
Transport und Relaxation in Quantenmodellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von

Dipl.-Phys. Mehmet Kadiroğlu



Fachbereich Physik

Juni 2009

Betreuer, Hauptberichterstatter: Jun.-Prof. Dr. Jochen Gemmer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Gunnar Borstel

“Es ist nicht der Kritiker, der zählt, nicht der Mann, der darauf hinweist, wie der starke Mann stolpert, oder wo der Mann der Tat es hätte besser machen können. Der Kredit gehört dem Mann, der in der Arena steht, dessen Gesicht von Staub und Schweiß und Blut gezeichnet ist, der sich tapfer bemüht, der sich irrt und immer wieder Fehlschlüsse zieht, weil es keine Anstrengung ohne Fehler oder Mängel gibt, der aber die große Begeisterung kennt, die große Hingabe für eine würdige Sache; der bestenfalls am Ende den Triumph des großen Erfolgs kennt, und der schlimmstenfalls, wenn er scheitert, wenigstens mit großem Wagemut scheitert, so daß sein Platz niemals bei jenen kalten und ängstlichen Seelen sein wird, die weder Sieg noch Niederlage kannten”.

Theodore Roosevelt

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1 Boltzmann-Gleichung und Transport in Quantensystemen	17
1.1 Klassische Boltzmann-Gleichung	17
1.1.1 Grundlegende Konzepte der Boltzmann-Gleichung	17
1.1.2 Lineare Boltzmann-Gleichung und diffusive Lösungen	27
1.2 Die Boltzmann-Gleichung in der Festkörperphysik	32
1.3 Anwendbarkeit der BG auf finite modulare Quantensysteme	39
1.3.1 Definition des Modells und ihr diffusives Verhalten	40
1.3.2 Wahl der Quasiteilchen zur Modellierung von Transport	43
1.3.3 Analyse der Dynamik des Modells	46
1.3.4 Diskussion der Ergebnisse	58
2 Relaxation in Vielteilchensystemen	61
2.1 Projektionsoperatormethoden	62
2.1.1 Der Liouville-Raum	62
2.1.2 Dynamik von Quantensystemen	65
2.1.3 Konzept des relevanten Anteils und Projektoren	66
2.1.4 Die Nakajima-Zwanzig-Gleichung	70
2.1.5 Die zeitfaltungsfreie Projektionsoperator Methode (TCL)	73
2.2 Projektionsoperator-Ansatz zur Bestimmung von Elektronen- lebensdauern in Metallen	79
2.2.1 Projektionsoperator-Ansatz für die Besetzungszahl- dynamik wechselwirkender Quantengase	81
2.2.2 Anwendung auf das Jellium Modell und Ergebnisse	88
2.2.3 Anwendung auf das Tight-Binding-Modell	93
Zusammenfassung & Fazit	109

A Herleitung der Zerfallsrate	115
B Relevante Formeln für das Tight-Binding-Modell	133
Literaturverzeichnis	137
Liste der Publikationen	143

Einleitung

“During the International Congress on Mathematical Physics held in London in the year 2000, J. L. Lebowitz expressed his opinion that one of the great challenges to mathematical physics in the twenty-first century is the theory of heat conduction and other transport phenomena in macroscopic bodies” [83].

Es ist schon erstaunlich, dass 200 Jahre, nachdem die Grundgleichungen des Wärme- und Teilchentransports durch J. B. J. Fourier [86] und dem deutschen Physiologen A. Fick [87] phänomenologisch hergeleitet wurden, von einem ausgewiesenen theoretischen Physiker (u. A. Träger der Max-Planck-Medaille, der Boltzmann-Medaille und des Henri-Poincaré-Preises) befriedigende Transporttheorien eingefordert werden. [84, 85]. Bekanntlich besagt das *Fouriersche Gesetz*, welches diffusiven, normalen Transport beschreibt, dass die Wärmestromdichte proportional zum Temperaturgradienten und einem materialabhängigen Parameter der Wärmeleitfähigkeit ist. Niemand zweifelt die Gültigkeit des Fourierschen Gesetzes an, da es empirisch in Flüssigkeiten wie auch in Kristallen, d. h. in makroskopischen Systemen bestätigt wird.

Wünschenswert wäre es nun, Modelle oder Theorien zu entwickeln, welche auf einer mikroskopischen Beschreibung (z. B. der Quantenmechanik) basieren, mit denen es möglich ist, die makroskopischen Transporteigenschaften eines betrachteten Materials zu bestimmen, um z. B. die Gültigkeit des Fourierschen Gesetzes überprüfen zu können, was äquivalent zu der Frage ist, ob ein System diffusives Transportverhalten zeigt.

Zunächst stellt sich die Frage, wann Transportvorgänge in einem physikalischen System überhaupt auftreten und wie es zu diesen kommt. Für das Auftreten von Transportvorgängen muss zunächst das betrachtete System in einem *Nichtgleichgewichts-Zustand* sein. Ein Beispiel für eine solche Situation ist, wenn man zu einem bestimmten Zeitpunkt einige Tropfen Tinte in ein Glas mit Wasser schüttet. Am Anfang ist die Tinte in der Nähe der Stelle konzentriert, wo man sie hineintröpfeln lassen, wobei der Rest des Glases mit reinem Wasser ausgefüllt ist. Es kommt zu räumlichen Ausgleichsprozessen (Diffusion) zwischen Bereichen mit vielen und solchen mit wenigen oder

gar keinen Farbstoff-Molekülen (Tinte), sodass die Tinte nach einer gewissen Zeit homogen über das gesamte Glas verteilt und sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, sodass die gesamte Flüssigkeit bläulich erscheint. Eine der Aufgaben der Transporttheorie ist es, die Dynamik solcher Vorgänge zu beschreiben. Man kann an dieser Stelle also festhalten, dass die Transporttheorie in die Nichtgleichgewichts-Statistischen Mechanik einzuordnen ist. An dem obigen Beispiel der Tinte, die man in ein Glas schüttet, wird auch die Forderung nach einer mikroskopischen Beschreibung von Transportprozessen ersichtlich. Denn auch wenn beispielsweise das Fouriersche Gesetz einen makroskopischen Umstand beschreibt, ist dieses eine Konsequenz von Prozessen, die auf einer mikroskopischen Ebene ablaufen. Der erste Versuch einer mikroskopischen Beschreibung der Transporteigenschaften eines makroskopischen Systems stammt von L. Boltzmann mittels der berühmten *Boltzmann-Gleichung* [1], welche er erfolgreich im Rahmen der kinetischen Gastheorie auf verdünnte Gase (welche er sich aus vielen Atomen zusammengesetzt vorstellte wobei er die Atome wie harte Kugeln behandelte) anwendete. Diese entwickelte er zu einer Zeit, als die *atomistische Theorie* noch nicht allgemein anerkannt war. Da ein Gas aus einer Zahl der Größenordnung von 10^{23} Atomen, Molekülen besteht und es unmöglich ist die Bewegung jedes einzelnen Teilchens zu bestimmen, führte Boltzmann eine Dichtefunktion ein, die es ihm ermöglichte, die (irreversible) Dynamik des Gases mittels Boltzmann-Gleichung dennoch zu beschreiben. Dabei sollten die für die Transporteigenschaften relevanten Prozesse auf Stößen der Gasteilchen untereinander beruhen, die in die Boltzmann-Gleichung in Form von Raten einfließen. Die aus der Boltzmann-Gleichung resultierende Wärmestromdichte verglich Boltzmann mit dem Fourierschen Gesetz und konnte so eine Wärmeleitfähigkeit für die untersuchten Gase ermitteln, welche experimentell bestätigt werden konnte.

Heutzutage ist es weitgehend anerkannt, dass die adäquate Beschreibung mikroskopischer Objekte, Systeme (Atome, Elektronen, Moleküle) und deren Dynamik die Quantenmechanik und damit die Schrödinger-Gleichung ist. Daraus resultiert die Frage, wie man aus der Quantenmechanik die Transporteigenschaften von makroskopischen Systemen wie z. B. eines Stück Metalls bestimmen kann. Hierzu existieren zwei mögliche Ansätze: Zunächst kann man versuchen klassische Theorien wie z. B. die kinetische Gastheorie auf quantenmechanische Objekte unter Berücksichtigung von quantenmechanischen Beziehungen (wie z. B. das Pauli-Prinzip, der entsprechenden Statistik, denen die betrachteten Objekte unterliegen, Unschärferelation usw.) zu übertragen. Diesen Ansatz verfolgte zum ersten Mal A. Sommerfeld, der eine von P. Drude und H. A. Lorentz [11, 12] entwickelte kinetische Theorie der Metallelektronen durch Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik modifizier-

te [13]. Kurze Zeit darauf veröffentlichte F. Bloch seine epochalen Arbeiten zur Quantentheorie des Festkörpers [14], in denen er u. A. versuchte die Wärmeleitung von Metallen zu beschreiben. Ausgangspunkt seiner Untersuchungen dabei war eine Boltzmann-Gleichung, die er für die Leitungselektronen formulierte. Die Boltzmann-Gleichung bildete ebenfalls die Grundlage der Arbeit *Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen* von R. E. Peierls in der versucht wurde, den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren zu bestimmen [15, 16]. Das Analogon zu den Gasteilchen aus der klassischen kinetischen Theorie bildeten hierbei die quantisierten Gitterschwingungen des Kristalls (Phononen), die in diesem Fall die Rolle der Träger der Wärme übernehmen. Letztlich wurde in allen aufgezählten Fällen versucht, klassische Ideen und Modelle mit entsprechenden Modifikationen auf Quantensysteme zu übertragen.

Ein anderer möglicher Ansatz, die Transporteigenschaften eines Vielteilchensystems auf der Grundlage der Quantenmechanik beschreiben zu wollen, ist, zu versuchen, die Dynamik des betrachteten Systems a priori aus der Schrödinger-Gleichung heraus zu bestimmen. Zwar werden bei Sommerfeld, Bloch und Peierls quantenmechanische Besetzungswahrscheinlichkeiten, Übergangsraten (*Fermis Goldene Regel*) usw. verwendet, doch die zugrunde liegende Dynamik ist im grundlegenden weiterhin klassisch. Es ergeben sich jedoch, bei dem Versuch Transport aus der Schrödinger-Gleichung heraus beschreiben zu wollen, einige Schwierigkeiten. Wie wir bereits wissen ergeben sich Transportvorgänge beim Einstellen des Gleichgewichts eines Systems, das sich in einem Nichtgleichgewichts-Zustand befindet. Es müsste nun möglich sein, dieses Relaxationsverhalten und die damit verbundene zeitliche Entwicklung mit Hilfe der Schrödingergleichung zu bestimmen. Letztere beschreibt allerdings reversible Dynamik (d. h. invariant gegenüber Zeitumkehr und damit völlig deterministisch) und besitzt für große Zeiten keinen Fixpunkt, sodass es nicht offensichtlich ist, dass die Entwicklung eines Systems ins statistische Gleichgewicht aus der Schrödinger-Gleichung heraus beschreibbar ist.

Eine weitere Schwierigkeit (wie im klassischen Fall) ist, dass es i. A. nicht möglich ist, die Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion eines Vielteilchensystems (z. B. eines Kristalls) zu lösen. D. h. selbst wenn es möglich wäre, aus der Schrödinger Dynamik ein Streben hin zum Gleichgewicht beschreiben zu können, ist man dadurch limitiert, dass der Hamilton-Operator aufgrund der großen Zahl von Teilchen eines makroskopischen Systems nicht diagonalisierbar wäre. Es gibt natürlich sehr effiziente Verfahren wie z. B. die Dichtefunktionaltheorie, mit denen es möglich ist, Grundzustandseigenschaften von quantenmechanischen Vielteilchensystemen zu ermitteln. Diese sind jedoch weit davon entfernt die Dynamik von beispielsweise Festkörpern

zu bestimmen. Es existieren heute eine Reihe von neueren Methoden, mit denen versucht wird, effizient die zeitliche Entwicklung von Quantensystemen großer Teilchenzahlen numerisch zu berechnen. Zu nennen ist da z. B. die zeitabhängige Dichterenomierungsgruppentheorie (DMRG) [88]. Diese ist bei ihrer konkreten Umsetzung allerdings dadurch beschränkt, dass sie sich effektiv nur auf eindimensionale Systeme anwenden lässt. Zwar existieren Versuche die zeitabhängige DMRG auf größere Dimensionen zu verallgemeinern, diese sind allerdings noch in der Entwicklungsphase [90].

Um prinzipielle Fragen des Transports in Quantensystemen und die Frage nach dessen Beschreibbarkeit aus der Schrödinger Dynamik zu untersuchen, ist es vielleicht auch zunächst nicht notwendig, Systeme großer Teilchenzahlen oder anderer vieler Freiheitsgrade zu betrachten. Eine Möglichkeit wäre z. B. solche Quantensysteme zu analysieren, die gerade komplex genug sind, um diese Fragen untersuchen zu können, die jedoch so klein sind, dass es möglich ist, die Schrödinger-Gleichung numerisch zu lösen. Eine Klasse solcher Systeme sind spezielle modulare Quantensysteme, welche mit unterschiedlichen Methoden bezüglich ihres Transportverhaltens untersucht wurden [4, 29, 30, 31, 32, 33]. Es zeigt sich, dass diese Systeme unter speziellen Rahmenbedingungen diffusives Transportverhalten aufweisen, wobei dieses auf der Basis der Schrödinger Dynamik beschreibbar ist. Diese Modellsysteme entsprechen dabei keinen konkreten realen Systemen, sie können jedoch als Ausgangspunkt zur Untersuchung von Transportphänomenen in einer Kette, einem Ring von Molekülen oder sonstigen *kleinen* Quantensystemen dienen. Transport und Wärmeleitung in kleinen (Quanten)Systemen hat in den letzten Jahren durch das neue Feld der *Nano-Technologie* aufgrund der Entwicklung neuartiger Materialien besondere Aufmerksamkeit erlangt. Hervorzuheben sind dabei die sogenannten Kohlenstoffnanoröhren, welche eine Wärmeleitfähigkeit besitzen, die fast doppelt so groß ist wie die von Diamant, der der beste natürlich vorkommende Wärmeleiter ist. Ein besseres Verständnis der für den Wärmetransport relevanten Mechanismen in solchen Nanoröhren könnte dafür sorgen, dass es in der Zukunft möglich ist, ganz gezielt Materialien mit sehr hohen Wärmeleitzahlen oder sogar, was an dieser Stelle natürlich sehr spekulativ ist, *Wärme-Supraleiter*¹ herzustellen.

In der Liste der Methoden, mit denen die Transporteigenschaften dieser modularen Quantensysteme untersucht worden sind, fehlt allerdings eine Beschreibung auf der Basis einer Boltzmann-Gleichung. Wie wir bereits am Beispiel der Pioniere der Festkörperphysik gesehen haben, ist es naheliegend, zu prüfen, ob sich die Transporteigenschaften von Systemen, die eine quanten-

¹In einem solchen Supraleiter wäre der Wärmetransport natürlich nicht diffusiv sondern ballistisch.

mechanische Behandlung erfordern, aus klassischen Theorien und Ansätzen (in diesem Fall der Ansatz einer Boltzmann-Gleichung) heraus bestimmen lassen. Die Untersuchung der modularen Quantensysteme hinsichtlich der Anwendbarkeit einer Boltzmann-Gleichung bildet den ersten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Dazu werden zunächst die grundlegenden Konzepte der klassischen Boltzmann-Gleichung vorgestellt, da ein Verständnis dieser relevant ist für eventuelle analoge Ansätze und Approximationen im quantenmechanischen Fall. Speziell wird dabei auf die lineare Boltzmann-Gleichung und ihren diffusiven Lösungen eingegangen. In diesem Abschnitt wird ein allgemeiner Ausdruck für die Diffusionskonstante hergeleitet, der für beliebige Systeme gültig ist. Nach einem detaillierten Überblick über die Boltzmann-Gleichung in der Festkörperphysik, in dem u. A. auf das Quasiteilchenkonzept eingegangen wird, werden die modularen Quantensysteme vorgestellt und ihre Dynamik auf der Basis einer Boltzmann-Gleichung analysiert. Einer der wichtigsten Punkte dieser Untersuchung ist, ob das diffusive Transportverhalten dieser Systeme, welches aus Schrödinger-Gleichung heraus beschrieben werden kann, in Einklang ist mit der Dynamik, die aus einer Boltzmann-Gleichung resultiert. Letztere tritt in der Form einer Ratengleichung auf, die Analyse der Dynamik beruht dabei auf der Bestimmung der entsprechenden Raten und des aus diesen resultierenden Transportkoeffizienten. In der klassischen Transporttheorie existiert die Vorstellung, dass wenn ein System diffusives Transportverhalten zeigt, dass dieses im Rahmen einer Boltzmann-Gleichung beschrieben und Transportkoeffizienten bestimmt werden können. Ob diese Vorstellung allgemein gültig ist oder nicht ist, wird in dieser Arbeit untersucht. Die Ergebnisse werden im Anschluss diskutiert.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der Lebensdauern von wechselwirkenden angeregten Elektronen (Löchern) in Metallen, ein Gebiet, auf dem seit Dekaden auf experimenteller wie auch theoretischer Ebene sehr fruchtbar und intensiv geforscht wird [3, 51, 52, 20, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Dabei spielt die Elektronendynamik eine so große Rolle, da viele Materialeigenschaften der Metalle von dieser abhängen [17, 59, 60]. Gerade in den letzten Jahren mit der Weiterentwicklung der Lasertechnologie ist es nun möglich geworden, die sehr kurzen Lebensdauern angeregter Elektronen sehr präzise zu messen [53, 54, 55, 61, 62].

Für die theoretische Bestimmung der Lebensdauern existiert eine Fülle von Methoden, welche auf einer Boltzmannschen Transportgleichung ähnlichen Behandlung [3, 17] oder auf diagrammatischen, störungstheoretischen Ansätzen beruhen [51, 68]. Letztlich haben alle Methoden gemein, die Schwierigkeit der Bestimmung der vollen Wellenfunktion eines wechselwirkenden Vielteilchensystems zu umgehen, was, wie wir bereits wissen, ein unmögliches Unter-

fangen darstellt. Ausgangspunkt bei allen Ansätzen ist dabei im grunde genommen, die Dynamik des vollen Systems auf die Dynamik eines einzelnen Teilchens oder Teilsystems zu reduzieren oder abzubilden. Im Falle einer Boltzmann-Gleichung wird versucht, die Zeitabhängigkeit der Einteilchendichtefunktion (Besetzungszahlmode) zu bestimmen, im Falle der diagrammatischen Störungstheorie wird versucht, die Greensfunktion (Selbstenergie) des entsprechenden Teilchens zu ermitteln. Eine Schwierigkeit der Transportgleichungsansätze ist jedoch, dass man die Gleichungen i. A. nicht lösen kann und dass die berechneten elektronischen Lebensdauern nur unter gewissen Bedingungen Gültigkeit besitzen. Beim Formalismus der Greensfunktionen müssen ebenfalls bestimmte Näherungen gemacht werden, außerdem ist die numerische Bestimmung der Greensfunktion sehr zeitaufwendig. Des Weiteren ist aus den Ergebnissen dieser Methode nicht offensichtlich, wie man gegebenenfalls entsprechende Transportkoeffizienten bestimmen kann.

Eine weitere Methode, die sich zur Untersuchung der Dynamik von Quantensystemen eignet, ist die *Projektionsoperator Methode*. Bei dieser wird versucht, die Informationen aus dem Dichteoperator des Gesamtsystems (welcher äquivalent ist zur Wellenfunktion) zu extrahieren, die *relevant* ist für die Dynamik von Erwartungswerten, für die man sich gegebenenfalls interessiert. Diese Technik wurde schon auf einigen Gebieten der Physik angewendet. In der vorliegenden Arbeit soll diese Methode zur Bestimmung der Dynamik eines quantenmechanischen Vielteilchensystems dienen, was nach Wissen des Autors das erste Mal ist.

Auch in diesem Falle werden zunächst ganz allgemein die Ideen und Konzepte der Projektionsoperatortechniken vermittelt. Eine besondere Rolle spielt dabei die *zeitfaltungsfreie Projektionsoperator Methode*, die speziell bei der Bestimmung der Lebensdauern Anwendung finden wird. Letztere werden dadurch ermittelt, dass man für die Besetzungszahl einer angeregten Impulsmode in einem System wechselwirkender spinloser Fermionen eine Bewegungsgleichung aufstellt. Konkret wird dabei versucht, die in der Bewegungsgleichung vorkommende Rate zu ermitteln, welche die inverse Lebensdauer darstellt. Für diese wird eine analytische Formel hergeleitet, die ganz allgemein gilt, temperaturabhängig ist und nur von der entsprechenden Dispersionsrelation und Wechselwirkung des Systems abhängt. Es existiert dabei auch keinerlei Beschränkung auf ein System wechselwirkender Fermionen, bei adäquaten Modifikationen kann ein entsprechender Ausdruck für ein System interagierender Phononen hergeleitet werden. Um die Güte der resultierenden Formel für die Lebensdauer zu testen, wird sie auf Aluminium angewendet, für das ein Jellium-Modell mit einem abschirmenden Potenzial angesetzt wird, die auftretenden Integrale werden numerisch ausgewertet. Die dabei erhaltenen Resultate werden anschließend mit theoretischen und

experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Diese Untersuchungen können als Ausgangspunkt zur theoretischen Bestimmung von elektronischen Transportkoeffizienten in Metallen bei tiefen Temperaturen verstanden werden. Anschließend wird eine entsprechende Behandlung des Tight-Binding-Modells durchgeführt und die daraus resultierenden Ergebnisse werden analysiert und qualitativ diskutiert. Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung abgeschlossen. Dem schließt sich ein Anhang an, in dem alle relevanten Formeln hergeleitet und dargestellt werden.

Kapitel 1

Boltzmann-Gleichung und Transport in Quantensystemen

1.1 Klassische Boltzmann-Gleichung

1.1.1 Grundlegende Konzepte der Boltzmann-Gleichung

Die Boltzmann-Gleichung (BG) [1] ist einer der wichtigsten und grundlegendsten Gleichungen der Nichtgleichgewichts-Statistischen Mechanik. 1872 von Boltzmann hergeleitet, war sie die erste kinetische Gleichung in der Geschichte der statistischen Mechanik und gleichzeitig der erste Versuch, aus einer mikroskopischen Beschreibung heraus die makroskopischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems zu bestimmen. Das Ziel von kinetischen Theorien ist es, eine Erklärung von Transporterscheinungen und dissipativen Vorgängen aus Stoßprozessen der zugrunde liegenden Teilchen zu geben und deren quantitative Berechnung zu ermöglichen. Dieses Ziel verfolgte Boltzmann bei der Untersuchung von verdünnten Gasen und es gelang ihm u. a. mittels der BG eine makroskopische Größe wie die Wärmeleitfähigkeit für diese Systeme zu berechnen, welche im Einklang mit dem Experiment ist. Verdünnte Gase eignen sich zur Beschreibung im Rahmen der kinetischen Theorie besonders gut, da in ihnen die Wechselwirkungen der Teilchen (Atome, Moleküle) nicht sehr intensiv und nur von kurzer Reichweite sind [2]. Ein reines (Atome einer Sorte) und genügend verdünntes Gas kann als nahezu ideal angesehen werden was bedeutet, dass der mittlere Abstand zwischen benachbarten Molekülen im Vergleich zu der Reichweite der aufeinander ausgeübten Kräfte groß ist, sodass die Teilchen die meiste Zeit als wechselwirkungsfrei anzusehen sind. Die einzig relevante Wechselwirkung zwischen den Molekülen tritt in Form von Stößen auf. Auch wenn Stöße relativ selten sind spielen sie eine entscheidende Rolle in der Entwicklung des Gases zum ma-

kroskopischen Gleichgewicht.

Damit man die Gasmoleküle als klassische Teilchen (harte Kugeln) betrachten kann, ist eine Mindestvoraussetzung, dass die Wellenpakete der Moleküle hinreichend lokalisiert sein müssen, d. h., dass ihre Ausdehnung verglichen mit dem mittleren Molekülabstand klein ist, was in verdünnten Gasen in sehr guter Näherung erfüllt ist. Aus klassischer Sicht wäre es nun ausreichend, die Bewegung jedes einzelnen Teilchens zu verfolgen, damit die Entwicklung zum Gleichgewicht wie auch die makroskopischen Eigenschaften des Vielteilchensystems bestimmt werden könnten. Der Gesamtzustand des Systems wäre zu jedem Zeitpunkt durch die Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_N)$ aller Teilchen festgelegt. Doch Angesichts der großen Zahl von größenordnungsmäßig 10^{23} Molekülen in einem Gas ist es unmöglich, die klassischen Bewegungsgleichungen für diese zu lösen, wie auch die Anfangszustände aller Moleküle zu bestimmen. Um die Dynamik verdünnter Gase dennoch untersuchen zu können, führte Boltzmann den 6-dimensionalen μ -Raum ein, der von den jeweils drei Ortskomponenten $\mathbf{r} = (x, y, z)$ und Geschwindigkeitskomponenten $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ aufgespannt wird und im Wesentlichen ein Ein-Teilchen Phasenraum ist. Ein Gas aus N Teilchen entspräche N Punkten im μ -Raum im Gegensatz zu einem Punkt im $6N$ -dimensionalen Gibbschen Phasen-Raum. Doch der Versuch die Bewegung der N Teilchen im μ -Raum beschreiben zu wollen wäre natürlich äquivalent zum Lösen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Deswegen verfolgte Boltzmann einen anderen Ansatz und führte eine Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ in den μ -Raum ein, den er sich in viele kleine Zellen unterteilt vorstellte. $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3rd^3v$ sollte demnach die mittlere Anzahl von Gasteilchen in einem Volumenelement $d^3rd^3v := dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ des μ -Raums angeben, die sich zum Zeitpunkt t im Ortsraum im Volumen $d^3r := dx dy dz$ um \mathbf{r} und im Geschwindigkeitsraum in $d^3v := dv_x dv_y dv_z$ um \mathbf{v} befinden.¹ Mit dieser Definition erhält man die Gesamtteilchenzahl N dann durch Integration von $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ über das Gesamtvolumen, in dem die Teilchen eingeschlossen sind, und eine Integration über alle Geschwindigkeitskomponenten von $-\infty$ bis $+\infty$; also die Normierungsbedingung:

$$N = \int_V \int_{-\infty}^{\infty} d^3rd^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (1.1)$$

¹Das Volumenelement wird im Vergleich zur makroskopischen Abmessung als klein angenommen aber groß auf der mikroskopischen Skala, sodass sich viele Teilchen innerhalb des betrachteten Elements aufhalten und ihre Zahl in unterschiedlichen Zellen nicht starken Schwankungen unterliegt.

In einem räumlich homogenen System, in dem sich die Teilchen mit derselben Wahrscheinlichkeit an allen Orten \mathbf{r} aufhalten, hängt die Verteilungsfunktion nicht vom Ort ab, es gilt also $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) =: f(\mathbf{v}, t)$. Die Volumenintegration in (1.1) ergibt dann das Gesamtvolumen und man erhält die räumlich konstante mittlere Teilchendichte:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{N}{V} = \text{const.} \quad (1.2)$$

Die Verteilungsfunktion (genauer 1-Teilchen-Verteilungsfunktion) $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ charakterisiert also die Verteilung der Teilchen des Systems im μ -Raum. Wäre man in der Lage, ihr zeitliches Verhalten mittels einer Bewegungsgleichung zu beschreiben, könnte man nicht nur die zeitliche Entwicklung des Gases zum thermodynamischen Gleichgewicht sondern auch makroskopische Größen wie Viskosität, Wärmeleitfähigkeit usw. bestimmen. Die Gleichung, die die Dynamik der Verteilungsfunktion im μ -Raum beschreibt, ist die Boltzmann-Gleichung. Es ist nicht Ziel dieser Arbeit, die BG herzuleiten, es sollen lediglich einige Grundkonzepte und Ideen, die zu dieser Gleichung führen, erläutert und beleuchtet werden (für die Herleitung siehe [2]).

Wir betrachten zunächst Moleküle in einem Volumenelement $d^3r d^3v$ des μ -Raums um (\mathbf{r}, \mathbf{v}) zum Zeitpunkt t (vgl. Abb. 1.1). Nach einer infinitesimalen Zeit dt wird sich das Volumenelement $d^3r d^3v$ zu einem neuen Volumenelement $d^3r' d^3v'$ deformieren, da sich Teilchen mit einer höheren Geschwindigkeit rascher bewegen. Die Lage eines einzelnen Moleküls in $d^3r d^3v$ mit den Koordinaten (\mathbf{r}, \mathbf{v}) ändert sich dabei in $(\mathbf{r}', \mathbf{v}') = (\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt)$, wobei m die Masse der Moleküle und \mathbf{F} eine äußere Kraft ist, die auf die Moleküle wirkt (z. B. Gravitation, aber keine Kraft zwischen den Teilchen). Die Zahl der Teilchen zur Zeit t ist gegeben durch $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3r d^3v$ und die Zahl der Teilchen in dem nach der infinitesimalen Zeit dt entstehenden Volumenelement $d^3r' d^3v'$ ist $f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t)d^3r' d^3v'$. Wenn sich die Gasmoleküle stoßfrei bewegen würden, müssten sich zum Zeitpunkt $t + dt$ in $d^3r' d^3v'$ um $(\mathbf{r}', \mathbf{v}')$ genauso viele befinden wie zum Zeitpunkt t in $d^3r d^3v$ um (\mathbf{r}, \mathbf{v}) , d. h. es gilt:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3r d^3v = f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t)d^3r' d^3v'. \quad (1.3)$$

Man kann nun geometrisch zeigen, dass die Volumina der beiden Parallelepipede in Abb. 1.1 gleich sind, also

$$d^3r d^3v = d^3r' d^3v', \quad (1.4)$$

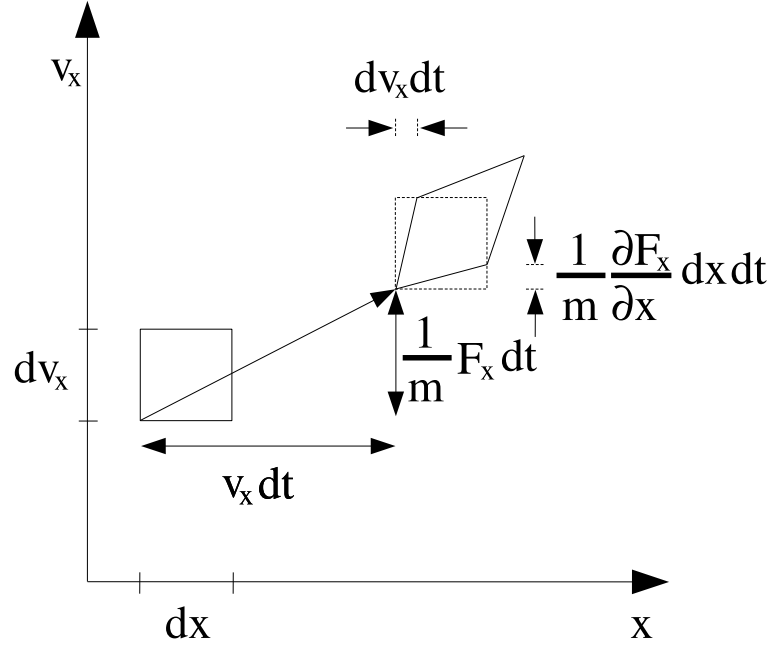


Abbildung 1.1: Deformation eines Volumenelements im μ -Raum während des Zeitintervalls dt

woraus dann:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t\right) \quad (1.5)$$

folgt. Wenn nun Stöße auftreten, bewegen sich die Moleküle nicht mehr in gleiche Richtungen sondern erfahren plötzliche Geschwindigkeits- und Richtungswechsel d. h., nicht alle Teilchen aus $d^3r d^3v$ kommen nach der Zeit dt im Volumenelement $d^3r' d^3v'$ an. Einige der Gasmoleküle werden in andere Volumenelemente des μ -Raums gestreut und es können welche in $d^3r' d^3v'$ gestreut werden, die vorher nicht in $d^3r d^3v$ vorzufinden waren. In diesem Fall muss die Gleichung (1.5) um einen Zusatzterm den sogenannten Stoßterm $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}$ erweitert werden. Für die Teilchenzahlen erhält man dann:

$$\left(f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\right) d^3r d^3v = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} d^3r d^3v, \quad (1.6)$$

das bedeutet, dass die Änderung der Teilchenzahl gleich der Änderung der Teilchenzahl aufgrund von Stößen ist. Eine Entwicklung der Bilanzgleichung (1.6) ergibt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_v\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}}, \quad (1.7)$$

was die *allgemeine Boltzmann-Gleichung* ist. Dabei bezeichnet man die linke Seite von (1.7) als Strömungsterm. Der Stoßterm kann als Differenz von Gewinn- und Verlust-Prozessen dargestellt werden durch

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = G - V, \quad (1.8)$$

wobei Gd^3rd^3vdt die Zahl der Teilchen angibt, die während des Zeitintervalls dt durch Stöße in das Volumenelement d^3rd^3v gestreut werden und Vd^3rd^3vdt die Zahl der Teilchen, die aus d^3rd^3v herausgestreut werden, d. h. bei denen einer der Stoßpartner sich vor dem Stoß in d^3rd^3v um (\mathbf{r}, \mathbf{v}) befindet. Es wird dabei angenommen, dass das Volumenelement d^3v im Geschwindigkeitsraum so klein ist, dass jeder Stoß aus dem Volumenelement herausführt. Des Weiteren werden nur Zweierstöße berücksichtigt d. h., alle Stöße, bei denen mehr als zwei Teilchen beteiligt sind, werden vernachlässigt. Die Stoßdauer bei den Zweierstößen ist kurz im Vergleich zur Stoßzeit (das ist die Zeit, die zwischen zwei Stößen eines Gasteilchens vergeht). Ebenso ist auch die mittlere freie Weglänge (die Strecke, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt) groß im Vergleich zum mittleren Molekülabstand und zur Reichweite der von den Gasteilchen aufeinander ausgeübten Kräfte. Diese Annahmen sind bei einem ausreichend verdünntem Gas gerechtfertigt. Berücksichtigen wir (1.8) in (1.7), sodass

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_v\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = G - V, \quad (1.9)$$

dann hat die BG die typische Form einer Master-Gleichung. Um die Ausdrücke für den Gewinn- G und Verlustterm V bestimmen zu können, muss man die Kinematik des Zweierstoßes bei verdünnten Gasen studieren. Wir verzichten an dieser Stelle darauf, für Details sei auf die entsprechende Literatur hingewiesen [2, 3]. Als Resultat dieser Untersuchung erhält man letztlich für den Stoßterm unter Verwendung des *Boltzmannschen Stoßzahlansatzes* (auf den weiter unten eingegangen wird):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = & \iiint d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}_3, \mathbf{v}_4) (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_3, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_4, t) \\ & - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)), \end{aligned} \quad (1.10)$$

wobei $W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}_3, \mathbf{v}_4)$ die Übergangswahrscheinlichkeit dafür ist, dass bei einem Stoß zwei Teilchen mit den Geschwindigkeiten \mathbf{v} und \mathbf{v}_2 in zwei Teilchen mit den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_3 und \mathbf{v}_4 übergehen. Dabei ist die Zahl der Stöße, die aus dem betrachteten Volumenelement herausführen, proportional zur Zahl der Teilchen, die die Geschwindigkeit \mathbf{v} haben, der Teilchen

mit Geschwindigkeit \mathbf{v}_2 und zu $W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}_3, \mathbf{v}_4)$ und es ist über alle Geschwindigkeiten \mathbf{v}_2 der Stoßpartner und alle Werte der Endgeschwindigkeiten \mathbf{v}_3 und \mathbf{v}_4 zu summieren bzw. integrieren. Entsprechend ist die Zahl der Stöße, bei denen nach dem Stoß ein Teilchen in dem Volumenelement d^3v mehr ist, proportional zur Zahl der Teilchen mit den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_3 und \mathbf{v}_4 , bei deren Stoß ein Teilchen mit der Endgeschwindigkeit \mathbf{v} entsteht. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei dieselbe, sofern die betrachteten Kräfte konservativ sind und somit Teilchenvertauschung und Zeitumkehrinvarianz gewährleistet ist. Die konkrete Form und Struktur der Übergangswahrscheinlichkeit W ist abhängig von der Art der betrachteten Teilchen und muss gegebenenfalls aus einer mikroskopischen Theorie z. B. der Quantenmechanik bestimmt werden. Mit (1.10) erhält man letztlich die bekannteste Version der BG:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_v \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \iiint d^3v_2 d^3v_3 d^3v_4 \\ & \times W(\mathbf{v}, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}_3, \mathbf{v}_4) (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_3, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_4, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)), \end{aligned} \quad (1.11)$$

welche eine nichtlineare Integro-Differenzialgleichung für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ist. Der zweite Term auf der linken Seite wird Transportterm genannt und der dritte Feldterm, da hier die Wechselwirkung mit äußeren Feldern eingeht.

