

## 6 Systeme mit Wechselwirkung

### 6.1 Wechselwirkende Teilchen

Die Hamilton-Funktion von  $N$  wechselwirkenden Teilchen ist

$$H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

die Gibbs'sche Verteilungsfunktion ist  $\rho(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \propto \exp[-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})]$  und die klassische (Maxwell-Boltzmann) kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi \hbar)^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} \exp[-\beta H(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})].$$

Jede Impulsintegration liefert  $\int \frac{d\mathbf{p}}{2\pi \hbar} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{m kT}{2\pi \hbar^2}} \equiv \frac{1}{\lambda_T}$ , was die **thermische de Broglie-**

**Wellenlänge**  $\lambda_T$  definiert. D.h.

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_i U(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \right\}.$$

Eine weitere exakte Auswertung ist nur in Spezialfällen (z.B. bei harmonischer Wechselwirkung) möglich. I.A. sind Approximationen oder Numerik (z. B. Monte-Carlo-Methoden) nötig. Diese werden im Folgenden an einigen Beispielen erläutert. Weiterhin werden die Wechselwirkungen in Festkörpern ausführlicher diskutiert.

### 6.2 Virialentwicklung

Genügend verdünnte Gase verhalten sich ideal, d.h.  $P V = N kT$ . Bei nicht-verschwindender Dichte  $n = N/V$  führen Wechselwirkungen oder, wie in Kap. 5 gezeigt, die Bose- oder Fermi-Statistik zu Korrekturen. Dies ist die Aussage der Virialentwicklung, einer systematischen Entwicklung in der Dichte

$$\frac{P V}{N kT} = 1 + n B + n^2 C + \dots$$

Für anziehende Wechselwirkung ist der 1. Virialkoeffizient  $B < 0$ , für abstoßende gilt  $B > 0$ .

Eine Entwicklung in der Dichte entspricht einer Entwicklung in der Fugazität,  $z = e^{\mu/kT} \ll 1$ . Die großkanonische Zustandsdichte ist dann

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\mu/kT} = 1 + Z_1 e^{\mu/kT} + Z_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Deutlich weiter führt es, eine Kumulanten-Entwicklung durchzuführen

$$Z_G = \exp [\tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots] = 1 + \tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + (\tilde{Z}_2 + \frac{1}{2} \tilde{Z}_1^2) e^{2\mu/kT} + \dots$$

Der Vergleich liefert  $\tilde{Z}_1 = Z_1$ ,  $\tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2$ , .... Die Kumulanten-Entwicklung liefert direkt das großkanonische Potenzial

$$\Omega(T, V, \mu) = -P V = -kT [\tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots]$$

Weiterhin gilt

$$\langle N \rangle = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \tilde{Z}_1 e^{\mu/kT} + 2 \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

Die Kombination liefert  $P V = kT [\langle N \rangle - \tilde{Z}_2 e^{2\mu/kT} + \dots] = kT [\langle N \rangle - \tilde{Z}_2 \langle N \rangle^2 / \tilde{Z}_1^2 + \dots]$  und

$$B = -V \tilde{Z}_2 / \tilde{Z}_1^2 = -V (Z_2 / Z_1^2 - 1/2)$$

### Virialkoeffizient für ein klassisches Gas mit Paarwechselwirkung

Für ein klassisches System mit Hamilton-Funktion  $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  gilt

$$Z_1 = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 r \exp[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}] = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$Z_2 = \frac{1}{2!} \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \exp\{-\beta [\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]\} = \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^6} \int d^3 r e^{-\beta V(r)}$$

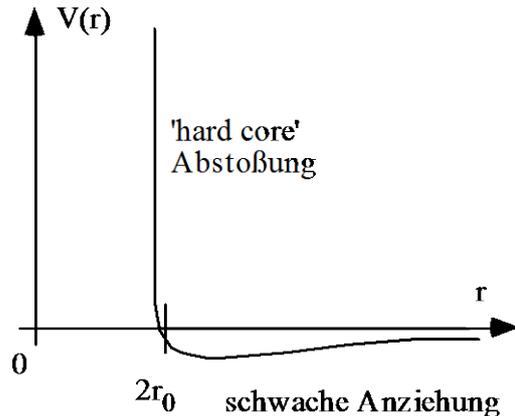
D.h. der 1. Virialkoeffizient ist daher

$$B = -\frac{1}{2} \int d^3 r [e^{-V(r)/kT} - 1]$$

Zur weiteren Auswertung betrachten wir ein Potenzial mit 'hard core' Abstoßung bei kurzen Abständen und schwacher Anziehung bei größeren Abständen

$$e^{-V(r)/kT} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -V(r)/kT & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}$$

Hier ist  $r_0$  der Teilchenradius, d.h. der Abstand von zwei Teilchen ist mindestens  $2r_0$ . Damit ergibt sich



$$B(T) \approx \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{1}{2kT} \int_{|r|>2r_0} d^3r V(r) \equiv b - \frac{a}{kT} \quad \text{mit } a, b > 0.$$

Der erste Beitrag,  $b$ , beschreibt das durch ein Teilchen für die anderen ausgeschlossene Volumen, während  $a$  die anziehende Wechselwirkung charakterisiert. Die Gasgleichung (mit  $\langle N \rangle = N$ , da die Fluktuationen klein sind) lautet also

$$PV = N kT \left( 1 + b n - a \frac{n}{kT} \right).$$

Für hohe Temperaturen dominiert die Abstoßung, für tiefe die Anziehung.

### Das van der Waals-Gas

Für geringe Dichten können wir die Virialentwicklung auch in der folgenden Form schreiben  $PV + a n^2 V = N kT (1 + b n)$  bzw.  $(P + a n^2) V (1 - b n) = N kT$ . Dies führt zur bekannten van der Waals-Zustandsgleichung

$$\boxed{\left( P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N kT},$$

wobei, wie oben gezeigt,  $a$  mit der anziehenden Wechselwirkung bei größeren Abständen und  $b$  mit dem abstoßenden 'hard core' Potenzial zusammenhängen. Hier haben wir die van der Waals-Gleichung im Grenzfall kleiner Dichte hergeleitet, wo sie äquivalent zur Virialentwicklung ist. Sie wird aber i.A. aber auch bei größeren Dichten als sinnvoll angesehen, und beschreibt dann auch den Flüssig-Gas-Phasenübergang.

### Quanteneffekte und Virialkoeffizient

Wir geben noch einmal eine einfache Herleitung des 2. Virialkoeffizienten, der von der Statistik herrührt (vergl. Bosonen und Fermionen im Kap. 5). Dazu betrachten wir ein **nicht-wechselwirkendes** Bose- oder Fermigas mit Energie  $\mathbf{p}^2/2m$  und Spin  $s$

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad Z_2 = \sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} e^{-\beta(\mathbf{p}^2+\mathbf{p}'^2)/2m}.$$

Die Einschränkung bei der Summation in  $Z_2$  (symbolisiert durch den Strich) berücksichtigt, dass Vertauschen von  $\mathbf{p}\sigma$  und  $\mathbf{p}'\sigma'$  keinen neuen Zustand liefert. Dies hat unterschiedliche Konsequenzen für Fermionen und Bosonen. Für Fermionen müssen wir gleiche Zustände ausschließen. D.h.

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma \neq \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} \dots - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots$$

Für Bosonen ist Doppelbesetzung möglich, und die Diagonalterme tragen bei,

$$\sum_{\mathbf{p}\sigma, \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma \neq \mathbf{p}'\sigma'} \dots + \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} \sum_{\mathbf{p}'\sigma'} \dots + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma = \mathbf{p}'\sigma'} \dots$$

$$\Rightarrow Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2 \pm \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\sigma} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} \quad \text{für } \begin{array}{l} \text{Bose} \\ \text{Fermi} \end{array} \text{ Statistik}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 = \pm \frac{(2s+1)}{2} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{2\mathbf{p}^2}{2m}} = \pm \frac{(2s+1)}{2} \frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}.$$

Der Faktor  $2^{3/2}$  im Nenner des letzten Ausdruckes rührt davon her, dass wir das bekannte Impulsintegral mit der Masse  $m/2$  auswerten müssen. Der Virialkoeffizient ist also  $B = -\frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2s+1)}$  und hat entgegengesetztes Vorzeichen für  $\begin{array}{l} \text{Bose} \\ \text{Fermi} \end{array}$  Teilchen. Damit finden wir das Ergebnis wieder, was wir in Kap. 5 für das Bose- und das Fermi-Gas hergeleitet hatten,

$$PV = NkT \left[ 1 \mp n \frac{1}{(2s+1) 2^{5/2}} \lambda_T^3 \right].$$

Die Bose-Statistik liefert eine effektive Anziehung, die Fermi-Statistik dagegen eine effektive Abstoßung ("statistisches Potenzial").

### 6.3 Spin-Modelle mit Wechselwirkung

Ein wichtiges und gründlich studiertes Beispiel wechselwirkender Systeme sind die Spin-Modelle. Wir betrachten ein  $d$ -dimensionales Gitter von Spins, z.B. einen Festkörper, wobei an jedem Gitterplatz (nummeriert mit  $i = 1, \dots, N$ ) ein Spin  $\hat{S}_i$  sitzt. Zur Erinnerung: Die Spins sind

Operatoren mit den für Spins typischen Vertauschungsrelationen. Wir können Spin-1/2-Operatoren durch Pauli-Matrizen darstellen,  $\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ , mit

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Der Einfachheit halber setzen wir hier und im folgenden  $\hbar=1$ . Die Eigenwerte von  $\hat{\mathbf{S}}^2$  sind  $S(S+1)$ , die einer der Komponenten, z.B. die von  $\hat{\mathbf{S}}_z$  sind  $m = -S, -S+1, \dots, +S$ . Jeder Spin hat ein magnetisches Moment  $\hat{\mathbf{M}} = \mu_0 \hat{\mathbf{S}}$  mit  $\mu_0 = g \mu_B$ , wobei  $\mu_B = e\hbar/2mc$  das Bohr'sche Magneton und  $g$  das gyromagnetische Verhältnis ist, für Elektronenspins gilt  $g = 2$ . Entsprechend hat ein Spin in einem Magnetfeld  $\mathbf{H}$  die Energie  $H_{\mathbf{H}} = -\mu_0 \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H}$ . Außerdem gibt es eine Wechselwirkung zwischen Paaren von Spins von der Form  $H_{\text{int}} = -J \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$ . Ein Gitter solcher Spins mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung ist beschrieben durch das **Heisenberg-Modell**

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$$

Für positive  $J$  wird eine parallele, für negative  $J$  eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins begünstigt. Die Summation über  $\langle i,j \rangle$  ist über alle nächste Nachbar-Paare  $i$  und  $j$ . Jeder Gitterplatz hat  $z$  Nachbarn. (Für ein kubisches Gitter in  $d$  Dimensionen ist  $z = 2d$ .)

Die Ursache einer solchen Wechselwirkung könnte die Dipol-Dipol Wechselwirkung sein. Die ist aber im allgemeinen sehr schwach. Von Bedeutung ist dagegen die **Austausch-Wechselwirkung**, die eine Konsequenz der Coulomb-Wechselwirkung und des Pauli-Prinzips ist. Um dies zu erläutern, betrachten wir 2 Fermionen jeweils mit Spin  $S=1/2$ . Der Gesamtspin beider Teilchen ist  $\hat{\mathbf{S}}_G = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ . Die Gesamtwellenfunktion (Bahn- mal Spinzustand) muss ungerade sein beim Vertauschen der beiden Teilchen.

