

Voraussetzung dafür ist, daß es ein Temperaturintervall gibt, in dem einerseits $X^* = X$ gesetzt werden darf — dies kann an der Lücke in der Relaxationszeitverteilung wie in Abb. 4 erkannt werden — und in dem andererseits X noch denselben Wert besitzt wie bei Raumtemperatur. In diesem Fall könnte der Wert $X^* = X$, den man in einem solchen ausgezeichneten Temperaturintervall erhalten würde, derjenigen Kristallinität gleichgesetzt werden, die bei tiefen Temperaturen metastabil ist.

Ein experimenteller Hinweis auf eine solche Situation würde ein stufenförmiger Verlauf von $X^* = X^*(T)$ sein, wie er schematisch in Abb. 8 dargestellt ist.

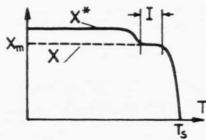


Abb. 8. $X^* = X^*(T)$ mit Stufe (schematisch). T_s = Schmelzpunkt, I = ausgezeichnetes Intervall, in dem sowohl $X^* = X$ als auch $X = X_m$ ist, X_m = (meta) stabile Kristallinität.

Bei der von uns gewählten thermischen Vorbehandlung der Marlex 50-Probe ergaben jedoch die Messungen (s. Abb. 6) nicht den stufenförmigen Verlauf der Abb. 8. Das bedeutet, daß das Schmelzen der PÄ-Kristallite sich unmittelbar an das Einsetzen von heftigen Bewegungen auch der letzten amorphen Bereiche anschließt, bzw. sich mit diesem sogar überlappt. Man kann aus den vorliegenden Messungen also nicht auf die bei Raumtemperatur metastabile Kristallinität schließen.

Bei andersartiger thermischer Behandlung der Marlex-Proben und bei anderen teilweise kristallinen Hochpolymeren ist es aber durchaus möglich, daß der $X^*(T)$ -Verlauf eine Stufe aufweist und somit eine kernmagnetische Messung der bei Raumtemperatur metastabilen Kristallinität erlaubt.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. O. KNESER, der diese Arbeit angeregt und ständig gefördert hat. Für verschiedene Diskussionen grundsätzlicher Art danken wir Herrn Dipl.-Phys. F. NOACK, für experimentelle Ratschläge Herrn Dipl.-Phys. P. IPSEN. — Diese Arbeit wurde durch finanzielle Unterstützung des Wissenschaftsministeriums gefördert.

Die Leitfähigkeit eines freien Elektronengases in einem Phononenbad nach der statistischen Thermodynamik irreversibler Prozesse

VON RUDOLF KLEIN

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1351—1359 [1963]; eingegangen am 3. Oktober 1963)

The formulation of the many-body problem by MARTIN and SCHWINGER is applied to a system of free electrons interacting with a phonon bath. Simplifying the general expression for the wave vector and frequency dependent complex conductivity to the case of a static dc situation the conductivity is expressed in terms of the LAPLACE transform of an appropriate GREEN's function. By means of a simple diagram method a transport equation for this function is derived. In the lowest approximation the solution of this equation gives the BLOCH-GRÜNEISEN law for the conductivity of metals at low temperatures.

In der bekannten Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen benutzt man die BOLTZMANN-Gleichung. Die Herleitung dieser Gleichung enthält wichtige Annahmen¹, den „Stoßzahlansatz“, bzw. in der quantenmechanischen Behandlung die „repeated random phase approximation“, sowie die Voraussetzung der schwachen Kopplung zwischen Elektronen und Gitter.

Aus diesen Gründen hat man versucht, die elektrische Leitfähigkeit auf andere Weise zu behan-

deln, zum Teil, um zu sehen, in welcher Näherung einer allgemeinen Theorie die früher hergeleiteten Ergebnisse herauskommen, und zum anderen, um neue Ausdrücke für die Leitfähigkeit zu bekommen, die nicht auf den Fall schwacher Kopplung beschränkt sind. Diese enthalten die Kopplungskonstanten in höheren Potenzen. So leiteten KOHN und LUTTINGER² die BOLTZMANN-Gleichung aus der Bewegungsgleichung für die Dichtematrix her und zeigten im Fall elastischer Streuung an Verunreini-

¹ R. E. PEIERLS, The Quantum Theory of Solids, Clarendon Press, Oxford 1955.

² W. KOHN u. J. A. LUTTINGER, Phys. Rev. **108**, 590 [1957].



gungen, daß die repeated random phase approximation ersetzt werden kann durch die Annahme, daß die Streuzentren zufällig verteilt sind. CHESTER und THELLUNG³ haben ausgehend vom exakten formalen Ausdruck für den Leitfähigkeitstensor von KUBO⁴ nach den Methoden von VAN HOVE⁵ zur Behandlung einer quantenmechanischen *master equation* die übliche Leitfähigkeit hergeleitet, und dazu die nächste Näherung berechnet. Ebenfalls ausgehend von der KUBO-Formel hat VERBOVEN⁶ die Glieder höherer Ordnung im Fall der elastischen Elektronenstreuung an zufällig verteilten Verunreinigungen untersucht.

Die ausführliche Behandlung der Verunreinigungsstreuung in Metallen ohne Benutzung der BOLTZMANN-Gleichung stammt von LANGER⁷, der ein normales, wechselwirkendes Elektronengas betrachtet, das zufällig verteilte Streuzentren enthält. Mit Hilfe einer Diagramm-Analyse der KUBO-Formel gelingt es, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Elektron-Verunreinigungs-Wechselwirkung bis in alle Ordnungen aufzusummieren.