In der Form des Stoßterms (1.10), wie er in der BG (1.11) vorkommt, wird die Ausbildung von Korrelationen zwischen den (Gas)Teilchen vernachlässigt. Dabei wird angenommen, dass die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeit \mathbf{v}_3 und \mathbf{v}_4 bzw. \mathbf{v} und \mathbf{v}_2 zu jedem Zeitpunkt unkorreliert sind. Um das einsehen zu können betrachtet man folgende Situation:

Vor dem Stoß zweier sich einander nähernden Teilchen kommen diese aus Bereichen des μ -Raums, die relativ weit auseinander liegen, da jedes der beiden Teilchen seit dem letzten Stoß eine Strecke von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge zurückgelegt hat, welche, wie bereits erwähnt, gegenüber der Reichweite der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung und des mittleren Molekülabstandes groß ist. D. h., dass die beiden nun betrachteten Teilchen vor ihrem Zusammenstoß durch vorherige Stöße andere Teilchen beeinflusst haben. Diese befinden sich jetzt in anderen Gebieten des Raumes und sind (werden) ihrerseits in Stöße mit anderen Teilchen verwickelt. Deswegen ist es sehr unwahrscheinlich, dass die sich jetzt einander nähernden Teilchen vor ihrem Zusammenstoß noch korreliert miteinander sind, da sie, falls sie schon mal zusammengestoßen sind, danach sehr viele Stöße mit anderen Teilchen

erlitten haben, sodass man die Korrelation zwischen den zusammenstoßenden Teilchen vernachlässigen kann. Diese Hypothese wurde von Boltzmann 1872 formuliert und ist der berühmte *Boltzmannsche Stoßzahlansatz*, der auch *Annahme des molekularen Chaos* genannt wird.

Für die Verteilungsfunktion f im Stoßterm bedeutet das mathematisch, dass sie nicht eine Funktion von zwei Geschwindigkeiten \mathbf{v} und \mathbf{v}_2 bzw. \mathbf{v}_3 und \mathbf{v}_4 ist, wie es bei einer Korrelation der Fall wäre, sondern, dass sie faktorisiert in zwei Funktionen, die jeweils von der jeweiligen Geschwindigkeit abhängen, was die Form des Stoßterms in (1.10) schon vermuten lässt. Unmittelbar nach dem Stoß sind die Positionen und Geschwindigkeiten der Gasmoleküle offensichtlich korreliert, da sie so auseinander laufen, dass sie bei einer Umkehrung der Bewegung wieder zusammentreffen würden. Jedes der beiden Moleküle wird anschließend jedoch wieder Stöße mit anderen Molekülen, die aus anderen Bereichen des Raumes stammen, erleiden, sodass die Korrelation zwischen den beiden Molekülen nur von kurzer Dauer ist und anschließend ausgelöscht wird. Für eine sehr umfassende und detaillierte Darstellung des Stoßzahlansatzes sein hingewiesen auf [4].

Indem sich Boltzmann auf die BG stützte, konnte er das berühmte *H-Theorem* aufstellen. Dazu führte er die mit dem Negativen der Entropie zusammenhäng-

ende Funktion H ein

$$H(t) = \iint d^3r d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (1.12)$$

und zeigte, dass $H(t)$ zeitlich nur abnehmen kann, d. h., dass für alle Zeiten gilt:

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0, \quad (1.13)$$

was äquivalent dazu ist, dass die Entropie nur zunehmen kann [3]. Auf diese Weise wurde die Irreversibilität in die statistische Mechanik eingeführt. Man kann nun explizit zeigen, dass die BG nicht zeitumkehrinvariant ist worauf wir an dieser Stelle verzichten wollen. Historisch betrachtet hat die BG, welche aus der Newtonschen Mechanik hergeleitet wurde, die zeitumkehrinvariant ist, Widerspruch hervorgerufen, da die BG selbst nicht zeitumkehrinvariant ist. Die zeitliche Irreversibilität ist eine Konsequenz des molekularen Chaos, da durch die Auslöschung der Korrelationen zwischen zusammenstoßenden Teilchen es zu einer ständigen Entropiezunahme kommt. Das Gleichheitszeichen in (1.13) gilt nur dann, wenn $H(t)$ zeitlich konstant ist, d. h., dass die Entropie ein Maximum erreicht hat, was dem makroskopischen, thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Gases entspricht (Teilchendichte, Temperatur sind räumlich wie zeitlich konstant). Dieser Gleichgewichtszustand

wird durch eine *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* (MB-Verteilung)

$f_0(\mathbf{v}) = n_0(m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-m(\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)^2 / (2k_B T))$ beschrieben, wobei n_0 die mittlere Teilchendichte ist, wie in (1.2) angegeben, k_B ist die Boltzmann-Konstante, T ist die Temperatur und $\langle \mathbf{v} \rangle$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Gaspartikel. Ausgehend von einer beliebigen Verteilungsfunktion f für einen Nichtgleichgewichts-Zustand (Teilchendichte, Temperatur haben nicht überall den gleichen Wert) bedeutet das, dass sich in einem abgeschlossen System (z. B. Gasmoleküle in einem Container) nach ausreichend langer Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt, welches durch eine MB-Verteilung beschrieben wird. Setzt man diese in die BG ein, so ist die rechte wie auch die linke Seite von (1.11) bei Abwesenheit von äußeren Kräften identisch Null (falls eine äußere Kraft und damit eine Ortsabhängigkeit vorhanden ist, muss man die MB-Verteilung entsprechend modifizieren).

Wäre man nun in der Lage die 1-Teilchen-Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ aus der BG zu bestimmen, so könnten über die Momente der Verteilungsfunktion bzgl. der Geschwindigkeit alle interessierenden, makroskopischen Größen eines Gases ermittelt werden. Z. B. ist die Teilchendichte des Gases gegeben durch (0. Moment):

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (1.14)$$

die Impulsdichte erhält man durch (1. Moment):

$$m\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = m \int_{-\infty}^{\infty} d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\mathbf{v}, \quad (1.15)$$

wobei $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ die Teilchenstromdichte ist. Weitere makroskopische Größen, die man über höhere Momente der Verteilungsfunktion bestimmen kann, wären die innere Energie, Wärmestromvektor usw.. Des Weiteren ist es möglich, aus der BG die sogenannten *Transportgleichungen* herzuleiten [3], die die Dynamik der Dichten und Ströme der Erhaltungsgrößen beschreiben (wie z. B. die Kontinuitätsgleichung für die Teilchenzahl). Leider existieren außer der MB-Verteilung für das Gleichgewicht i. A. keine analytischen Lösungen der BG; in der Praxis sind Näherungsmethoden erforderlich und es werden vereinfachte physikalische Modelle angenommen.

Ein solches vereinfachtes Modell ist das sogenannte *BGK-Modell*² (nach Bhatnagar, Gross und Krook [5]), bei dem das komplexe Kollisionsintegral in

²Das BGK-Modell ist äquivalent zur Relaxationszeit-Näherung (vgl. dazu [3]).

(1.11) durch einen mathematisch wesentlich einfacheren Ansatz ersetzt wird, der eine Relaxation einer Verteilungsfunktion zur MB-Verteilung hin beschreibt. Obwohl das BGK-Modell eine starke Vereinfachung darstellt, erfüllt es alle wesentlichen Eigenschaften der BG. Das H-Theorem ist weiterhin erfüllt und es lassen sich ebenfalls sämtliche Transportgleichungen herleiten [6]. Mit dem BKG-Ansatz für den Stoßterm nimmt die BG folgende Form an:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_v \right) f = \omega_K (f_0 - f), \quad (1.16)$$

wobei f eine beliebige Nichtgleichgewichtsverteilung, f_0 die MB-Verteilung und ω_K die molekulare Kollisionsfrequenz ist, die von der Dichte und Temperatur abhängt. Die Wahl des Stoßtermes ist motiviert durch das H-Theorem, da nach genügend langer Zeit jede Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion gegen eine MB-Verteilung konvergiert. Bei Abwesenheit von äußeren Kräften und räumlicher Homogenität ist die Lösung von (1.16) gegeben durch:

$$f = f_0 + (f(t=0) - f_0) e^{-\frac{t}{\tau_R}}, \quad (1.17)$$

mit der Relaxationszeit $\tau_R = 1/\omega_K$, die der mittleren Transportstoßrate entspricht. D. h., dass die Nichtgleichgewichtsverteilung f exponentiell zur MB-Verteilung f_0 relaxiert. Um Transporterscheinungen wie z. B. Diffusion oder Wärmeleitung zu beschreiben und entsprechende Transportkoeffizienten berechnen zu können, ersetzt man in dem BGK-Ansatz für den Stoßterm die MB-Verteilung durch eine *lokale Maxwell-Boltzmann-Verteilung*, in der die Teilchendichte, mittlere Geschwindigkeit und Temperatur nicht überall die gleichen Werte haben sondern folgende Form:

$$f_l(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m (\mathbf{v} - \langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle)^2}{2k_B T(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (1.18)$$

Diesem Ansatz liegt das Konzept des *lokalen Gleichgewichts* zu Grunde [3]. Hinter der Idee des lokales Gleichgewicht steckt die Vorstellung, dass die makroskopischen Größen wie Dichte, Temperatur etc. räumlich und zeitlich sehr langsam variieren (*hydrodynamischer Bereich*), sodass sich lokal immer Gleichgewicht einstellen kann und diese Größen in einem Volumenelement d^3r im Raum als nahezu konstant angesehen werden können und die Verteilungsfunktion in guter Näherung durch eine lokale MB-Verteilung dargestellt werden kann. Diese stellt jedoch weiterhin eine Nichtgleichgewichtssituation dar, da in benachbarten Volumenelementen die Werte der Teilchendichten, Temperaturen usw. i. A. sich unterscheiden, sodass die lokalen MB-Verteilungen in den jeweiligen Teilbereichen verschieden sind. Der

Stoßterm in (1.11) verschwindet für die lokale MB-Verteilungen, sie ist jedoch keine exakte Lösung der BG, da es nicht möglich ist, die Funktionen $\rho(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ und $\langle \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \rangle$ so zu bestimmen, dass der Strömungsterm in der BG verschwindet. Dies ist nur möglich, falls diese Funktionen konstant sind was einer MB-Verteilungen des absoluten Gleichgewichts entspricht. Letzteres stellt sich über den räumlichen Ausgleich zwischen den unterschiedlichen lokalen Gleichgewichten in den jeweiligen Bereichen durch Diffusionsvorgänge ein, d. h. über Transport von Masse, Energie etc., die dadurch ermöglicht werden, dass die Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion von der einer lokalen MB-Verteilung abweicht. Eine Methode, die es ermöglicht im Rahmen dieser Überlegungen die BG zu lösen, ist die *Chapman-Enskog-Entwicklung* (CE-Entwicklung, [7]), welche in einer sukzessiven Approximation der exakten Lösung besteht. Ziel der CE-Methode ist es, für eine Nichtgleichgewichtssituation nahe am lokalen thermodynamischen Gleichgewicht unter anderem die Transportkoeffizienten zu bestimmen. Dabei wird die Abweichung von der lokalen MB-Verteilung als klein angenommen. Im Wesentlichen ist die CE-Entwicklung eine störungstheoretische Methode, die nicht nur auf das BGK-Modell beschränkt ist sondern i. A. von der vollen BG-Gleichung (1.11) ausgeht und auf diese angewendet wird. Man setzt dabei allgemein für eine beliebige Nichtgleichgewichtsfunktion \bar{f} (der Querstrich soll andeuten, dass die Funktion \bar{f} dimensionslos ist) eine Potenzreihe

$$\bar{f} = \sum_{m=0}^n \bar{f}^{(m)} \varepsilon^m \quad (1.19)$$

an, wobei als Entwicklungsparameter die sogenannte *Knudsen-Zahl* $K_n = l_f/L = \varepsilon$ dient, welche dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle und einer makroskopischen Körperlänge (z. B. Durchmesser eines durchströmten Rohres) entspricht. Ein kleiner Wert von $K_n \ll 1$ bedeutet, dass auf einer Länge L sehr viele Stöße stattfinden, was auch für die Einstellung des lokalen Gleichgewichts erforderlich ist. Für das makroskopische thermodynamische Gleichgewicht ist K_n gleich Null. In nullter Ordnung wird für \bar{f} eine lokale MB-Verteilung angesetzt, i. A. wird die Methode bis zur ersten Ordnung durchgeführt. Die Lösungen der BG-Gleichung (die man ebenfalls dimensionslos umschreibt) erhält man dann über Abgleich von Termen gleicher Potenzen und anschließendem Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$. Über die Lösung ist es dann, wie bereits erwähnt, möglich über die Momente der Verteilungsfunktion u. a. die Stromdichten zu bestimmen. Es wird an dieser Stelle auf die konkrete Durchführung der CE-Methode verzichtet und wir beschränken uns auf die Erwähnung wesentlicher Ergebnisse (es sei hingewiesen auf [6]). In erster Ordnung liefert die CE-Methode für die Teilchenstromdichte das *Diffusionsgesetz* (*Ficksche-Gesetz*), für die Viskosität

den *Newtonschen Ansatz der Zähigkeit* und für die Wärmestromdichte das *Fouriersche-Gesetz* $\mathbf{j}_W = -\kappa \nabla T$, woraus man die *Wärmeleitungsgleichung* herleiten kann [2]. Die Wärmeleitfähigkeit κ die man aus der BG erhält ist dabei unabhängig von der Gasdichte und weiterhin gilt $\kappa \propto \sqrt{T}$, was für nicht allzu große Gasdichten eines Gases von harten Kugeln im Einklang mit dem Experiment ist. Diese Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit κ sind nicht nur auf das BGK-Modell allein beschränkt man kommt zu den gleichen Resultaten ebenfalls bei der Anwendung der CE-Methode auf die linearisierte BG [3]. Für Modelle, die von dem eines Gases harter Kugeln abweichen, zeigt die Wärmeleitfähigkeit einen anderen Temperaturverlauf. Für ein Gas von Maxwell-Molekülen z. B., bei dem die abstoßende intermolekulare Kraft mit der fünften Potenz des Abstandes abnimmt, gilt die Proportionalität $\kappa \propto T$. Für Edelgase erhält man durch die Verwendung eines *Lennard-Jones-Potenzials* sehr gute Übereinstimmungen der experimentellen und theoretischen Temperaturverläufe der Viskositäten [8].

Festzuhalten ist, dass wenn ein Gas klassischer Teilchen diffusives Verhalten vorweist, dass man dieses Verhalten aus der Boltzmann-Gleichung heraus herleiten und die entsprechenden Transportkoeffizienten mit ihren jeweiligen Temperaturverläufen bestimmen kann.

1.1.2 Lineare Boltzmann-Gleichung und diffusive Lösungen

Ein interessanter Spezialfall der Boltzmann-Gleichung ergibt sich für die Situation eines zweikomponentigen Gasgemisches, wenn eines der Gaskomponenten (Teilchensorte 1) eine geringe Dichte besitzt, sodass man die Stöße der Teilchensorte 1 untereinander vernachlässigen kann im Vergleich zu den Stößen, die die Teilchen der Art 1 mit den Teilchen der Sorte 2 vollführt und diese wiederum vernachlässigbar zu den Stößen der Teilchen der Sorte 2 untereinander sind. In diesem Fall wird die räumliche und zeitliche Entwicklung der Teilchen des Typs 2 von den Partikeln der Sorte 1 nicht beeinflusst, während die Entwicklung der Letzteren durch die Teilchen der Spezies 2 beeinflusst wird. Falls die Teilchen des Typs 2 im Gleichgewicht sind wird die Dynamik der Teilchen 1 bei Kräftefreiheit von einer BG in der allgemeinen Form

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d^3v' R(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \quad (1.20)$$

beschrieben. Hier hängt die Übergangsrate R nur von der Eingangsgeschwindigkeit des Teilchens der Spezies 1 ab und es muss über alle möglichen Endgeschwindigkeiten summiert bzw. integriert werden, da die Teilchen des Typs

2 bei dem Stoß unwesentlich beeinflusst werden. Solche Situationen sind z. B. beim Stoß von Gasmolekülen (Teilchensorte 1) mit einer Wand (deren Atome der der Sorte 2 entsprechen) gegeben, weitere wichtige Beispiele, in denen die BG diese Form hat, sind der Transport von Neutronen in einem Gasmoderator, Elektronentransport in Festkörper (Streuung an Störstellen, Gitterdefekten (äußere Streuzentren)) etc.. Gleichung (1.20) ist die *lineare Boltzmann-Gleichung* (LGB), die man nicht mit der linearisierten BG verwechseln darf, die man dadurch erhält, dass ein spezieller mathematischer Ansatz für die Verteilungsfunktion bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht gemacht wird. Die LBG ergibt sich hingegen bei der Behandlung spezieller physikalischer Situationen wie die bereits erwähnten.

Für eine sehr detaillierte Behandlung der LBG sei auf [9] hingewiesen. Es wird sich noch als zweckmäßig erweisen, die LBG in diskreter Form für die Geschwindigkeiten anzugeben:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla_r \right) f_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j R_{ij} f_j(\mathbf{r}, t), \quad (1.21)$$

wobei der Index i bzw. j für die entsprechende Geschwindigkeit \mathbf{v}_i bzw. \mathbf{v}_j steht. Die Übergangsrate ist nun in Form einer Matrix R_{ij} gegeben, wie sie typischer Weise in Master-Gleichungen erscheint.

Wir wissen bereits (vgl. 1.1.1), dass im hydrodynamischen (langwelligen) Bereich ein klassisches Gas diffusives Verhalten aufweist, sodass die Teilchendichte die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = D \Delta \rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.22)$$

erfüllt. Unser Ziel ist es nun aus der diskreten LBG (1.21) eine Bestimmungsgleichung für die Diffusionskonstante D herzuleiten. Den Zusammenhang zwischen Teilchendichte und Verteilungsfunktion kennen wir bereits aus Gleichung (1.14), die in der diskreten Form lautet

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.23)$$

Im weiteren Verlauf beschränken wir uns auf nur eine Orts- und Geschwindigkeitskomponente, der mehrdimensionale Fall kann analog behandelt werden. Setzen wir (1.23) in (1.22) erhält man:

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial t} f_i(x, t) = D \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} f_i(x, t) \quad (1.24)$$

woraus dann folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_i(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} f_i(x, t), \quad (1.25)$$

d. h., dass wenn die Diffusionsgleichung für die Teilchendichte gültig ist, muss die Verteilungsfunktion (1.25) erfüllen. Um (1.25) zu lösen entwickeln wir die Verteilungsgleichung bzgl. der Ortskoordinate in einer Fourierreihe, was hier äquivalent zum Separationsansatz für die partielle Differenzialgleichung ist: Mit

$$f_i(x, t) = \sum_k c_k^i(t) e^{ikx}$$

erhält man:

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial t} c_k^i(t) e^{ikx} = D \sum_k c_k^i(t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{ikx}$$

\implies

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k^i(t) = -Dk^2 c_k^i(t), \quad (1.26)$$

mit der Lösung

$$c_k^i(t) = \phi_k^i e^{-Dk^2 t}, \quad (1.27)$$

wobei $\phi_k^i = c_k^i(0)$ eine Anfangsverteilung im Fourierraum zum Zeitpunkt $t = 0$ ist. Setzen wir für die Verteilungsfunktion in der LBG (1.21) ebenfalls eine Fourierreihe an folgt:

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial t} c_k^i(t) e^{ikx} + v_i \sum_k c_k^i(t) \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = \sum_k e^{ikx} \sum_j R_{ij} c_k^j(t)$$

\implies

$$\frac{\partial}{\partial t} c_k^i(t) + ikv_i c_k^i(t) = \sum_j R_{ij} c_k^j(t). \quad (1.28)$$

Da wir an diffusiven Lösungen der LBG (1.21) interessiert sind, müssen diese dieselben Bedingungen erfüllen wie Lösungen der Diffusionsgleichung (1.27) wobei aus der Letzteren folgt, dass die Zeitableitung der nullten Komponente ($k = 0$) verschwindet. Durch einen Vergleich erhält man aus (1.28) für $k = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_0^i(t) = \sum_j R_{ij} c_0^j(t) = 0, \quad (1.29)$$

d. h., dass die nullte k -Komponente c_0^i der Fourierreihe für alle Zeiten einem Gleichgewichtszustand entspricht. Nun betrachten wir die Fälle mit $k \neq 0$.

Dafür setzen wir die Lösungen der Diffusionsgleichung in die LBG (1.21) ein, wodurch man zur folgenden Gleichung gelangt:

$$-Dk^2\phi_k^i + vkv_i\phi_k^i = \sum_j R_{ij}\phi_k^j. \quad (1.30)$$

Wir haben somit eine Bestimmungsgleichung für die Diffusionskonstante hergeleitet. Um nun einen geschlossenen Ausdruck für D zu erhalten, entwickeln wir zunächst ϕ_k^i im Sinne der CE-Methode bis zur ersten Ordnung in k in einer Reihe

$$\phi_k^i \approx \psi_0^i + \psi_1^i k. \quad (1.31)$$

ψ_0^i entspricht dem Gleichgewichtszustand, der Term ψ_1^i gibt die Abweichung der Verteilungsfunktion vom Gleichgewicht an. Diese Reihenentwicklung in k ist dadurch gerechtfertigt, dass wir den langwelligen hydrodynamischen Bereich untersuchen, welcher ja gerade charakteristisch für diffusives Verhalten ist; es gilt also $k \ll 1$. Setzt man (1.31) in (1.30) erhält man die Gleichung

$$-D\psi_0^i k^2 - D\psi_1^i k^3 = -w_i\psi_0^i k - w_i\psi_1^i k^2 + \sum_j R_{ij}\psi_0^j + \sum_j R_{ij}\psi_1^j k. \quad (1.32)$$

Über Koeffizientenvergleich der verschiedenen Potenzen von k gelangt man zu folgendem Gleichungssystem (dabei wird der k^3 Term vernachlässigt):

$$-D\psi_0^i = w_i\psi_1^i \quad (1.33)$$

$$w_i\psi_0^i = \sum_j R_{ij}\psi_1^j \quad (1.34)$$

$$\sum_j R_{ij}\psi_0^j = 0, \quad (1.35)$$

wobei (1.35) nur ausdrückt, dass der Stoßterm für den Gleichgewichtszustand verschwindet. Aus (1.33) erhält man für den Korrekturterm $\psi_1^i = (-iD/w_i)\psi_0^i$. Invertiert man nun (1.34) und setzt den neugewonnenen Ausdruck für ψ_1^i in (1.34) ein folgt:

$$D\psi_0^j = -\sum_i v_j R_{ji}^{-1} v_i \psi_0^i. \quad (1.36)$$

Bildet man nun die Fourierreücktransformation in den Ortsraum und summiert auf beiden Seiten von (1.36) über j erhält man:

$$D \sum_j f_0^j = -\sum_j \sum_i v_j R_{ji}^{-1} v_i f_0^i, \quad (1.37)$$

nutzt man nun noch die Normiertheit der Gleichgewichtsfunktion $\sum_j f_0^j = 1$ aus gelangt man schließlich zu:

$$D = - \sum_j \sum_i v_j R_{ji}^{-1} v_i f_0^i. \quad (1.38)$$

Hier ist, wie bereits erwähnt, f_0^i die Gleichgewichtsfunktion, d. h., dass f_0^i Lösung der Eigenwertgleichung $R_{ij} \chi_0^j = \omega \chi_0^j$ zum Eigenwert $\omega = 0$ ($R_{ij} f_0^j = 0$) ist, den wir Null-Raum nennen wollen (entsprechende Ausdrücke für die Diffusionskonstante existieren bereits, vgl. dazu [10, 34]). R_{ji}^{-1} ist die inverse Ratenmatrix, bei der jedoch der Anteil des Null-Raumes nicht berücksichtigt wird, da andernfalls die Ratenmatrix nicht invertierbar wäre.

Somit hätten wir den Diffusionskoeffizienten D aus der BG bestimmt. Gleichung (1.38) gilt zunächst ganz allgemein und ist nicht beschränkt auf ein spezielles physikalisches System (z. B. auf ein Gas von klassischen Teilchen). Einzige Voraussetzung ist, dass die untersuchte physikalische Situation es zu lässt den Ansatz einer LBG zu machen und das betreffende System diffusives Verhalten aufweist. Wenn keines der erwähnten Streumechanismen vorliegt (z. B. keine äußeren Streuzentren vorhanden sind), ist zu erwarten, dass die Diffusionskonstante divergiert, also kein diffusiver Transport zu beobachten ist.

1.2 Die Boltzmann-Gleichung in der Festkörperphysik

Der erste Versuch, die Transporteigenschaften von Festkörpern mittels einer BG zu bestimmen, stammt von H. A. Lorentz (1905), der die Drudesche Theorie der Metallelektronen [11] als kinetische Theorie formulierte [12]. Diese wurde dann von A. Sommerfeld (1928) neu formuliert, in dem er in die Lorentz-Theorie die Fermi-Dirac-Statistik einführte [13]. Kurze Zeit darauf läuteten die bahnbrechenden Arbeiten von F. Bloch die neue Ära der Quantentheorie des Festkörpers ein. Mittels der Boltzmann-Bloch-Gleichung konnte erfolgreich die elektrische Leitfähigkeit beschrieben werden [14]. Ein Jahr später (1929) begründete Peierls die Phononen-Transporttheorie und entwickelte in dem Zusammenhang die Peierls-Boltzmann-Gleichung [15, 16].

Es ist schon sehr überraschend, dass die kinetische Theorie also die BG soviel Anwendung in der Festkörperphysik findet, da in einem Festkörper die Teilchen (Elektronen, Phononen usw.) starken Wechselwirkungen unterliegen. Daher ist die Anwendbarkeit der BG in der Physik der kondensierten Materie absolut nicht offensichtlich, da in der klassischen Gaskinetik ja gerade von schwach wechselwirkenden Teilchen ausgegangen wird (vgl. (1.1.1)). Des Weiteren stellt sich die Frage, warum es gerechtfertigt ist, eine BG für quantenmechanische Objekte wie Elektronen oder Phononen in einem Festkörper anzuschreiben und diese wie klassische Teilchen (Modell von harten Kugeln) zu behandeln? Denn in einem System z. B. wechselwirkender Elektronen entsprechen diese nicht mehr dem Drudeschen Bild der freien, unabhängigen Elektronen. Die stärkere Wechselwirkung führt vielmehr dazu, dass die Energie eines Teilchens nicht nur durch die kinetische Energie allein, wie es bei freien Elektronen der Fall wäre, gegeben ist. Aufgrund dieses Unterschiedes bezeichnet man diese *neuen* Teilchen als *Quasiteilchen*, um diese von den echten Fermionen abzugrenzen. Obwohl Quasiteilchen keine realen Teilchen sind, kann man ihnen typische Teilcheneigenschaften wie Ladung, Spin oder eine (effektive) Masse zuordnen [17]. In einem System wechselwirkender Elektronen entsprechen die Quasiteilchen niedrigliegenden Einteilchen-Anregungen, welche im Rahmen der *Fermi-Flüssigkeits-Theorie* von L. Landau beschrieben werden [18]. In dieser wird eine Korrespondenz zwischen den Quasiteilchen und den echten Teilchen hergestellt, sodass man die wechselwirkenden Elektronen als ein Gas von unabhängigen (Quasi)Teilchen beschreiben kann. Wesentliche Voraussetzung dafür ist, dass deren Energien nah an der Fermikante liegen. Ein weiteres Quasiteilchen, das eine große Rolle für die Transporteigenschaften eines Festkörpers spielt, ist das Phonon, das dem zugehörigen Energiequant der kollektiven quantisierten Gitterschwingungen

des Kristalls entspricht. Dabei sind Phononen vollständig delokalisiert, was bedeutet, dass sie im ganzen Kristallgitter existieren, sodass sich ihnen kein fester Ort zuordnen lässt. Dies steht im Widerspruch zur klassischen Gaskinetik, in der es im Prinzip immer möglich ist, den Gasmolekülen einen festen Ort und eine Geschwindigkeit zuzuschreiben.

Wie man sieht, sind Quasiteilchen sehr komplexe Objekte, welche sich jeglicher klassischer Vorstellung entziehen. Deswegen entstehen eine Menge Fragen, die es zu klären gilt, wenn man die BG auf Transportphänomene in einem Festkörper anwenden will. Zunächst muss man klären, für welche Objekte man eine BG ansetzen möchte und ob es legitim ist für diese eine BG hinzuschreiben. Des Weiteren muss die genaue Struktur der Stoßterme geklärt und festgelegt werden.

