(\varepsilon - (\hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})) = \\ &= \frac{N_x N_y}{L_x L_y L_z} \sum_n L_z \int \delta(\varepsilon - (\hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})) \frac{dk_z}{2\pi} = \\ &= \frac{1}{4\pi^2 \Lambda^2} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\varepsilon - (\hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})) \frac{dk_z}{2\pi} = \\ &= \frac{1}{2\pi^2 \Lambda^2} \sum_n \int_0^{\infty} \delta(\varepsilon - (\hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})) \frac{dk_z}{2\pi}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

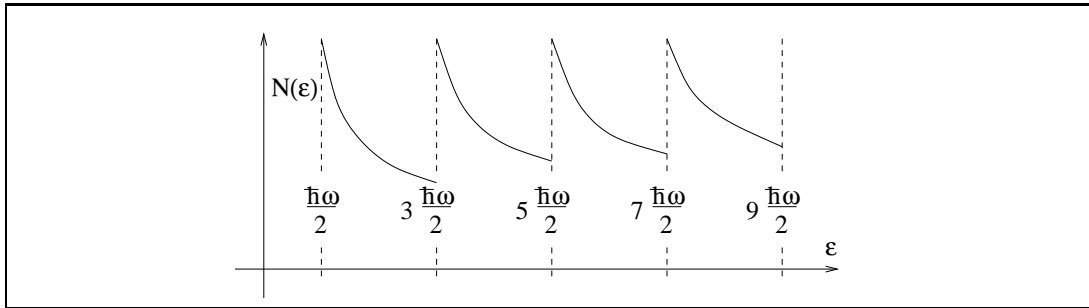


Abb. 3.2 Die Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $N(\varepsilon)$

Statt  $k_z$  wählen wir die neue Integrationsvariable

$$t := \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \Rightarrow k_z = \left( \frac{2m}{\hbar^2} t \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{also} \quad dk_z = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} dt \quad (3.31)$$

und erhalten

$$\begin{aligned}
 N(\varepsilon) &= \frac{1}{4\pi^2 \Lambda^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_n \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) - t) \frac{1}{\sqrt{t}} dt = \\
 &= \frac{\sqrt{2m^3}\omega_C}{4\pi^2 \hbar^2} \sum_n \frac{\Theta(\varepsilon/\hbar\omega_C - 1/2 - n)}{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})}}. \tag{3.32}
 \end{aligned}$$

Diese Funktion ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Als nächstes setzen wir

$$z := \frac{\sqrt{2m^3}}{4\pi^2 \hbar^2} \tag{3.33}$$

und fragen uns, was für ein verschwindendes Magnetfeld  $B$  geschieht. Wir erwarten die Ein-Teilchen-Zustandsdichte eines freien Fermionengases, welche proportional zu  $\sqrt{\varepsilon}$  ist. Dies wollen wir zeigen. Für  $B \rightarrow 0$  können wir die Summe durch ein Integral über  $n$  ersetzen. Es ist dann

$$\begin{aligned}
 N(\varepsilon) &= \frac{\sqrt{2m^3}\omega_C}{4\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\Theta(\varepsilon/\hbar\omega_C - 1/2 - n) dn}{\sqrt{\varepsilon - n\hbar\omega_C - \frac{1}{2}\hbar\omega_C}} = \\
 &= \frac{\sqrt{2m^3}\omega_C}{4\pi^2 \hbar^2} \left[ -\frac{2}{\hbar\omega_C} \sqrt{\varepsilon - n\hbar\omega_C - \frac{1}{2}\hbar\omega_C} \right]_0^{\varepsilon/\hbar\omega_C - 1/2} = \\
 &= \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \frac{1}{2}\hbar\omega_C} \rightarrow \frac{\sqrt{2m^3}\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3}. \tag{3.34}
 \end{aligned}$$

Als nächstes wollen wir das großkanonische Potential berechnen. Dabei ist es vorteilhaft, eine zweifache partielle Integration durchzuführen:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Omega}{\text{Vol}} &= -\frac{z\omega_C}{\beta} \int_{-\infty}^\infty \sum_n \frac{\Theta(\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))}{\sqrt{\varepsilon - \hbar(n + \frac{1}{2})}} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) d\varepsilon = \\
 &= -\frac{z\omega_C}{\beta} \int_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^\infty \sum_n \frac{\ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})}{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})}} d\varepsilon = \\
 &= -\frac{2z\omega_C}{\beta} \sum_n \left[ \sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \right]_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^\infty + \\
 &\quad + \frac{2z\omega_C}{\beta} \int_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^\infty \sum_n \sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})} \frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} = \\
 &= -2z\omega_C \int_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^\infty \sum_n \frac{\sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2})}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} d\varepsilon = \\
 &= \frac{4}{3} z\omega_C \sum_n \left[ \frac{(\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \right]_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^\infty +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{4}{3}z\omega_C \int_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^{\infty} \sum_n (\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{3}{2}} \frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} = \\
 & = -\frac{4}{3}z\omega_C \int_{\hbar\omega_C(n-1/2)}^{\infty} \sum_n (\varepsilon - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{3}{2}} \frac{\beta d\varepsilon}{4\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \mu))}. \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

### 3.2.4 Der De Haas-Van Alphen-Effekt

Wir wollen das großkanonische Potential für verschwindende Temperatur betrachten. Das vereinfacht den Integranden entscheidend, denn für  $\beta \rightarrow \infty$  ist

$$\frac{\beta}{4\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \mu))} \rightarrow \delta(\varepsilon - \mu). \quad (3.36)$$

Damit ist hier

$$\frac{\Omega}{\text{Vol}} = -\frac{4}{3}z\omega_C \sum_n \Theta\left(\frac{\mu}{\hbar\omega_C} - \frac{1}{2} - n\right) (\mu - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{3}{2}}. \quad (3.37)$$

Interessanter ist nun, die *Magnetisierung*  $M$  zu betrachten, die sich aus dem großkanonischen Potential durch Ableitung nach dem Magnetfeld  $B$  ergibt:

$$\begin{aligned}
 M & = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{\Omega}{\text{Vol}} \right) = \frac{4ze\mu_0}{3m} \sum_n (\mu - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{3}{2}} + \\
 & \quad - \frac{2ze\mu_0}{m} \sum_n \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}) (\mu - \hbar\omega_C(n + \frac{1}{2}))^{\frac{1}{2}}, \quad (3.38)
 \end{aligned}$$

Die Summen laufen hier nur bis zu einem  $n_0$ , welches kleiner oder gleich dem Schwellenwert  $\mu/\hbar\omega_C - 1/2$  ist. Fahren wir das Magnetfeld  $B$  herauf, so finden wir an den Stellen, die

$$\mu = \hbar\omega_C(n_0 + \frac{1}{2}) = \frac{e\hbar}{m} B_0(n_0 + \frac{1}{2}) \quad (3.39)$$

erfüllen, Sprünge in der Magnetisierung, die einfach daher rühren, daß jeweils ein weiterer Summand mit  $n = n_0$  hinzukommt. Dieses sägezahnartige Verhalten der Magnetisierung, das auch als *Oszillation* beschrieben werden kann, macht den *de Haas-van Alphen-Effekt* aus. Nachzulesen sind Einzelheiten dazu in "Charles Kittel: Einführung in die Festkörperphysik" (S.298ff).

Wir wollen uns hier darauf beschränken, die Differenz der Magnetfeldstärken zu berechnen, bei denen diese Sprünge auftreten. Dazu kann uns die implizite Abhängigkeit von  $B$  und  $n$  dienen, die in

$$\mu = \frac{e\hbar}{m} B_0(n_0 + \frac{1}{2}) = \frac{e\hbar}{m} (B_0 + \Delta B)(n_0 + \Delta n + \frac{1}{2}) \quad (3.40)$$

gegeben ist. Wir berechnen:

$$\begin{aligned}
 B_0 + \Delta B & = \frac{B_0(n_0 + \frac{1}{2})}{(n_0 + \Delta n + \frac{1}{2})} = B_0(n_0 + \frac{1}{2}) \left( \frac{1}{n_0 + \frac{1}{2}} - \frac{\Delta n}{(n_0 + \frac{1}{2})^2} \pm \dots \right) = \\
 & = B_0 \left( 1 - \frac{\Delta n}{n_0 + \frac{1}{2}} \pm \dots \right), \quad \text{also} \quad \Delta B = -\frac{\Delta n}{n_0 + \frac{1}{2}} B_0 \pm \dots \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Experiments läßt sich also  $n_0$  und damit  $\mu$  bzw.  $k_F$  bestimmen.

### 3.2.5 Der Landau-Diamagnetismus

Während wir eben mit sehr großen Magnetfeldern zu tun hatten, wollen wir in diesem und im nächsten Kapitel die Näherung kleiner Magnetfelder untersuchen, und zwar  $\beta \cdot \hbar \omega_c \ll 1$ . Einsetzen der Gleichung (3.30) in (3.29) liefert

$$\frac{\Omega}{\text{Vol}} = -\frac{1}{2\pi^2 \Lambda^2 \beta} \sum_n \int_0^\infty \ln(1 + \exp(-\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar \omega_c(n + \frac{1}{2}) - \mu))) dk_z. \quad (3.42)$$

Für  $\omega_c \rightarrow 0$  verwandelt sich die Summe über  $n$  in ein entsprechendes Integral. Wir wollen diesmal diesen Übergang formal noch sauberer machen, indem wir die *Bernoulli-Polynome* einführen. Diese Bernoulli-Polynome  $B_l$  sind definiert durch die Entwicklungsgleichung

$$x e^{kx} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(k) \frac{x^l}{l!} (e^x - 1). \quad (3.43)$$

Wir können diese Gleichung auch als eine Operatorgleichung auffassen. Setzen wir  $k := \delta \in [0, 1[$  und  $x := h \cdot \partial/\partial t$ , so erhalten wir:

$$h \frac{\partial}{\partial t} \exp(\delta h \frac{\partial}{\partial t}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{h^l}{l!} B_l(\delta) \frac{\partial^l}{\partial t^l} (\exp(h \frac{\partial}{\partial t}) - 1). \quad (3.44)$$

Dies nutzen wir nun, um eine integrierbare Funktion  $F(t)$  mit Stammfunktion  $\Phi(t)$  an der Stelle  $t = a + \delta \cdot h$  zu entwickeln:

$$\begin{aligned} F(a + \delta h) &= \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t)|_{t=a+\delta h} = \frac{\partial}{\partial t} \exp(\delta h \frac{\partial}{\partial t}) \Phi(t)|_{t=a} = \\ &= \frac{1}{h} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{h^l}{l!} B_l(\delta) \frac{\partial^l}{\partial t^l} (\exp(h \frac{\partial}{\partial t}) - 1) \Phi(t)|_{t=a} = \\ &= \frac{1}{h} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{h^l}{l!} B_l(\delta) \frac{\partial^l}{\partial t^l} (\Phi(a+h) - \Phi(a)) = \\ &= \frac{1}{h} (\Phi(a+h) - \Phi(a)) + \frac{1}{h} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{h^l}{l!} B_l(\delta) \frac{\partial^{l-1}}{\partial t^{l-1}} (F(a+h) - F(a)) = \\ &= \int_0^1 F(a+th) dt + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{h^{l-1}}{l!} B_l(\delta) (F^{(l-1)}(a+h) - F^{(l-1)}(a)). \quad (3.45) \end{aligned}$$

Eine genauere Analyse der abbrechenden Entwicklungsreihe liefert

$$\begin{aligned} F(a + \delta h) &= \int_0^1 F(a+th) dt + \sum_{l=1}^p \frac{h^{l-1}}{l!} B_l(\delta) (F^{(l-1)}(a+h) - F^{(l-1)}(a)) + \\ &\quad - \frac{h^p}{p!} \int_0^1 \hat{B}_p(\delta-t) F^{(p)}(a+th) dt \quad (3.46) \end{aligned}$$

$$\text{mit } \hat{B}_p(t) := B_p(t - [t]). \quad ([t] \text{ ist die größte ganze Zahl } \leq t) \quad (3.47)$$

Damit ist

$$\begin{aligned}
 F(a + \delta h) + F(a + h + \delta h) &= \int_0^1 (F(a + th) + F(a + h + th))dt + \\
 &+ \sum_{l=1}^p \frac{h^{l-1}}{l!} B_l(\delta) (F^{(l-1)}(a + h) - F^{(l-1)}(a) + \\
 &\quad + F^{(l-1)}(a + 2h) - F^{(l-1)}(a + h)) + \\
 &\quad - \frac{h^p}{p!} \int_0^1 \hat{B}_p(\delta - t) (F^{(p)}(a + th) + F^{(p)}(a + h + th))dt = \\
 &= \int_0^2 F(a + th)dt + \sum_{l=1}^p \frac{h^{l-1}}{l!} B_l(\delta) (F^{(l-1)}(a + h) - F^{(l-1)}(a)) + \\
 &\quad - \frac{h^p}{p!} \int_0^2 \hat{B}_p(\delta - t) F^{(p)}(a + th)dt \tag{3.48}
 \end{aligned}$$

oder, setzen wir dies weiter fort,

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{m-1} F(a + nh + \delta h) &= \int_0^m F(a + th)dt + \\
 &+ \sum_{l=1}^p \frac{h^{l-1}}{l!} B_l(\delta) (F^{(l-1)}(a + mh) - F^{(l-1)}(a)) + \\
 &\quad - \frac{h^p}{p!} \int_0^m \hat{B}_p(\delta - t) F^{(p)}(a + th)dt. \tag{3.49}
 \end{aligned}$$

Diese Formel können wir nun verwenden, und zwar für  $m \rightarrow \infty$  sowie die folgenden Festlegungen:

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu, \quad h = \hbar \omega_C, \quad \delta = \frac{1}{2} \\
 \text{und } F(x) &= \ln(1 + e^{-\beta x}). \tag{3.50}
 \end{aligned}$$

Wenn wir beachten, daß nach Gleichung (3.43) die Bernoulli-Polynome bei  $k = 1/2$  für ungeraden Index verschwinden und daß  $B_2(1/2) = -1/12$  ist, so ergibt das Einsetzen in Gleichung (3.42):

$$\begin{aligned}
 \frac{\Omega}{\text{Vol}} &= - \frac{1}{2\pi^2 \Lambda^2 \beta} \int_0^\infty dk_z \left[ \int_0^\infty \ln(1 + \exp(-\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \hbar \omega_C t)))dt + \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{12} \frac{\hbar \omega_C}{2!} \left( 0 - (-\beta) (\exp(\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu)) + 1)^{-1} \right) + O((\hbar \omega_C)^3) \right] = \\
 &= - \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2 \beta} \int_0^\infty \int_0^\infty \ln(1 + \exp(-\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon)))d\varepsilon dk_z + \\
 &\quad + \frac{m\omega_C^2}{48\pi^2} \int_0^\infty (\exp(\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu)) + 1)^{-1} dk_z + O((\hbar \omega_C)^4) = \\
 &= \frac{\Omega_0}{\text{Vol}} + \frac{e^2 B^2 k_F}{48\pi^2 m} + O(B^4). \tag{3.51}
 \end{aligned}$$

Dabei schätzten wir das Integral, welches als einzigen Integranden die Fermi-Funktion enthält, durch  $k_F$  ab, was für tiefe Temperaturen, d.h. für  $\beta\mu \gg 1$  eine sinnvolle Abschätzung ist. Diese zweite Näherung braucht der ersten nicht zu widersprechen. Durch zweifache Ableitung nach der Magnetfeldstärke erhalten wir für  $B \rightarrow 0$  die Suszeptibilität

$$\chi_L = -\frac{\partial^2}{\partial B^2} \left( \frac{B}{\text{Vol}} \right) = -\frac{e^2 k_F}{24\pi^2 m}. \quad (3.52)$$

Diese offenbar negative Suszeptibilität kennzeichnet einen Diamagnetismus, der *Landau-Diamagnetismus* genannt wird.

### 3.2.6 Der Pauli-Paramagnetismus

Wir wollen die zuvor durchgeführten Rechnungen um einen Freiheitsgrad erweitern, den Spin des Fermions nämlich. Dies beschert uns eine Summe über diesen Spin  $\sigma \in \{-1, +1\}$  und eine Veränderung der Energie auf

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_C \left(n + \frac{1}{2}\right) - \sigma\mu_B B. \quad (3.53)$$

Für den eben berechneten Energieterm ist dies ohne Belang, liefert lediglich einen Faktor 2, die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Fermikante wirkt sich erst in zweiter Ordnung in  $B$  aus. Verändert wird jedoch der bislang konstante Term  $\Omega_0$ , den wir jetzt  $\Omega_P$  nennen. Dazu entwickeln wir den Logarithmus:

$$\begin{aligned} & \ln(1 + \exp(-\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon - \sigma\mu_B B))) = \\ & = \ln(1 + \exp(-\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon))) + \beta\sigma\mu_B B (\exp(\beta(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon)) + 1)^{-1} + \\ & \quad + \frac{1}{2!} (\beta\sigma\mu_B B)^2 (4\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon)))^{-1} + O(B^3) \end{aligned} \quad (3.54)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_P}{\text{Vol}} &= 2 \frac{\Omega_0}{\text{Vol}} + \\ & - (\mu_B B)^2 \frac{m\beta}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty \int_0^\infty (4\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon)))^{-1} d\varepsilon dk_z + O(B^3) \end{aligned} \quad (3.55)$$

und für tiefe Temperaturen mit Gleichung (3.36)

$$\beta \int_0^\infty (4\cosh^2(\frac{\beta}{2}(\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu - \varepsilon)))^{-1} d\varepsilon = \Theta(\mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}), \quad (3.56)$$

somit

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_P}{\text{Vol}} &= 2 \frac{\Omega_0}{\text{Vol}} - (\mu_B B)^2 \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty \Theta(\mu - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}) dk_z = \\ & = 2 \frac{\Omega_0}{\text{Vol}} - \left(\frac{e\hbar B}{2m}\right)^2 \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} k_F = 2 \frac{\Omega_0}{\text{Vol}} - \frac{e^2 B^2}{8\pi^2 m} k_F, \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\chi_P = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 m} \quad (3.58)$$

und insgesamt

$$\chi = \chi_P + 2\chi_L = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 m} \left(1 - \frac{1}{3}\right). \quad (3.59)$$

Wie erkennen, daß der *Pauli-Paramagnetismus* den Landau-Diamagnetismus überwiegt. Die Eigenschaft, daß die Suszeptibilitäten nach Landau und Pauli proportional zueinander sind, ist nur für freie Teilchen gegeben. Für eine allgemeinere Struktur des Energiespektrums gilt dies nicht mehr.

### 3.2.7 Makroskopische Konsequenzen

Obwohl der Erwartungswert der Stromdichte  $\vec{j}$  verschwindet, erhalten wir dennoch eine Magnetisierung. Dies erstaunt uns, denn nach dem *Biot-Savart'schen Gesetz*

$$\vec{M} = \int \frac{\vec{j} \times \vec{r}}{4\pi r^3} d\text{Vol} \quad (3.60)$$

hängen diese beiden Größen zusammen. Als Erklärung könnte dienen, daß sich die Stromdichten im Innern eines abgegrenzten Blockes herausheben, der Strom somit nur auf der Oberfläche dieses Blockes fließt. Will man das Problem global lösen, so ist man gezwungen, feste Randbedingungen vorzugeben. In der Festkörperphysik ist diese Berechnung möglich, aber unpraktisch. Ist man jedoch nur am Volumeneffekt interessiert, so reicht das Verfahren, das wir bisher benutzt haben.

Wir fragen weiter, welches der Felder  $\vec{B}$  und  $\vec{H}$  das von außen angelegte und welches das durch die Reaktion der Teilchen entstehende ist. Bei wechselwirkungsfreien Teilchen ist  $\vec{B}$  das Feld, welches durch äußere Spulen erzeugt wird. Dies gilt *auch* für wechselwirkende Teilchen. Jedoch müßte das Magnetfeld, das die Teilchen erzeugen, wieder in den Wechselwirkungsterm hineinkommen. Dies ist praktisch nicht lösbar. Im Rahmen einer Näherung läßt sich die Wechselwirkung in  $\vec{B}$  "verstecken", wenn wir  $\vec{H}$  konstant von außen vorgeben. Nun hängt die Magnetisierung  $\vec{M}$  aber von  $\vec{B}$  ab, so daß das bisher berechnete  $\chi$  *nicht* die magnetische Suszeptibilität im herkömmlichen Sinne ist. Wir formen um:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}(\vec{B}) = \frac{1}{\mu_0} (1 - \mu_0 \chi) \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\mu \mu_0} \quad (3.61)$$

mit  $1 + \chi_M := \mu := (1 - \mu_0 \chi)^{-1}$ , also  $\chi_M = \frac{\mu_0 \chi}{1 - \mu_0 \chi}$

Ist  $\chi \ll 1$ , so ist die *magnetische Suszeptibilität*  $\chi_M$  näherungsweise gleich  $\mu_0 \chi$ . Für Ferromagnete, bei denen sich  $\chi$  dem Wert 1 nähert, explodiert die Permeabilität.

Das tatsächlich eingestellte Magnetfeld berechnet sich aus der Minimierung der *freien Energie*

$$F(H) = \Omega(B) + \frac{1}{2\mu_0} \int (B - \mu_0 H)^2 d\text{Vol}. \quad (3.62)$$

Für  $B = B_{\min}$  gilt:

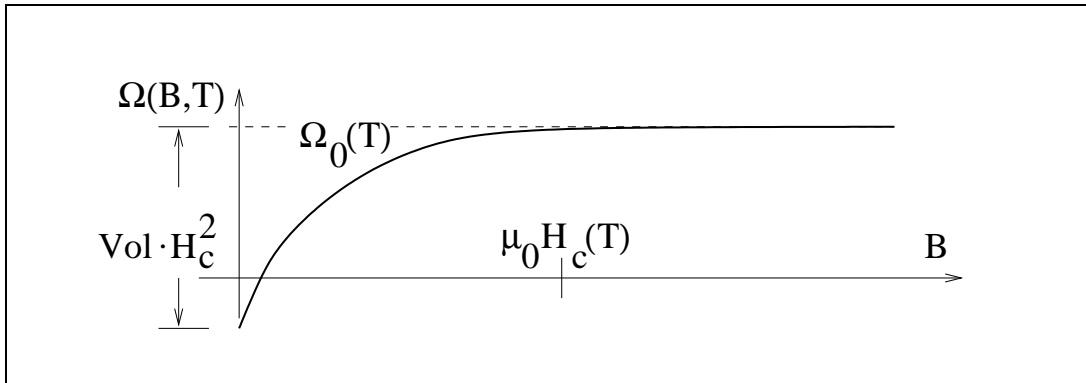
$$\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{\partial \Omega}{\partial B} + \frac{1}{\mu_0} \int (B - \mu_0 H) d\text{Vol} \stackrel{!}{=} 0, \quad (3.63)$$

also

$$M(B)\text{Vol} = \frac{1}{\mu_0} \int (B - \mu_0 H) d\text{Vol} \quad (3.64)$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial H} &= \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_B + \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_B \frac{\partial B}{\partial H} = \\ &= \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_B = \int (\mu_0 H - B) d\text{Vol} = -\mu_0 M(B(H))\text{Vol}. \end{aligned} \quad (3.65)$$



**Abb. 3.3** Anhängigkeit des großkanonischen Potentials  $\Omega$  vom Magnetfeld  $B$  für einen Supraleiter

Für Supraleiter ist  $\Omega(B)$  stark von  $B$  abhängig, wie Abbildung 3.3 zeigt. Hinzu kommt der Phasenübergang bei  $H = H_c$ ,

$$B = \begin{cases} 0 & \text{für } H < H_c(T) \text{ (Meißner-Effekt)} \\ \mu_0 H & \text{für } H > H_c(T) \text{ (Normalleiter)} \end{cases} \quad (3.66)$$

Da  $H_c(T)$  durch Messungen bekannt ist, bietet sich hier eine Möglichkeit, die Thermodynamik des Systems bestimmen.

