

NOTIZEN

Zur Transformation des Fröhlichschen Hamilton-Operators

VON ALBERT HAUG

Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1226—1227 [1964]; eingeg. am 3. August 1964)

In der Theorie der Supraleitung geht man vielfach von einem HAMILTON-Operator aus, der zuerst von FRÖHLICH¹ formuliert wurde und sich aus je einem Anteil der Elektronen, der Phononen und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zusammensetzt:

$$H = H_e + H_p + H_{ep} \\ = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) \\ + i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (1)$$

$a_{\mathbf{k}}^*$, $a_{\mathbf{k}}$ sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Elektronen, $b_{\mathbf{q}}^*$, $b_{\mathbf{q}}$ für die Phononen, $E_{\mathbf{k}}$ bzw. $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$ deren Energien. $g_{\mathbf{q}}$ ist die Kopplungskonstante, die in der üblichen Näherung nur vom Betrag des Ausbreitungsvektors \mathbf{q} der Phononen abhängt, so daß neben $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$ auch $g_{\mathbf{q}} = g_{-\mathbf{q}}$ gilt. Von der COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen ist ebenso wie von ihrem Spin abgesehen, da dies für die folgenden Betrachtungen nichts ausmacht. Diesen HAMILTON-Operator transformiert man in der Weise, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in erster Näherung herausfällt. An ihrer Stelle erhält man einerseits eine Renormierung der Phononenenergien (bzw. der Gitterfrequenzen), andererseits eine zusätzliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die für die Deutung der Supraleitung wesentlich ist. Dies leistet die unitäre Transformation

$$U = e^{iS}, \quad S = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (2)$$

Führt man diese Transformation bis zu Gliedern 2. Ordnung in der Kopplungskonstanten durch², so erhält man den transformierten HAMILTON-Operator:

$$H_{tr} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) \\ + i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} f_{ep}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \\ + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 f_r(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) (b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}) \\ + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'} g_{\mathbf{q}}^2 f_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^* a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}, \quad (3) \\ f_{ep}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 1 + C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}), \\ f_r(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \{2 + C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}})\}, \\ f_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \{2 + C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}})\} \\ + \frac{1}{2} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\mathbf{q}} \{2 + C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\mathbf{q}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}})\}.$$

¹ H. FRÖHLICH, Proc. Roy. Soc. Lond. A **215**, 291 [1952]. Vgl. auch C. G. KUPER, Adv. Phys. **3**, 1 [1959].

Die ersten drei Glieder beschreiben wieder die Elektronen, Phononen und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, das vierte die Renormierung der Phononenenergien, das fünfte die zusätzliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Diese Ausdrücke haben je nach dem Werte von $C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$ verschiedenen Charakter, worauf im folgenden eingegangen werden soll.

Gewöhnlich¹ wählt man die Transformation so, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, d. h. der Faktor f_{ep} in (3), verschwindet. Dazu muß

$$C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = - \frac{1}{E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \quad (4)$$

sein. Man überzeugt sich leicht, daß dies gleichbedeutend damit ist, daß für den Kommutator

$$[H_e + H_p, S] = i H_{ep} \quad (5)$$

gilt. In diesem Falle ist die Renormierung der Phononenenergien und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch die Faktoren

$$f_r = \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}}, \quad f_{ee} = \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{q}})^2} \quad (6)$$

bestimmt. Letzterer liefert je nach dem Vorzeichen des Nenners eine abstoßende oder anziehende Wechselwirkung. Für die Supraleitung ist bekanntlich die anziehende Elektron-Elektron-Wechselwirkung von ausschlaggebender Bedeutung. Hier vernachlässigt man daher die Glieder abstoßenden Charakters überhaupt, indem man einfach im Nenner $(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2$ wegläßt.

Nun drängt sich natürlich die Frage auf — und dies ist der wesentliche Zweck dieser Notiz —, ob man die Transformation nicht gleich so durchführen kann, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung rein anziehenden Charakter, d. h. negatives Vorzeichen, hat. Es zeigt sich, daß dies der Fall ist, wenn

$$C_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = -1/\hbar \omega_{\mathbf{q}} \quad (7)$$

ist; analog zu (5) ist dies gleichbedeutend damit, daß

$$[H_p, S] = i H_{ep} \quad (8)$$

ist. In diesem Falle wird nämlich

$$f_{ee} = -1/\hbar \omega_{\mathbf{q}} \quad (9)$$

stets negativ. Andererseits verschwindet dann die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht, sondern ist durch einen Faktor

$$f_{ep} = (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})/\hbar \omega_{\mathbf{q}} \quad (10)$$

gegeben. Physikalisch bedeutet dies, daß auch ein Glied auftritt, das der Normalleitung entspricht. Wenn man diese wie üblich störungstheoretisch berechnet, so

² Die nichtdiagonalen quadratischen Terme in $b_{\mathbf{q}}^*$, $b_{\mathbf{q}}$ sind wie üblich nicht berücksichtigt.



wird überdies infolge des Energiesatzes $f_{ep} = 1$. Dies besagt, daß die übliche Elektron-Phonon-Wechselwirkung praktisch unverändert erhalten bleibt. Schließlich ist hier für die Renormierung der Phononenenergien der Ausdruck

$$f_r = \frac{E_{t-q} - E_t - \hbar\omega_q}{(\hbar\omega_q)^2} \quad (11)$$

verantwortlich.