Diese Schwierigkeiten waren Drude und Lorentz am Anfang des 20. Jahrhunderts natürlich nicht bewusst. Diese behandelten die Elektronen in einem Metall als ein Gas freier Teilchen ganz analog zur kinetischen Gastheorie [11, 12]. Dabei wurde angenommen, dass die Stöße der Elektronen untereinander vernachlässigt werden können und der für die Dynamik relevante Teil durch Streuung der Elektronen an den Gitteratomen des Metalls verursacht wird, sodass die mittlere freie Weglänge der Elektronen annähernd konstant ist. Um die elektrische und thermische Leitfähigkeit bestimmen zu können setzte Lorentz eine BG an, die er für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht löste. Als Gleichgewichtsfunktion verwendete er eine MB-Verteilung ganz im Sinne der Konzepte des Abschnitts (1.1.1). Da die Lorentz-Theorie der Metallelektronen auf der Vorstellung eines klassischen Gases basierte, liefert sie falsche Ergebnisse und ihre Abweichungen vom Experiment sind sogar größer als die Resultate der Drude-Theorie. Nichtsdestotrotz zeigte sie im Gegensatz zum Drude-Modell, welches phänomenologischer Natur ist, einen systematischen Weg, wie man die Transporteigenschaften von Festkörpern mit Hilfe der kinetischen Theorie bestimmen kann. Beide Theorien waren jedoch nicht in der Lage z. B. die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zu erklären. Einen echten Durchbruch erzielte dann Sommerfeld dadurch, dass er die MB-Verteilung aus der Drude-Lorentz-Theorie durch die Fermi-Dirac-Verteilung ersetzte [13]. Mit dem neuen Modell des entarteten Elektronengases gelang es ihm dadurch, die wesentlichen Eigenschaften der Metalle zu beschreiben. Allerdings basierte das Sommerfeld-Modell weiterhin auf der Annahme eines freien Elektronengases und deswegen war es immer noch nicht möglich die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu bestimmen. Dies änderte sich dann, als F. Bloch im Jahr 1928 die Grundlagen der modernen Theorie der Metallelektronen entwickelte [14]. Zunächst formulierte und bewies er das Blochsche Theorem woraus er folgern konnte, dass die Wellenfunktionen der Elektronen einzig und allein durch das periodische Po-

tenzial eines perfekten Gitters bestimmt werden. Weiterhin folgerte er, dass es nicht zu einer Streuung der Elektronen an den Gitteratomen kommen kann, solange keine Gitterfehler auftreten und die Atome an ihren regulären Positionen verharren. Demnach sollte die elektrische Leitfähigkeit durch Unregelmäßigkeiten in der Gitterstruktur z. B. durch Fehlstellen, Störstellen etc. und Schwingungen des Kristallgitters verursacht werden. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in Metallen ebenfalls vernachlässigt, da diese die Elektron-Phonon-Streuung nur bei tiefen Temperaturen dominieren sollte. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird, so die Vorstellung, ein Elektron aus dem Bloch-Zustand mit Wellenvektor \mathbf{k} in einen anderen Zustand \mathbf{k}' inelastisch unter Absorption oder Emission eines Phonons \mathbf{q} gestreut, sodass für die Impulse und Energien gilt:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}, \quad (1.39)$$

$$E_{\mathbf{k}'} = E_{\mathbf{k}} \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}}. \quad (1.40)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden aus der Diracschen Störungstheorie bestimmt. Unter der Annahme, dass die Phononen im thermischen Gleichgewicht sind, konnte Bloch die Boltzmann-Bloch-Gleichung herleiten. Für hohe Temperaturen waren die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, die Bloch erzielte, im Einklang mit den experimentellen Resultaten, allerdings konnte die Blochsche Theorie den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ebenfalls nicht korrekt beschreiben. Zudem kamen noch einige prinzipielle Schwierigkeiten des Blochschen Modells hinzu, auf die R. Peierls aufmerksam machte [19]. Er bemerkte, dass Bloch in seiner Arbeit die Annahme gemacht hatte, dass sich das Gitter unabhängig von der Elektronenbewegung im thermischen Gleichgewicht befände. Um die Berechtigung dieser Annahme zu untersuchen, stellte er sich die Frage, welche Prozesse denn, wenn die Gitterschwingungen zu einem gegebenen Zeitpunkt nicht im thermischen Gleichgewicht wären, dazu beitragen würden, damit sich wieder Gleichgewicht einstellen kann. Er vermutete, dass dies die gleichen Prozesse sein müssten, die dafür sorgen, dass bei einem Isolator, in dem keine freien Elektronen vorhanden sind, sich thermisches Gleichgewicht einstellt. Peierls hatte bereits zuvor gezeigt, dass für diese Prozesse hauptsächlich Phonon-Phonon-Stöße verantwortlich sind, hervorgerufen durch Anharmonizitäten in den Gitterpotenzialen [15]. Wenn diese Prozesse dazu führten, dass sich das thermische Gleichgewicht für die Phononen schneller einstellt, als es durch die Stöße mit den Elektronen gestört wird, wäre die Blochsche Annahme richtig. Peierls konnte jedoch zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Ein weiterer Kritikpunkt an der Blochschen-Theorie war, dass die Impulserhaltung aus Gleichung (1.39) nicht gewährleistet sein

muss und vielmehr durch die allgemeinere Form

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (1.41)$$

ersetzt werden muss, wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist, dessen entsprechender Impuls vom Kristallgitter absorbiert wird. Stöße, bei denen $\mathbf{G} = 0$ ist werden normal Prozesse genannt, diejenigen mit $\mathbf{G} \neq 0$ heißen Umklappprozesse. Diese beiden Prozesse berücksichtigte Peierls in der bereits erwähnten Arbeit aus dem Jahr 1929, in der er eine kinetische Theorie von Phononen formulierte, um die Wärmeleitung in Kristallen zu erklären. Die Phononen werden in Analogie zur Gaskinetik behandelt wie klassische Gasteilchen, die durch den Festkörper diffundieren. Zunächst zeigte Peierls, dass wenn man für die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage ein harmonisches Potenzial annimmt, dass ein einmal vorhandener Energiestrom für alle Zeiten bestehen bleibt was bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeit unendlich ist. Deswegen erweiterte er das harmonische Modell, der als Anfang einer Potenzreihe behandelt wird, um einen kubischen Term. Diese Anharmonizität führt dann in einem quantenmechanischen Bild dazu, dass bei einem Stoßprozess aus zwei Phononen ein Phonon entsteht oder dass ein Phonon in zwei Phononen zerfällt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen Phononen-Zuständen bestimmte Peierls ebenfalls aus Fermis *Goldener Regel*. Ein neuer Gesichtspunkt war, dass das thermische Gleichgewicht der Gitterschwingungen nur durch Umklappprozesse erreicht werden könne, welche die Impulserhaltung (1.41) erfüllen. Dies bedeutet, dass normal Prozesse mit $G = 0$ nicht allein dafür sorgen können, dass sich das thermischen Gleichgewicht einstellt oder dass das Gitter eine endliche Wärmeleitfähigkeit besitzt. Dies ist ein sehr großer prinzipieller Unterschied zwischen der Phononen- und der klassischen Gaskinetik, welcher daherrührt, dass Phononen an Grenzberreichen erzeugt oder vernichtet werden können und echte Gasmoleküle nicht. Des Weiteren fand Peierls heraus, dass Gitterverunreinigungen eine wichtige Rolle bei der Wärmeleitfähigkeit spielen, da diese Einfluss auf die mittlere freie Weglänge haben. Zur Beschreibung der Phononen-Dynamik stellte Peierls unter der Berücksichtigung der kubischen Anharmonizität die Peierls-Boltzmann-Gleichung auf, wobei er für die Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion aus der klassischen BG die mittlere Besetzungszahl der Phononen-Moden verwendete. Eine Lösung konnte er jedoch nicht angeben, doch ist es möglich, einige qualitative Aussagen über den Temperaturverlauf der Leitfähigkeit zu treffen.

Jedoch existieren darüber hinaus einige Unklarheiten bzgl. der Peierlsschen Theorie. Zuallererst ergibt sich eines der bereits erwähnten Schwierigkeiten, dass quantisierte Gitterschwingungen, die Dispersion zeigen, wie klassische Gasmoleküle behandelt werden, denen man einen Ort und eine Ge-

schwindigkeit zuordnen kann. Ein weiterer Punkt ist, dass im Rahmen von Fermis Goldener Regel jegliche Phasenbeziehungen der Phononenzustände vernachlässigt werden und einzig und allein die Phononen-Besetzungszahlen berücksichtigt werden. Die Mittelung über die Phasen wird als *Random Phase Approximation* (Hypothese der zufälligen Phasen, RPA) bezeichnet und als quantenmechanisches Analogon zur Annahme des molekularen Chaos (Stoßzahlansatz, vgl. (1.1.1)) von Boltzmann interpretiert. Allerdings gibt es für diese Annahme, die Peierls getroffen hat, keine strikte Rechtfertigung. Ein weiteres Problem, das aus der Goldenen Regel erwächst, ist, dass die auftretenden Wechselwirkungen als schwach angesetzt werden. Es ist nicht klar welchen Gültigkeitsbereich diese Annahme hat und wie man die Übergangswahrscheinlichkeiten für starke Wechselwirkungen bestimmen kann. Jedoch haben die Untersuchungen von Peierls gezeigt, dass die Kinetik der Phononen eine große Rolle für die Dynamik der Metallelektronen spielt und man diese nicht einfach vernachlässigen darf selbst dann, wenn man sich vornehmlich für Elektronentransport interessiert.

Durch die Pionierarbeiten von Bloch und Peierls wurde jedoch trotz aller Schwierigkeiten eine Standardmethode zur Untersuchung von Transportphänomenen entwickelt. Als erstes muss man festlegen, welche Objekte ((Quasi)Teilchen, Streuer) sich eignen, um das Transportverhalten eines Systems beschreiben zu können. Im nächsten Schritt untersucht man, welche Wechselwirkungen zwischen diesen Objekten vorliegen und eine Rolle spielen könnten und wie die daraus resultierenden Streumechanismen aussehen. Diese Schritte definieren das Modell. Danach leitet man eine Boltzmann-Gleichung her, die dabei auftauchenden Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet man aus dem Modell für die Streumechanismen. Über die Lösung der BG ist man dann in der Lage die relevanten Transportkoeffizienten zu berechnen und diese gegebenenfalls mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Der Grad der Übereinstimmung der Resultate ist dann ein Indiz für die Gültigkeit des theoretischen Modells. Dieses Konzept erweist sich bei der konkreten Umsetzung jedoch als schwierig. Allein die Wahl einer geeigneten Wechselwirkung für das Modell stellt in der Regel ein ernsthaftes Problem dar. Selbst wenn ein BG-Ansatz gerechtfertigt ist, besteht eine große Schwierigkeit immer noch in der Lösbarkeit der BG, da sie, wie wir bereits wissen, eine nichtlineare Integralgleichung ist. Man ist dann gezwungen Näherungen zu machen wie z. B. Linearisierung, Relaxationszeit-Näherung (RTA) usw.. Die Grenzen und die Gültigkeit solcher Approximationen müssen dann untersucht werden. Die RTA z. B. ist nur in Spezialfällen gerechtfertigt, wenn es sich z. B. um elastische Streuprozesse handelt. Bei einer konkreten Anwendung der BG auf ein spezielles System müssen alle aufgezählten Schritte sorgfältig überdacht und

analysiert werden.

1.3 Anwendbarkeit der BG auf finite modulare Quantensysteme

Wir haben in den letzten Abschnitten die Konzepte, die der BG zugrunde liegen, kennengelernt. Ein wesentlicher Punkt dabei war, dass wenn ein klassisches Gas diffusives Verhalten zeigt, man dieses Verhalten über die BG beschreiben und entsprechende Transportkoeffizienten wie Diffusionskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit etc. bestimmen kann. Des Weiteren haben wir für den Fall der Gültigkeit einer linearen BG einen allgemeinen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten (1.38) hergeleitet. Im Falle der BG, wie sie im Rahmen der Festkörperphysik auf quantenmechanische Vielteilchensysteme angewendet wird, haben wir gesehen, dass bzgl. der Modelle viele Schwierigkeiten prinzipieller und technischer Natur existieren. Es ist nicht klar, wie man die Dynamik eines Systems, die durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben wird, auf eine BG abbilden kann, sodass man in der Lage ist, das Transportverhalten des Systems zu untersuchen. Die Anwendbarkeit einer BG auf Quantensysteme ist immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. In den kommenden Abschnitten wollen wir spezielle Systeme, die wir im weiteren Verlauf als *finite modulare Quantensysteme* bezeichnen wollen, auf ihre Anwendbarkeit einer LBG hin untersuchen. Das Transportverhalten dieser speziellen Systeme wurde intensiv theoretisch wie auch numerisch im Rahmen der *Kubo-Formel* [27], *Hilbertraum-Mittel-Methode* [4], *Zeitfaltungsfreien Projektionsoperator-Methode* (TCL) [28] analysiert [4, 29, 30, 31, 32, 33]. Es zeigt sich, dass sich in diesen Systemen unter geeigneten Bedingungen diffusiver Transport beobachten lässt, welcher aus der reinen Schrödinger-Dynamik resultiert. Eine naheliegende Frage ist nun, ob und wie man dieses Transportverhalten aus einer BG heraus beschreiben kann, da wir bereits wissen, dass dies im klassischen Fall möglich ist. Dabei soll nach dem Schema vorgegangen werden, wie es in (1.2) beschrieben wurde: Zunächst wird das finite modulare Quantensystem, das untersucht werden soll, vorgestellt, sodass das Modell definiert ist. Dann muss man festlegen, welche Objekte und quantenmechanischen Größen in diesem System sich eignen, damit man auf der Basis einer BG arbeiten kann. Danach muss kontrolliert werden, ob die der Schrödinger-Gleichung zugrunde liegende Dynamik ebenfalls aus der BG resultiert. Im letzten Schritt bestimmt man dann, wenn es möglich ist, den Diffusionskoeffizienten (z. B. über Formel (1.38)) und vergleicht, ob das diffusive Verhalten des Systems durch diesen so beschrieben wird, wie man es aus den Ergebnissen einer ab initio numerischen Analyse erhält.

1.3.1 Definition des Modells und ihr diffusives Verhalten

In diesem Abschnitt sollen nun die finiten, modularen Quantensysteme, die analysiert werden, vorgestellt werden. Dabei entsprechen diese Systeme keinem konkreten, realen physikalischen System, doch sie verfügen über eine ausreichende Komplexität, die es erlaubt, grundlegende, prinzipielle Fragen zu Transport und Dynamik zu untersuchen. Ein solches System könnte vielleicht als Modell zur Beschreibung von einem Teilchen, das in einem endlichen, eindimensionalen Gitter (z. B. einer Kette oder einem Ring von Molekülen) von einem Gitterpunkt zum nächsten *hüpfen* (hopping) kann, dienen. Die eindimensionalen, modularen Quantensysteme bestehen aus N identischen Untersystemen wobei jedes Untersystem einen nicht-entarteten Grundzustand besitzt, welcher durch eine Energielücke ΔE von einem Energieband separiert ist. Dieses Energieband hat die Breite $\delta\epsilon$ und besteht aus n äquidistanten Energieniveaus, wobei wir $\delta\epsilon \ll \Delta E$ voraussetzen wollen. Die Untersysteme sind über eine schwache Nächste-Nachbar-Wechselwirkung \hat{V} miteinander gekoppelt. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist gegeben durch:

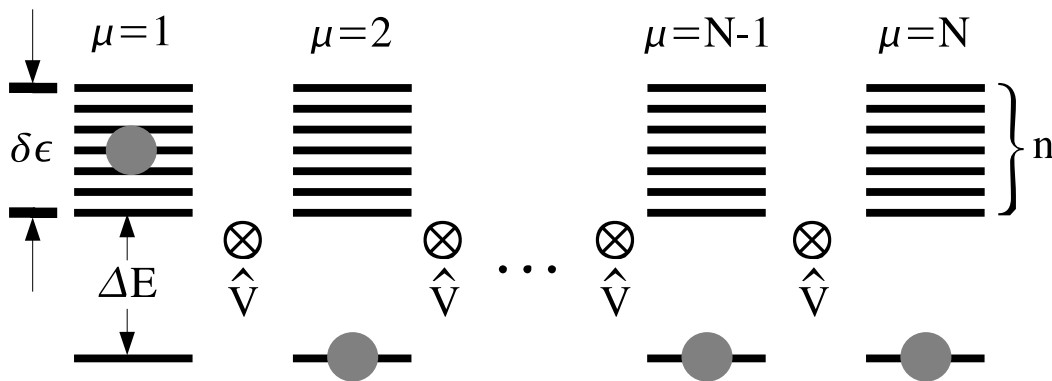


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines der finiten, modularen Quantensysteme, deren Transportverhalten untersucht wird. Es besteht aus N identischen Untersystemen, welche über eine Nächste-Nachbar-Wechselwirkung schwach gekoppelt sind, einem nicht-entarteten Grundzustand, einer Energielücke und einem Energieband von äquidistanten Energieniveaus.

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\mu) + \sum_{\mu=1}^N \hat{V}(\mu, \mu+1), \quad \text{mit } N+1 \hat{=} 1. \quad (1.42)$$

Hier entspricht $h(\mu)$ dem lokalen Hamilton-Operator des Untersystems μ und $\hat{V}(\mu, \mu+1)$ ist die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung zwischen den Untersystemen μ und $\mu+1$ des Ringes (periodische Randbedingung). Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abb. 1.2 gezeigt. Der lokale Hamilton-Operator einer Untereinheit μ hat die Form:

$$\hat{h}(\mu) = \sum_{i=0}^{n+1} E_i \hat{\sigma}_i^\dagger(\mu) \hat{\sigma}_i(\mu), \quad \text{mit } E_i = E_0 + \Delta E + i \frac{\delta \epsilon}{n},$$

für $i \neq 0,$ (1.43)

wobei $\hat{\sigma}_i(\mu) = |0, \mu\rangle \langle i, \mu|$ ist. Hier kennzeichnet $|0(i), \mu\rangle$ den Grundzustand (i -ten angeregten Zustand des Bandes) des μ -ten Untersystems. Der Operator der Nächste-Nachbar-Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{V}(\mu, \mu+1) = \lambda \sum_{i,j=1}^n V_{ij} \hat{\sigma}_i^\dagger(\mu) \otimes \hat{\sigma}_j(\mu+1) + \text{h.c.} \quad (1.44)$$

Hier steht h.c. für das hermitesch Konjugierte der davorstehenden Summe. Die Matrixelemente V_{ij} sind Gauss-verteilte komplexe Zufallszahlen mit Erwartungswert 0 und Varianz 1, welche über $n^{-2} \sum_{i,j} |V_{ij}|^2 = 1$ normiert sind. λ ist die mittlere Wechselwirkungs-Kopplungskonstante. Für ein Ring-System aus $N = 4$ Untereinheiten hat die Matrix des Hamilton-Operators des Gesamtsystems folgende Blockstruktur:

$$\hat{H} = \left(\begin{array}{c|c|c|c} \begin{array}{ccc} \ddots & & 0 \\ & \Delta E + i \frac{\delta \epsilon}{n} & \\ 0 & & \ddots \end{array} & \begin{array}{ccc} & \hat{V}_{12} & \\ & & \\ & & \end{array} & \begin{array}{ccc} & & 0 \\ & & \\ & & \end{array} & \begin{array}{ccc} & & \hat{V}_{14} \\ & & \\ & & \end{array} \\ \hline \begin{array}{ccc} & \hat{V}_{12}^\dagger & \\ & & \ddots \\ & & 0 \end{array} & \begin{array}{ccc} \ddots & & 0 \\ & \Delta E + j \frac{\delta \epsilon}{n} & \\ 0 & & \ddots \end{array} & \begin{array}{ccc} & & \hat{V}_{23} \\ & & \\ & & \end{array} & \begin{array}{ccc} & & 0 \\ & & \\ & & \end{array} \\ \hline \begin{array}{ccc} & & 0 \\ & & \hat{V}_{23}^\dagger \\ & & \ddots \\ & & 0 \end{array} & \begin{array}{ccc} & \hat{V}_{23}^\dagger & \\ & & \ddots \\ & & 0 \end{array} & \begin{array}{ccc} \ddots & & 0 \\ & \Delta E + k \frac{\delta \epsilon}{n} & \\ 0 & & \ddots \end{array} & \begin{array}{ccc} & & \hat{V}_{34} \\ & & \\ & & \end{array} \\ \hline \begin{array}{ccc} & \hat{V}_{14}^\dagger & \\ & & 0 \\ & & \hat{V}_{34}^\dagger \\ & & \ddots \\ & & 0 \end{array} & \begin{array}{ccc} & & 0 \\ & & \hat{V}_{34}^\dagger \\ & & \ddots \\ & & 0 \end{array} & \begin{array}{ccc} \ddots & & 0 \\ & \Delta E + l \frac{\delta \epsilon}{n} & \\ 0 & & \ddots \end{array} & \begin{array}{ccc} & & 0 \\ & & \\ & & \end{array} \end{array} \right).$$

Durch diese Definition des Hamilton-Operators beschränken wir uns auf den Ein-Anregungs-Unterraum des Hilbert-Raumes, d. h., dass wir den Raum der möglichen Zustände nur auf solche einschränken, bei denen jeweils ein Untersystem im angeregten Zustand ist d. h., dass nur die Niveaus des Bandes besetzt sind und alle übrigen Untersysteme sich im Grundzustand befinden. Dies hat zur Folge, dass die Dimension des relevanten Unterraums $n \cdot N$ ist d. h., dass die Dimension des Raumes anstatt exponentiell linear skaliert. Diese Einschränkung ist nicht prinzipieller Natur, doch es reduziert den numerischen Aufwand z. B. bei einer exakten Diagonalisierung. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass es keine Kopplungen zwischen den Energieniveaus innerhalb eines Bandes gibt. Unabhängig von den Elementen der Wechselwirkungsmatrix V_{ij} kann man dieses System als ein vereinfachtes Modell für z. B. eine Kette von gekoppelten Molekülen oder Quanten-Dots usw. auffassen. In diesem Fall entspricht das Hüpfen (hopping) der Anregung von einer Untereinheit zur nächsten Energietransport. Man könnte es ebenfalls als eine Art *Tight-Binding*-Modell für Teilchen auf einem Gitter ansehen. Die Untersysteme bestehen aus vielen (n) Bändern, die man mit den Orbitalen eines Atoms auf einem Gitterplatz gleichsetzen könnte. Es existiert jedoch keine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung im Sinne eines Hubbard-Modells. Des Weiteren bleibt die *Gesamtteilchenzahl* $\hat{N} := \sum_{i,\mu}^{n,N} \hat{\sigma}_i^\dagger(\mu) \hat{\sigma}_i(\mu)$ erhalten. In diesen Modellsystemen definieren wir nun diffusiven Transport auf der Basis der Dynamik von Erwartungswerten $q_\mu(t) = \langle \Psi(t) | \hat{q}(\mu) | \Psi(t) \rangle$ lokaler Größen³ $\hat{q}(\mu)$ wie z. B. der lokalen Energie, Teilchenzahl etc., welche globale Erhaltungsgrößen sind (mit $|\Psi(t)\rangle$ wird der Zustandsvektor des Gesamtsystems bezeichnet). Wenn man in diesen Systemen Energietransport untersuchen möchte, so entspricht $\hat{q}(\mu) = \hat{h}(\mu)$ dem lokalen Hamilton-Operator, interessiert man sich für Teilchentransport so muss man $\hat{q}(\mu) = \hat{n}(\mu) = \sum_{i=1}^n \hat{\sigma}_i^\dagger(\mu) \hat{\sigma}_i(\mu)$ wählen etc.. Wir nennen nun das Transportverhalten diffusiv, wenn die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte dieser lokalen Größen $\hat{q}(\mu)$ durch die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} q_\mu(t) = D \cdot (q_{\mu+1}(t) + q_{\mu-1}(t) - 2q_\mu(t)), \quad (1.45)$$

beschrieben wird, welche die diskrete Version der Diffusionsgleichung (1.22) ist. Die einzige Größe, die man noch zu bestimmen hat, ist die Diffusionskon-

³Der lokale Charakter ist hier entscheidend, da es zu Diffusionsvorgängen ja dadurch kommt, dass in einer Größe in räumlich unterschiedlichen Bereichen ein Nichtgleichgewicht herrscht, sodass diese in den jeweiligen Bereichen verschiedene Werte besitzt.

stante D . Falls *Diffusivität* eine grundlegende Eigenschaft der hier behandelten Modellsysteme ist, sollte die Dynamik der betrachteten Erwartungswerte unabhängig vom Anfangszustand (zumindest unabhängig von fast allen Anfangszuständen) durch (1.45) beschrieben werden können.

Diese Definition des diffusiven Transports in den hier untersuchten modularen Quantensystemen ist motiviert durch die Arbeiten [4, 29, 30], in denen gezeigt wird, dass man durch eine Analyse der Schrödingerschen Dynamik mittels der Hilbertraum-Mittel-Methode zu Gleichungen vom Typ (1.45) z. B. für die Besetzungswahrscheinlichkeit gelangt. Weiterhin ermöglicht es die Hilbertraum-Mittel-Methode, einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die analytischen Funktionen, die man durch Lösen der Diffusionsgleichung mit dem dazugehörigen Diffusionskoeffizienten erhält, sind in der Lage, die zeitlichen Verläufe der entsprechenden Erwartungswerte, die man durch numerische Diagonalisierung der Schrödinger-Gleichung generiert, korrekt zu beschreiben, wobei sich globales Gleichgewicht einstellt.

Somit wäre das Modellsystem, das Gegenstand unsere Untersuchungen ist, definiert.

1.3.2 Wahl der Quasiteilchen zur Modellierung von Transport

Welche Observable könnte in den im letzten Abschnitt vorgestellten Systemen ein quantenmechanisches Analogon zur klassischen Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion im μ -Raum sein, wenn man versuchen möchte, die aus der Schrödinger-Gleichung resultierende Dynamik auf der Basis einer BG zu beschreiben? Eine Mindestanforderung wäre natürlich, dass man der entsprechenden quantenmechanischen Größe eine wohldefinierte Geschwindigkeit zuordnen kann. Wie bereits in (1.2) erwähnt wurde, wird im Rahmen der Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit in elektrisch isolierenden Kristallen die klassische Verteilungsfunktion durch die mittlere Besetzungszahl der Phononen-Moden (Quasiteilchen) ersetzt. Die entsprechenden Geschwindigkeiten erhält man dann aus der dazugehörigen Phononen-Dispersionsrelation [15, 16, 20, 34]. Phononen sind jedoch quantisierte Gitterschwingungen und Eigenmoden eines Kristallgitters in der *harmonischen Näherung* für die Wechselwirkung⁴. Die Streu-Prozesse, denen die Phononen unterliegen, werden gerade durch schwache Anharmonizitäten in der Wechselwirkung hervorgerufen (vgl. 1.2). Eine solche Zerlegung der Wechselwirkung in einen harmoni-

⁴Im eindimensionalen Fall entspricht das z. B. einer Kette von Ionen, die mit ihren Nachbarn über masselose Federn verbunden sind, wenn man nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen voraussetzt.

schen und anharmonischen Teil ist in unseren modularen Quantensystemen jedoch nicht möglich, da die Wechselwirkungs-Matrix aus Zufallszahlen besteht. Daraus kann man folgern dass ein solches Modell zur Beschreibung des Transports in den untersuchten Systemen nicht geeignet ist.

Im Kontext von Teilchentransport in einem gitterperiodischen System wechselwirkender Teilchen identifiziert man die (Quasi)Teilchendichte mit den Besetzungszahlen der Eigenzustände (Bloch-Wellen) der wechselwirkungsfreien Teilchen beispielsweise mit denen der (quasifreien) Kristall-Elektronen. Die Geschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) der (Quasi)Teilchen kann man aus der entsprechenden zugrunde liegenden Dispersionsrelation bestimmen. Unsere Systeme besitzen zwar periodische Randbedingungen, doch da keine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung (im Sinne eines Hubbard-Modells) existiert, erhielte man eine BG, in der keinerlei Stöße berücksichtigt werden müssen ($R_{ij} = 0$), was bedeutet, dass der Transport in den untersuchten Modellsystemen ballistisch wäre. Dies steht jedoch im Widerspruch zu unseren Ergebnissen (siehe weiter unten). Zusammenfassend kann man festhalten, dass keine der aus der Festkörperphysik bekannten und üblichen Ansätze auf unsere Modellsysteme anwendbar sind.

Deswegen scheint es angebracht, einen alternativen Ansatz zu verfolgen. Dieser liegt nun darin, die klassische Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion aus der BG durch die Besetzungszahlen von Eigenzuständen eines noch zu definierenden, geeigneten *Strom-Operators* zu ersetzen. Die Eigenzustände dieses Strom-Operators entsprechen dann Quasi-Teilchen, deren Dynamik man dann darauf hin untersuchen kann, um feststellen zu können, ob das Transportverhalten des Modellsystems durch die den Quasi-Teilchen zugrunde liegende Dynamik beschrieben werden kann. Um nun einen adäquaten Strom-Operator auf der Basis einer transportierten Größe zu definieren, betrachten wir zunächst die Zeitentwicklung eines entsprechenden lokalen Operators $q_\mu(t)$ des Untersystems μ , welche durch die Heisenbergsche Bewegungsgleichung [35, 36, 37, 38]

$$\frac{d}{dt}\hat{q}(\mu) = \frac{\partial}{\partial t}\hat{q}(\mu) + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{q}(\mu)] = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{q}(\mu)], \quad (1.46)$$

gegeben ist für den Fall, dass die betreffenden Operatoren $q_\mu(t)$ nicht explizit zeitabhängig sind. Setzen wir den Hamilton-Operator aus (1.42) in (1.46) ein und verwenden die explizite Form von $\hat{q}(\mu)(= \hat{h}(\mu), \hat{n}(\mu))$ so erhält man:

$$\frac{d}{dt}\hat{q}(\mu) = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}(\mu - 1, \mu), \hat{q}(\mu) \right] + \frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}(\mu, \mu + 1), \hat{q}(\mu) \right]. \quad (1.47)$$

Wenn wir nun annehmen, dass die $\hat{q}(\mu)$ Erhaltungsgrößen sind, so kann man die entsprechenden Ströme über die zeitliche Änderung der dazugehörigen Dichte im Sinne einer (diskreten) Kontinuitätsgleichung definieren, welche für $\hat{q}(\mu)$ lautet:

$$\frac{d}{dt}\hat{q}(\mu) = \hat{j}(\mu, \mu + 1) - \hat{j}(\mu - 1, \mu) = -\text{div}\hat{j}. \quad (1.48)$$

Ein Vergleich von (1.47) mit Gleichung (1.48) zeigt, dass man einen lokalen Strom-Operator wie folgt definieren kann:

$$\hat{j}^Q(\mu, \mu + 1) = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{V}(\mu, \mu + 1), \hat{q}(\mu) \right], \quad (1.49)$$

wobei der Strom-Operator des Gesamtsystems \hat{J}^Q gegeben ist durch

$$\hat{J}^Q = \sum_{\mu=1}^{N-1} \hat{j}^Q(\mu, \mu + 1) = \frac{i}{\hbar} \sum_{\mu=1}^{N-1} \left[\hat{V}(\mu, \mu + 1), \hat{q}(\mu) \right]. \quad (1.50)$$

Das Q im Exponenten steht für die transportierte Größe. Im Falle von *lokalem* Energietransport z. B. lautet der Energiestrom-Operator

$$\hat{J}^H = \frac{i}{\hbar} \cdot \lambda \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{i,j}^n E_i V_{ij} \hat{\sigma}_i^\dagger(\mu) \otimes \hat{\sigma}_j(\mu + 1) + \text{h.c.} \quad (1.51)$$

Den Quasiteilchen kann man nun über die Relation

$$v_n = \frac{j_n^Q}{\langle j_n^Q | \hat{Q} | j_n^Q \rangle} \quad \text{mit} \quad Q = \sum_{\mu=1}^N \hat{q}(\mu) \quad (1.52)$$

eine wohldefinierte Geschwindigkeit zu ordnen, wobei j_n^Q ein Eigenwert des entsprechenden Strom-Operators ist. Dabei wurde für die Definition (1.52) ausgenutzt, dass allgemein der Strom ein Produkt aus Geschwindigkeit und Dichte ($j = \rho \cdot v$) ist. Für die Quasiteilchen hat man nun eine *Dispersionsrelation*, aus der man die Geschwindigkeiten, wie sie z. B. für die Auswertung der Formel für den Diffusionskoeffizienten (1.38) notwendig sind, entnehmen kann. Die Frage nach einem wohldefinierten Ort der Quasiteilchen muss weiterhin offen gelassen werden.

1.3.3 Analyse der Dynamik des Modells

In den letzten beiden Abschnitten wurde das zu untersuchende Modell vorgestellt und die Wahl der Quasiteilchen getroffen, deren Dynamik man versuchen möchte, aus einer LBG heraus zu beschreiben, sodass man das Transportverhalten des Systems bestimmen kann. Dabei soll die Besetzungszahl der Stromeigenzustände das quantenmechanische Analogon zur Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion aus der klassischen BG sein. Im nächsten Schritt ist nun festzustellen, ob die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahlen der Stromeigenzustände, der die Schrödingersche Dynamik des Quantensystems zugrunde liegt, aus einer geeigneten LBG ebenfalls resultiert. Wenn dies möglich sein sollte, wie sehen die entsprechenden Raten im Stoßterm der BG aus?