Gesamtspin	Bahnwellenfunktion	Energieeigenwert
$S_G = 1$ Triplett, gerade	ungerade	$E_0$
$S_G = 0$ Singulett, ungerade	gerade	$E_1$

Abhängig vom Spinzustand ist die Bahnwellenfunktion ungerade oder gerade. Für letzteres ist aber die Coulomb-Abstoßung stärker und der Energieeigenwert größer,  $E_1 > E_0$ . Die Energie für beide Zustände können wir schreiben als  $E = E_1 - \frac{1}{2}(E_1 - E_0) S_G (S_G + 1)$ . Das Produkt  $S_G(S_G+1)$  ist aber gerade der Eigenwert des Operators  $\hat{\mathbf{S}}_G^2$ , den wir wie folgt umschreiben

$$\hat{\mathbf{S}}_G^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 = 2 \cdot S(S+1) + 2 \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

Damit finden wir für die Energie  $E = \text{const} - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  mit  $J = E_1 - E_0$ , und wir erkennen die oben angegebene spinabhängige Wechselwirkungsenergie.

Im Sinne des oben diskutierten (die Wechselwirkung der Spins ist durch die Quantenmechanik begründet) ist das Heisenberg-Modell ein quantenmechanisches Modell. Oft wird es aber auch als ein **klassisches** Modell verwendet. Dann sind die "Spins" 3-dimensionale Vektoren (Zahl der Komponenten,  $n=3$ ) mit festem Betrag. Formal ist dies realisiert als Grenzfall, wenn der Spin pro Gitterplatz sehr groß ist,  $S \rightarrow \infty$ . Dann führen wir als neue Variable den klassischen, normierten Vektor  $\vec{S}_i = \hat{S}_i / \sqrt{S(S+1)}$  ein, und es gilt (mit neu definierten Konstanten  $J$  und  $\mu$ )

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu H \sum_i \vec{S}_i \quad \text{mit} \quad |\vec{S}_i| = 1.$$

U.U. spielt aber auch nur die  $z$ -Komponente des Spin-1/2 Teilchens eine Rolle  $S_{iz} = \frac{1}{2} \sigma_i$  mit  $\sigma_i = \pm 1$ . Dies führt zum so genannten **Ising-Modell** (eine Komponente,  $n=1$ )

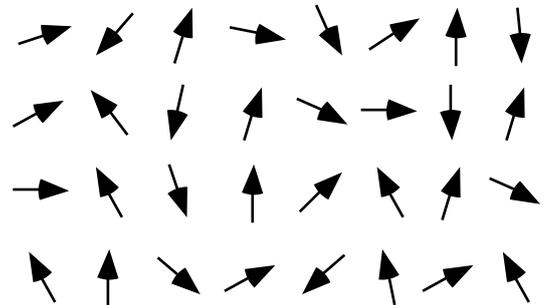
$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j - \mu H \sum_i \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1$$

Die Zustände des Ising-Modells  $\sigma_i = \pm 1$  können durch Vektoren 'auf' und 'ab' dargestellt werden

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & \dots & & & N \\ \uparrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow \end{array}$$

Zwar haben wir hier das Ising-Modell als Spezialfall des Heisenberg-Modells eingeführt. Es ist aber auch ein Modell für viele andere Probleme, die durch zwei mögliche Zustände pro Gitterplatz charakterisiert sind. Das Ising-Modell ist eines der einfachsten und daher ausgiebig untersuchten Modelle mit Wechselwirkung.

Manchmal spielt nur die Projektion des Spins auf die  $xy$ -Ebene eine Rolle. Das so erhaltene Modell ist das **XY-Modell** (hier ohne Feld und klassisch). Die Variablen sind dann Einheitsvektoren in der Ebene  $(S_{xi}, S_{yi})$  mit  $S_{xi}^2 + S_{yi}^2 = 1$  (zwei Komponenten,  $n=2$ ), deren Richtung auch beschrieben werden kann durch die Winkel  $\varphi_i$ . Damit gilt



$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{xi} S_{xj} + S_{yi} S_{yj}) = -K \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\varphi_i - \varphi_j)$$

## 6.4 Das 1-dimensionale Ising-Modell

Für eine Kette von „Ising-Spins“ mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung gilt

$$\frac{H}{kT} = -j \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad \text{mit } j = \frac{J}{kT} \quad \text{und } h = \frac{\mu H_z}{kT}.$$

In  $d=1$  (auch in  $d=2$  für  $h=0$ ) kann das Ising-Modell exakt gelöst werden. Dies demonstrieren wir an zwei Beispielen:

### a) Rekursionsmethode für $h=0$

Wir betrachten zunächst eine offene Kette ohne Feld

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^N \sigma_{i-1} \sigma_i \right\}.$$

$Z_N$  lässt sich rekursiv bestimmen:

$$\begin{aligned} Z_1 &= 2 \\ Z_N &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \exp \left\{ j \sum_{i=2}^{N-1} \sigma_{i-1} \sigma_i \right\} \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(j \sigma_{N-1} \sigma_N) \\ &= Z_{N-1} 2 \cosh j \quad \text{für } N \geq 2. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z_N = 2 (2 \cosh j)^{N-1}.$$

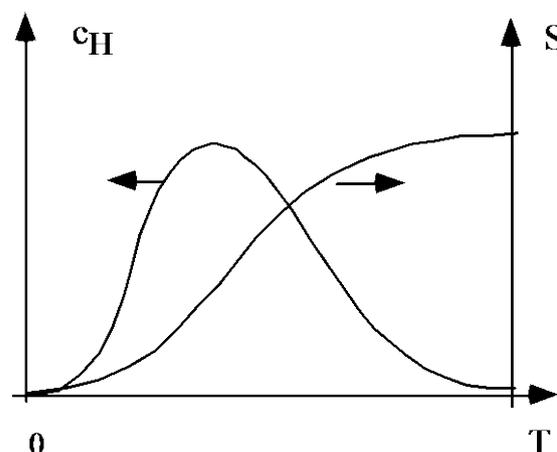
Die freie Energie (genauer freie Enthalpie, da sie von den intensiven Variablen  $T$  und  $\mathbf{H}$  und der extensiven Teilchenzahl  $N$  abhängt) ist dann

$$G(T, H_z = 0, N) = -kT \ln Z_N = -kT [N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT}].$$

D.h.

$$\begin{aligned} S(T, H_z = 0, N) &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ &= k \left[ N \ln 2 + (N-1) \ln \cosh \frac{J}{kT} \right. \\ &\quad \left. - (N-1) \frac{J}{kT} \tanh \frac{J}{kT} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{und } C_H(T, H_z=0) &= T \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= k (N-1) \left( \frac{J}{kT} \frac{1}{\cosh(J/kT)} \right)^2. \end{aligned}$$



### b) Transfermatrixmethode

Als nächstes betrachten wir ein 1-d Ising-Modell auf einem Ring, d.h. mit periodischen Randbedingungen  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ , mit von Null verschiedenem Feld  $h \neq 0$ . Wir spalten H auf wie folgt

$$\frac{H}{kT} = - \sum_{i=1}^N j \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \equiv \sum_{i=1}^N U(\sigma_i, \sigma_{i+1})$$

$$\Rightarrow Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-U(\sigma_1, \sigma_2)} e^{-U(\sigma_2, \sigma_3)} \dots e^{-U(\sigma_N, \sigma_1)}.$$

Wir führen nun die **Transfermatrix** ein

$$e^{-U(\sigma, \sigma')} = T_{\sigma\sigma'} \quad ; \quad T = \begin{pmatrix} e^{j+h} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-h} \end{pmatrix}.$$

Damit lässt sich die Zustandssumme in der Form eines Matrixproduktes schreiben

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_1\sigma_2} T_{\sigma_2\sigma_3} \dots T_{\sigma_N\sigma_1},$$

und wegen der Summation über die äußeren Indizes als Spur  $Z_N = \text{tr } T^N$ . Zur weiteren Auswertung diagonalisieren wir T

$$T = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \lambda_{1,2} = e^j \left[ \cosh h \pm (\sinh^2 h + e^{-4j})^{1/2} \right].$$

$$\text{Damit gilt} \quad Z_N = \text{tr } T^N = \text{tr} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N.$$

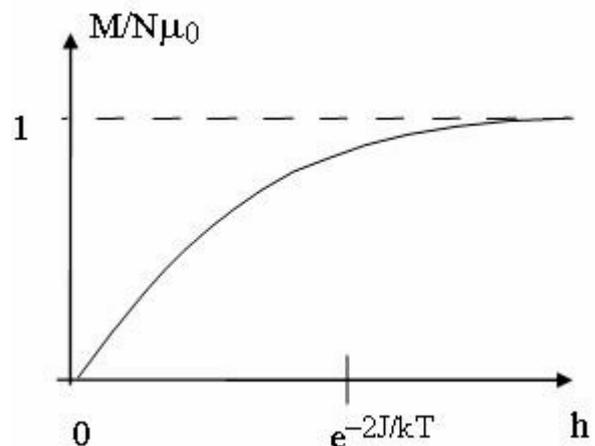
(Für  $H_z \rightarrow 0$  ist  $\lambda_{1,2} = e^j \pm e^{-j}$ . D.h. der Ring unterscheidet sich geringfügig von der oben behandelten offenen Kette.) Für  $N \rightarrow \infty$  dominiert der größere der Eigenwerte  $\lambda_1^N \gg \lambda_2^N$ . Daher gilt

$$Z_N = \lambda_1^N$$

$$G(T, H_z, N) = -N kT \ln \lambda_1.$$

Die Magnetisierung ist also

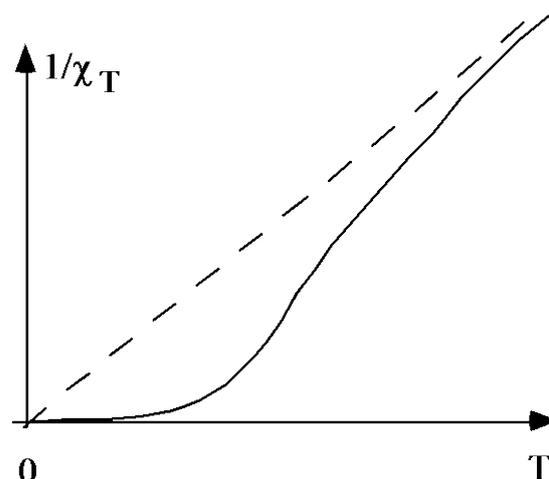
$$\begin{aligned} M(T, H_z, N) &= - \frac{\partial G(T, H_z, N)}{\partial H_z} \\ &= N \mu \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4j}}} \end{aligned}$$



und die Suszeptibilität

$$\begin{aligned}\chi_T &= \left. \frac{\partial M(T, H_z, N)}{\partial H_z} \right|_{H_z=0} \\ &= \frac{N\mu^2}{kT} e^{2J/kT}.\end{aligned}$$

Die Suszeptibilität hat eine wesentliche Singularität bei  $T = 0$ . Wir werden bei der Diskussion von Phasenübergängen darauf zurückkommen.



Die Suszeptibilität hängt mit der Korrelationsfunktion zusammen

$$\chi_T = \frac{\mu^2}{kT} \sum_{i,j=1}^N \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \Big|_{H_z=0} \quad (\text{Übungsaufgabe}).$$

Wir haben oben gesehen, dass das 1-dimensionale Ising-Modell bei  $T \neq 0$  **keine spontan geordnete Phase** hat. Nur bei  $T = 0$  sind alle Spins auch ohne Feld parallel ausgerichtet. Das mag zunächst verwunderlich erscheinen, da der Zustand  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\dots$ , d.h.  $\sigma_i = +1$  für alle  $i$ , die niederste Energie hat (entartet mit  $\sigma_i = -1$  für alle  $i$ ). Aber dieser Zustand hat nicht die niedrigste freie Enthalpie  $G = E - TS$ . Um dies zu zeigen, betrachten wir eine Konfiguration wie  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ , wo die Spins eines Teils der Kette umgedreht sind. Die Trennwand zwischen den beiden Bereichen erhöht die Energie um  $\Delta E = 2J$ , sie kann aber an  $N$  Stellen liegen. Der Entropiegewinn ist  $\Delta S = k \ln N$ . Dies bedeutet, dass bei  $T \neq 0$  die freie Enthalpie des Systems durch die Trennwand abgesenkt ist. In Kapitel 9 werden wir weitere Systeme, auch das Ising-Modell, in mehr als 1 Dimension untersuchen. Dort werden wir Phasenübergänge und spontan geordnete Phasen auch bei endlichen Temperaturen finden.