Hier soll die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach der allgemeinen Theorie des Vielkörpersystems von MARTIN und SCHWINGER⁸ behandelt werden. Die Theorie basiert auf der Benutzung temperaturabhängiger GREENScher Funktionen.

In einem formalen Ausdruck für die komplexe, wellenvektor- und frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit wird der Grenzfall der statischen Gleichstrom-Leitfähigkeit betrachtet. Für eine dabei auftretende Funktion wird mit Hilfe einer einfachen Diagramm-Methode⁹ eine Integralgleichung hergeleitet. Die genäherte Lösung dieser Gleichung liefert das BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz.

Das BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz ist aus Betrachtungen des Vielkörpersystems schon von mehreren Autoren hergeleitet worden, so schon in der Arbeit von MATSUBARA¹⁰. Da die verschiedenen Formulierungen des quantenstatistischen Vielkörperproblems sehr schwer miteinander zu vergleichen sind, ist man häufig darauf angewiesen, als Vergleiche der Methoden

die einfachsten Ergebnisse, die sie liefern, heranzuziehen. So hat auch kürzlich FUJITA¹¹ aus der von ihm und ABE¹² entwickelten allgemeinen Theorie die Transportgleichung für die Verteilungsfunktion in der Form hergeleitet, wie sie in der üblichen Metalltheorie verwendet wird.

In dieser Arbeit werden zunächst (Abschnitt 1) mit Hilfe der Methoden von MARTIN und SCHWINGER die Formeln für die Nachwirkung eines Vielteilchensystems auf eine elektromagnetische Störung zusammengestellt und spezialisiert. Der Ausdruck für die statische Leitfähigkeit wird anschließend in Zusammenhang gebracht mit retardierten GREENSchen Funktionen.

Im zweiten Abschnitt wird die LAPLACE-Transformierte der entsprechenden Korrelationsfunktion G betrachtet. Ferner werden Diagramme eingeführt, die die Berechnung der Funktion G erleichtern. Die im dritten Abschnitt hergeleitete Transportgleichung für G ist in der Form ganz ähnlich der von KOHN und LUTTINGER angegebenen und entspricht in ihrer Struktur der BOLTZMANN-Gleichung. Diese Transportgleichung wird näherungsweise gelöst und liefert das aus der Behandlung dieses Problems bekannte BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz.

I. Die Nachwirkung eines Vielteilchensystems auf elektromagnetische Störungen

Der Transport elektrischer Ladung in einem System von freien Elektronen in einem Wärmebad resultiert aus der Störung des im Gleichgewicht befindlichen Systems durch ein äußeres elektromagnetisches Feld. Dann setzt sich der HAMILTON-Operator des Systems in einem äußeren Feld zusammen in der Weise

$$H = H_0 + H_1(t), \quad (1)$$

wobei $H_1(t)$ alle Glieder im äußeren Feld enthält, die explizit zeitabhängig sind. (Wir setzen im folgenden stets $\hbar = 1$.)

³ G. V. CHESTER u. A. THELLUNG, Proc. Phys. Soc., Lond. **73**, 745 [1959].

⁴ R. KUBO, J. Phys. Soc., Japan **12**, 570 [1957].

⁵ L. VAN HOVE, Physica **21**, 517 [1955].

⁶ E. VERBOVEN, Physica **26**, 1091 [1960].

⁷ J. S. LANGER, Phys. Rev. **120**, 714 [1960]; **124**, 997, 1003 [1961]; **127**, 5 [1962].

⁸ P. C. MARTIN u. J. SCHWINGER, Phys. Rev. **115** 1342 [1959].
— Siehe auch N. ASBY, Lectures in Theoretical Physics

(Herausg. W. E. BRITTIN), Interscience Publishers, New York 1961, Vol. III.

⁹ C. BLOCH u. C. DOMINICIS, Nucl. Phys. **7**, 459 [1958]; **10**, 181 [1959]; The Many-Body Problem (Herausg. C. DE WITT), John Wiley & Sons, New York 1959.

¹⁰ T. MATSUBARA, Progr. Theor. Phys. **14**, 351 [1955].

¹¹ S. FUJITA, J. Math. Phys. **3**, 1246 [1962].

¹² S. FUJITA u. R. ABE, J. Math. Phys. **3**, 350 [1962].

$$H_1(t) = \int d\mathbf{r} \left\{ e U(\mathbf{r}, t) + \frac{e^2}{2 m c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) \right\} \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{e}{2 i m c} \int d\mathbf{r} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \{ \psi^+ \text{grad} \psi - \text{grad} \psi^+ \cdot \psi \}. \quad (2)$$

Hierbei sind $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ und $U(\mathbf{r}, t)$ das Vektor- bzw. skalare Potential. $\psi(\mathbf{r}, t)$, $\psi^+(\mathbf{r}, t)$ sind HEISENBERG-Feldoperatoren für die Elektronen, die den Bewegungsgleichungen

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\psi, H]; \quad i \frac{\partial \psi^+}{\partial t} = [\psi^+, H] \quad (3)$$

genügen und die Vertauschungs-Relationen für FERMI-DIRAC-Statistik erfüllen.

Für den Operator des Vektors der Stromdichte gilt

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{J}}^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \hat{\mathbf{J}}^{(1)}(\mathbf{r}, t), \quad \hat{\mathbf{J}}^{(0)} = \frac{e}{2 m i} [\psi^+ \text{grad} \psi - \text{grad} \psi^+ \cdot \psi] \quad (4) \quad \hat{\mathbf{J}}^{(1)} = - \frac{e^2 \mathbf{A}}{m c} \psi^+ \psi = - \frac{e \mathbf{A}}{m c} \hat{\varrho}(\mathbf{r}, t),$$

wobei $\hat{\varrho}$ der Operator der Ladungsdichte ist.

