

## Zu de Gennes' Methode der Korrelationsfunktion in der Theorie der Supraleitung

GERHART LÜDERS

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 680—688 [1966]; eingegangen am 25. Februar 1966)

At a second order transition, gap function and transition temperature of a superconductor can be determined from a linear integral equation. According to DE GENNES, the kernel of this integral equation may be obtained from a correlation function. This relation between correlation function and kernel is critically discussed. It is shown that the quantum mechanical correlation function is to be replaced by its slowly varying part, and it is suggested that the latter may be calculated from classical mechanics. The classical correlation function can be expressed as a momentum integral over a distribution in phase space developing with time according to the laws of classical mechanics. In the presence of statistically distributed impurities, the distribution function obeys the BOLTZMANN equation. Finally, the mathematical formulation of reflection properties of surfaces is discussed.

Eine bequeme Formulierung der Theorie der Supraleitung geht aus von den GORKOVschen Gleichungen<sup>1</sup> für GREENSche Funktionen. In diesen Gleichungen tritt die Lückenfunktion (das Paarpotential)  $\Delta(\mathbf{r})$  auf, die ihrerseits aus der anomalen GREENschen Funktion zu berechnen ist. Bei einem Übergang zweiter Ordnung zwischen normaleitendem und supraleitendem Zustand wird diese Beziehung zu einer linearen Integralgleichung für die Lückenfunktion, deren Kern sich durch die GREENsche Funktion im normaleitenden Zustand ausdrücken läßt. Die Sprungtemperatur folgt dann aus der Existenz einer Lösung dieser Integralgleichung.

In einer wichtigen Arbeit konnte DE GENNES<sup>2</sup> im Anschluß an VAN HOVE<sup>3</sup> zeigen, daß sich der Kern der Integralgleichung (im folgenden kurz Integralkern genannt) durch ein LAPLACE-Integral über eine Korrelationsfunktion ausdrücken läßt. Verallgemeinerungen dieses Zusammenhangs zwischen Integralkern und Korrelationsfunktion auf Supraleiter im Magnetfeld wurden in weiteren Arbeiten<sup>4</sup> angegeben und benutzt.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Zusammenhang untersucht, allerdings nur für Systeme, die invariant gegen Zeitumkehr sind. Damit scheiden Supraleiter in Magnetfeldern und solche mit paramagnetischen Zusätzen aus den Betrachtungen aus. Bei der kritischen Diskussion in Abschn. 1 wird sich herausstellen, daß der von DE GENNES angegebene einfache Zusammenhang zwischen Integralkern und quantenmechanischer Korrelationsfunktion nur dann richtig ist, wenn die Korrelationsfunktion eine lang-

sam veränderliche Funktion der Energie ist. Andernfalls darf nur der (zunächst nicht präzis definierte) langsam veränderliche Teil der Korrelationsfunktion eingesetzt werden.

In Abschn. 2 wird als Beispiel ein System freier Elektronen betrachtet. Die quantenmechanische Korrelationsfunktion erweist sich als in allen Variablen schnell veränderlich. Spaltet man aber (vielleicht nicht ganz willkürlich) einen langsam veränderlichen Anteil ab und verwendet nur diesen, so ergibt die DE GENNESSche Beziehung den richtigen Integralkern. Zugleich zeigt sich, daß dieser langsam veränderliche Anteil der Korrelationsfunktion übereinstimmt mit einer Korrelationsfunktion, die klassisch als Mittelwert auf der (nicht-normierten) mikrokanonischen Gesamtheit berechnet wird. Diese Übereinstimmung im Beispiel führt zu der Vermutung, daß der langsam veränderliche Anteil, der für den Integralkern benötigt wird, allgemein klassisch berechnet werden darf. In der vorliegenden Arbeit werden Folgerungen aus dieser Vermutung gezogen (Abschn. 3), aber sie wird nicht bewiesen. Es zeigt sich, daß die klassische Korrelationsfunktion als Impulsintegral über eine Verteilungsfunktion im Phasenraum geschrieben werden kann, die sich aus einem gegebenen Anfangszustand nach den Gesetzen der klassischen Mechanik zeitlich entwickelt.

Befinden sich in dem Leiter statistisch verteilte Fremdatome oder Störstellen, so beschreibt man die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion zweckmäßig durch eine BOLTZMANN-Gleichung; das geschieht in Abschn. 4. Von hier aus kann im Prinzip

<sup>1</sup> L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **36**, 1918 [1959], engl. Übers. Soviet Phys.—JETP **9**, 1364 [1959].

<sup>2</sup> P. G. DE GENNES, Rev. Mod. Phys. **36**, 225 [1964].

<sup>3</sup> L. VAN HOVE, Phys. Rev. **95**, 1374 [1954].

<sup>4</sup> P. G. DE GENNES, Phys. kondens. Materie **3**, 79 [1964]. — P. G. DE GENNES u. M. TINKHAM, Physics **1**, 107 [1964].



DE GENNES' Diffusionsnäherung abgeleitet werden. Die Reflexionseigenschaften von Oberflächen lassen sich durch Randbedingungen kennzeichnen, die die Verteilungsfunktionen der einfallenden und reflektierten Teilchen verknüpfen. Für den Integralkern, der in den Randbedingungen auftritt, werden allgemeine Bedingungen angegeben und diskutiert.

Überhaupt liegt das Schwergewicht der Arbeit auf den allgemeinen Zusammenhängen. In Abschn. 1 werden (bereits bekannte) Aussagen über den Integralkern und über die quantenmechanische Korrelationsfunktion zusammengestellt. Auf jeder Stufe der Überlegungen wird geprüft, ob die Aussagen erfüllt sind. Das wird in Abschn. 3 für die klassische Korrelationsfunktion zunächst allgemein und dann in Abschn. 4 für die Korrelationsfunktion gezeigt, die aus einer Lösung der BOLTZMANN-Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen berechnet werden kann.

Wir vermuten, daß diese Überlegungen einigen Theoretikern bekannt sind. Die Anwendungen, die DE GENNES selbst von seiner Methode macht, zeigen, daß er von der Vorstellung klassischer Bahnen ausgeht. Trotzdem könnte es erwünscht sein, diese Gesichtspunkte einem größeren Kreis mitzuteilen.