## 6.5 Cluster-Entwicklung

Hier betrachten wir das Ising-Modell in  $d$  Dimension auf einem rechtwinkligen Gitter mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn  $\langle i,j \rangle$  für  $H_z = 0$ . (Zur Unterscheidung der verschiedenen Symbole schreiben die dimensionslose Kopplung als  $K=J/kT$ .) Dann ist

$$Z_N(T, H_z = 0) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} e^{K\sigma_i\sigma_j}$$

Da  $(\sigma_i \sigma_j)^2 = 1$  gilt  $e^{K\sigma_i\sigma_j} = \cosh K + \sigma_i \sigma_j \sinh K = \cosh K [1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K]$ . Damit wird die Zustandssumme

$$Z_N(T,0) = (\cosh K)^P \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K)$$

$P$  ist die Zahl der nächste Nachbar Paare  $\langle i,j \rangle$ . Abgesehen von Randeffekten gilt  $P = N z/2$ , wobei  $z$  die Koordinationszahl ist.

$$\Rightarrow Z_N(T,0)/(\cosh K)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{ 1 + \tanh K (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_{n+1} + \dots) + \tanh^2 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 + \dots) + \tanh^3 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_3 \sigma_4 + \dots) + \tanh^4 K (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_{n+2} \sigma_{n+2} \sigma_{n+1} \sigma_{n+1} \sigma_1 + \dots + \dots) \}.$$

Alle 'Cluster' kommen vor, in jedem Cluster jede Bindung nur einmal. Offene Cluster geben keinen Beitrag wegen der Summation über  $\sigma_i = \pm 1$  eines offenen Endes. Geschlossene Cluster liefern 1, da jedes  $\sigma_i$  quadriert vorkommt. D.h.

$$Z_N(T,0)/(\cosh K)^P = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \{ 1 + (\tanh K)^4 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 4-er Cluster}) + (\tanh K)^6 \cdot (\text{Anzahl der geschlossenen 6-er Cluster}) + \dots \}.$$

**Beispiel:**

a) Die 1-dimensionale offene Ising-Kette hat keine geschlossenen Cluster

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh K)^{N-1} 2^N.$$

b) Die 1-dimensionale geschlossene Ising-Kette hat genau ein Cluster der Länge  $N$

$$\Rightarrow Z_N = (\cosh K)^N 2^N [1 + (\tanh K)^N] = 2^N [(\cosh K)^N + (\sinh K)^N].$$

c) Die Cluster-Methode erlaubt es, das 2-dimensionale Ising-Modell exakt zu lösen (siehe Appendix B von Stanley oder Feynman 'Statistical Mechanics').

**6.6 Variationsmethoden**

Problem: Gegeben sei ein Hamilton-Operator (oder Funktion)  $H$ , zu kompliziert um  $Z = \text{tr } e^{-\beta H}$  und  $F = -kT \ln Z$  exakt zu bestimmen.

Voraussetzungen: – Wir können ein verwandtes Problem charakterisiert durch  $H_\alpha$  lösen, wobei  $\alpha$  ein (oder mehrere) Variationsparameter ist:

$$Z_\alpha = \text{tr } e^{-\beta H_\alpha}, \quad F_\alpha = -kT \ln Z_\alpha .$$

– Außerdem können wir  $\langle H \rangle_{H_\alpha} = \frac{1}{Z_\alpha} \text{tr } \{ H e^{-\beta H_\alpha} \}$  bestimmen.

Dann gilt  $F \leq F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha}$  (Beweis folgt)

Insbesondere können wir den (oder die) Variationsparameter  $\alpha$  variieren und das Minimum der rechten Seite suchen:

$$F^* = \text{Min}_\alpha \left\{ F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha} \right\} .$$

Dann gilt noch immer  $F \leq F^*$ , und  $F^*$  stellt die beste obere Schranke dar innerhalb der Klasse, die durch die Menge der  $H_\alpha$  gegeben ist.

**Beweis von**  $F \leq F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha}$

a) Wir betrachten das Funktional

$$f(\rho) = \text{tr } \{ \rho H \} + \frac{1}{\beta} \text{tr } \{ \rho \ln \rho \}$$

für beliebige, normierte Dichtematrizen  $\rho$ . Wir variieren  $\rho$  und suchen das Minimum von  $f(\rho)$ :  $\text{Min}_\rho \{ f(\rho) \} \Big|_{\rho=\bar{\rho}}$  unter der Nebenbedingung  $\text{tr } \rho = 1$  (Lagrange Multiplikator  $\gamma$ ). Dies erfordert

$$0 = \delta \{ f(\rho) + \gamma (\text{tr } \rho - 1) \} \Big|_{\rho=\bar{\rho}} = \text{tr } \left\{ \delta \rho \left[ H + \frac{1}{\beta} (1 + \ln \rho) + \gamma \right] \right\} \Big|_{\rho=\bar{\rho}}$$

was erfüllt ist durch  $\bar{\rho} = \frac{1}{\text{tr } e^{-\beta H}} e^{-\beta H}$ . Die 2. Ableitung ist  $\delta^2 f \Big|_{\rho=\bar{\rho}} = \text{tr} \left( \frac{1}{\beta \bar{\rho}} \delta^2 \rho \right) \geq 0$ . d.h. wir

haben ein Minimum gefunden. Im Minimum nimmt das Funktional  $f(\rho)$  den folgenden Wert an

$$\begin{aligned} f(\bar{\rho}) &= \frac{\text{tr } H e^{-\beta H}}{\text{tr } e^{-\beta H}} + \frac{1}{\beta} \frac{1}{\text{tr } e^{-\beta H}} \text{tr} \left\{ e^{-\beta H} [-\beta H - \ln \text{tr } e^{-\beta H}] \right\} \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \text{tr } e^{-\beta H} = -kT \ln Z = F . \end{aligned}$$

Für  $\rho = \bar{\rho}$  ist also  $f(\bar{\rho})$  gerade gleich der thermodynamischen freien Energie  $F$ .

b) Wir wählen nun  $\rho = \rho_\alpha = \frac{e^{-\beta H_\alpha}}{\text{tr} e^{-\beta H_\alpha}}$  und variieren  $\alpha$ . Dies bedeutet, dass die Menge der  $\rho_\alpha$  nur ein Teil aller möglichen  $\rho$  ist. Das bedeutet, dass  $f(\rho_\alpha) \geq f(\bar{\rho}) = F$  also  $f(\rho_\alpha)$  größer ist als die freie Energie. Wir können noch schreiben

$$\begin{aligned} f(\rho_\alpha) &= \text{tr} \rho_\alpha H + \frac{1}{\beta} \text{tr} (\rho_\alpha \ln \rho_\alpha) \\ &= \text{tr} \rho_\alpha H_\alpha + \frac{1}{\beta} \text{tr} (\rho_\alpha \ln \rho_\alpha) + \text{tr} \rho_\alpha (H - H_\alpha) \\ &= F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_{H_\alpha} . \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Eine gute Schranke erfordert eine gute Wahl von  $H_\alpha$ .
- Es gibt weitere Variationsprinzipien, z.B. auch eine untere Schranke,  $F_\alpha + \langle H - H_\alpha \rangle_H \leq F$ .

## 6.7 Numerische Monte Carlo-Methoden

Man könnte versuchen, die Zustandssumme z.B. des Ising-Modells und Mittelwerte

$$Z = \sum_s e^{-\beta H(s)} , \quad \langle f \rangle = \sum_s \rho(s) f(s) , \quad \rho(s) = \frac{e^{-\beta H(s)}}{Z} ,$$

numerisch zu bestimmen, indem man über alle Konfigurationen  $s = \{\sigma_i\}$  summiert und jeweils mit dem entsprechenden Gewichtungsfaktor  $\rho(s)$  multipliziert. Das Problem ist aber die extrem hohe Zahl von Konfigurationen. Zum Beispiel hat in 3 Dimensionen schon ein kleines System von  $10 \times 10 \times 10$  Gitterplätzen  $2^{1000} \sim 10^{300}$  verschiedene Zustände, und alleine das Abzählen der Zustände würde mehr als astronomische Zeiten in Anspruch nehmen. Abhilfe bietet die Monte Carlo Methode: Dafür wählen wir eine geeignete Folge  $\{s_n\}$ ,  $n = 1, \dots, N$  von Zuständen, die mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho(s_n)$  vorkommen und bestimmen

$$\langle f \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(s_n)$$

### Metropolis-Algorithmus (Markov-Kette)

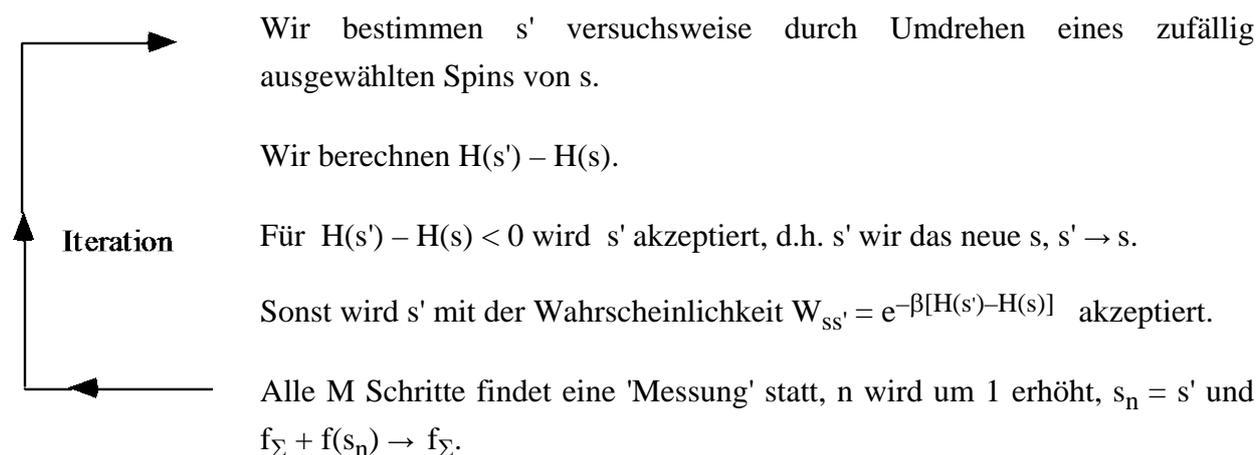
Wir könnten im Prinzip Spinkonfigurationen  $s_n$  durch einen Algorithmus zufällig bestimmen lassen, der so gewählt ist, dass die Konfigurationen mit der Wahrscheinlichkeit  $\rho(s_n)$  realisiert werden. Es ist aber weit günstiger, die Spinkonfigurationen in jedem Schritt ( $s \rightarrow s'$ ) in einer Weise zu verändern, die charakterisiert sind durch Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ss'}$ . Wenn die  $W_{ss'}$  die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ('detailed balance') erfüllen

$$\frac{W_{ss'}}{W_{s's}} = \frac{\rho(s')}{\rho(s)} = e^{-\beta[H(s')-H(s)]},$$

kommen die gewählten Konfigurationen mit der korrekten Wahrscheinlichkeit  $\rho(s)$  vor. (Vergleiche die Überlegungen im Zusammenhang mit der master Gleichung.)

