

8. Linear Response, Kubo-Formalismus

8.1 Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild

Wir betrachten einen zeitabhängigen Hamilton Operator $H(t) = H_0 + H_1(t)$, wobei $H_1(t)$ im folgenden den Effekt einer schwachen aber zeitabhängigen Störung beschreibt.

a) **Schrödinger-Bild** (Darstellung):

Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung kann formal mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t, t_0)$ geschrieben werden

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_S(t) = H(t) \psi_S(t) \quad \leftrightarrow \quad \psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t) U(t, t_0) \quad ; \quad U(t_0, t_0) = 1$$

$$\Rightarrow \quad U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right].$$

Hier ist der Zeitordnungsoperator T eingeführt worden. Er ordnet Operatoren entsprechend ihrer Zeit so, dass die mit der spätesten Zeit links stehen. Für $H(t) = H_0$ reduziert sich der Zeitentwicklungsoperator auf $U_0(t, t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}$.

b) **Heisenberg-Bild**:

Im Heisenberg-Bild enthalten Operatoren die Zeitabhängigkeit, während Zustände zeitunabhängig sind

$$O_H(t) \equiv U^+(t, t_0) O_S(t) U(t, t_0)$$

$$\psi_H = U^+(t, t_0) \psi_S(t) = \psi_S(t_0).$$

Erwartungswerte sind in beiden Bildern gleich,

$$\langle O \rangle = \langle \psi_H(t) | O_H(t) | \psi_H(t) \rangle = \langle \psi_S(t) | O_S | \psi_S(t) \rangle.$$

Die Operatoren erfüllen die Heisenberg-Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} O_H(t) = [O_H(t), H_H(t)] + i\hbar U^+(t, t_0) \left(\frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) U(t, t_0).$$

Der letzte Term berücksichtigt eine explizite Zeitabhängigkeit, die in $O_S(t)$ enthalten sein kann.

c) Wechselwirkungsbild:

Im Wechselwirkungsbild wird die einfache Zeitabhängigkeit, die von H_0 herrührt, abgespalten

$$O_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} O_S(t) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad , \quad \psi_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \psi_S(t)$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} O_I(t) = [O_I(t), H_0] + i\hbar e^{iH_0 t/\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} O_S(t) \right) e^{-iH_0 t/\hbar} .$$

Wir betrachten nun ein System, das durch eine Dichtematrix $\rho(t)$ beschrieben ist. Diese erfüllt die **Liouville-Gleichung** $i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H(t), \rho(t)]$.

In der Wechselwirkungsdarstellung gilt $\rho_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} \rho_I(t) = [H_{II}(t), \rho_I(t)]$$

$$\Rightarrow \quad \rho_I(t) = \rho(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [H_{II}(t'), \rho_I(t')] .$$

Diese Form eignet sich besonders für die unten folgende Störentwicklung.

8.2 Linear Response

Bei t_0 sei das System in einem Zustand beschrieben durch eine Dichtematrix $\rho_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0}$.

Dabei ist die Normierung die Zustandssumme $Z_0 = \text{tr} e^{-\beta H_0}$. Weiterhin greife eine externe Störung $F(\mathbf{r}, t)$ an, die an eine physikalische Größe $Q(\mathbf{r})$ koppelt in dem Sinne, dass der Beitrag zum Hamilton-Operator gegeben ist durch

$$H_I(t) = - \int d^3r F(\mathbf{r}, t) Q(\mathbf{r})$$

Beispiele: Ein elektrisches Potential ϕ koppelt an die Ladungsdichte $e\psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, ein Vektorpotential \mathbf{A} an den Strom (s. unten), ein Magnetfeld \mathbf{H} an die Magnetisierung \mathbf{M} .