### 1. Integralkern und Korrelationsfunktion

Nach GORKOV<sup>1</sup> kann die Sprungtemperatur  $T_c$  eines Supraleiters bei einem Übergang zweiter Ordnung zwischen normalleitendem und supraleitendem Zustand aus folgender Integralgleichung bestimmt werden

$$\Delta(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) T_c \int d^3\mathbf{r}' \sum_{\omega} G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G_{\omega}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

Dabei ist  $\Delta(\mathbf{r})$  die Lückenfunktion oder das Paarpotential,  $g(\mathbf{r})$  die (u. U. ortsabhängige) Kopplungskonstante der BCS-Theorie<sup>5</sup> und  $T_c$  die Sprungtemperatur (mit  $k=1$ ) ;  $\omega$  durchläuft alle positiven und negativen ungeradzahligen Vielfachen von  $\pi T_c$  (hier und in dem Faktor vor dem Integral tritt die gesuchte Sprungtemperatur auf).  $G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  stellt die GREENSCHE Funktion des Normalleiters dar, die

$$\left( i\omega + \frac{1}{2m} \Delta - V(\mathbf{r}) + \mu \right) G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2)$$

<sup>5</sup> J. BARdeen, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957]. In dieser Arbeit wird die Kopplungskonstante mit  $V$  bezeichnet.

(mit  $\hbar = 1$ ) gehorcht. Es soll kein magnetisches Feld vorhanden sein, was eine wesentliche Vereinfachung der nachfolgenden Betrachtungen darstellt; zugleich lassen sich physikalisch sehr interessante Fragen so nicht behandeln (vgl. aber<sup>4</sup>). In dem Potential  $V(\mathbf{r})$  können Einflüsse von Oberflächen und dgl. sowie Wechselwirkungen mit Zusätzen enthalten sein; paramagnetische Zusätze bleiben ausgeschlossen. Die Größe  $\mu$  bedeutet das chemische Potential. Gl. (1) erlaubt nicht nur, die Sprungtemperatur  $T_c$  (aus der Existenz einer Lösung), sondern auch (bis auf einen Faktor) das Paarpotential  $\Delta(\mathbf{r})$  zu bestimmen.

Ausgehend von der Ein-Teilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left( -\frac{1}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) - \mu \right) w_m(\mathbf{r}) = \eta_m w_m(\mathbf{r}) \quad (3)$$

für die Elektronen im normalleitenden Zustand kann die GREENSCHE Funktion  $G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  durch das vollständige Orthonormalsystem der  $w_m(\mathbf{r})$  ausgedrückt werden

$$G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_m \frac{w_m(\mathbf{r}) w_m^*(\mathbf{r}')}{i\omega - \eta_m}. \quad (4)$$

Wegen Invarianz gegen Zeitumkehr, d. h. weil Gl. (3) auch für  $w_m^*(\mathbf{r})$  gilt, kann man das vollständige System der  $w_m(\mathbf{r})$  durch das vollständige System der  $w_m^*(\mathbf{r})$  ersetzen. Man findet damit

$$G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (5)$$

Für den Integralkern in Gl. (1)

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G_{\omega}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (6)$$

erhält man aus Gl. (4)

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{mn} \frac{w_m(\mathbf{r}) w_m^*(\mathbf{r}') w_n^*(\mathbf{r}') w_n(\mathbf{r})}{(\eta_m + i\omega)(\eta_n - i\omega)}. \quad (7)$$

Wir gewinnen einige allgemeine Aussagen über  $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Zunächst folgt ohne Benutzung der Invarianz gegen Zeitumkehr durch Vertauschung der Summationsindizes  $m$  und  $n$

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K_{-\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (8)$$

Aus der Invarianz gegen Zeitumkehr folgte Gl. (5) und damit

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (9)$$

Ersetzt man ferner in Gl. (7)  $w_m(\mathbf{r})$  durch  $w_m^*(\mathbf{r})$  (wiederum wegen Invarianz gegen Zeitumkehr), so folgt zunächst

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{mn} \frac{w_m^*(\mathbf{r}) w_n(\mathbf{r}) w_n^*(\mathbf{r}') w_m(\mathbf{r}')}{(\eta_m + i\omega)(\eta_n - i\omega)} \quad (10)$$

und nach Integration über  $\mathbf{r}$

$$\int K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} = \sum_m \frac{|w_m(\mathbf{r}')|^2}{\eta_m^2 + \omega^2}. \quad (11)$$

Hier ersetzen wir die Summe durch ein Integral über die Variable  $\eta$ , was unproblematisch ist, wenn alle Lineardimensionen des Leiters groß sind gegen die reziproke FERMI-Wellenlänge, also die Gitterkonstante. Wir ziehen noch für genügend kleine  $|\omega|$  (!) die an der FERMI-Kante langsam veränderlichen Größen heraus und erhalten, wenn dann die  $\eta$ -Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$  erstreckt wird,

$$\int K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} = \pi N(\mathbf{r}') / |\omega| \quad (12)$$

$$\text{mit } N(\mathbf{r}') = N_0 |\overline{w_m(\mathbf{r}')}|^2. \quad (13)$$

Dabei ist  $N_0$  die Termdichte an der FERMI-Kante; der waagerechte Strich bedeutet Mittelbildung an der FERMI-Kante. Die Größe  $N(\mathbf{r}')$  kann als Termdichte am Ort  $\mathbf{r}'$  bezeichnet werden. Wegen Gl. (9) gilt eine Gl. (12) entsprechende Beziehung bei Integration über die hintere Variable  $\mathbf{r}'$ .