Wir konnten bis jetzt den Quasiteilchen eine wohldefinierte Geschwindigkeit jedoch keinen wohldefinierten Ort zu ordnen. Dies ist natürlich eine Unzulänglichkeit des Modells, da Teilchendichten im klassischen wie auch im quantenmechanischen Fall Funktionen von Ort und Geschwindigkeit sind. Doch da die untersuchten modularen Quantensysteme translationsinvariant sind, dehnen sich die Stromeigenzustände (die Besetzungszahlen, die die Rolle der Teilchendichten übernehmen sollen) gleichmäßig über das gesamte System aus. D. h., dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Stromeigenzustände aufgrund der Homogenität des Raumes überall gleich groß ist, sodass die Dichten ortsunabhängig sind. Demnach sollte die Dynamik der Besetzungszahlen jene sein, die man aus einer BG für Ein-Teilchendichten ohne explizite Ortsabhängigkeit erhält, d. h., für den Transportterm gilt aus (1.21) $\nabla_{\mathbf{r}} f_i = 0$ (vgl. 1.1.1). Identifizieren wir nun die nur noch von der Geschwindigkeit abhängende Teilchendichte mit der Besetzungszahl eines Stromeigenzustandes f_n , erhalten wir für diese die folgende BG:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_n(t) = \sum_m R_{nm} f_m(t). \quad (1.53)$$

Die Lösungen der obigen Gleichung (1.53) sind bekanntlich abfallende Exponentialfunktionen i. A. mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Im Folgenden wollen wir untersuchen, ob der gleiche zeitliche Verlauf für die Besetzungswahrscheinlichkeit der Eigenzustände, der durch die LBG (1.53) beschrieben wird, aus der Schrödinger Gleichung resultiert, d. h., ob die Lösungen von (1.53) mit den quantenmechanischen Erwartungswerten für die Besetzungszahlen

$$f_n(t) = \text{Tr} \left\{ \hat{\varrho}(t) \hat{P}_n \right\} \quad (1.54)$$

übereinstimmen, wobei $\hat{P}_n = |j_n\rangle\langle j_n|$ der Projektor ist, der auf den vom Stromeigenzustand $|j_n\rangle$ aufgespannten Unterraum projiziert und $\hat{\varrho}(t)$ die Dichtematrix ist, die den Gesamtzustand des Systems charakterisiert. Wenn dies der Fall ist und die Lösungen von (1.53) mit (1.54) übereinstimmen, dann ist die Dynamik der Besetzungszahlen, der die BG und Schrödinger-Gleichung zugrunde liegt, dieselbe. Leider kann man die Dynamik der $f_n(t)$ nicht ohne entsprechende Numerik aus der Schrödinger-Gleichung bestimmen. Um dennoch analytisch fundierte Aussagen über den zeitlichen Verlauf der von $f_n(t)$ machen zu können, werden wir stattdessen eine andere Funktion untersuchen, die man auch ohne Verwendung von Numerik analysieren kann. Die sich nun anschließende Analyse ist kein strikter Beweis dafür, dass die Lösungen von (1.53) mit den Ergebnissen aus (1.54) übereinstimmen, vielmehr ist es eine Prüfung auf Konsistenz der jeweiligen Ergebnisse (natürlich wird die Dynamik der $f_n(t)$ s auch numerisch durch lösen der Schrödinger-Gleichung bestimmt). Die Funktion, die statt $f_n(t)$ untersucht werden soll, konstruieren wir wie folgt

$$\mathcal{C}(t) = \sum_n j_n \cdot \text{Tr} \left\{ \hat{\varrho}(t) \hat{P}_n \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{J} \hat{\varrho}(t) \right\}. \quad (1.55)$$

Dies ist lediglich nur eine gewichtete Summe der Funktionen $f_n(t)$. Falls die Dynamik der Besetzungszahlen durch Gleichung (1.53) richtig beschrieben wird, sollte die Funktion $\mathcal{C}(t)$ ebenfalls exponentiell zerfallen, wobei $\mathcal{C}(t)$ aus Gleichung (1.55) einfach der zeitabhängige Erwartungswert des Stromoperators ist (vgl. 1.55). Im Heisenberg-Bild ist der Erwartungswert gegeben durch $\mathcal{C}(t) = \text{Tr} \left\{ \hat{J}(t) \hat{\varrho}(0) \right\}$. Es ist jedoch wiederum nicht möglich, die Dynamik des Erwartungswertes $\mathcal{C}(t)$ in voller Allgemeinheit für alle möglichen

Anfangszustände $\hat{\rho}(0)$ zu analysieren. Deswegen reduzieren wir diese Analyse auf konkrete Anfangszustände der Form $\hat{\rho}(0) = d^{-1} \cdot \hat{\mathbf{1}} + \epsilon \hat{J}(0)$ ($\hat{\mathbf{1}}$ = Einheitsmatrix, d = Dimension des entsprechenden (Unter-)Raumes), welchen der Ansatz der *Abweichungs-Dichtematrix*⁵ [40] zugrunde liegt. $\hat{\rho}(0)$ besitzt die Eigenschaft $\text{Tr}\{\hat{\rho}(0)\} = 1$ einer Dichtematrix, da die Spur des Strom-Operators, wie man sich leicht überzeugen kann, Null ist. Verwenden wir diese speziellen Anfangszustände indem wir den Ansatz für $\hat{\rho}(0)$ in Gleichung (1.55) einsetzen, erhalten wir

$$\mathcal{C}(t) = \epsilon \cdot \text{Tr} \left\{ \hat{J}(t) \hat{J}(0) \right\}, \quad (1.56)$$

was der *Strom-Autokorrelationsfunktion* entspricht. Es sollte an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass es durch Konzepte, denen die Hilbertraum-Mittel-Methode zugrunde liegt, als gesichert gilt, dass der zeitlich Verlauf des Stromerwartungswertes $\mathcal{C}(t)$ für nahezu alle möglichen Anfangszustände $\hat{\rho}(0)$ durch (1.56) richtig beschrieben wird, was auch durch aktuelle Untersuchungen bestätigt wird [39]. Deswegen kann man auch davon ausgehen, dass die weiter unten erzielten analytischen Ergebnisse Gültigkeit für eine viel größere Klasse von Anfangszuständen besitzen als diejenigen, die durch die Abweichungs-Dichtematrix beschrieben werden. Insbesondere gilt dies für den größten Teil aller reinen Zustände, welche die Klasse der Zustände ist, die im weiteren Verlauf vornehmlich numerisch untersucht werden. Für eine detaillierte Darstellung der Hilbertraum-Mittel-Methode sei auf [4, 29, 31, 33] hingewiesen.

Da der Stromoperator \hat{J} keine explizite Zeitabhängigkeit besitzt, erhalten wir für die Strom-Strom-Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{C}}(t) &= \text{Tr} \left\{ \hat{J}(t) \hat{J}(0) \right\} = \sum_{\alpha, \beta=1}^n |\langle \alpha | \hat{J}(0) | \beta \rangle| |\langle \beta | \hat{J}(0) | \alpha \rangle| e^{-\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta) \cdot t} \\ &= \sum_{\alpha, \beta=1}^n |\langle \alpha | \hat{J}(0) | \beta \rangle|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta) \cdot t}, \end{aligned} \quad (1.57)$$

wobei $|\alpha(\beta)\rangle$ die Energie-Eigenvektoren und $E_{\alpha(\beta)}$ die entsprechenden Energie-Eigenwerte sind. Die Spur wird ausgewertet in der Basis des Ein-Anregungs-Raumes, was dadurch ermöglicht wird, dass die Teilchenzahl erhalten ist. Um

⁵Dem Autor ist im Deutschen eine der englischen Bezeichnung *deviation density matrix* entsprechende nicht bekannt.

den Ausdruck (1.57) weiter analysieren zu können, müsste man natürlich die Eigenzustände und Eigenwerte des Hamiltonoperators (1.42) kennen, was ohne adäquate Numerik nicht möglich ist. Wenn jedoch die Kopplungsstärke λ klein ist d. h., die Wechselwirkung schwach ist, kann man möglicherweise die echten Eigenvektoren $|\alpha(\beta)\rangle$ und Eigenwerte $E_{\alpha(\beta)}$ von (1.42), die in der Korrelationsfunktion auftreten, näherungsweise durch die Eigenvektoren/Eigenwerte des Ein-Anregungs-Unterraumes des ungekoppelten (wechselwirkungsfreien) Systems ersetzen entsprechend einem Teilchen in einem Untersystem μ . Da durch den Stromoperator nur Ströme zwischen benachbarten Untersystemen beschrieben wird, vereinfacht sich die Doppelsumme über die Indizes der Untersysteme, die in (1.57) impliziert ist, zu einer einfachen Summation, sodass man für die Korrelationsfunktion in der Näherung schwacher Kopplungen erhält:

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) \approx \sum_{\mu=1}^N \sum_{i,j=1}^n |\langle i, \mu | \hat{J}(0) | \mu + 1, j \rangle|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_j) \cdot t}. \quad (1.58)$$

Für $\hat{J}(0)$ verwenden wir den Energiestromoperator aus (1.51). Da die Summanden in (1.58) unabhängig vom Untersystemindex μ sind, liefert die Summe über diesen lediglich die Gesamtzahl der Untersysteme N . Da vorausgesetzt wurde, dass $\delta\varepsilon \ll \Delta E$ ist, folgt für die Eigenwerte E_i näherungsweise $E_i \approx \Delta E$. Ersetzen wir nun die Eigenwerte E_i in dem Ausdruck (1.51) für den Stromoperator (nicht im Exponenten der Exponentialfunktion) durch ΔE gelangt man zu

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) = \gamma \sum_{i,j=1}^n |V_{ij}|^2 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon}{n} (i-j) \cdot t} \quad \text{mit} \quad \gamma := 2N \left(\frac{\lambda}{\hbar} \Delta E \right)^2. \quad (1.59)$$

Für Teilchentransport hat man einfach $\Delta E = 1$ zu setzen. Um (1.59) auswerten zu können, spalten wir die Doppelsumme auf in zwei Doppelsummen. Dazu führen wir in der ersten Doppelsumme die Indextransformationen $i = k - l + 1, j = n - l + 1$ und in der zweiten Doppelsumme die Indextransformationen $i = n - l + 1, j = k - l + 1$ aus. Damit erhält man für die Doppelsumme (1.59)

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) = \gamma \cdot \left\{ \sum_{k=1}^n A^+(k, n) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon}{n} (k-n) \cdot t} + \sum_{k=1}^{n-1} A^-(k, n) e^{\frac{i}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon}{n} (k-n) \cdot t} \right\}, \quad (1.60)$$

Mit

$$A^+(k, n) = \sum_{l=1}^k |V_{k-l+1, n-l+1}|^2 \quad \text{und} \quad A^-(k, n) = \sum_{l=1}^k |V_{n-l+1, k-l+1}|^2. \quad (1.61)$$

In (1.61) wird über all diejenigen Matrixelemente summiert, deren Indizes für ein gegebenes k gleiche Differenzen besitzen (n ist als Zahl der Energieniveaus in einer Untereinheit fest). Aus (1.60) erkennt man, dass $\tilde{\mathcal{C}}(t)$ die diskrete Fouriertransformierte der A^+ , A^- ist. Damit die quantenmechanische Dynamik in Übereinstimmung mit der BG ist, muss, wie weiter oben erklärt, $\tilde{\mathcal{C}}(t)$ exponentiell zerfallen. Um überprüfen zu können, ob $\tilde{\mathcal{C}}(t)$ exponentiellen Zerfall zeigt, betrachten wir zunächst die A^+ und A^- . Die Summanden in (1.61) sind, wie bereits erwähnt, so gewählt, dass sie Gauss-verteilte Zufallszahlen mit Erwartungswert 0, Varianz 1 und die über $n^{-2} \sum_{i,j} |V_{ij}|^2 = 1$ normiert sind. Man kann aufgrund der Normierung für große n in guter Näherung annehmen, dass alle Matrixelemente $|V_{ij}|^2 \approx 1$ sind. D. h., dass die Summen A^+ , A^- in (Gl. 1.61) linear in k skalieren (vgl. Abb. 1.3). Deswegen kann die Fouriertransformierte der Funktionen A^+ , A^- keinen exponentieller Zerfall ergeben und damit die Quantendynamik nicht in Einklang mit der BG sein. Dieses Ergebnis stimmt mit den numerischen Ergebnissen für $\tilde{\mathcal{C}}(t)$ überein (vgl. Abb. 1.6, 1.7), d. h., dass die Dynamik der Quasiteilchen (zumindest die Dynamik der Quasiteilchen (Stromeigenmoden), wie sie hier definiert worden sind), wie sie aus der Schrödinger-Gleichung resultiert, nicht durch eine adäquate BG beschrieben werden kann.

Um dennoch einen exponentiellen Zerfall erhalten zu können, multiplizieren wir die Wechselwirkungsmatrixelemente mit einer Wichtungsfunktion der Form

$$g(i, j) = \frac{1}{\sqrt{(1 - \frac{1}{n}|i - j|) \cdot (1 + \alpha^2(i - j)^2)}}, \quad (1.62)$$

sodass wir eine neue Wechselwirkungsmatrix erhalten, mit den Elementen:

$$\tilde{V}_{ij} = V_{ij} \cdot g(i, j) = \frac{V_{ij}}{\sqrt{(1 - \frac{1}{n}|i - j|) \cdot (1 + \alpha^2(i - j)^2)}}, \quad (1.63)$$

erhalten, wobei α ein frei wählbarer Parameter ist. Der Faktor $(1 - \frac{1}{n}|i-j|)^{-1/2}$ sorgt dafür, dass die Funktionen A^+ , A^- für jedes k ungefähr gleich große Werte haben, wie in (1.4) dargestellt. Durch den zweiten Faktor werden die Matrixelemente so gewichtet, dass die Funktionen A^+ , A^- mit größer wer-

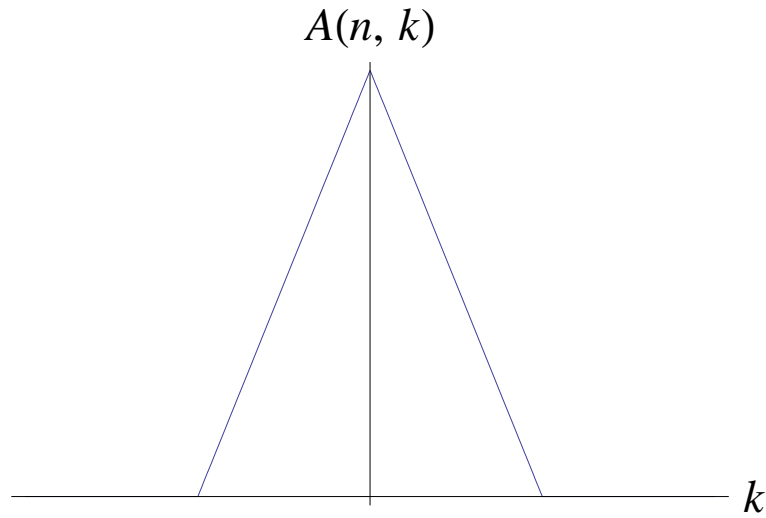


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Summen A^+ und A^- in Abhängigkeit der Energiedifferenzen $k - n$ ($n - k$). Der Wert bei 0 entspricht der Summe über die Diagonalelemente (Differenz der Indizes ist Null) und ist in guter Näherung gleich der Anzahl der Diagonalelemente n , da $|V_{ij}|^2 \approx 1$ ist.

dendem Abstand von der Diagonalen der Matrix entsprechend eines Lorentz-Profils abnehmen (vgl. 1.5). Setzen wir (1.62) in (1.61) ein, erhält man:

$$A^+(k, n) = \sum_{l=1}^k \frac{|V_{k-l+1, n-l+1}|^2}{(1 - \frac{1}{n}|k - n|) \cdot (1 + \alpha^2(k - n)^2)} \quad (1.64)$$

und

$$A^-(k, n) = \sum_{l=1}^k \frac{|V_{n-l+1, k-l+1}|^2}{(1 - \frac{1}{n}|n - k|) \cdot (1 + \alpha^2(n - k)^2)}. \quad (1.65)$$

Da $|k - n| \leq 0, \forall k$ ($|n - k| \geq 0, \forall k$) ist, folgt:

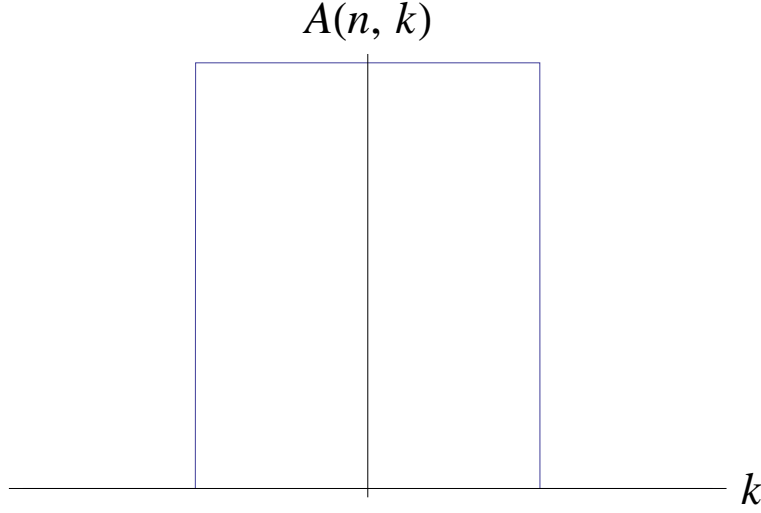


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Summen A^+ und A^- nach der Wichtung mit der Funktion $(1 - \frac{1}{n}|k - n|)^{-1/2}$ in Abhängigkeit der Energiedifferenzen $k - n$ ($n - k$).

$$A^+(k, n) = \sum_{l=1}^k \frac{|V_{k-l+1, n-l+1}|^2}{\frac{k}{n} \cdot (1 + \alpha^2(k-n)^2)} \quad \text{und} \quad A^-(k, n) = \sum_{l=1}^k \frac{|V_{n-l+1, k-l+1}|^2}{\frac{k}{n} \cdot (1 + \alpha^2(k-n)^2)}. \quad (1.66)$$

Verwendet man nochmals die Näherung $|V_{ij}|^2 \approx 1$ und berücksichtigt, dass die Summe über l dann einfach k liefert, gelangt man letztlich zu den Ausdrücken

$$A^+(k, n) = n \cdot \sum_{l=1}^k \frac{1}{1 + \alpha^2(k-n)^2} \quad \text{und} \quad A^-(k, n) = n \sum_{l=1}^k \frac{1}{1 + \alpha^2(k-n)^2}, \quad (1.67)$$

sodass man für die Korrelationsfunktion (1.60) erhält:

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) \approx n\gamma \cdot \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta \epsilon}{n} (k-n) \cdot t}}{1 + \alpha^2(k-n)^2} + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \frac{\delta \epsilon}{n} (k-n) \cdot t}}{1 + \alpha^2(k-n)^2} \right\}. \quad (1.68)$$

Wenn wir annehmen, dass $\alpha \ll 1$ ist (was später aus der Numerik ersichtlich wird) können wir die kontinuierliche Fortsetzung machen und die Summen durch Integrale ersetzen:

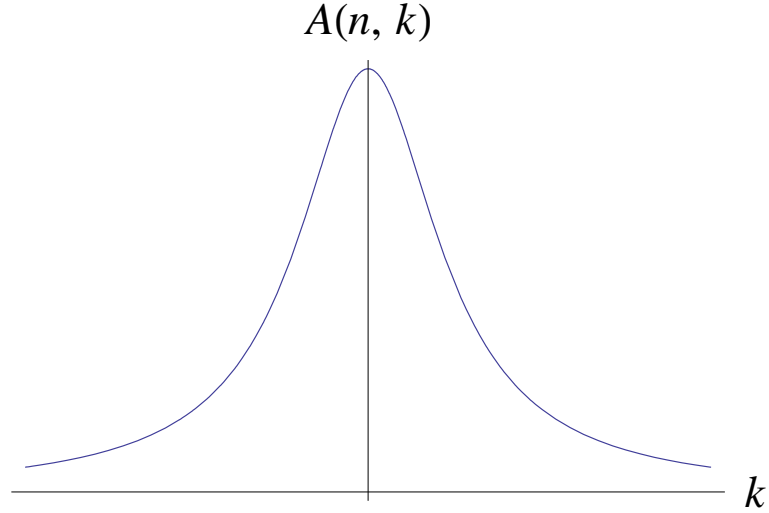


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Summen A^+ und A^- nach der Wichtung mit der Funktion $(1 - \frac{1}{n}|k-n|)^{-1/2}(1 + \alpha^2(k-n)^2)^{-1}$ in Abhängigkeit der Energiedifferenzen $k - n$.

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) \approx n\gamma \cdot \left\{ \int_1^n \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\delta\epsilon}{n}(k-n) \cdot t}}{1 + \alpha^2(k-n)^2} dk + \int_1^{n-1} \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \frac{\delta\epsilon}{n}(k-n) \cdot t}}{1 + \alpha^2(k-n)^2} dk \right\}. \quad (1.69)$$

Wenn weiterhin gilt, dass $(\alpha n)^2 \gg 1$ ist, kann man die untere Integrationsgrenze in guter Näherung durch minus unendlich substituieren, sodass folgt:

$$\tilde{\mathcal{C}}(t) \approx 2n\gamma \int_{-\infty}^n \frac{\cos \left[\frac{\delta\epsilon}{n\hbar}(k-n) \cdot t \right]}{1 + \alpha^2(k-n)^2} dk = \tilde{\mathcal{C}}(0) e^{-\frac{t}{\tau_R}}, \quad (1.70)$$

mit

$$\tilde{\mathcal{C}}(0) = \frac{2\pi\lambda^2 \Delta E^2 n N}{\hbar^2 \alpha}, \quad \tau_R = \frac{n\hbar\alpha}{\delta\epsilon}. \quad (1.71)$$

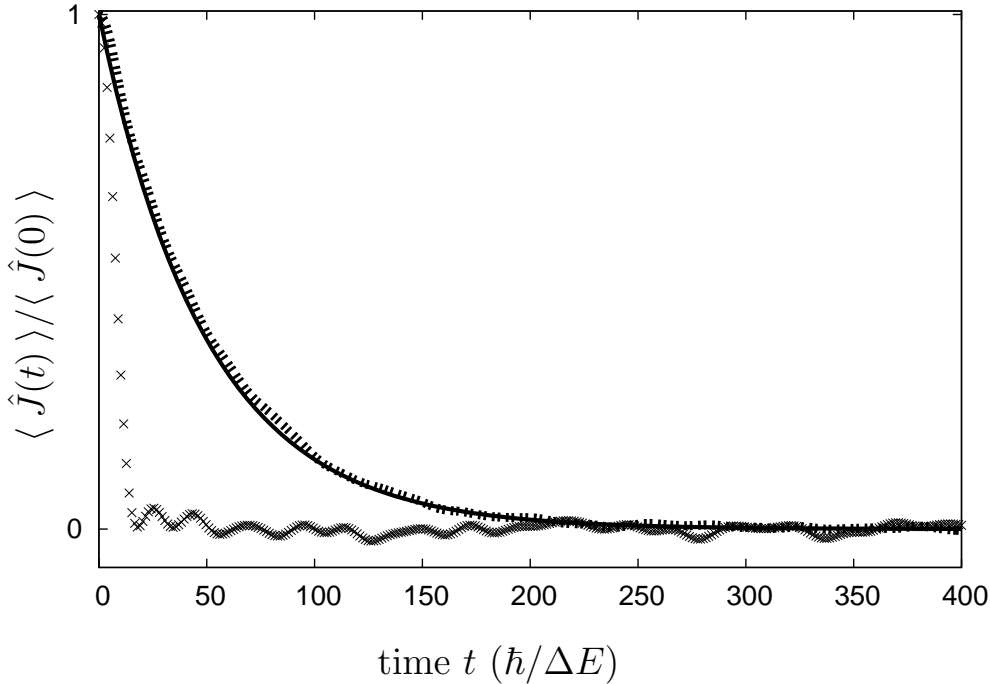


Abbildung 1.6: Erwartungswert des Stromoperators, der aus der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung resultiert (der hier gewählte Anfangszustand ist ein zufälliger, reiner Zustand, der eine Linearkombination aus 2625 Eigenzuständen des Stromoperators mit den größten Eigenwerten ist) (gestrichelte Linie). Diese wird verglichen mit der Exponentialfunktion (durchgezogene Linie), die die Relaxationszeit τ_R hat, welche man durch die analytische Analyse von $\tilde{C}(t)$ erhält (vgl. (1.57)). Die Systemparameter sind wie folgt: $N = 3$, $n = 3500$, $\Delta E = 1.0$, $\delta\epsilon = 0.35$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$. Die punktierte Kurve zeigt den Stromerwartungswert eines Modells, in dem die Wechselwirkungsmatrixelemente nicht mit der Funktion (1.62) multipliziert wurden, sondern Gaußsche Zufallszahlen sind, wie im Text beschrieben. Die übrigen Systemparameter sind dieselben. Der Strom relaxiert jedoch nicht exponentiell.

Man erhält für dieses Modell also einen exponentiellen Zerfall des Stromerwartungswertes, was ein Hinweis dafür ist, dass die quantenmechanische Dynamik der Quasiteilchen im Rahmen einer BG beschrieben werden könnten. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, berechnen wir den zeitlichen Verlauf des Stromerwartungswertes für einen beliebigen Anfangszustand durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1.6, 1.7 dargestellt. Für die theoretische Kurve wird das Resultat verwendet, das man aus der analytischen Untersuchung der Strom-Strom-Korrelationsfunktion $\mathcal{C}(t)$ erhält. Wie man erkennen kann, besteht

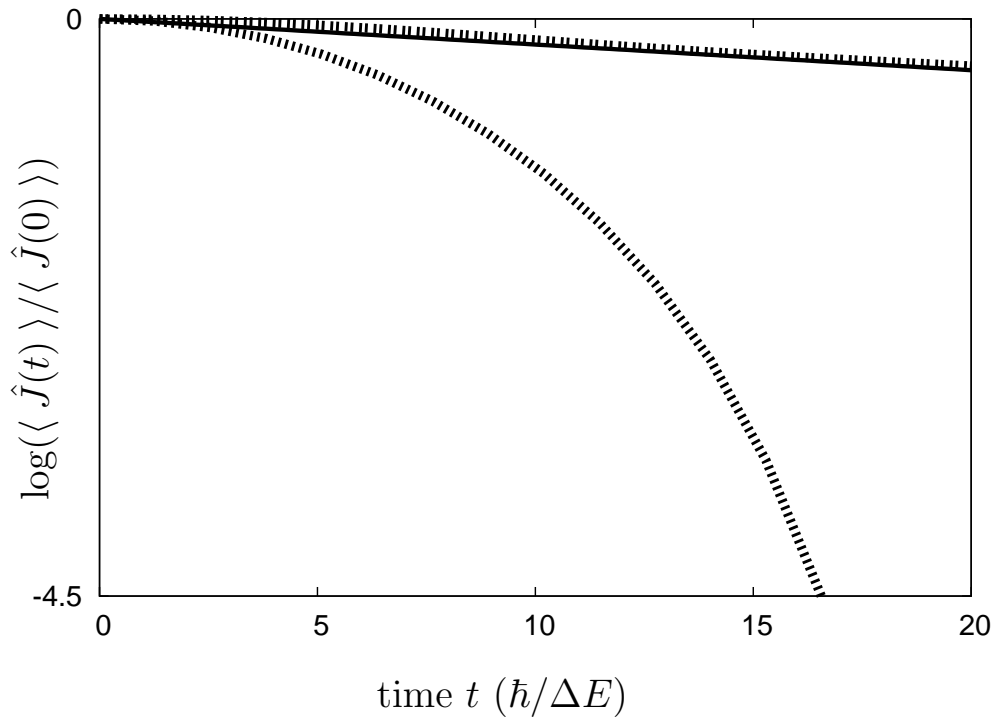


Abbildung 1.7: Logarithmische Auftragung des Stromerwartungswertes aus Abb. 1.6. Die gerade gestrichelte Linie entspricht dem numerischen Ergebnis für die modifizierte Wechselwirkung, die Parabel ist das numerische Resultat für die rein zufällige Wechselwirkung (die gerade durchgezogene Linie entspricht dem analytischen Ergebnis). Wie man hier noch mal deutlich sehen kann, liefert die rein zufällige Wechselwirkung keinen exponentiellen Zerfall.

eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den analytischen und numerischen

Ergebnisse. Wir haben also ein Modell gefunden, für das die Quantendynamik und BG in den modularen Quantensystemen übereinstimmen. Der letzte Schritt ist nun zu versuchen, aus der BG einen Transportkoeffizienten zu bestimmen und zu überprüfen, ob aus diesem zusammen mit Gleichung (1.45) das diffusive Verhalten des Systems beschrieben werden kann. Dazu betrachten wir noch einmal die bisher erzielten Ergebnisse.

Für die theoretischen Kurven in den Abb. 1.6, 1.7 wird nur die eine Relaxationszeit benutzt, die sich aus der obigen Analyse ergibt. Weitere Relaxationszeiten werden von der Theorie nicht vorhergesagt, was man ja aus der Gleichung (1.53) durchaus erwarten kann. Da die numerischen und theoretischen Ergebnisse darauf hindeuten, dass es nur eine (relevante) Relaxationszeit gibt, folgern wir, dass in unserem Modell die *Relaxationszeitnäherung* gültig ist.

Durch diese Folgerung sind wir nun in der Lage, die genaue Struktur der Ratenmatrix, die in (1.53) oder in der Formel (1.38)

$$D = - \sum_j \sum_i v_j R_{ji}^{-1} v_i f_0^i$$

vorkommt, zu bestimmen:

$$R_{ij} = -\frac{1}{\tau_R} \left(\delta_{ij} - \frac{1}{n \cdot N} \right), \quad (1.72)$$

wobei δ_{ij} das Kronecker-Delta ist. Nach all diesen Untersuchungen kann man festhalten, dass die mikroskopische Dynamik der Besetzungszahlen der Stromeigenzustände konsistent ist mit einer Beschreibung im Rahmen einer BG (1.53) mit den dazugehörigen Streuraten (1.72). Der Gleichgewichtszustand f_i^0 ist durch die Bedingung $\sum_i R_{ji} f_i^0 = 0$ charakterisiert (vgl. Abschnitt über die LBG), sodass man $f_0^i = 1/nN$ (Gleichverteilung) findet. Alle übrigen Zustände, welche orthogonal zum Gleichgewichtszustand sind ($\sum_j f_j = 0$) entsprechen Eigenvektoren der Streumatrix R_{ji} mit dem Eigenwert $-1/\tau_R$. Für die Inverse der Streumatrix R_{ji} ohne den Null-Raum folgt damit also, dass sie einfach gegeben ist durch $R_{ji}^{-1} = -\tau_R$. Wir haben damit nun alle Größen ermittelt, deren Kenntnis erforderlich ist, um den Transportkoeffizienten D aus (1.45) über (1.38) bestimmen zu können. Für die Geschwindigkeiten v_n , die in Gleichung (1.38) vorkommen, wird die Näherung $v_n = j_n/\Delta E$ gemacht. Dabei nutzen wir die Tatsache aus, dass $\langle j_n | \hat{H} | j_n \rangle \approx \Delta E$ ist. Setzt man nun alle Ergebnisse in (1.38) ein, folgt für

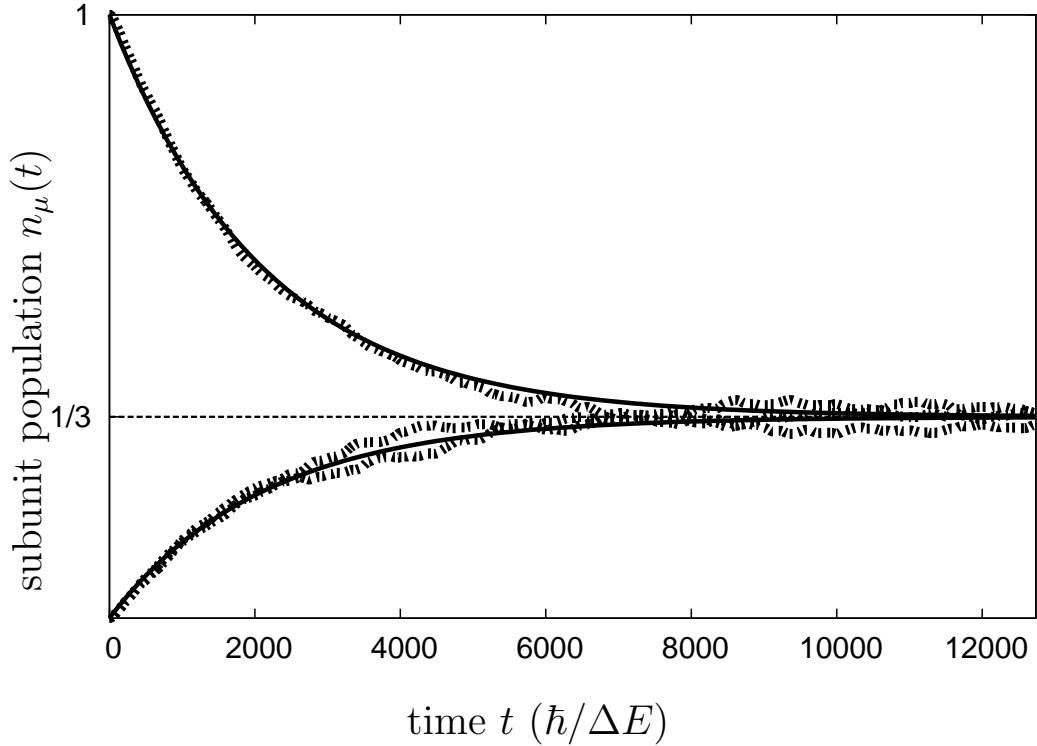


Abbildung 1.8: Zeitlich Entwicklung der Besetzungszahlen der Untersysteme $n_\mu(t)$ für einen reinen Anfangszustand bei dem zum Zeitpunkt $t = 0$ das Untersystem $\mu = 1$ im angeregten Zustand ist, sodass $n_1(0) = 1$ ist und die beiden anderen Subsysteme im Grundzustand sind ($n_{2,3}(0) = 0$). Für ausreichend lange Zeiten wird der Gleichgewichtswert $1/3$ erreicht, was bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, eines der Untersysteme im angeregten Zustand vorzufinden, für alle Subsysteme $\mu = 1, 2, 3$ gleich groß ist. Die gestrichelten Kurven entsprechen den numerischen Ergebnissen und die durchgezogenen Kurven sind Lösungen der Gleichung (1.45) mit dem Diffusionskoeffizienten aus (1.74). Die Systemparameter sind dieselben wie in Abb. 1.6.

den Transportkoeffizienten:

$$D = \frac{\tau_R}{n \cdot N \cdot \Delta E^2} \sum_k j_k^2 = \frac{\tau_R}{n \cdot N \cdot \Delta E^2} \text{Tr} \left\{ \hat{J}^2 \right\}, \quad (1.73)$$

wobei hier die Invarianz der Spur unter unitären Transformationen verwendet wurde. Da die Spur $\text{Tr} \left\{ \hat{J}^2 \right\}$ identisch mit der Strom-Autokorrelationsfunktion

zum Zeitpunkt $t = 0$ ist, d. h., mit $\tilde{C}(0)$ übereinstimmt, können wir den Ausdruck (1.71) in (1.73) einsetzen, sodass man den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{2\pi\lambda^2 n}{\hbar\delta\epsilon} \quad (1.74)$$

erhält. Der Diffusionskoeffizient (1.74) wurde durch eine Analyse basierend auf der BG bestimmt. Verwendet man nun (1.74) in (1.45) erhält man eine einfache Bewegungsgleichung für die Dynamik der Besetzungszahlen der Untersysteme des modularen Quantensystems. Um zu prüfen, ob die durch Gleichung (1.45) beschriebene Dynamik in Einklang mit der Dynamik der Besetzungszahlen der Untersysteme ($n_\mu(t)$) ist, die man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhält, haben wir beide bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1.8 dargestellt. Die analytischen und numerischen Ergebnisse stimmen hier ebenfalls gut überein.

Wir können nun zwei Schlussfolgerungen ziehen:

- (i) Das Modell zeigt in der Tat diffusives Transportverhalten, das durch eine entsprechende BG beschrieben werden kann.
- (ii) Der diffusive Transport und das Einstellen des Gleichgewichts können vielleicht im Sinne von Quasiteilchenstreuung interpretiert werden.

Die Streu(Stoß)prozesse müssen dabei so behandelt werden, als liefen sie unter der Gültigkeit der Annahme des molekularen Chaos oder des Stoßzahlansatzes ab. Als eine Konsequenz davon kann die BG dazu verwendet werden, die makroskopische Dynamik zu bestimmen.