In der Störungstheorie sieht man nun $H_1(t)$ als Störung an und drückt die HEISENBERG-Feldoperatoren ψ , ψ^+ durch die betreffenden Operatoren ψ_i , ψ_i^+

im Wechselwirkungsbild aus, etwa

$$\psi_i = \exp(i H_0 t) \psi \exp(-i H_0 t)$$

(Index i bedeutet Wechselwirkungsdarstellung). Dann hängen ψ und ψ_i zusammen über die unitäre Transformation

$$\psi(\mathbf{r}, t) = W^{-1}(t) \psi_i(\mathbf{r}, t) W(t) \quad (5)$$

mit

$$W(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n \cdot T \{ H_1^{(i)}(t_1) \dots H_1^{(i)}(t_n) \}, \quad (6)$$

wenn man annimmt, daß die Störung bei $t=0$ eingeschaltet wird. Dabei ist T der zeitlich ordnende Operator.

Betrachtet man nun nur linear dissipative Effekte, so beschränkt man sich auf diejenigen Glieder, die im äußeren Feld von der ersten Ordnung sind:

$$W(t) = 1 - i \int_0^t H_1^{(i)}(t_1) dt_1.$$

Ist $\hat{J}_k^{(0)(i)} \equiv \hat{j}_k(\mathbf{r}, t)$ die k -te Komponente des Operators der Stromdichte $\hat{\mathbf{J}}^{(0)}$ im Wechselwirkungsbild und A_l die l -te Komponente des Vektorpotentials, so ergibt sich

$$\hat{J}_k^{(0)}(\mathbf{r}, t) = \hat{j}_k - \frac{i}{c} \int \int_0^t d\mathbf{r}' dt' \sum_{l=1}^3 A_l(\mathbf{r}', t') [\hat{j}_l(\mathbf{r}', t'), \hat{j}_k(\mathbf{r}, t)] + i \int \int_0^t d\mathbf{r}' dt' U(\mathbf{r}', t') [\hat{\varrho}^{(i)}(\mathbf{r}', t'), \hat{j}_k(\mathbf{r}, t)]. \quad (7)$$

Ferner ist

$$\hat{\mathbf{J}}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = - \frac{e \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{m c} \hat{\varrho}^{(i)}(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

Den induzierten Strom erhält man aus

$$\langle \hat{J}_k \rangle \equiv J_k(\mathbf{r}, t) = \frac{\text{Sp} \exp(-\beta H_0^{(i)}) J_k(\mathbf{r}, t)}{\text{Sp} \exp(-\beta H_0^{(i)})}. \quad (9)$$

Um den Ausdruck $\hat{J}_k(\mathbf{r}, t)$ weiter zu behandeln, untersucht man die durch die Gln. (7), (9) nahegelegten Ort-Zeit-Korrelationsfunktionen für die Stromdichtekomponenten

$$F_{kl}^>(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{\text{Sp} \{ \exp(-\beta H_0^{(i)}) \hat{j}_k(\mathbf{r}, t) \hat{j}_l(\mathbf{r}', t') \}}{\text{Sp} \exp(-\beta H_0^{(i)})}, \quad F_{kl}^<(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \frac{\text{Sp} \{ \exp(-\beta H_0^{(i)}) \hat{j}_l(\mathbf{r}', t') \hat{j}_k(\mathbf{r}, t) \}}{\text{Sp} \exp(-\beta H_0^{(i)})}. \quad (10)$$

Für diese Funktionen werden von MARTIN und SCHWINGER⁸ eine Reihe von Eigenschaften hergeleitet. Ferner werden die im Fall räumlich homogener Systeme einfach zu definierenden FOURIER-Transformierten

$$F_{kl}^>(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f_{kl}^>(\mathbf{k}, \omega) \cdot \exp\{-i\omega(t-t') + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \quad (11)$$

und die Größen

$$S_{kl}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = F_{kl}^>(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') + F_{kl}^<(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \quad (12)$$

betrachtet, sowie deren FOURIER-Transformierte

$$s_{kl}(\mathbf{k}, \omega) = f_{kl}^>(\mathbf{k}, \omega) + f_{kl}^<(\mathbf{k}, \omega) = \coth \frac{\omega \beta}{2} (f_{kl}^>(\mathbf{k}, \omega) - f_{kl}^<(\mathbf{k}, \omega)), \quad (13)$$

wobei die letzte Zeile aus den oben erwähnten Eigen-

schaften von F_{kl}^{\geq} folgt. MARTIN und SCHWINGER zeigen ferner, daß in einem homogenen und isotropen System s_{kl} symmetrisch sein muß, reell und in \mathbf{k} und ω gerade. Da \mathbf{k} der einzige Vektor ist, von dem s_{kl} abhängen kann, ist die allgemeinste Form des Tensors

$$s_{kl}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{kl} s_1(k^2, \omega^2) + (k_k k_l - \delta_{kl} k^2) s_2(k^2, \omega^2). \quad (14)$$

Mit dieser Kenntnis über die im Ausdruck für den Strom auftretenden Ausdrücke läßt sich der gesuchte Erwartungswert bilden. Definiert man analog zu Gl. (12) die FOURIER-Transformierten $U(\mathbf{k}, \omega)$, $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ der Potentiale $U(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ und benutzt die bekannten Zusammenhänge zwischen den Potentialen und den Feldstärken, so findet man

$$J_k(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \left\{ \tilde{\sigma}(k^2, \omega^2) E_k(\mathbf{k}, \omega) - \frac{i}{c} \tilde{\chi}(k^2, \omega^2) \text{rot}_k \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) \right\} \quad (15)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i \omega'} \frac{s_1(k^2, \omega'^2)}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \tanh \frac{\beta \omega'}{2}, \quad (16)$$

$$\tilde{\chi} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i \omega'} \frac{s_2(k^2, \omega'^2)}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \tanh \frac{\beta \omega'}{2}. \quad (17)$$

(In den hier auftretenden und in späteren Integralen ist ε eine positive infinitesimale Größe; es ist immer $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}$ gemeint.)