Nach DE GENNES<sup>2</sup> kann der Integralkern  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  durch eine Korrelationsfunktion ausgedrückt werden. Ausgehend von Gl. (10) findet man nach einigen elementaren Umformungen [unter Hinzuziehung von Gl. (8) für  $\omega < 0$ ]

$$K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = i \int_0^\infty dt \sum_m \frac{\exp\{-i(\eta_m + |\omega|)t\}}{\eta_m + i|\omega|} \mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \quad (14)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &= \sum_n w_m^*(\mathbf{r}) w_n(\mathbf{r}) w_n^*(\mathbf{r}') w_m(\mathbf{r}') \\ &\times \exp\{i(\eta_m - \eta_n) t\} \\ &= (w_m, \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}') w_m). \end{aligned} \quad (15)$$

Hierbei sind  $\mathbf{r}(t)$  und  $\mathbf{r}(0)$  Operatoren in der HEISENBERG-Darstellung,  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  c-Zahl-Vektoren. Das ist im wesentlichen bereits eine Korrelationsfunktion. Jetzt wird in Gl. (14) die Summe durch ein  $\eta$ -Integral ersetzt [vgl. die Diskussion nach Gl. (11)]. Ferner wird angenommen, daß der Mittelwert von  $\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  eine langsam veränderliche Funktion von  $\eta$  ist und für hinreichend kleine  $|\omega|$  (!) an der FERMI-Kante aus dem Integral herausgezogen werden kann; in Abschn. 2 wird sich zeigen, daß dies eine viel problematischere Annahme ist als die beim Übergang von Gl. (11) nach Gl. (12) benutzte. Macht man aber diese Annahmen, so findet man die wichtige Beziehung von DE GENNES

$$K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2\pi \int_0^\infty dt \exp\{-2|\omega|t\} \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \quad (16)$$

$$\text{mit } \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = N_0 \overline{\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}; \quad (17)$$

vgl. die Erläuterungen zu Gl. (13). Es sei noch einmal betont, daß die Invarianz gegen Zeitumkehr bei Ableitung von Gl. (16) eine wesentliche Rolle spielte.

Es sollen jetzt allgemeine Aussagen über  $\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  und  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  gewonnen werden. Sieht man nicht die  $w_n(\mathbf{r})$ , sondern die  $w_n^*(\mathbf{r})$  als Basis an, wobei wieder Invarianz gegen Zeitumkehr vorausgesetzt werden muß, so folgt aus Gl. (15)

$$\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \mathcal{F}_{m^*}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t). \quad (18)$$

Hierbei ist unter  $\mathcal{F}_{m^*}(\dots)$  der Erwartungswert bezüglich  $w_{m^*}(\mathbf{r})$  verstanden. Verwendet man jetzt Gl. (17), so folgt die Beziehung

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \mathcal{F}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, t). \quad (19)$$

Wegen Gl. (16) gilt dann die entsprechende Beziehung, nämlich Gl. (9), auch für  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , wie oben bereits bewiesen wurde. Aus Gl. (15) folgt weiter unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation die Aussage

$$\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |w_m(\mathbf{r})|^2. \quad (20)$$

Mit den Gln. (17) und (13) ergibt sich daraus

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') N(\mathbf{r}). \quad (21)$$

Ebenso folgt aus Gl. (15) für beliebige  $t$  durch Integration über  $\mathbf{r}$

$$\int \mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r} = |w_m(\mathbf{r}')|^2 \quad (22)$$

und daraus wegen Gln. (17) und (13)

$$\int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r} = N(\mathbf{r}'). \quad (23)$$

Die in den Gln. (22) und (23) links stehenden Integrale sind also zeitlich konstant; ihre Werte speziell für  $t=0$  folgen auch aus den Gln. (20) und (21). Die Folgerung aus Gl. (23) vermöge Gl. (16) ist uns mit Gl. (12) schon bekannt.

## 2. Beispiel: freie Elektronen

Wir prüfen die allgemeinen Formulierungen, besonders Gl. (16), an dem vollständig übersehbaren Beispiel der freien Elektronen. Wir denken uns ein quaderförmiges Normierungs- und Periodizitätsvolumen  $V$  gegeben und kennzeichnen die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen durch den Impulsvektor  $\mathbf{k}$

$$w_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1/\sqrt{V}) \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\}. \quad (24)$$

Als Termdichte ergibt sich in bekannter Weise

$$N_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\eta) d^3\mathbf{k} = V m k_F / (2\pi^2) \quad (25)$$

mit  $k_F$  als FERMI-Impuls. Wegen

$$|w_k(\mathbf{r})|^2 = 1/V \quad (26)$$

folgt nach Gl. (13) für die (tatsächlich ortsunabhängige) Termdichte am Ort  $\mathbf{r}$

---


$$\mathcal{F}_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{V} \exp \left\{ -i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + i \frac{k^2}{2m} t \right\} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left\{ i \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i \frac{k'^2}{2m} t \right\} d^3 k'. \quad (28)$$

Das Integral läßt sich, wenn ein Konvergenz erzeugender Faktor (d. h. Ersetzung von  $t$  durch  $t - i\varepsilon$ ) hinzugedacht wird, durch quadratische Ergänzung im Exponenten auswerten

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left\{ i \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i \frac{k'^2}{2m} t \right\} d^3 k' = \left( \frac{m}{2\pi i t} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{i m |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{2t} \right\}. \quad (29)$$

Die Korrelationsfunktion  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  ergibt sich dann auf folgende Weise [vgl. auch Gl. (25)].

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\eta) \mathcal{F}_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3 k. \quad (30)$$

Hier läßt sich die noch verbleibende Winkelintegration sofort ausführen und man findet schließlich

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{m}{(2\pi)^2 i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left( \frac{m}{2\pi i t} \right)^{3/2} \left[ \exp \left\{ i \left( k_F \sqrt{\frac{t}{2m}} + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sqrt{\frac{m}{2t}} \right)^2 \right\} - \exp \left\{ i \left( k_F \sqrt{\frac{t}{2m}} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sqrt{\frac{m}{2t}} \right)^2 \right\} \right]. \quad (31)$$


---

Bei der Ableitung von Gl. (16) wurde vorausgesetzt, daß  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  eine langsam veränderliche Funktion der Energie und damit des FERMI-Impulses  $k_F$  ist. Das ist aber sicher nicht der Fall. Damit kann auch Gl. (16) in dieser Form nicht richtig sein, sondern höchstens dann gelten, wenn dort für  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  der „langsam veränderliche Anteil“ eingesetzt wird. Obwohl fraglich bleibt, was das genau bedeutet, soll versucht werden, auf der rechten Seite von Gl. (31) diesen langsam veränderlichen Anteil abzuspalten.