Wir gehen also wie folgt vor:

Wir starten bei  $n=0$  von einer beliebigen Konfiguration  $s = s_0$  und setzen  $f_\Sigma = 0$ .



Nach  $N$  Messungen bestimmen wir den Mittelwert  $\langle f \rangle = f_\Sigma / N$ .

### Bemerkungen:

1) Die MC Schritte können beliebig gewählt werden. Das Verfahren konvergiert immer, aber die Geschwindigkeit kann verschieden sein. Beispiele sind das Umdrehen eines Spins (dafür ist die Berechnung von  $H(s') - H(s)$  besonders einfach und schnell), Austauschen zweier Spins oder globalere Änderungen. Oft wählt man eine Kombination verschiedener Schritte. Die Versuchsrate für den Übergang  $s \rightarrow s'$  und für den umgekehrten Übergang  $s' \rightarrow s$  müssen gleich sein.

2) Beim Metropolis-Algorithmus ist  $W_{ss'} = 1$  für  $H(s') < H(s)$  und sonst  $W_{ss'} = e^{-\beta[H(s')-H(s)]}$ . D.h. die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts ist erfüllt.

3) Um bei  $H(s') - H(s) > 0$  zu entscheiden, ob  $s'$  akzeptiert wird, erzeugen wir mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators (RNG) eine Zufallszahl  $r$  aus dem Intervall  $[0,1]$ . Wenn  $r < e^{-\beta[H(s')-H(s)]}$ , wird der Schritt akzeptiert, und  $s'$  wird die neue Ausgangskonfiguration  $s$ . Ansonsten wird die Konfiguration nicht verändert.

4) Die Anfangskonfiguration  $s_0$  kann beliebig gewählt werden, aber das System muss zunächst ins Gleichgewicht kommen. D. h. die ersten  $N_0$  ( $\sim 10^4$ ) Schritte werden nicht zur Berechnung der Mittelwerte genutzt.

5) Die 'Messung'  $f_{\Sigma} + f(s_n) \rightarrow f_{\Sigma}$  wird nicht nach jedem sondern nach jeweils M Schritten durchgeführt, um effektiv unabhängige Messungen zu realisieren.

6) Es bleibt ein statistischer Fehler, der nur langsam verschwindet, bei N Messungen

$$\Delta f = \left[ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (f(s_n) - \langle f \rangle)^2 \right]^{1/2} = O(N^{-1/2}).$$

7) 'Finite size scaling': Die Rechnung wird für endliche System zunehmender Größe durchgeführt, bis sich Konvergenz als Funktion der Systemgröße abzeichnet.

## 6.8 Feynman'sche Pfadintegrale und Quanten-Monte-Carlo-Methoden

Literatur:

- R.P. Feynman and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York 1965
- L.S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integrals*, John Wiley & Sons, 1981
- F.W. Wiegand, *Introduction to Path-Integral Methods in Physics and Polymer Science*, World Scientific, 1986

Wir betrachten ein quantenmechanisches Teilchen mit Hamilton-Operator  $H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ .

Wir können auch ein N-Teilchen-System betrachten; in dem Fall stehen  $p$  und  $x$  für die 3N Impuls-Komponenten und Koordinaten,  $p = \{\mathbf{p}_i\}$ ,  $x = \{\mathbf{r}_i\}$  mit  $i = 1, \dots, N$ , und  $V(x)$  beschreibt sowohl das externe Potenzial als auch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Die Zustandssumme  $Z = \text{tr} e^{-\beta H}$  lässt sich als Pfadintegral darstellen. Die Pfadintegraldarstellung wurde zunächst von Feynman für quantenmechanische Propagatoren der Form

$$K(x', t_f; x, t_i) = \langle x' | e^{-iH(t_f - t_i)/\hbar} | x \rangle$$

entwickelt. (Hier wurde angenommen, dass  $H$  zeitunabhängig ist, der Formalismus kann aber ebenso für zeitabhängige Probleme entwickelt werden). Dieser Propagator ist die Amplitude eines quantenmechanischen Teilchens zur Zeit  $t_f$  am Ort  $x'$ , wenn dieses Teilchen zur Zeit  $t_i$  am Ort  $x$  war. Mit seiner Hilfe können wir die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustands beschreiben

$$\psi(x', t_f) = \langle x' | \psi(t_f) \rangle = \int dx \langle x' | e^{-iH(t_f - t_i)/\hbar} | x \rangle \langle x | \psi(t_i) \rangle = \int dx K(x', t_f; x, t_i) \psi(x, t_i).$$

Beachten Sie den Wechsel von allgemeinen Zuständen  $|\psi(t)\rangle$  zu Zuständen in der Ortsdarstellung  $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$  und die Vollständigkeitsrelation  $\int dx |x\rangle \langle x| = 1$ , mit den Ortseigenfunktionen  $\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle$ . Diese formalen Schritte werden wir im Folgenden mehrfach benutzen.

Die Zustandssumme  $Z = \text{tr } e^{-\beta H} = \int dx_0 \langle x_0 | e^{-\beta H} | x_0 \rangle$  hat eine ähnliche Form wie der Propagator, wenn wir  $i(t_f - t_i)$  durch  $\beta/\hbar$  ersetzen. Also hat  $\beta/\hbar$  die Bedeutung einer "imaginären Zeit". Im Folgenden wird gezeigt, dass die Spur als ein Pfadintegral in imaginärer Zeit dargestellt werden kann. Mit der oben angegebenen Notation gilt die Herleitung sowohl für ein einzelnes Teilchen als auch für ein N-Teilchen-System.

Wir verwenden zunächst die "Trotter Formel". Dazu spalten wir  $e^{-\beta H}$  auf in eine große Zahl  $n$  von gleichen Faktoren auf

$$e^{-\beta H} = \lim_{n \rightarrow \infty} (e^{-\varepsilon(T+V)})^n \quad \text{mit} \quad n \varepsilon = \beta.$$

In jedem einzelnen Term können wir schreiben  $e^{-\varepsilon(T+V)} = e^{-\varepsilon T} e^{-\varepsilon V} + O(\varepsilon^2)$ , da der Fehler von der Ordnung  $\varepsilon^2$  klein ist. (I. A. wäre diese Art Aufspaltung durch die Baker-Hausdorff-Formel beschrieben.)

Als nächstes führen wir  $n-1$  vollständige Sätze von Ortseigenfunktionen  $|x_k\rangle$  und  $n$  Sätze von Impulseigenfunktionen  $|p_k\rangle$  ein

$$\begin{aligned} Z = \int dx_0 \lim_{n \rightarrow \infty} & \left( \int dx_{n-1} \dots \int dx_2 \int dx_1 \right) \left( \int dp_{n-1} \dots \int dp_2 \int dp_0 \right) \\ & \langle x_0 | e^{-\varepsilon T} | p_{n-1} \rangle \langle p_{n-1} | e^{-\varepsilon V} | x_{n-1} \rangle \dots \\ & \dots \langle x_2 | e^{-\varepsilon T} | p_1 \rangle \langle p_1 | e^{-\varepsilon V} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\varepsilon T} | p_0 \rangle \langle p_0 | e^{-\varepsilon V} | x_0 \rangle. \end{aligned}$$

Achtung: der hier eingeführte Index  $k = 1, \dots, n$  ist **nicht** der Teilchenzahlindex. Bei  $N$  Teilchen steht  $x_k$  für  $3N$  Koordinaten  $\mathbf{r}_{i,k}$ .

Die Reihenfolge ist so gewählt, dass  $e^{-\varepsilon V}$  immer auf einen Ortseigenzustand und  $e^{-\varepsilon T}$  immer auf einen Impulseigenzustand wirkt. Darum gilt einfach

$$e^{-\varepsilon V} |x_k\rangle = |x_k\rangle e^{-\varepsilon V(x_k)} \quad \text{und} \quad e^{-\varepsilon T} |p_k\rangle = |p_k\rangle e^{-\varepsilon p_k^2/2m}.$$

Weiterhin gilt für die Impulseigenzustände in der Ortsdarstellung (analog zu oben)

$$\langle p_k | x_k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip_k x_k/\hbar}, \quad \text{bzw. für } N \text{ Teilchen } \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N/2}} e^{-i\sum_i \mathbf{p}_{i,k} \mathbf{x}_{i,k}/\hbar}.$$

Damit wird (abgesehen von Vorfaktoren) mit  $x_n = x_0$

$$Z \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \prod_{k=0}^{n-1} \int dx_k \right) \left( \prod_{k=0}^{n-1} \int dp_k \right) \exp \left\{ -\varepsilon \sum_{k=0}^{n-1} \left[ \frac{p_k^2}{2m} + i p_k \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} + V(x_k) \right] \right\}.$$

Die Gauß'schen  $p_k$ -Integrationen können nun ausgeführt werden. Dies liefert für jedes  $k$

$$\int dp_k \exp \left\{ -\varepsilon \left[ \frac{p_k^2}{2m} + i p_k \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} \right] \right\} = \left( \frac{m}{2\pi \varepsilon \hbar} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\varepsilon \frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{(\varepsilon \hbar)^2} \right\}.$$

Die Zustandssumme wird also (bis auf Konstanten)

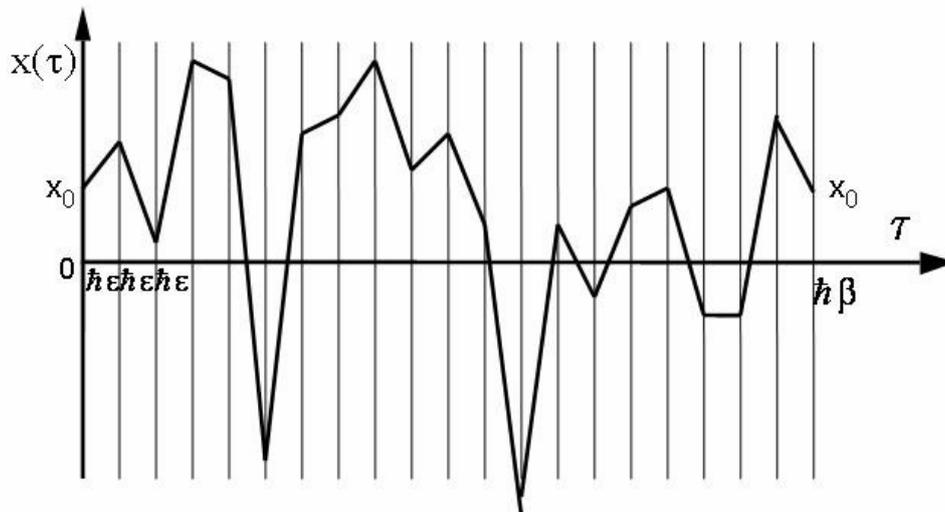
$$Z \propto \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \prod_{k=0}^{n-1} \int dx_k \right) \exp \left\{ -\varepsilon \left[ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{m}{2} \left( \frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon \hbar} \right)^2 + V(x_k) \right] \right\}.$$

Diesen Ausdruck können wir nun symbolisch als "Pfadintegral" in imaginärer Zeit  $0 \leq \tau \leq \hbar\beta$  umschreiben

$$Z = \int_{x(0)=x_0}^{x(\hbar\beta)=x_0} Dx(\tau) \exp(-S_E[x(\tau)] / \hbar),$$

wobei wir die "Euklid'sche" Wirkung in imaginären Zeiten eingeführt haben

$$S_E[x(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[ \frac{m}{2} \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right].$$



Das Pfadintegral  $\int Dx(\tau)$  ist definiert durch das oben angegebene  $n$ -fache Integral über die vollständigen Sätze von Ortseigenfunktionen  $|x_k\rangle \langle x_k|$  zu allen Zeiten  $\tau = k \varepsilon \hbar$ , die "Zeitableitung" durch  $\dot{x}(\tau) = [x(\tau + \varepsilon \hbar) - x(\tau)] / \varepsilon \hbar$  und das Integral über imaginäre Zeiten entsprechend. Die formalen Ausdrücke lassen sich durch Bild eines Pfades darstellen.