### 3.3 Wechselwirkende Theorie

Ein Zustand mit Teilchen an den Orten  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ergibt sich aus dem Vakuumzustand durch die Wirkung entsprechender Feldoperatoren:

$$\hat{\psi}^\dagger(x_1)\hat{\psi}^\dagger(x_2)\cdots\hat{\psi}^\dagger(x_n)|\text{Vakuum}\rangle = |x_1, x_2, \dots, x_n\rangle. \quad (3.67)$$

Wir behaupten nun, daß

$$\hat{H}_{WW} := \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}^\dagger(x')U(x, x')\hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x)dx'dx \quad (3.68)$$



mit  $U(x', x) = U(x, x')$  die Eigenzustände  $|x_1, \dots, x_n\rangle$  mit den Eigenwerten  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(x_i, x_j)$  besitzt. Um den Nachweis durchführen zu können, müssen wir ferner annehmen, daß auch  $U(x, x)$  existiert. Wir vertauschen:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x) &= -\hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x)\hat{\psi}(x') = \\ &= \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x') - \hat{\psi}^\dagger(x)\delta(x-x')\hat{\psi}(x'). \end{aligned} \quad (3.69)$$

Damit zerfällt  $\hat{H}_{WW}$  in zwei Anteile:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{WW} &= -\frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(x)U(x, x)\hat{\psi}(x)dx + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)U(x, x')\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x')dx'dx = \\ &=: \hat{H}_{WW}^1 + \hat{H}_{WW}^2. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Hilfreich ist uns die folgende Vertauschung:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^\dagger(x_i) &= \hat{\psi}^\dagger(x)(\delta(x-x_i) - \hat{\psi}^\dagger(x_i)\hat{\psi}(x)) = \\ &= \hat{\psi}^\dagger(x_i)(\delta(x-x_i) + \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)) \end{aligned} \quad (3.71)$$

und die Eigenschaft

$$\hat{\psi}(x)|\text{Vakuum}\rangle = 0. \quad (3.72)$$

Damit ist dann

$$\begin{aligned} \hat{H}_{WW}^1 |x_1, \dots, x_n\rangle &= \\ &= -\frac{1}{2} \int U(x, x)\hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^\dagger(x_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(x_n)dx |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \int U(x, x)\hat{\psi}^\dagger(x_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(x_n) \sum_{i=1}^n \delta(x-x_i)dx |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n U(x_i, x_i) |x_1, \dots, x_n\rangle, \end{aligned} \quad (3.73)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{WW}^2 |x_1, \dots, x_n\rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \int \int U(x, x')\hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x')\hat{\psi}^\dagger(x_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(x_n)dx'dx |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \int \int U(x, x')\hat{\psi}^\dagger(x_1) \cdots \hat{\psi}^\dagger(x_n) \sum_{i,j=1}^n \delta(x-x_i)\delta(x'-x_j)dx'dx |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n U(x_i, x_j) |x_1, \dots, x_n\rangle \end{aligned} \quad (3.74)$$

und zusammen

$$\begin{aligned}\hat{H}_{WW} |x_1, \dots, x_n\rangle &= \frac{1}{2} \left( \sum_{i,j=1}^n U(x_i, x_j) - \sum_{i=1}^n U(x_i, x_i) \right) |x_1, \dots, x_n\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(x_i, x_j) |x_1, \dots, x_n\rangle.\end{aligned}\quad (3.75)$$

Nun können wir die doch etwas künstliche Forderung, daß der Selbstwechselwirkungsterm  $U(x, x)$  existiert, fallen lassen. Wir haben die Behauptung bewiesen, Gleichung (3.68) stellt den Wechselwirkungsanteil des Hamiltonoperators dar.

### 3.4 Wechselwirkende Elektronen

#### 3.4.1 Die selbstkonsistente Feldnäherung

Es ist nach dem bisher gesagten

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') U(x, x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) dx' dx \\ \text{mit } \hat{H}_0 &:= \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) h_0(x, x') \hat{\psi}(x') dx' dx.\end{aligned}\quad (3.76)$$

( $h_0$  ist der Integralkern  $K$  aus Gleichung (3.1)) Eine exakte Lösung dieses Problems ist nicht mehr möglich, wir müssen daher einen Hamiltonoperator  $\hat{H}'$  finden, der den gegebenen möglichst gut nähert und eine einfachere Form besitzt. Was heißt zunächst "möglichst gut"? Es gibt ein Kriterium, das wir in der Thermodynamik (S.85 im Skript) schon verwendeten, die *Ungleichung von Bogoljubow und Peierls*:

$$\Omega \leq \Omega' + \langle H - H' \rangle' = \langle H \rangle' - TS'. \quad (3.77)$$

Dabei ist (für ungestrichene Größen entsprechend)

$$\begin{aligned}\Omega' &= -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}' \quad \text{und} \quad \langle \hat{A} \rangle' = \frac{1}{\mathcal{Z}'} \text{Spur}(\exp(-\beta(\hat{H}' - \mu\hat{N}))\hat{A}) \\ \text{mit } \mathcal{Z}' &= \text{Spur}(\exp(-\beta(\hat{H}' - \mu\hat{N}))).\end{aligned}\quad (3.78)$$

Um dieses Kriterium zu erfüllen, verlangen wir von der rechten Seite der Ungleichung (3.77), daß sie minimal wird. Setzen wir dabei

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) h(x, x') \hat{\psi}(x') dx' dx \quad (3.79)$$

an, so ist eine notwendige Bedingung für die Minimalität durch das Verschwinden der Funktionalableitung nach  $h(x, x')$  gegeben:

$$\frac{\delta}{\delta h(y, y')} (\Omega' - \langle \hat{H} - \hat{H}' \rangle') \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.80)$$

Für diese Funktionalableitungen gilt die Regel

$$\frac{\delta h(x, x')}{\delta h(y, y')} = \delta(x - y)\delta(x' - y'), \quad (3.81)$$

ansonsten wirkt sie wie eine normale Ableitung. Damit berechnen wir zunächst den ersten Term:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Omega'}{\delta h(y, y')} &= \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta h(y, y')} \text{Spur} \left( \exp(-\beta(\hat{H}_0 + \int \hat{\psi}^\dagger(x)h(x, x')\hat{\psi}(x')dx'dx - \mu\hat{N})) \right) = \\ &= \text{Spur} \left( \exp(-\beta(\hat{H}' - \mu\hat{N})) \hat{\psi}^\dagger(y)\hat{\psi}(y') \right). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Den zweiten Term entwickeln wir erst einmal nach dem Wick'schen Theorem:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} - \hat{H}' \rangle' &= \frac{1}{2} \int \int U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x) \rangle' dx'dx + \\ &\quad - \int \int h(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' dx'dx = \\ &= \frac{1}{2} \int \int U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x) \rangle' \langle \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x') \rangle' dx'dx + \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' \langle \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x) \rangle' dx'dx + \\ &\quad - \int \int h(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' dx'dx. \end{aligned} \quad (3.83)$$

In  $\langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' = \text{Spur}(\rho(\hat{H}' - \mu\hat{N})\hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x'))$  steckt implizit eine Abhängigkeit von  $h(x, x')$ , wir wählen hier

$$\rho(\hat{H}' - \mu\hat{N}) := \frac{1}{Z'} \exp(-\beta(\hat{H}' - \mu\hat{N})). \quad (3.84)$$

Es ist damit

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle \hat{H} - \hat{H}' \rangle'}{\delta h(y, y')} &= \frac{1}{2} \int U(x, x') [ \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta h} \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x) \right) \langle \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x') \rangle' + \\ &\quad + \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x) \rangle' \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta h} \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x') \right) + \\ &\quad - \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta h} \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \right) \langle \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x) \rangle' + \\ &\quad - \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta h} \hat{\psi}^\dagger(x')\hat{\psi}(x) \right) ] + \\ &\quad - \int \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta h} \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \right) h(x, x') dx'dx + \\ &\quad - \int \langle \hat{\psi}^\dagger(x)\hat{\psi}(x') \rangle' \delta(x - y)\delta(x' - y') dx'dx. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Nutzen wir die Symmetrie von  $U(x, x')$ , so ergibt die Forderung aus Gleichung (3.80):

$$\begin{aligned}
0 \stackrel{!}{=} & \langle \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}^\dagger(y') \rangle' + \\
& + \int \int U(x, x') \left[ \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta \hbar} \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \right) \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle' + \right. \\
& \quad \left. - \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta \hbar} \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \right) \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle' \right] dx' dx + \\
& - \int \int \text{Spur} \left( \frac{\delta \rho}{\delta \hbar} \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \right) h(x, x') dx' dx - \langle \hat{\psi}^\dagger(y) \hat{\psi}(y') \rangle'. \quad (3.86)
\end{aligned}$$

Eine, aber wahrscheinlich nicht die einzige Möglichkeit, diese Forderung zu erfüllen, ist die Wahl von

$$\begin{aligned}
h(x, x') = & \delta(x - x') \int U(x, x'') \langle \hat{\psi}^\dagger(x'') \hat{\psi}(x'') \rangle' dx'' + \\
& - U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle'. \quad (3.87)
\end{aligned}$$

Mit dieser Wahl erhalten wir die *selbstkonsistente Feldnäherung*

$$\begin{aligned}
\hat{H}' = & \hat{H}_0 + \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle' dx' dx + \\
& - \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle' dx' dx. \quad (3.88)
\end{aligned}$$

Der Zusatz besteht aus einem *direkten Term*, der als Produkt von Teilchendichten interpretiert werden kann, und einem *Austauschterm*, der gewissermassen die Quantenmechanik widerspiegelt. Das Vorgehen zur Berechnung der selbstkonsistenten Feldnäherung besteht nun darin, iterativ die Hamiltonfunktion zu berechnen und diese wiederum zu verwenden, um den verbesserten Erwartungswert zu bestimmen.

### 3.4.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Bleiben wir beim ersten Schritt dieser Iteration stehen, d.h. verwenden wir für die Erwartungswerte nur den Anteil  $\hat{H}_0$ , so sprechen wir von der *Hartree-Fock-Näherung*. Eine Frage, die wir uns stellen müssen, ist die, ob der Erwartungswert des Hamiltonoperators die Energie des Systems liefert. Dazu vergleichen wir mit dem Erwartungswert des exakten Hamiltonoperators,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle_0 = & \langle \hat{H}_0 \rangle_0 + \frac{1}{2} \int U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) \rangle_0 dx' = \\
= & \langle \hat{H}_0 \rangle_0 + \frac{1}{2} \int \int \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \rangle_0 U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle_0 dx' dx + \\
& - \frac{1}{2} \int \int \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \rangle_0 U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle_0 dx' dx. \quad (3.89)
\end{aligned}$$

Demgegenüber ist

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^{\text{HF}} \rangle_0 &= \langle \hat{H}_0 \rangle_0 + \int \int \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \rangle_0 U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle_0 dx' dx + \\ &\quad - \int \int \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \rangle_0 U(x, x') \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle_0 dx' dx. \end{aligned} \quad (3.90)$$

Wir erhalten also

$$\langle \hat{H} \rangle_0 = \frac{1}{2} \langle \hat{H}_0 \rangle_0 + \frac{1}{2} \langle \hat{H}^{\text{HF}} \rangle_0.$$

(3.91)

Wir wollen für den Fall der Hartree-Fock-Näherung die Eigenwertgleichung noch detaillierter aufschreiben, und berechnen dazu

$$\langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \rangle_0 = \sum_{nn'} \langle c_n^\dagger c_{n'} \rangle_0 \psi_n^*(x) \psi_{n'}(x') = \sum_n \langle \hat{N}_n \rangle_0 \psi_n^*(x) \psi_n(x') \quad (3.92)$$

mit

$$\langle c_n^\dagger c_{n'} \rangle_0 = \frac{\delta_{nn'}}{1 + \exp(\beta(\varepsilon_n - \mu))} =: \delta_{nn'} \langle \hat{N}_n \rangle_0. \quad (3.93)$$

Es ist somit

$$\begin{aligned} h(x, x') &= \delta(x - x') \int U(x, x'') \sum_n \langle \hat{N}_n \rangle_0 \psi_n^*(x'') \psi_n(x'') dx'' + \\ &\quad - U(x, x') \sum_n \langle \hat{N}_n \rangle_0 \psi_n^*(x') \psi_n(x). \end{aligned} \quad (3.94)$$

Wir setzen dies und

$$h_0(x, x') = \delta(x - x') \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \quad (3.95)$$

in die Eigenwertgleichung

$$\int (h_0(x, x') + h(x, x')) \psi_n(x') dx' = \varepsilon_n \psi_n(x) \quad (3.96)$$

ein und erhalten:

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(x) + \int U(x, x') \sum_{n'} \langle \hat{N}_{n'} \rangle_0 \psi_{n'}^*(x') \psi_{n'}(x') dx' \right) \psi_n(x) + \\ &\quad - \int U(x, x') \sum_{n'} \langle \hat{N}_{n'} \rangle_0 \psi_{n'}^*(x') \psi_{n'}(x) \psi_n(x') dx' = \varepsilon_n \psi_n(x). \end{aligned} \quad (3.97)$$

Wieder ist die linke Seite aufgetrennt in direkten Term und Austauschterm. Diese Gleichung wollen wir nun für einen Festkörper lösen. Dort ist  $x = (\vec{r}, \sigma)$  und  $n = (\vec{k}, \sigma_0)$  zu setzen. Wir nehmen ferner an, daß  $U(x, x') = U(\vec{r}' - \vec{r})$  nur vom räumlichen Abstand abhängt und zudem vom Spin unabhängig ist. Ferner sei  $\varepsilon = \varepsilon(|\vec{k}|)$ . Die Gleichung (3.97) läßt sich dann durch ebene Wellen lösen:

$$\psi_{k\sigma_0}(\vec{r}, \sigma) = \frac{\delta_{\sigma\sigma_0}}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (3.98)$$

Der direkte Term liefert:

$$\int U(\vec{r}'' - \vec{r}) \sum_{k\sigma} \frac{\langle \hat{N}_n \rangle_0}{\text{Vol}} d^3 r'' = \int U(\vec{r}'' - \vec{r}) \rho d^3 r'' = \tilde{U}(\vec{k} = \vec{0}) \cdot \rho, \quad (3.99)$$

$\rho$  ist die ortsunabhängige Teilchendichte. In dieser Formel führten wir nun des weiteren die Fouriertransformierte von  $U(\vec{r})$  ein:

$$\tilde{U}(\vec{k}) = \int U(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 r. \quad (3.100)$$

Der Austauschterm liefert

$$\begin{aligned} & - \int \sum_{\sigma'} U(\vec{r}' - \vec{r}) \sum_{k'\sigma'_0} \langle \hat{N}_{k'} \rangle_0 \frac{\delta_{\sigma'\sigma'_0}}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} \frac{\delta_{\sigma\sigma'_0}}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{i\vec{k}'\vec{r}} \frac{\delta_{\sigma'\sigma_0}}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} d^3 r' = \\ & = - \int U(\vec{r}' - \vec{r}) \sum_{k'} \langle \hat{N}_{k'} \rangle_0 \frac{\delta_{\sigma\sigma_0}}{\sqrt{\text{Vol}^3}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} d^3 r' = \\ & = - \frac{\delta_{\sigma\sigma_0}}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k'} \langle \hat{N}_{k'} \rangle_0 \int U(\vec{r}' - \vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}'-\vec{r})} d^3 r' = \\ & = -\psi_{k\sigma_0}(\vec{r}, \sigma) \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k'} \langle \hat{N}_{k'} \rangle_0 \int U(\vec{r}' - \vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}'-\vec{r})} d^3 r'. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Lassen wir schließlich noch die Summe über  $\vec{k}'$  in ein Integral übergehen,

$$\frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k'} \rightarrow \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3}, \quad (3.102)$$

so ergibt sich ( $\sigma_0$  durch  $\sigma$  ersetzt)

$$\varepsilon_{k\sigma}^{\text{HF}} = \varepsilon_{k\sigma}^0 + \tilde{U}(\vec{k} = \vec{0})\rho - \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \langle \hat{N}_{k'} \rangle_0. \quad (3.103)$$

### 3.4.3 Als Beispiel: Die Coulomb-Wechselwirkung

Wir wollen im folgenden  $V(\vec{r})$  so wählen, daß sich der Term  $\tilde{U} \cdot \rho$  heraushebt. Für  $U(\vec{r})$  wählen wir

$$U(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} \quad \Rightarrow \quad \tilde{U}(\vec{k}) = \frac{e^2}{\epsilon_0|\vec{k}|^2}. \quad (3.104)$$

Ferner seien tiefe Temperaturen angenommen. Damit wird  $\langle \hat{N}_{k'} \rangle_0$  zur Stufenfunktion. Der letzte Term in Gleichung (3.103) liefert nun mit  $k' = t'k_F$  und  $k = tk_F$ :

$$\begin{aligned} & \int \frac{e^2 \Theta(k_F - |\vec{k}'|) d^3 k'}{(2\pi)^3 \epsilon_0 |\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{e^2 \Theta(k_F - k') k'^2 \sin \theta dk' d\theta}{(2\pi)^2 \epsilon_0 (k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta)} = \\ & = \int_0^\infty \frac{e^2 \Theta(k_F - k')}{(2\pi)^2 \epsilon_0} \int_{-1}^1 \frac{dz}{(k^2 + k'^2 - 2kk'z)} dk' = \\ & = \int_0^{k_F} \frac{e^2 k'}{2(2\pi)^2 \epsilon_0 k} \ln \left| \frac{k^2 + k_F^2 t'^2 + 2kk_F t'}{k^2 + k_F^2 t'^2 - 2kk_F t'} \right| dt' = \\ & = \frac{e^2 k_F}{(2\pi)^2 \epsilon_0 t} \int_0^1 t' (\ln |t' + t| - \ln |t' - t|) dt' = \\ & = \frac{e^2 k_F}{(2\pi)^2 \epsilon_0 t} \left( \int_t^{t+1} (t' - t) \ln |t'| dt' - \int_{-t}^{1-t} (t' + t) \ln |t'| dt' \right) = \\ & = \frac{e^2 k_F}{(2\pi)^2 \epsilon_0 t} \left( [t'^2 \left( \frac{1}{2} \ln |t'| - \frac{1}{4} \right) - tt' (\ln |t'| - 1)]_{t'=t}^{1+t} + \right. \\ & \quad \left. - [t'^2 \left( \frac{1}{2} \ln |t'| - \frac{1}{4} \right) + tt' (\ln |t'| - 1)]_{t'=-t}^{1-t} \right) = \\ & = \frac{e^2 k_F}{(2\pi)^2 \epsilon_0 t} \left( \left( \frac{(1+t)^2}{2} - t(1+t) \right) \ln |1+t| - \left( \frac{(1-t)^2}{2} + t(1-t) \right) \ln |1-t| + \right. \\ & \quad \left. + \left( -\frac{1}{4}(1+t)^2 + t(1+t) + \frac{1}{4}(1-t)^2 + t(1-t) \right) \right) = \\ & = \frac{e^2 k_F}{(2\pi)^2 \epsilon_0 t} \left( \frac{(1-t^2)}{2} (\ln |1+t| - \ln |1-t|) + t \right). \quad (3.105) \end{aligned}$$

Damit ist die Energiebeitrag zu  $\epsilon_{k\sigma}^{\text{HF}}$  bestimmt. Wollen wir die Gesamtenergie berechnen, so müssen wir noch über alle möglichen Werte von  $\vec{k}$  summieren, was für ein kontinuierliches Spektrum gemäß (3.102) in ein Integral übergeht, welches für tiefe Temperaturen auch nur bis  $k_F$  verläuft. Die (triviale) Summation über alle möglichen Spins führen wir erst in Gleichung (3.111) durch.

$$\begin{aligned} & \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{e^2}{\epsilon_0 |\vec{k} - \vec{k}'|^2} = \\ & = \frac{2e^2 k_F^4}{(2\pi)^4 \epsilon_0} \int_0^1 t \left( \frac{(1-t^2)}{2} (\ln |1+t| - \ln |1-t|) + t \right) dt. \quad (3.106) \end{aligned}$$

Es ist

$$\begin{aligned} \int_0^1 t(1-t^2) \ln |1+t| dt &= - \int_0^1 (t-1)t(t+1) \ln |1+t| dt = \\ &= - \int_1^2 (t-2)(t-1)t \ln |t| dt = \int_1^2 (t^2 - 3t - 2)t \ln |t| dt, \end{aligned} \quad (3.107)$$

$$\begin{aligned} - \int_0^1 t(1-t^2) \ln |1-t| dt &= - \int_0^1 (1+t)t(1-t) \ln |1-t| dt = \\ &= - \int_1^0 (2-t)(1-t)t \ln |t| (-dt) = - \int_0^1 (t^2 - 3t - 2)t \ln |t| dt \end{aligned} \quad (3.108)$$

und damit

$$\begin{aligned} \int_0^1 t(1-t^2)(\ln |1+t| - \ln |1-t|) dt &= - \int_0^2 (t^2 - 3t - 2)t \ln |t| dt = \\ &= - \left[ \frac{1}{4} t^4 (\ln |t| - \frac{1}{4}) - t^3 (\ln |t| - \frac{1}{3}) + t^2 (\ln |t| - \frac{1}{2}) \right]_0^2 = \\ &= - 4(\ln 2 - \frac{1}{4}) + 8(\ln 2 - \frac{1}{3}) - 4(\ln 2 - \frac{1}{2}) = 1 - \frac{8}{3} + 2 = \frac{1}{3}, \end{aligned} \quad (3.109)$$

ferner

$$\int_0^1 t^2 dt = \left[ \frac{1}{3} t^3 \right]_0^1 = \frac{1}{3}, \quad (3.110)$$

also

$$\int_0^1 t \left( \frac{(1-t^2)}{2} (\ln |1+t| - \ln |1-t|) + t \right) dt = \frac{1}{6} + \frac{1}{3} = \frac{1}{2}. \quad (3.111)$$

Gemäß den Gleichungen (3.91) und (3.103) ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned} \frac{\langle \hat{H} \rangle_0}{\text{Vol}} &= 2 \left( \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{e^2}{\varepsilon_0 |\vec{k} - \vec{k}'|^2} \right) = \\ &= 2 \left( \frac{\hbar^2 k_F^5}{5(2\pi)^2 m} - \frac{e^2 k_F^4}{2(2\pi)^4 \varepsilon_0} \right). \end{aligned} \quad (3.112)$$

### 3.4.4 Die Korrelationsfunktion

Betrachten wir die letzte Gleichung, so stellen wir fest, daß die freie Energie durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander gesenkt wurde. Die Teilchen sind *korreliert*. Diese Korrelation wird beschrieben durch den Integralkern des zweiten und dritten Integrals in Gleichung (3.90), die *Korrelationsfunktion*

$$\begin{aligned} G(x, x') &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) \rangle_0 = \\ &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \rangle_0 \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle_0 - \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \rangle_0 \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle_0. \end{aligned} \quad (3.113)$$



Wieder ist  $x = (\vec{r}, \sigma)$ . Wir unterscheiden zwei Fälle:

$\sigma \neq \sigma'$ : Hier verschwindet der zweite Term, der Austauschterm, und wir erhalten für die Korrelationsfunktion  $\rho_\sigma \rho_{\sigma'}$ . Die Dichte hängt trotz allem nicht vom Spin ab und verteilt sich gleichmäßig auf beide Spinrichtungen,  $\rho_\sigma = \rho_{\sigma'} = \rho/2$ . Wir erhalten

$$G_{\sigma\sigma'}(\vec{R}) = \frac{1}{4}\rho^2 \quad \text{mit} \quad \vec{R} := \vec{r}' - \vec{r}. \quad (3.114)$$

Wir berechnen  $\rho$  für tiefe Temperaturen:

$$\begin{aligned} \rho &= \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \rangle_0 = \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{\sigma} \sum_{|\vec{k}| < k_F} e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r})} = \\ &= 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta(k_F - |\vec{k}|) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \end{aligned} \quad (3.115)$$

$\sigma = \sigma'$ : Der Austauschterm trägt zur Korrelationsfunktion bei, es ist, ebenfalls für tiefe Temperaturen,

$$\begin{aligned} \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x') \rangle_0 &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{|\vec{k}| < k_F} e^{i\vec{k}(\vec{r}'-\vec{r})} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Theta(k_F - |\vec{k}|) e^{i\vec{k}\vec{R}} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} k^2 \int_{-1}^1 e^{ikRz} dz dk = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{ikR} (e^{ikR} - e^{-ikR}) dk = \\ &= \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^{k_F} k \sin(kR) dk = -\frac{1}{2\pi^2 R} \frac{\partial}{\partial R} \int_0^{k_F} \cos(kR) dk = \\ &= -\frac{1}{2\pi^2 R} \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \sin(k_F R) = \frac{1}{2} \rho f(k_F R) \quad \text{mit} \quad f(t) := \frac{3}{t^3} \sin t - \frac{3}{t^2} \cos t. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Für diese Funktion gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3}{t^3} (\sin t - t \cos t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3}{t^3} (t - \frac{1}{6}t^3 - t + \frac{1}{2}t^3) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3}{t^3} \frac{t^3}{3} = 1, \quad (3.117)$$

der Korrelationsanteil aus dem Austauschterm verschwindet also für große Abstände. Insgesamt erhalten wir in diesem Fall:

$$G_{\sigma\sigma'}(\vec{R}) = \frac{1}{4}\rho^2 - \frac{1}{4}\rho^2 f^2(k_F R) = \frac{1}{4}\rho^2 (1 - f^2(k_F R)). \quad (3.118)$$

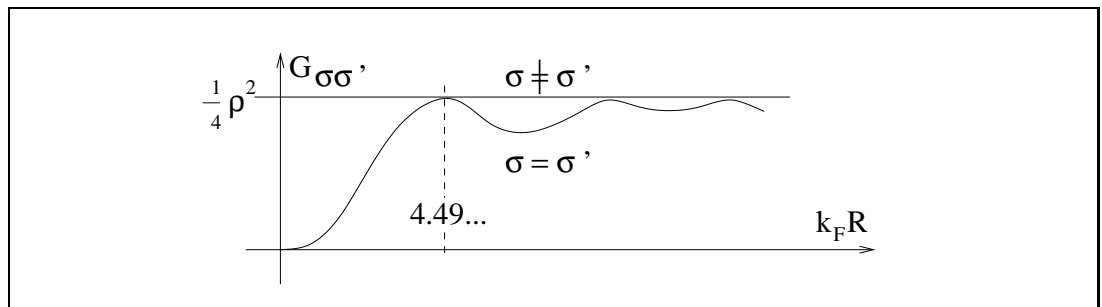


Abb. 3.4 Korrelationsfunktion für  $\sigma = \sigma'$  und  $\sigma \neq \sigma'$

Abbildung 3.4 zeigt diese Korrelationsfunktion für die beiden Fälle  $\sigma = \sigma'$  und  $\sigma \neq \sigma'$ . Die Elektronen haben also allein aufgrund des Paulischen Prinzips eine nichttriviale Korrelation.