1.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Es wurde in den vorangegangenen Abschnitten demonstriert, dass die Dynamik einer speziellen Klasse von finiten modularen Quantensystemen mit derjenigen übereinstimmt, die man aus einer adäquaten BG generieren kann. Dabei entspricht die BG hier im Wesentlichen einer Ratengleichung als einer Entwicklungsgleichung für die Phasenraumdicke. Es konnte gezeigt werden, dass die Dynamik der Besetzungszahlen der Stromeigenmoden des Quantensystems dieser Ratengleichung gehorchen. Weiterhin zeigte sich, dass die Besetzungszahlen der Anregungen der lokalen Untersysteme (*Module*) des Quantensystems sich diffusiv nach Gleichung (1.45) entwickeln mit exakt dem Diffusionskoeffizienten, den man durch die Analyse der langwelligen hydrodynamischen Moden der BG erhält. Was die hier erzielten Ergebnisse

betrifft, gibt es jedoch einige strittige Punkte, die hier aufgezeigt und diskutiert werden sollen.

Der wesentlichste dieser Punkte ist, dass die Anwendbarkeit der BG auf die modularen Quantensysteme, wie sie in den letzten Abschnitten beschrieben wurde, keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Die Beschreibung der Quantendynamik der Stromeigenzustände über eine BG wurde erst durch die spezielle Form (1.63) der Wechselwirkung ermöglicht. Diese spezielle Form beinhaltet keinerlei Restriktionen bzgl. der Phasen der Übergangs- (Wechselwirkungs)matrixelemente, es wird jedoch gefordert, dass ihre Gewichte mit größer werdender Energiedifferenz im Wesentlichen entsprechend der Form einer Lorentzkurve abfallen. Man kann in diesem Zusammenhang weder genauere Aussagen über die Eigenheit solcher Wechselwirkungen noch über ihr Vorkommen in realen Systemen treffen, aus mathematischer Sicht erscheint die Wahl dieser speziellen Form jedoch als notwendig. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass im Gegensatz zu diesem Modell große Klassen dieser finiten modularen Quantensystemen existieren, die auch ohne diese besondere Art von Wechselwirkung diffusives Verhalten bzgl. der Besetzungswahrscheinlichkeit der Subsysteme aufweisen [4, 29, 30, 31, 32, 33]. Daraus folgt also, dass es i. A. große Klassen von Systemen gibt, in denen zwar diffusiver Transport beobachtet werden kann, der jedoch nicht im Rahmen einer BG beschrieben werden kann, d. h., dass das Konzept der Quasiteilchenstreuung in diesen Systemen nicht anwendbar ist. Man könnte natürlich vermuten, dass andere Quasiteilchen sich zur Beschreibung der Dynamik besser eignen könnten als die hier gewählten Stromeigenzustände. Es ist jedoch nicht ersichtlich, was für Quasiteilchen in diesen Systemen eine Alternative zu den Stromeigenmoden darstellen könnten, um auf diese dann zu versuchen, eine BG anzuwenden. Des Weiteren war der zugrunde liegende Ansatz für die Herleitung der Formel für den Diffusionskoeffizienten (1.38) der, dass man kleine Abweichungen vom Gleichgewicht angenommen hat (vgl. Abschnitt über LBG). Der Anfangszustand, der bei unseren Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung des Stromerwartungswertes verwendet wurde, entspricht jedoch einer großen Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Es muss daher offen gelassen werden, warum die Dynamik des Stromerwartungswertes und der aus der Analyse desselbigen resultierende Transportkoeffizient, obwohl wir einen extremen Nichtgleichgewichts-Zustand voraussetzen, dennoch in Einklang sind mit der diffusiven Dynamik des Quantensystems. Einziges Argument ist, dass unsere Vorgehensweise durch die numerischen Ergebnisse gestützt werden.

Wir halten an dieser Stelle noch einmal fest, dass die klassische Vorstellung, dass wenn ein System diffusives Transportverhalten vorweist man diesen aus einer BG heraus beschreiben kann (wie es z. B. bei einem Gas von harten Ku-

geln der Fall ist), im quantenmechanischen Fall keine allgemeine Gültigkeit besitzt! Dies ist eine der Hauptkenntnisse der hier zugrunde liegenden Untersuchungen.

Ebenso verlangt die Tatsache, dass ein translationsinvariantes *Ein-Teilchen-System* diffusives Verhalten aufweist, eine Erklärung. Wie aus der Standard-Festkörperphysik bekannt, entsprechen Anregungen (niedrig angeregte Elektronen, Magnonen usw.) (quasi)freien Teilchen in einem Gitter, die eine kontinuierliche Dispersionsrelation besitzen, welche vom gitterperiodischen Hamilton-Operator abhängig ist. In solchen Systemen wäre der zu erwartende Transport ballistisch. Doch in solchen Modellen, wie den hier behandelten (vgl. Abb. 1.2), die aus einer kleinen Zahl von Subsystemen bestehen, die jeweils eine große Anzahl von *Orbitalen* (Energieniveaus) besitzen, sieht die Bandstruktur eher aus wie eine Menge von unverbundenen im $E(k), k$ Diagramm unregelmäßig angeordneten Punkten als eine gewöhnliche kontinuierliche Dispersionsrelation. Erst dann, wenn man den Limes $N \rightarrow \infty$ für die Zahl der Untersysteme bildet, erhält man eine glatte, kontinuierliche Dispersionsrelation. Es scheint so, dass speziell in solchen Modellen mit kleinen Subsystemzahlen ohne kontinuierliche Dispersionsrelation diffusiver Transport erst möglich wird. Im Falle von unendlich vielen Untereinheiten wird in den modularen Quantensystemen das Transportverhalten ballistisch, was in der Arbeit [41] untersucht und gezeigt wurde. Demzufolge haben wir für eine kleine Zahl von Subsystem die paradox erscheinende Situation, dass ein translationsinvariantes, quantenmechanisches Einteilchensystem auf eine BG abgebildet werden kann, die auf solche Systeme angewendet wird, in denen die Diffusivität durch äußere Streupotenziale hervorgerufen wird. Dies erwartet man typischerweise in Systemen mit Gitterdefekten, Störstellen usw..

Kapitel 2

Relaxation in Vielteilchensystemen

Die finiten modularen Quantensysteme, die Gegenstand der letzten Abschnitte waren, hatten den großen Vorteil, dass ihre Dynamik durch Lösen der Schrödinger-Gleichung durch numerische Diagonalisierung bestimmt werden konnte. Doch selbst bei diesen Systemen wäre diese schon unmöglich, wenn man irgendeine Art von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung in diese einführte. Aus dem Abschnitt über die Boltzmann-Gleichung in der Festkörperphysik wissen wir bereits, dass gerade die Wechselwirkung zwischen (identischen) Teilchen untereinander eine entscheidende Rolle für die Dynamik und Transporteigenschaften von *realen* Systemen (Systeme kondensierter Materie) spielen. Der Hamilton-Operator in solchen Vielteilchensystemen ist i. A. jedoch so komplex und die Zahl der Teilchen so groß, dass das numerische Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion (Dichtematrix) des Gesamtsystems hier ebenfalls nicht möglich ist. Oftmals ist es auch gar nicht notwendig, die Dynamik des gesamten Systems zu kennen, da bei einem konkreten physikalischen System i. A. nur die Erwartungswerte und die Dynamik einer gewissen Menge $\{\hat{F}_\nu\}$ von Observablen (z. B. die Besetzungszahlen einzelner Teilchen) von Interesse sind. Die gesamte Information des untersuchten Systems und damit auch die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte $\langle \hat{F}_\nu \rangle(t)$, für die man sich gegebenenfalls interessiert, steckt in dem Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$ des Gesamtsystems, wobei die Erwartungswerte der \hat{F}_ν bekanntlich gegeben sind durch $\langle \hat{F} \rangle(t) = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\rho}(t)\}$. Die Kenntnis der Dichtematrix ist natürlich äquivalent zum Lösen der Schrödinger-Gleichung, d. h., dass man dem Ziel, die Dynamik von interessierenden Erwartungswerten bestimmen zu können, keinen Schritt näher gekommen wäre. Man benötigt eine Methode mit der es möglich ist, die Information, die für die Dynamik der betrachteten Erwartungswerte *relevant* ist, aus der Dichtematrix

$\hat{\rho}(t)$ gewinnen zu können, ohne die Schrödinger-Gleichung¹ lösen zu müssen. Ein Formalismus, der zumindest eine Möglichkeit bietet, den Dichteoperator des Gesamtsystems $\hat{\rho}(t)$ auf den Teil zu beschränken, der relevant für die Dynamik der interessierenden Erwartungswerte ist, ist die *Projektionsoperatormethode* [28, 42, 43, 44]. Diese wurde schon erfolgreich bei Untersuchungen zum Transport- und Relaxationsverhalten der finiten modularen Quantensysteme aus den letzten Abschnitten angewendet [33, 41, 45, 46] und findet weitere Anwendungen auf den Gebieten der Festkörperphysik [47], der Quantenoptik [48], der Physik von Gläsern [49], der linearen Antworttheorie und auf dem Gebiet des Quantentransports [50].

In den kommenden Abschnitten soll zunächst auf die dieser Methode zugrunde liegenden Konzepte eingegangen und der Formalismus entwickelt werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der *zeitfaltungsfreien Projektionsoperatormethode* (TCL) [28], da sie eine entscheidende Rolle in unseren weiteren Untersuchungen spielt, da diese anschließend verwendet werden soll, um allgemein die Dynamik von fermionischen Vielteilchensystemen zu untersuchen, wobei die Ansätze, die gemacht werden, sich ebenfalls auf bosonische Systeme übertragen lassen. Um die Anwendbarkeit der dabei resultierenden Gleichungen zu demonstrieren, werden dazu u. a. numerisch Lebensdauern von Elektronen (Löchern) in Aluminium bestimmt, für das ein Jellium-Modell angenommen wird. Die Ergebnisse, die man dabei erhält, werden u. a. mit Resultaten (auf die an gegebener Stelle kurz eingegangen wird), die man durch Verwendung von anderen Methoden erzielt, und experimentellen Daten verglichen.

2.1 Projektionsoperatormethoden

2.1.1 Der Liouville-Raum

Dieser Abschnitt ist als kurze Einführung in den mathematischen Kalkül, der dem Projektionsoperator-Formalismus zugrunde liegt, gedacht. Dieser zunächst vielleicht etwas formal erscheinende Kalkül ohne erkennbare Vorteile wird sich im weiteren Verlauf jedoch als zweckmäßig erweisen.

In der Standard-Quantenmechanik entsprechen die quantentheoretisch möglichen Zustandsvektoren $|v\rangle$ eines physikalischen Systems Elementen eines unitären Raumes \mathbf{U} (Hilbert-Raum). Man kann jedoch alternativ zu dem in der Quantenmechanik üblicherweise verwendeten unitären Raum \mathbf{U} einen anderen li-

¹Äquivalent zur Schrödinger-Gleichung ist die *Liouville-Von-Neumann-Gleichung*, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch Erwähnung finden wird.

nearen Vektorraum über dem Körper der komplexen Zahlen einführen, der sich ebenfalls dazu eignet, um quantenmechanische Fragestellungen untersuchen zu können nämlich den sogenannten Liouville-Raum \mathbb{L} . Die Elemente $|F\rangle$ des Liouville-Raums \mathbb{L} sind jedoch im Gegensatz zu den $|v\rangle \in \mathbf{U}$ keine Zustandsvektoren, sondern entsprechen linearen Operatoren \hat{F} aus \mathbf{U} . Denn die linearen Operatoren \hat{F} in \mathbf{U} erfüllen ebenfalls die Axiome eines linearen Vektorraums (Kommutativität, Assoziativität, Distributivität, skalare Multiplikation mit einer komplexen Zahl). Dabei ist zu beachten, dass den Potenzen \hat{F}^n eines Operators \hat{F} eigene Elemente $|F^n\rangle$ in \mathbb{L} zugeordnet werden. Wenn ein unitärer Raum \mathbf{U} die Dimension n hat, so ist die Dimension des zugehörigen Liouville-Raumes n^2 , es gilt also $\dim\mathbb{L} = (\dim\mathbf{U})^2$. Um das einsehen zu können, drücken wir einen beliebigen Operator \hat{F} in einer Basis $\{|v_k\rangle\}$ von \mathbf{U} wie folgt aus:

$$\hat{F} = \sum_k^n \sum_{k'}^n |v_k\rangle \langle v_k | \hat{F} |v_{k'}\rangle \langle v_{k'}| = \sum_k^n \sum_{k'}^n F_{kk'} |v_k\rangle \langle v_{k'}|, \quad (2.1)$$

als Element des Liouville-Raumes hat \hat{F} die Form:

$$|F\rangle = \sum_k^n \sum_{k'}^n F_{kk'} |v_k\rangle \langle v_{k'}|. \quad (2.2)$$

D. h. die n^2 Basiselemente $|v_k\rangle \langle v_{k'}|$ in \mathbb{L} sind gegeben durch die n^2 Dyaden $|v_k\rangle \langle v_{k'}|$ in \mathbf{U} . Anstatt der n^2 -elementigen Basis der Dyaden kann man natürlich auch eine andere Basis $|\Lambda_i\rangle$ verwenden, welche den n^2 -dimensionalen Liouville-Raum aufspannt:

$$|F\rangle = \sum_i^{n^2} a_i |\Lambda_i\rangle. \quad (2.3)$$

Man kann nun genauso wie bei Vektoren eines unitären Vektorraums Abbildungen zwischen einzelnen Elementen $|F\rangle, |G\rangle$ des Liouville-Raums definieren:

$$|F\rangle \xrightarrow{\mathcal{S}} |G\rangle = \mathcal{S}|F\rangle = |\mathcal{S}F\rangle. \quad (2.4)$$

Operatoren in \mathbb{L} , die Elemente von \mathbb{L} auf andere Elemente abbilden, nennt man *Superoperatoren*, um diese von Operatoren in \mathbf{U} abzugrenzen, da die Operatoren in \mathbf{U} ja gerade den Elementen von \mathbb{L} entsprechen. Superoperatoren sollen die Eigenschaften eines linearen Operators besitzen, wobei die Produkte von mehreren Superoperatoren nicht kommutativ sein müssen. Bzgl.

des unitären Raumes \mathbf{U} wird durch die Abbildung \mathcal{S} aus (2.4) der Operator \hat{F} in \mathbf{U} linear auf den Operator \hat{G} in \mathbf{U} abgebildet. Weiterhin kann man den zu \mathcal{S} inversen Operator \mathcal{S}^{-1} definieren (falls er existiert) mit $\mathcal{S}\mathcal{S}^{-1} = \hat{\mathbf{1}}$. Um eine Idee von Superoperatoren zu bekommen, betrachten wir folgende Transformation eines Operators \hat{F} durch einen linearen Operator \hat{A} in \mathbf{U}

$$\hat{F} \longrightarrow \hat{A}\hat{F}\hat{A}^{-1}. \quad (2.5)$$

Diese Transformation kann man auch durch einen (Super)Operator \mathcal{A} in \mathbb{L} darstellen:

$$\mathcal{A}\hat{F} = \hat{A}\hat{F}\hat{A}^{-1}. \quad (2.6)$$

Man kann nun leicht prüfen, dass aus der vorausgesetzten Linearität von \hat{A} folgt, dass \mathcal{A} ebenfalls linear ist. Der zu \mathcal{A} inverse Operator \mathcal{A}^{-1} ist gegeben durch

$$\mathcal{A}^{-1}\hat{F} = \hat{A}^{-1}\hat{F}\hat{A}. \quad (2.7)$$

Aufgrund der zyklische Vertauschbarkeit in der Spur in \mathbf{U}

$$\text{Tr}\{\hat{G}\hat{A}\hat{F}\hat{A}^{-1}\} = \text{Tr}\{\hat{A}^{-1}\hat{G}\hat{A}\hat{F}\},$$

erhält man über die Wirkung des Inversen Operators aus (2.6) die praktische Rechenregel:

$$\text{Tr}\{\hat{G}\mathcal{A}\hat{F}\} = \text{Tr}\{\mathcal{A}^{-1}\hat{G}\hat{F}\}.$$

Wir betrachten nun den wichtigsten Superoperator der Quantenmechanik den sogenannten *Liouville-Operator*, der wie folgt definiert ist :

$$\hat{F} \xrightarrow{\mathcal{L}} \mathcal{L}\hat{F} = \frac{1}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}], \quad (2.8)$$

d. h., der Superoperator \mathcal{L} bildet einen Operator \hat{F} auf den Kommutator von \hat{F} mit dem Hamilton-Operator \hat{H} ab. Bei Potenzen von \mathcal{L} wird der Kommutator entsprechend dem Exponenten mehrfach angewendet:

$$\mathcal{L}^n \hat{F} = \frac{1}{\hbar^n} \underbrace{[\hat{H}, \dots, [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{F}]]]}_{n \text{ mal}}. \quad (2.9)$$

Kennt man die Eigenvektoren und Eigenwerte des Hamilton-Operators \hat{H} , sodass

$$\hat{H}|u_k\rangle = E_k|u_k\rangle$$

gilt, so kennt man ebenfalls die Eigenvektoren und Eigenwerte des Superoperators \mathcal{L} . Verwenden wir nämlich in (2.8) für den Operator $\hat{F} = |v_k\rangle\langle v_l|$ so folgt die Eigenwertgleichung von \mathcal{L} in \mathbb{L} :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}|v_k\rangle\langle v_l| &= \frac{1}{\hbar}[\hat{H}, |v_k\rangle\langle v_l|] = \frac{1}{\hbar} \left(\hat{H}|v_k\rangle\langle v_l| - |v_k\rangle\langle v_l|\hat{H} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar}(E_k - E_l)|v_k\rangle\langle v_l|,\end{aligned}\tag{2.10}$$

wobei hier die Hermitizität von \hat{H} ausgenutzt wurde. Wir erhalten als Ergebnis also, dass die Eigenvektoren von \mathcal{L} die Dyaden $|v_k\rangle\langle v_l|$ und die dazugehörigen Eigenwerte die Energiedifferenzen der Eigenwerte des Hamilton-Operators sind.

Um nun adjungierte, hermitesche und unitäre Superoperatoren definieren zu können, benötigt man zusätzlich ein Skalarprodukt im Liouville-Raum \mathbb{L} . Dieses kann man analog wie im Falle des unitären Raumes \mathbf{U} der Zustandsvektoren einführen und hat formal genau dieselben mathematischen Eigenschaften. Der einzige Unterschied ist, dass den Vektoren in \mathbf{U} nun lineare Operatoren $\hat{F}, \hat{G} \in \mathbb{L}$ entsprechen und diesen eine komplexe Zahl zugeordnet wird. Das Skalarprodukt in \mathbb{L} wird durch

$$(F|G) = \overline{(G|F)} = a, \quad a \in \mathbb{C}$$

definiert, wobei $\overline{}$ für das konjugiert Komplexe steht. Wir verzichten auf weitere Eigenschaften des Skalarprodukts von \mathbb{L} einzugehen, da diese absolut identisch sind mit denen des Skalarprodukts des unitären Raumes \mathbf{U} . Eine Möglichkeit ein Skalarprodukt zu realisieren, um damit auch praktisch rechnen zu können, ist es wie folgt zu definieren:

$$(F|G) = \text{Tr}\{\hat{F}^\dagger \hat{G}\}.\tag{2.11}$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, erfüllt (2.11) alle Eigenschaften eines Skalarprodukts. Weitere Möglichkeiten für die Einführung eines Skalarproduktes im Liouville-Raum \mathbb{L} sind über den thermischen Erwartungswert oder nach Mori/Kubo.

2.1.2 Dynamik von Quantensystemen

Man kann nun die Dynamik eines Quantensystems ebenfalls im Liouville-Raum \mathbb{L} beschreiben. Ausgangspunkt ist hierbei die *Liouville-Von-Neumann-*

Gleichung²

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\imath[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]^3, \quad (2.12)$$

welche die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators beschreibt und damit auch die Dynamik des betrachteten Quantensystems, wobei der die Dynamik generierender zentrale Operator der Hamilton-Operator ist. Für Systeme, deren Hamilton-Operator \hat{H} zerlegt werden kann in einen zeitunabhängigen Teil \hat{H}_0 , dessen Eigensystem als bekannt vorausgesetzt wird, und einen Störungsterm \hat{V} ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ (λ ist der Störparameter)), ist es zweckmäßig, in die Wechselwirkungsdarstellung überzugehen. Den Störoperator \hat{V} in der Wechselwirkungsdarstellung erhält man durch folgende unitäre Transformation

$$\hat{V}(t) = e^{\imath\hat{H}_0 t}\hat{V}e^{-\imath\hat{H}_0 t}. \quad (2.13)$$

Verwendet man nun diese Transformation in der Liouville-Von-Neumann-Gleichung (2.12) so erhält man:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\imath\lambda[\hat{V}(t), \hat{\rho}(t)] \equiv \lambda\mathcal{L}(t)\hat{\rho}(t), \quad (2.14)$$

wobei hier die Definition des Liouville-Operators verwendet wurde allerdings mit dem kleinen Unterschied, dass die imaginäre Einheit \imath nun in $\mathcal{L}(t)$ enthalten sein soll. Gleichung (2.14) ist i. A. ein sehr großes, komplexes System von Differenzialgleichungen, weswegen es sehr schwierig ist, sie zu lösen. In vielen Fällen bedarf es aber auch keiner Lösung von (2.14), wenn man die Dynamik nur ganz bestimmter (relevanter) Observablen eines Systems ermitteln möchte. Die Methodik solcher Ansätze ist Gegenstand der kommenden Abschnitte.

2.1.3 Konzept des relevanten Anteils und Projektoren

Wie bereits eingangs erwähnt interessiert man sich bei einem konkreten physikalischen Problem i. A. nur für eine bestimmte Menge von Observablen $\{\hat{F}_\nu\}$ und deren zeitabhängigen Erwartungswerten. Die Menge der Operatoren $\{\hat{F}_\nu\}$ bilden jedoch im zugehörigen Liouville-Raum \mathbb{L} des untersuchten

²Diese lässt sich aus der Schrödinger-Gleichung und der Definition des Dichteoperators $\hat{\rho}(t) = \sum_i w_i |\Psi_i(t)\rangle\langle\Psi_i(t)|$ herleiten.

³Hier wird aus Bequemlichkeit $\hbar = 1$ gesetzt.

Systems in der Regel keine vollständige Basis. Deswegen werden sicher Anteile des Dichteoperators $\hat{\varrho}(t)$ existieren, die keinen Beitrag zu den Erwartungswerten $\langle \hat{F}_\nu(t) \rangle = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\varrho}(t)\}$ liefern werden. Es scheint daher ein plausibler Ansatz zu sein, den Dichteoperator $\hat{\varrho}(t)$ in zwei Anteile zu zerlegen, wobei der eine der sogenannte *relevante* Anteil $\hat{\varrho}_{\text{rel}}(t)$ bzgl. der interessierenden Observablen und der andere der *irrelevante* Teil ist. Die Idee dabei ist, dass zur Dynamik der betrachteten Erwartungswerte $\langle \hat{F}_\nu(t) \rangle$ nur der relevante Teil des Dichteoperators einen Beitrag liefert, sodass mit

$$\hat{\varrho}(t) = \hat{\varrho}_{\text{rel}}(t) + \hat{\varrho}_{\text{irr}}(t) \quad (2.15)$$

folgt

$$\langle \hat{F}_\nu(t) \rangle = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\varrho}(t)\} = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\varrho}_{\text{rel}}(t)\} \quad \text{und} \quad \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\varrho}_{\text{irr}}(t)\} = 0. \quad (2.16)$$

Wie man sieht, hängt die Zerlegung von $\hat{\varrho}(t)$ entscheidend von der Menge der Operatoren $\{\hat{F}_\nu\}$ ab. Die Frage, die sich nun stellt ist, welche Art von Superoperatoren in \mathbb{L} auf den relevanten Teil des Dichteoperators abbilden können, wie es in Abb. 2.1 angedeutet ist. Der einfachste Fall wäre, wenn die Abhängigkeit des relevanten Anteils $\hat{\varrho}_{\text{rel}}(t)$ von $\hat{\varrho}(t)$ linear wäre, sodass

$$\hat{\varrho}_{\text{rel}}(t) = \mathcal{P} \hat{\varrho}(t), \quad (2.17)$$

wobei \mathcal{P} ein Superoperator im Liouville-Raum ist. Mit solch einer Abbildung wäre es dann möglich, den irrelevanten Anteil von $\hat{\varrho}(t)$ aus der Liouville-Von-Neumann-Gleichung (2.14) zu eliminieren oder auch gegebenenfalls direkt auf den Satz der interessierenden Observablen $\{\hat{F}_\nu\}$ abzubilden. Es werden wohl jedoch nicht alle möglichen linearen Operatoren \mathcal{P} der Gleichung (2.17) genügen können. Eine Mindestanforderung, die die Abbildungen \mathcal{P} erfüllen sollten ist, dass wenn man \mathcal{P} auf den relevanten Anteil $\hat{\varrho}_{\text{rel}}(t)$ anwendet, man wieder den relevanten Anteil erhält also, dass

$$\mathcal{P} \hat{\varrho}_{\text{rel}}(t) = \hat{\varrho}_{\text{rel}}(t) \quad (2.18)$$

gilt. Damit folgt zusammen mit (2.17)

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}^2, \quad (2.19)$$

was man als Idempotenz bezeichnet und gerade die Eigenschaft von *Projektoren* ist. Des Weiteren müssen für eine gegebene Menge von Operatoren

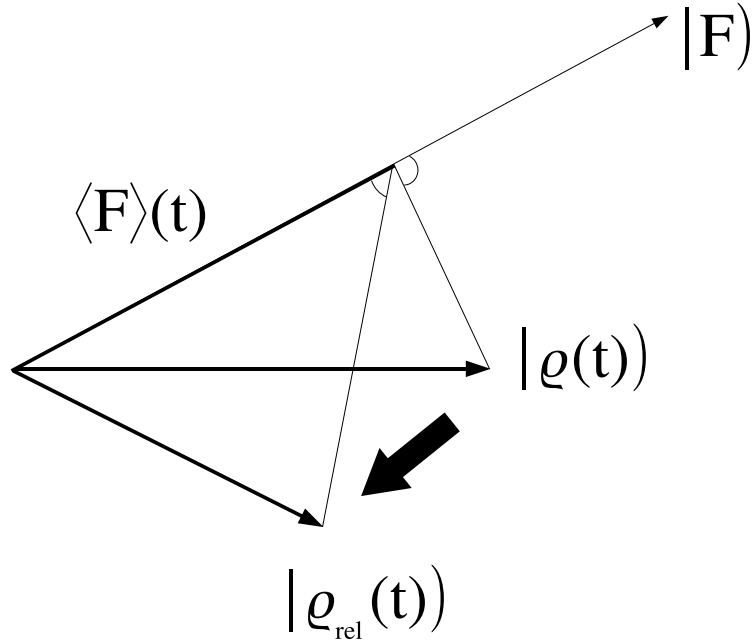


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Abbildung $\hat{\rho}(t) \mapsto \hat{\rho}_{\text{rel}}(t)$ im Liouville-Raum \mathbb{L} . Da die Spur in (2.16) bei hermiteschen Operatoren \hat{F}_ν dem Skalarprodukt (2.11) entspricht, bedeutet das, dass die Projektionen von $\hat{\rho}(t)$ und $\hat{\rho}_{\text{rel}}(t)$ in Richtung von \hat{F} dieselben Komponenten liefern, d. h., dass der Erwartungswert $\langle \hat{F}_\nu(t) \rangle$ derselbe ist.

$\{\hat{F}_\nu\}$ die Erwartungswerte dieser Observablen bzgl. des relevanten Anteils $\hat{\rho}_{\text{rel}}(t)$ dieselben sein wie die, die man durch Spurbildung mit dem Dichteoperator $\hat{\rho}(t)$ des Gesamtsystems erhält:

$$\text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\rho}_{\text{rel}}(t)\} = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \mathcal{P} \hat{\rho}(t)\} = \text{Tr}\{\hat{F}_\nu \hat{\rho}(t)\}. \quad (2.20)$$

Eine weitere sinnvolle Vorgehensweise, die von der Definition des relevanten Anteils motiviert ist, ist, die Anfangszustände $\hat{\rho}(t_0)$ zu einem Zeitpunkt t_0 , die man betrachtet, so zu wählen, dass diese bei Anwendung des definierten Projektors keinen irrelevanten Anteil besitzen, sodass $\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}_{\text{rel}}(t_0)$ ist und es gilt:

$$\mathcal{P} \hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}(t_0). \quad (2.21)$$

Man kann nun entsprechend \mathcal{P} einen weiteren Superoperator \mathcal{Q} einführen, der auf den irrelevanten Anteil von $\hat{\rho}(t)$ projiziert:

$$\hat{\rho}_{\text{irr}}(t) = \mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = (\mathcal{I} - \mathcal{P})\hat{\rho}(t), \quad (2.22)$$

wobei \mathcal{I} der Eins-Superoperator im Liouville-Raum \mathbb{L} ist. Der Superoperator \mathcal{Q} ist also komplementär zu \mathcal{P} . Insgesamt haben die Superoperatoren \mathcal{P} , \mathcal{Q} die Standardeigenschaften von Projektoren

$$\mathcal{P} + \mathcal{Q} = \mathcal{I} \quad (2.23)$$

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P} \quad (2.24)$$

$$\mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q} \quad (2.25)$$

$$\mathcal{P}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0. \quad (2.26)$$

Unser Ziel ist es nun, eine exakte Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}_{\text{rel}}(t)$ herzuleiten. Dazu betrachten wir die jetzt eine allgemeine physikalische Situation nämlich die eines offenen Systems S, welches an ein Bad B gekoppelt ist und der Hamiltonoperator des Gesamtsystems die Form $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ hat. In diesem Fall soll der Dichteoperator des Systems $\hat{\rho}_S(t)$ sein und dem relevanten Anteil des Dichteoperators $\hat{\rho}(t)$ entsprechen. Man kann nun einen für das System-Bad-Szenario einen Projektions-Superoperator wie folgt definieren:

$$\hat{\rho}(t) \mapsto \mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_B\{\hat{\rho}(t)\} \otimes \hat{\rho}_B = \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B, \quad (2.27)$$

d. h., der so definierte Superoperator \mathcal{P} projiziert den Dichteoperator des Systems $\hat{\rho}_S(t)$ (relevanter Anteil) aus dem Dichteoperator des Gesamtsystems $\hat{\rho}(t)$ durch Ausspuren über alle Badzustände ($\hat{\rho}_B$) heraus. Dabei ist $\hat{\rho}_B$ ein beliebiger aber als bekannt vorausgesetzter Zustand des Badsystems, den wir als zeitunabhängig annehmen, wobei die konkrete Form stark von der jeweiligen physikalischen Situation abhängt. Dies kann z. B. typischerweise ein stationärer Gibbs-Zustand sein. Der Projektor in (2.27) bildet auf einen auf dem Hilbertraum des Gesamtsystems $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$ definierten Dichteoperator $\mathcal{P}\hat{\rho}(t)$ ab und erfüllt alle Eigenschaften (2.24-2.26), wenn man voraussetzt, dass $\hat{\rho}_B$ über $\text{Tr}\{\hat{\rho}_B\} = 1$ normiert ist. In vielen Anwendungsbeispielen zeigt sich, dass die ungeraden Momente des Wechselwirkungsoperators bzgl. des Badsystems verschwinden:

$$\text{Tr}_B\{\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2) \cdots \hat{V}(t_{2n+1})\hat{\rho}_B\} = 0, \quad \forall n \in \mathbb{N}^0, \quad (2.28)$$

sodass die Relation

$$\mathcal{P}\mathcal{L}(t_1)\mathcal{L}(t_2) \cdots \mathcal{L}(t_{2n+1})\mathcal{P} = 0, \quad \forall n \in \mathbb{N}^0 \quad (2.29)$$

gültig ist. Diese Voraussetzung, welche technischer Natur ist, ist für die Herleitung der Bewegungsgleichungen nicht notwendig, dennoch wird sie sich an geeigneter Stelle als zweckmäßig erweisen.