Die analoge Umformung für den Zeitentwicklungsoperator liefert eine ähnliche Form (siehe die angegebene Literatur), dann ist aber die Wirkung durch den üblichen Ausdruck (und übliches relatives Vorzeichen) gegeben

$$S[x(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt \left[ \frac{m}{2} \dot{x}^2(t) - V(x(t)) \right] .$$

Nur wenige physikalische Probleme lassen sich nach der Umschreibung als Pfadintegral exakt auswerten. Dazu gehört natürlich der harmonische Oszillator oder ein Ensemble von Oszillatoren. Jedoch hilft die Pfadintegraldarstellung bei der Begriffsbildung. Z. B. im (häufig wichtigen) semiklassischen Grenzfall (formal für  $\hbar \rightarrow 0$ ) ist der klassische Pfad, für den die Wirkung ein Extremum hat, und die Pfade in seiner Nähe besonders wichtig. Dies ist ausführlich in der angegebenen Literatur diskutiert. Hier sei auf eine andere Konsequenz hingewiesen:

Die Pfadintegraldarstellung erlaubt es, die Zustandssumme von Quantensystemen mit Monte-Carlo-Methoden zu berechnen. Wir hatten in Kap. 6.1 gesehen, dass für ein klassisches N-Teilchen-System eine Integration über alle  $3N$  Koordinaten  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}_i\}$  durchzuführen ist, die wir mit gewöhnlichen Monte-Carlo-Methoden durchführen können. Beim Quantenproblem sehen wir, dass jede der  $3N$  Koordinaten nun als Funktion der imaginären Zeit  $\tau$  zu betrachten ist, also statt der Variablen  $\mathbf{r}_i$  betrachten wir nun Funktionen  $\mathbf{r}_i(\tau)$ . Wir können die Zeit diskretisieren  $\tau = k\epsilon\hbar$  (so war diese ja eingeführt worden) und haben nun für jedes Teilchen  $i$  die Koordinate  $\mathbf{r}_{i,k}$  für die verschiedenen Zeiten  $k$  durch Monte-Carlo-Schritte auszuwählen. Benachbarte  $k$ -Werte sind durch die kinetische Energie, d.h.  $(\mathbf{r}_{i,k+1} - \mathbf{r}_{i,k})^2 / (\epsilon\hbar)^2$  gekoppelt. Die Zeitachse stellt also eine zusätzliche Dimension dar. Wir kommen so zu dem wichtigen Schluss: ein  $d$ -dimensionales Quantensystem ist äquivalent zu einem  $(d+1)$ -dimensionalen klassischen System.

## 6.9 Wechselwirkungen in Festkörpern

Im Festkörper betrachten wir Ionen und Leitungselektronen. Die ersten bilden ein regelmäßiges Gitter, abgesehen von Störstellen durch Fremdatome oder Gitterfehler und ihrer Schwingungen um die Gleichgewichtslage. Die Leitungselektronen können sich relativ frei bewegen. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems

$$H = \sum_J \frac{\mathbf{p}_J^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Ionen (hier betrachten wir nur eine Ionensorte mit Masse  $M$ ), ihrer Wechselwirkung (abhängend von allen Ionenkoordinaten  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_J\}$ ),

der kinetischen Energie der Elektronen und ihrer Wechselwirkung (abhängend von  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ ) sowie der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen  $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ . Für punktförmige Ionen gilt

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{J \neq J'} \frac{Z_J Z_{J'} e^2}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_{J'}|} \quad \text{und} \quad V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} .$$

Bei ausgedehnten Ionen kann die van-der-Waals- oder Austauschwechselwirkung zu komplizierteren Ausdrücken führen.

### Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer)

Die sehr unterschiedliche Masse von Elektronen und Ionen ermöglicht eine Näherung in drei Schritten:

1.) Die leichten und beweglichen Elektronen sehen in niedrigster Ordnung ein statisches Gitter der schweren und langsamen Ionen. Aus diesem Grund setzen wir an, dass die Gesamtwellenfunktion faktorisiert  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R})$ . Dabei hängt die Elektronenwellenfunktion  $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  parametrisch von den Ionenkoordinaten  $\mathbf{R}$  ab.

Bei vorgegebenen Ionenkoordinaten ergibt sich also folgendes Eigenwertproblem

$$H^{\text{el}} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r}) = \left\{ \sum_{i=1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}} \phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r})$$

für die Vielteilcheneigenzustände  $\phi_{\mathbf{R}, \lambda}(\mathbf{r})$  und -energien  $E_{\mathbf{R}, \lambda}^{\text{el}}$  der Elektronen. Im idealen periodischen Gitter, wenn die Ionen nicht ausgelenkt sind,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ , sind die Eigenzustände einzelner Elektronen Bloch-Zustände, charakterisiert durch Wellenvektoren (Impulse), Bandindex und Spin,  $\lambda = (\mathbf{p}, n, \sigma)$ . Die zugehörigen Eigenenergien definieren die 'Bandstruktur'  $\varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma}$ , die von der Kristallstruktur abhängt und i. a. recht kompliziert ist. Einfache Grenzfälle sind die „nahezu freien Elektronen“ oder die Ergebnisse des tight-binding Modells. Die Gesamtwellenfunktion ist dann als Slater-Determinante darstellbar und die gesuchte Gesamtenergie der Elektronen hängt von den Besetzungszahlen ab,

$$E_{\mathbf{R}_0, \lambda}^{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, n, \sigma} n_{\mathbf{p}, n, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma} .$$

Bei der Berechnung der Bandstruktur wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht oder bestenfalls teilweise berücksichtigt. Es bleibt also ein Problem diese Wechselwirkungseffekte zu beschreiben. Dies kann aber häufig im Rahmen einer Störungstheorie angegangen werden.

2.) Im Prinzip können wir auch die Eigenenergien und -zustände der Elektronen für beliebige Ionenkoordinaten  $\mathbf{R}$  berechnen. Für das folgende genügt es anzunehmen, sie seien im Grundzustand. Das Ergebnis bezeichnen wir mit  $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$  und  $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ . Dann bleibt für das gekoppelte System aus Ionen und Elektronen das folgende Eigenwertproblem

$$\begin{aligned} H \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) &= \left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \right\} \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) \\ &= \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \right\} \chi(\mathbf{R}) - \sum_{\mathbf{J}} \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2 \frac{\partial \chi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}} \frac{\partial \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}} + \chi(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{J}}^2} \right\}. \end{aligned}$$

Der erste Term liefert das Eigenwertproblem für die Ionen

$$\left\{ \sum_{\mathbf{J}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{J}}^2}{2M} + U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) \right\} \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}).$$

Dabei ist die effektive Ionenwechselwirkung  $U_{\text{eff}}(\mathbf{R})$  wesentlich durch die Elektronen beeinflusst  $U_{\text{eff}}(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) + E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ , und zwar wird sie durch die Elektronen abgeschirmt. Diese abgeschirmte Wechselwirkung klingt genügend schnell ab, so dass eine Entwicklung in den Ionenauslenkungen  $\mathbf{Q}(t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_0$  gemacht werden darf. Eine harmonische Entwicklung von  $U_{\text{eff}}(\mathbf{R})$  in diesen Auslenkungen und anschließende Diagonalisierung führt dann auf die Beschreibung der Gitterschwingungen durch Phononen mit

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left\{ \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{q}, \lambda}^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{q}, \lambda}^2 \right\}.$$

Die Eigenmoden sind Bloch-Zustände, charakterisiert durch die Wellenzahl  $\mathbf{q}$  und Polarisationsindex  $\lambda = 1, t_1, t_2$  für longitudinale und zwei transversale Auslenkungen. I. A. gibt es sowohl akustische wie optische Phononmoden. Hier beschränken wir uns auf die akustischen.

3.) Der gemischte Term des Eigenwertproblems beschreibt die abgeschirmte Elektron-Phonon Wechselwirkung. In Störungstheorie behandelt (s.u.) führt sie zu Übergängen zwischen den Eigenzuständen. In die Rate geht das Matrixelement

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2M} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{r} \left\{ 2 \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} \chi^*(\mathbf{R}) \frac{\partial \chi(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} + \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^2} |\chi^*(\mathbf{R})|^2 \right\}$$

ein. Der erste Term enthält einen Term proportional zu  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int d\mathbf{r} |\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})|^2$  der verschwindet, da  $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  normiert ist. Der zweite Term ist um einen Faktor  $m/M$  kleiner als die elektronische kinetische Energie.  $H_1$  kann daher konsistent in Störungstheorie behandelt werden.

Störstellen im Gitter oder Gitterfehler werden durch ein Störstellen-Potenzial beschrieben

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) + V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) .$$

Dieses wird ebenso wie die Elektron-Elektron und Elektron-Phonon Wechselwirkung meist in Störungstheorie behandelt.

## 6.10 Zweite Quantisierung

Wir können die angedeuteten Schritte in mehr Detail nachvollziehen. Eine Beschreibung im Rahmen der sogenannten 2. Quantisierung ist dabei sehr bequem.

### 1. Phononen

Die Moden der Gitterschwingungen sind durch Wellenzahl  $\mathbf{q}$  und Polarisation  $\lambda$  beschrieben. In harmonischer Näherung sind dies alles harmonische Oszillatoren, und ihre Zustände sind durch die Anregungszahlen  $n_{\mathbf{q},\lambda} = 0, 1, 2 \dots$  beschrieben (Fock-Raum). Jede Anregung stellt ein Phonon dar. (Hier betrachten wir nur akustische Phononen). Die Zustände des Gesamtsystems sind charakterisiert durch die Angabe der Besetzungszahlen, d.h. der Zahl der Phononen in den verschiedenen Moden

$$|n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle .$$

Für jede Mode  $(\mathbf{q}, \lambda)$  führen wir Auf- und Absteigeoperatoren, bzw. bezogen auf die Zahl der Phononen **Erzeugungs-** und **Vernichtungsoperatoren**,  $a_{\mathbf{q},\lambda}^+$  und  $a_{\mathbf{q},\lambda}$  ein. Ihre Wirkung in der Basis der Besetzungszahlen ist

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q},\lambda}^+ |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q},\lambda}+1} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}+1, \dots\rangle \\ a_{\mathbf{q},\lambda} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q},\lambda}} |n_1, \dots, n_{\mathbf{q},\lambda}-1, \dots\rangle . \end{aligned}$$

Entsprechend der Bose-Statistik erfüllen die Operatoren die Vertauschungsrelationen

$$[a_{\mathbf{q},\lambda}, a_{\mathbf{q}',\lambda'}^+] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad , \quad [a_{\mathbf{q},\lambda}, a_{\mathbf{q}',\lambda'}] = [a_{\mathbf{q},\lambda}^+, a_{\mathbf{q}',\lambda'}^+] = 0 .$$

Der Operator  $n_{\mathbf{q},\lambda} = a_{\mathbf{q},\lambda}^+ a_{\mathbf{q},\lambda}$  zählt, wievielfach der Mode  $\mathbf{q}, \lambda$  angeregt ist. Entsprechend gilt für den Hamiltonoperator

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q},\lambda} \left( a_{\mathbf{q},\lambda}^+ a_{\mathbf{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) .$$