Wenn man die Bedingungen (5) und (8) für die bisherigen Transformationen betrachtet, so wird man sofort auf eine weitere Transformation geführt, für die

$$[H_e, S] = i H_{ep} \quad (12)$$

gelten soll. Diese Transformation, auf die HELMIS³ in anderem Zusammenhang hingewiesen hat, ändert jedoch am ursprünglichen HAMILTON-Operator kaum etwas und soll nur der Vollständigkeit halber angeführt werden. In diesem Falle erhält man:

$$C_{tq} = -\frac{1}{E_{t-q} - E_t}, \quad f_{ep} = \frac{\hbar\omega_q}{E_t - E_{t-q}}, \quad (13)$$

$$f_{ee} = \frac{\hbar\omega_q}{(E_t - E_{t-q})^2}, \quad f_r = \frac{E_t - E_{t-q} + \hbar\omega_q}{(E_t - E_{t-q})^2}.$$

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung unterscheidet sich von der ursprünglichen Form wieder nur durch einen Faktor, der bei einer störungstheoretischen Berechnung Eins wird. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung hat rein abstoßenden Charakter wie die normale COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen und bietet daher auch nichts wesentlich Neues.

Die vorstehenden Betrachtungen lassen erkennen, daß die bisher nicht diskutierte 2. Transformation den

physikalischen Verhältnissen sehr viel besser angepaßt ist als die gewöhnlich benutzte 1. Transformation. Im 2. Fall erhält man nämlich unmittelbar eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung rein anziehenden Charakters, wie man sie für die Elektronenpaare der Supraleitung benötigt, während man im 1. Fall ohne Begründung eine Reihe von Gliedern zusätzlich weglassen muß. Dazu kommt, daß im 2. Fall die für die Normalleitung verantwortliche Elektron-Phonon-Wechselwirkung erhalten bleibt, während sie im 1. Fall völlig wegfällt. Außerdem tritt hier die mathematische Schwierigkeit nicht auf, die im 1. Fall dadurch entsteht, daß die Nenner in (4) und (6) verschwinden können¹. Insgesamt erhält man also mit der 2. Transformation ein konsistentes Schema folgenden Inhalts: In nullter Näherung (bezüglich der Kopplungskonstanten) hat man die ungekoppelten Systeme der Elektronen und Phononen. In erster Näherung kommt dazu die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die in üblicher Weise die Normalleitung liefert. In zweiter Näherung erhält man Zusatzglieder zu den ungekoppelten Systemen. Bei den Phononen führt dies zu einer Renormierung der Phononenenergien, bei den Elektronen zu einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung anziehenden Charakters, die für die Supraleitung verantwortlich ist.

Andererseits zeigen die verschiedenen Möglichkeiten, daß eine derartige Transformation niemals ein Kriterium für ihre Güte in sich birgt, zumal sie immer nur in einer gewissen Näherung durchgeführt werden kann. Vielmehr handelt es sich nur um eine Methode, die physikalisch wesentlichen Teile aus dem allgemeinen HAMILTON-Operator herauszuschälen. Offensichtlich wird dies mit dem hier eingeführten zweiten Verfahren am besten erreicht.

³ G. HELMIS, Ann. Phys. Lpz. **19**, 41 [1957].

Krypton and Xenon in the Oceans

By H. HINTENBERGER, H. KÖNIG and L. SCHULTZ

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

and

H. E. SUESS *

University of California, San Diego

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1227—1228 [1964]; eingeg. am 7. August 1964)

The helium, neon and argon content of deep ocean water has been determined recently by KÖNIG, WÄNKE, BIEN, RAKESTRAW and SUESS¹. Some of the water samples used in this investigation were also used by us for the determination of xenon and krypton. For these two gases an isotope dilution method was used, with

spikes of mono-isotopic xenon and bi-isotopic krypton. These spikes were obtained from the Argon National Laboratory by the courtesy of Dr. D. C. HESS. The isotopic composition of the krypton and xenon in the gases extracted from the sea water, was determined in a 60°-mass-spectrometer in steady operation with an accuracy of about 1%.

The main error in the determination came from the uncertainty in the amounts of spike-xenon and -krypton added to the samples. The amounts of spikes were of the order of 10^{-6} cm³ STP for xenon and about 10^{-5} cm³ STP for krypton. Spikes were added to the evacuated water containers, prior to the time of sampling. Further details in the sampling technique are described in the paper by KÖNIG et al.¹.

* This work was financially supported in part by the Office of Naval Research, Washington D.C.

¹ H. KÖNIG, H. WÄNKE, G. S. BIEN, N. W. RAKESTRAW and H. E. SUESS, Helium and Neon in the Oceans, Deep-Sea Res. **11**, 243 [1964].