## 4. Elektronen im periodischen Potential

### 4.1 Grundkonstruktionen im Gitter

Bislang waren wir mit einem homogenen Hintergrundfeld ausgekommen. Nun wollen wir die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigen, dafür aber das Potential realistischer gestalten. Dies führt uns auf die Lösung der Schrödingergleichung des Ein-Teilchen-Problems in der Form, die wir schon öfter betrachteten,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \quad (4.1)$$

Das Potential  $V(\vec{r})$  sei *gitterperiodisch*, d.h.

$$V(\vec{r} + a^1\vec{e}_1 + a^2\vec{e}_2 + a^3\vec{e}_3) = V(\vec{r}), \quad a^i \in \mathbf{Z}. \quad (4.2)$$

$\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_2$  und  $\vec{e}_3$  bilden die Basis des Gitters und braucht weder normiert noch orthogonal zu sein. Wir nennen

$$\vec{a} := a^1\vec{e}_1 + a^2\vec{e}_2 + a^3\vec{e}_3 \quad (4.3)$$

einen *Gittervektor*. Ferner betrachten wir den dazu gehörigen *Translationsoperator*  $U_a$ , der den Urbildbereich jeder Funktion um diesen Gittervektor verschiebt,

$$U_a f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a}). \quad (4.4)$$

Dieser Operator vertauscht mit dem Hamiltonoperator. Wir sehen dies, indem wir ihn auf die Schrödingergleichung anwenden:

$$\begin{aligned} U_a \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) &= U_a \varepsilon\psi(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} + \vec{a})\right)\psi(\vec{r} + \vec{a}) &= \varepsilon\psi(\vec{r} + \vec{a}) \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)U_a\psi(\vec{r}) &= \varepsilon U_a\psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dies gilt für alle Eigenfunktionen  $\psi$ . Damit ist  $HU_a = U_aH$ . Die Translationen  $U_a$  erfüllen  $U_a U_{a'} = U_{a+a'}$ , sie vertauschen also auch miteinander. Außerdem ist  $U_a$  ein unitärer Operator, es gilt  $U_a^{-1} = U_{-a} = U_a^\dagger$ . Damit können wir gemeinsame Eigenfunktionen zu  $H$  und allen Translationen  $U_a$  finden. Die Eigenwerte von  $U_a$  sind wegen der Unitarität Elemente  $e^{i\alpha_a}$  des komplexen Einheitskreises, und es ist  $\alpha_a + \alpha_{a'} = \alpha_{a+a'}$ . Der einfachste Ansatz für  $\alpha_a$  ist damit

$$\alpha_a = \vec{k} \cdot \vec{a} = a_1(\vec{k} \cdot \vec{e}_1) + a_2(\vec{k} \cdot \vec{e}_2) + a_3(\vec{k} \cdot \vec{e}_3), \quad (4.6)$$

d.h. wir können die Eigenwerte zu  $U_a$  durch einen Vektor  $\vec{k}$  klassifizieren:

$$U_a\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\vec{a}}\psi_k(\vec{r}). \quad (4.7)$$

### 4.1.1 Die Blochfunktionen

Geben wir  $\psi(\vec{r})$  die Form

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (4.8)$$

so ist das so definierte  $u_k(\vec{r})$  gitterperiodisch, d.h. invariant unter Translationen:

$$u_k(\vec{r} + \vec{a}) = \sqrt{N} \psi_k(\vec{r} + \vec{a}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{a}} = \sqrt{N} \psi_k(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} = u_k(\vec{r}). \quad (4.9)$$

Wir normieren  $u_k(\vec{r})$  auf das Volumen  $\text{Vol}_{\text{EZ}}$  einer Gitter-Einheitszelle,

$$\int_{\text{EZ}} |u(\vec{r})|^2 d^3 r = 1. \quad (4.10)$$

Das entsprechend auf die Anzahl  $N$  der Gitter-Einheitszellen normierte  $\psi_k(\vec{r})$  in Gleichung (4.8) nennen wir *Blochfunktion*.

### 4.1.2 Reziprokes Gitter und erste Brillouinzone

Weder der Vektor  $\vec{k}$  noch die Funktion  $u_k$  sind eindeutig. Um dies zu sehen, führen wir das *reziproke Gitter* ein, welches durch die Vektoren  $\vec{e}^i$  mit

$$\vec{e}^i \vec{e}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.11)$$

aufgespannt wird. Das reziproke Gitter enthält Gittervektoren

$$\vec{q} = q_1 \vec{e}^1 + q_2 \vec{e}^2 + q_3 \vec{e}^3, \quad q_i \in \mathbf{Z}. \quad (4.12)$$

Neben  $u_k(\vec{r})$  ist auch  $u_k(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}$  gitterperiodisch, denn wegen

$$\vec{q}\vec{a} = \sum_{ij} q_i \vec{e}^i a^j \vec{e}_j = 2\pi \sum_i q_i a^i = 2\pi z \quad \text{mit } z \in \mathbf{Z} \quad (4.13)$$

ist

$$u_k(\vec{r} + \vec{a}) e^{i\vec{q}(\vec{r} + \vec{a})} = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{i\vec{q}\vec{a}} = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (4.14)$$

Wir stellen fest: Die Vektoren  $\vec{k}$  können nur bis auf einen reziproken Gittervektor angegeben werden. Zwei Vektoren, die sich um einen solchen Vektor unterscheiden, nennen wir äquivalent. Üblicherweise wählen wir aus diesen äquivalenten Vektoren als Repräsentanten den betragskleinsten, dieser liegt dann in der (so definierten) *ersten Brillouinzone*. Die Funktion  $u_k(\vec{r})$  läßt sich als gitterperiodische Funktion in eine Fourierreihe entwickeln:

$$u_k(\vec{r}) = \sum_q \tilde{u}_k(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad \tilde{u}_k(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}_{\text{EZ}}}} \int_{\text{EZ}} u_k(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3 r. \quad (4.15)$$

Zum Abschluß dieser einführenden Überlegungen stellen wir fest, daß die Bloch-Funktionen stets orthonormal sind. Um dies zu sehen, nehmen wir an, daß die Vektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  in der ersten Brillouinzone liegen. Folglich kann die Gleichung

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q}' - \vec{q} \quad (4.16)$$

mit den reziproken Gittervektoren  $\vec{q}$  und  $\vec{q}'$  nur für  $\vec{q}' = \vec{q}$  erfüllt werden. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \int \psi_k^*(\vec{r}) \psi_{k'}(\vec{r}) d^3 r &= \frac{1}{N} \sum_{qq'} \int \tilde{u}_k^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \tilde{u}_{k'}(\vec{q}') e^{i\vec{q}'\vec{r}} e^{i\vec{k}'\vec{r}} d^3 r = \\ &= \frac{\text{Vol}}{N} \sum_{qq'} \tilde{u}_k^*(\vec{q}) \tilde{u}_{k'}(\vec{q}') \delta_{k-k', q'-q} = \text{Vol}_{\text{EZ}} \sum_{qq'} \tilde{u}_k^*(\vec{q}) \tilde{u}_{k'}(\vec{q}') \delta_{kk'} \delta_{qq'} = \\ &= \text{Vol}_{\text{EZ}} \delta_{kk'} \sum_q \tilde{u}_k^*(\vec{q}) \tilde{u}_k(\vec{q}) = \delta_{kk'} \int_{\text{EZ}} u_k^*(\vec{r}) u_k(\vec{r}) d^3 r = \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

### 4.1.3 Bandmodelle

Zu einem vorgegebenen Vektor  $\vec{k}$  gibt es viele verschiedene Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $H$ . Wir können diese durch einen *Bandindex*  $n$  abzählen. Da die Gesamtheit der Eigenfunktionen ein vollständiges System im Raum der quadratintegrablen Funktionen bildet, bilden die Eigenfunktionen zu jedem (fest gewählten) Vektor  $\vec{k}$  ein vollständiges System im Raum der Gitterfunktionen. Wir wollen versuchen, die Schrödinger-Gleichung (4.1) in eine Gleichung für die Gitterfunktionen umzuschreiben. Dazu beachten wir, daß sich das gitterperiodische Potential  $V(\vec{r})$  ebenfalls als Fourierreihe schreiben läßt,

$$V(\vec{r}) = \sum_q \tilde{V}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (4.18)$$

Wir erhalten:

$$\sum_{q'} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q}')^2 \tilde{u}_k(\vec{q}') e^{i\vec{q}'\vec{r}} + \sum_{qq'} \tilde{V}(\vec{q}) \tilde{u}_k(\vec{q}') e^{i(\vec{q}+\vec{q}')\vec{r}} = \varepsilon \sum_{q'} \tilde{u}_k(\vec{q}') e^{i\vec{q}'\vec{r}} \quad (4.19)$$

und mit einer Indexverschiebung  $\vec{q} + \vec{q}' \rightarrow \vec{q}$  im zweiten Summanden

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q})^2 \tilde{u}_k(\vec{q}) + \sum_{q'} \tilde{V}(\vec{q} - \vec{q}') \tilde{u}_k(\vec{q}') = \varepsilon \tilde{u}_k(\vec{q}). \quad (4.20)$$

Dies ist formal eine Matrixgleichung

$$\sum_{q'} M(\vec{q}, \vec{q}') \tilde{u}_k(\vec{q}') = \varepsilon \tilde{u}_k(\vec{q}) \quad \text{mit} \quad M(\vec{q}, \vec{q}') = \delta_{qq'} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q})^2 + \tilde{V}(\vec{q} - \vec{q}'). \quad (4.21)$$

Die Matrixelemente hängen von  $\vec{k}$  ab. Damit werden die Eigenwerte  $\varepsilon$  ebenfalls von  $\vec{k}$  abhängen, und zwar in einer ähnlich "glatten" Weise wie die Matrixelemente. Es ist uns damit die Möglichkeit gegeben, in Abhängigkeit von  $\vec{k}$  Spektralbereiche, sogenannte *Energiebänder* auszumachen, die unterscheidbar, d.h. mit einem Bandindex abzählbar sind. *Ausrechnen* können wir diese Bänder damit noch lange nicht. Um uns ein Bild von ihnen zu machen, führen wir im folgenden einige Näherungen durch. Eins ist schon jetzt klar: die Energiebänder werden auf jeden Fall periodisch in  $\vec{k}$  sein, wir können uns auf die erste Brillouinzone beschränken.

### 4.2 Die Näherung fastfreier Elektronen

Wir nehmen an, daß  $V(\vec{r})$  so klein ist, daß wir eine Störungsrechnung durchführen können. Die Eigenfunktionen zum Anteil  $\hat{H}_0 := -(\hbar^2/2m)\nabla^2$  sind ebene Wellen,

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} e^{i(\vec{k} + \vec{q}_0)\vec{r}}. \tag{4.22}$$

Die erste Ordnung in der Störungsreihe für die Energie liefert also

$$\varepsilon_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q}_0)^2 + \tilde{V}(\vec{q}_0 - \vec{q}_0). \tag{4.23}$$

Außer, daß insgesamt eine additive Konstante hinzukommt, ändert sich anscheinend nichts. Die hier angewandte Rechnung ist aber nur dann sinnvoll, wenn die ungestörten Zustände nicht entartet sind. Entartung bedeutet, daß es reziproke Gittervektoren  $\vec{q}_0$  und  $\vec{q}_1$  gibt mit

$$\begin{aligned} (\vec{k} + \vec{q}_0)^2 = (\vec{k} + \vec{q}_1)^2 &\Leftrightarrow 2\vec{k}\vec{q}_0 + \vec{q}_0^2 = \vec{k}\vec{q}_1 + \vec{q}_1^2 \\ \Leftrightarrow 2\vec{k}(\vec{q}_0 - \vec{q}_1) = \vec{q}_1^2 - \vec{q}_0^2 = (\vec{q}_1 + \vec{q}_0)(\vec{q}_1 - \vec{q}_0). \end{aligned} \tag{4.24}$$

Für  $\vec{k} = (\vec{q}_1 + \vec{q}_0)/2$ , d.h. am Rande der ersten Brillouinzone sind die Zustände zu  $\hat{H}_0$  entartet. In diesem Fall ist die Energie  $\varepsilon$  Eigenwert der Matrix

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle & \langle \psi_0 | H | \psi_1 \rangle \\ \langle \psi_1 | H | \psi_0 \rangle & \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle \end{pmatrix}, \tag{4.25}$$

also Lösung der *Säkulargleichung*

$$(\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - \varepsilon)(\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle - \varepsilon) - \langle \psi_0 | H | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | H | \psi_0 \rangle. \tag{4.26}$$

Es ist

$$\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q}_0)^2 + \tilde{V}(\vec{0}) =: \varepsilon_0 + \tilde{V}(\vec{0}), \tag{4.27}$$

$$\langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q}_1)^2 + \tilde{V}(\vec{0}) = \varepsilon_0 + \tilde{V}(\vec{0}) \quad \text{und} \tag{4.28}$$

$$\langle \psi_0 | H | \psi_1 \rangle = \tilde{V}(\vec{q}_0 - \vec{q}_1) = \tilde{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_0) = \langle \psi_1 | H | \psi_0 \rangle, \tag{4.29}$$

also

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \tilde{V}(\vec{0}) \pm \sqrt{(\tilde{V}(\vec{q}_0 - \vec{q}_1))^2} \quad (4.30)$$

an den Rändern der ersten Brillouinzone.

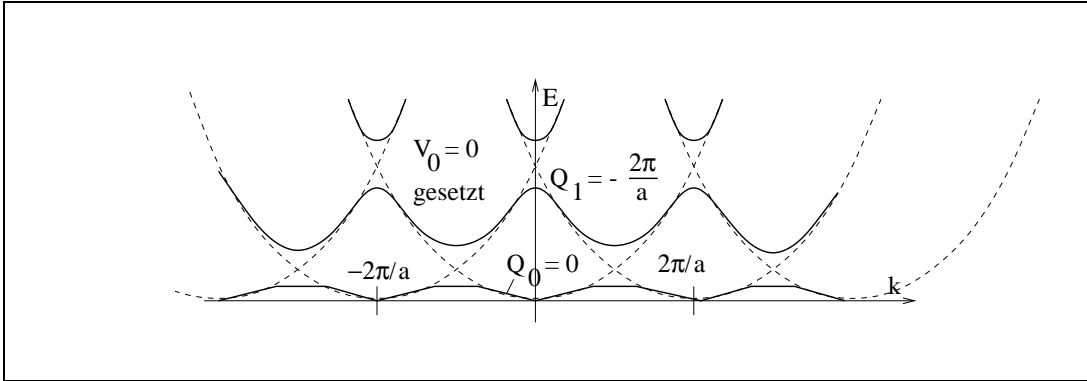


Abb. 4.1 Energieband für das Modell fastfreier Elektronen

Abbildung 4.1 zeigt das Energieband in diesem Fall. Es entsteht aus den Parabeln, die durch die  $\varepsilon_i$  gegeben werden, und weicht nur an den Kreuzungsstellen von diesem Verlauf ab.

## 4.3 Die Näherung stark gebundener Elektronen

### 4.3.1 Getrennte Atompotentiale

Wir gehen nun zum Gegenteil über: Aus in Atomen stark gebundenen Elektronen bauen wir einen Festkörper auf. Das Gesamtpotential  $V$  baut sich also aus den einzelnen Atompotentialen  $v$  auf,

$$V(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (4.31)$$

$\vec{R}_i$  sind die Orte der Atomkerne. Wir nehmen zunächst an, daß das Atommodell

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r})\right)\psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\vec{r}) \quad (4.32)$$

bereits gelöst ist.  $\psi_n(\vec{r} - \vec{R}_0)$  ist dann eine Lösung des Gesamtproblems, denn es verschwindet in allen anderen Potentialbereichen, dies ist gerade die Annahme der starken Bindung an den Atomkern. Wir stehen nur vor dem Problem, daß  $\psi_n(\vec{r} - \vec{R}_0)$  keine Blochfunktion ist. Doch sind die Energiespektren in allen Atomen gleich, und wir können die entsprechenden Eigenfunktionen linear kombinieren, um eine Blochfunktion zu erhalten:

$$\psi_{kn}(\vec{r}) := \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_i). \quad (4.33)$$

$\varepsilon_n$  hängt infolge der Beliebigkeit dieser Konstruktion nicht von  $\vec{k}$  ab, was für tiefe Elektronenschalen auch zu erwarten war.

### 4.3.2 Abschwächung des Extremums

Angenommen, wir hätten ein nicht ganz so extremes Potential. Dann fallen die Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Bereich exponentiell ab. Damit ist nicht mehr jedes  $\psi_n$  eine Eigenfunktion des Gesamtproblems. Trotzdem ist die Blochfunktion aus Gleichung (4.33) weiterhin ein vernünftiger Ansatz. Wir können die Energiekorrektur in erster Ordnung berechnen, indem wir den Erwartungswert von  $H$  in diesen Blochfunktionen bilden:

$$\varepsilon_{kn} = \frac{\langle \psi_{kn} | H | \psi_{kn} \rangle}{\langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle}. \quad (4.34)$$

Es ist

$$\begin{aligned} H\psi_{kn}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i) \right) \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i) \right) e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r} - \vec{R}_j) \right) e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) + \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{i \neq j} v(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ &= \varepsilon_n \psi_{kn}(\vec{r}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{i \neq j} v(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \end{aligned} \quad (4.35)$$

und damit

$$\begin{aligned} \langle \psi_{kn} | H | \psi_{kn} \rangle &= \varepsilon_n \langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle + \int \frac{1}{N} \sum_{jk} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{i \neq j} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_k) v(\vec{r} - \vec{R}_i) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3 r = \\ &= \varepsilon_n \langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle + \int \frac{1}{N} \sum_{jk} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{i \neq j} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_k + \vec{R}_j) v(\vec{r} - \vec{R}_i + \vec{R}_j) \psi_n(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Als neue Größen führen wir  $\vec{t} := \vec{R}_k - \vec{R}_j$  und  $\vec{a} := \vec{R}_j - \vec{R}_i$  ein, mit denen sich ergibt:

$$\langle \psi_{kn} | H | \psi_{kn} \rangle = \varepsilon_n \langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle + \sum_t e^{-i\vec{k}\vec{t}} T_{tn} \quad (4.37)$$

mit

$$T_{tn} := \int \sum_{a \neq 0} \psi_n(\vec{r} - \vec{t}) v(\vec{r} + \vec{a}) \psi_n(\vec{r}). \quad (4.38)$$

Der Faktor  $1/N$  fiel gegen die (triviale) Summe über  $j$  heraus. Wir vermuten, daß wir für  $\vec{t} = \vec{0}$  einen großen Beitrag erhalten, da dann  $\psi_n^* \psi_n$  groß ist. Ob dieser wirklich relevant wird, hängt vom Verhalten von  $v$  an den um  $\vec{a}$  verschobenen Orten ab.

### 4.3.3 Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn

Neben  $T_0$  wollen wir auch alle Beiträge  $T_t$  betrachten, wobei  $\vec{t}$  die Abstände zu den nächsten Nachbarn sind.  $v(\vec{r}+\vec{a})$  liefert nur für  $\vec{a} = -\vec{t}$  einen nennenswerten Beitrag. Es ist

$$\varepsilon_{kn} = \varepsilon_n + \frac{\sum_t e^{-i\vec{k}\vec{t}} T_{tn}}{\langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle} \quad (4.39)$$

mit

$$T_{tn} = \int \psi_n^*(\vec{r} - \vec{t}) v(\vec{r} - \vec{t}) \psi_n(\vec{r}) d^3 r. \quad (4.40)$$

Wir müssen nun noch den Nenner ausrechnen. Dieser ist allgemein

$$\begin{aligned} \langle \psi_{kn} | \psi_{kn} \rangle &= \int \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3 r = \\ &= \int \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i + \vec{R}_j) \psi_n(\vec{r}) d^3 r = \\ &= \int \sum_t e^{-i\vec{k}\vec{t}} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{t}) \psi_n(\vec{r}) d^3 r = \\ &= 1 + \int \sum_{t \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{t}} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{t}) \psi_n(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Da der Zähler in Gleichung (4.39) schon klein ist, können wir im Nenner den zweiten Summanden weglassen und erhalten

$$\varepsilon_{kn} = \varepsilon_n + \sum_t e^{-i\vec{k}\vec{t}} T_{tn} \quad \text{mit} \quad T_{tn} = T_{tn}^* = T_{-t,n}. \quad (4.42)$$

Die Terme  $T_{tn}$  sind reell und symmetrisch in  $\vec{t}$ , also auch die Energien  $\varepsilon_{kn}$ .