2.1.4 Die Nakajima-Zwanzig-Gleichung

Ziel dieses Abschnittes ist es nun, eine geschlossene Gleichung für den relevanten Anteil $\mathcal{P}\hat{\rho}(t)$ herzuleiten, welche in unserem Bad-System-Szenario dem Dichteoperator $\hat{\rho}_S(t) = \text{Tr}_B\{\hat{\rho}(t)\}$ entspricht. Benutzt man in der Liouville-Von-Neumann-Gleichung die Projektionsoperatoren \mathcal{P} und \mathcal{Q} und berücksichtigt die Zeitunabhängigkeit des Badzustandes $\hat{\rho}_B$, so erhält man für den relevanten und irrelevanten Anteil folgenden Satz gekoppelter Differenzialgleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \mathcal{P}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\hat{\rho}(t) \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = \mathcal{Q}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = \lambda\mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\hat{\rho}(t). \quad (2.31)$$

Verwendet man weiterhin zwischen dem Liouville-Operator und dem Dichteoperator die Identität $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = \mathcal{I}$, so kann man für die obigen Gleichungen ebenfalls schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) + \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = \lambda\mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) + \lambda\mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t). \quad (2.33)$$

Um nun eine geschlossene Gleichung für den relevanten Anteil des Dichteoperators zu erhalten, löst man formal Gleichung (2.33) für einen gegebenen Anfangszustand $\hat{\rho}(t_0)$ und einer Anfangszeit t_0 und setzt die Lösung

$$\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = \mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) + \lambda \int_{t_0}^t ds \mathcal{G}(t, s)\mathcal{Q}\mathcal{L}(s)\mathcal{P}\hat{\rho}(s) \quad (2.34)$$

in (2.32) ein, wobei hier der Propagator

$$\mathcal{G}(t, s) = T_{\leftarrow} \exp \left[\lambda \int_s^t ds' \mathcal{Q}\mathcal{L}(s') \right] \quad (2.35)$$

eingeführt worden ist. Der Operator T_{\leftarrow} ist der Zeitordnungsoperator der wie folgt wirkt: Jedes Produkt von zeitabhängigen Superoperatoren wird chronologisch so geordnet, dass die Zeitargumente von rechts nach links größer werden. Der Propagator $\mathcal{G}(t, s)$ genügt der Differenzialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{G}(t, s) = \lambda\mathcal{Q}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, s), \quad \text{mit der Anfangsbedingung: } \mathcal{G}(s, s) = I. \quad (2.36)$$

Setzt man nun die Lösung (2.34) in die Gleichung (2.32) ein erhält man für die zeitliche Entwicklung des relevanten Anteils des Dichteoperators

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\hat{\rho}(t) &= \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) + \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) \\ &+ \lambda^2 \int_{t_0}^t ds \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, s)\mathcal{Q}\mathcal{L}(s)\mathcal{P}\hat{\rho}(s), \end{aligned} \quad (2.37)$$

welche die sogenannte *Nakajima-Zwanzig-Gleichung* ist. Die rechte Seite von (2.37) hat eine Inhomogenität $\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0)$, welche vom Anfangszustand zur Zeit t_0 abhängig ist und des Weiteren hat man einen Integralterm, der von der Vergangenheit des Systems im Zeitintervall $[t_0, t]$ abhängt. Aufgrund dieser Abhängigkeit von der Vergangenheit ist die durch (2.37) beschriebene Dynamik des relevanten Anteils *nicht-Markovsch*. Im Falle der Gültigkeit von (2.29) für $n = 0$ fällt der zweite Term auf der rechten Seite von (2.37) weg und man kann (2.37) in der kompakten Form

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \int_{t_0}^t ds \mathcal{K}(t, s)\mathcal{P}\hat{\rho}(s) + \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) \quad (2.38)$$

schreiben. Der Superoperator

$$\mathcal{K}(t, s) = \lambda^2\mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{G}(t, s)\mathcal{Q}\mathcal{L}(s)\mathcal{P} \quad (2.39)$$

ist der sogenannte Faltungs- bzw. Gedächtniskern. (2.38) ist eine exakte Integro-Differenzialgleichung und ist für alle Anfangszustände und fast alle Systeme und Wechselwirkungen gültig. Diese zu lösen ist i. A. genauso schwierig wie der Versuch, die Liouville-Von-Neumann-Gleichung lösen zu

wollen. Deswegen ist es notwendig eine Störentwicklung bzgl. der Kopplungsstärke λ zu versuchen, damit die Dynamik des relevanten Anteils möglicherweise analytisch wie auch numerisch zugänglich wird. Liegt ein Anfangszustand vor, bei dem es gerechtfertigt ist, ihn als Tensorprodukt $\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}_S(t_0) \otimes \hat{\rho}_B$ anzusetzen, verschwindet die Inhomogenität in Gleichung (2.38), sodass

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} \hat{\rho}(t) = \int_{t_0}^t ds \mathcal{K}(t, s) \mathcal{P} \hat{\rho}(s). \quad (2.40)$$

Berücksichtigt man nur Terme zweiter Ordnung in λ , so erhält man für den Gedächtniskern

$$\mathcal{K}(t, s) = \lambda^2 \mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{Q} \mathcal{L}(s) \mathcal{P} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (2.41)$$

und damit die Bewegungsgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} \hat{\rho}(t) = \lambda^2 \int_{t_0}^t ds \mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{L}(s) \mathcal{P} \hat{\rho}(s). \quad (2.42)$$

Hier wurde wieder von dem Fall ausgegangen, dass (2.29) gilt, sodass $\mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{P} = 0$ ist. Verwendet man nun noch den Projektor aus (2.27) folgt für den relevanten Anteil die Master-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = -\lambda^2 \int_{t_0}^t ds \text{Tr}_B \left\{ [\hat{V}(t), [\hat{V}(s), \hat{\rho}_S(s) \otimes \hat{\rho}_B]] \right\}. \quad (2.43)$$

Die obigen Gleichungen (2.42), (2.43) sind von einfacherer Form als die ursprüngliche Gleichung (2.37) doch sind es weiterhin Integro-Differenzialgleichungen, die weiterhin numerisch schwer zu lösen sind. Dabei wird eine der größten Schwierigkeiten durch den Gedächtniskern (2.39) hervorgerufen. Des Weiteren gibt es keine speziellen Kriterien für den Gültigkeitsbereich der Bewegungsgleichung zweiter Ordnung (2.42).

Nichtsdestotrotz haben wir eine Methode vorgestellt, mit der man Bewegungsgleichungen für die Observablen herleiten kann, die bei einem speziellen physikalischen System von Interesse sind, deren Dynamik man eventuell für günstige oder geeignete Problemstellungen bestimmen kann.

2.1.5 Die zeitfaltungsfreie Projektionsoperator Methode (TCL)

Die Methode, mit der es möglich ist, die Zeitfaltung in der Nakajima-Zwanzig-Gleichung (2.37) loszuwerden, ist, wie der Name schon sagt, die *zeitfaltungsfreie Projektionsoperator Methode*, die hier nun kurz vorgestellt werden soll. Die Grundidee der TCL-Methode ist, für den relevanten Anteil oder die relevanten Observablen eine exakte Mastergleichung herzuleiten, welche im Gegensatz zu der Nakajima-Zwanzig-Gleichung lokal in der Zeit ist. Dazu wird der Dichteoperator $\hat{\rho}(s)$ auf der rechten Seite von Gleichung (2.34) ersetzt durch

$$\hat{\rho}(s) = G(t, s)(\mathcal{P} + \mathcal{Q})\hat{\rho}(t), \quad (2.44)$$

wobei $G(t, s)$ der Rückwärtspropagator des Systems ist, d. h., dass $G(t, s)$ das Inverse der unitären Zeitentwicklung ist. $G(t, s)$ ist gegeben durch

$$G(t, s) = T_{\leftarrow} \exp \left[-\lambda \int_s^t ds' \mathcal{L}(s') \right]. \quad (2.45)$$

T_{\leftarrow} ist der antichronologische Zeitordnungsoperator. Setzt man (2.44) in (2.34) ein, so erhält man für den irrelevanten Anteil des Dichteoperators

$$\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = \mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) + \lambda \int_{t_0}^t ds \mathcal{G}(t, s)\mathcal{Q}\mathcal{L}(s)\mathcal{P}G(t, s)(\mathcal{P} + \mathcal{Q})\hat{\rho}(t). \quad (2.46)$$

Führt man den Superoperator

$$\Sigma(t) = \lambda \int_{t_0}^t ds \mathcal{G}(t, s)\mathcal{Q}\mathcal{L}(s)\mathcal{P}G(t, s) \quad (2.47)$$

ein, so kann man den irrelevanten Anteil auch kompakt schreiben als

$$[1 - \Sigma(t)]\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = \mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) + \Sigma(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t). \quad (2.48)$$

Man beachte, dass bei dem Superoperator $\Sigma(t)$ beide Propagatoren \mathcal{G} und G auftauchen, sodass es keiner speziellen Zeitordnung genügt. Aus der Definition von $\Sigma(t)$ (2.47) folgt, dass $\Sigma(t_0) = 0$ und $\Sigma(t)|_{\lambda=0} = 0$ ist, sodass man $1 - \Sigma(t)$ für kleine Kopplungsstärken und kleine Zeiten $t - t_0$ invertieren kann. Damit erhält man für (2.48)

$$\mathcal{Q}\hat{\rho}(t) = [1 - \Sigma(t)]^{-1}\Sigma(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) + [1 - \Sigma(t)]^{-1}\mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0). \quad (2.49)$$

Aus Gleichung (2.49) ist es nun prinzipiell möglich, den irrelevanten Anteil $\mathcal{Q}\hat{\rho}(t)$ durch die Kenntnis des relevanten Anteils $\mathcal{P}\hat{\rho}(t)$ zur Zeit t und der Anfangsbedingung $\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0)$ zu bestimmen. Durch Einführung des Rückwärtspropagators $G(t, s)$ ist es gelungen, die Abhängigkeit des relevanten Anteils von der Vergangenheit in der Nakajima-Zwanzig-Gleichung loszuwerden. Es besteht jedoch weiterhin die Möglichkeit, dass bei zu starken Kopplungen oder zu großen Zeitdifferenzen $t - t_0$ man keinen geschlossenen Ausdruck für $\mathcal{Q}\hat{\rho}(t)$ aus (2.48) erhält, da dann die Existenz des Inversen von $[1 - \Sigma(t)]$ nicht gewährleistet ist.

Der letzte Schritt der jetzt noch fehlt, um eine zeitfaltungsfreie Master-Gleichung für den relevanten Anteil zu erhalten, besteht darin, Gleichung (2.49) in (2.32) einzusetzen, sodass man die folgende exakte Bewegungsgleichung erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \Gamma(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) + \mathcal{I}(t)\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0), \quad (2.50)$$

wobei $\Gamma(t)$ der sogenannte zeitlokale TCL-Generator

$$\Gamma(t) = \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1}\Sigma(t)\mathcal{P} \quad (2.51)$$

und $\mathcal{I}(t)$ die Inhomogenität

$$\mathcal{I}(t) = \lambda\mathcal{P}\mathcal{L}(t)[1 - \Sigma(t)]^{-1}\mathcal{G}(t, t_0)\mathcal{Q} \quad (2.52)$$

ist. Die in der exakten und zeitlokalen Gleichung (2.50) auftretenden Superoperatoren $\Gamma(t)$ und $\mathcal{I}(t)$ sind i. A. sehr komplizierte Objekte. (2.50) kann jedoch als Ausgangspunkt für eine systematische Approximation, die darin besteht, $\Gamma(t)$ und $\mathcal{I}(t)$ nach Potenzen der Kopplungsstärke zu entwickeln, angesehen werden.

Dazu betrachten wir zunächst den Superoperator $\Gamma(t)$ der nur dann existiert,

wenn $[1 - \Sigma(t)]$ invertierbar ist. Falls die Eigenwerte von $\Sigma(t)$ (die man i. A. nicht kennt) alle kleiner eins sind, kann man $[1 - \Sigma(t)]^{-1}$ in einer geometrischen Reihe ausdrücken:

$$[1 - \Sigma(t)]^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} [\Sigma(t)]^n. \quad (2.53)$$

Setzt man (2.53) in (2.51) ein, erhält man:

$$\Gamma(t) = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{P}\mathcal{L}(t)[\Sigma(t)]^n \mathcal{P} = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Gamma_n(t). \quad (2.54)$$

Um den Beitrag von $\Gamma_n(t)$ in n -ter Ordnung λ zum TCL-Generator $\Gamma(t)$ bestimmen zu können, wird $\Sigma(t)$ ebenfalls in einer Reihe nach λ entwickelt

$$\Sigma(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Sigma_n(t). \quad (2.55)$$

Setzt man (2.55) in (2.54) ein und sortiert nach Potenzen von λ , so erhält man die Beiträge $\Gamma_n(t)$ der jeweiligen Ordnung zu $\Gamma(t)$, wobei beachtet werden muss, dass die Propagatoren \mathcal{G} und G ebenfalls von der Kopplungsstärke λ abhängen. Dazu verwendet man die Reihendarstellung der Exponentialfunktion für die Zeitentwicklungsoperatoren. Die ersten vier Glieder der Reihe für den TCL-Generator $\Gamma(t)$ (2.54) sind:

$$\Gamma_1(t) = \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{P} \quad (2.56)$$

$$\Gamma_2(t) = \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\Sigma_1(t)\mathcal{P} \quad (2.57)$$

$$\Gamma_3(t) = \mathcal{P}\mathcal{L}(t) \{ [\Sigma_1(t)]^2 + \Sigma_2(t) \} \mathcal{P} \quad (2.58)$$

$$\Gamma_4(t) = \mathcal{P}\mathcal{L}(t) \{ [\Sigma_1(t)]^3 + \Sigma_1(t)\Sigma_2(t) + \Sigma_2(t)\Sigma_1(t) + \Sigma_3(t) \} \mathcal{P}. \quad (2.59)$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen (2.47) und (2.55) ist es möglich die Beiträge $\Sigma_n(t)$ zu bestimmen. Es sollen nun die ersten beiden Ausdrücke

(2.56) und (2.57) explizit berechnen werden, wobei vorausgesetzt wird, dass (2.29) gültig und $t_0 = 0$ ist. Für (2.56) erhält man aufgrund der Beziehung (2.29):

$$\Gamma_1(t) = \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{P} = 0. \quad (2.60)$$

Der Term erster Ordnung $\Sigma_1(t)$ ist gegeben durch

$$\Sigma_1(t) = \int_0^t dt_1 \mathcal{Q}\mathcal{L}(t_1)\mathcal{P}, \quad (2.61)$$

womit man für den Beitrag zweiter Ordnung $\Gamma_2(t)$ erhält:

$$\Gamma_2(t) = \int_0^t dt_1 \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{L}(t_1)\mathcal{P}. \quad (2.62)$$

Beschränkt man sich nun auf Anfangszustände, für die $\mathcal{P}\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}(t_0)$ gilt und damit $\mathcal{Q}\hat{\rho}(t_0) = 0$ ist, verschwindet die Inhomogenität in Gleichung (2.50), sodass man in zweiter Ordnung TCL folgende zeitlokale Master-Gleichung erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \Gamma(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \Gamma_2(t)\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \int_0^t dt_1 \mathcal{P}\mathcal{L}(t)\mathcal{L}(t_1)\mathcal{P}\hat{\rho}(t). \quad (2.63)$$

Es wird noch bei der konkreten Anwendung von (2.63) auf die Gültigkeit der Näherung zweiter Ordnung eingegangen. Mit dem in (2.27) definierten Projektor und Gleichung (2.63) erhält man für den reduzierten Dichteoperator $\hat{\rho}_S(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = -\lambda^2 \int_0^t ds \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(t), [\hat{V}(s), \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B]] \right\}. \quad (2.64)$$

Gleichung (2.63) wird in den kommenden Abschnitten den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bilden.

Zum Abschluss soll noch mal auf eine andere Möglichkeit der Projektionen eingegangen werden. Bislang wurden die Projektoren immer so definiert, dass sie auf den relevanten Teil des Dichteoperators des betrachteten Systems abbilden. Man kann jedoch die Projektionen so definieren, dass der entsprechende Dichteoperator $\hat{\rho}$ auf eine Linearkombination von einer Menge von relevanten (hermiteschen) Observablen $\{\hat{M}_n\}$ wie folgt abgebildet wird:

$$\mathcal{P}\hat{\rho}(t) = \sum_k \text{Tr} \left\{ \hat{M}_k \hat{\rho}(t) \right\} \hat{M}_k = \sum_k m_k(t) \hat{M}_k, \quad (2.65)$$

wobei $m_n(t)$ bekanntlich die zeitabhängigen Erwartungswerte sind. Die Observablen \hat{M}_n sind zwar relevante Größen, für die man sich interessiert, sie sind jedoch nicht beliebig wählbar, d. h., dass es nicht klar ist, welche Operatoren sich eignen, untersucht zu werden (für Details sei auf [28] hingewiesen). Wenn man jedoch eine bestimmte Menge von Observablen gefunden hat, die sich eignen, kann man diese über das Skalarprodukt (2.11) und dem *Schmidt-schen Orthogonalisierungsverfahren* so wählen, dass

$$\text{Tr} \left\{ \hat{M}_k \hat{M}_l \right\} = \delta_{kl} \quad (2.66)$$

gilt. Die letztere Beziehung gewährleistet die Idempotenz des Projektors \mathcal{P} . Des Weiteren können wir mithilfe des Skalarproduktes (2.11) den Projektor \mathcal{P} in (2.65) als Element des Liouville-Raums \mathbb{L} schreiben als:

$$\mathcal{P} = \sum_k |\hat{M}_k\rangle \langle \hat{M}_k|. \quad (2.67)$$

Mit der Definition des Projektors (2.65), durch Anwendung des Skalarprodukts und der Definition des Erwartungswertes $m_k(t) = \text{Tr} \left\{ \hat{M}_k \hat{\rho}(t) \right\}$ erhält man in zweiter Ordnung TCL (2.62) für den Erwartungswert $m_k(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_k(t) &= \sum_l \Gamma_2^{k,l}(t) m_l(t) = \sum_l \int_0^t dt_1 \text{Tr} \left\{ \hat{M}_k \mathcal{L}(t) \mathcal{L}(t_1) \hat{M}_l \right\} m_l(t) \\ &= - \sum_l \int_0^t dt_1 \text{Tr} \left\{ \hat{M}_k [\hat{V}(t) [\hat{V}(t_1) \hat{M}_l]] \right\} m_l(t). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Es ist also möglich, nicht nur Projektoren zu definieren, die nur auf den relevanten Teil des Dichteoperators projizieren, sondern auch solche, die auf Erwartungswerte abbilden. In den kommenden Abschnitten werden gerade solche Projektoren eingeführt und untersucht, die den Dichteoperator auf Erwartungswerte abbilden sodass man dadurch in der Lage ist, für diese Bewegungsgleichungen von der Art (2.68) herzuleiten.

2.2 Projektionsoperator-Ansatz zur Bestimmung von Elektronenlebensdauern in Metallen

In den nächsten Abschnitten soll versucht werden, die Lebensdauer eines einzelnen angeregten Elektrons (Loches), das mit dem Fermi-See der Elektronen wechselwirkt, zu berechnen. Für das Metall wird dabei ein Hamilton-Operator angesetzt, der aus einer entsprechenden Dispersionsrelation und einem Stoßterm zusammengesetzt ist. Die Dynamik der Elektronen, die im weiteren Verlauf der Arbeit mit der TCL-Methode bestimmt werden soll, ist schon seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung sowohl auf dem Gebiet der theoretischen als auch der experimentellen Festkörperphysik [3, 51, 52, 20, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Diese intensiven Bemühungen liegen darin begründet, dass viele physikalische wie auch chemische Eigenschaften von metallischen Materialien entscheidend von dieser Dynamik abhängen [17, 59, 60]. Lebensdauern (photo)angeregter Elektronen sind in Metallen sehr kurz (typischerweise in der Größenordnung von Femtosekunden), doch durch den immensen Fortschritt in der ultraschnellen Lasertechnologie ist es nun möglich, solche kurzen Zeiten bestimmen zu können, wobei Untersuchungen unter Zuhilfenahme dieser Technik weiterhin andauern [61, 62].

Es existieren heutzutage einige Methoden, um die Lebensdauern von angeregten Elektronen berechnen zu können. Die ersten theoretischen Bemühungen in diese Richtung basierten auf der Landauschen Fermi-Flüssigkeitstheorie ([18]) in der die elektronische Anregung als Quasiteilchen behandelt wird [17] (vgl. Abschnitt 1.2). Die Vorstellung bei diesen Ansätzen ist, dass das Quasiteilchen, welches über der Fermi-Energie liegt, dazu tendiert, seine Energie durch Stöße mit Teilchen innerhalb der Fermi-Kugel zu verringern, was dazu führt, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes endlich ist. Letztlich basieren diese Ideen auf der Streutheorie, wobei für konkrete Berechnungen eine BG-artige Transportgleichung angesetzt wird, da die Quasiteilchen analog zur kinetischen Gastheorie bei endlichen Temperaturen Stöße vollführen (vgl. 1.2). Dazu wird ein Teilchen (z. B. ein Elektron) mit einem spezifischen Impuls betrachtet, das zusätzlich in das System der entarteten Fermi-Flüssigkeit, welches sich im Gleichgewicht befindet, gebracht wird. Die Lebensdauer des Quasiteilchen erhält man im Wesentlichen durch das Stoßintegral der Transportgleichung, wobei hauptsächlich Zweierstöße angenommen werden, falls die Energien der Quasiteilchen nah an der Fermi-Kante und die Temperaturen der betrachteten Systeme niedrig sind. Das Ergebnis dieser Untersuchungen im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie ist, dass die Quasiteilchen-Lebensdauer τ_{qp} proportional ist zu $(\varepsilon_{qp} - \varepsilon_F)^2$ (ε_{qp} ist die

Quasiteilchenenergie, ε_F ist die Fermi-Energie) für Temperaturen, für die $(\varepsilon_{qp} - \varepsilon_F) \gg k_B T$ gilt, sodass thermische Verbreiterungen keine Rolle spielen und die Ergebnisse die gleichen sind wie für $T = 0^\circ\text{K}$.

Im Rahmen der diagrammatischen Störungstheorie, welche auf der Methode der Greenschen Funktionen basiert, erhält man die inelastische Lebensdauer angeregter Elektronen aus dem Imaginärteil der Selbstenergie [63, 64, 65]. Die ersten Untersuchungen zur Berechnung von Selbstenergien von Quasiteilchen in Metallen stammen von Quinn und Ferrell [51, 52]. Diese konnten aus ihren Ergebnissen ein analytisches Resultat für die Dämpfungsrate (inversen Lebensdauern) von angeregten Elektronen in Metallen, welche im Rahmen des *Jellium-Modells* beschrieben werden können, herleiten, wobei dieses Resultat nur für solche Quasiteilchen gültig ist, welche nah an der Fermi-Kante sind. Beim Jellium-Modell wird angenommen, dass die Valenzelektronen des Festkörpers sich quasi-frei in einer als homogen verschmiert angenommenen positiven Hintergrundladung bewegen, welche von den Ionenrümpfen herrührt. Wichtige physikalische Größen wie die Fermi-Energie, Elektronendichte n_0 usw. hängen im Jellium-Modell nur vom sogenannten Wigner-Seitz-Radius r_S ab, der angibt, welches durchschnittliche Volumen von einem Elektron im Festkörper eingenommen wird. In den Quinn-Ferrell-Berechnungen der Selbstenergien für Metalle, welche Jellium-Charakter zeigen, spielt die dielektrische Funktion eine entscheidende Rolle. Für diese nahmen Quinn und Ferrell an, dass sie für angeregte Zustände nah an der Fermi-Energie gegeben ist durch die dielektrische Funktion nach Thomas und Fermi, welche die Abschirmung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einem homogenen Elektronengas beschreibt. Für Metalle, für die das Jellium-Modell und die Thomas-Fermi-Abschirmung in guter Näherung erfüllt ist, erhielten Quinn und Ferrell folgenden einfachen analytischen Ausdruck für die Lebensdauer der angeregten Elektronen

$$\tau_{\text{QF}} = \frac{263}{r_S^{\frac{5}{2}}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2} [\text{fs}][\text{eV}^2]. \quad (2.69)$$

Für Elektronen, die nah an der Fermi-Kante sind (in einem Bereich ungefähr zwischen $0.7\varepsilon_F - 1.3\varepsilon_F$), beschreibt (2.69) die Lebensdauer, welche nur aus Elektron-Elektron-Stößen resultiert, qualitativ sehr gut [53, 54, 62]. Für Systeme jedoch, die nicht im Rahmen des Modells eines homogenen Elektronengases beschrieben werden können und für die Bandstruktureffekte und andere Streumechanismen außer der Elektron-Elektron-Streuung eine wichtige Rolle spielen, gibt (2.69) die Lebensdauern nicht korrekt wieder [66, 67]. Eine neuere Methode, die auf dem Selbstenergie- und Greensche Funktionen-Formalismus basiert und mit der es möglich ist, eine detaillierte Bandstruktur

von Materialien zu berücksichtigen, ist die sogenannte *GW-Näherung* (GWA, GW approximation) [68, 69, 56, 57, 70, 71, 72, 66, 73, 74, 75, 67]. Bei dieser wird die nichtlokale komplexe Selbstenergie dadurch genähert, dass der erste Term einer Reihenentwicklung des Selbstenergie-Operators nach einer abgeschirmten effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung (W) beibehalten wird. Anschließend wird versucht, die *Dyson-Gleichung* [63] mit diesem Selbstenergie-Operator selbstkonsistent zu lösen, wobei als Startpunkt häufig elektronische Wellenfunktion und Energien aus Dichtefunktionalrechnungen (DFT) dienen [66, 73, 74, 75]. Bei den Berechnungen von Quinn und Ferrell wie auch bei der GW-Näherung wird für die abgeschirmte Wechselwirkung (genaugenommen für die dielektrische Funktion) sehr oft eine RPA [17] gemacht. Die Herleitung der Quinn-Ferrell-Formel (2.69) entspricht letztlich einer GW-Näherung für das homogene Elektronengas. Die GW-Methode wurde schon auf sehr viele unterschiedliche Materialien (speziell auf Metalle) angewendet und ist heutzutage immer noch Gegenstand intensiver Forschungen [67, 70, 71, 72, 66, 73, 74, 75]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Ergebnisse aus GW-Berechnungen, der Formel (2.69) wie auch experimentelle Resultate mit solchen, die mit der TCL-Methode erzielt werden, verglichen. Dabei ist es nicht unser Ziel mit der TCL-Technik bessere Resultate⁴ für die Lebensdauern angeregter Elektronen zu erzielen als jene, die man mit den etablierten Methoden (GWA) erhält, sondern eine Alternative zu diesen aufzuzeigen. Denn dies ist nach Wissen des Autors das erste Mal, dass versucht wird, Lebensdauern in Metallen mit Projektionsoperatormethoden (und speziell mit TCL) zu bestimmen. Des Weiteren kann die TCL-Methode bei weiteren Untersuchungen dazu führen, weitere Eigenschaften wie z. B. die Transportkoeffizienten von Metallen bestimmen zu können, was mit dem Selbstenergieformalismus zumindest ohne großen numerischen Aufwand nicht möglich ist. Des Weiteren lässt sich unser Ansatz bei beliebige Temperaturen anwenden.

2.2.1 Projektionsoperator-Ansatz für die Besetzungszahldynamik wechselwirkender Quantengase

Um die Lebensdauern von Elektronen, die anfänglich in einem angeregten Zustand eines festen Impulses sind, zu bestimmen, soll im weiteren Verlauf die Dynamik des entsprechenden Besetzungszahloperators unter Verwendung der TCL-Methode bestimmt werden. Dazu wollen wir uns auf die Bestimmung des Beitrages in zweiter Ordnung TCL (2.62,2.63) beschränken. Ob

⁴Besser bedeutet hier Resultate, die näher an den experimentellen Ergebnissen sind.

die zweite Ordnung eine adäquate Näherung für die Dynamik der interessierenden Observablen ist oder nicht, ist eine subtile Frage [46], doch da die Entwicklung (2.54) systematisch ist, ist es prinzipiell möglich, weitere Terme höherer Ordnung zu bestimmen. Eine weithin akzeptierte Abbruchbedingung für die Reihe (2.54) ist eine klare Trennung der Zeitskalen der resultierenden Relaxationsdynamik und der Korrelationsfunktion, auf die weiter unten eingegangen wird. Hier konzentrieren wir uns im weiteren Verlauf auf die führende Ordnung (zweite Ordnung) und werden entsprechende Zeitskalen an gegebener Stelle kommentieren.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen ist Gleichung (2.63), die wir hier nochmals zur Erinnerung angeben wollen

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} \hat{\varrho}(t) = \Gamma(t) \mathcal{P} \hat{\varrho}(t) = \Gamma_2(t) \mathcal{P} \hat{\varrho}(t) = \int_0^t dt_1 \mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{L}(t_1) \mathcal{P} \hat{\varrho}(t).$$

Um nun diese Gleichung auswerten zu können, muss zunächst ein spezielles Quantensystem und entsprechender Projektionsoperator spezifiziert werden. Die wechselwirkenden Quantengase, die wir zunächst allgemein untersuchen wollen, sind Vielteilchensysteme aus spinlosen Fermionen. Spinlose Fermionen bedeutet, dass die betrachteten Teilchen alle fermionischen Kommutatorrelationen erfüllen man ihnen jedoch keinen spezifischen Spin zuweist (man berücksichtigt die Spin-Quantenzahl nicht), da dieser für die anstehenden Untersuchungen zunächst irrelevant ist.⁵ Der entsprechende Hamilton-Operator der Systeme soll gegeben sein durch

$$\underbrace{\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}}_{\hat{H}_0} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}}}_{\hat{V}}, \quad (2.70)$$

wobei $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ eine Dispersionsrelation freier Teilchen ist und $V(\mathbf{q})$ die Matrixelemente einer Wechselwirkung darstellt, die von dem konkreten System abhängen. Dieser Hamilton-Operator hat die Form $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, wie man sie für die TCL-Methode voraussetzt wobei die Wechselwirkung \hat{V} in einem gewissen Sinne *schwach* sein muss (siehe weiter unten). Wie weiter unten demonstriert wird kann man für $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ eine angemessene Quasiteilchen-Dispersionsrelation und für $V(\mathbf{q})$ eine adäquate abgeschirmte Wechselwirkung wählen. Der Spin wird zunächst, wie bereits erwähnt, nicht berücksichtigt,

⁵Bei einem speziellen System (z. B. einem Metall wie Aluminium) muss man die Spin-Quantenzahl natürlich berücksichtigen, was an gegebener Stelle auch getan wird.

da die Systeme, die wir untersuchen, paramagnetisch sind und die Dispersionsrelation ohne ein externes Magnetfeld für beide Spinkanäle gleich ist. Für nicht-wechselwirkende Vielteilchensysteme kann man den Wellenvektor-(Impuls-)abhängigen *Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperator* schreiben als

$$\varrho_j^{\text{eq}} := f_j(\mu, T) a_j^\dagger a_j + (1 - f_j(\mu, T)) a_j a_j^\dagger, \quad (2.71)$$

wobei $f_j(\mu, T) = (\exp((\varepsilon(\mathbf{j}) - \mu)/k_B T) + 1)^{-1}$ die Fermi-Verteilungsfunktion ist. Da wir an Temperaturbereichen interessiert sind, die zwar nah an $T = 0^\circ\text{K}$ aber weiterhin $T \neq 0$ sind, ist es gerechtfertigt, für das chemische Potenzial die Näherung $\mu \approx \varepsilon_F$ zu machen. Des Weiteren soll für den weiteren Verlauf $f_j(\varepsilon_F, T)$ durch f_j abgekürzt werden. Den Gleichgewichtsdichteoperator des totalen Systems für den wechselwirkungsfreien Fall (den wir den totalen Dichteoperator nennen wollen) setzen wir als Tensorprodukt der Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperatoren an:

$$\varrho^{\text{eq}} := \bigotimes_i \varrho_i^{\text{eq}}, \quad \text{und außerdem definieren wir:} \quad \tilde{\varrho} := \bigotimes_{i \neq j} \varrho_i^{\text{eq}}. \quad (2.72)$$

$\tilde{\varrho}$ entspricht hier dem totalen Dichteoperator, der den Unterraum bzgl. der Impulsmode \mathbf{j} nicht enthält, d. h., es ist $\varrho^{\text{eq}} = \tilde{\varrho} \otimes \varrho_j^{\text{eq}}$. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass ϱ^{eq} genaugenommen der totale Dichteoperator des Systems ohne Wechselwirkung ist. Es wird jedoch angenommen, dass ϱ^{eq} in guter Näherung die Einteilcheneigenschaften des schwach wechselwirkenden Systems beschreibt. D. h., dass falls eine Einteilchenobservable (z. B. Besetzungszahl einer speziellen Mode) aufgrund von Wechselwirkungen (Stöße) auf ihren Gleichgewichtswert relaxiert, erwarten wir, dass der entsprechende Zustand des Gesamtsystems durch ϱ^{eq} gegeben ist.