Aus der obigen Gleichung geht hervor, daß der Realteil von $\tilde{\sigma}$ die Leitfähigkeit σ ist und der Imaginärteil mit der Polarisierbarkeit α zusammenhängt:

$$\tilde{\sigma} = \sigma - i\omega \alpha. \quad (18)$$

Benutzt man die Identität

$$\frac{1}{\omega \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{\omega}\right) \mp i\pi \delta(\omega) \quad (19)$$

(wo P den CAUCHYSCHEN Hauptwert bedeutet) im Ausdruck für $\tilde{\sigma}$, so ist dann

$$\sigma(k^2, \omega^2) = \frac{1}{2} s_1(k^2, \omega^2) \frac{\tanh(\beta \omega/2)}{\omega}. \quad (20)$$

Aus Gl. (14) folgt

$$s_1(k^2, \omega^2) = \frac{k_k k_l}{k^2} s_{kl}(\mathbf{k}, \omega), \quad (21)$$

womit dann in Gl. (16)

$$\tilde{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_k k_l}{k^2} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \frac{s_{kl}(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - \omega - i\varepsilon} \tanh \frac{\beta \omega'}{2} \quad (22)$$

wird. Aus dieser allgemeinen Gleichung soll nun die uns interessierende statische Leitfähigkeit hergeleitet werden. Man wird zunächst in Gl. (18) $\omega \rightarrow 0$ betrachten:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(\mathbf{k}, 0) &= \sigma(k^2, 0) \\ &= \frac{k_k k_l}{k^2} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'} \frac{s_{kl}(\mathbf{k}, \omega')}{\omega' - i\varepsilon} \tanh \frac{\beta \omega'}{2}, \end{aligned} \quad (23)$$

wofür man dann

$$\sigma(k^2, 0) = \frac{\beta k_k k_l}{4 k^2} s_{kl}(\mathbf{k}, 0) \quad (24)$$

erhält. Ferner gestattet Gl. (14) sowie die in räumlich homogenen und isotropen Systemen vorliegende Eigenschaft

$$S_{kl}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = S_{kl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$$

eine Umformung von $s_{kl}(\mathbf{k}, 0)$, so daß

$$\begin{aligned} \sigma(k^2, 0) &= \frac{\beta k_k k_l}{2 k^2} \int_0^{\infty} dt \langle \hat{j}_k(\mathbf{k}, t) \hat{j}_l(-\mathbf{k}) + \hat{j}_l(-\mathbf{k}) \hat{j}_k(\mathbf{k}, t) \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

Die gesuchte statische Leitfähigkeit findet man hieraus durch den Grenzwert $k \rightarrow 0$. Ferner gilt für den Stromoperator in der Form der zweiten Quantisierung

$$\hat{\mathbf{j}} = -\frac{e}{m} \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}}, \quad (26)$$

so daß

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\beta e^2}{6 m^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}') \int_0^{\infty} dt \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}'}^{\dagger} a_{\mathbf{p}'} \rangle \\ &\quad + \text{konj. kompl.} \end{aligned} \quad (27)$$

Der Integrand ist eine zweizeitige Zweiteilchen-GREENSCHE Funktion oder Zeitkorrelationsfunktion. Mit der Bezeichnung

$$G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) = \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}'}^{\dagger} a_{\mathbf{p}'} \rangle \quad (28)$$

findet man schließlich für die statische Leitfähigkeit den formalen Ausdruck

$$\sigma = \frac{\beta e^2}{6 m^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}') \int_0^{\infty} dt G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) + \text{k. k.} \quad (29)$$

oder

$$\sigma = \frac{\beta e^2}{6 m^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}') \lim_{s \rightarrow 0} G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; s), \quad (30)$$

wobei $G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; s)$ die LAPLACE-Transformierte von $G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t)$ ist. Führt man noch

$$\Phi_i(\mathbf{p}; s) = \sum_{\mathbf{p}'} p_i' G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; s) \quad (31)$$

ein und nennt

$$\lim_{s \rightarrow 0} \Phi_i(\mathbf{p}; s) = \Phi_i(\mathbf{p}), \quad (32)$$

so erkennt man leicht die Analogie zur üblichen allgemeinen Form des zur Leitfähigkeit gehörenden kinetischen Koeffizienten. Mit diesen Größen ist nämlich

$$\sigma = \frac{e^2 \beta}{6 m^2} \sum_{\mathbf{p}} (\mathbf{p} \cdot \Phi(\mathbf{p})) + \text{k. k.}, \quad (33)$$

was zu vergleichen ist mit dem zu σ proportionalen kinetischen Koeffizienten

$$L_{11} \sim \int p \varphi_1 \frac{df_0}{dE} d^3p,$$

wobei φ_1 ein Zusatz zur Verteilungsfunktion ist, die einer BOLTZMANN-Gleichung genügt. Wir werden darüber hinaus sehen, daß die Funktion Φ auch einer Gleichung genügt, die die Struktur der BOLTZMANN-Gleichung hat, wenn man sich in der Herleitung der Gleichung auf die führenden Glieder beschränkt. Man sieht also, daß bei dem hier behandelten Problem die allgemeinen Methoden der Quantenstatistik irreversibler Prozesse in ihrer einfachsten Näherung die Ergebnisse der BOLTZMANN-Gleichung liefert.