Die Exponenten in Gl. (31) enthalten quadratisch im wesentlichen die Größe  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \pm v_F t$  ( $v_F$  = FERMI-Geschwindigkeit). Langsam veränderlich als Funktionen ihres Arguments sind die Exponentialfunktionen nur, wenn

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx \mp v_F t \quad (32)$$

gilt, wobei offenbar nur das untere Vorzeichen [zweite Exponentialfunktion in Gl. (31)] auftreten kann. Gl. (32) hat die einfache anschauliche Bedeutung, daß die Strecke  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  von einem Elektron mit FERMI-Geschwindigkeit ungefähr in der Zeit  $t$  zurückgelegt werden kann. Wir lassen jetzt in Gl. (31) alle oszillierenden Anteile fort und behalten damit zunächst nur die zweite Exponentialfunktion bei, deren langsam veränderlichen Anteil wir dann noch durch eine  $\delta$ -Funktion ausdrücken. Natürlich ist auch eine  $\delta$ -Funktion schnell veränderliche Funktion ihres

$$N(\mathbf{r}) = m k_F / (2\pi^2). \quad (27)$$

Mit  $w_k(\mathbf{r})$  nach Gl. (24) ergibt sich für  $\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  nach Gl. (15), wenn noch die Summe über die Zwischenzustände durch ein Integral ersetzt wird,

$$\mathcal{F}_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{V} \exp \left\{ -i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + i \frac{k^2}{2m} t \right\} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left\{ i \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i \frac{k'^2}{2m} t \right\} d^3 k'. \quad (28)$$

Das Integral läßt sich, wenn ein Konvergenz erzeugender Faktor (d. h. Ersetzung von  $t$  durch  $t - i\varepsilon$ ) hinzugedacht wird, durch quadratische Ergänzung im Exponenten auswerten

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left\{ i \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i \frac{k'^2}{2m} t \right\} d^3 k' = \left( \frac{m}{2\pi i t} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{i m |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{2t} \right\}. \quad (29)$$

Die Korrelationsfunktion  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  ergibt sich dann auf folgende Weise [vgl. auch Gl. (25)].

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta(\eta) \mathcal{F}_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3 k. \quad (30)$$

Hier läßt sich die noch verbleibende Winkelintegration sofort ausführen und man findet schließlich

$$\text{Arguments; sie könnte aber durch eine Glockenkurve angenähert werden. Wegen} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp \left\{ i \left( k_F \sqrt{\frac{t}{2m}} - s \sqrt{\frac{m}{2t}} \right)^2 \right\} ds \right\} = \sqrt{\frac{2\pi i t}{m}} \quad (33)$$

(wiederum links mit gedachtem Konvergenz erzeugenden Faktor) ersetzen wir

$$\exp \left\{ i \left( k_F \sqrt{\frac{t}{2m}} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sqrt{\frac{m}{2t}} \right)^2 \right\} \rightarrow \sqrt{\frac{2\pi i t}{m}} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - v_F t) \quad (34)$$

und erhalten schließlich für den langsam veränderlichen Anteil

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \rightarrow \frac{m k_F}{(2\pi)^3} \frac{\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - v_F t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}. \quad (35)$$

Man erhält das gleiche Ergebnis, wenn man den Exponenten in Gl. (28) nach Ausführung der Winkelintegration um  $k' = k_F$  entwickelt und nur die in  $k' - k_F$  linearen Glieder mitnimmt; aber offensichtlich ist das keine legitime Methode.

Gegen Gl. (35) ließe sich einwenden, daß die Abspaltung des langsam veränderlichen Anteils auf eine nicht ganz willkürfreie Weise erfolgt ist. Um so bemerkenswerter ist, daß sich das richtige  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ergibt, wenn man es mit der rechten Seite von Gl.

(35) nach Gl. (16) berechnet, nämlich

$$K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \frac{\exp\{-2|\omega||\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/v_F\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}. \quad (36)$$

Das stimmt überein mit dem Resultat, das sich nach Gl. (6) aus der für nicht zu große  $|\omega|$  gültigen GREENSchen Funktion

$$G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{m}{2\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \cdot \exp\{(ik_F \operatorname{sign} \omega - |\omega|/v_F)|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\} \quad (37)$$

ergibt. Damit ist, jedenfalls für freie Elektronen, bestätigt, daß auf der rechten Seite von Gl. (16) der langsam veränderliche Anteil von  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  stehen muß, wie wir in Abschn. 1 schon aus der kritischen Diskussion der Ableitung dieser Gleichung geschlossen hatten. Es ist ebenfalls bemerkenswert, daß bereits der langsam veränderliche Anteil [Gl. (35)] der Korrelationsfunktion die allgemeinen Eigenschaften dieser Funktion besitzt, die durch die Gln. (19), (21) und (23) gegeben werden.

Schon oben wurde bemerkt, daß das Argument der  $\delta$ -Funktion in Gl. (35) verschwindet, wenn die Strecke  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  in der Zeit  $t$  von einem Elektron mit FERMI-Geschwindigkeit zurückgelegt werden kann. Das ist eine Aussage der klassischen Kinematik, die nahelegt, eine klassische Berechnung des langsam veränderlichen Anteils der quantenmechanischen Korrelationsfunktion zu versuchen. Dem Mittelwert von  $\mathcal{F}_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  [Gl. (15)] an der FERMI-Kante und Multiplikation mit der Termdichte  $N_0$  [Gl. (17)] dürfte dabei der Mittelbildung auf der nicht-normierten klassischen mikrokanonischen Gesamtheit entsprechen. Versuchsweise setzen wir also

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{s}' d^3\mathbf{k}' \delta[\eta(\mathbf{k}')] \cdot \delta[\mathbf{R}(\mathbf{s}', \mathbf{k}', t) - \mathbf{r}] \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{r}'). \quad (38)$$