Weitere Operatoren können mit Hilfe der Erzeuger und Vernichter geschrieben werden. Z.B ist die Amplitude der Gitterschwingung am Ort  $\mathbf{R}$  mit Polarisationsrichtung  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda}$

$$\mathbf{Q}_\lambda(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q},\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2M \omega_{\mathbf{q},\lambda}}} (a_{\mathbf{q},\lambda} + a_{-\mathbf{q},\lambda}^\dagger) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} .$$

## 2. Bose-Teilchen

Auch für Bose-Teilchen mit Masse bietet sich, wie schon für wechselwirkungsfreie Teilchen gezeigt, eine Darstellung von Energie, Teilchenzahl und Zuständen durch Besetzungszahlen  $n_\lambda = 0, 1, 2 \dots$  an (Fock-Raum). Wenn wir analog zum Beispiel der Phononen Erzeuger und Vernichter einführen, können wir beliebige Ein- und Mehrteilchenoperatoren umschreiben. Wir gehen aus von einer Basis gebildet aus den Eigenzuständen des wechselwirkungsfreien Systems

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i, \quad \text{mit } h_i |\lambda\rangle_i = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle_i .$$

Bei unterscheidbaren Teilchen ist die Gesamtwellenfunktion dann ein Produkt  $|\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots\rangle = |\lambda_1\rangle_1 \dots |\lambda_i\rangle_i \dots$ , was bedeutet, dass das Teilchen 1 im Zustand  $\lambda_1$  ist, ... , das Teilchen  $i$  im Zustand  $\lambda_i$ , .... Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, muss die Wellenfunktion durch Summieren über alle Permutationen symmetrisiert werden. In der Besetzungszahldarstellung geben wir nur an, wie häufig jeder Zustand  $\lambda$  besetzt ist. Nach geeigneter Normierung gilt

$$|\{n_\lambda\}\rangle = |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{n_1! \dots n_\lambda! \dots}} \sum_{\mathbf{P}} P |\lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots\rangle$$

(Die Normierung ist etwas subtil und wird hier nicht weiter erläutert. Siehe z.B. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene* für weitere Details.) Damit gilt

$$H_0 |\{n_\lambda\}\rangle = E_{\{n_\lambda\}} |\{n_\lambda\}\rangle \quad \text{mit } E_{\{n_\lambda\}} = \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda n_\lambda$$

Wir führen nun **Erzeuger und Vernichter** für die Bose-Teilchen ein mit den Eigenschaften

$$a_\lambda^\dagger |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = \sqrt{n_\lambda + 1} |n_1, \dots, n_\lambda + 1, \dots\rangle$$

$$a_\lambda |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = \sqrt{n_\lambda} |n_1, \dots, n_\lambda - 1, \dots\rangle$$

und den damit konsistent zusammenhängenden Vertauschungsrelationen

$$[a_\lambda, a_{\lambda'}] = [a_\lambda^\dagger, a_{\lambda'}^\dagger] = 0; \quad [a_\lambda, a_{\lambda'}^\dagger] = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

Offensichtlich ist  $n_\lambda = a_\lambda^\dagger a_\lambda$  ein Zähloperator und es gilt

$$H_0 = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda \quad \text{und} \quad N = \sum_\lambda a_\lambda^\dagger a_\lambda$$

Mit Hilfe der Erzeuger und Vernichter können wir aber auch beliebige Operatoren umschreiben, z.B. einen **Einteilchenoperator**, auch wenn er nichtdiagonal in den Basiszuständen ist (aber hier der Einfachheit halber für alle Teilchen  $i$  gleich)

$$T = \sum_{i=1}^N t_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \dots) \quad .$$

Mit i.A. nicht-diagonalen Matrixelementen  $t_{\lambda, \lambda'} = {}_i \langle \lambda | t_i | \lambda' \rangle_i = \int d^3r \varphi_\lambda^*(\mathbf{r}) t_i(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})$

$$\text{D.h.} \quad t_i = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | \quad \text{bzw.} \quad T = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} \sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' |$$

Nun gilt

$$\sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | | n_1, \dots, n_\lambda, \dots, n_{\lambda'}, \dots \rangle = n_{\lambda'} \frac{\sqrt{n_\lambda + 1}}{\sqrt{n_{\lambda'}}} | n_1, \dots, n_\lambda + 1, \dots, n_{\lambda'} - 1, \dots \rangle$$

Der erste Faktor  $n_{\lambda'}$  zählt, wie oft die Einteilchenwellenfunktion  $| \lambda' \rangle_i$  in der Vielteilchenwellenfunktion vorkommt und so das Skalarprodukt einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Da durch das Skalarprodukt diese Einteilchenwellenfunktion wegfällt, nimmt  $n_{\lambda'}$  um 1 ab. Andererseits kommt eine Einteilchenwellenfunktion im Zustand  $| \lambda \rangle_i$  hinzu, und  $n_\lambda$  nimmt um 1 zu. Das Verhältnis der Wurzeln berücksichtigt die veränderte Normierung. Der neue Zustand auf der rechten Seite incl. der Vorfaktoren kann aber auch als  $a_\lambda^\dagger a_{\lambda'} | n_1, \dots, n_\lambda, \dots, n_{\lambda'}, \dots \rangle$  geschrieben werden. Daraus schließen wir dass

$$\sum_i | \lambda \rangle_i \langle \lambda' | = a_\lambda^\dagger a_{\lambda'}$$

und

$$T = \sum_{\lambda, \lambda'} t_{\lambda, \lambda'} a_\lambda^\dagger a_{\lambda'} \quad .$$

Der Operator bewirkt Übergänge von Zuständen  $\lambda$  nach  $\lambda'$  mit den Amplituden  $t_{\lambda, \lambda'}$ , was durch Vernichten und gleichzeitiges Erzeugen eines Pairs von Teilchen in den entsprechenden Zuständen dargestellt werden kann.

Analog gilt (hier ohne Herleitung; unten folgt eine detaillierte Herleitung für Fermionen) für einen **Zweiteilchenoperator**  $F = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , dass

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho} \langle \lambda, \mu | f^{(2)} | \nu, \rho \rangle a_{\lambda}^{\dagger} a_{\mu}^{\dagger} a_{\rho} a_{\nu} .$$

Der Operator bewirkt Übergänge von 2 Teilchen aus den Zuständen  $\rho, \nu$  nach  $\mu, \lambda$  mit den Amplituden

$$\langle \lambda, \mu | f^{(2)} | \nu, \rho \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\rho}(\mathbf{r}_2)$$

### 3. Fermi-Teilchen: Elektronen im Festkörper

Die Zustände des Vielteilchenproblems sind, wie schon diskutiert, durch die Angabe der Besetzungszahlen der Einteilchenzustände mit  $h_i | \lambda \rangle_i = \varepsilon_{\lambda} | \lambda \rangle_i$  beschrieben (Fock-Raum)

$$|n_1, \dots, n_{\lambda}, \dots \rangle .$$

Für Fermionen gilt das Pauli Prinzip und  $n_{\lambda} = 0, 1$ .

Im idealen Gitter sind die Eigenzustände einzelner Elektronen Bloch-Zustände, charakterisiert durch Wellenvektoren (Impulse), Bandindex und Spin,  $\lambda = (\mathbf{p}, n, \sigma)$ , und die zugehörigen Eigenenergien definieren die 'Bandstruktur'  $\varepsilon_{\mathbf{p}, n, \sigma}$ . Im Folgenden betrachten wir der Einfachheit halber nur ein Band und unterdrücken den Bandindex.

Auch für Fermionen führen wir **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren**  $c_{\lambda}^{\dagger}$  und  $c_{\lambda}$  ein, die die Besetzungszahl eines Einteilchenzustands erhöhen oder erniedrigen

$$\begin{aligned} c_{\lambda}^{\dagger} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle \\ c_{\lambda} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle &= (-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle \\ c_{\lambda}^{\dagger} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 1, \dots \rangle &= c_{\lambda} |n_1, \dots, n_{\lambda} = 0, \dots \rangle = 0 \end{aligned}$$

Der Faktor  $(-1)^{\sum_{\nu < \lambda} n_{\nu}}$  ist nötig, um den Vorzeichenwechsel der Vielteilchenwellenfunktion bei Vertauschen von zwei Fermionen korrekt zu liefern. (Offensichtlich war hier eine zunächst willkürlich wählbare, aber dann feste Reihenfolge der Zustände nötig.) Die Erzeuger und Vernichter von Fermi-Teilchen erfüllen die **Antivertauschungsrelationen**

$$[c_{\lambda}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} = \delta_{\lambda \lambda'} \quad , \quad [c_{\lambda}, c_{\lambda'}]_{+} = [c_{\lambda}^{\dagger}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} = 0 .$$

Der Operator  $n_{\lambda} = c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}$  zählt die Besetzung des Zustands  $\lambda$ . Der Teilchenzahl- und Hamilton-Operator wechselwirkungsfreier Elektronen können daher einfach geschrieben werden als

$$N_{\text{el}} = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda} \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda}$$

bzw. für Bloch-Zustände (hier nur ein Band) bei Berücksichtigung des Spins

$$N_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma} \quad \text{und} \quad H_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{p}, \sigma} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Anstelle der Erzeuger und Vernichter im Fockraum (Besetzung der Einteilchenzustände) können wir auch entsprechende „**Feldoperatoren**“ im Ortsraum einführen. Mit  $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle$  sei

$$\psi^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \quad ; \quad \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$$

bzw. für eine - häufig verwendete - Basis aus ebenen Wellen und Spinoren

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \chi_{\sigma}^{\text{T}*}; \quad \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}, \sigma} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \chi_{\sigma}$$

Hier bezeichnet  $\chi_{\sigma}$  den Zustand im Spinraum. Für Spin-1/2-Teilchen ist es ein zweikomponentiger Spinor, z.B.  $\chi_{\uparrow}^{\text{T}*} = (1, 0)$  und  $\chi_{\downarrow}^{\text{T}*} = (0, 1)$ . (Zur Unterscheidung vom Wechselwirkungspotenzial ist im Folgenden das Volumen des Systems mit  $\Omega$  bezeichnet.)

Die Feldoperatoren erfüllen die Antivertauschungsrelationen

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad ; \quad [\psi^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = [\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')]_{+} = 0$$

bzw. wenn wir den Spin explizit schreiben

$$[\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma, \sigma'} \quad ; \quad [\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = [\psi_{\sigma}(\mathbf{r}), \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')]_{+} = 0$$

Dies folgt aus

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} &= \sum_{\lambda, \lambda'} [c_{\lambda}, c_{\lambda'}^{\dagger}]_{+} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Feldoperatoren können wir auch weitere Operatoren ausdrücken. Zum Beispiel ist der **Operator für die lokale Teilchendichte**

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad \text{bzw. bei Berücksichtigung des Spins} \quad \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r}).$$

Zur Begründung zeigen wir, dass der Erwartungswert dieses Operators im Fock-Raum mit dem Erwartungswert in der üblichen Darstellung (1. Quantisierung) übereinstimmt: Üblicherweise würden wir den Teilchendichteoperator eines N-Teilchensystems wie folgt schreiben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$$

Wir bestimmen seinen Erwartungswert in einem Zustand  $\Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , bei dem  $N$  Fermionen die Zustände  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  besetzen. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist  $\Phi$  eine Slater-Determinante aufgebaut aus den  $\varphi_{\lambda_j}(\mathbf{r}_i)$ . Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \rho(\mathbf{r}) | \Phi \rangle &= \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \left[ \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right] \Phi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N |\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Andererseits gilt  $\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \lambda'} c_{\lambda'}^+ c_{\lambda} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})$ . Um die Äquivalenz zu zeigen, berechnen wir den Erwartungswert von  $c_{\lambda}^+ c_{\lambda}$  für einen Zustand im Fock-Raum  $|n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots\rangle$ , bei dem die Zustände  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$  besetzt sind und alle anderen leer. (Wir haben die Zustände o.B.d.A. so angeordnet.)