II. Die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen

Wir betrachten das System der Leitungselektronen in Wechselwirkung mit Phononen. Der HAMILTON-Operator wird geschrieben in der Form

$$H_0 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (34)$$

wobei \mathcal{H}_1 die Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen beschreibt. Man verwendet zweckmäßigerweise als statistische Gesamtheit die großkanonische. Die Operatoren in Gl. (27) sind HEISENBERG-Operatoren

$$a_H(t) = \exp\{i(H_0 - \mu N)t\} a_s \cdot \exp\{-i(H_0 - \mu N)t\}, \quad (35)$$

wenn μ das chemische Potential bezeichnet und a_s der entsprechende SCHRÖDINGER-Operator ist.

Wir wollen im folgenden in der Wechselwirkungsdarstellung bezüglich \mathcal{H}_0 arbeiten. Dazu verwendet man den Evolutionsoperator in der Wechselwirkungsdarstellung¹³

$$U(t, 0) = T \exp\left\{-i \int_0^t \mathcal{H}_1(\tau) d\tau\right\}. \quad (36)$$

Dann ist

$$a_H(t) = U^{-1}(t, 0) a_W(t) U(t, 0), \quad (37)$$

$$\text{wobei } a_W(t) = a_s \exp\{-i(E_p - \mu)t\} \quad (38)$$

der zugehörige Operator im Wechselwirkungsbild ist. E_p sind die Eigenwerte von $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$. Ferner ist noch in Gl. (36)

$$\mathcal{H}_1(\tau) = \exp\{i(\mathcal{H}_0 - \mu N)\tau\} \mathcal{H}_1 \cdot \exp\{-i(\mathcal{H}_0 - \mu N)\tau\}. \quad (39)$$

In der Definition von G ist noch ein zweites Mal die Wechselwirkung enthalten in der Spurbildung mit der Dichtematrix der großkanonischen Gesamtheit.

$$\varrho = \exp\{-\beta(H_0 - \mu N)\}. \quad (40)$$

Diese Dichtematrix genügt der Gleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial \beta} = (\mu N - H_0) \varrho. \quad (41)$$

Die formale Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der SCHRÖDINGER-Gleichung gestattet bekanntlich die Anwendung der quantenfeldtheoretischen Störungstheorie auf statistische Probleme. Man setzt

$$\varrho = \exp\{(\mu N - \mathcal{H}_0)\beta\} U(\beta) \quad (42)$$

und findet für $U(\beta)$

$$U(\beta) = T \exp\left\{-\int_0^\beta \mathcal{H}_1(\tau) d\tau\right\} \quad (43)$$

$$\equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n T\{\mathcal{H}_1(\tau_1) \dots \mathcal{H}_1(\tau_n)\},$$

wobei hier

$$\mathcal{H}_1(\beta) = \exp\{-\beta(H_0 - \mu N)\} \mathcal{H}_1 \cdot \exp\{\beta(H_0 - \mu N)\}. \quad (44)$$

Hier ist der Exponent reell, $U(\beta)$ zeigt also ein monotonen Verhalten, im Gegensatz zu den Größen $U(t, 0)$, die einen imaginären Exponenten besitzen. Beschränkt man sich also auf schwache Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen, so wird man zunächst $U(\beta) = 1$ setzen können und alle Mittelwerte sind über das System der freien Teilchen zu nehmen.

Bei der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hat der HAMILTON-Operator bekanntlich folgendes Aussehen

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}},$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{k}} g(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{p}-\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{k}}^+) \quad (45)$$

¹³ Siehe z. B. D. J. THOULESS, The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, New York 1961.

mit $g(\mathbf{k}) = g(-\mathbf{k}) = g \cdot \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}/2V}$.
Hierbei gilt für die Kopplungskonstante

$$g = \sqrt{V C^2 / N' M s^2}.$$

Ferner bedeuten M , N' Masse und Gesamtzahl der Gitterionen, C ist die SOMMERFELDSche Konstante und s die Schallgeschwindigkeit. $\omega_{\mathbf{k}}$ ist die Energie eines Phonons mit Impuls \mathbf{k} :

$$\omega_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}| s. \quad (46)$$

Das hier verwendete Gitterspektrum entspricht langwelligen longitudinalen Schwingungen und entspricht damit dem Fall tiefer Temperaturen. Die Operatoren a beziehen sich wie in Gl. (27) auf die Elektronen und die b auf die Phononen.

Versteht man also im folgenden unter $a_{\mathbf{p}}(t)$ die Operatoren * im Wechselwirkungsfeld und unter dem Symbol $\langle \dots \rangle$ stets Mittelung über das System der freien Teilchen, so folgt aus (28) und (37) mit $U^{-1}(t, t') = U(t', t)$, sowie unter Verwendung der zyklischen Eigenschaft der Spur

$$\begin{aligned} G(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) &= \langle U(0, t) a_{\mathbf{p}}^+(t) a_{\mathbf{p}}(t) U(t, 0) a_{\mathbf{p}'}^+ a_{\mathbf{p}'} \rangle \\ &= \langle T_{\mathcal{L}} a_{\mathbf{p}}^+(t) a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}'}^+ a_{\mathbf{p}'} \cdot \exp \left\{ -i \int_{\mathcal{L}} \mathcal{H}_1(\tau) d\tau \right\} \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

Dabei ist $T_{\mathcal{L}}$ ein T -Produkt auf der Wege \mathcal{L} (Abb. 1), der durch die spezielle Form der ersten Zeile in Gl. (47) nahegelegt wird.