## 4.4 Lineare Kombination atomarer Orbitale

### 4.4.1 Wannier-Funktionen

Die Ersetzung der atomaren Wellenfunktionen durch Blochfunktionen ist ein Spezialfall einer allgemeineren Transformation

$$\psi_{kn}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} W_n(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (4.43)$$

$$W_n(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \psi_{kn}(\vec{r}). \quad (4.44)$$



$W_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$  heißt *Wannier-Funktion*. Daß sie tatsächlich eine Funktion der Differenz ist, erkennen wir, wenn wir die Transformationseigenschaft der Blochfunktionen  $\psi_{kn}$  für  $\vec{a} = -\vec{R}_i$  benutzen. Überführen wir die bisherigen Rechnungen in die zweite Quantisierung, so lassen sich mittels derselben Transformation Operatoren bilden, die den Wannierfunktionen zugeordnet sind:

$$d_{in} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} c_{kn}, \quad c_{kn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} d_{in}. \quad (4.45)$$

Analoges gilt für  $c_{kn}^\dagger$ . Wir setzen in den zweitquantisierten Hamiltonoperator ein:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{kn} \varepsilon_{kn} c_{kn}^\dagger c_{kn} = \\ &= \sum_{kn} \varepsilon_{kn} \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} d_{in}^\dagger d_{jn} = \\ &= \sum_n \sum_{ij} T_{ij}^n d_{in}^\dagger d_{jn}, \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$T_{ij}^n := \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_{kn} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (4.47)$$

$T_{ij}^n$  heißen *Hopping-Elemente*. Sie sind reell und symmetrisch in  $i$  und  $j$  und beschreiben die Vernichtung einer Wannierfunktion an der Stelle  $\vec{R}_j$  sowie ihre Erzeugung an der Stelle  $\vec{R}_i$ .

#### 4.4.2 Schwingungen eindimensionaler Kristalle

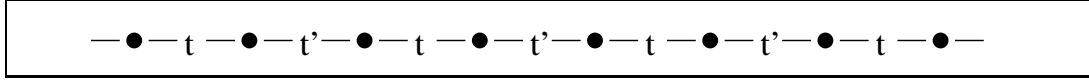
Für einen eindimensionalen Kristall, für ein spezielles Band  $n$  und im Spezialfall einer Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn wollen wir den Hamiltonoperator diagonalisieren. Dabei können wir zunächst annehmen, daß die Hopping-Elemente gleich sind. Bei Unterdrückung des Index  $n$  und mit  $T_{ij}^n =: t$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \varepsilon \sum_i d_i^\dagger d_i + \sum_i t(d_i^\dagger d_{i+1} + d_{i+1}^\dagger d_i) = \\ &= \varepsilon \sum_i \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} c_k^\dagger c_{k'} + \\ &\quad + \sum_i \frac{1}{N} \sum_{kk'} t(e^{i\vec{k}\vec{R}_i} e^{-i\vec{k}'\vec{R}_{i+1}} + e^{i\vec{k}\vec{R}_{i+1}} e^{-i\vec{k}'\vec{R}_i}) c_k^\dagger c_{k'} = \\ &= \sum_{kk'} \delta_{kk'} (\varepsilon + t(e^{-i\vec{k}'\vec{a}} + e^{i\vec{k}\vec{a}})) c_k^\dagger c_{k'} = \\ &= \sum_k (\varepsilon + 2t \cos \vec{k}\vec{a}) c_k^\dagger c_k, \end{aligned} \quad (4.48)$$

also

$$\varepsilon_k = \varepsilon + 2t \cos \vec{k}\vec{a}. \quad (4.49)$$

Hier war  $\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_i + \vec{a}$  gesetzt. Man kann jedoch zeigen, daß diese eindimensionalen Kristalle schwierig stabil zu halten sind.



**Abb. 4.2** Eindimensionaler Kristall mit zwei unterschiedlichen Hopping-Elementen  $t$  und  $t'$

Realistischer sind daher eindimensionale Kristalle mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Atomkernen und damit unterschiedlichen Hopping-Elementen  $t$  und  $t'$ . Hier ergibt sich eine räumliche Periode von zwei Gitterabständen, wie Abbildung 4.2 es andeutet. Es ist

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \varepsilon \sum_i d_i^\dagger d_i + \sum_i t (d_{2i}^\dagger d_{2i+1} + d_{2i+1}^\dagger d_{2i}) + \\ & + \sum_i t' (d_{2i+1}^\dagger d_{2i+2} + d_{2i+2}^\dagger d_{2i+1}). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Wir transformieren hier

$$\begin{aligned} d_{2i} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_i} f_{(0)k}, & f_{(0)k} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i d_{2i}, \\ d_{2i+1} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_i} f_{(1)k}, & f_{(1)k} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i d_{2i+1} \end{aligned} \quad (4.51)$$

und erhalten:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \varepsilon \sum_k (f_{(0)k}^\dagger f_{(0)k} + f_{(1)k}^\dagger f_{(1)k}) + \sum_k t (f_{(0)k}^\dagger f_{(1)k} + f_{(1)k}^\dagger f_{(0)k}) + \\ & + \sum_k t' (f_{(1)k}^\dagger f_{(0)k} e^{i\vec{k}\vec{a}} + f_{(0)k}^\dagger f_{(1)k} e^{-i\vec{k}\vec{a}}). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Wir führen neue Operatoren ein,

$$f_k := \alpha_k^* f_{(0)k} + \beta_k^* f_{(1)k}, \quad f_k^\dagger := \alpha_k f_{(0)k}^\dagger + \beta_k f_{(1)k}^\dagger, \quad (4.53)$$

die Fermi-Operatoren sind ( $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ ), denn es gelten für die Anteile  $f_{(0)k}$  und  $f_{(1)k}^\dagger$  die Fermi-Vertauschungsrelationen. Wir passen die Parameter  $\alpha_k$  und  $\beta_k$  nun so an, daß

$$[\hat{H}, f_k^\dagger]_- = \varepsilon_k f_k^\dagger \quad (4.54)$$

ist, denn in diesem Fall haben wir eine Diagonalisierung erreicht:

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k f_k^\dagger f_k + \hat{H}' \quad \text{mit} \quad [\hat{H}', f_k^\dagger]_- = 0. \quad (4.55)$$

Wir berechnen also

$$\begin{aligned}
 [\hat{H}, f_k^\dagger]_- &= \alpha_k (\varepsilon f_{(0)k}^\dagger + t f_{(1)k}^\dagger + t' e^{i\vec{k}\vec{a}} f_{(1)k}^\dagger) + \beta_k (f_{(1)k}^\dagger + t f_{(0)k}^\dagger + t' e^{-i\vec{k}\vec{a}} f_{(0)k}^\dagger) = \\
 &\stackrel{!}{=} \varepsilon_k (\alpha_k f_{(0)k}^\dagger + \beta_k f_{(1)k}^\dagger) \quad (4.56)
 \end{aligned}$$

und erhalten durch Koeffizientenvergleich die Eigenwertgleichung

$$\varepsilon_k \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon + t + t' e^{-i\vec{k}\vec{a}} \\ \varepsilon + t + t' e^{i\vec{k}\vec{a}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Die Matrix ist hermitesch,  $(\alpha_k, \beta_k)$  die Eigenvektoren mit der Normierungsbedingung  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , und

$$\varepsilon_{(\pm)k} := |\varepsilon + t + t' e^{i\vec{k}\vec{a}}| \quad (4.58)$$

die Eigenwerte, so daß wir erhalten:

$$\hat{H} = \sum_k (\varepsilon_{(+)k} f_{(+)k}^\dagger f_{(+)k} + \varepsilon_{(-)k} f_{(-)k}^\dagger f_{(-)k}). \quad (4.59)$$

Wir haben also zwei Energiebänder erhalten, ein Plus- und ein Minusband.  $\hat{H}'$  verschwindet, da  $\hat{H}$  auf den Vakuumzustand angewendet Null ergeben muß.

#### 4.4.3 Erweiterung zum LCAO-Ansatz

Eine Verbesserung der Entwicklung erreichen wir durch einen Ansatz, der unter dem Namen "*Lineare Kombination atomarer Orbitale*" bekannt ist und die Form

$$\psi_{kn}(\vec{r}) = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \sum_m \gamma_m^n(\vec{k}) \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (4.60)$$

besitzt. Die Summe über  $m$  ist i.a. keine Wannierfunktion, da  $\gamma$  von  $\vec{k}$  abhängt.

### 4.5 Wechselwirkung der Gitterelektronen

Wir nehmen an, daß wir die Bänder und Wannierfunktionen wirklich kennen. Dann wollen wir nun auch wieder die Wechselwirkung der Elektronen untereinander betrachten. Das periodische, stark bindende Potential und die kinetische Energie sind im Anteil

$$\sum_{ijn\sigma} T_{ij}^n d_{in}^\dagger(\sigma) d_{jn}(\sigma) \quad (4.61)$$

des Hamiltonoperators zusammengefaßt, die Feldoperatoren sind

$$\hat{\psi}(\vec{r}, \sigma) = \sum_{in} d_{in\sigma} W_n(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) = \sum_{in} d_{in\sigma}^\dagger W_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i). \quad (4.62)$$

Der Wechselwirkungsterm ist

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int \int \widehat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \widehat{\psi}^\dagger(\vec{r}', \sigma') V(\vec{r} - \vec{r}') \widehat{\psi}(\vec{r}', \sigma') \widehat{\psi}(\vec{r}, \sigma) d^3 r' d^3 r = \\ & = \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\{i\}\{n\}} M_{n_1 n_2 n_3 n_4}^{i_1 i_2 i_3 i_4} d_{i_1 n_1}^\dagger(\sigma) d_{i_2 n_2}^\dagger(\sigma') d_{i_3 n_3}(\sigma') d_{i_4 n_4}(\sigma) \end{aligned} \quad (4.63)$$

mit

$$\begin{aligned} M_{n_1 n_2 n_3 n_4}^{i_1 i_2 i_3 i_4} := & \int \int W_{n_1}^*(\vec{r} - \vec{R}_{i_1}) W_{n_2}^*(\vec{r}' - \vec{R}_{i_2}) V(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \\ & \cdot W_{n_3}(\vec{r}' - \vec{R}_{i_3}) W_{n_4}(\vec{r} - \vec{R}_{i_4}) d^3 r' d^3 r. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Der erste Anteil (4.61) liefert dominante Beiträge für  $i = j$ . Das Matrixelement  $M$  wird groß für  $i_1 = i_4$  und  $i_2 = i_3$ , aber auch für  $i_1 = i_3$  und  $i_2 = i_4$ . Wir nehmen an, daß die Terme  $T_{ii}^n$  und  $M_{nmnn}^{ijji}$  den Anteil  $\widehat{H}_0$  bilden, der Rest dann zur Störung beiträgt:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 = & \sum_{in\sigma} T_{ii}^n d_{in}^\dagger(\sigma) d_{in}(\sigma) + \\ & + \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{ijnm} M_{nmnn}^{ijji} d_{in}^\dagger(\sigma) d_{jm}^\dagger(\sigma') d_{jm}(\sigma') d_{in}(\sigma). \end{aligned} \quad (4.65)$$

Hier betrachten wir speziell nur das niedrigste Energieband  $n = m = 0$ . Es gebe  $N$  Gitterplätze und  $N$  Elektronen, die darauf verteilt werden können. Wir wollen untersuchen:

1. zwei Elektronen am gleichen Platz,
2. zwei Elektronen an verschiedenen Plätzen und
3. die Verallgemeinerung auf  $N$  Elektronen an  $N$  Plätzen.

#### 4.5.1 Zwei Elektronen am gleichen Platz

Es ist hier

$$|\psi_i\rangle := d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle. \quad (4.66)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{jn}(\sigma) |\psi_i\rangle = \\ = \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{jn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle = \\ = \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{jn}^\dagger(\sigma) \delta_{ji} \delta_{n0} \delta_{\sigma\uparrow} d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle + \\ + \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{jn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= T_{ii}^0 d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle + \\
&\quad + \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{jn}^\dagger(\sigma) \delta_{ji} \delta_{n0} \delta_{\sigma\downarrow} |\text{Vakuum}\rangle + \\
&\quad + \sum_{jn\sigma} T_{jj}^n d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\sigma) d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{jn}(\sigma) |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= T_{ii}^0 |\psi_i\rangle + T_{ii}^0 |\psi_i\rangle = 2T_{ii}^0 |\psi_i\rangle, \tag{4.67}
\end{aligned}$$

da der Vernichter  $d_{jn}(\sigma)$ , auf das Vakuum angewendet, Null ergibt. Ähnlich erhalten wir

$$\begin{aligned}
&\sum_{jknm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{jkkj} d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{km}^\dagger(\sigma') d_{km}(\sigma') d_{jn}(\sigma) |\psi_i\rangle = \\
&= \sum_{jknm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{jkkj} d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{km}^\dagger(\sigma') d_{km}(\sigma') d_{jn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= \sum_{km\sigma'} M_{0mm0}^{ikki} d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{km}^\dagger(\sigma') d_{km}(\sigma') d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle + \\
&\quad - \sum_{jknm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{jkkj} d_{jn}^\dagger(\sigma) d_{km}^\dagger(\sigma') d_{km}(\sigma') d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{jn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= M_{0000}^{iiii} d_{i0}^\dagger(\uparrow) d_{i0}^\dagger(\downarrow) |\text{Vakuum}\rangle + \\
&\quad - \sum_{km\sigma'} M_{0mm0}^{ikki} d_{i0}^\dagger(\downarrow) d_{km}^\dagger(\sigma') d_{km}(\sigma') d_{i0}^\dagger(\uparrow) |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= M_{0000}^{iiii} |\psi_i\rangle - M_{0000}^{iiii} d_{i0}^\dagger(\downarrow) d_{i0}^\dagger(\uparrow) |\text{Vakuum}\rangle = 2M_{0000}^{iiii} |\psi_i\rangle. \tag{4.68}
\end{aligned}$$

$\hat{H}_0$  auf  $|\psi_i\rangle$  angewendet liefert also

$$\hat{H}_0 |\psi_i\rangle = (2T_{ii}^0 + \frac{1}{2} 2M_{0000}^{iiii}) |\psi_i\rangle. \tag{4.69}$$

#### 4.5.2 Zwei Elektronen an verschiedenen Plätzen

Wir verwenden hier den Eigenzustand

$$|\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle := d_{i0}^\dagger(\tau) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle \tag{4.70}$$

und berechnen

$$\begin{aligned}
&\sum_{kn\sigma} T_{kk}^n d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{kn}(\sigma) |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle = \\
&= \sum_{kn\sigma} T_{kk}^n d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{kn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\tau) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= T_{ii}^0 d_{i0}^\dagger(\tau) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle + \\
&\quad - \sum_{kn\sigma} T_{kk}^n d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{i0}^\dagger(\tau) d_{kn}(\sigma) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= T_{ii}^0 |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle - T_{jj}^0 d_{j0}^\dagger(\tau') d_{i0}^\dagger(\tau) |\text{Vakuum}\rangle = \\
&= (T_{ii}^0 + T_{jj}^0) |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle, \tag{4.71}
\end{aligned}$$

ferner

$$\begin{aligned}
& \sum_{klm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{kllk} d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{lm}^\dagger(\sigma') d_{lm}(\sigma') d_{kn}(\sigma) |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle = \\
& = \sum_{klm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{kllk} d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{lm}^\dagger(\sigma') d_{lm}(\sigma') d_{kn}(\sigma) d_{i0}^\dagger(\tau) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle = \\
& = \sum_{lm\sigma'} M_{0mm0}^{illi} d_{i0}^\dagger(\tau) d_{lm}^\dagger(\sigma') d_{lm}(\sigma') d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle + \\
& \quad - \sum_{klm\sigma\sigma'} M_{nm\sigma\sigma'}^{kllk} d_{kn}^\dagger(\sigma) d_{lm}^\dagger(\sigma') d_{lm}(\sigma') d_{i0}^\dagger(\tau) d_{kn}(\sigma) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle = \\
& = M_{0000}^{ijji} d_{i0}^\dagger(\tau) d_{j0}^\dagger(\tau') |\text{Vakuum}\rangle + \\
& \quad - \sum_{lm\sigma'} M_{0mm0}^{jllj} d_{j0}^\dagger(\tau') d_{lm}^\dagger(\sigma') d_{lm}(\sigma') d_{i0}^\dagger(\tau) |\text{Vakuum}\rangle = \\
& = M_{0000}^{ijji} |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle - M_{0000}^{jijj} d_{j0}^\dagger(\tau') d_{i0}^\dagger(\tau) |\text{Vakuum}\rangle = \\
& = (M_{0000}^{ijji} + M_{0000}^{jijj}) |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle \tag{4.72}
\end{aligned}$$

und folglich

$$\hat{H}_0 |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle = ((T_{ii}^0 + T_{jj}^0) + \frac{1}{2}(M_{0000}^{ijji} + M_{0000}^{jijj})) |\chi_{ij}(\tau, \tau')\rangle. \tag{4.73}$$

Wegen  $M_{0000}^{iiii} < M_{0000}^{ijji} = M_{0000}^{jijj}$  und  $T_{ii}^0 = T_{jj}^0$  ist der Energieeigenwert in Gleichung (4.69) größer als der in Gleichung (4.73). Wir wollen daher diesen ersten Anteil aus  $\hat{H}_0$  herausnehmen, da er offensichtlich nicht zum Grundzustand gehört, welcher niedrigste Energie haben muß.

### 4.5.3 Verallgemeinerung auf $N$ Elektronen

Wir können nun auch auf  $N$  Elektronen erweitern. Diese Elektronen sitzen nach dem zuvor gesagten auf verschiedenen Plätzen im Gitter. Es ergibt sich für

$$|\chi\rangle := d_{i_1 0}^\dagger(\sigma_1) \cdots d_{i_N 0}^\dagger(\sigma_N) |\text{Vakuum}\rangle \tag{4.74}$$

die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0 |\chi\rangle = E_0 |\chi\rangle \tag{4.75}$$

$$\text{mit } E_0 := \sum_i T_{ii}^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} M_{0000}^{ijji}. \tag{4.76}$$

Da  $E_0$  nicht vom Spin abhängt, ist der Grundzustand  $2^N$ -fach entartet. Für mehr Elektronen als Gitterplätze kommt noch ein kombinatorischer Faktor hinzu.

## 4.6 Der Weg zum Heisenbergschen Hamiltonoperator

Das bislang betrachtete System stellte einen *Isolator* dar, da jedes Elektron an seinem Platz verblieb. Allerdings haben wir im letzten Kapitel erkannt, daß der gewählte Grundzustand hochgradig entartet ist. Wir betreiben daher *entartete Störungstheorie*, die wir bereits in Kapitel 4.2 kennenlernten. Es ist also unsere Aufgabe, die Eigenwerte der Matrix

$$\langle \chi | \hat{H} | \chi' \rangle \quad (4.77)$$

zu bestimmen, also die Säkulargleichung zu lösen. Zu  $\hat{H}_0$  kommen nun all die Terme im Band  $n = 0$ , die wir in Kapitel 4.5 abgespalten hatten. Wir wollen sehen, was sie für Beiträge liefern:

$$\langle \chi | d_{i0}^\dagger(\sigma) d_{j0}(\sigma) | \chi' \rangle = 0 \quad \text{für} \quad \vec{R}_i \neq \vec{R}_j. \quad (4.78)$$

Dieser Term verschwindet, da der Operator ein Teilchen vom Ort  $\vec{R}_j$  an einen Ort  $\vec{R}_i$  verschiebt. Dieser Ort ist damit zweifach besetzt, der Zustand also kein Grundzustand mehr. Vom Wechselwirkungsterm bleibt nach dem Wickschen Theorem nur noch der zweite Anteil des Grundzustandes und der Term

$$-\langle \chi | d_{i0}^\dagger(\sigma) d_{i0}(\sigma') d_{j0}^\dagger(\sigma') d_{j0}(\sigma) | \chi' \rangle \quad (4.79)$$

übrig. Nun ist

$$\begin{aligned} d_{i0}^\dagger(\sigma') d_{i0}(\sigma) | \chi \rangle &= \\ &= d_{i0}^\dagger(\sigma') d_{i0}(\sigma) d_{i_1 0}^\dagger(\sigma_1) d_{i_2 0}^\dagger(\sigma_2) \cdots d_{i_N 0}^\dagger(\sigma_N) | \text{Vakuum} \rangle = \\ &= d_{i_1 0}^\dagger(\sigma') \delta_{\sigma\sigma_1} \delta_{ii_1} d_{i_2 0}^\dagger(\sigma_2) \cdots d_{i_N 0}^\dagger(\sigma_N) | \text{Vakuum} \rangle + \\ &\quad - d_{i_1 0}^\dagger(\sigma') d_{i_1 0}^\dagger(\sigma_1) d_{i_0}(\sigma) d_{i_2 0}^\dagger(\sigma_2) \cdots d_{i_N 0}^\dagger(\sigma_N) | \text{Vakuum} \rangle = \dots \\ \dots &= \delta_{\sigma\sigma_1} \delta_{ii_1} | \chi(\sigma', \sigma_2, \dots, \sigma_N) \rangle + \delta_{\sigma\sigma_2} \delta_{ii_2} | \chi(\sigma_1, \sigma', \dots, \sigma_N) \rangle + \dots \\ &\quad \dots + \delta_{\sigma\sigma_N} \delta_{ii_N} | \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma') \rangle = \\ &= \delta_{\sigma\sigma_i} | \chi(\sigma_i \rightarrow \sigma') \rangle. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Ist der Spin  $\sigma$  am Ort  $\vec{R}_i$  vorhanden, so wird er durch den Spin  $\sigma'$  ersetzt. Nach dieser Vorüberlegung ist es möglich, Gleichung (4.79) weiterzurechnen. Es ist

$$\langle \chi | d_{i0}^\dagger(\sigma) d_{i0}(\sigma') d_{j0}^\dagger(\sigma') d_{j0}(\sigma) | \chi \rangle = \delta_{\sigma'\sigma_i} \delta_{\sigma\sigma_j} \langle \chi | \chi'(\sigma_i \rightarrow \sigma, \sigma_j \rightarrow \sigma') \rangle. \quad (4.81)$$

Die Summen über  $\sigma$  und  $\sigma'$  können wir bereits jetzt durchführen, da  $M$  nicht von den Spins abhängig ist. Wir erhalten:

$$\sum_{\sigma\sigma'} \langle \chi | d_{i0}^\dagger(\sigma) d_{i0}(\sigma') d_{j0}^\dagger(\sigma') d_{j0}(\sigma) | \chi \rangle = \langle \chi | \chi'(\sigma_i \leftrightarrow \sigma_j) \rangle. \quad (4.82)$$

Dieses Skalarprodukt verschwindet nur dann nicht, wenn die Spins  $\sigma_i$  und  $\sigma_j$  gleich sind. Dies kann durch einen Vorfaktor

$$2\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j + \frac{1}{2} \quad \text{mit} \quad \vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_j = \pm \frac{1}{2} \vec{e}_z \quad (4.83)$$

ausgedrückt werden. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle &= E_0 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} M_{0000}^{ijij} \frac{1}{2} \langle \chi | \chi' \rangle + \langle \chi | 2\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j | \chi' \rangle = \\ &= E_0 - \frac{1}{4} \sum_i \sum_{j \neq i} M_{0000}^{ijij} + E'. \end{aligned} \quad (4.84)$$

$E'$  sind die Eigenwerte der Austauschintegrale

$$- \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j := - \sum_i \sum_{j \neq i} M_{0000}^{ijij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j. \quad (4.85)$$

Wir wollen dieses Ergebnis zum Abschluß auch noch einmal phänomenologisch "herleiten". Dazu machen wir folgende Annahmen:

- a. Es treten nur Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen auf:

$$\hat{H} = \sum_i \sum_{j \neq i} f_{ij}(\vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_j). \quad (4.86)$$

- b. Es tritt keine Wechselwirkung zwischen den Spin und Gitter auf:

$$f_{ij}(\vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_j) = f_{ij}(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j, \sigma_i^2, \sigma_j^2). \quad (4.87)$$

- c. Alle Teilchen besitzen den Spin 1/2:

$$f_{ij}(\vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_j) = f_{ij}(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j). \quad (4.88)$$

$\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j$  hat die Eigenwerte 1/4 und -3/4, wobei der erste dreifach entartet ist. Wir interpolieren  $f_{ij}$  nun:

$$f(x_i) \stackrel{!}{=} ax_i + b \quad \Rightarrow \quad a = \frac{f(x_1) - f(x_2)}{x_1 - x_2}, \quad b = \frac{x_1 f(x_2) - x_2 f(x_1)}{x_1 - x_2} \quad (4.89)$$

liefert für  $x_1 = 1/4$  und  $x_2 = -3/4$ :

$$\begin{aligned} f_{ij}(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) &= \frac{1}{4} f_{ij}\left(-\frac{3}{4}\right) + \frac{3}{4} f_{ij}\left(\frac{1}{4}\right) + \left(f_{ij}\left(\frac{1}{4}\right) - f_{ij}\left(-\frac{3}{4}\right)\right) \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = \\ &=: C_{ij} - J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j. \end{aligned} \quad (4.90)$$

und

$$\hat{H} = \text{konstant} - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j, \quad (4.91)$$

$\hat{H}$  ist also ein *Heisenbergscher Hamiltonoperator*.