Integriert wird hier über den Phasenraum (Ortskoordinaten  $\mathbf{s}'$ , Impulskoordinaten  $\mathbf{k}'$ ); die  $\delta$ -Funktion der auf die FERMI-Kante bezogenen Energie  $\eta$  bewirkt die Mittelbildung auf der mikrokanonischen Gesamtheit. Das Produkt der beiden anderen  $\delta$ -Funktionen stellt die Größe dar, deren Mittelwert gemäß Gl. (15) zu berechnen ist. Dabei entspricht  $\mathbf{R}(\mathbf{s}', \mathbf{k}', t)$  dem HEISENBERG-Operator  $\mathbf{r}(t)$  und bedeutet den Ort eines Elektrons zur Zeit  $t$ , das sich zur Zeit 0 am Ort  $\mathbf{s}'$  befand und den Impuls  $\mathbf{k}'$  besitzt, also

$$\mathbf{R}(\mathbf{s}', \mathbf{k}', t) = \mathbf{s}' + \mathbf{k}' t/m. \quad (39)$$

Die Integrale in Gl. (38) lassen sich wegen der  $\delta$ -Funktionen sofort auswerten und ergeben

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{m k_F}{(2\pi)^3} \frac{\delta(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|-v_F t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}, \quad (40)$$

was mit dem langsam veränderlichen Anteil [Gl. (35)] der entsprechenden quantenmechanischen Größe genau übereinstimmt und mit Gl. (16) zu dem richtigen quantenmechanischen Integralkern  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  führt.

Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß der langsam veränderliche Anteil von  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  ohne quantenmechanische Oszillationen, der in Gl. (16) benötigt wird, auch in anderen Fällen klassisch berechnet werden darf. Diese Aufgabe soll im kommenden Abschnitt 3 formuliert und diskutiert werden. Wir glauben, daß hierin gerade der Wert der Gl. (16) besteht, die sonst nur eine ungenau gültige Beziehung zwischen zwei quantenmechanischen Größen darstellen würde. Aus den Anwendungen, die DE GENNES selbst von dieser Gleichung macht, darf geschlossen werden, daß dies auch seine Meinung ist.

### 3. Klassische Korrelationsfunktion

Die klassische Korrelationsfunktion ist wie in Gl. (38) definiert durch

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{s}' d^3\mathbf{k}' \delta[\eta(\mathbf{s}', \mathbf{k}')] \cdot \delta[\mathbf{R}(\mathbf{s}', \mathbf{k}', t) - \mathbf{r}] \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{r}'); \quad (41)$$

nur kann jetzt die Energie  $\eta$  auch Funktion des Ortes  $\mathbf{s}'$  sein. Die Funktion  $\mathbf{R}(\mathbf{s}', \mathbf{k}', t)$ , d. h. der Ort eines Elektrons zur Zeit  $t$ , das sich zur Zeit 0 am Ort  $\mathbf{s}'$  mit dem Impuls  $\mathbf{k}'$  befand, ist als Lösung der Bewegungsgleichungen definiert und kann nicht mehr in der Form Gl. (39) angegeben werden. Da Energie und Phasenraumvolumen Invarianten längs der Bahn sind, können auch die Orte  $\mathbf{s}$  und Impulse  $\mathbf{k}$  zur Zeit  $t$  als Integrationsvariablen eingeführt werden

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{s} d^3\mathbf{k} \delta[\eta(\mathbf{s}, \mathbf{k})] \cdot \delta(\mathbf{s} - \mathbf{r}) \delta[\mathbf{R}(\mathbf{s}, \mathbf{k}, -t) - \mathbf{r}']. \quad (42)$$

Das kann man in der Form

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \int f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d^3\mathbf{k} \quad (43)$$

mit

$$f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = (2\pi)^{-3} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \delta[\mathbf{R}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, -t) - \mathbf{r}'] \quad (44)$$

schreiben.

Es ist nun bemerkenswert, daß die Funktion  $f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  in Gl. (43) eine Verteilung im Phasenraum darstellt, die sich nach den Gesetzen der klassi-

schen Mechanik zeitlich entwickelt. Derartige Verteilungsfunktionen sind nach dem Satz von LIOUVILLE dadurch charakterisiert, daß sie längs jeder Bahn im Phasenraum konstant sind. Jede Bahn hat aber zur Zeit 0 einen festen Anfangspunkt  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, -t)$ ; außerdem ist die Energie  $\eta$  längs der Bahn konstant.

Die Verteilung  $f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  wird durch die Anfangsbedingung

$$f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, 0) = (2\pi)^{-3} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (45)$$

gekennzeichnet: Stellt man die Entwicklung der Verteilungsfunktion durch die Ausbreitung klassischer Elektronen im dreidimensionalen Raum dar, so befinden sich alle Elektronen zur Zeit 0 am Ort  $\mathbf{r}'$ ; ihre anfänglichen Flugrichtungen sind isotrop verteilt und ihre Anfangsgeschwindigkeit ist die (lokale) FERMI-Geschwindigkeit, d. h. die zu  $\eta=0$  gehörige Geschwindigkeit. Die Korrelationsfunktion  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  stellt nach Gl. (43) die zugehörige räumliche Dichteverteilung zur Zeit  $t$  dar.

Denkt man noch einmal an die freien Elektronen des Abschn. 2, so hat man dort ein Bündel geradliniger Bahnen, das sich sternförmig vom Anfangspunkt  $\mathbf{r}'$  nach allen Richtungen ausbreitet. Die momentanen Endpunkte der Bahnen liegen auf einer Kugel um  $\mathbf{r}'$  mit dem Radius  $v_F t$ . Das erkennt man in Gl. (40) einerseits im Argument der  $\delta$ -Funktion, während sich andererseits die Ausbreitung der Endpunkte auf einer Kugel offenbar im quadratischen Nenner zeigt. Es soll aber nicht versucht werden,  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  auch im allgemeinen Fall durch die momentane Dichte der Endpunkte von Bahnen auszudrücken.

Vielmehr soll nur gezeigt werden, daß die durch Gl. (41) bzw. die viel anschaulicheren Gln. (43) und (45) definierte klassische Korrelationsfunktion die allgemeinen Bedingungen erfüllt, die am Schluß von Abschn. 1 aufgestellt wurden. Für ein physikalisches System, das gegen Zeitumkehr invariant ist

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \eta(\mathbf{r}, -\mathbf{k}), \quad (46)$$

gilt zunächst

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, -t) = \mathbf{R}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}, t). \quad (47)$$

Verwendet man diese Beziehung in Zusammenhang mit den Gln. (41) und (42) und wechselt in einer der Gleichungen die Integrationsvariablen, so ergibt sich Gl. (19). Aus den Gln. (43) und (45) folgt weiter sofort Gl. (21) mit der lokalen Termdichte

$$N(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] d^3\mathbf{k} \quad (48)$$

[vgl. auch Gl. (25)]. Schließlich folgt die zeitliche Konstanz von  $\int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r}$  sofort aus der Auffassung von  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  als Integral über eine klassische Verteilungsfunktion [Gl. (43)]. Der Anfangswert berechnet sich aus Gl. (21); damit ist auch Gl. (23) bestätigt.