Die Funktion G ist nun zu berechnen. Solche statistischen Mittelwerte von T -Produkten kann man nach BLOCH und DE DOMINICIS⁹ berechnen. Sie zeigten, daß der gesuchte Mittelwert gleich ist der Summe aller Produkte mit allen möglichen Kontraktionen. In einer Störungstheorie setzt man voraus, daß \mathcal{H}_1 einen Parameter λ enthält, nach dem entwickelt werden kann, und der irgendwie mit der Stärke der Wechselwirkung $g(\mathbf{f})$ zusammenhängt. Die erste Näherung besteht also darin, daß (47) angenähert wird durch den Mittelwert, in dem der e -Faktor fehlt. Bei der Zerlegung solcher Mittelwerte treten sogenannte Propagatoren der Form

$$\langle T_{\mathcal{L}} a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}'}^+(t') \rangle$$

auf. Auf Grund der Vertauschungsrelationen zeigt man sofort, daß ein von Null verschiedenes Ergebnis nur vorhanden ist, wenn $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$. Nun ist

$$\begin{aligned} \langle T_{\mathcal{L}} a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}}^+(t') \rangle &= \begin{cases} \langle a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}}^+(t') \rangle & \text{für } t > t', \\ -\langle a_{\mathbf{p}}^+(t') a_{\mathbf{p}}(t) \rangle & \text{für } t < t'. \end{cases} \end{aligned} \quad (48)$$

* Indizes in Fraktur und Fettdruck sind gleichbedeutend: $\mathbf{p} = \mathbf{p}$; $\mathbf{f} = \mathbf{k}$.

Die Abhängigkeit von den Zeitargumenten ist einfach:

$$a_{\mathbf{p}}(t) = a_{\mathbf{p}} \exp\{-i(E_{\mathbf{p}} - \mu)t\} \equiv a_{\mathbf{p}} \exp\{-i\varepsilon_{\mathbf{p}}t\}.$$

Ferner ist $\langle a_{\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{p}} \rangle = n_{\mathbf{p}}$, also gleich der Anzahl der Elektronen mit Impuls \mathbf{p} , und

$$\langle a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}}^+ \rangle = 1 - n_{\mathbf{p}} \equiv n_{\mathbf{p}}^-,$$

sowie $\langle b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \rangle = N_{\mathbf{k}}^-$; $\langle b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ \rangle = N_{\mathbf{k}}^+$.

Wendet man diese Ergebnisse auf die niedrigste Näherung von Gl. (47) an, so wird

$$G_0(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^-.$$

In der nächsten Näherung der Gl. (47) tritt auf

$$\begin{aligned} G_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) &= -\frac{1}{2} \int_{\mathcal{L}} dt_1 \int_{\mathcal{L}} dt_2 \\ &\cdot \langle T_{\mathcal{L}} a_{\mathbf{p}}^+(t) a_{\mathbf{p}}(t) a_{\mathbf{p}'}^+ a_{\mathbf{p}'} \mathcal{H}_1(t_1) \mathcal{H}_1(t_2) \rangle, \end{aligned} \quad (49)$$

worin noch $\mathcal{H}_1(t)$ einzusetzen ist. Man braucht also unter anderen Propagatoren auch noch solche vom Typ $\langle T_{\mathcal{L}} b_{\mathbf{k}}(t_1) b_{\mathbf{k}}^+(t_2) \rangle$ und $\langle T_{\mathcal{L}} b_{-\mathbf{k}}^+(t_1) b_{-\mathbf{k}}(t_2) \rangle$. Zunächst sei $t_1 > t_2$:

$$\begin{aligned} \langle b_{\mathbf{k}}(t_1) b_{\mathbf{k}}^+(t_2) \rangle &= \langle b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ \rangle \exp\{-i\omega_{\mathbf{k}}(t_1 - t_2)\} \\ &= N_{\mathbf{k}}^+ \exp\{-i\omega_{\mathbf{k}}(t_1 - t_2)\} \end{aligned} \quad (50)$$

und

$$\begin{aligned} \langle b_{-\mathbf{k}}^+(t_1) b_{-\mathbf{k}}(t_2) \rangle &= \langle b_{-\mathbf{k}}^+ b_{-\mathbf{k}} \rangle \exp\{i\omega_{\mathbf{k}}(t_1 - t_2)\} \\ &= N_{\mathbf{k}}^- \exp\{i\omega_{\mathbf{k}}(t_1 - t_2)\}. \end{aligned} \quad (51)$$

Analoge Resultate gelten für $t_1 < t_2$.

Um nun die einzelnen Glieder bei der Benutzung der Ergebnisse von BLOCH und DE DOMINICIS bei der Zerlegung des Mittelwerts in Kontraktionen einfach darstellen zu können, wird man die „Ring-Diagramme“ benutzen. So läßt sich

$$G_0(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; t) = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^-$$

darstellen durch das Diagramm in Abb. 2. Alle möglichen Beiträge zu G_2 werden durch insgesamt 24 Diagramme dargestellt, von denen nur eines in Abb. 3 angegeben sei.

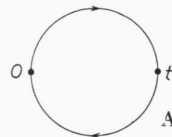


Abb. 1.

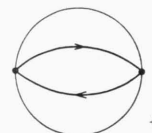


Abb. 2.

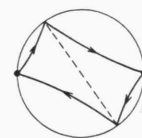


Abb. 3.

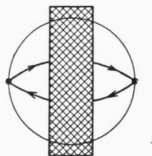


Abb. 4.