Um nun die Dynamik angeregter Zustände untersuchen zu können, definieren wir folgenden Operator Δ_j ($|\mathbf{j}\rangle$ soll von nun an den anfänglich angeregten Zustand kennzeichnen)

$$\Delta_j := (1 - f_j) a_j^\dagger a_j - f_j a_j a_j^\dagger = a_j^\dagger a_j - f_j, \quad (2.73)$$

der die Abweichung des Besetzungszahloperators $\hat{n}_j = a_j^\dagger a_j$ von seinem thermischen Gleichgewicht beschreibt. Damit man nun die TCL-Methode anwenden kann, konstruieren wir einen angemessenen Projektor wie folgt:

$$\mathcal{P} \hat{\varrho}(t) = \varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \text{Tr}\{\Delta_j \hat{\varrho}(t)\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j, \quad (2.74)$$

wobei $\hat{\rho}(t)$ dem Dichteoperator entspricht, der den aktuellen Zustand des Systems charakterisiert, $d_j(t) := \text{Tr}\{\Delta_j \rho(t)\}$ ist der zeitabhängige Erwartungswert des Operators Δ_j und σ_j^2 ist definiert als $\sigma_j^2 := (1 - f_j)^2 + f_j^2 = \text{Tr}\{\Delta_j^2\}$. Der in (2.74) definierte Operator \mathcal{P} hat die Eigenschaft $\mathcal{P}^2 \hat{\rho}(t) = \mathcal{P} \hat{\rho}(t)$ eines Projektors, was im Anhang gezeigt wird. Weiterhin gilt $\text{Tr}\{\rho^{\text{eq}} \Delta_j\} = 0$ und $\text{Tr}\{\Delta_j \tilde{\rho} \otimes \Delta_j\} = \sigma_j^2$. Bevor wir nun Gleichung (2.63) auf unser Modell anwenden wollen, machen wir noch folgende Näherung für einen Ausdruck, der bei der konkreten Berechnung von (2.63) auftritt:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(t') \mathcal{P} \rho(t) &= \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \rho^{\text{eq}}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j] \frac{d_j(t)}{\sigma_j^2} \\ &\approx \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j] \frac{d_j(t)}{\sigma_j^2}. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Der erste Kommutator auf der rechten Seite von (2.75) beschreibt im Wesentlichen die Dynamik des Gleichgewichtszustands bzgl. des wechselwirkungsfreien Systems. Wie bereits oben erwähnt, wird angenommen, dass der Gleichgewichtszustand ρ^{eq} des nicht-wechselwirkenden Systems näherungsweise dem Gleichgewichtszustand eines schwach wechselwirkenden Systems entspricht, der sich einstellt, wenn anfänglich von ihrem Gleichgewichtswert abweichende Einteilchenobservable diesen erreicht haben. Da ein Gleichgewichtszustand sich zeitlich nicht mehr ändert also konstant ist, sollte der Kommutator $(i/\hbar)[\hat{V}(t'), \rho^{\text{eq}}]$ keinen großen Beitrag zur relevanten Dynamik liefern, sodass wir ihn weglassen. Wendet man nun (2.63) auf (2.74) an und macht Gebrauch von (2.75) erhält man

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{P} \hat{\rho}(t) &= \frac{1}{\sigma_j^2} \partial_t d_j(t) \cdot \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \\ &= \int_0^t dt' \rho^{\text{eq}} - \int_0^t dt' \frac{1}{\sigma_j^4 \hbar^2} \text{Tr}\{\Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j]]\} \tilde{\rho} \otimes \Delta_j d_j(t). \end{aligned} \quad (2.76)$$

Multipliziert man nun beide Seiten mit dem Operator Δ_j und bildet auf beiden Seite die Spur folgt:

$$\partial_t d_j(t) = - \underbrace{\frac{1}{\hbar^2 \sigma_j^2} \int_0^t dt' \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j]] \right\}}_{\Gamma_j(t)} d_j(t), \quad (2.77)$$

wobei $\Gamma_{\mathbf{j}}(t)$ die zeitabhängige Zerfallsrate der Mode \mathbf{j} ist. Wenn man nun zeigen kann, dass $\Gamma_{\mathbf{j}}(t)$ näherungsweise zeitunabhängig ist, resultiert für den Erwartungswert des Operators $\Delta_{\mathbf{j}}$ gewöhnlicher exponentieller Zerfall. Mit der Substitution $t' = t - \tau$ der Tatsache, dass $[\tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}, \hat{H}_0] = [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{H}_0] = 0$ gilt und einigen Spureigenschaften gelangt man zur Rate

$$\Gamma_{\mathbf{j}}(t) = \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^{-t} d\tau \underbrace{\text{Tr}\{[\hat{V}(\tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \cdot [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}]\}}_{C(\tau)}. \quad (2.78)$$

Die Funktion $C(\tau)$ ist die Korrelationsfunktion, welche reell ist, da beide Kommutatoren hermitesch sind. Die konkrete Berechnung dieses Ausdrucks ist sehr lang, weswegen wir an dieser Stelle darauf verzichten wollen und auf den Anhang hinweisen, in dem alle Schritte, die zu dem Ergebnis (2.78) führen, gemacht werden. Wertet man jetzt noch die Kommutatoren innerhalb der Spur aus, erhalten wir letztendlich für die Rate:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathbf{j}}(t, T) &= \frac{1}{\tau_{\mathbf{j}}} = -\frac{2}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \int_0^{-t} d\tau |V(\mathbf{q})|^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \\ &\times \cos((\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{j}})\tau) \\ &= \frac{2}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V(\mathbf{q})|^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \cdot t \cdot \text{sinc}(\omega(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j})t), \end{aligned} \quad (2.79)$$

mit:

$$\omega(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}) := \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{j}},$$

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) := \underbrace{(1 - f_{\mathbf{j}})(1 - f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}})(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})f_{\mathbf{k}}}_{F_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T)} + \underbrace{f_{\mathbf{j}}f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(1 - f_{\mathbf{k}})}_{F_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T)} \quad (2.80)$$

und $\text{sinc}(\omega t)$ ist der Sinus Cardinalis. Offensichtlich ist das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} t \cdot \text{sinc}(\omega t) d\omega$ unabhängig von t . Des Weiteren wird die Funktion immer gepeakter je größer man t macht, sodass man die bekannte Beziehung erhält:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sinc}(\omega t)}{\omega} = \pi \delta(\omega). \quad (2.81)$$

Da Dispersionsrelation kontinuierliche Funktionen der Wellenzahl sind, erwarten wir, dass die Rate $\Gamma_j(t, T) = \frac{1}{\tau_j}$ für Zeiten, die größer sind als τ_C , tatsächlich zeitunabhängig ist, solange $1/\tau_C$ einer Energieskala entspricht, auf der Dispersionsrelationen linearisiert werden können. Deshalb erhält man für Zeiten t , die größer sind als τ_C , in guter Näherung (wir vernachlässigen hier den Faktor σ_j^{-2} , da für Temperaturen $T \approx 0^\circ\text{K}$ $\sigma_j^{-2} \approx 1$ ist):

$$\begin{aligned} \Gamma_j(T) &= \frac{1}{\tau_j} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V(\mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{j}}) \\ &\times \{(1 - f_j)(1 - f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}})(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})f_{\mathbf{k}} + f_j f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(1 - f_{\mathbf{k}})\}. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Der letzte Ausdruck (2.82) ist unser Hauptergebnis. Im Prinzip kann man mit Gleichung (2.82) die Lebensdauern in jedem beliebigen fermionischen System bestimmen, dessen Quasiteilchen-Dispersionsrelation und abgeschirmte Wechselwirkung bekannt ist. Man findet in der Literatur zu (2.82) sehr ähnliche Formeln im Zusammenhang von Transport und Relaxation in Vielteilchensystemen [3, 17]. Letztere werden i. A. durch eine ad hoc Anwendung von Fermis Goldener Regel hergeleitet. Des Weiteren kann man einen ähnlichen Ausdruck durch eine Analyse basierend auf der GW-Methode (*RPA-GW*) erhalten, bei der die statische Limes-Form der abgeschirmten Wechselwirkung betrachtet wird. Da unsere weiteren Untersuchungen darin bestehen, Gleichung (2.82) numerisch auszuwerten, sollten diese Ergebnisse äquivalent zu jenen sein, die man in dem oben erwähnten Grenzfall der GW-Näherung erhält. Wie bei der Letzteren kann man das Ergebnis (2.82), das durch Projektionsoperatortechniken hergeleitet wurde, ebenfalls im Rahmen von Standard-Streuprozessen interpretieren. Die beiden Beiträge zur Zerfallsrate F_1 und F_2 kann man für niedrige Temperaturen wie folgt deuten:

Der Anteil in (2.82), der F_1 beinhaltet, entspricht der inversen Lebensdauer eines angeregten Fermions (Elektrons) (vgl. Abb. 2.2a). Bei niedrigen Temperaturen sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt, sodass das System nahezu in einem Gleichgewichtszustand ist. Wenn man nun ein zusätzliches Elektron im Impulszustand $|\mathbf{j}\rangle$ und einer Energie größer als die Fermi-Energie ε_F in das System bringt, das durch den Faktor $(1 - f_j)$ (dieser ist für $T \approx 0^\circ\text{K}$ ungefähr 1) berücksichtigt wird, kann es nur mit Zuständen wechselwirken, die innerhalb der Fermi-Kugel liegen, da andere Zustände nicht besetzt sind und damit für Stöße nicht zur Verfügung stehen. Der Wechselwirkungsoperator in (2.70) ist ein Zweiteilchen-Operator, sodass nur binäre Prozesse (Zweierstöße) der Teilchen berücksichtigt werden. Deswegen taucht in F_1 zusätzlich ein Faktor $f_{\mathbf{k}}$ auf, der einem Teilchen im Impulszustand $|\mathbf{k}\rangle$ innerhalb der

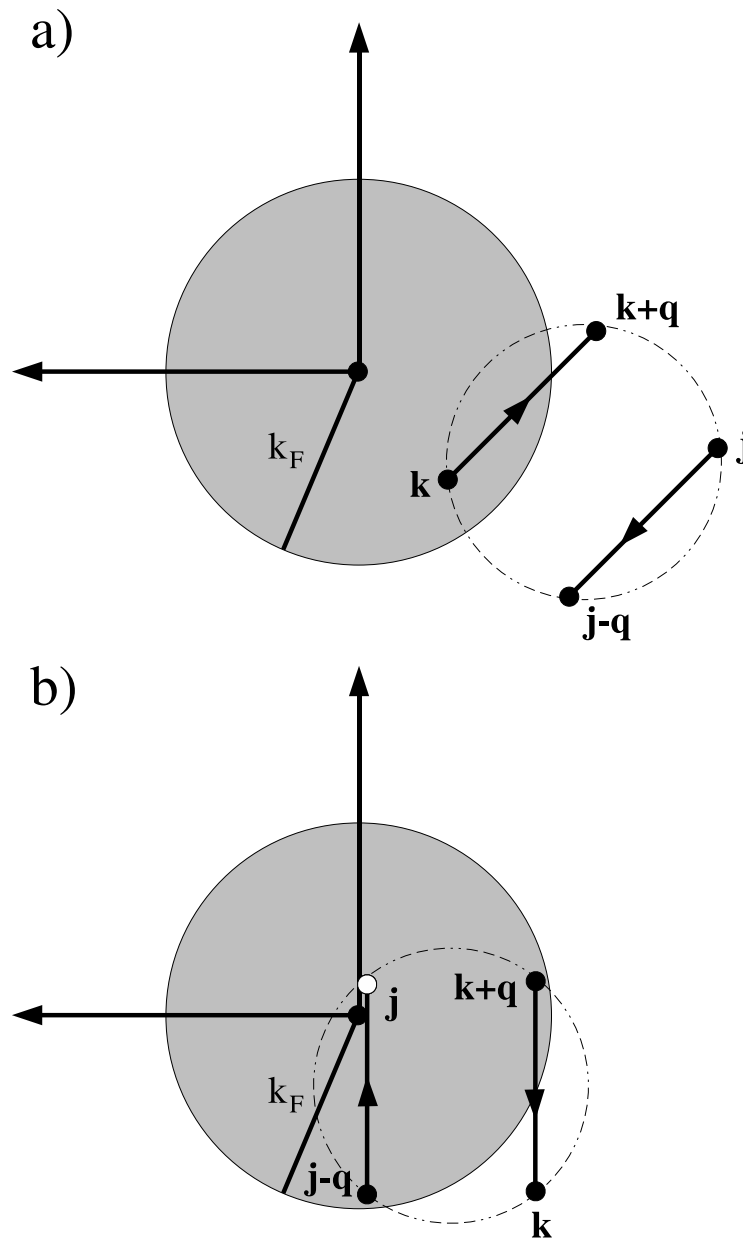


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der zugrunde liegenden Stoßprozesse im Impuls-Raum, wie im Text beschrieben (k_F entspricht dem Fermi-Impuls). a) Ein Stoßprozess durch den ein angeregtes Elektron mit Impuls j aus seiner Anfangsimpulsmode herausgestreut wird. b) Ein Stoßprozess bei dem ein Loch mit Impuls j innerhalb der Fermi-Kugel aufgefüllt wird. Der gestrichelte Kreis soll die bei den Prozessen resultierenden möglichen Impulse unter Impuls- und Energieerhaltung andeuten.

Fermi-Kugel entspricht, welcher mit dem angeregten Elektron $|\mathbf{j}\rangle$ wechselwirkt. Nach dem Stoßprozess können die Teilchen bei Impulsaustausch nur in Zustände $|\mathbf{j} - \mathbf{q}\rangle$ und $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ außerhalb der Fermi-Kugel gestreut werden, da alle übrigen Zustände weiterhin besetzt sind. Daraus resultieren die beiden Faktoren $(1 - f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}})$ und $(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$, da diese vor dem Stoß unbesetzt sein müssen. Des Weiteren sieht man, dass der Summand F_1 nur für solche Impulse Beiträge zur Rate liefert, die oberhalb des Fermi-Impulses liegen, da F_1 sonst aufgrund des Faktors $(1 - f_{\mathbf{j}})$ für $|\mathbf{j}| \leq k_F$ Null ist.

Der zweite Summand F_2 in (2.82) entspricht der inversen Lebensdauer eines Loches, wobei der zugrunde liegende Streuprozess als der zu dem Elektron-Elektron-Stoß inverse Stoß interpretiert werden kann (vgl. Abb. 2.2b). In diesem Fall wird ein Loch mit dem Impuls \mathbf{j} innerhalb der Fermi-Kugel erzeugt, was in F_2 durch den Faktor $f_{\mathbf{j}}$ berücksichtigt wird. Bei diesem Streuprozess müssen vor dem Stoß zwei Zustände $|\mathbf{j} - \mathbf{q}\rangle$ und $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ mit Energien kleiner als die Fermi-Energie besetzt sein. Diese beiden Teilchen stoßen so miteinander, sodass nach dem Stoß ein Teilchen in den Zustand $|\mathbf{j}\rangle$ gestreut wird und das Loch aufgefüllt, was durch die beiden Faktoren $f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}$ und $f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ impliziert ist. Der andere Stoßpartner wird dabei in einen Zustand außerhalb der Fermi-Kugel gestreut, da alle übrigen Zustände innerhalb der Fermi-Kugel besetzt sind. Offensichtlich muss dieser Zustand mit Impuls \mathbf{k} vor dem Stoß unbesetzt sein, woraus der Faktor $(1 - f_{\mathbf{k}})$ resultiert. Wie im Falle des Faktors F_1 liefert F_2 nur Beiträge zur Lebensdauer für Impulse \mathbf{j} die kleiner als der Fermi-Impuls sind.

Es sollte an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass die Formel (2.82) ganz allgemein auf beliebige Systeme von wechselwirkenden Fermionen, deren Dispersionsrelation und abgeschirmte Wechselwirkung bekannt ist, angewendet werden kann. Des Weiteren ist es möglich, eine ähnliche Formel für den bosonischen Fall herzuleiten wofür jedoch in (2.78) zur Herleitung von (2.82) die entsprechenden bosonischen Kommutatorrelationen verwendet werden müssen.

2.2.2 Anwendung auf das Jellium Modell und Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll nun die Formel (2.82) für die Zerfallsrate auf das Jellium-Modell angewendet werden, wobei eine abgeschirmte Wechselwirkung nach Thomas-Fermi angesetzt wird. Die Letztere wird im weiteren Verlauf auf Aluminium angepasst. Es sei nochmals erwähnt, dass es nicht Ziel dieser Untersuchungen ist, Lebensdauern mit einer sehr hohen Präzision zu bestimmen, sondern die Anwendbarkeit der Projektionsoperator-Methode auf

Vielteilchensysteme zu demonstrieren. Der Hamilton-Operator des Jellium-Modells ist gegeben durch:

$$\hat{H}_J = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} \frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 (\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}}, \quad (2.83)$$

wobei Ω das Volumen des Festkörpers ist und \mathbf{q}_{TF} ist der sogenannte Thomas-Fermi-Wellenvektor, der mit dem Wigner-Seitz-Radius über die Beziehung $(q_{\text{TF}}/k_{\text{F}})^2 = 0.665 r_{\text{S}}$ verknüpft ist (Der Wigner-Seitz-Radius hängt von der Elektronendichte folgendermaßen ab $r_{\text{S}} = (\frac{3}{4\pi n_0})^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0}$, wobei a_0 der Bohr-Radius ist, die Fermi-Energie, der Fermi-Impuls und der Thomas-Fermi-Wellenvektor sind als Funktionen des Wigner-Seitz-Radius gegeben durch $\varepsilon_{\text{F}} = (9\pi/4)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_{\text{S}}^2} [\text{Ry}]$, $k_{\text{F}} = (9\pi/4)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0 r_{\text{S}}}$, $q_{\text{TF}} = (12/\pi)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0 \sqrt{r_{\text{S}}}}$). Man beachte (vgl. (2.83)), dass in unserem Modell nur Elektronenstreuprozesse berücksichtigt werden und phononische Effekte gänzlich vernachlässigt werden. Die Ergebnisse, die man dabei für die Zerfallsrate erhält, kann man deswegen nur mit solchen vergleichen, die aus Elektron-Elektron-Stößen resultieren. In Aluminium ist es evident, dass den endlichen Elektronenlebensdauern zugrunde liegenden Prozesse nur auf Stößen von Elektronen untereinander beruhen [53, 67]. Wir wenden nun (2.82) auf dieses Modell an wodurch man folgende Rate erhält:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathbf{j}}(T) &= \frac{1}{\tau_{\mathbf{j}}} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(\frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 (\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)} \right)^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \\ &\times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{j}}), \end{aligned} \quad (2.84)$$

wobei der zusätzliche Faktor 2 daherrührt, dass für jeden Impuls \mathbf{k} zwei Elektronenzustände existieren (jeweils ein Zustand für eine Spinrichtung), was dadurch nun berücksichtigt wird. Ersetzt man weiterhin die Summe in (2.82) durch ein Integral⁶ nach der Vorschrift $\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow (2\pi)^{-3} \Omega \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k})$, folgt für die inverse Lebensdauer $\Gamma_{\mathbf{j}}(T)$:

⁶Es wird der kontinuierliche Fall betrachtet, wobei diese Substitution im thermodynamischen Limes, d. h. für einen unendlich großen Würfel, exakt wird

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}}(T) &= \frac{4\Omega^2}{2^6 \hbar \pi^5} \iint d\mathbf{k} d\mathbf{q} \left(\frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 (\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)} \right)^2 \\
&\times F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{j}}) \\
&= \frac{e^4}{16 \hbar \varepsilon_0^2 \pi^5} \iint d\mathbf{k} d\mathbf{q} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T)}{(\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)^2} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{j}}).
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Für die numerischen Berechnungen ist es vorteilhaft, die Impulse auf dimensionslose Parameter zu transformieren, weswegen wir Koordinaten relativ zum Fermi-Impuls einführen: $\mathbf{k} \rightarrow k_{\text{F}} \cdot \mathbf{k}'$, $\mathbf{q} \rightarrow k_{\text{F}} \cdot \mathbf{q}'$ und $\mathbf{j} \rightarrow k_{\text{F}} \cdot \mathbf{j}'$. Macht man nun all diese Substitutionen in Gleichung (2.85) erhält man

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}'}(T) &= \frac{m_e e^4}{8 \hbar^3 \varepsilon_0^2 \pi^5} \iint d\mathbf{k}' d\mathbf{q}' \frac{F(\mathbf{k}', \mathbf{q}', \mathbf{j}', T)}{(\mathbf{q}'^2 + 0.665 r_{\text{S}})^2} \\
&\times \delta((\mathbf{k}' + \mathbf{q}')^2 + (\mathbf{j}' - \mathbf{q}')^2 - \mathbf{k}'^2 - \mathbf{j}'^2),
\end{aligned} \tag{2.86}$$

mit $f_{\mathbf{k}'} = (\exp(\beta \varepsilon_{\text{F}}(\mathbf{k}'^2 - 1)) + 1)^{-1}$ und $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ der freien Elektronen Masse. Für die numerische Auswertung des letzten Ausdrucks nähern wir die Delta-Distribution durch eine angemessene nicht-singuläre Funktion an, nämlich durch eine Gauss-Funktion:

$$\delta_{\sigma}(\omega) \approx \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}}, \tag{2.87}$$

wobei σ die Standardabweichung ist, welche in einem gewissen Sinne klein sein muss. Weitere Details zu dieser doch subtilen Approximation sind weiter unten angegeben. Ersetzen wir nun die Delta-Distribution in (2.86) durch eine Gauss-Funktion erhält man letztlich die Rate:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}'}(T) &= \frac{1.05 \text{fs}^{-1}}{\sigma} \cdot \iint d\mathbf{k}' d\mathbf{q}' \frac{F(\mathbf{k}', \mathbf{q}', \mathbf{j}', T)}{(\mathbf{q}'^2 + 0.665 r_{\text{S}})^2} \\
&\times \exp\left(\frac{1}{2\sigma^2} ((\mathbf{k}' + \mathbf{q}')^2 + (\mathbf{j}' - \mathbf{q}')^2 - \mathbf{k}'^2 - \mathbf{j}'^2)\right).
\end{aligned} \tag{2.88}$$

Für Aluminium wählen wir für den Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2.07$. Das sechsdimensionale Integral wird ohne weitere Vereinfachungen numerisch un-

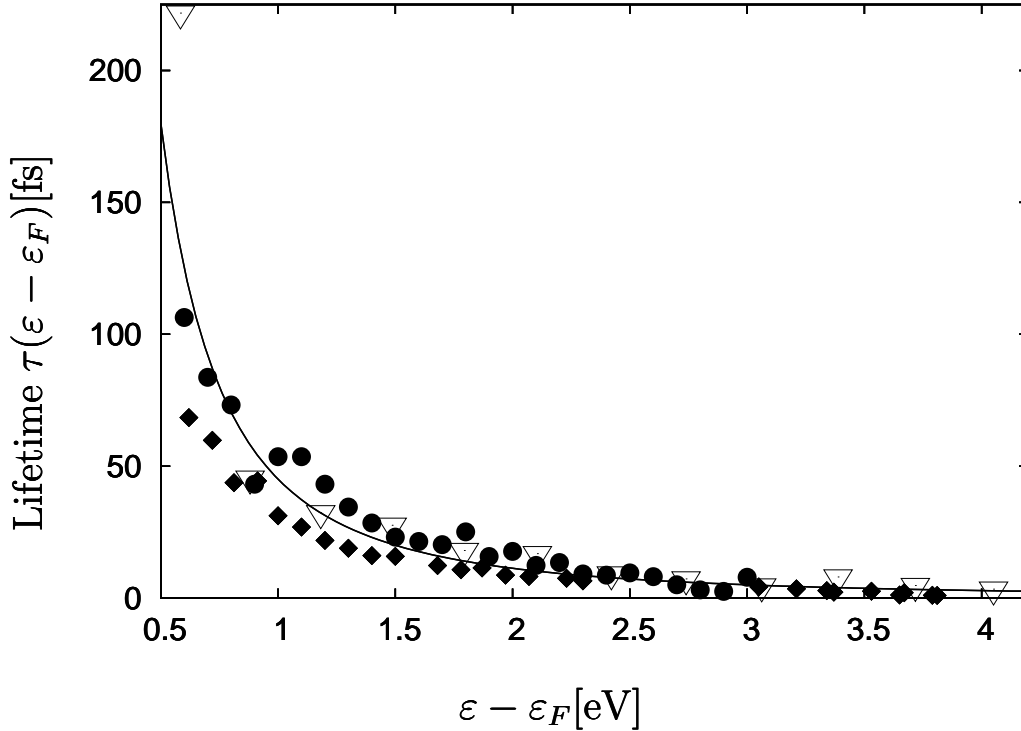


Abbildung 2.3: Vergleich der Lebensdauern von angeregten Elektronen in Aluminium, die aus Elektron-Elektron-Stößen resultieren. Dargestellt ist ein Bereich, der nah an der Fermi-Kante liegt. Die offenen Dreiecke entsprechen den Ergebnissen, die man durch Auswertung von Formel (2.88), welche mit der TCL-Methode hergeleitet wurde, erhält. Die ausgefüllten Kreise sind experimentelle Daten, welche für Transporteffekte korrigiert worden sind aus [53] während die durchgezogene Linie das analytische Resultat (2.69) ist. Die ausgefüllten Rauten sind Ergebnisse einer Dichtefunktional-GW-Rechnung, wie sie in [57] aufgeführt werden. Die Zahl der Punkte für die Monte-Carlo-Integration von (2.88) ist $N=2 \cdot 10^7$, der Breite-Parameter ist $\sigma=1/25$ und $T = 10^\circ\text{K}$.

ter Verwendung eines Standard-Monte-Carlo Pakets, wie es im *Mathematica*-Code implementiert ist, gelöst. Natürlich könnte dieses spezielle Integral auf verschiedenste Weisen berechnet werden. Um die Anwendbarkeit unserer Methode zu demonstrieren reicht es jedoch vollkommen aus so zu verfahren, wie es beschrieben worden ist.

Wie man an Abbildung 2.3 erkennen kann, gibt es eine gute Übereinstimmung

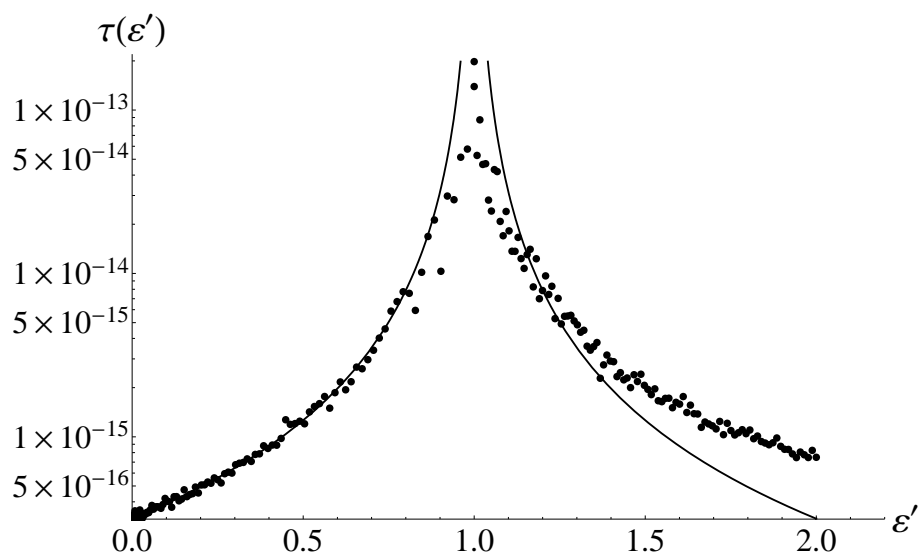


Abbildung 2.4: Vergleich der logarithmischen Lebensdauern von angeregten Elektronen (oberhalb von $\varepsilon' = 1$) und Löchern (unterhalb von $\varepsilon' = 1$) in Aluminium, wie sie aus Elektronenstreuprozessen resultieren. Dargestellt ist ein großer Energiebereich um die Fermi-Kante. Die Daten wurden über die durch $\varepsilon' = \varepsilon/\varepsilon_F$ skalierte Energie ε' aufgetragen. Die Ergebnisse der numerischen Auswertung von Formel (2.88) (Punkte, $T = 10^\circ\text{K}$) werden dabei verglichen mit dem analytischen Ausdruck (2.69), wie man sie aus der Fermi-Flüssigkeitstheorie erhält (durchgezogene Linie, $T = 0^\circ\text{K}$). Die Zahl der Punkte für die Monte-Carlo-Integration von (2.88) ist $N=10^7$, der Breitenparameter ist $\sigma=1/10$

zwischen unseren Ergebnissen, anderer theoretischen Methoden und dem Experiment. Unsere Resultate sind durch offene Dreiecke dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dem auf Jellium basierenden analytischen Ergebnis (2.69) von Quinn und Ferrell, wie es bereits erwähnt wurde. Die ausgefüllten Rauten deuten die Ergebnisse einer differenzierteren und anspruchsvolleren Berechnung der Lebensdauern an, in der das Kristallgitter und Resultate aus Dichtefunktional-Kalkulationen mitberücksichtigt werden [57]. Die ausgefüllten Kreise sind gemessene Lebensdauern aus [53] abzüglich Anteile, die aus Transporteffekten resultieren, sodass die aufgezeigten Lebensdauern solche sind, die nur auf Elektron-Elektron-Streuprozessen beruhen. In Abb. 2.4 ist nochmals das Quinn-Ferrell Ergebnis aufgezeigt, welches gültig ist für Energien nah an der Fermi-Kante. Dieses Ergebnis wird in Abb. 2.4 willkürlich zu größeren Energien hin fortgesetzt. Des Weiteren sind die Resul-

tate unseres Ansatzes zur Bestimmung von Lebensdauern dargestellt (Punkte). Es existieren, wie man offensichtlich erkennen kann, große Abweichungen bei den Lebensdauern von angeregten Elektronen, die höhere Energie besitzen, wohingegen die Übereinstimmung der Lebensdauern für Löcher hervorragend ist.

An dieser Stelle sollte noch ein Kommentar zur Trennung der Zeitskalen gemacht werden, die weiter oben schon angesprochen wurde. Für dieses mehr oder minder realistische Modell (Jellium) erhält man Lebensdauern im Bereich von einigen Femtosekunden. Die Zerfallszeit der Korrelationsfunktion (2.78) ist sehr grob gegeben durch \hbar/ε_{\max} , wobei ε_{\max} die Breite des Energiebandes ist. Für eine Breite von 10eV erhält man eine Zerfallszeit von ungefähr einer halben Femtosekunde. Deswegen existiert keine klare Trennung der Zeitskalen wie es auf anderen Gebieten z. B. der Quantenoptik ist. Dies weist darauf hin, dass solche Modelle bei kurzen Lebensdauern gradeseben noch im Markovschen-Bereich sind, sodass Gedächtniseffekte durchaus noch einen Einfluss haben könnten.

Zur Wahl von σ : Offensichtlich führt ein kleinerer Wert von σ zu einer besseren Näherung der δ -Funktion, welche letztlich im Langzeit-Limes die korrekte Verteilungsfunktion sein sollte. Aufgrund von analogen Gründen wie bei der Diskussion zur Zeitunabhängigkeit der Rate sollte ein größeres σ das Ergebnis unverändert lassen, solange σ klein genug ist, sodass eine Linearisierung der Dispersionsrelation auf einer Skala von σ möglich ist. Ein größeres σ ist vorteilhafter für die numerischen Berechnungen, da dadurch die Zahl der Monte-Carlo Punkte, welche einen Beitrag zum Integral liefern, größer wird, was letztlich dazu führt, dass der statistische Fehler abnimmt. Deshalb werden bei einem größeren σ und bei einem vorgegebenem statistischen Integrationsfehler die Rechenzeiten größer. Aufgrund dieser Tatsachen ist das Auffinden eines geeigneten σ s ein Optimierungsprozess, bei dem man vorsichtig vorgehen muss. Zur Bestimmung einer Lebensdauer wie sie in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt sind, benötigt man Rechenzeiten von ungefähr einer Stunde.

2.2.3 Anwendung auf das Tight-Binding-Modell

In den letzten Abschnitten haben wir versucht die Lebensdauern von angeregten Elektronen in Aluminium zu bestimmen. Dabei wurde das Jellium-Modell verwendet, was für Aluminium eine gute Näherung zu sein scheint, wenn man die Ergebnisse der Lebensdauern betrachtet. Dabei gingen jedoch keinerlei Eigenschaften des Festkörpers ein, das als homogenes Elektronengas behandelt wurde mit dem Wigner-Seitz-Radius als einzigen Materialparameter. Speziell die Periodizität des Kristalls wurde überhaupt nicht in Betracht gezo-

gen. In der Formel (2.82) zur Berechnung von Lebensdauern würde sich dieser Sachverhalt in Form der Dispersionsrelation ausdrücken. Ist diese bekannt (z. B. aus Dichtefunktional-Berechnungen) kann man diese in (2.82) implementieren und hätte dadurch ein *realistischeres* Modell für den Festkörper verwendet. Doch bevor man Ergebnisse von Dichtefunktional-Rechnungen mit einbezieht, was in der konkreten Umsetzung sehr zeitaufwendig ist, kann man die Periodizität der Bandstruktur in Form einer Näherung berücksichtigen, welche auf dem Tight-Binding-Modell [76] basiert. Diese wird u. A. zur näherungsweisen Beschreibung der d-Bänder von Übergangsmetallen verwendet. Aluminium ist jedoch ein Erdmetall, außerdem besitzt es keine d-Elektronen. Des Weiteren ist es bekannt und es hat sich bei unseren Berechnungen bestätigt, dass es durch das Jellium-Modell sehr gut beschrieben wird.

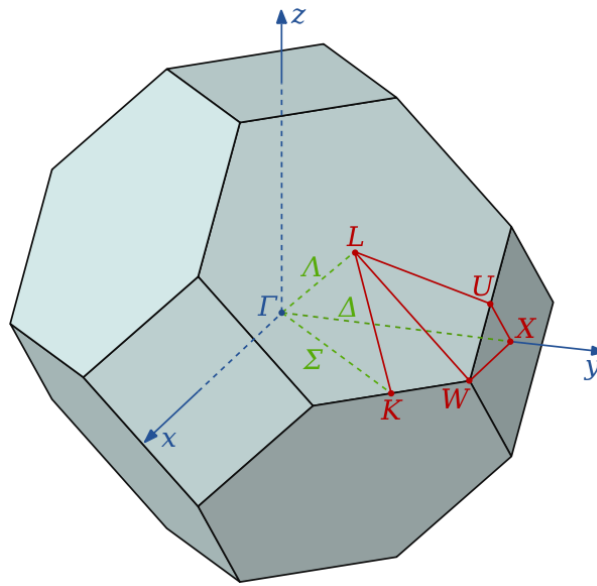


Abbildung 2.5: Die erste Brillouin-Zone eines Gitters, das im Konfigurationsraum fcc-Struktur besitzt aus [77].

Ein Übergangsmetall, das d-Elektronen besitzt und dessen Bandstruktur im Rahmen des Tight-Binding-Modells gut wiedergegeben wird, ist Kupfer. Dieses besitzt fcc-Struktur⁷ und hat einen Wigner-Seitz-Radius von $r_S = 2.67$

⁷Die Abkürzung fcc stammt aus dem Englischen und steht für *face centered cubic* (kubisch flächenzentriert)

[76]. Bekanntlich ist das reziproke Gitter eines fcc-Gitters eine bcc-Struktur⁸ (vgl. Abb. (2.5)). Es stellt sich nun noch die Frage nach der Struktur der Fermi-Fläche von Kupfer, da diese ja gerade festlegt, welche Elektronenzustände besetzt sind. Davon hängt im Wesentlichen ab, wie man bei der Integration über die besetzten Zustände (\mathbf{k} -Integration) von (2.82) im kontinuierlichen Fall die Grenzen wählen und den Integrationsweg parametrisieren

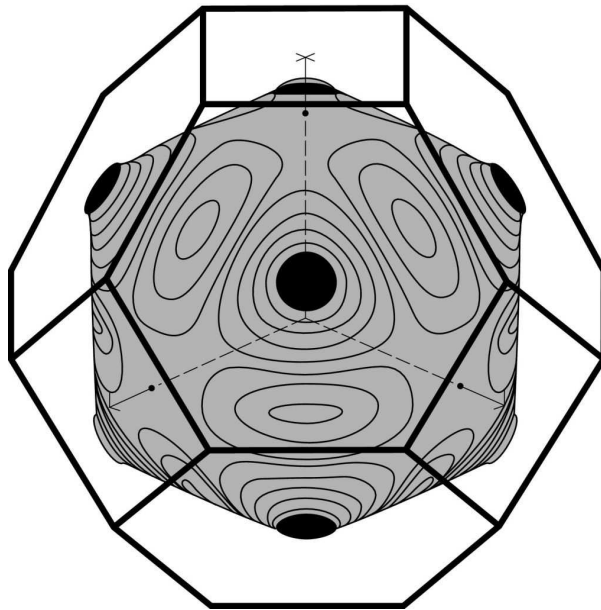


Abbildung 2.6: Die erste Brillouin-Zone und Fermi-Fläche von Kupfer aus [78]. Die Fermi-Fläche ist in guter Näherung sphärisch.

muss. In Abb. (2.6) ist die Fermi-Fläche von Kupfer dargestellt. Diese ist in sehr guter Näherung sphärisch, wobei der Radius der Kugel (der Fermi-Impuls) durch den Wigner-Seitz-Radius festgelegt ist, d. h., man kann die Integration über die besetzten Zustände (mit denen das angeregte Elektron wechselwirkt) in sphärischen Koordinaten durchführen. Die übrige Integration über die Impulsüberträge (\mathbf{q} -Integration) kann man z. B. in kartesischen Koordinaten durchführen.