Die klassische Korrelationsfunktion, die nach Gl. (43) als Integral über eine Verteilungsfunktion geschrieben werden kann, ist nicht-negativ. Nach Gl. (16) folgt dann auch ein nicht-negativer Integralkern  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Tatsächlich ist aber sogar der strenge quantenmechanische Integralkern nicht-negativ, wie sich aus den Gln. (6) und (5) ergibt.

#### 4. Boltzmann-Gleichung, Oberflächen

Wenn der Leiter statistisch verteilte Zusätze enthält, tritt an die Stelle einer deterministischen Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der klassischen Verteilungsfunktion durch Bahnen zweckmäßig eine statistische mittels der BOLTZMANN-Gleichung (mit  $|\mathbf{k}| = k_F$ )

$$\begin{aligned} \dot{f}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = & - \left( \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \\ & + v_F n \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} [f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}', t) - f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}, t)] d\Omega'. \end{aligned} \quad (49)$$

Die Größe  $n$  stellt die Zahl der Störatome in der Volumeneinheit,  $d\sigma(\vartheta)/d\Omega$  den differentiellen Streuquerschnitt am einzelnen Atom dar.  $\vartheta$  bedeutet den Winkel zwischen den Richtungen (Einheitsvektoren)  $\hat{\mathbf{k}}$  und  $\hat{\mathbf{k}}'$ ; es wird über alle Richtungen  $\hat{\mathbf{k}}'$  integriert. Bei Anschreiben des Streutermes ist berücksichtigt worden, daß  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  wegen der Anfangsbedingung Gl. (45) höchstens dann nicht verschwindet, wenn der Impulsbetrag gleich dem (lokalen) FERMI-Impuls ist. Die Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{k}$  sind durch die HAMILTON-schen Gleichungen erklärt

$$\dot{\mathbf{r}} = \partial \eta / \partial \mathbf{k}, \quad \dot{\mathbf{k}} = - \partial \eta / \partial \mathbf{r}. \quad (50)$$

$$\text{Für } \eta = \mathbf{k}^2 / (2m) + V(\mathbf{r}) \quad (51)$$

[vgl. Gl. (3)] folgt insbesondere

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{k}/m, \quad \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \quad (52)$$

mit der Kraft  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ , die in einem homogenen Bereich des Leiters verschwindet. Für die Gültigkeit des Streutermes muß vorausgesetzt werden, daß die räumliche und zeitliche Ausdehnung des Streuprozesses vernachlässigt werden kann; es ist aber nicht nötig, daß sich die Stöße klassisch beschreiben lassen. Gl.

(49) kann auch für die deterministische Entwicklung der Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  verwendet werden; dann ist nur der Streuterm fortzulassen. Die späteren Aussagen über Oberflächen gelten daher auch bei deterministischer Beschreibung, z. B. bei fehlenden Zusätzen.

Man kann aus Gl. (49) eine Diffusionsnäherung für die zeitliche Änderung von  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  gewinnen. Das ist von DE GENNES bereits gemacht worden und soll hier nicht wiederholt werden, obwohl eine Diskussion der Gültigkeitsgrenzen interessant wäre.

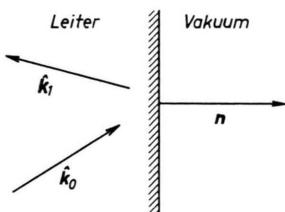


Abb.1. Reflexion an einer Oberfläche; vgl. Gln. (53) u. (54).

Statt dessen soll die mathematische Beschreibung von Oberflächen formuliert und diskutiert werden. Es sei  $\hat{\mathbf{k}}_0$  ein auf die Oberfläche hinweisender Einheitsvektor (entsprechend einem heranfliegenden Elektron),  $\hat{\mathbf{k}}_1$  ein von der Oberfläche fortweisender Einheitsvektor (entsprechend einem wegfliegenden Elektron) (Abb. 1). Dann wird die Randbedingung in einem Punkt  $\mathbf{r}$  der Oberfläche in folgender Form angesetzt

$$f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_1, t) = \int w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_0, t) d\Omega_0; \quad (53)$$

integriert wird dabei über die Einheitskugel der einfallenden Richtungen. Die Reflexionseigenschaften der Oberfläche für von innen anfliegende Elektronen sind also durch die Funktion  $w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0)$  gekennzeichnet. Für spiegelnde Reflexion lautet sie

$$w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) = \hat{\delta}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0 - 2 \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{k}}_0)), \quad (54)$$

wobei  $\mathbf{n}$  den Normalenvektor (Abb. 1) und  $\hat{\delta}(...)$  die  $\delta$ -Funktion auf der Einheitskugel bedeutet. Bei statistischer (d. h. diffuser) Streuung an der Oberfläche lässt sich Gl. (53) nicht nach der Verteilung  $f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_0, t)$  der einfallenden Elektronen auflösen.