Zur Berechnung der Beiträge der Diagramme muß man passende Regeln aufstellen, so daß bei Benutzung dieser Regeln gerade alle möglichen Kontraktionen entstehen. Bei der Auswertung der 24 Diagramme zeigt es sich, daß einzelne Beiträge gegen-

einander herausfallen. Summiert man die übrigen Anteile, so ergibt sich (bereits für die FOURIER-Transformierte der nächsten Näherung für G):

$$G_2(p, p'; s) = \frac{p^2(k)}{s^2} n_{p'}^- n_p^- \bar{P}_2(p, p'; s). \quad (52)$$

Dabei ist $(q = p' - p)$

$$\begin{aligned} \bar{P}_2(p, p'; s) &= \bar{P}_0(p, p'; s) - \delta_{pp'} \sum_q \bar{P}_0(p, q; s), \\ \bar{P}_0(p, p'; s) &= (n_p^- N_q^+ + n_p N_q^-) \left[\frac{1}{s+i(\epsilon_p - \epsilon_{p'} + \omega_q)} + \frac{1}{s+i(\epsilon_{p'} - \epsilon_p - \omega_q)} \right] \\ &\quad + (n_p^- N_q^- + n_p N_q^+) \left[\frac{1}{s+i(\epsilon_p - \epsilon_{p'} - \omega_q)} + \frac{1}{s+i(\epsilon_p - \epsilon_p + \omega_q)} \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

Die Größen $P(p, p'; s) = g^2(f) \bar{P}(p, p'; s)$ hängen mit Übergangswahrscheinlichkeiten zusammen für Übergänge von p' nach p . Die eckigen Klammern hängen eng zusammen mit den δ -Funktionen, die üblicherweise in Übergangswahrscheinlichkeiten enthalten sind. Schreibt man die erste eckige Klammer um in

$$\frac{1}{s+i(\epsilon_p - \epsilon_{p'} + \omega_q)} + \frac{1}{s-i(\epsilon_p - \epsilon_{p'} + \omega_q)}$$

und bedenkt, daß uns der Grenzfall $s \rightarrow 0$ interessiert, so kann man Gebrauch machen von der Identität (19). Der interessierende Ausdruck ist von der Form

$$\frac{1}{\epsilon+i x} + \frac{1}{\epsilon-i x} = 2\pi \delta(x). \quad (54)$$

III. Die Transportgleichung und ihre Lösung

In Gl. (52) steht die zweite Näherung für die gesuchte Funktion $G(p, p'; s)$. Wir wollen uns nun

mit den höheren Näherungen befassen. Durch teilweises Aufsummieren dieser höheren Glieder erhält man dann eine Transportgleichung für eine Funktion, die den Diagonalelementen einer Dichtematrix entspricht.

Jedes Diagramm ist von der in Abb. 4 skizzierten Struktur. Für die n -te Näherung für G erhält man einen Ausdruck der Form

$$\begin{aligned} G_n(p, p'; s) &= \frac{1}{s^2} \sum_f f(f, p') P_n(f, p; s), \\ f(p, p') &= \delta_{pp'} n_p^- n_p. \end{aligned} \quad (55)$$

Unter den Diagrammen höherer Ordnung gibt es reduzible und irreduzible. Die reduziblen Diagramme lassen sich durch Trennung von zwei Elektronenlinien in Diagramme niedrigerer Ordnung zerlegen. Also besteht P_n aus der Summe aller reduziblen Anteile $P_n^{(r)}$ und der irreduziblen Anteile $P_n^{(i)}$. Man leitet mit Hilfe einer DYSON-Gleichung (Abb. 5) sofort die Transportgleichung für G her:

$$G(p, p'; s) = \frac{1}{s} f(p, p') + \frac{1}{s} \sum_f G(f, p'; s) P^{(i)}(f, p; s). \quad (56)$$

Geht man hierin in der Ordnung der Diagramme nur bis $n=2$ [wegen $U(\beta) = 1$], so wird mit Gl. (53)

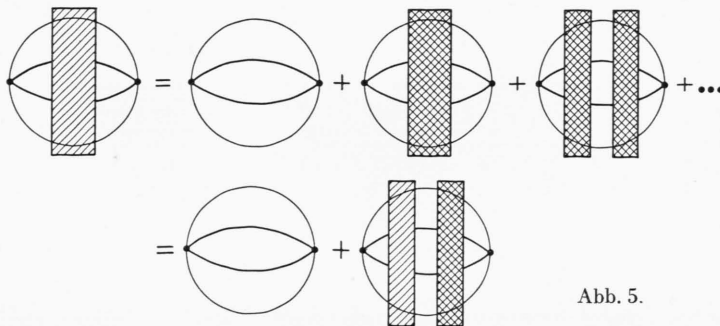


Abb. 5.

$$\begin{aligned} s G(p, p'; s) &= f(p, p') + \sum_{\mathbf{f}} G(\mathbf{f}, p'; s) \left\{ P_0(\mathbf{f}, p; s) - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{q}} P_0(\mathbf{f}, \mathbf{q}; s) \right\} \\ &= f(p, p') + \sum_{\mathbf{f}} G(\mathbf{f}, p'; s) P_0(\mathbf{f}, p; s) - \sum_{\mathbf{q}} G(p, p'; s) P_0(p, \mathbf{q}; s) \end{aligned} \quad (57)$$

oder mit den in Gl. (31) eingeführten Größen

$$s \Phi_i(p; s) = \sum_{p'} p_i' f(p, p') + \sum_{\mathbf{f}} \Phi_i(\mathbf{f}; s) P_0(\mathbf{f}, p; s) - \sum_{\mathbf{q}} \Phi_i(p; s) P_0(p, \mathbf{q}; s). \quad (58)$$

Diese Gleichung entspricht der Gl. (25) von KOHN und LUTTINGER² für die Diagonalelemente der Dichtematrix.