## 5. Bosonen

Wir erinnern uns: Im zweiten Kapitel hatten wir die Bosonen als symmetrische Vielteilchen-Zustände eingeführt. Eine zweite Quantisierung lieferte Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die den Bose-Vertauschungsregeln genügen:

$$[a_i, a_j^\dagger]_- = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j]_- = [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_- = 0. \quad (5.1)$$

Aus den Ein-Teilchen-Wellenfunktionen und diesen Erzeugern und Vernichtern entwickelten wir Feldoperatoren

$$\hat{\psi}(x) = \sum_i a_i \psi_i(x), \quad \hat{\psi}^\dagger(x) = \sum_i a_i^\dagger \psi_i^*(x), \quad (5.2)$$

und die Vertauschungsregeln übertrugen sich entsprechend auf

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^\dagger(x')]_- &= \delta(x - x'), \\ [\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')]_- &= [\hat{\psi}^\dagger(x), \hat{\psi}^\dagger(x')]_- = 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Mit diesen Feldoperatoren ließ sich der Hamiltonoperator schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \int \hat{\psi}^\dagger(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right) \hat{\psi}(x) dx + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') U(x, x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) dx' dx. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Im Gegensatz zu Fermionen ist die Reihenfolge der Feldoperatoren vor und hinter  $U$  jeweils irrelevant. Daher lautet hier auch das Wicksche Theorem

$$\begin{aligned} &\langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x) \rangle = \\ &\langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x') \rangle + \langle \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(x') \hat{\psi}(x) \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Während Fermionen aufgrund des Paulischen Ausschließungsprinzips nicht beliebig dicht gepackt werden konnten, ist dies für Bosonen möglich. Ein nur anziehendes Potential  $U(x, x')$  führt daher zu Instabilitäten. Also kann es entweder keine solchen Potentiale oder keine Bosonen geben. Da wir aber bosonische Systeme kennen, können wir die zweite Möglichkeit ausschließen. Viele der bekannten Bosonen sind aus Fermionen aufgebaut, z.B. Atomkerne und Atome. Ein strukturreicheres Potential als bei reinen Fermionsystemen ist allein aus diesem Grunde wahrscheinlich.

### 5.1 Echte Bosonen: Die He<sup>4</sup>-Theorie

Wir wählen  $V(x) = 0$  und  $x = \vec{r}$ . Nach einer Fouriertransformation erhalten wir

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2\text{Vol}} \sum_{kk'q} \tilde{U}(\vec{q}) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k \quad (5.6)$$

$$\text{mit } \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{und} \quad \tilde{U}(\vec{q}) = \int U(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r. \quad (5.7)$$

Am Temperaturnullpunkt ist Grundzustand

$$|\phi_0\rangle = \frac{1}{n!} (a_0^\dagger)^n |\text{Vakuum}\rangle \quad (5.8)$$

des wechselwirkungsfreien Systems derjenige, bei dem alle Teilchen den Impuls  $\hbar\vec{k} = \vec{0}$  haben. Wir wollen beginnen, indem den Erwartungswert des Hamiltonoperators in diesen Zuständen berechnen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle &= \frac{1}{n!} \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k (a_0^\dagger)^n |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{n!} \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger (\delta_{k0} + a_0^\dagger a_k) (a_0^\dagger)^{n-1} |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{n!} \varepsilon_0 a_0^\dagger (a_0^\dagger)^{n-1} |\text{Vakuum}\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{n!} \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_0^\dagger a_k (a_0^\dagger)^{n-1} |\text{Vakuum}\rangle = \dots \\ \dots &= n\varepsilon_0 |\phi_0\rangle = 0, \end{aligned} \quad (5.9)$$

ferner

$$\begin{aligned} \sum_{kk'q} \tilde{U}(\vec{q}) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k |\phi_0\rangle &= \frac{1}{n!} \sum_{kk'q} \tilde{U}(\vec{q}) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k (a_0^\dagger)^n |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{n!} n \sum_{k'q} \tilde{U}(\vec{q}) a_q^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} (a_0^\dagger)^{n-1} |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= \frac{1}{n!} n(n-1) \sum_q \tilde{U}(\vec{q}) a_q^\dagger a_{-q}^\dagger (a_0^\dagger)^{n-2} |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= n(n-1) \tilde{U}(\vec{0}) |\text{Vakuum}\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{(n-2)!} \sum_{q \neq 0} \tilde{U}(\vec{q}) a_q^\dagger a_{-q}^\dagger (a_0^\dagger)^{n-2} |\text{Vakuum}\rangle. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Lassen wir den zweiten Term zunächst fallen, was für ein räumlich konstantes Wechselwirkungspotential nach Gleichung (5.2) möglich ist, so erhalten wir insgesamt

$$\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle = \frac{1}{2\text{Vol}} \tilde{U}(\vec{0}) n(n-1). \quad (5.11)$$

### 5.1.1 Phänomenologie

Wir werden nun rein phänomenologisch und berechnen über die Maxwell-Beziehungen den Druck dieses Bosonensystemes oder *Bosonengases*. Er ist für große Teilchenzahlen  $n$

$$p = -\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \text{Vol}} = \frac{1}{2\text{Vol}^2} \tilde{U}(\vec{0}) n^2 = \frac{1}{2} \tilde{U}(\vec{0}) \left(\frac{n}{\text{Vol}}\right)^2, \quad (5.12)$$

Das Kompressionsmodul ist

$$R = -\text{Vol} \frac{\partial p}{\partial \text{Vol}} = \tilde{U}(\vec{0}) \left( \frac{n}{\text{Vol}} \right)^2. \quad (5.13)$$

Dies liefert die Schallgeschwindigkeit  $v$  in diesem Gas,

$$v^2 = \frac{R}{\rho} = \frac{\tilde{U}(\vec{0})}{m} \left( \frac{n}{\text{Vol}} \right). \quad (5.14)$$

Wir erwarten daher eine Anregung mit der Frequenz  $\omega$ ,

$$\boxed{\omega^2 = k^2 \cdot \frac{\tilde{U}(\vec{0})}{m} \left( \frac{n}{\text{Vol}} \right)}. \quad (5.15)$$

### 5.1.2 Die Bogoljubow-Näherung

Vom Grundzustand gehen wir über zu niedrig angeregten Zuständen  $|\phi_0\rangle$ . Dabei sei  $N$  die Gesamtzahl der Teilchen und  $N_0$  die Anzahl der Teilchen im Energieniveau  $\varepsilon_k = 0$ , d.h.  $\vec{k} = \vec{0}$ . Letztere ist Eigenwert zum Besetzungszahloperator  $a_0^\dagger a_0$ ,

$$a_0^\dagger a_0 |\phi_0\rangle = N_0 |\phi_0\rangle. \quad (5.16)$$

Der kinetische Term liefert nun

$$\sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle = \varepsilon_0 a_0^\dagger a_0 |\phi_0\rangle + \sum_k' \varepsilon_k a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle = \sum_k' \varepsilon_k a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle. \quad (5.17)$$

Der Strich an der Summe soll künftig bedeuten, daß  $\vec{k} = \vec{0}$  aus der Summe herausgenommen wird. Die Zahl der Teilchen, die übrigbleiben, ist  $N - N_0$ :

$$\sum_k' a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle = \sum_k a_k^\dagger a_k |\phi_0\rangle - a_0^\dagger a_0 |\phi_0\rangle = (N - N_0) |\phi_0\rangle. \quad (5.18)$$

Nun wenden wir uns wieder dem Wechselwirkungsanteil zu,

$$\langle \phi_0 | \sum_{kk'q} \tilde{U}(\vec{q}) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k | \phi_0 \rangle, \quad (5.19)$$

und betrachten die verschiedenen Terme der Summation.

a.  $\vec{k} = \vec{k}' = \vec{q} = \vec{0}$  liefert wie in Kapitel (5.1.1) den Term

$$\tilde{U}(\vec{0}) N_0 (N_0 - 1). \quad (5.20)$$

b.  $\vec{k}' = \vec{q} = \vec{0}$ , aber  $\vec{k} \neq \vec{0}$ :

$$\tilde{U}(\vec{0})N_0\langle\phi_0|a_k^\dagger a_k|\phi_0\rangle. \quad (5.21)$$

c.  $\vec{k} = \vec{q} = \vec{0}$ , aber  $\vec{k}' \neq \vec{0}$  entsprechend:

$$\tilde{U}(\vec{0})N_0\langle\phi_0|a_{k'}^\dagger a_{k'}|\phi_0\rangle. \quad (5.22)$$

Weiter verschwinden nicht:

d.  $\vec{k} = \vec{0}$ , aber  $\vec{k}' = \vec{q} \neq \vec{0}$ :

$$\tilde{U}(\vec{q})N_0\langle\phi_0|a_q^\dagger a_q|\phi_0\rangle \quad \text{und} \quad (5.23)$$

e.  $\vec{k}' = \vec{0}$ , aber  $\vec{k} = -\vec{q} \neq \vec{0}$ :

$$\tilde{U}(\vec{q})N_0\langle\phi_0|a_{-q}^\dagger a_{-q}|\phi_0\rangle. \quad (5.24)$$

Alle anderen Beiträge verschwinden in einer exakten Theorie, so zum Beispiel auch Terme, die sich aus der Wirkung von zwei Vernichtern ergeben,

$$a_0 a_0 |\phi_0\rangle \sim |\phi'_0\rangle, \quad (5.25)$$

denn der Zustand  $|\phi'_0\rangle$ , welcher zwei Teilchen mit Impuls  $\vec{0}$  weniger besitzt, steht orthogonal zum Zustand  $|\phi_0\rangle$ . Wir wollen diesen Zustand in Eigenzustände von  $a_0^\dagger a_0$  entwickeln:

$$|\phi_0\rangle = \sum_n \alpha_n |\psi_n\rangle \quad \text{mit} \quad a_0^\dagger a_0 |\psi_n\rangle = n |\psi_n\rangle. \quad (5.26)$$

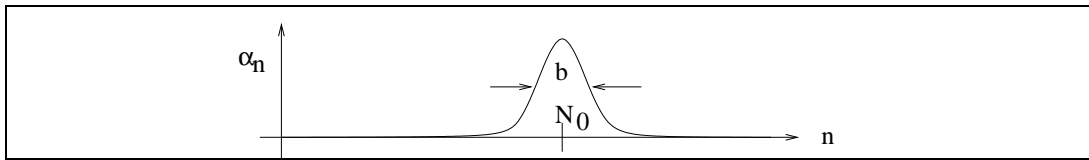


Abb. 5.1 Die Bogoljubow-Näherung der Verteilungsfunktion

Die *Bogoljubow-Näherung* postuliert, daß für große Werte von  $N_0$  die Koeffizienten  $\alpha_n$  dieser Entwicklung auch in einer Umgebung der Breite  $1 \ll b \ll N_0$  um  $N_0$  nicht verschwinden müssen. Damit ist

$$a_0^\dagger a_0 |\phi_0\rangle = \sum_n \alpha_n \cdot n |\psi_n\rangle \approx N_0 \sum_n \alpha_n |\psi_n\rangle = N_0 |\phi_0\rangle, \quad (5.27)$$

aber auch

$$\begin{aligned}
 a_0 a_0 |\phi_0\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n a_0 a_0 |\psi_n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \sqrt{n} \sqrt{n-1} |\psi_{n-2}\rangle = \\
 &= \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_{n+2} \sqrt{n+2} \sqrt{n+1} |\psi_n\rangle \approx N_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{n+2} |\psi_n\rangle = \\
 &\approx N_0 \sum_n \alpha_n |\psi_n\rangle = N_0 |\phi_0\rangle, \tag{5.28}
 \end{aligned}$$

wegen  $\alpha_{n+2} \approx \alpha_n$  bei einer Breite, die groß gegen 1 ist.  $a_0 a_0$  besitzt also den Eigenwert  $N_0$  zur Eigenfunktion  $|\phi_0\rangle$ . Wir erhalten in dieser Näherung zwei weitere Beiträge:

f.  $\vec{k} = \vec{k}' = \vec{0}$ ,  $\vec{q} \neq \vec{0}$ :

$$\tilde{U}(\vec{q}) N_0 \langle \phi_0 | a_q^\dagger a_{-q}^\dagger | \phi_0 \rangle \quad \text{und} \tag{5.29}$$

g.  $\vec{k} + \vec{q} = \vec{k}' - \vec{q} = \vec{0}$ ,  $\vec{q} \neq \vec{0}$ :

$$\tilde{U}(\vec{q}) N_0 \langle \phi_0 | a_q a_{-q} | \phi_0 \rangle. \tag{5.30}$$

Dies alles können wir zusammenfassen und erhalten dann

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle &= \text{konstant} + \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle \quad \text{mit} \\
 \hat{H}' &= \sum_k' \left( (\varepsilon_k + \frac{N_0}{\text{Vol}} \tilde{U}(\vec{k})) a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \frac{N_0}{\text{Vol}} \tilde{U}(\vec{k}) (a_k^\dagger a_{-k}^\dagger + a_k a_{-k}) \right) = \\
 &= \sum_k' \left( \Omega(\vec{k}) a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \eta(\vec{k}) (a_k^\dagger a_{-k}^\dagger + a_k a_{-k}) \right) \tag{5.31}
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } \Omega(\vec{k}) := \varepsilon_k + \eta(\vec{k}) \quad \text{und} \quad \eta(\vec{k}) := \frac{N_0}{\text{Vol}} \tilde{U}(\vec{k}). \tag{5.32}$$

Der letzte Term ist hermitesch. Dies sehen wir, wenn wir  $\vec{k}$  durch  $-\vec{k}$  ersetzen und die Symmetrie von  $\tilde{U}(\vec{k})$  beachten. Dieser Anteil erhält jedoch nicht mehr die Teilchenzahl. Der erste Term fügt dem Grundzustand zwei Teilchen bei, der zweite entfernt sie wieder. Da beides gleichermaßen geschieht, haben wir in der Näherung von Bogoljubow eine *Meanfield-Näherung* vorliegen. Wir wollen dieses hier jedoch nicht weiter verfolgen.

### 5.1.3 Die Bogoljubow-Transformation

Wir wollen versuchen, Eigenzustände und Eigenwerte zu  $\hat{H}'$  zu finden. Wir erinnern uns hier an das analoge Problem in Kapitel 4.4.2, welches wir durch Einführung neuer Erzeuger und Vernichter lösten. Dies geht hier ebenso. Ist nämlich

$$\hat{H} = \sum_q \varepsilon_q b_q^\dagger b_q, \tag{5.33}$$

so ist klarerweise

$$[\widehat{H}, b_k^\dagger]_- = \left[ \sum_q \varepsilon_q b_q^\dagger b_q, b_k^\dagger \right]_- = \varepsilon_k b_k^\dagger. \quad (5.34)$$

Umgekehrt können wir sagen: Gilt für *ein*  $b_k^\dagger$

$$[\widehat{H}, b_k^\dagger]_- = E(\vec{k}) b_k^\dagger, \quad (5.35)$$

so spaltet sich zunächst für dieses  $b_k^\dagger$  ein Term  $E(\vec{k}) b_k^\dagger b_k$  aus dem Hamiltonoperator ab. Gilt diese Gleichung für *jedes*  $b_k^\dagger$ , so verschwindet der Rest, der bei der Abspaltung übrig bliebe, und es ist

$$\widehat{H} = \sum_k E(\vec{k}) b_k^\dagger b_k. \quad (5.36)$$

Wir machen zwei Versuche, um dem in Gleichung (5.35) gesteckten Ziel näher zu kommen:

$$[\widehat{H}', a_k^\dagger]_- = \Omega(\vec{k}) a_k^\dagger + \eta(\vec{k}) a_{-k}, \quad [\widehat{H}', a_{-k}]_- = -\Omega(\vec{k}) a_{-k} - \eta(\vec{k}) a_k^\dagger. \quad (5.37)$$

Diese Versuche waren garnicht so schlecht, tauchen doch die beiden Operatoren auch auf den rechten Seiten auf. Versuchen wir nun eine Linearkombination:

$$b_k^\dagger := \alpha_k a_k^\dagger + \beta_k a_{-k}. \quad (5.38)$$

Zu fordern ist

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger]_- = -\alpha_k \beta_{k'} \delta_{-k, k'} + \beta_k \alpha_{k'} \delta_{-k, k'} = \\ &= (-\alpha_k \beta_{-k} + \beta_k \alpha_{-k}), \end{aligned} \quad (5.39)$$

was für  $\alpha_k = \alpha_{-k}$  und  $\beta_k = \beta_{-k}$  gelöst wird. Weiter ist zu fordern:

$$\begin{aligned} \delta_{k, k'} &\stackrel{!}{=} [b_k b_{k'}^\dagger]_- = \alpha_k^* \alpha_{k'} \delta_{k, k'} - \beta_k^* \beta_{k'} \delta_{k, k'} = \\ &= (|\alpha_k|^2 - |\beta_k|^2) \delta_{k, k'}. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Hier ist ein Ansatz  $\alpha_k = \cosh \varphi_k$ ,  $\beta_k = \sinh \varphi_k$  angebracht, wenn wir annehmen, daß  $\alpha_k$  und  $\beta_k$  reell seien. Schließlich wollen wir die Eigenwertgleichung aufstellen und lösen. Zu fordern ist

$$\begin{aligned} [\widehat{H}', b_k^\dagger] &= \alpha_k [\widehat{H}', a_k^\dagger]_- + \beta_k [\widehat{H}', a_{-k}]_- = \\ &= \alpha_k (\Omega(\vec{k}) a_k^\dagger + \eta(\vec{k}) a_{-k}) - \beta_k (\Omega(\vec{k}) a_{-k} + \eta(\vec{k}) a_k^\dagger) = \\ &\stackrel{!}{=} E(\vec{k}) (\alpha_k a_k^\dagger + \beta_k a_{-k}) = E(\vec{k}) b_k^\dagger. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Durch Koeffizientenvergleich bezüglich der Erzeuger und Vernichter erhalten wir die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} \Omega(\vec{k}) & -\eta(\vec{k}) \\ \eta(\vec{k}) & -\Omega(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} = E(\vec{k}) \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

und die Eigenwerte

$$E(\vec{k})^2 = \Omega(\vec{k})^2 - \eta(\vec{k})^2 \quad \Rightarrow \quad E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\Omega(\vec{k})^2 - \eta(\vec{k})^2}. \quad (5.43)$$

### 5.1.4 Rotatoren

Der negative Energieeigenwert ist auszuschließen, da sonst der Hamiltonoperator unbeschränkt wäre. Weiter müssen die Energien reell sein. Wir setzen  $\Omega(\vec{k})$  ein:

$$E(\vec{k}) = \sqrt{(\eta(\vec{k}) + \varepsilon_k)^2 - \eta(\vec{k})^2} = \sqrt{\varepsilon_k^2 + 2\varepsilon_k\eta(\vec{k})}. \quad (5.44)$$

Während  $\varepsilon_k$  für  $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$  gegen Null strebt, kann  $\eta(\vec{k})$  in diesem Grenzfall einen nicht verschwindenden Wert liefern.  $\varepsilon_k$  ist hier also der Kleinheitsparameter. Damit ist

$$E(\vec{k}) \rightarrow \sqrt{2\varepsilon_k\eta(\vec{k})} = \hbar|\vec{k}|\sqrt{\frac{N_0\tilde{U}(\vec{0})}{m\text{Vol}}}. \quad (5.45)$$

Dies liefert ein auch experimentell nachgewiesenes lineares Verhalten in  $|\vec{k}|$ , welches uns an eine kompressible Flüssigkeit erinnert. Die Phänomenologie hatte für  $E(\vec{k}) = \hbar\omega_k$  dasselbe Ergebnis geliefert, mit Ausnahme des konstanten Faktors  $N_0$ . Auch als Lösung eines Variationsproblems kommen wir auf dieselben Konstanten.

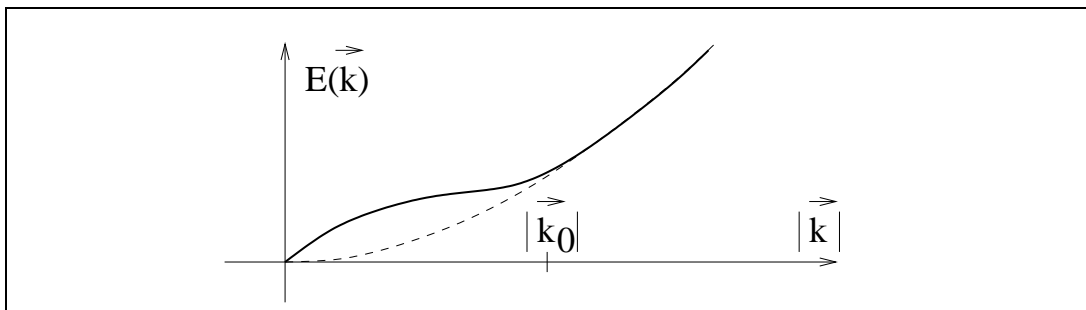


Abb. 5.2 Energiespektrum eines abgeschirmten Coulombpotentials

Realistische Potentiale  $U(\vec{r})$  wie das abgeschirmte Coulombpotential liefern das in Abbildung 5.2 dargestellte Energiespektrum. Dieser Funktionsverlauf besitzt eine Sattelstelle  $\vec{k}_0$ . Eine Anregung auf dieses Niveau kann in erster Ordnung der Störungstheorie nicht zerfallen, da wir im Gegensatz zur rein linearen Abhängigkeit der Energie keine zwei Zustände finden können, deren Impuls- und Energiesummen diesen Wert reproduzieren würden. Solche in erster Ordnung stabilen Anregungen heißen *Rotatoren*.

Wir konnten  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  und auch den Grundzustand berechnen. Das Verschwinden der Wirkung von  $a_k$  auf den Vakuumzustand bedeutete, daß dort keine Zustände vorhanden waren. Bei den Vernichtern  $b_k^\dagger$ , die ja aus  $a_k$  und  $a_{-k}^\dagger$  aufgebaut sind, ist das anders. Leider geht die zweite Ordnung der Störungsrechnung auch nicht wie  $(N - N_0)^2$ . Wir fragen uns in anbetracht dieser schwierigen Lage, wie man überhaupt Rotatoren nachweisen kann.

Ein ähnliches Verfahren kennen wir, wenn statt Bosonen elektromagnetische Felder betrachtet werden. Die Anregungen heißen dort *Exzitonen*. Und

auch für Fermionen gelingt es und liefert wesentliche Beiträge zur Supraleitung und Suprafluidizität.

## 5.2 Die Harmonische Näherung

Bislang waren wir von einem Festkörper als einer festen Rumpfenstruktur mit beweglichen Elektronen ausgegangen. Die Betrachtungen dieses Kapitels beziehen sich nun auf den Festkörper als Ganzes. Wir betrachten dazu die kinetische und die potentielle Energie für die Wechselwirkung der Ionen eines Festkörpers untereinander und werden sehen, daß sich dieses System unter bestimmten Voraussetzungen durch ein Modell beschreiben läßt, das unter dem Namen *Harmonischer Oszillator* vielfach gebraucht wird. Wir wollen dieses Modell zu diesem Zwecke kurz beschreiben.