Der Reflexionskern  $w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0)$  muß einige Bedingungen erfüllen

$$w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) \geqq 0, \quad (55)$$

$$\int (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{n}) w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) d\Omega_1 = -\hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{n}, \quad (56)$$

$$(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{n}) w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) = -(\hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{n}) w(-\hat{\mathbf{k}}_0, -\hat{\mathbf{k}}_1), \quad (57)$$

$$\int w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) d\Omega_0 = 1. \quad (58)$$

Man prüft leicht nach, daß alle Gleichungen für den Reflexionskern Gl. (54) erfüllt sind. Wir erläutern jetzt die einzelnen Gleichungen. Gl. (55) bedeutet, daß aus einem physikalischen, also nicht-negativen  $f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_0, t)$  stets auch ein nicht-negatives  $f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_1, t)$  folgt. Gl. (56) bedeutet, daß die Normalkomponente des Teilchenstromes für beliebiges  $f(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}_0, t)$  verschwindet. Es leuchtet ein, daß aus ihr Gl. (23) folgt, die ja die Erhaltung der Teilchenzahl in der klassischen Verteilung bedeutet; wir werden das unten beweisen. Gl. (57) stellt eine Reziprozitätsbeziehung dar zwischen einem Oberflächenstoß, der von  $\hat{\mathbf{k}}_0$  nach  $\hat{\mathbf{k}}_1$  führt, und einem solchen, der von  $-\hat{\mathbf{k}}_1$  nach  $-\hat{\mathbf{k}}_0$  führt. Es ist uns allerdings nicht gelungen, diese Reziprozitätsbeziehung vollständig zu begründen. Aus ihr folgt die Symmetrieaussage Gl. (19) bzw. Gl. (9); nur die letztere werden wir später beweisen. Gl. (58) ist von den übrigen Gleichungen nicht unabhängig, sondern folgt aus den Gln. (56) und (57). Sie stellt sicher, daß die mikrokanonische Gesamtheit

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = (2\pi)^{-3} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \quad (59)$$

eine stationäre Lösung der BOLTZMANN-Gleichung [Gl. (49)] ist. Bei dem Beweis verwendet man die Beziehung

$$\left( \frac{\mathbf{k}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] = 0, \quad (60)$$

die wir für später vormerken.

Ein sehr einfacher Ansatz für die diffuse Streuung, der die Gln. (55) bis (58) befriedigt, lautet<sup>6</sup>

$$w(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_0) = (1/\pi) \hat{\mathbf{k}}_0 \cdot \mathbf{n}. \quad (61)$$

Wünscht man die Reflexionseigenschaften einer Oberfläche darzustellen, die teils spiegelnd und teils diffus reflektiert, so wird es meist ausreichen, die rechten Seiten der Gln. (54) und (61) mit nicht-negativen Gewichtsfaktoren zu addieren, deren Summe gleich eins ist<sup>6</sup>.

Wir prüfen jetzt, ob die allgemeinen Eigenschaften von  $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$  bzw.  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  erfüllt sind. Gl.

<sup>6</sup> E. SCHÖLER, persönliche Mitteilung. Es handelt sich um eine Übersetzung der Randbedingungen in K. FUCHS, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 100 [1938]; E. H. SONDEIMER, Advan. Phys. **1**, 1 [1952].

(21) gilt offenbar wegen der Anfangsbedingung Gl. (45), die für die Lösung der Gl. (49) zu fordern ist. Die Erhaltung der Teilchenzahl, d. h. die zeitliche Konstanz von  $\int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r}$ , und damit Gl. (23) folgt sofort, wenn man Gl. (49) über alle  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{r}$  integriert. Einige Terme fallen fort; es bleibt zunächst

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) d^3\mathbf{r} \\ = -\frac{1}{m} \int d^3\mathbf{k} d^3\mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (62) \end{aligned}$$

Wegen des GAUSSSchen Satzes folgt

$$\int d^3\mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \oint d^2\mathbf{r} \cdot \mathbf{k} f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (63)$$

$$\left( 2|\omega| + \frac{\mathbf{k}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') - v_F n \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} [k_{\omega}(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}'; \mathbf{r}') - k_{\omega}(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}; \mathbf{r}') d\Omega' \\ = (2\pi)^{-2} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (66)$$

Die Anfangsbedingung Gl. (45) steht jetzt als Inhomogenität auf der rechten Seite. Wir spalten die  $\delta$ -Funktion der Energie ab

$$k_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'') = \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] g_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'') \quad (67)$$

und multiplizieren Gl. (66) mit  $g_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'')$ . Man beachte hierbei die Umkehr der Impulsrichtung! Wird jetzt über alle  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{k}$  integriert, so ergibt sich zunächst

$$\int g_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'') \left( 2|\omega| + \frac{\mathbf{k}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{k} + \text{Streuterms} = \frac{1}{(2\pi)^2} K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''). \quad (68)$$

Jetzt stellt man die Gl. (66) entsprechende Beziehung für  $k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}'')$  auf, multipliziert mit  $g_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'')$  und integriert wieder; unter dem Integralzeichen wird dann noch  $\mathbf{k}$  durch  $-\mathbf{k}$  ersetzt. Die beiden so erhaltenen Beziehungen subtrahiert man. Die beiden zu  $|\omega|$  proportionalen Terme heben sich ebenso wie die Streuterme fort. Der Rest der linken Seite verschwindet nach partieller Integration, wenn man Gl. (60) und das Verschwinden des Oberflächenintegrals

$$\int d^3\mathbf{k} \oint d^2\mathbf{r} \cdot \mathbf{k} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] g_{\omega}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}; \mathbf{r}'') g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') \quad (69)$$

als Folge der Bedingung Gl. (57) beachtet. Damit ist Gl. (9) bewiesen. Aus ihr sollte sich mittels inverser LAPLACE-Transformation auch Gl. (19) ableiten lassen.

Die Eigenschaften von Grenzflächen zwischen verschiedenen Leitern lassen sich ähnlich formulieren.

Die Überlegungen dieser Arbeit gingen zum Teil hervor aus Diskussionen im Institut, an denen sich besonders die Herren J. HAJDU, W. MOORMANN und E. SCHÖLER beteiligt haben. Ihnen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Beachtet man, daß das Vektor-Flächenelement  $d^2\mathbf{r}$  der Oberfläche die Richtung des Normalenvektors  $\mathbf{n}$  hat, so folgt das Verschwinden der rechten Seite von Gl. (62) aus Gl. (56).