Wie es auch die Definition der statischen Leitfähigkeit in Gl. (37) verlangt, machen wir den Grenzübergang $s \rightarrow 0$. Ist $\lim_{s \rightarrow 0} P_0(\mathbf{f}, p; s) = P_0(\mathbf{f}, p)$ und benutzt man Gl. (32), so entsteht

$$0 = p_i n_p n_p^- + \sum_{\mathbf{f}} \{ \Phi_i(\mathbf{f}) P_0(\mathbf{f}, p) - \Phi_i(p) P_0(p, \mathbf{f}) \}. \quad (58)$$

Diese Gleichung für $\Phi_i(p)$ ist einfach zu lösen. Macht man den Ansatz

$$\sum_{\mathbf{f}} k_j P_0(p, p - \mathbf{f}) = \frac{p_j}{\tau(p)}, \quad (59)$$

der durch bekannte Zusammenhänge zwischen Relaxationszeit und Übergangswahrscheinlichkeiten nahegelegt wird, so erhält man

$$\Phi_i(p) = p_i n_p n_p^- \tau(p). \quad (60)$$

Dazu tritt noch die Lösung der homogenen Gleichung. Man macht sich leicht klar, daß diese Lösung zur Leitfähigkeit nichts beiträgt, ganz analog zu der Situation bei der Behandlung dieses Problems mit Hilfe einer die BOLTZMANN-Gleichung erfüllenden Verteilungsfunktion.

Damit ist

$$\sigma = \frac{e^2 \beta}{6 m^2} \sum_p p^2 n_p n_p^- \tau(p) + \text{k. k.} \quad (61)$$

Diesen Ausdruck bringt man leicht auf die bekannte Form

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau(p_0), \quad (62)$$

wo p_0 der FERMI-Impuls und n die Anzahl der Elektronen pro cm^3 ist. Dabei macht man Gebrauch von

$$F(p_0) = - \int_0^\infty dp \frac{\partial n_p}{\partial p} F(p) = \frac{2 \pi^2 \beta}{m} \sum_p n_p n_p^- \frac{1}{p} F(p), \quad (63)$$

wobei $\partial n_p / \partial p$ in der ersten Gleichung als reine δ -Funktion angesehen wird und $F(p)$ eine stetige Funktion ist. Wir wollen $\tau(p_0)$ berechnen, um das

BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz zu erhalten. Dazu braucht man in Gl. (59) die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_0(p, p - \mathbf{f})$, die nach

$$P_0(p, p - \mathbf{f}) = g^2(\mathbf{f}) \bar{P}_0(p, p - \mathbf{f})$$

mit den in Gl. (53) auftretenden Größen zusammenhängen. Benutzt man darin (54) sowie die Eigenschaften der δ -Funktionen, so ergibt sich

$$P_0(p, p - \mathbf{f}) = 2 \pi g^2(\mathbf{f}) \frac{n_{p-k}}{n_p} \cdot \{ N_{\mathbf{k}}^- \delta(\varepsilon_{p-k} - \varepsilon_p + \omega_{\mathbf{k}}) + N_{\mathbf{k}}^+ \delta(\varepsilon_{p-k} - \varepsilon_p - \omega_{\mathbf{k}}) \}. \quad (64)$$

Dieser Ausdruck ist in Gl. (59) und dann in Gl. (63) einzusetzen. Die Faktoren $n_p^- n_{p+k}$ und $n_{p+k} n_p$ sind schnell veränderlich, so daß man die übrigen von p abhängenden Faktoren vor die Summe über p ziehen darf. Die Summen über p und über k in der so entstandenen Gleichung für $1/\tau(p_0)$ werden in Integrale verwandelt. Das Integral über p ist einfach, da die Faktoren $n_p n_{p+k}$ und $n_{p+k} n_p \delta$ -funktionsartig sind. Das Integral über k ist unter der Berücksichtigung von $g^2(\mathbf{k}) \sim |\mathbf{k}|$ proportional dem auch bei SOMMERFELD und BETHE¹⁴ auftretenden Integral

$$J_5\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \int_0^{\Theta/T} \frac{\eta^5 d\eta}{(e\eta - 1)(1 - e^{-\eta})}.$$

Auf diese Weise ergibt sich schließlich

$$\tau(p_0) = \frac{9 M N \pi p_0^3 s^0}{m C^2 (k_B T)^5 J_5(\Theta/T)},$$

was mit Gl. (62) gerade das BLOCH-GRÜNEISEN-Gesetz darstellt.

Die hier hergeleitete Transportgleichung, die das bekannte Widerstandsverhalten liefert, ist prinzipiell einfach auszudehnen auf den Fall der frequenzabhängigen Leitfähigkeit und andererseits auch auf höhere Näherungen in der Kopplung, wo man also

¹⁴ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. 24, Teil II, Springer-Verlag, Berlin 1933.

$U(\beta) \neq 1$ hat. Schließlich sei noch etwas über den Zusammenhang der Transporttheorie mit Hilfe der GREENschen Funktionen mit der konventionellen Behandlung solcher Probleme mit der BOLTZMANN-Gleichung gesagt. Die Transportgleichung (58) ist der Struktur nach formal ähnlich einer üblichen Transportgleichung; das erste Glied rührt her von der

Beschleunigung der Elektronen durch das äußere Feld, und das zweite Glied beschreibt die Relaxation durch Stöße.

Herrn Prof. Dr. M. KOHLER danke ich für zahlreiche Anregungen und ständige Förderung und Herrn Prof. Dr. H. G. REIK für interessante Diskussionen.