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots | c_{\lambda'}^+ c_{\lambda} | n_{\lambda_1}=1, n_{\lambda_2}=1, \dots, n_{\lambda_N}=1, 0, 0, \dots \rangle \\ \times \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{besetzte Zustände}} |\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{i=1}^N |\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Offensichtlich trägt in der Doppelsumme nur  $\lambda = \lambda'$  bei, und wir erhalten dasselbe Ergebnis wie zuvor.

Analog können wir jeden **Einteilchenoperator**, den wir von der üblichen Quantenmechanik her kennen (1. Quantisierung), durch einen entsprechenden Operator in 2. Quantisierung schreiben:

$$O^{(1)} = \sum_{i=1}^N O^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow O^{(1)} = \int d^3\mathbf{r} \psi^+(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda, \lambda'} O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} c_{\lambda}^+ c_{\lambda'}$$

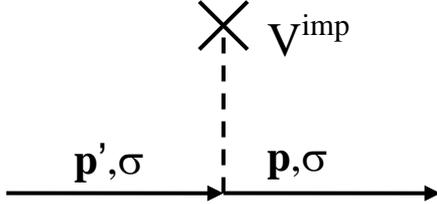
$$\text{mit } O_{\lambda, \lambda'}^{(1)} = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) O^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) = \langle \lambda | O^{(1)} | \lambda' \rangle$$

Ein Beispiel bietet die **kinetische Energie**. Durch Feldoperatoren ausgedrückt bzw. in der Basis der ebenen Wellen-Zustände und Spinoren ist sie

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = - \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}, \sigma} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} c_{\mathbf{p}, \sigma}^+ c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

**Störstellen** im Gitter führen zu einem extra Potenzial  $V^{\text{imp}}(\mathbf{r})$  für die Elektronen. Der entsprechende Beitrag zum Hamilton-Operator lautet

$$H_{\text{el-imp}} = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$= \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \sigma} V_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^{\text{imp}} c_{\mathbf{p}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}', \sigma}$$


wobei  $V_{\mathbf{q}}^{\text{imp}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V^{\text{imp}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$  die Fourier-Transformierte des Störstellenpotenzials ist.

(Hier und im Folgenden definieren wir die Fourier-Transformation so, dass die Dimension, hier Energie, erhalten bleibt. Dies ist aber in der Literatur nicht einheitlich so. Tatsächlich wird dort häufig, um dem Problem elegant aus dem Weg zu gehen, das Volumen  $\Omega=1$  gesetzt, und erst in Endergebnissen wieder  $\Omega$  eingesetzt.)

I. A. wird  $H_{\text{el-imp}}$  störungstheoretisch behandelt und führt zu Übergängen zwischen den ungestörten Zuständen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p}'$ .

Die 2. Quantisierung erlaubt es auch Mehrteilchenoperatoren bequem darzustellen. Z.B. ist die **Elektron-Elektron-Wechselwirkung** beschrieben durch den Hamilton-Operator

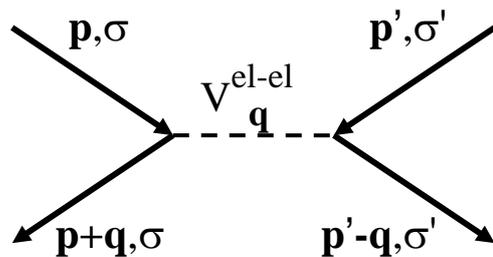
$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] ]$$

wobei  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  die totale Elektronendichte ist. Mit den Feldoperatoren ausgedrückt wird

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' V^{\text{el-el}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q}, \sigma\sigma'} V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{p}', \sigma'} c_{\mathbf{p}, \sigma}$$

Die Ordnung der Erzeuger und Vernichter wie angeschrieben ist zu beachten. Die Vertauschung dieser Operatoren hat auch den Term  $\rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  in dem oben angegebenen Hamilton-Operator weggehoben. Die Wirkung der Erzeuger und Vernichter ist in dem Diagramm rechts dargestellt.



$V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}}$  ist die Fourier-Transformierte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In Thomas-Fermi-Näherung (s.u.) gilt für die abgeschirmte Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2}.$$

( $\mathbf{q}$  hat die Dimension eines Impulses, daher der Faktor  $\hbar^2$ .) Die Wechselwirkung  $H_{\text{el-el}}$  wird häufig in Störungstheorie berücksichtigt.

Die allgemeine Übersetzungsregel für **2-Teilchenoperatoren** lautet

$$\begin{aligned} O^{(2)} &= \sum_{i \neq j}^N O^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) = \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} O_{\alpha\beta\delta\gamma}^{(2)} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta} \end{aligned}$$

mit  $O_{\alpha\beta\delta\gamma}^{(2)} = \langle \alpha, \beta | O^{(2)} | \delta, \gamma \rangle = \int d^3r \int d^3r' \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}^*(\mathbf{r}') O^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}') \varphi_{\delta}(\mathbf{r}) \varphi_{\gamma}(\mathbf{r}')$ .

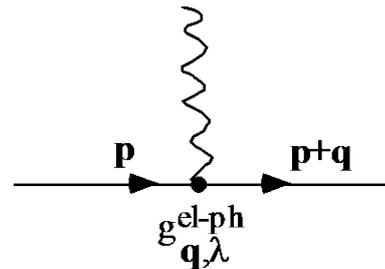
**Elektron-Phonon-Wechselwirkung.** Ausgangspunkt ist die Ionen-Elektron-Wechselwirkung, die durch die Gitterschwingungen beeinflusst wird,  $\sum_{\mathbf{J}, i} V(\mathbf{R}_{\mathbf{J}} - \mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{R}_0, i} V(\mathbf{R}_0 + \mathbf{Q}_{\lambda}(\mathbf{R}_0) - \mathbf{r}_i)$ . In

einer Entwicklung in der Phononenamplitude finden wir für den Term erster Ordnung

$$H_{\text{el-ph}} = \int d^3r \sum_{\mathbf{R}_0, \lambda} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{Q}_{\lambda}(\mathbf{R}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}-\mathbf{r})|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0}.$$

Nach Einsetzen der Feldoperatoren sowie des oben gegebenen Ausdrucks für die Auslenkung und nach Übergang in die Fourier-Darstellung erhalten wir daraus

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma, \lambda} g_{\mathbf{q}, \lambda}^{\text{el-ph}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \sigma} (a_{\mathbf{q}, \lambda} + a_{-\mathbf{q}, \lambda}^{\dagger}).$$



Die hier auftretende Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ist

$$g_{\mathbf{q}, \lambda}^{\text{el-ph}} = \frac{i}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M \omega_{\mathbf{q}, \lambda}}} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{q}, \lambda} V(\mathbf{q}).$$

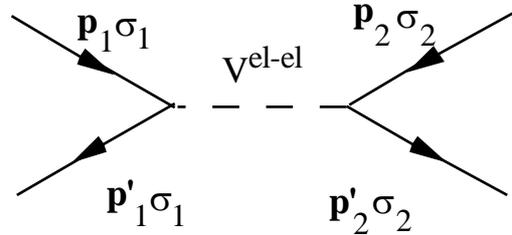
Auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung hängt von der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung  $V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{Z 4\pi e^2 \hbar^2}{q^2 + q_{TF}^2}$  ab. Die Stärke der Wechselwirkung kann so abgeschätzt werden. Oft wird allerdings  $g_{\mathbf{q},\lambda}^{\text{el-ph}}$  als Fitparameter genutzt.

## 6.11 Stoßraten

Oft genügt es im Festkörper, die Wechselwirkungen störungstheoretisch zu behandeln. Sie führen dazu, dass Elektronen mit einer gewissen Rate aus einem gegebenen Zustand gestreut werden. Die Rate kann mit der goldenen Regel berechnet werden.

Als Beispiel betrachten wir hier den Effekt der Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$H_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q},\sigma\sigma'} V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},\sigma'}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma}$$



Zunächst bestimmen wir die Rate für die Streuung aus einem gewissen (besetzten) Einteilchenzustand  $\mathbf{p}_1\sigma_1$  mit Energie  $\varepsilon_1$  in den Endzustand  $\mathbf{p}_1'\sigma_1$  mit Energie  $\varepsilon_1'$ , wobei gleichzeitig ein anderes Elektron von  $\mathbf{p}_2\sigma_2$  mit Energie  $\varepsilon_2$  in den Endzustand  $\mathbf{p}_2'\sigma_2$  mit Energie  $\varepsilon_2'$  gestreut wird. Natürlich muss dazu der Zustand  $\mathbf{p}_2\sigma_2$  besetzt sein, und die beiden Endzustände wegen des Pauli Prinzips unbesetzt. Da die Coulomb-Wechselwirkung nicht vom Spin abhängt, ändert sich der Spin der Teilchen nicht. Die goldene Regel liefert die Rate für diesen Übergang

$$W_{\substack{\mathbf{p}_1\sigma_1 \rightarrow \mathbf{p}_1'\sigma_1 \\ \mathbf{p}_2\sigma_2 \rightarrow \mathbf{p}_2'\sigma_2}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_1'\sigma_1, \mathbf{p}_2'\sigma_2 | H_{\text{el-el}} | \mathbf{p}_1\sigma_1, \mathbf{p}_2\sigma_2 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2'),$$

wobei das Matrixelement zwischen Anfangs- und Endzustand das Folgende bedeutet und liefert

$$\begin{aligned} & \langle n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} = 1, n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} = 1, n_{\mathbf{p}_1'\sigma_1} = 0, n_{\mathbf{p}_2'\sigma_2} = 0, \dots | H_{\text{el-el}} | n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} = 0, n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} = 0, n_{\mathbf{p}_1'\sigma_1} = 1, n_{\mathbf{p}_2'\sigma_2} = 1, \dots \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q},\sigma\sigma'} \langle \dots | V_{\mathbf{q}}^{\text{el-el}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q},\sigma'}^+ c_{\mathbf{p}',\sigma'} c_{\mathbf{p},\sigma} | \dots \rangle \\ &= [V_{\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} - \delta_{\sigma_1\sigma_2} V_{\mathbf{p}_2'-\mathbf{p}_1}^{\text{el-el}}] \delta_{\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2', \mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2} \end{aligned}$$

Die Impulserhaltung, die schon im Hamilton-Operator explizit ist, spiegelt sich im Matrixelement wieder. Die beiden Beiträge ergeben sich aus der folgenden Überlegung: Wir wählen z.B.  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1$  und  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_2$  (die Alternative  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_2$  und  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_1$  liefert im Endergebnis einen Faktor 2). Dann muss bei verschiedenen Spins,  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ , für die Impulse  $\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p}_1'$  und  $\mathbf{p}' - \mathbf{q} = \mathbf{p}_2'$  gelten, d.h.  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$  und  $\mathbf{q} = \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1$ . Bei gleichen Spins,  $\sigma_1 = \sigma_2$ , kann *zusätzlich*  $\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p}_2'$  und  $\mathbf{p}' - \mathbf{q} = \mathbf{p}_1'$  gelten, d.h. wieder  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$  aber diesmal  $\mathbf{q} = \mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_1$ . Die veränderte Reihenfolge der Operatoren führt zu einem Vorzeichenwechsel.