Erheblich schwieriger ist der Beweis von Gl. (9). Zunächst definieren wir durch

$$k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') = 2\pi \int_0^\infty dt e^{-2|\omega|t} f_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (64)$$

[vgl. Gl. (16)] eine Größe  $k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}')$ . Es gilt

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') d^3\mathbf{k}. \quad (65)$$

Für die LAPLACE-Transformierte  $k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}')$  folgt aus Gl. (49)

$$(2|\omega| + \frac{\mathbf{k}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}) k_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') - v_F n \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} [k_{\omega}(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}'; \mathbf{r}') - k_{\omega}(\mathbf{r}, k_F \hat{\mathbf{k}}; \mathbf{r}') d\Omega' \\ = (2\pi)^{-2} \delta[\eta(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (66)$$

#### Zusatz bei der Korrektur:

Die BOLTZMANN-Gleichung [Gl. (49) bzw. Gl. (66)] läßt sich geschlossen lösen für einen räumlich unendlich ausgedehnten Leiter mit statistisch homogener Verteilung der Störatome und isotropem Streuquerschnitt. Führt man durch Gl. (67) die Funktion  $g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}')$  bzw. deren FOURIER-Transformierte  $g_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{k})$

$$= \int g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}') \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} d^3\mathbf{r} \quad (Z1)$$

ein und beachtet Gl. (60), so wird aus Gl. (66)

$$(2|\omega| + \frac{i}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \frac{v_F}{l}) g_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) - \frac{v_F}{4\pi l} \oint g_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{k}') d\Omega' = \frac{1}{(2\pi)^2}. \quad (Z2)$$

Dabei ist  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k_F$ . Die Größe  $l$  stellt die freie Weglänge dar, die wegen des isotropen Streuquerschnitts mit der Transport-Weglänge übereinstimmt. Das Integral in Gl. (Z 2) ist im wesentlichen die gesuchte Funktion

$$K_{\omega}(\mathbf{q}) = \frac{N(2\pi)^3}{4\pi} \oint g_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) d\Omega \quad (Z3)$$

[mit  $N$  als Termdichte gemäß Gl. (27)] und hängt nur von  $|\mathbf{q}| = q$  ab. Man führt jetzt Gl. (Z 3) in Gl. (Z 2) ein, löst dann Gl. (Z 2) nach  $g_\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  auf [drückt also  $g_\omega(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  durch  $K_\omega(q)$  aus] und integriert schließlich unter Beachtung von

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{d \cos \vartheta}{2 |\omega| + i v_F q \cos \vartheta + v_F/l} = \frac{\tan^{-1} \zeta_\omega q}{v_F q} \quad (Z 4)$$

mit  $1/\zeta_\omega = 2 |\omega|/v_F + 1/l$  (Z 5)

über alle Richtungen des Vektors  $\mathbf{k}$ . Verwendet man noch einmal Gl. (Z 3), so erhält man eine lineare

Gleichung für  $K_\omega(q)$  mit der Lösung

$$K_\omega(q) = \frac{2 \pi N}{v_F} \left[ \frac{q}{\tan^{-1} \zeta_\omega q} - \frac{1}{l} \right]^{-1}. \quad (Z 6)$$

Das stimmt überein mit einem Ergebnis, das WERTHAMER<sup>7</sup> auf ganz anderem, quantenmechanischem Wege gewonnen hat.

<sup>7</sup> N. R. WERTHAMER, Phys. Rev. **132**, 2440 [1963]. In obiger Form angegeben von W. SILVERT u. L. N. COOPER, Phys. Rev. **141**, 336 [1966].

## The Variation of the Adiabatic Invariant of the Harmonic Oscillator

G. KNORR

Institut für Plasmaphysik, Garching bei München

and D. PFIRSCH

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforschg. **21 a**, 688—693 [1966]; received 16 March 1966)

The variation of the adiabatic invariant  $\mu$  of a harmonic oscillator or gyrating particle in a time varying homogeneous magnetic field is given as an absolutely converging series. This solution is used to discuss the behaviour of the adiabatic invariant for slow and fast as well as small and large variations of the oscillator strength.

General estimates are obtained for the dependence of the oscillator strength which is twice differentiable or which is analytic. For the latter case it is found that  $\Delta\mu$  tends to zero at least as  $\exp[-(2d-\varepsilon)/\alpha]$  for  $\alpha \rightarrow 0$ ;  $2d$  is the width of the analytic strip of  $\omega(\alpha t)$ ;  $\alpha$  characterizes the slowness of the variation and  $\varepsilon$  is any number  $2d > \varepsilon > 0$ .

The problem of the Adiabatic Invariant has a more than 50 years old history. It played a role in the old quantum theory in establishing the quantum conditions.

More recently, the magnetic moment — the magnetic flux through the cross section of the orbit of a spiraling particle — plays a role in plasma physics and astrophysical considerations, as the VAN ALLEN belt. In a succession of papers<sup>1</sup> it has been proven that the adiabatic invariants are indeed invariant to all orders, where the expansion para-

meter is the “slowness” of the variation of the magnetic field.

Attempts have been made to compute the actual change of the magnetic moment for the case of a spiraling particle in a homogeneous, time varying magnetic field by HERTWECK and SCHLÜTER<sup>2</sup> and by CHANDRASEKHAR<sup>3</sup>. The results are approximate but asymptotically not quite correct as shown by BACKUS, LENARD, and KULSRUD<sup>4</sup>.

In this communication the solution of the problem is given as an absolutely converging series and some asymptotic results are discussed.

<sup>1</sup> a) G. HELLWIG, Z. Naturforschg. **10 a**, 508 [1955]. — b) R. KULSRUD, Phys. Rev. **106**, 205 [1957]. — c) A. LENARD, Ann. Phys. N. Y. **6**, 261 [1959]. — d) M. KRUSKAL, Nuclear Fusion Suppl. 1962, Part 2, 775 [1962]. — The first and third reference contain also a historical review. Compare also e) L. M. GARRIDO, Progr. Theor. Phys. **26**, 577 [1961]. — f) J. E. LITTLEWOOD, Ann. Phys. N. Y. **21**, 233 [1963]. — g) J. E. LITTLEWOOD, Ann. Phys. N. Y. **29**, 13 [1964].

<sup>2</sup> F. HERTWECK and A. SCHLÜTER, Z. Naturforschg. **12 a**, 844 [1957].

<sup>3</sup> S. CHANDRASEKHAR, in Plasma and Magnetic Field, edited by R. K. M. Landshoff, Stanford University Press, 1958.

<sup>4</sup> G. BACKUS, A. LENARD, and R. KULSRUD, Z. Naturforschg. **15 a**, 1007 [1960].