### 5.2.1 Der Harmonische Oszillator

Ein harmonischer Oszillator wird beschrieben durch ein quadratisches Potential, also durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega_0^2 x^2 \quad \text{mit} \quad [p, x]_- = -i\hbar. \quad (5.46)$$

Wir können einen Vernichter

$$a := \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} x + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega_0}} p \quad (5.47)$$

und einen Erzeuger  $a^\dagger$  als den adjungierten Operator konstruieren, die wegen der Hermitizität von  $p$  der Relation

$$[a, a^\dagger]_- = 1 \quad (5.48)$$

genügen. Das Einsetzen dieser Operatoren in Gleichung (5.46) liefert

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (5.49)$$

und beschreibt bosonische Teilchen, wobei der Besetzungszahloperator  $a^\dagger a$  als Eigenwerte die natürlichen Zahlen und Null besitzt. Den Zustand zum Eigenwert Null und damit zum Energieeigenwert  $\hbar\omega_0/2$  konstruieren wir, indem wir einen Vernichter darauf anwenden:

$$a |0\rangle = 0. \quad (5.50)$$

Ein System vieler harmonischer Oszillatoren beschreiben wir analog:

$$H = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i}{2}\omega_i^2 x_i^2 \right) \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} [p_i, x_j]_- &= -i\hbar\delta_{ij}, \\ [p_i, p_j]_- &= [x_i, x_j]_- = 0, \end{aligned} \quad (5.51)$$

$$a_i := \sqrt{\frac{m_i\omega_i}{2\hbar}} x_i + i\sqrt{\frac{1}{2m_i\hbar\omega_i}} p_i \quad (5.52)$$

liefert

$$\hat{H} = \sum_i \hbar\omega_i \left( a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} [a_i, a_j^\dagger]_- &= \delta_{ij}, \\ [a_i, a_j]_- &= [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_- = 0. \end{aligned} \quad (5.53)$$



### 5.2.2 Entwicklung um Minimalstellen der potentiellen Energie

Wir gehen im Falle eines Festkörpers aus vom Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i\alpha} \left( \frac{p_i^\alpha p_i^\alpha}{2m_i} + U(\{r_i^\alpha\}) \right). \quad (5.54)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Index der räumlichen Koordinaten. Wir entwickeln  $U$  um die Minima der potentiellen Energie. Diese Minimalstellen seien  $\vec{R}_i$ . Sie stimmen mit den mittleren Orten der Ionen überein, die in einem Kristall regelmäßig angeordnet sind. Mit  $\vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{u}_i$  ergibt sich

$$\begin{aligned} U(\{r_i^\alpha\}) = & U(\{R_i^\alpha\}) + \sum_{i\alpha} \frac{\partial U}{\partial R_i^\alpha} u_i^\alpha + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \dots \end{aligned} \quad (5.55)$$

Der zweite Term verschwindet, da  $\vec{R}_i$  Minimalstellen sind, der dritte muß aus demselben Grunde positiv definit sein. Der Körper insgesamt und damit seine potentielle Energie ist invariant gegenüber beliebigen Translationen  $\vec{a}$ ,

$$U(\{\vec{r}_i + \vec{a}\}) = U(\{\vec{r}_i\}). \quad (5.56)$$

Wir erreichen diese Translationsinvarianz durch den speziellen Ansatz

$$U(\{\vec{R}_i + \vec{u}_i\}) = U_0 + \sum_{ij\alpha\beta} M_{ij}^{\alpha\beta} (u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta). \quad (5.57)$$

Die reelle Matrix  $M$  heißt *dynamische Matrix* und ist noch zu bestimmen. Aus der speziellen Form des Ansatzes folgt, daß sie sowohl in  $i$  und  $j$  wie auch in  $\alpha$  und  $\beta$  symmetrisch ist. Außerdem gilt

$$M_{ij} = M(\vec{R}_i - \vec{R}_j), \quad (5.58)$$

da die Festkörperstruktur als solche wiederum invariant unter Verschiebungen um einen Gittervektor ist. Den konstanten Term  $U_0$  können wir ohne weiteres auf Null setzen. Damit erhalten wir

$$H = \sum_{i\alpha} \frac{p_i^\alpha p_i^\alpha}{2m_i} + \sum_{ij\alpha\beta} M^{\alpha\beta} (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \cdot (u_i - u_j)^\alpha (u_i - u_j)^\beta \quad (5.59)$$

$$\text{mit } [p_i^\alpha, u_j^\beta]_- = -i\hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.60)$$

### 5.2.3 Übergang in den Raum der Wellenvektoren

Als sehr hilfreich hatte sich bereits in Kapitel 4.1.2 das reziproke Gitter erwiesen. Es hilft auch, eine erweiterte Deltafunktion zu konstruieren:

$$\Delta_q := \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{q}\vec{R}_i} = \begin{cases} 1, & \text{falls } \vec{q} \text{ ein reziproker Gittervektor ist,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.61)$$

Wir führen nun für die Gleichung (5.59) eine Fouriertransformation durch. Dabei ist notwendig, daß die Massen der Ionen gleich sind. Der allgemeinere Fall muß anders behandelt werden, wie in Kapitel 5.2.6 vorgestellt. Hier jedoch:

$$p_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k p_k^\alpha e^{i\vec{k}\vec{R}_i}, \quad p_k^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i p_i^\alpha e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}, \quad (5.62)$$

$$u_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k u_k^\alpha e^{i\vec{k}\vec{R}_i}, \quad u_k^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i u_i^\alpha e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}. \quad (5.63)$$

Wir bemerken, daß die transformierten Größen nicht mehr hermitesch sind. Es ergeben sich die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [p_{k_1}^\alpha, u_{k_2}^\beta]_- &= \frac{1}{N} e^{-i\vec{k}_1\vec{R}_i} e^{-i\vec{k}_2\vec{R}_j} [p_i^\alpha, u_j^\beta]_- = \\ &= -i\hbar \frac{1}{N} \delta_{\alpha\beta} \sum_i e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{R}_i} = -i\hbar \delta_{\alpha\beta} \Delta_{k_1+k_2}. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Eingesetzt in Gleichung (5.59) liefert die Transformation

$$\begin{aligned} H &= \sum_{k_1 k_2 \alpha} \frac{p_{k_1}^\alpha p_{k_2}^\alpha}{2m} \Delta_{k_1+k_2} + \sum_{ij\alpha\beta} M^{\alpha\beta} (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \cdot \\ &\quad \cdot \frac{1}{N} \sum_{k_1 k_2} u_{k_1}^\alpha (e^{i\vec{k}_1\vec{R}_i} - e^{i\vec{k}_1\vec{R}_j}) u_{k_2}^\beta (e^{i\vec{k}_2\vec{R}_i} - e^{i\vec{k}_2\vec{R}_j}) \end{aligned} \quad (5.65)$$

und damit vier Terme, die wir getrennt bestimmen wollen. Der erste liefert

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{ij} M(\vec{R}_i - \vec{R}_j) e^{i\vec{k}_1\vec{R}_i} e^{i\vec{k}_2\vec{R}_i} &= \frac{1}{N} \sum_{ij} M(\vec{R}_i) e^{i\vec{k}_1(\vec{R}_i + \vec{R}_j)} e^{i\vec{k}_2(\vec{R}_i + \vec{R}_j)} = \\ &= \sum_i M(\vec{R}_i) e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\vec{R}_i} \frac{1}{N} \sum_j e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{R}_j} = \Delta_{k_1+k_2} \tilde{M}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2), \end{aligned} \quad (5.66)$$

$\tilde{M}(\vec{k})$  ist die Fouriertransformierte der Matrix  $M(\vec{R})$ . Gleiches trägt der vierte Term bei, nur mit  $i$  und  $j$  vertauscht. Der zweite Term ergibt

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{ij} M(\vec{R}_i - \vec{R}_j) e^{i\vec{k}_1\vec{R}_i} e^{i\vec{k}_2\vec{R}_j} &= \frac{1}{N} \sum_{ij} M(\vec{R}_i) e^{i\vec{k}_1(\vec{R}_i + \vec{R}_j)} e^{i\vec{k}_2\vec{R}_j} = \\ &= \sum_i M(\vec{R}_i) e^{i\vec{k}_1\vec{R}_i} \frac{1}{N} \sum_j e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\vec{R}_j} = \Delta_{k_1+k_2} \tilde{M}(\vec{k}_1). \end{aligned} \quad (5.67)$$

Auch der dritte Term liefert diesen Beitrag. Zusammengesetzt erhalten wir also

$$H = \sum_{k_1 k_2 \alpha} \frac{p_{k_1}^\alpha p_{k_2}^\alpha}{2m} \Delta_{k_1+k_2} + \sum_{k_1 k_2 \alpha \beta} 2(\tilde{M}(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) - \tilde{M}(\vec{k}_1))^{\alpha\beta} u_{k_1}^\alpha u_{k_2}^\beta \Delta_{k_1+k_2}. \quad (5.68)$$

Liegen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  in der ersten Brillouinzone, was wir nun annehmen wollen, so werden die Funktionen  $\Delta_{k_1+k_2}$  zu normalen Kronecker-Deltas, und wir erhalten

$$H = \sum_{k\alpha} \frac{p_k^\alpha p_{-k}^\alpha}{2m} + \sum_{k\alpha\beta} E^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_k^\alpha u_{-k}^\beta \quad (5.69)$$

$$\text{mit } E^{\alpha\beta}(\vec{k}) := 2(\tilde{M}(\vec{0}) - \tilde{M}(\vec{k})). \quad (5.70)$$

Die Matrix  $E(\vec{k})$  ist reell und symmetrisch sowohl in  $\vec{k}$  wie auch in  $\alpha$  und  $\beta$ . Außerdem ist sie positiv semidefinit:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= 2 \sum_i M(\vec{R}_i) (1 - e^{i\vec{k}\vec{R}_i}) = \\ &= 2 \sum_i M(\vec{R}_i) \left(1 - \frac{1}{2}(e^{i\vec{k}\vec{R}_i} + e^{-i\vec{k}\vec{R}_i})\right) = \\ &= 2 \sum_i M(\vec{R}_i) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}_i). \end{aligned} \quad (5.71)$$

### 5.2.4 Diagonalisierung des Hamiltonoperators

Wir wollen  $E(\vec{k})$  diagonalisieren, d.h. die folgende Eigenwertgleichung lösen:

$$\sum_\beta E^{\alpha\beta}(\vec{k}) \zeta_\nu^\beta(\vec{k}) = \varepsilon_\nu(\vec{k}) \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}) \quad (5.72)$$

mit  $\varepsilon_\nu(-\vec{k}) = \varepsilon_\nu(\vec{k})$ . Genauso lassen sich die Eigenfunktionen  $\zeta_\nu$  in  $\vec{k}$  symmetrisch darstellen. Die Eigenfunktionen bilden für jeden Wert von  $\vec{k}$  ein vollständiges Orthonormalsystem,

$$\sum_\alpha \zeta_\mu^\alpha(\vec{k}) \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}) = \delta_{\mu\nu}, \quad (\text{Orthonormalität}) \quad (5.73)$$

$$\sum_\nu \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}) \zeta_\nu^\beta(\vec{k}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{“Vollständigkeit”}) \quad (5.74)$$

jedoch nicht für verschiedene Werte von  $\vec{k}$ . Dies sollen die Anführungszeichen in Gleichung (5.74) andeuten. Die Eigenfunktionen werden auch als *Polarisationsvektoren* bezeichnet. Sie sind nicht notwendigerweise eindeutig. Dennoch können wir sie benutzen, um eine weitere Transformation durchzuführen, nämlich die in dieses Orthonormalsystem:

$$u_k^\alpha = \sum_\nu u_k^\nu \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}), \quad u_k^\nu = \sum_\alpha u_k^\alpha \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}), \quad (5.75)$$

für die Impulse entsprechend, so daß sich ergibt:

$$H = \sum_{k\nu} \frac{p_k^\nu p_{-k}^\nu}{2m} + \sum_{k\nu} \varepsilon_\nu(\vec{k}) u_k^\nu u_{-k}^\nu. \quad (5.76)$$

$\varepsilon_\nu(\vec{k})$  ist als Eigenwert einer positiv semidefiniten Matrix nichtnegativ. Für verschwindenden Wellenvektor  $\vec{k}$  geht  $E(\vec{k})$  quadratisch gegen Null, wie wir aus Gleichung (5.71) ablesen können. Es ist damit zu rechnen, daß auch  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  dieses Verhalten zeigt. Wir schreiben für gewöhnlich

$$\varepsilon_\nu(\vec{k}) = \frac{m}{2} \omega_\nu^2(\vec{k}), \quad (5.77)$$

wobei sich für  $\omega_\nu$  ein lineares Verhalten ergibt, welches wir bereits aus der Phänomenologie in Kapitel 5.1.1 als Eigenschaft eines kompressiblen Mediums erkannt hatten. Es ist auch hier, analog zu Gleichung (5.64),

$$[p_{k_1}^\mu, u_{k_2}^\nu]_- = -i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{-k_1, k_2} \quad (5.78)$$

Wir führen zum letzten Mal neue Operatoren ein,

$$\begin{aligned} a_k^\nu &:= \sqrt{\frac{m\omega_\nu(\vec{k})}{2\hbar}} u_k^\nu + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega_\nu(\vec{k})}} p_k^\nu, \\ a_k^{\nu\dagger} &:= \sqrt{\frac{m\omega_\nu(\vec{k})}{2\hbar}} u_{-k}^\nu - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega_\nu(\vec{k})}} p_{-k}^\nu \end{aligned} \quad (5.79)$$

mit Vertauschungsrelationen, die uns wieder etwas vertrauter vorkommen, nämlich

$$[a_{k_1}^{\mu\dagger}, a_{k_2}^\nu]_- = \delta_{k_1 k_2} \delta_{\mu\nu}. \quad (5.80)$$

Damit sind wir nun endlich beim harmonischen Oszillator angelangt,

$$\hat{H} = \sum_{k\nu} \hbar\omega_\nu(\vec{k}) (a_k^{\nu\dagger} a_k^\nu + \frac{1}{2}), \quad (5.81)$$

d.h. die harmonische Näherung ist durchgeführt. So harmlos, wie uns diese Gleichung erscheint, ist sie jedoch nicht, denn zu jedem  $\vec{k}$ -Term muß in der Summe ein entsprechender  $-\vec{k}$ -Term enthalten sein. Die Summe hat sich also symmetrisch über die erste Brillouinzone zu erstrecken.

### 5.2.5 Entwicklung zur dritten Ordnung

Was geschieht, wenn wir die Entwicklung von  $U(\{\vec{r}_i\})$  erst nach der dritten Ordnung abbrechen lassen? Wir erhalten den Zusatzterm

$$U_3 = \sum_{ijl\alpha\beta\gamma} K_{ijl}^{\alpha\beta\gamma} (u_i - u_j)^\alpha (u_j - u_l)^\beta (u_l - u_i)^\gamma. \quad (5.82)$$

Wieder gilt wegen der Kristallstruktur

$$K_{ijl} = K(\vec{R}_i - \vec{R}_j, \vec{R}_j - \vec{R}_l, \vec{R}_l - \vec{R}_i), \quad (5.83)$$

wir können also auch hier eine Fouriertransformation durchführen. Wir erhalten

$$U_3 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_1 k_2 k_3} \tilde{K}^{\alpha\beta\gamma}(k_1, k_2, k_3) u_{k_1}^\alpha u_{k_2}^\beta u_{k_3}^\gamma \Delta_{k_1+k_2+k_3}, \quad (5.84)$$

wobei  $\tilde{K}(k_1, k_2, k_3)$  die Form

$$\begin{aligned} \tilde{K}(k_1, k_2, k_3) = \sum_{ij} K(\vec{R}_i, \vec{R}_j, -\vec{R}_i - \vec{R}_j) e^{i\vec{k}_1 \vec{R}_j} (e^{i\vec{k}_1 \vec{R}_i} - 1) \cdot \\ \cdot (e^{i\vec{k}_2 \vec{R}_j} - 1) (1 - e^{i\vec{k}_3(\vec{R}_i + \vec{R}_j)}) \end{aligned} \quad (5.85)$$

besitzt. Während für zwei Vektoren  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  in der ersten Brillouinzone die Funktion  $\Delta_{k_1+k_2}$  nur dann Eins wurde, wenn  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{0}$  erfüllt war, gilt dies für drei Vektoren nicht mehr. Führen wir statt der  $u_k^\alpha$  wie zuvor schrittweise die Operatoren  $a_k^{\nu\dagger}$  und  $a_k^\nu$  ein, so erhalten wir trilineare Terme in den Erzeugern und Vernichtern. Gehen wir in Eigenzustände dieser Wechselwirkung über, so verschwinden die Erwartungswerte eines Erzeugers oder Vernichters für sich alleine nicht mehr. Daher ist der Erwartungswert

$$\langle \vec{u}_i - \vec{u}_j \rangle \quad (5.86)$$

nicht mehr gleich Null, sondern hängt von der Temperatur ab. Wir erwarten eine *thermische Ausdehnung*, manchmal auch eine *Kontraktion* des Festkörpers, die auch experimentell meßbar ist. Sie ist normalerweise klein, wird aber wichtig für Phasenübergänge.

### 5.2.6 Substruktur der Gitterzellen

Ist ein Festkörper nicht einfach, d.h. aus verschiedenen Ionen zusammengesetzt, so können wir große Teile der obigen Rechnung übernehmen, wenn wir diesen Festkörper in größere Gittereinheiten einteilen. Dann kommen in einer Gitterzelle mehrere unterschiedliche Ionen vor, und wir benötigen einen neuen Vektor  $\vec{\rho}_a$ , der die Atome der Gitterzelle benennt. Es ist

$$\vec{r}_{ia} = \vec{R}_i + \vec{\rho}_a + \vec{u}_{ia}. \quad (5.87)$$

Erneut folgern wir aus der Translationsinvarianz und der Periodizität des Kristallaufbaus, daß sich die potentielle Energie in quadratischer Näherung schreiben läßt als

$$U(\{\vec{r}_{ia}\}) = U_0 + \sum_{ijab\alpha\beta} M_{ijab}^{\alpha\beta} (u_{ia}^\alpha - u_{jb}^\alpha)(u_{ia}^\beta - u_{jb}^\beta). \quad (5.88)$$

Es ist hier zwar auch

$$M_{ijab}^{\alpha\beta} = M_{ab}^{\alpha\beta} (\vec{R}_i - \vec{R}_j), \quad (5.89)$$

allerdings ist  $M$  nun nicht mehr symmetrisch gegenüber Vertauschung von  $i$  und  $j$ , es müssen stattdessen die Paare  $(i, a)$  und  $(j, b)$  miteinander vertauscht werden. Dennoch können wir auch hier die Fouriertransformation durchführen und erhalten in der ersten Brillouinzone:

$$T = \sum_{ka\alpha\beta} \frac{p_{ka}^\alpha p_{-ka}^\alpha}{2m_a}, \quad U = \sum_{kab\alpha\beta} E_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{k}) u_{ka}^\alpha u_{-kb}^\beta \quad (5.90)$$

$$\text{mit } E_{ab}(\vec{k}) := 2\delta_{ab} \sum_c \tilde{M}_{ac}(\vec{0}) - (\tilde{M}_{ab}(\vec{k}) + \tilde{M}_{ab}(-\vec{k})). \quad (5.91)$$

Wir erkennen, daß nun  $E_{ab}(\vec{k})$  selbst für  $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$  nicht mehr gegen Null laufen muß. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß drei Eigenwerte von  $E_{ab}(\vec{k})$  gegen Null und drei gegen nichtverschwindende Werte laufen. Die ersten beschreiben die *akustischen*, die zweiten die *optischen Zweige* des Energiespektrums. Durch Einführung neuer Operatoren

$$\hat{p}_{ka}^\alpha := \sqrt{\frac{m}{m_a}} p_{ka}^\alpha \quad \text{und} \quad \hat{u}_{ka}^\alpha := \sqrt{\frac{m_a}{m}} u_{ka}^\alpha, \quad (5.92)$$

die denselben Vertauschungsrelationen genügen, können wir die explizite Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Masse  $m_a$  beseitigen und sie stattdessen in die potentielle Energie stecken:

$$T = \sum_{ka\alpha} \frac{\hat{p}_{ka}^\alpha \hat{p}_{-ka}^\alpha}{2m}, \quad U = \sum_{kab\alpha\beta} \frac{m E_{ab}^{\alpha\beta}(\vec{k})}{\sqrt{m_a m_b}} \hat{u}_{ka}^\alpha \hat{u}_{-kb}^\beta. \quad (5.93)$$

### 5.2.7 Nachwort

Wir haben in diesem Kapitel 5.2 die Wechselwirkung von Teilchen betrachtet, ohne zu fragen, ob es sich bei diesen Teilchen um Bosonen oder Fermionen handelt, ob die Wellenfunktionen also symmetrisch oder antisymmetrisch ist. Die Ionen, die wir betrachteten, lagen im Festkörper jedoch weit genug auseinander und waren zu schwer, als daß dies eine Rolle hätte spielen können. In einem solchen Fall ist eine quasiklassische Rechnung, wie wir sie durchführten, zu rechtfertigen.

### 5.3 Phononen

Wir stellen uns nun die Frage, ob sich die konstruierten Erzeuger und Vernichter auch auf Teilchenzustände beziehen und welche Eigenschaften diese haben. Ähnlich sind wir in Kapitel 5.1.4 vorgegangen und haben als Ergebnis die Rotatoren erhalten.

#### 5.3.1 Glauber-Zustände

Zu einem Erzeugungsoperator des Harmonischen Oszillators konstruieren wir den Zustand

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle &:= e^{-|\lambda|^2/2} e^{\lambda a^\dagger} |\text{Vakuum}\rangle = e^{-|\lambda|^2/2} \sum_n \frac{\lambda^n (a^\dagger)^n}{n!} |\text{Vakuum}\rangle = \\ &= e^{-|\lambda|^2/2} \sum_n \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Wir verwendeten hier

$$(a^\dagger)^n |\text{Vakuum}\rangle = \sqrt{n!} |n\rangle. \quad (5.95)$$

Dieser Zustand ist normiert,

$$\begin{aligned} \langle \lambda | \lambda \rangle &= e^{-|\lambda|^2} \sum_{mn} \langle m | \frac{\lambda^{*m}}{\sqrt{m!}} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= e^{-|\lambda|^2} \sum_n \frac{|\lambda|^{2n}}{n!} = 1, \end{aligned} \quad (5.96)$$

und besitzt die etwas seltsam anmutende Eigenschaft, daß er Eigenzustand des Vernichters  $a$  ist:

$$\begin{aligned} a |\lambda\rangle &= e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} a |n\rangle = e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \\ &= e^{-|\lambda|^2/2} \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \lambda |\lambda\rangle. \end{aligned} \quad (5.97)$$

Er heißt *Glauber-Zustand* und ist *kein* Eigenzustand des Hamiltonoperators, im Gegensatz zu  $|n\rangle$ . Für dieses  $|n\rangle$  ergibt sich die Zeitabhängigkeit

$$|n\rangle(t) = e^{-i(n+1/2)\omega t} |n\rangle(0), \quad (5.98)$$

also für  $|\lambda\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle(t) &= e^{-|\lambda|^2/2} \sum_n \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle(t) = \\ &= e^{-i\omega t/2} e^{-|\lambda|^2/2} \sum_n (\lambda e^{i\omega t})^n \frac{1}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= e^{-i\omega t/2} |\lambda(t)\rangle, \quad \lambda(t) := \lambda e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.99)$$

Für einen solchen Zustand wollen wir nun den Erwartungswert des Ortes berechnen, der sich aus Gleichung (5.47) ergibt:

$$\begin{aligned}
\langle \lambda | x | \lambda \rangle (t) &= \langle \lambda(t) | \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) | \lambda(t) \rangle = \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\lambda(t) + \lambda^*(t)) \langle \lambda(t) | \lambda(t) \rangle = \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\lambda e^{-i\omega t} + \lambda^* e^{i\omega t}) = \\
&= \sqrt{\frac{2\hbar|\lambda|^2}{m\omega}} \cos(\varphi - \omega t). \tag{5.100}
\end{aligned}$$

Dabei setzen wir  $\lambda = |\lambda| \exp(i\varphi)$ . Der Erwartungswert des Ortsoperators macht also eine periodische Bewegung. Das entspricht genau dem, was wir uns klassisch unter einem harmonischen Oszillator vorstellen.