In linearer Näherung können wir die Integralgleichung für $\rho_I(t)$ nach einer Iteration abbrechen

$$\rho_I(t) \approx \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' [H_{II}(t'), \rho_0] .$$

Damit bestimmen wir den Erwartungswert einer physikalischen Größe $O(t)$

$$\langle O(t) \rangle = \text{tr} [\rho_I(t) O_I(t)] = \langle O \rangle_{\rho_0} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(t), H_{II}(t')] \right\}.$$

(Hier haben wir die Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen des Argumentes ausgenutzt.) Wir führen die Abweichung vom ungestörten Wert $\delta O(\mathbf{r}, t) = O(\mathbf{r}, t) - \langle O \rangle_{\rho_0}$ ein, setzen H_I ein und lassen $t_0 \rightarrow -\infty$

$$\Rightarrow \langle \delta O(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0 \rightarrow -\infty}^t dt' \int d^3 r' \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(\mathbf{r}, t), Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} F(\mathbf{r}', t').$$

Die verallgemeinerte Suszeptibilität oder Lineare-Antwort-Funktion ("linear response") ist definiert durch

$$\langle \delta O(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3 r' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') F(\mathbf{r}', t').$$

Der Vergleich zeigt

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 [O_I(\mathbf{r}, t), Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} \theta(t - t').$$

Dies ist die **Kubo-Formel**. Sie drückt die Lineare-Antwort-Funktion χ durch Eigenschaften des *ungestörten Systems* aus.

Bei räumlicher und zeitlicher Translationsinvarianz hängt χ nur von Orts- und Zeitdifferenzen ab. Nach Fourier-Transformation $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \rightarrow \chi(\mathbf{k}, \omega)$ wird aus der oben geschriebenen Faltungsrelation

$$\langle \delta O(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \chi(\mathbf{k}, \omega) F(\mathbf{k}, \omega)$$

Oft sind wir an der Änderung der Größe Q , an die F ankoppelt, interessiert, d.h. $O = Q$. Dann gilt

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 [\delta Q_I(\mathbf{r}, t), \delta Q_I(\mathbf{r}', t')] \right\} \theta(t - t').$$

(Der Einfachheit halber betrachten wir im Folgenden nur die Zeitabhängigkeit.) Wir können χ weiter auswerten, indem wir Energieeigenzustände $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ einschieben

$$\Rightarrow \chi(t - t') = \frac{i}{\hbar} \frac{\theta(t - t')}{Z_0} \sum_{mn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \left[e^{i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar} - e^{-i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar} \right].$$

Nach Fourier-Transformation und mit $\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) = \frac{-1}{i\omega - \eta} = i \frac{P}{\omega} + \pi \delta(\omega)$ finden wir

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega); \quad \chi'(-\omega) = \chi'(\omega) \quad ; \quad \chi''(-\omega) = -\chi''(\omega)$$

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \left[\delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) - \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \right] \\ &= \frac{\pi}{\hbar} \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \\ \chi'(\omega) &= -\frac{1}{Z_0} \sum_{nn'} \frac{P}{E_n - E_{n'} - \hbar \omega} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}) |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 . \end{aligned}$$

8.3 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir betrachten die Korrelationsfunktion im Gleichgewicht $\langle \delta Q(t) \delta Q(t') \rangle$. Da bei quantenmechanischen Operatoren i.A. die Ordnung der Operatoren eine Rolle spielt, definiert man die Korrelationsfunktion durch die symmetrisierte Form

$$G(t-t') = \frac{1}{2} \text{tr} \{ \rho_0 [\delta Q(t) \delta Q(t') + \delta Q(t') \delta Q(t)] \} .$$

Nach Fourier-Transformation erhalten wir analog zu den oben gezeigten Schritten

$$G(\omega) \equiv \langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} = \pi \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{Z_0} \sum_{nn'} e^{-\beta E_n} |\langle n | \delta Q | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) .$$

Der Vergleich mit der Responsefunktion liefert das Fluktuation-Dissipations-Theorem

$$\boxed{\langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} = \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \hbar \chi''(\omega)}$$

Im klassischen Grenzfall $\hbar \omega \ll kT$ gilt also $\langle \delta Q \delta Q \rangle_{\omega} \approx \frac{2kT}{\omega} \chi''(\omega)$.

Zur Erläuterung der Bezeichnung "Dissipation" zeigen wir, dass χ'' die Energiezunahme beschreibt und daher im stationären Fall proportional zur Dissipation ist.

$$\frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \frac{d}{dt} \text{tr} [\rho H(t)] = \text{tr} [\rho \dot{H}] = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} H_1(t) \right\rangle .$$

Hier haben wir benutzt, dass $i \hbar \text{tr} \{ \dot{\rho} H \} = \text{tr} \{ [H, \rho] H \} = \text{tr} \{ \rho [H, H] \} = 0$.