Die Lebensdauer eines Elektrons im Zustand  $\mathbf{p}_1\sigma_1$  ist bestimmt durch die Rate, dass das Elektron aus dem Zustand  $\mathbf{p}_1\sigma_1$  in *irgend* einen anderen Zustand  $\mathbf{p}_1'\sigma_1$  gestreut wird, und auch der Anfangs- und Endzustand des Streupartners ist beliebig. Wir summieren daher über all diese Zustände, haben aber zu berücksichtigen, dass diese entsprechend der Fermi-Statistik besetzt waren bzw. als Endzustand zur Verfügung stehen. Die gesuchte Rate ist daher

$$\begin{aligned} \tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} &= \sum_{\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_2, \sigma_2} W_{\mathbf{p}_1\sigma_1 \rightarrow \mathbf{p}_1'\sigma_1, \mathbf{p}_2\sigma_2 \rightarrow \mathbf{p}_2'\sigma_2} f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_2, \sigma_2} \left| V_{\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} - \delta_{\sigma_1\sigma_2} V_{\mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_1}^{\text{el-el}} \right|^2 \delta_{\mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2', \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2} \\ &\quad \times f(\varepsilon_2) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')] \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2'). \end{aligned}$$

Zur weiteren Auswertung schreiben wir  $\sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \int \frac{d\Omega_{\mathbf{p}}}{4\pi} \dots$ , wobei  $D(\varepsilon)$  die energieabhängige Zustandsdichte der Elektronen ist. Die wichtigste Energie- und Temperaturabhängigkeit kommt von den Fermi-Funktionen. Daher können wir zur Vereinfachung das Matrixelement und die Winkelintegrationen durch Konstanten ersetzen. Auch liegen typische Energien nahe der Fermi-Energie (d.h.  $D(\varepsilon) \approx D(\varepsilon_F)$ ). Die Streurrate eines Elektrons mit Energie  $\varepsilon$  ist also

$$\tau_{\varepsilon}^{-1} = \text{const} \int d\varepsilon_1' \int d\varepsilon_2' f(\varepsilon_1' + \varepsilon_2' - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon_1')][1 - f(\varepsilon_2')].$$

Bei tiefen Temperaturen liefert dies  $\tau_{\varepsilon}^{-1}(T=0) = \frac{1}{2} \text{const} (\varepsilon - \varepsilon_F)^2$ , während für Elektronen an der Fermi-Kante  $\varepsilon = \varepsilon_F$  gilt  $\tau_{\varepsilon_F}^{-1}(T) = \frac{1}{2} \text{const} (kT)^2$ . Zusammenfassend gilt also

$$\tau_{\varepsilon}^{-1}(T) = \frac{1}{2} \text{const} [(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 + (kT)^2].$$

## 6.12 Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung in Festkörpern

Die nackte Coulomb-Wechselwirkung ist langreichweitig, aber Abschirmungseffekte machen die Wechselwirkung effektiv kurzreichweitig. Als Beispiel betrachten wir nahezu freie Elektronen, und wir nehmen an, dass die Ionenladungen homogen verschmiert sind (Jellium-Modell). Im Mittel ist die Ladungsdichte gleich Null.

### Thomas-Fermi-Theorie der Abschirmung

Wir bringen nun eine Testladung in das System  $\rho_0(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r})$ . Im Vakuum erzeugt dies ein Potenzial  $\phi(\mathbf{r}) = q/|\mathbf{r}|$ . Im Festkörper führt die Coulomb-Wechselwirkung aber zur Abstoßung anderer Elektronen, sodass ein positiver Hintergrund der homogen verschmierten Ionen in der Nachbarschaft der Testladung überwiegt. Dies bewirkt die Abschirmung.

Angenommen  $\phi(\mathbf{r})$  ändert sich langsam, und dass die Elektronen lokal im Gleichgewicht mit dem lokalen elektrochemischen Potenzial  $\mu - e\phi(\mathbf{r})$  sind. Dann ist

$$\langle n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu - e\phi(\mathbf{r})]/kT} + 1}.$$

Dies bedeutet eine Änderung der lokalen Elektronendichte

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{r}) &= (-e) \delta n(\mathbf{r}) = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\mathbf{p},\sigma} \langle \delta n_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\mathbf{p},\sigma} [f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma})] \\ &= (-e) \int d\varepsilon 2 D(\varepsilon) [f(\varepsilon - e\phi(\mathbf{r})) - f(\varepsilon)] \approx (-e) 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Die letzte Form gilt für Metalle, wo wir nur die Zustandsdichte (pro Spinkomponente) an der Fermi-Kante  $D(\varepsilon_F)$  brauchen.

Die so erzeugte Ladungsänderung bewirkt gemäß der Poisson-Gleichung wiederum eine Änderung des Potenzials. Wir müssen also eine selbstkonsistente Lösung finden für

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi \rho(\mathbf{r}) = -4\pi q \delta(\mathbf{r}) + 4\pi e 2D(\varepsilon_F) e\phi(\mathbf{r}) \\ \Rightarrow \quad \left( \nabla^2 - 1/\lambda_{\text{TF}}^2 \right) \phi(\mathbf{r}) &= -4\pi q \delta(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Hier haben wir die Thomas-Fermi-Abschirmlänge  $\lambda_{\text{TF}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi e^2 D(\varepsilon_F)}}$  eingeführt. Für Metalle ist  $\lambda_{\text{TF}}$  typisch von derselben Größenordnung wie die atomaren Abstände. Die Lösung der Poisson-Gleichung im Fourier-Raum lautet

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi q}{k^2 + 1/\lambda_{TF}^2}.$$

Nach Rücktransformation finden wir das abgeschirmte Coulomb-Potenzial (Yukawa-Potenzial)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_{TF}}.$$

Für die Abschirmung in Halbleitern gilt eine ähnliche Relation. Dort ist die Elektronendichte gering, und die Maxwell-Boltzmann-Statistik kann verwendet werden.

$$\Rightarrow \quad \phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/\lambda_D} \quad \text{mit} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{kT}{4\pi e^2 \langle n \rangle}}.$$

Die Abschirmlänge wird nun Debye-Länge genannt. Sie hängt nicht von der Fermi-Energie sondern von der Temperatur ab.  $\langle n \rangle$  ist die Temperatur-abhängige Elektronendichte.

## 6.13 Quasiteilchen

Obwohl die unabgeschirmte langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen eines Festkörpers i.A. nicht störungstheoretisch zu behandeln ist, genügt doch oft eine effektive Beschreibung mit nahezu unabhängigen Quasiteilchen. Dafür gibt es folgende Gründe:

1) Zwar haben die Elektronen im periodischen Potenzial der Ionen oft eine komplizierte Bandstruktur  $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma n}$ . In Halbleitern sind wir aber hauptsächlich an Zuständen an der Bandkante eines Bandes  $n$  interessiert. (Wir schreiben daher den Bandindex nicht mehr.) Zwei wichtige Fälle sind:

- An der unteren Bandkante gilt  $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_c + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}$ , dabei weicht die effektive Elektronenmasse i.a. von der freien Elektronenmasse ab,  $m_e \stackrel{\neq}{\text{i.ä.}} m$ .
- An der oberen Bandkante gilt  $\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_v - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_h}$ , wobei die effektive Löchermasse i.a. von der freien Elektronenmasse abweicht,  $m_h \stackrel{\neq}{\text{i.ä.}} m$ .

Beim entarteten Fermi-Gas interessieren uns die Zustände in der Nähe der Fermi-Energie.

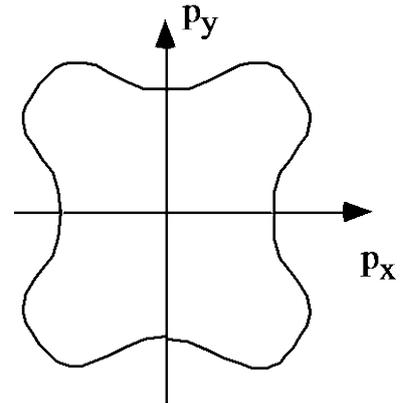
Der Fermi-See ist i. A. nicht mehr eine Kugel. Ein Beispiel ist hier dargestellt. Das Volumen des Fermi-Sees,  $\Omega_F$ , hängt mit der Dichte zusammen

$$n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \Omega_F.$$

In der Nähe der Fermi-Kante ist die Energie einfach charakterisiert durch die Fermi-Geschwindigkeit

$$\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \varepsilon_F + \mathbf{v}_F \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_F)$$

und die Zustandsdichte (pro Spin)  $D(\varepsilon_F)$ .



2) Die Wechselwirkungen sind abgeschwächt durch Abschirmungseffekte (s.o.).

3) Die Stoßprozesse sind eingeschränkt durch die Energieerhaltung und das Pauli Prinzip. Die goldene Regel liefert die Streurrate für den Übergang eines Quasiteilchens von einem herausgegriffenen Zustand  $\mathbf{p}_1\sigma_1$  nach irgendeinem Zustand  $\mathbf{p}_1'\sigma_1$  während ein anderes Quasiteilchen von irgendeinem Zustand  $\mathbf{p}_2\sigma_2$  nach  $\mathbf{p}_2'\sigma_2$  gestreut wird

$$\tau_{\mathbf{p}_1\sigma_1}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2', \sigma_2} |\langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | H_{e1-e1} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1' - \varepsilon_2') f(\varepsilon_2) [1-f(\varepsilon_1')] [1-f(\varepsilon_2')].$$

Wegen des Pauli Prinzips liegen bei  $T \approx 0$  die Energien aller Zustände  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_1', \varepsilon_2'$  nahe  $\varepsilon_F$ . Dies schränkt die möglichen Streuprozesse stark ein. Als Ergebnis (s.o.) ist die Rate für die Streuung eines Elektrons mit Energie  $\varepsilon$  nahe der Fermi-Kante mit anderen Elektronen klein,

$$\tau_{\varepsilon}^{-1}(T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 + (kT)^2.$$

Ähnliches gilt für die Streuung an Phononen, wofür  $\tau_{\varepsilon}^{-1}(T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^3 + (kT)^3$ .

4) Bei *hoher* Elektronendichte  $n$  ist die mittlere Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen schwach gegen die kinetische Energie. Beide hängen ab von der Dichte

$$\langle e^2/r \rangle \approx e^2 n^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

D.h. die Wechselwirkungsenergie ist kleiner als  $\varepsilon_F$ , wenn der mittlere Elektronenabstand  $r_s$  klein ist gegen den Bohr'schen Radius  $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \dots \text{\AA}$ . Genauer gesagt, wenn

$$r_s \equiv \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} < \frac{3\pi}{4} \sqrt[3]{2} a_0.$$

5) Es besteht eine 1:1 Beziehung zwischen den angeregten Zuständen des wechselwirkenden Systems und den angeregten Zuständen des wechselwirkungsfreien. (Wir können uns vorstellen, dass die Wechselwirkung langsam eingeschaltet wird, d.h. alle Zustände entwickeln sich kontinuierlich.). Dies hat die folgenden Konsequenzen:

- die Quasiteilchen sind Fermionen
- weiterhin sind die Einteilchenzustände beschrieben durch Bloch-Zustände mit  $\mathbf{p}, \sigma$ .
- Die durch die Besetzungszahlen  $|\{n_{\mathbf{p}\sigma}\}\rangle$ ;  $n_{\mathbf{p}\sigma} = 0, 1$  charakterisierten Zustände stellen eine Basis der Vielteilchenzustände dar. Auch die Energie hängt davon ab  $E = E(\{n_{\mathbf{p}\sigma}\})$ .

- Im Grundzustand gilt  $n_{\mathbf{p}\sigma}^0 = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathbf{p} \in \text{Fermi-See} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ .

Angeregte Zustände sind Teilchen- oder Lochartig  $v_{\mathbf{p}\sigma} = n_{\mathbf{p}\sigma} - n_{\mathbf{p}\sigma}^0 = \begin{cases} 1 & \text{"Elektron"} \\ -1 & \text{"Loch"} \end{cases}$ .

Die oben gegebenen Argumente sind die Grundlage der **Landau'schen Theorie der Fermi-Flüssigkeiten** (siehe Festkörper-Theorie).