### 5.3.2 Das Phonon als Welle im Festkörper

Die eben vorgestellten vereinfachten Rechnungen führen wir nun für den Erzeuger  $a_k^{\nu\dagger}$  durch. Dann ist

$$|\lambda_{k\nu}\rangle := e^{-|\lambda|^2/2} \exp(\lambda a_k^{\nu\dagger}) |\text{Vakuum}\rangle \tag{5.101}$$

und

$$\begin{aligned}
\langle u_i^\alpha \rangle (t) &= \langle \lambda_{k\nu}(t) | u_i^\alpha | \lambda_{k\nu}(t) \rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \lambda_{k\nu}(t) | \sum_{k'} u_k^\alpha e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} | \lambda_{k\nu}(t) \rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \lambda_{k\nu}(t) | \sum_{k'\nu'} \zeta_{\nu'}^\alpha(\vec{k}') u_{k'}^{\nu'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} | \lambda_{k\nu}(t) \rangle = \\
&= \sum_{k'\nu'} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_{\nu'}(\vec{k}')}} \langle \lambda_{k\nu}(t) | \zeta_{\nu'}^\alpha(\vec{k}') (a_{k'}^{\nu'} + a_{-k'}^{\nu'\dagger}) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_i} | \lambda_{k\nu}(t) \rangle = \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_\nu(\vec{k})}} \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}) (\lambda(t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} + \lambda^*(t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i}) = \\
&= \sqrt{\frac{2\hbar|\lambda|^2}{mN\omega_\nu(\vec{k})}} \zeta_\nu^\alpha(\vec{k}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_i - \omega_\nu(\vec{k})t + \varphi). \tag{5.102}
\end{aligned}$$

Dies beschreibt eine laufende Welle, deren Richtung exakt durch den Polarisationsvektor  $\vec{\zeta}_\nu(\vec{k})$  gegeben ist. Man kann daher  $a_k^{\nu\dagger}$  als Erzeuger eines Teilchens mit fester Polarisation und Impuls verstehen, und dieses Teilchen nennen wir *Phonon*.



### 5.3.3 Eigenmoden des Phonons

Abschließend wollen wir nun noch Kapitel 5.2.4 vervollständigen, indem wir auf klassischem Wege versuchen, die Eigenmoden des Festkörpers zu bestimmen. Wir wählen hier Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen, d.h.

$$U(\{\vec{r}_i\}) = U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad \text{mit} \quad \vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{u}_i \quad (5.103)$$

und setzen für die statische Auslenkung aus der Ruhelage an:

$$u_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} (u_k^\nu \zeta_\nu^\alpha e^{i\vec{k}\vec{R}_i} + u_{-k}^\nu \zeta_\nu^\alpha e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}). \quad (5.104)$$

Entwickeln wir dann  $U$  bis zur zweiten Ordnung in  $u_k^\nu$  und  $u_{-k}^\nu$  und vergleichen dies mit Gleichung (5.76), so ergeben sich mit Gleichung (5.77) die Eigenfrequenzen. Wir führen dies hier durch und erhalten

$$\begin{aligned} U(\{\vec{r}_i\}) = & U(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2N} \sum_{ij} (\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{\nabla}_R)^2 U(\vec{R})|_{R_i - R_j} \cdot \\ & \cdot (u_k^\nu (e^{i\vec{k}\vec{R}_i} - e^{i\vec{k}\vec{R}_j}) + u_{-k}^\nu (e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} - e^{-i\vec{k}\vec{R}_j}))^2. \end{aligned} \quad (5.105)$$

Die Terme in  $(u_k^\nu)^2$  und  $(u_{-k}^\nu)^2$  tauchen nicht auf, denn sie liefern jeweils ein  $\delta(2\vec{k})$ , der Restterm verschwindet jedoch bei  $\vec{k} = \vec{0}$ . Übrig bleiben wir gewünscht nur die gemischten Terme, und der Vergleich liefert

$$\begin{aligned} m\omega_\nu^2(\vec{k}) = & \frac{1}{N} \sum_{ij} (e^{i\vec{k}\vec{R}_i} - e^{i\vec{k}\vec{R}_j})(e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} - e^{-i\vec{k}\vec{R}_j})(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{\nabla}_R)^2 U(\vec{R})|_{R_i - R_j} = \\ = & \frac{1}{N} \sum_{ij} (2 - 2\cos(\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)))(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{\nabla}_R)^2 U(\vec{R})|_{R_i - R_j} = \\ = & \sum_i (2 - 2\cos(\vec{k}\vec{R}_i))(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{\nabla}_R)^2 U(\vec{R})|_{R_i}. \end{aligned} \quad (5.106)$$

Für  $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$  geht der erste Faktor gegen Null, wie wir es uns wünschten. Wir führen die Fouriertransformation durch,

$$U(\vec{R}_i) = \frac{1}{\text{Vol}} \sum_q \tilde{U}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{R}_i}, \quad (5.107)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} m\omega_\nu^2(\vec{k}) = & \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{iq} (2 - 2\cos(\vec{k}\vec{R}_i)) e^{i\vec{q}\vec{R}_i} (\vec{\zeta}_\nu \cdot i\vec{q})^2 \tilde{U}(\vec{q}) = \\ = & \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{iq} (-2e^{i\vec{q}\vec{R}_i} + e^{i(\vec{q}+\vec{k})\vec{R}_i} + e^{i(\vec{q}-\vec{k})\vec{R}_i})(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{q})^2 \tilde{U}(\vec{q}) = \\ = & \frac{N}{\text{Vol}} \sum_q (-2\Delta_q + \Delta_{q+k} + \Delta_{q-k})(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{q})^2 \tilde{U}(\vec{q}). \end{aligned} \quad (5.108)$$

Wieder verwendeten wir das Symbol  $\Delta_q$ , welches nur auf dem reziproken Gitter nicht verschwindet. Die folgende Summe läuft daher nur über das reziproke Gitter:

$$m\omega_\nu^2(\vec{k}) = \frac{N}{\text{Vol}} \sum_{q \in \text{RG}} \left( -2(\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{q})^2 \tilde{U}(\vec{q}) + (\vec{\zeta}_\nu(\vec{q} + \vec{k}))^2 \tilde{U}(\vec{q} + \vec{k}) + (\vec{\zeta}_\nu(\vec{q} - \vec{k}))^2 \tilde{U}(\vec{q} - \vec{k}) \right). \quad (5.109)$$

Wir stellen fest, daß der führende Term sich für  $\vec{q} \gg \vec{k}$  heraushebt, während für  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$  nur die letzten beiden Terme verbleiben. Nehmen wir also an, daß  $|\vec{k}|$  sehr klein gegenüber dem kleinsten nichtverschwindenden Gittervektor ist, so trägt nur der Term  $\vec{q} = \vec{0}$  bei, wir erhalten wegen  $\tilde{U}(-\vec{k}) = \tilde{U}(\vec{k})$

$$m\omega_\nu^2(\vec{k}) \rightarrow \frac{2}{\text{Vol}_{\text{EZ}}} (\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{k})^2 \tilde{U}(\vec{k}). \quad (5.110)$$

Liegt ein reines Coulomb-Potential vor, so verschwindet die Frequenz für den Wellenanteil in Polarisationsrichtung auch dann nicht, wenn wir  $\vec{k}$  gegen Null laufen lassen:

$$m\omega_\nu^2(\vec{k}) \rightarrow \frac{2e^2 (\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{k})^2}{\varepsilon_0 \text{Vol}_{\text{EZ}} k^2}. \quad (5.111)$$

Analog zu Kapitel 5.2.6 nennen wir diese Wellen *optische Phononen*. Sie sind transversale Wellen, daher ihr Name. Nehmen wir dagegen ein abgeschirmtes Coulomb-Potential zur Grundlage unserer Rechnungen, so verschwindet diese Frequenz, wir erhalten die *akustischen Phononen*, welche longitudinale Wellen darstellen,

$$m\omega_\nu^2(\vec{k}) \rightarrow \frac{2e^2 (\vec{\zeta}_\nu \cdot \vec{k})^2}{\varepsilon_0 \text{Vol}_{\text{EZ}} (k^2 + k_0^2)}. \quad (5.112)$$

Für kleine Werte von  $|\vec{k}|$  sind also hohe Frequenzen stets mit fehlender, niedrige Frequenzen mit vorhandener Abschirmung des Coulombpotentials verbunden.

## 5.4 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Wie wirkt sich eine Gitterschwingung, die wir bisher behandelten, auf die Elektronen aus, oder anders gefragt, wie wechselwirken diese Elektronen mit Phononen? Wir betrachten die verschiedenen Anteile des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = T_e + T_i + U_{ee} + U_{ei} + U_{ii}. \quad (5.113)$$

Auf den ersten Blick würden wir vermuten, daß der Anteil  $T_i + U_{ii}$ , der sich auf die Energie der Ionen bezieht, die Phononen liefert, während der Anteil  $T_e + U_{ee}$  für die Elektronen zuständig ist. Die Wechselwirkung zwischen beiden, so würden wir vermuten, liefert der Term  $U_{ei}$ . Aber so einfach ist es in Wirklichkeit nicht. Würden wir nämlich davon ausgehen, so erhielten wir Phononen konstanter Frequenz, was keinesfalls realistisch wäre. Also sehen wir genauer hin.

### 5.4.1 Entwicklung in Eigenmoden

Die Elektronen spüren zunächst das Potential der Ionen. Für *ein* Ion erhalten wir hier den Wechselwirkungsterm

$$\hat{H}_{ei} = \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}, \sigma) \hat{\psi}(\vec{r}, \sigma) U(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{u}_i) d^3 r. \quad (5.114)$$

Wir führen eine Fouriertransformation durch, es ist wie üblich

$$\hat{\psi}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} \sum_k c_{k\sigma} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{und} \quad U(\vec{r}) = \frac{1}{\text{Vol}} \sum_q \tilde{U}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (5.115)$$

Dies liefert

$$\hat{H}_{ei} = \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{kk'\sigma} \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{R}_i + \vec{u}_i)} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma}. \quad (5.116)$$

Die Auslenkungen  $\vec{u}_i$  seien nun so klein, daß wir die Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung entwickeln können:

$$e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{R}_i + \vec{u}_i)} \approx (1 - i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_i) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i}. \quad (5.117)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ei} &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{kk'\sigma} \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma} + \\ &- \frac{i}{\text{Vol}} \sum_{kk'\sigma} ((\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_i) \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma} + \dots \end{aligned} \quad (5.118)$$

Dabei nahmen wir an, daß die Operatoren  $c_{k\sigma}^{\dagger}$  und  $c_{k\sigma}$  mit dem Operator der Auslenkung,

$$\vec{u}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \vec{u}_q e^{i\vec{q}\vec{R}_i}, \quad \vec{q} \in 1. \text{ Brillouinzone}, \quad (5.119)$$

den wir hier schon in der transformierten Form hinschreiben, vertauschten. Summieren wir nun über alle Ionen, so erhalten wir im ersten Term das periodische Potential, im zweiten Term die Abweichung davon, also eine Gitterdeformation, welche nun die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschreibt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ep} &= - \frac{i}{\sqrt{N}\text{Vol}} \sum_{kk'q\sigma} ((\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_q) \sum_i e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} e^{i\vec{q}\vec{R}_i} \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma} = \\ &= - \frac{i\sqrt{N}}{\text{Vol}} \sum_{kk'q\sigma} \Delta_{k-k'+q} \cdot ((\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_q) \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma}. \end{aligned} \quad (5.120)$$

Wir transformieren nun noch in das System der Normalschwingungen,

$$u_q^\alpha = \sum_\nu \zeta_\nu^\alpha(\vec{q}) u_q^\nu, \quad (5.121)$$

und ersetzen schließlich  $u_q^\nu$  durch Erzeuger und Vernichter eines Phonons, wie wir es bereits früher taten:

$$u_q^\nu = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_\nu(\vec{q})}} (a_q^{\nu\dagger} + a_{-q}^\nu), \quad (5.122)$$

Das Endergebnis ist

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ep} &= -\frac{i\sqrt{N}}{\text{Vol}} \sum_{\nu k k' q \sigma} \Delta_{k-k'+q} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_\nu(\vec{q})}} ((\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\zeta}_\nu(\vec{q})) \tilde{U}(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \\ &\quad \cdot (a_q^{\nu\dagger} + a_{-q}^\nu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} = \\ &= : -\frac{i\sqrt{N}}{\text{Vol}} \sum_{\sigma k k' q \nu} \tilde{M}_\nu(\vec{q}, \vec{k} - \vec{k}') (a_q^{\nu\dagger} + a_{-q}^\nu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma}. \end{aligned} \quad (5.123)$$

#### 5.4.2 Normalprozesse und Umklappprozesse

Etwas genauer müssen wir  $\tilde{M}_\nu$  betrachten. Diese Funktion verbindet über  $\Delta_{k-k'+q}$  die Impulse von Elektron und Phonon miteinander.  $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q}$  kann also nur gleich einem reziproken Gittervektor sein. Im Fall  $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q} = \vec{0}$  sprechen wir von einem *Normalprozeß*. Dann beschreibt der erste Anteil in Gleichung (5.123) ein Elektron mit Impuls  $\vec{k}'$ , das übergeht in ein Elektron mit Impuls  $\vec{k}$  und ein Phonon mit Impuls  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ , also die Aussendung eines Phonons. Der zweite Term beschreibt entsprechend den Einfang eines Phonons durch ein Elektron.

Anders verhält es sich, wenn  $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q}$  ein nicht verschwindender reziproker Gittervektor ist. Ein solcher Gittervektor kennzeichnet die Schwingung des Festkörpers insgesamt. Wir haben hier also den Fall vorliegen, daß das Elektron sowohl die Schwingung der Festkörperionen gegeneinander, also ein Phonon, wie auch die Schwingung des Festkörpers insgesamt hervorruft. Wir sprechen hier von einem *Umklappprozeß*.

Wir beziehen nun die Rechnungen aus Kapitel 5.3 mit ein und überlegen uns, wie die Matrixelemente  $\tilde{M}_\nu$  aussehen, wenn die Differenz  $\vec{k} - \vec{k}'$  betragsmäßig klein ist. Dann können keine Umklappprozesse mehr vorkommen. Akustische, d.h. longitudinale Phononen treten bei abgeschirmten Potentialen auf, hier gilt

$$\omega_\nu(\vec{q})^2 \sim \frac{(\vec{\zeta}_\nu(\vec{q}) \cdot \vec{q})^2}{q^2 + q_0^2}. \quad (5.124)$$

Es ist dann

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_\nu(\vec{q})}} \sim \frac{1}{\sqrt{|\vec{q}|}} \quad \text{und} \quad (\vec{k} - \vec{k}')\vec{\zeta}_\nu(\vec{q}) \sim |\vec{k} - \vec{k}'| = |\vec{q}|, \quad (5.125)$$

wir erhalten also für das Matrixelement

$$\tilde{M}_\nu(\vec{q}) \sim \sqrt{|\vec{q}|}. \quad (5.126)$$

Ist das Potential nicht abgeschirmt, so haben wir es mit optischen Phononen zu tun. Für diese ergibt sich

$$\tilde{M}_\nu(\vec{q}) \sim \frac{1}{\sqrt{|\vec{q}|}}. \quad (5.127)$$

Jedoch können auch in diesem Fall akustische Phononen “künstlich” erzeugt werden und zeigen dann ein gleiches Verhalten wie im abgeschirmten Fall.

### 5.4.3 Statische Verzerrung in eine Eigenmode

So ähnlich, wie es uns in Kapitel 5.3.3 gelang, durch klassische Rechnung auf die Gleichung (5.76) zu kommen, so wollen wir dies nun auch für die Gleichung (5.123) versuchen. Wir gehen einen Schritt zurück und schreiben sie für Normalprozesse als

$$\hat{H}_{ep} =: \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{\nu k k' \sigma} M_\nu(\vec{q}) u_{k-k'}^\nu c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma}. \quad (5.128)$$

Daß  $u_{k-k'}^\nu$  eine klassische Größe sein soll, heißt hier wie in unserer Parallelrechnung auch, daß wir uns auf einen festen Wellenvektor  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$  und eine feste Polarisierung  $\nu$  festlegen müssen. Diese Annahme wird als *Kontinuumsnäherung* bezeichnet. Wir können auch davon sprechen, daß wir den Festkörper statisch in eine Eigenmode verzerren. Dann ist

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{q}) &= \frac{p_q^\nu p_{-q}^\nu}{2m} + \omega_\nu(\vec{q}) u_q^\nu u_{-q}^\nu + \\ &+ \sum_{k\sigma} (M_\nu(\vec{q}) u_q^\nu c_{k\sigma}^\dagger c_{k-q,\sigma} + M_\nu(-\vec{q}) u_{-q}^\nu c_{k\sigma}^\dagger c_{k+q,\sigma}) = \\ &=: \hat{H}_0(\vec{q}) + \hat{H}_1(\vec{q}). \end{aligned} \quad (5.129)$$

Wir wollen im folgenden die Grundzustandsenergie berechnen, die zu diesem Hamiltonoperator gehört. Wir sind dabei auf die Störungstheorie angewiesen. Der Grundzustand ist der Fermisee, d.h. die Besetzung der untersten Energiebänder der Elektronen bis zur Fermikante, die durch  $k_F$  bzw.  $E_F$ , die Fermienergie, gegeben ist. Aus diesem Zustand führt die Wirkung von  $\hat{H}_1(\vec{q})$  natürlich heraus, und somit liefert die erste Ordnung der Störungstheorie nur den Erwartungswert  $E_0$  von  $\hat{H}_0$ :

$$E^{(1)}(\vec{q}) = \langle 0 | \hat{H}(\vec{q}) | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{H}_0(\vec{q}) | 0 \rangle = E_0. \quad (5.130)$$

Angenommen, wir würden den Grundzustand zu  $\widehat{H}(\vec{q})$  kennen, so wäre die Grundzustandsenergie  $E$  natürlicherweise kleiner als der Erwartungswert in jedem anderen Zustand, so auch im Grundzustand von  $\widehat{H}_0$ . Daraus können wir folgern, daß

$$E \leq \langle 0 | \widehat{H}(\vec{q}) | 0 \rangle = E_0 \quad (5.131)$$

ist. Auch die Gleichheit können wir ausschließen, da  $|0\rangle$  jedenfalls *kein* Eigenzustand zu  $\widehat{H}(\vec{q})$  ist. Wir können also zusammenfassend sagen, daß der verzerrte Zustand eine geringere Energie als der Grundzustand besitzt.

Wir gehen nun über zur zweiten Ordnung der Störungstheorie:

$$\Delta E^{(2)}(\vec{q}) = \sum_a \frac{|\langle a | \widehat{H}_1(\vec{q}) | 0 \rangle|^2}{E_0^{(0)}(\vec{q}) - E_a^{(0)}(\vec{q})}. \quad (5.132)$$

Dabei ist  $|0\rangle$  wie bisher der Fermisee mit Energie  $E_0^{(0)}(\vec{q})$ ,  $|a\rangle$  sind angeregte Zustände mit Energien  $E_a^{(0)}(\vec{q})$ , aber immer noch für den ungestörten Hamiltonoperator  $\widehat{H}_0(\vec{q})$ . Diese Energie erhöht sich gegenüber  $E_0^{(0)}(\vec{q})$  um die Energie des erzeugten und verringert sich um die Energie des vernichteten Elektrons. Für den angeregten Zustand gibt es nun zwei Möglichkeiten: Entweder wird ein Elektron mit Impuls  $|\vec{k} - \vec{q}| < k_F$  vernichtet und eines mit  $|\vec{k}| > k_F$  erzeugt, oder es wird ein Elektron mit  $|\vec{k} + \vec{q}| < k_F$  vernichtet und eines mit  $|\vec{k}| > k_F$  erzeugt. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)}(\vec{q}) &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k\sigma} (\Theta(|\vec{k}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k} + \vec{q}|) \frac{|u_{-q}^\nu|^2 |M_\nu(-\vec{q})|^2}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k} + \\ &\quad + \Theta(|\vec{k}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k} - \vec{q}|) \frac{|u_q^\nu|^2 |M_\nu(\vec{q})|^2}{\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k}) = \\ &= \frac{2|u_q^\nu|^2 |M_\nu(\vec{q})|^2}{\text{Vol}} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_k \frac{\Theta(|\vec{k} - \vec{q}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k}|) - \Theta(|\vec{k}| - k_F) \Theta(k_F - |\vec{k} - \vec{q}|)}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}} = \\ &= \frac{2|u_q^\nu|^2 |M_\nu(\vec{q})|^2}{\text{Vol}} \sum_k \frac{n_k - n_{k-q}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}}. \end{aligned} \quad (5.133)$$

In diesen Rechnungen ist einiges geschehen. Zunächst konnten wir einen Faktor vorziehen, denn es ist  $u_{-q}^\nu = u_q^{\nu*}$ , also  $|u_{-q}^\nu| = |u_q^\nu|$ , außerdem  $M_\nu(-\vec{q}) = M_\nu(\vec{q})$ . Weiter haben wir in der ersten Summe  $\vec{k}$  durch  $\vec{k} - \vec{q}$  ersetzt, und schließlich benutzten wir die Besetzungszahlen  $n_k$ , um den Thetafunktionsanteil geschlossen darzustellen, denn die Eigenschaft  $n_k = 1$  für  $|\vec{k}| < k_F$  und  $n_k = 0$  für  $|\vec{k}| > k_F$  liefert genau das gewünschte Schwellenverhalten.

### 5.4.4 Die Kohn-Anomalie und Peierl's Instabilität

Ersetzen wir die Summe über  $\vec{k}$  in Gleichung (5.133) durch ein entsprechendes dreidimensionales Integral, so können wir das Integral für  $\varepsilon = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$  berechnen. Wir haben dies auch schon einmal im Rahmen der Dichte-Dichte-Antwort in Kapitel 2.5.3 berechnet und wollen uns darauf in Form der Gleichung (2.128) beziehen. Der Integrand heißt *Lindhak-Funktion*. Mit  $\kappa_0 = |\vec{q}|/2k_F$  erhalten wir als Ergebnis

$$\Delta E^{(2)}(\vec{q}) = \frac{2mk_F |u_q^\nu|^2 |M_\nu(\vec{q})|^2}{(2\pi\hbar)^2 \kappa_0} \left( \frac{1 - \kappa_0^2}{2} \ln \left| \frac{1 - \kappa_0}{1 + \kappa_0} \right| - \kappa_0 \right). \quad (5.134)$$

Für realistische Werte von  $M(\vec{q})$  ist diese Energieänderung klein.