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = -\langle Q(t) \dot{F}(t) \rangle = -\int dt' \chi(t-t') F(t') \dot{F}(t)$$

$$\text{und } \Delta E = \int dt \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \int d\omega (-i\omega) \chi(\omega) |F(\omega)|^2 = \int d\omega \omega \chi''(\omega) |F(\omega)|^2.$$

$\Delta E \geq 0$ nimmt zu, d.h. χ'' hängt mit der Energieänderung und damit der Dissipation zusammen.

8.4 Kramers-Kronig-Relationen

Die Responsefunktion ist "kausal", $\chi(t-t') \propto \theta(t-t')$, d.h. der Response zur Zeit t hängt nur von der Störung $F(t')$ zu Zeiten $t' \leq t$ ab. Aus der Kausalität folgt die wichtige Eigenschaft, dass $\chi(\omega)$ analytisch in der oberen ω -Halbebene ist. Es gilt außerdem für alle sinnvollen Modelle, dass $|\chi(\omega)| \lesssim 1/|\omega|$ für $|\omega| \rightarrow \infty$. Wir wenden nun zunächst Cauchy's Theorem an (mit einer Kontur längs der reellen Achse und zurück in der oberen Halbebene) und verwenden dann die Relation $1/(x-i0) = P/x + i\pi\delta(x)$

$$\chi(\omega + i0) = \oint \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega - i0} = P \int \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega} + \frac{\pi\chi(\omega)}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \chi(\omega) = \frac{P}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

Eine Zerlegung nach Real- und Imaginärteil liefert die Kramers-Kronig-Relationen

$$\text{Re } \chi(\omega) = \chi'(\omega) = \frac{P}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}$$

$$\text{Im } \chi(\omega) = \chi''(\omega) = -\frac{P}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

Sie erlauben die Berechnung des Imaginärteils der Responsefunktion, wenn der Realteil gemessen ist und umgekehrt. Daher sind sie von großer praktischer Bedeutung.

8.5 Die elektrische Leitfähigkeit

Als konkretes Beispiel werten wir nun die elektrische Leitfähigkeit aus

$$\langle j_{\alpha}(\omega) \rangle = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_{\beta}(\omega) \quad ; \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad .$$

Der Leitfähigkeitstensor $\sigma_{\alpha\beta}$ ist die lineare Responsefunktion, die Änderungen des Stromes als Antwort auf ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$ beschreibt. Für die weitere Auswertung

wählen wir die Eichung $\phi = 0$. D.h. $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}$

$$\Rightarrow \langle \mathbf{j}_\alpha(\omega) \rangle = \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) \frac{i\omega}{c} A_{\beta}(\omega) \quad \mathbf{A}(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \mathbf{A}(\omega).$$

Zu beachten ist das Auftreten des Faktors $i\omega$ in der Relation zwischen $\langle \mathbf{j}(\omega) \rangle$ und $\mathbf{A}(\omega)$. Das Vektorpotential geht in der eichinvarianten Ableitung in den Hamilton-Operator ein

$$H = \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r},t) \right]^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) + \dots$$

Nach Linearisierung finden wir also

$$H_1 = - \int d^3r \frac{\mathbf{A}(\mathbf{r},t)}{c} \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) \equiv \frac{e}{2m} \left[\psi^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar}{i} (\nabla \psi^\dagger(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) \right].$$

Der Strom

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{e}{2m} \left\{ \psi^\dagger(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) + \left[\left(-\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \right\}$$

besteht aus 2 Beiträgen $\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \mathbf{j}_1(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{mc} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r},t)$. In linearer Ordnung in \mathbf{A} finden

wir dann auch 2 Terme

$$\langle \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r},t) \rangle = -\frac{e^2}{mc} \langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle A_{\alpha}(\mathbf{r},t) + \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},t, \mathbf{r}',t') \frac{1}{c} A_{\beta}(\mathbf{r}',t').$$

Dabei ist $\langle \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r},t)$ die Dichte der Elektronen, während die Responsefunktion χ nun nach den obigen Regeln folgt

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},t, \mathbf{r}',t') = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho_0 \left[j_{1\alpha I}(\mathbf{r},t), j_{1\beta I}(\mathbf{r}',t') \right] \right\} \theta(t-t').$$

Wenn wir Raum- und Zeittranslationsinvarianz annehmen, wird dies

$$\langle \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{k},\omega) \rangle = -\frac{e^2}{mc} n A_{\alpha}(\mathbf{k},\omega) + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) \frac{1}{c} A_{\beta}(\mathbf{k},\omega)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{i\omega} \left[-\frac{e^2}{m} n \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k},\omega) \right].$$

Der erste Term beschreibt eine freie Beschleunigung (vergleiche die Drude-Leitfähigkeit) und ist rein imaginär, der zweite Term beschreibt den dissipativen Anteil.

Einstein-Relation

Zur weiteren Auswertung nehmen wir, dass ein homogenes Feld angelegt ist, $\mathbf{k} = 0$, und betrachten nur die ω -Abhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{e^2}{\hbar\omega m^2} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \operatorname{tr} \left\{ \rho_0 [p_{\alpha I}(t), p_{\beta I}(t')] \right\} \theta(t-t') \\ &= \frac{e^2}{\hbar\omega m^2} \operatorname{Re} \sum_{nn'} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\{ \langle n | \rho_0 e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle n' | \rho_0 p_{\beta} | n \rangle \langle n | e^{iH_0 t/\hbar} p_{\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n' \rangle \right\} \\ &= \frac{e^2}{\omega m^2} \operatorname{Re} \sum_{nn'} (-) \langle n | p_{\alpha} | n' \rangle \langle n' | p_{\beta} | n \rangle \frac{f(E_n) - f(E_{n'})}{i(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) - \eta}. \end{aligned}$$

Wir betrachten außerdem ein isotropes System. D.h. $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$; $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \dots$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{3\omega m^2} \sum_{nn'} \langle n | \mathbf{p} | n' \rangle^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) [f(E_n) - f(E_{n'})],$$

und ein entartetes Elektronengas, d.h. $\hbar\omega, kT \ll E_F \Rightarrow [f(E_n) - f(E_n + \hbar\omega)] / \hbar\omega = \delta(E_n - E_F)$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2} \hbar \sum_{nn'} \delta(E_n - E_F) \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) |\langle n | \mathbf{p} | n' \rangle|^2.$$

Jetzt drücken wir die zweite δ -Funktion wieder als Integral aus $\operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{dt}{\pi\hbar} e^{i\omega t + iE_n t/\hbar - iE_{n'} t/\hbar}$

$$\Rightarrow \operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{e^2}{3m^2} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt \sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \mathbf{p}(t) \mathbf{p}(0) | n \rangle e^{i\omega t}.$$

Es bleibt eine Mittelung über die Richtung der Impulse auf der Fermi-Oberfläche. Mit Hilfe der Zustandsdichte pro Spin $N(E_F)$ schreiben wir $\sum_n \delta(E_n - E_F) \langle n | \dots | n \rangle = 2 N(E_F) \langle \dots \rangle_{FS}$. Damit

wird die Gleichstromleitfähigkeit ausgedrückt durch die Diffusionskonstante

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega = 0) = 2e^2 N(E_F) D \quad \text{Einstein-Relation}$$

$$D = \int_0^{\infty} dt \frac{1}{3} \operatorname{Re} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle_{\text{FS}} \quad \text{Diffusionskonstante}$$

Für freie Elektronen gilt weiter $N(E_F) = \frac{p_F m}{2\pi^2 \hbar^3 V}$ und die Dichte ist $n = 2 \frac{4\pi}{3} \frac{p_F^3}{(2\pi\hbar)^3 V}$.

Schließlich nehmen wir ein einfaches Relaxationsmodell an, $\langle v(t)v(0) \rangle_{\text{FS}} = e^{-t/\tau} v_F^2$, und finden

so die altbekannten Ergebnisse wieder, $D = \frac{v_F^2 \tau}{3}$ und $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$.