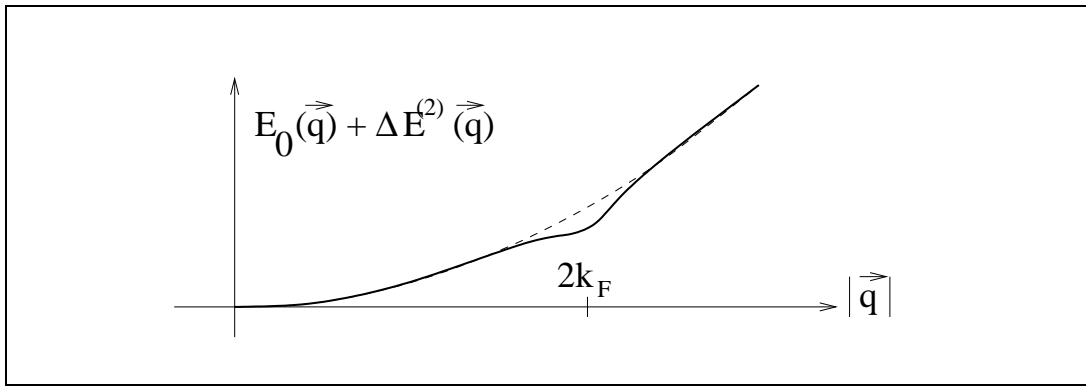


Abb. 5.3 Die Kohn-Anomalie

Diese Energieänderung verändert nun auch die Energie der Phononen. Günstigerweise enthält  $E^{(2)}(\vec{q})$  einen Faktor  $|u_q^\nu|^2 = u_q^\nu u_{-q}^\nu$ , und wir erhalten einen neuen, *gesamtelastischen Term*

$$m\tilde{\omega}_\nu^2(\vec{q})u_q^\nu u_{-q}^\nu := (m\omega_\nu^2(\vec{q}) + \delta(\vec{q}))u_q^\nu u_{-q}^\nu. \quad (5.135)$$

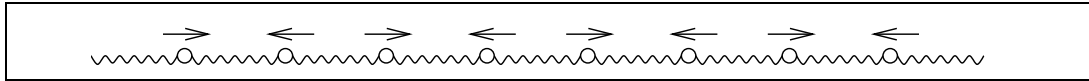
Die Energieänderung bringt also eine Frequenzverschiebung mit sich. Der Logarithmus in Gleichung (5.134) besitzt für  $\kappa_0 = 1$ , d.h. für  $|\vec{q}| = 2k_F$ , eine Singularität, die jedoch vom Vorfaktor gedämpft wird. Wir erhalten einen Knick in der  $\tilde{\omega}^2$ -Kurve, die sogenannte *Kohn-Anomalie*. Sie ist in Praxis schwierig zu beobachten, da bei den nötigen hohen Werten von  $\vec{q}$  die Phononen stark gedämpft sind.

Ganz andere Resultate liefert ein eindimensionales Modell. Ersetzen wir die dreidimensionale durch eine eindimensionale Integration über den Wellenvektor  $\vec{k}$ , so erhalten wir hier

$$\Delta E^{(2)}(\vec{q}) = \frac{2m |u_q^\nu|^2 |M_\nu(\vec{q})|^2}{4\pi\hbar^2 k_F \kappa_0} \ln \left| \frac{1 - \kappa_0}{1 + \kappa_0} \right|. \quad (5.136)$$

Dies divergiert für  $\kappa_0 \rightarrow 1$  wirklich gegen  $-\infty$ . Dabei unterschreitet  $\tilde{\omega}^2$  den Wert Null, wir haben also kein Energieminimum mehr, das System wird instabil. Diese Instabilität ist nach *Peierl* benannt.

Sicherlich läßt sich fragen, ob eine solche Annahme eines eindimensionalen Wellenraumes überhaupt gerechtfertigt ist. Schließlich ist unsere physikalische Welt ja räumlich dreidimensional. Doch es gibt auch Fälle, wo das Spektrum der Elektronen nur auf eine Dimension beschränkt ist, beispielsweise in isotropen Medien, in denen die Energie in einer Richtung wie  $\vec{k}^2$  geht, in den anderen Richtungen aber garnicht von  $k$  abhängt. Wir können uns übrigens auch klar machen, warum die Singularität auftritt. Betrachten wir einen Übergang dicht an der Fermikante, so wird der Nenner der Lindhak-Funktion klein gegenüber dem Zähler. Im Dreidimensionalen kann die Integration dies kompensieren, im Eindimensionalen nicht mehr. Um es noch einmal anschaulich zu machen, betrachten wir in Abbildung 5.4 eine eindimensionale Kette mit gegeneinander verschobenen Massen.



**Abb. 5.4** Eindimensionale Kette mit gegeneinander verschobenen Massen

Hier ist  $|\vec{q}|$  gerade die doppelte reziproke Gitterlänge. Die Deformation kostet elastische Energie, die mit dem Quadrat der Amplitude steigt. Am Divergenzpunkt  $|\vec{q}| = 2k_F$ , der ja hier gerade erreicht ist, ist der Gewinn an Grundzustandsenergie proportional zum Amplitudenquadrat multipliziert mit dem Logarithmus dieses Amplitudenquadrates. Dies ist für kleine Amplituden stets größer als die elastische Energie und bedeutet einen Gesamtgewinn. Quasi eindimensionale Systeme sind am Temperaturnullpunkt in solch einer periodischen Anordnung nicht stabil, wie wir es bereits bei der Einführung der Hopping-Elemente in Kapitel 4.4.2 anmerkten.

Für nicht verschwindende Temperaturen besitzt  $\Delta E^{(2)}$  in der Integralgestalt dieselbe Form, wobei die  $n_k$  nun Fermifunktionen sind. Der Grenzwert für  $|\vec{q}| \rightarrow 2k_F$  ist nun auch im eindimensionalen Fall endlich, es taucht kein logarithmischer Term bei der Grundzustandsänderung auf.

### 5.4.5 Elemente der Supraleitung

Wir kehren am Ende zurück zur Elektron-Phonon-Kopplung. *Supraleitung* entsteht dadurch, daß sich Elektronen anziehen. Wir wollen zumindest ansatzweise zeigen, daß diese Anziehung durch die Wechselwirkung mit Phononen geschehen kann. Kombinieren wir dazu die Anteile des Hamiltonoperators für die Phonon-Energie und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_p + \hat{H}_{ep} &= \sum_q \hbar\omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} \sum_{kq\sigma} \tilde{M}(\vec{q}) c_{k\sigma}^\dagger c_{k-q,\sigma} (a_q + a_{-q}^\dagger) = \\
 &= \sum_q \hbar\omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} \sum_q \tilde{M}(\vec{q}) \tilde{n}(-\vec{q}) (a_q + a_{-q}^\dagger) = \\
 &= \sum_q (\hbar\omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}) + \lambda(\vec{q}) a_q + \lambda^\dagger(\vec{q}) a_q^\dagger). \tag{5.137}
 \end{aligned}$$



Dabei ist

$$\lambda(\vec{q}) := \frac{1}{\sqrt{\text{Vol}}} \tilde{M}(\vec{q}) \tilde{n}(-\vec{q}), \quad (5.138)$$

und  $\tilde{n}(\vec{q})$  ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte:

$$\begin{aligned} \tilde{n}(\vec{q}) &= \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k+q,\sigma} = \\ &= \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{k\sigma} \int \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \hat{\psi}(\vec{r}', \sigma) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}'} d^3 r' d^3 r = \\ &= \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma) \hat{\psi}(\vec{r}, \sigma) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3 r. \end{aligned} \quad (5.139)$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} [\tilde{n}(\vec{q}), \tilde{n}(\vec{q}') ]_- &= 0 \quad \Rightarrow \quad [\lambda(\vec{q}), \lambda(\vec{q}') ]_- = 0, \\ \tilde{n}^\dagger(\vec{q}) &= \tilde{n}(-\vec{q}) \quad \Rightarrow \quad \lambda^\dagger(\vec{q}) = \lambda(-\vec{q}). \end{aligned} \quad (5.140)$$

Das weitere Vorgehen überlegen wir uns anhand eines Spielmodells. Ausgangspunkt sei hier der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) + \lambda a + \lambda^* a^\dagger. \quad (5.141)$$

Diesen Hamiltonoperator gilt es nun in Diagonalgestalt zu bringen. Wir versuchen, dies mit der unitären Transformationsmatrix

$$U = \exp\left(\frac{\lambda^*}{\hbar\omega} a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega} a\right) \quad (5.142)$$

zu erreichen. Um  $U\hat{H}U^\dagger$  zu berechnen, führen wir einen Parameter  $\zeta$  ein:

$$a(\zeta) := U(\zeta) a U^\dagger(\zeta), \quad U(\zeta) := \exp\left(\zeta\left(\frac{\lambda^*}{\hbar\omega} a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega} a\right)\right). \quad (5.143)$$

Wir differenzieren  $a(\zeta)$  nun nach diesem Parameter:

$$\begin{aligned} \frac{da(\zeta)}{d\zeta} &= U(\zeta) \left(\frac{\lambda^*}{\hbar\omega} a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega} a\right) a U^\dagger(\zeta) + U(\zeta) a \left(\frac{\lambda}{\hbar\omega} a - \frac{\lambda^*}{\hbar\omega} a^\dagger\right) U^\dagger(\zeta) = \\ &= U(\zeta) \left[\left(\frac{\lambda^*}{\hbar\omega} a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega} a\right), a\right]_- U^\dagger(\zeta) = \\ &= \frac{\lambda^*}{\hbar\omega} U(\zeta) [a^\dagger, a]_- U^\dagger(\zeta) = -\frac{\lambda^*}{\hbar\omega} U(\zeta) U^\dagger(\zeta) = -\frac{\lambda^*}{\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (5.144)$$

Mit der Anfangsbedingung  $a(0) = a$  ergibt sich

$$a(\zeta) = a - \frac{\lambda^* \zeta}{\hbar\omega} \quad (5.145)$$

und speziell für  $\zeta = 1$

$$a(1) = UaU^\dagger = a - \frac{\lambda^*}{\hbar\omega}, \quad Ua^\dagger U^\dagger = (UaU^\dagger)^\dagger = a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega}. \quad (5.146)$$

Daß  $U$  wirklich die gewünschte Eigenschaft hat, erkennen wir, wenn wir  $\widehat{H}$  damit transformieren:

$$\begin{aligned} U\widehat{H}U^\dagger &= \hbar\omega Ua^\dagger U^\dagger UaU^\dagger + \frac{1}{2}\hbar\omega UU^\dagger + \lambda UaU^\dagger + \lambda^* Ua^\dagger U^\dagger = \\ &= \hbar\omega \left(a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega}\right) \left(a - \frac{\lambda^*}{\hbar\omega}\right) + \frac{1}{2}\hbar\omega + \lambda \left(a - \frac{\lambda^*}{\hbar\omega}\right) + \lambda^* \left(a^\dagger - \frac{\lambda}{\hbar\omega}\right) = \\ &= \hbar\omega a^\dagger a - \lambda a - \lambda^* a^\dagger + \frac{|\lambda|^2}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\hbar\omega + \lambda a - \frac{|\lambda|^2}{\hbar\omega} + \lambda^* a^\dagger - \frac{|\lambda|^2}{\hbar\omega} = \\ &= \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) - \frac{|\lambda|^2}{\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (5.147)$$

Der konstante negative Term ist die Grundzustandsenergie. Lassen wir übrigens  $U$  auf den Grundzustand des ursprünglichen Systems wirken, so erhalten wir die Glauberzustände aus Kapitel 5.3.1.

Wir übertragen diese Rechnung auf unser ursprüngliches Problem. Statt mit dem Operator

$$U(\vec{q}) := \exp\left(\frac{1}{\hbar\omega(\vec{q})}(\lambda^\dagger(\vec{q})a_q^\dagger - \lambda(\vec{q})a_q)\right) \quad (5.148)$$

haben wir mit einem Produkt dieser Operatoren zu transformieren. Dabei vertauscht  $a_q$  mit allen Operatoren  $U_{q'}$ , sofern  $\vec{q}' \neq \vec{q}$  ist. Wir erhalten mit

$$U := \prod_q U(\vec{q}) = \exp\left(\sum_q \frac{1}{\hbar\omega(\vec{q})}(\lambda^\dagger(\vec{q})a_q^\dagger - \lambda(\vec{q})a_q)\right) \quad (5.149)$$

die Transformation

$$\begin{aligned} Ua_q^\dagger U^\dagger &= \prod_{q'} U(\vec{q}')a_q \prod_{q''} U^\dagger(\vec{q}'') = U(\vec{q})a_q U^\dagger(\vec{q}) \prod_{q' \neq q} U(\vec{q}') \prod_{q'' \neq q} U^\dagger(\vec{q}'') = \\ &= U(\vec{q})a_q U^\dagger(\vec{q}) = a_q - \frac{\lambda^\dagger(\vec{q})}{\hbar\omega(\vec{q})} \end{aligned} \quad (5.150)$$

und entsprechend

$$Ua_q U^\dagger = a_q^\dagger - \frac{\lambda(\vec{q})}{\hbar\omega(\vec{q})}. \quad (5.151)$$

Insgesamt ergibt sich

$$U(\widehat{H}_p + \widehat{H}_{ep})U^\dagger = \sum_q \hbar\omega(\vec{q}) \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}\right) - \frac{|\widetilde{M}(\vec{q})|^2}{\hbar\omega(\vec{q})\text{Vol}} \tilde{n}(\vec{q})\tilde{n}(-\vec{q}). \quad (5.152)$$

Der zweite Anteil ist negativ semidefinit, was zu einer Absenkung der Energie, d.h. zu einer Anziehung führt. Wir können ihn in den Ortsraum umschreiben, wobei  $V(\vec{r} - \vec{r}')$  das inverse Fouriertransformierte zu  $|\lambda(\vec{q})|/\hbar\omega(\vec{q})$  ist:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{\text{Vol}} \sum_q \frac{|\lambda(\vec{q})|^2}{\hbar\omega(\vec{q})} \tilde{n}(\vec{q})\tilde{n}(-\vec{q}) = \\
 & = -\sum_{\sigma\sigma'} \int \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, \sigma)\hat{\psi}(\vec{r}, \sigma)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', \sigma')\hat{\psi}(\vec{r}', \sigma')V(\vec{r} - \vec{r}')d^3r'd^3r. \quad (5.153)
 \end{aligned}$$

Anzumerken ist, daß Gleichung (5.137) noch nicht den vollständigen Hamiltonoperator enthält, es fehlt vielmehr die kinetische Energie der Elektronen. Leider ist diese *nicht* invariant unter der eben durchgeführten Transformation. *Näherungsweise* läßt sich der transformierte kinetische Term schreiben als kinetische Energie mit verändertem  $\epsilon_k$ .

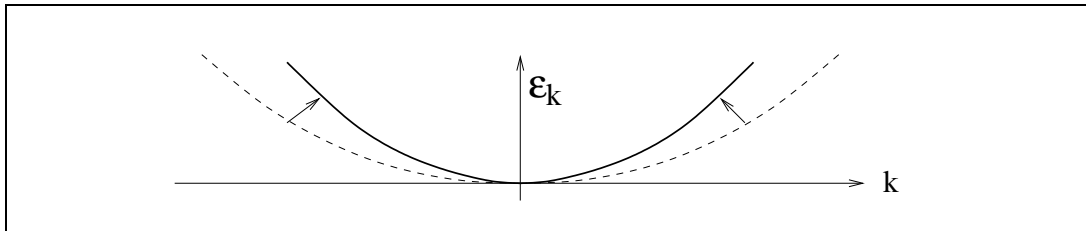


Abb. 5.5 Krümmung des Bandrandes beim Supraleiter

Die Rechnung zeigt einen Anstieg, d.h. die Elektronen erscheinen schwerer. Dies macht sich in einer stärkeren Krümmung des Bandrandes bemerkbar, wie die Abbildung es andeutet.

### 5.4.6 Nachwort

Berücksichtigt man zusätzlich zur Gitterschwingung also noch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen, so tritt zu dem abgeschirmten Coulombpotential der akustischen Phononen noch ein Term, der die Frequenz auch für  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$  nicht gegen Null laufen läßt. Für optische Phononen dagegen ändert sich fast nichts, da die Endlichkeit, die aus dem unabgeschirmten Coulombpotential folgt, diesen Effekt bei weitem überwiegt.

## Stichwortverzeichnis

Abschirmlänge, Thomas-Fermische .....	Seite 28
akustischer Zweig .....	Seite 78
akustisches Phonon .....	Seite 82
Anomalie, Kohnsche .....	Seite 87
Antwort, Dichte-Dichte- .....	Seite 22
Antwort, diagonale .....	Seite 22
Antwort, lineare .....	Seiten 18, 19
Antwortfunktion .....	Seite 20
approximation, random phase (RPA) .....	Seite 28
Ausdehnung, thermische .....	Seite 77
Austauschterm .....	Seite 44
Bandindex .....	Seite 52
Bernoullisches Polynom .....	Seite 36
Besetzungszahl .....	Seite 8
Besetzungszahloperator .....	Seiten 10, 14
Bewegungsgleichung, Heisenbergsche .....	Seite 15
Biot-Savart'sches Gesetz .....	Seite 39
Blochfunktion .....	Seite 51
Bogoljubow und Peierls, Ungleichung von .....	Seite 42
Bogoljubowsche Näherung .....	Seite 68
Bogoljubow-Transformation .....	Seite 69
Bose-Funktion .....	Seite 17
Bose-Vertauschungsrelationen .....	Seite 14
Bosonen .....	Seite 7
Bosonengas .....	Seite 66
Brillouinzone, erste .....	Seite 51
chemisches Potential .....	Seite 11
diagonale Antwort .....	Seite 22
Diamagnetismus, Landauscher .....	Seite 38
Dichte-Dichte-Antwort .....	Seite 22
Dichtematrix .....	Seite 15
direkter Term .....	Seite 44
dynamische Matrix .....	Seite 73
Ein-Teilchen-Zustandsdichte .....	Seite 33
Energie, freie .....	Seite 39
Energieband .....	Seite 53
entartete Störungsrechnung .....	Seiten 53, 63
Erzeugungsoperator .....	Seiten 9, 14
Exziton .....	Seite 71

<i>Festkörpertheorie</i> .....	<i>Seite 93</i>
Feldnäherung, selbstkonsistente .....	<i>Seite 44</i>
Feldoperator .....	<i>Seiten 13, 14</i>
Fermifunktion .....	<i>Seite 16</i>
Fermische Vertauschungsrelationen .....	<i>Seite 11</i>
Fermionen .....	<i>Seite 7</i>
Fock-Raum .....	<i>Seite 9</i>
freie Energie .....	<i>Seite 39</i>
Frequenz, Plasma- .....	<i>Seite 28</i>
Frequenz, Zyklotron- .....	<i>Seite 30</i>
gesamtelastischer Term .....	<i>Seite 87</i>
Gitter, reziprokes .....	<i>Seite 51</i>
gitterperiodisch .....	<i>Seite 50</i>
Gittervektor .....	<i>Seite 50</i>
Glauber-Zustand .....	<i>Seite 79</i>
großkanonische Verteilung .....	<i>Seite 16</i>
großkanonische Zustandssumme .....	<i>Seite 16</i>
de Haas-van Alphen-Effekt .....	<i>Seite 35</i>
Hamiltonoperator .....	<i>Seite 11</i>
Hamiltonoperator, Heisenbergscher .....	<i>Seite 64</i>
Harmonischer Oszillator .....	<i>Seiten 31, 72</i>
Hartree-Fock-Näherung .....	<i>Seite 44</i>
Heisenbergsche Bewegungsgleichung .....	<i>Seite 15</i>
Heisenbergscher Hamiltonoperator .....	<i>Seite 64</i>
Hermisches Polynom .....	<i>Seite 31</i>
Hopping-Element .....	<i>Seite 57</i>
Instabilität, Peierls'sche .....	<i>Seite 87</i>
Isolator .....	<i>Seite 63</i>
Kohn-Anomalie .....	<i>Seite 87</i>
Kontinuumsgleichung .....	<i>Seite 5</i>
Kontinuumsnäherung .....	<i>Seite 85</i>
Kontraktion, thermische .....	<i>Seite 77</i>
Korrelationsfunktion .....	<i>Seite 48</i>
korreliert .....	<i>Seite 48</i>
Landau-Diamagnetismus .....	<i>Seite 38</i>
LCAO (lineare Kombination atomarer Orbitale) .....	<i>Seite 59</i>
Lindhak-Funktion .....	<i>Seite 87</i>
linear response .....	<i>Seite 18</i>
lineare Antwort .....	<i>Seiten 18, 19</i>
lineare Kombination atomarer Orbitale (LCAO) .....	<i>Seite 59</i>

magnetische Suszeptibilität .....	Seite 39
Magnetisierung .....	Seite 35
Meanfield-Näherung .....	Seite 69
Meißner-Effekt .....	Seite 40
Näherung, Bogoljubowsche .....	Seite 69
Näherung, Hartree-Focksche .....	Seite 44
Näherung, Kontinuums- .....	Seite 85
Näherung, Meanfield- .....	Seite 69
Näherung, selbstkonsistente Feld- .....	Seite 44
Näherung, Zufallsphasen- .....	Seite 28
von Neumann-Gleichung .....	Seite 15
Normalleiter .....	Seite 40
Normalprozeß .....	Seite 84
Operator, Besetzungszahl- .....	Seiten 10, 14
Operator, Erzeugungs- .....	Seiten 9, 14
Operator, Feld- .....	Seiten 13, 14
Operator, Hamiltonscher .....	Seite 11
Operator, Teilchenzahl .....	Seite 11
Operator, Translations- .....	Seite 50
Operator, Transpositions- .....	Seite 7
Operator, Vernichtungs- .....	Seiten 9, 14
optischer Zweig .....	Seite 78
optisches Phonon .....	Seite 82
Oszillator, Harmonischer .....	Seiten 31, 72
Paramagnetismus, Paulischer .....	Seite 39
Pauli-Paramagnetismus .....	Seite 39
Pauli-Prinzip .....	Seite 7
Peierls'sche Instabilität .....	Seite 87
Phonon .....	Seite 80
Phonon, akustisches .....	Seite 82
Phonon, optisches .....	Seite 82
Plasmafrequenz .....	Seite 28
Polarisationsvektor .....	Seite 75
Polynom, Bernoullisches .....	Seite 36
Polynom, Hermitesches .....	Seite 31
Quantisierung, zweite .....	Seite 11
random phase approximation (RPA) .....	Seite 28
response, linear .....	Seite 18
reziprokes Gitter .....	Seite 51
Rotator .....	Seite 71
RPA (random phase approximation) .....	Seite 28

<i>Festkörpertheorie</i> .....	<i>Seite 95</i>
Säkulargleichung .....	<i>Seiten 53, 63</i>
selbstkonsistente Feldnäherung .....	<i>Seite 44</i>
Slater-Determinante .....	<i>Seite 8</i>
Störungsrechnung, entartete .....	<i>Seiten 53, 63</i>
Supraleiter .....	<i>Seiten 40, 88</i>
Suszeptibilität .....	<i>Seite 24</i>
Suszeptibilität, magnetische .....	<i>Seite 39</i>
Teilchenzahloperator .....	<i>Seite 11</i>
thermische Ausdehnung .....	<i>Seite 77</i>
thermische Kontraktion .....	<i>Seite 77</i>
Thomas-Fermi-Abschirmlänge .....	<i>Seite 28</i>
Transformation, Bogoljubowsche .....	<i>Seite 69</i>
Translationsoperator .....	<i>Seite 50</i>
Transposition .....	<i>Seite 7</i>
Transpositionsoperator .....	<i>Seite 7</i>
Umklappprozeß .....	<i>Seite 84</i>
Ungleichung von Bogoljubow und Peierls .....	<i>Seite 42</i>
Vernichtungsoperator .....	<i>Seiten 9, 14</i>
Vertauschungsrelationen, Bose- .....	<i>Seite 14</i>
Vertauschungsrelationen, Fermi- .....	<i>Seite 11</i>
Verteilung, großkanonische .....	<i>Seite 16</i>
Wannier-Funktion .....	<i>Seite 57</i>
Wicksches Theorem .....	<i>Seite 17</i>
Zufallsphasen-Näherung .....	<i>Seite 28</i>
Zustandsdichte, Ein-Teilchen- .....	<i>Seite 33</i>
Zustandssumme, großkanonische .....	<i>Seite 16</i>
Zweig, akustischer .....	<i>Seite 78</i>
Zweig, optischer .....	<i>Seite 78</i>
zweite Quantisierung .....	<i>Seite 11</i>
Zyklotronfrequenz .....	<i>Seite 30</i>