Im Tight-Binding-Modell ist die Dispersionsrelation eines fcc-Gitters mit dem

⁸Die Abkürzung bcc stammt aus dem Englischen und steht für *body centered cubic* (kubisch raumzentriert)

Gitter-Parameter a gegeben durch:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) = & -\alpha - 4\gamma \left(\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \right), \end{aligned} \quad (2.89)$$

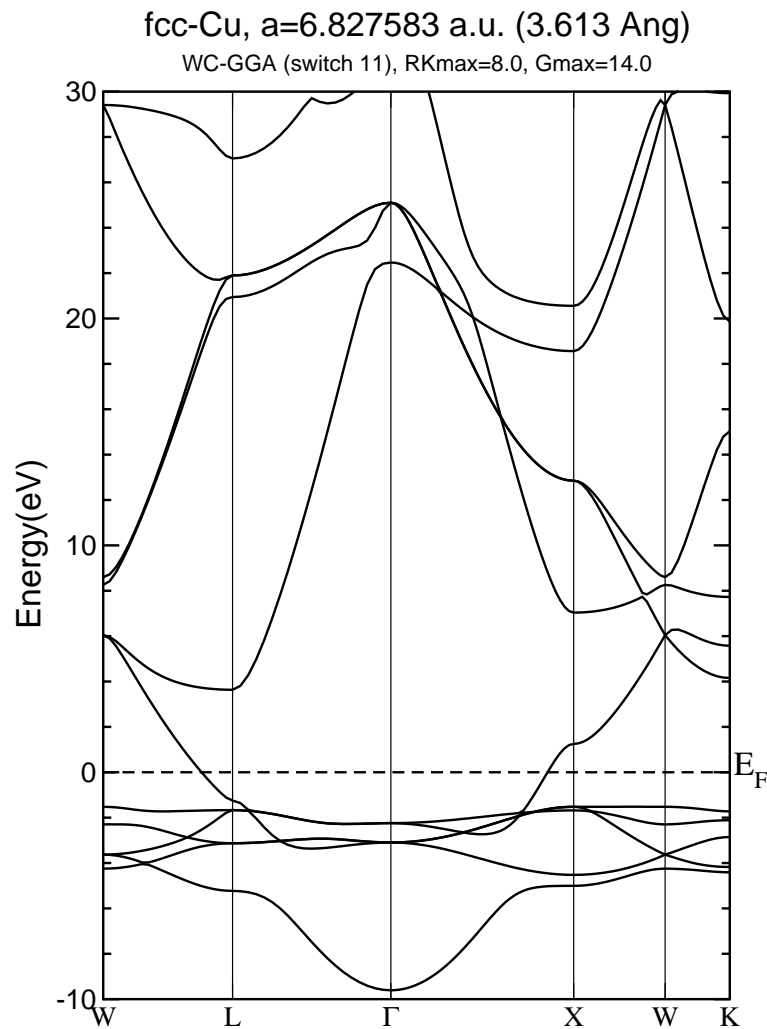


Abbildung 2.7: Ergebnisse für die Bandstruktur von Kupfer aus einer Dichtefunktional-Rechnung [79].

wobei α und γ materialabhängige Parameter⁹ sind, die man z. B. aus einer Dichtefunktional-Rechnung bestimmen kann. Aus den Bandstrukturerggebnissen für Kupfer (vgl. Abb. (2.7)) können wir nun α und γ über die Kenntnis der Energien an speziellen Symmetriepunkten ermitteln. Am Γ -Punkt (Impulskoordinaten $(0, 0, 0)$) kann man die Energie $E_\Gamma = -9.60931\text{eV}$ ablesen. Die übrigen Energien an speziellen Symmetriepunkten sind $E_L = -1.66902\text{eV}$ (L-Punkt, Impulskoordinaten $(2\pi)/a(1/2, 1/2, 1/2)$) und $E_X = 1.25029\text{eV}$ (X-Punkt, Impulskoordinaten $(2\pi/a)(1, 0, 0)$). Mit der Dispersionsrelation (2.89) und der Kenntnis dieser Energien erhält man folgende Bestimmungsgleichungen für die Parameter α und γ :

$$\varepsilon((0, 0, 0)) = -\alpha - 12\gamma = E_\Gamma = -9.60931\text{eV} \quad (2.90)$$

$$\varepsilon((2\pi/a, 0, 0)) = -\alpha + 4\gamma = E_L = 1.25029\text{eV}. \quad (2.91)$$

Aus diesen folgt $\alpha = 1.46461\text{eV}$ und $\gamma = 0.678725\text{eV}$.¹⁰ Die Dispersionsrelation im Tight-Binding-Modell für Kupfer unter Berücksichtigung der Resultate [79] ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) = & -1.46461\text{eV} - 4 \cdot 0.678725\text{eV} \left(\cos\left(\frac{k_x}{2}a\right) \cos\left(\frac{k_y}{2}a\right) \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{k_x}{2}a\right) \cos\left(\frac{k_z}{2}a\right) + \cos\left(\frac{k_y}{2}a\right) \cos\left(\frac{k_z}{2}a\right) \right). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Neben der Dispersionsrelation benötigt man noch die Wechselwirkungsmatrixelemente, für die wir weiterhin die abgeschirmte Wechselwirkung nach Thomas-Fermi verwenden wollen. Die inversen Lebensdauern können wir wiederum aus (2.84) bestimmen:

$$\begin{aligned} \Gamma_j(T) = & \frac{1}{\tau_j} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(\frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 (\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)} \right)^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \\ & \times \delta(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{j} - \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{j})), \end{aligned} \quad (2.93)$$

⁹Der Parameter α und γ entsprechen Überlappintegralen von Atomorbitalen [76].

¹⁰Man hätte natürlich auch die Bestimmungsgleichung am L-Punkt aufstellen können. Die Ergebnisse, die man dabei für α und γ erhält, unterscheiden sich dabei geringfügig von denen, die wir aus (2.90) und (2.91) erhalten.

das wie im Fall des Jellium-Modells mit der Vorschrift $\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow (2\pi)^{-3} \Omega \int d\mathbf{k} f(\mathbf{k})$ zu

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}}(T) &= \frac{4\Omega^2}{2^6 \hbar \pi^5} \iint d\mathbf{k} d\mathbf{q} \left(\frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 (\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)} \right)^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \\
&\times \delta(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{j} - \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{j})) \\
&= \frac{e^4}{16 \hbar \varepsilon_0^2 \pi^5} \iint d\mathbf{k} d\mathbf{q} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T)}{(\mathbf{q}^2 + \mathbf{q}_{\text{TF}}^2)^2} \delta(\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \varepsilon(\mathbf{j} - \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{j}))
\end{aligned} \tag{2.94}$$

wird. Für die numerische Auswertung der obigen Formel ist es zweckmäßig, folgende Variablentransformationen vorzunehmen: $\mathbf{k} \rightarrow \frac{2\pi}{a} \cdot \mathbf{k}'$, $\mathbf{q} \rightarrow \frac{2\pi}{a} \cdot \mathbf{q}'$, $\mathbf{j} \rightarrow \frac{2\pi}{a} \cdot \mathbf{j}'$ ($\frac{2\pi}{a} = 1.74 \cdot 10^{10} \text{m}^{-1}$, $q_{\text{TF}} = 1.81 \cdot 10^{10} \text{m}^{-1}$). Diese führt dann zu:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}}(T) &= \frac{e^4 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^6}{16 \hbar \varepsilon_0^2 \pi^5 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^4} \iint d\mathbf{k}' d\mathbf{q}' \frac{F(\mathbf{k}', \mathbf{q}', \mathbf{j}', T)}{(\mathbf{q}'^2 + 1.082)^2} \\
&\times \delta(\varepsilon(\mathbf{k}' + \mathbf{q}') + \varepsilon(\mathbf{j}' - \mathbf{q}') - \varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{j}')) \\
&= \frac{e^4}{4 \hbar \varepsilon_0^2 \pi^3 a^2} \iint d\mathbf{k}' d\mathbf{q}' \frac{F(\mathbf{k}', \mathbf{q}', \mathbf{j}', T)}{(\mathbf{q}'^2 + 1.082)^2} \\
&\times \delta(\varepsilon(\mathbf{k}' + \mathbf{q}') + \varepsilon(\mathbf{j}' - \mathbf{q}') - \varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{j}')).
\end{aligned} \tag{2.95}$$

Die Dispersionsrelation wird durch die neuen Variablen zu:

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\mathbf{k}) &= -1.46461 \text{eV} - 4 \cdot 0.678725 \text{eV} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_x a\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_y a\right) \right. \\
&+ \left. \cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_x a\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_z a\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_y a\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} k'_z a\right) \right) \\
&= -1.46461 \text{eV} - 4 \cdot 0.678725 \text{eV} (\cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_y) \\
&+ \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_z) + \cos(\pi k'_y) \cos(\pi k'_z)).
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Aus der δ -Distribution (da der Ausdruck der für die δ -Distribution zusammen mit der Tight-Binding-Dispersionsrelation sehr länglich ist, verzichten wir an dieser Stelle diese explizit anzugeben und verweisen auf den Anhang) erhält man einen zusätzlichen Faktor $\frac{1}{4\gamma}$ welcher vor das Integral geschrieben werden kann, sodass für den Vorfaktor folgt:

$$\tilde{\Gamma}_0 = \frac{e^4}{16\hbar\varepsilon_0^2\pi^3a^2\gamma}. \quad (2.97)$$

Ersetzt man wie im vorherigen Abschnitt die δ -Distribution durch eine Gauss-Funktion (der komplette Ausdruck kann im Anhang nachgeschlagen werden) erhält man letztlich für den Vorfaktor

$$\Gamma_0(\gamma, \sigma) = \frac{e^4}{\sqrt{512\pi^7}\hbar\varepsilon_0^2a^2\gamma\sigma}, \quad (2.98)$$

für den mit den Systemparametern $a = 3.613\text{\AA}$ und $\gamma = 0.678725\text{eV}$ folgt:

$$\Gamma_0(\sigma) = \frac{4.37[\text{fs}^{-1}]}{\sigma}. \quad (2.99)$$

Um $F(\mathbf{k}', \mathbf{q}', \mathbf{j}', T)$ zu modifizieren, betrachten wir nur eine einzelne Fermi-Verteilung:

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{j}'} &= \left(\exp \left[\frac{-1.46461\text{eV}}{k_{\text{B}}T} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{4 \cdot 0.678725\text{eV} \cdot \frac{1}{2} \left(\sum_{m \neq n=1}^3 \cos(\pi j'_n) \cos(\pi j'_m) \right)}{k_{\text{B}}T} \right] + 1 \right)^{-1} \\ &= \left(\exp \left[\frac{11594.2(-1.46461)}{TK^{-1}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{4 \cdot 0.678725 \cdot \frac{1}{2} \left(\sum_{m \neq n=1}^3 \cos(\pi j'_n) \cos(\pi j'_m) \right)}{TK^{-1}} \right] + 1 \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.100)$$

Berücksichtigt man nun alle Terme in (2.95), erhält man letztlich die elektronische Rate $\Gamma_j^{e-e}(T)$, die in ihrer expliziten Form im Anhang angegeben ist. Die Integrale werden wieder mit einer Monte-Carlo-Methode gelöst.

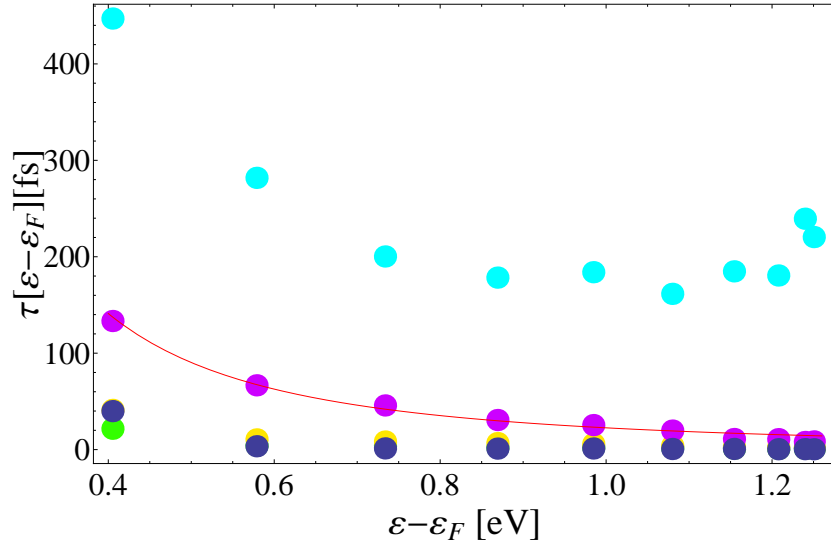


Abbildung 2.8: Lebensdauern von Kupfer, die man durch numerische Auswertung der Formel (B.3) erhält (farblich unterschiedliche Punkte) verglichen mit dem analytischen Ausdruck (2.69) (durchgezogene Kurve). Die numerischen Ergebnisse unterscheiden sich darin, dass die Integrationsgrenzen der Integrale über den Impulsübertrag (\mathbf{q}) verschieden sind. Die Integrationsgrenzen der einzelnen Komponenten q_i ($i=x,y,z$) der jeweiligen Kurven sind: $[-4\pi/a, 4\pi/a]$ (dunkelblaue Punkte), $[-2\pi/a, 2\pi/a]$ (grüne Punkte), $[-\pi/a, \pi/a]$ (gelbe Punkte), $[-\pi/(2a), \pi/(2a)]$ (pinke Punkte) und $[-\pi/(5a), \pi/(5a)]$ (hellblaue Punkte). Die übrigen Parameter für die Integration sind: $\sigma = 1/25$, die Zahl der Punkte der Monte-Carlo-Integration $N = 10^5$ und $T = 10^\circ\text{K}$.

Die Ergebnisse sind in Abb. (2.8) dargestellt. Bei unseren Berechnungen wurden verschiedene Integrationsgrenzen für die \mathbf{q} -Integration (Vektor des Impulsübertrags) verwendet. Der Grund für dieses Vorgehen ist, dass die Lebensdauern bei einer Integration mit den Integrationsgrenzen $[-4\pi/a, 4\pi/a]$ für die jeweiligen Komponenten q_i ($i=x,y,z$) (was einer Integration über einem Bereich entspricht, der acht Brillouin-Zonen enthält) zu kurz sind. Zu kurz bezieht sich in diesem Fall auf die Abweichung der numerischen Ergebnisse

von der analytischen Kurve von Quinn und Ferrell (2.69). Zwar beschreibt die Quinn-Ferrell-Formel die experimentellen Elektron-Lebensdauern in Kup-

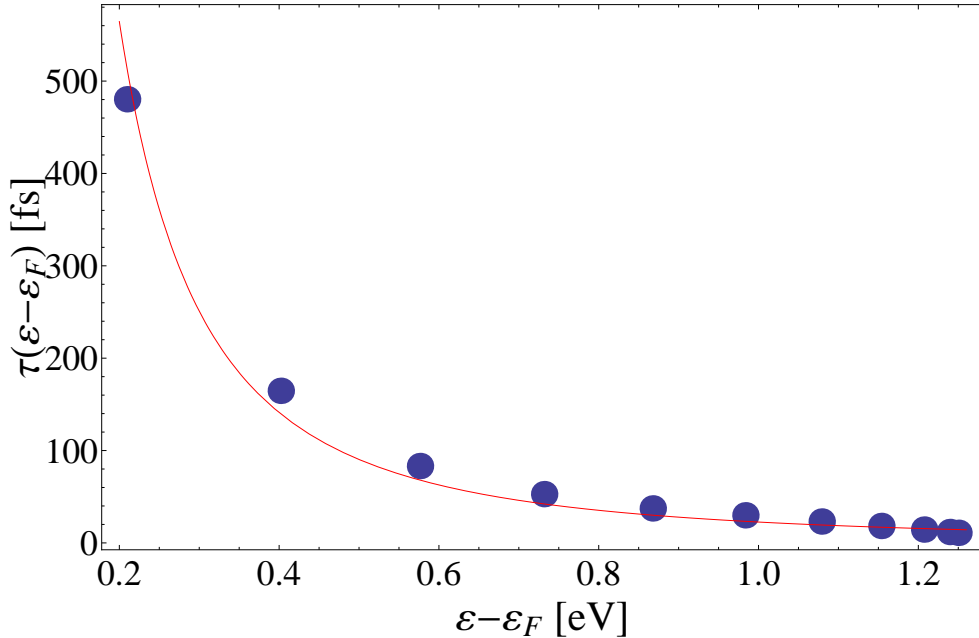


Abbildung 2.9: Lebensdauern in Kupfer die man durch numerische Integration der Formel (B.3) im Integrationsbereich $[-\pi/(2a), \pi/(2a)]$ erhält. Der Unterschied zu Abb. 2.8 ist, dass die Zahl der Punkte der Monte-Carlo-Integration $N = 10^7$ ist, d. h., dass die Ergebnisse, die man für eine relativ geringe Anzahl von Monte-Carlo Punkten (in Abb. 2.8 ist $N = 10^5$) sich in diesem Fall durch eine Erhöhung der Anzahl der Punkte nicht wesentlich verbessern. Die übrigen Parameter sind: $\sigma = 1/25$, $T = 10^\circ\text{K}$.

fer auch nicht besonders gut [80], es stimmen jedoch die Größenordnungen, sodass beide Resultate vergleichbar sind. Dieser Sachverhalt führt zu dem Schluss, dass unsere über die Formel (B.3) numerisch erzielten Lebensdauern sehr große Abweichungen von den experimentellen Daten zeigen. Um verstehen zu können, was für Ursachen diese Abweichungen haben könnten, haben wir zunächst phänomenologisch sukzessiv die Integrationsbereiche der \mathbf{q} -Integration verkleinert. Dabei zeigt sich, dass je kleiner diese gewählt werden, umso besser passen sich unsere Resultate dem Quinn-Ferrell-Ergebnis an. Dies ist aber nur bedingt gültig, da bei Integrationsgrenzen kleiner als $[-\pi/(2a), \pi/(2a)]$, wie in Abb. (2.8) am Beispiel von $[-\pi/(5a), \pi/(5a)]$ gezeigt, die Lebensdauern noch größer werden. Die Fragen, die sich nun stellen und die wir versuchen werden, qualitativ zu beantworten, sind, welche Physik dieser Tatsache zugrunde liegt, d. h.:

1. Was bedeutet eine Verkleinerung der Integrationsbereiche der Integration über die Impulsüberträge für das (Tight-Binding-) Modell (was wird dadurch effektiv verändert)?
2. Warum verbessern sich dadurch die Ergebnisse für die Elektronenlebensdauern und stimmen bei einem festen Wert ($|q_i| = \pi/(2a)$) gut mit (2.69) überein?

Zunächst ist es naheliegend, die Wechselwirkungmatrixelemente $V(\mathbf{q})$ zu betrachten, da diese einzig und allein vom Wellenvektor des Impulsübertrages abhängen. Für die Wechselwirkung haben wir wie im Falle des Jellium-Modells das abschirmende Potenzial einer Punktladung nach Thomas und

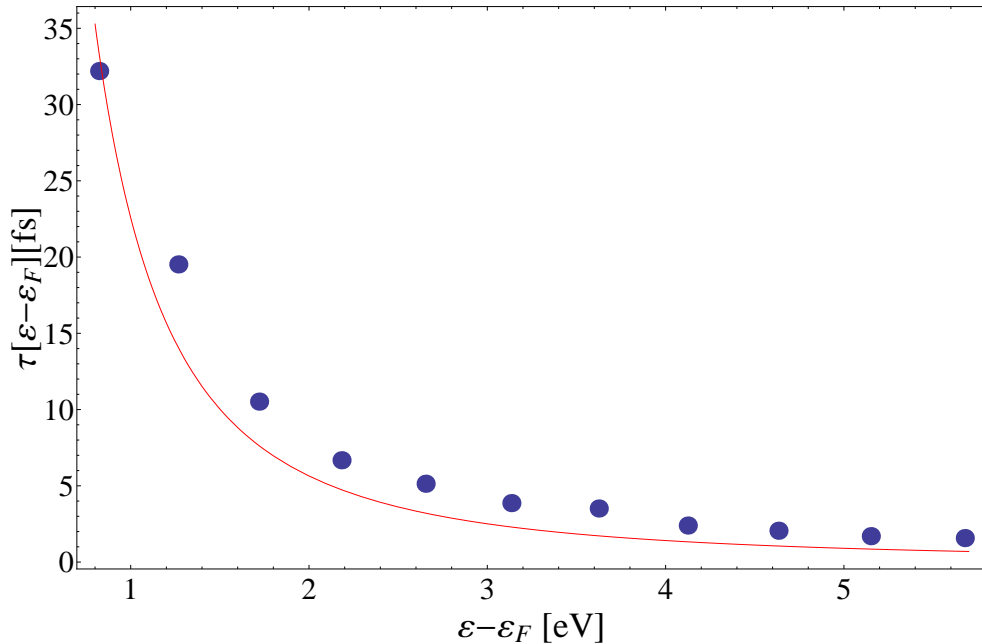


Abbildung 2.10: Lebensdauern in Kupfer die man durch numerische Integration der Formel (2.88), für das das Jellium verwendet wurde, erhält (Punkte). Die durchgezogene Linie entspricht der Quinn-Ferrell-Formel (2.69). Die verwendeten Parameter sind: $r_s = 2.67$, $\sigma = 1/25$, Zahl der Punkte für die Monte-Carlo-Integration $N = 10^7$, $T = 10^\circ\text{K}$.

Fermi verwendet. Dieses ist gültig für Systeme hoher Elektronendichten¹¹, in denen die Wechselwirkung zwischen den Elektronen schwach ist [17]. Dies wurde bei der Anwendung des Jellium-Modells auf Metalle stillschweigend ohne darauf hinzuweisen vorausgesetzt. Andernfalls wäre es jedoch nicht

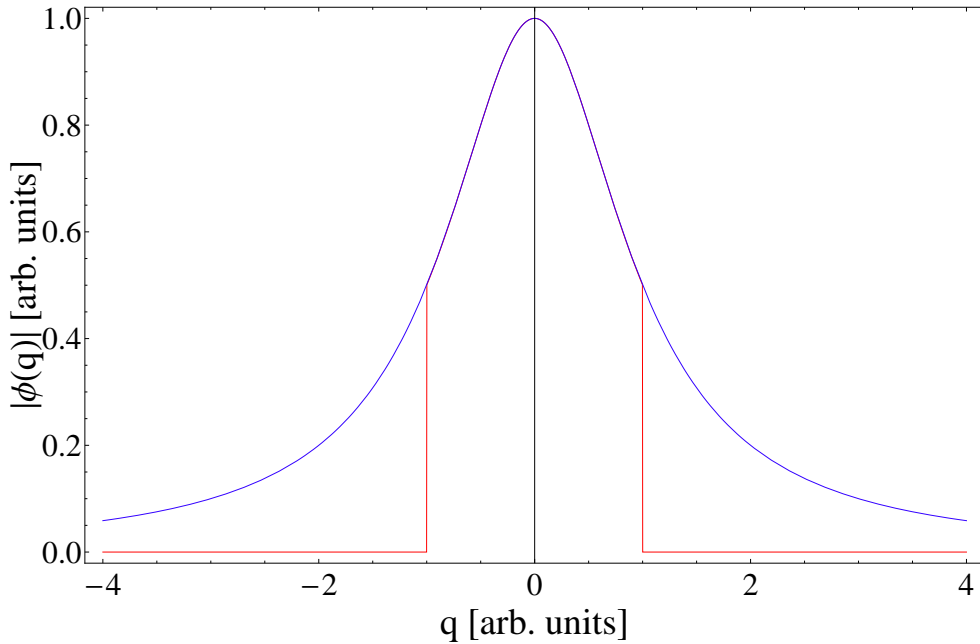


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Effekts der Verkleinerung des Integrationsbereiches für den Wellenvektor des Impulsübertrages q für den eindimensionalen Fall. Beide Kurven besitzen ein Lorentz-Profil, das bis zu einem bestimmten q_{Cut} (hier ist $q_{\text{Cut}} = 1$ übereinstimmt). Die blaue Kurve entspricht dem Thomas-Fermi-Potenzial $\phi(q) = 4\pi(q^2 + q_{\text{TF}}^2)^{-1}$ im reziproken Raum für beliebige q wobei $\phi_{\text{Cut}}(q)$ (rote Kurve) das abgeschnittene Potenzial ist.

gerechtfertigt, Projektionsoperatormethoden zu benutzen und man erhielte wahrscheinlich keine guten Ergebnisse für die Lebensdauern, da wir bereits in der Einführung der Projektionsoperatortechniken gesehen haben, dass dies eine störungstheoretische Methode ist, bei der i. A. die Wechselwirkung als schwach angenommen wird. Bei Metallen ist dieser Bereich der schwachen/starken Wechselwirkung jedoch nicht eindeutig, da in diesen die Elektronendichte moderat ist (ausgedrückt durch den Wigner-Seitz-Radius r_S liegen die metallischen Dichten in einem Bereich von: $1.8 \leq r_S \leq 5.6$, wobei

¹¹Die Annahme hoher Elektronendichten wird ebenfalls bei der Herleitung der Formel für die elektronischen Lebensdauern von Quinn und Ferrell (2.69) gemacht.

für hohe Dichten $r_S \ll 1$ gilt). Deswegen kann auch nicht mit Gewissheit behauptet werden, ob die Wechselwirkung in dem jeweiligen untersuchten Metall stark oder schwach ist [17]. Einziges Kriterium dafür, dass die Annahme einer schwachen Elektronen-Wechselwirkung in einem betrachteten System gerechtfertigt ist, ist die Güte der Ergebnisse, die man unter dieser

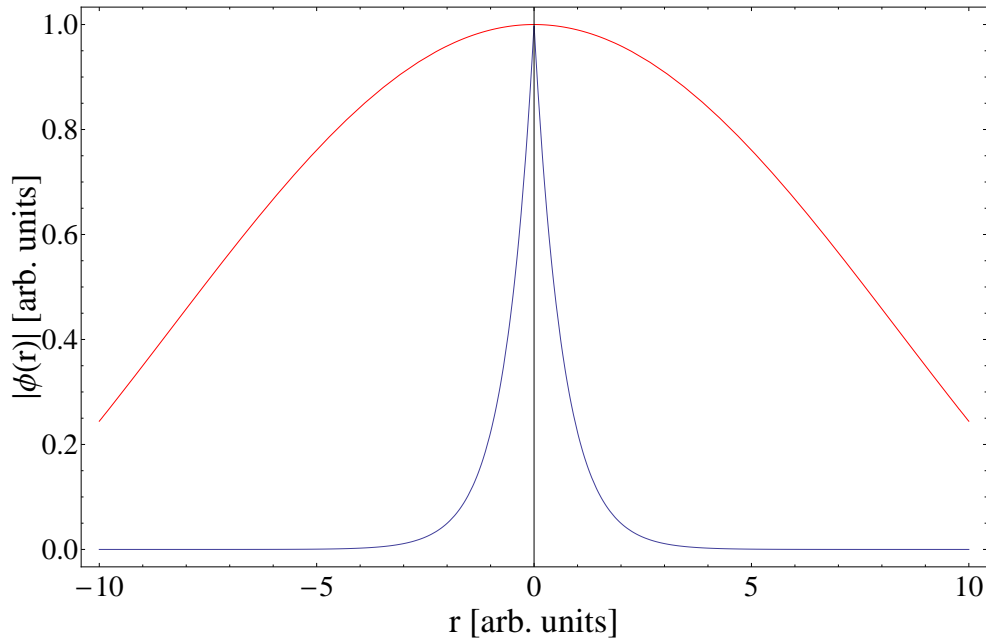


Abbildung 2.12: Die Fourier-Rücktransformaten von $\phi(r)$ (blaue Kurve) und $\phi_{\text{Cut}}(r)$ (rote Kurve). Offensichtlich ist $\phi_{\text{Cut}}(r)$ breiter als $\phi(r)$, was aus rein mathematischer Sicht plausibel ist, da die kurzwelligsten Komponenten von $\phi(q)$ vernachlässigt worden sind, sodass $\phi_{\text{Cut}}(q)$ um $r = 0$ verbreitert ist.

Voraussetzung erzielt. Eine weitere Bedingung, die erfüllt sein muss, damit die Thomas-Fermi-Näherung für die Wechselwirkung anwendbar ist, ist, dass für die Beträge der Wellenvektoren des Impulsübertrages $q \ll k_F$ gelten muss [60, 82]. Deshalb ist es auch naheliegend, den Integrationsbereich für q sukzessiv zu verkleinern. Um nun zu verstehen, was eine Verkleinerung von q bedeutet, betrachte man Abb. 2.11, in der eine schematische Darstellung des Thomas-Fermi-Potenzial $\phi(q) = 4\pi(q^2 + q_{\text{TF}}^2)^{-1}$ gezeigt ist (blaue Kurve). Die rote Kurve hat bis $q = 1$ exakt den gleichen Verlauf der blauen Kurve, doch bei $q = 1$ ist $\phi(q)$ abgeschnitten. D. h., eine Einschränkung des Integrationsbereiches von q entspricht einem *Cut Off* (Abschneiden) des Thomas-Fermi-Potenzials $\phi(q)$ im reziproken Raum. Führt man anschließend für $\phi_{\text{Cut}}(q)$ die Fourier-Rücktransformation aus, erhält man anstelle des Potenzials vom Typ $\phi(r) = \exp(-q_{\text{TF}}r)$ (in Abb. 2.12 rote Kurve) ein verbreitertes Potenzial

$\phi_{\text{Cut}}(r)$ (in Abb. 2.12 blaue Kurve). Dies ist auch zu erwarten, da bei dem Potenzial $\phi_{\text{Cut}}(q)$ die kurzweiligsten Anteile durch das Abschneiden nicht berücksichtigt worden sind, was im Ortsraum zur Folge hat, dass das Potenzial $\phi_{\text{Cut}}(r)$ bei $r = 0$ eine größere Ausdehnung hat. Physikalisch würde man erwarten, dass durch das neue Potenzial $\phi_{\text{Cut}}(r)$ sich ebenfalls die elektronische Dichte verändert¹². Damit wäre die erste Frage nach dem Effekt der Verkleinerung des Integrationsbereiches von q beantwortet. Kommen wir nun zu der Frage, wieso die aus Formel (B.3) numerisch bestimmten Lebensdauern gerade bei einem speziellen Wert für die Integrationsgrenzen mit dem Quinn-Ferrell Ausdruck (2.69) übereinstimmen. Es soll nun versucht werden, diese Frage qualitativ zu beantworten, die nachfolgenden Argumente haben nicht den Anspruch exakt zu sein. Dazu betrachten wir ein System bestehend aus zwei Elektronen im reziproken Raum von Kupfer (vgl. Abb. 2.13 wobei die Brillouin-Zone aus Abb. 2.6 schematisch durch ein Hexagon dargestellt ist), von denen eines sich außerhalb der Fermi-Kugel aufhalten soll und das andere einen Zustand innerhalb der Fermi-Kugel nah an der Fermi-Kante besetzt haben soll. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die Wellenfunktionen $\psi_1(k_1, x)$ und $\psi_2(k_2, x)$ ebene Wellen sind also $\psi_i(k_i, x) = e^{-ik_i x}$. Für beide Wellenfunktionen ist die Normierungsbedingung $|\psi_i(k_i, x)|^2 = 1$ erfüllt. Das System aus beiden Elektronen (der Einfluss der übrigen Elektronen wird vernachlässigt) wird beschrieben durch die Superposition beider Wellenfunktionen, wobei die energetisch günstigere $\Psi(k_1, k_2, x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(k_1, x) + \psi_2(k_2, x))$ ist. Wir bestimmen nun die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(k_1, k_2, x)|^2$ der Gesamtwellenfunktion $\Psi(k_1, k_2, x)$:

$$\begin{aligned}
|\Psi(k_1, k_2, x)|^2 &= \Psi^*(k_1, k_2, x)\Psi(k_1, k_2, x) \\
&= \frac{1}{2} (\psi_1(k_1, x) + \psi_2(k_2, x))^* \cdot (\psi_1(k_1, x) + \psi_2(k_2, x)) \\
&= \frac{1}{2} (e^{ik_1 x} + e^{ik_2 x}) (e^{-ik_1 x} + e^{-ik_2 x}) = \frac{1}{2} (2 + e^{i(k_1 - k_2)x} + e^{-i(k_1 - k_2)x}) \\
&= 1 + \cos((k_1 - k_2)x) = 1 + \cos(qx), \quad \text{mit } q := k_1 - k_2. \quad (2.101)
\end{aligned}$$

Die elektronische Dichte ist also abhängig von der Differenz der Impulse beider Elektronen. Wenn das Elektron, das sich außerhalb der Fermi-Kugel aufhält, dem anfänglich angeregten Zustand $|j\rangle$ entspricht und man das andere Elektron innerhalb der Fermi-Kugel gleichsetzt mit dem Stoßpartner im Zustand $|k\rangle$, dann entspricht der Impuls \mathbf{q} gerade dem Impulsübertrag zwischen diesen beiden Zuständen. Der Impuls \mathbf{q} ist jedoch aufgrund der

¹²Dies ist schon aus klassischer Sicht notwendig, da das Potenzial über die Poisson-Gleichung $\Delta\phi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r})$ mit der Dichte zusammenhängt.

endlichen Ausdehnung der Brillouin-Zone beschränkt (vgl. Abb. 2.13). Eine größere Impulsdifferenz \mathbf{q} würde bedeuten, dass das angeregte Elektron $|\mathbf{j}\rangle$

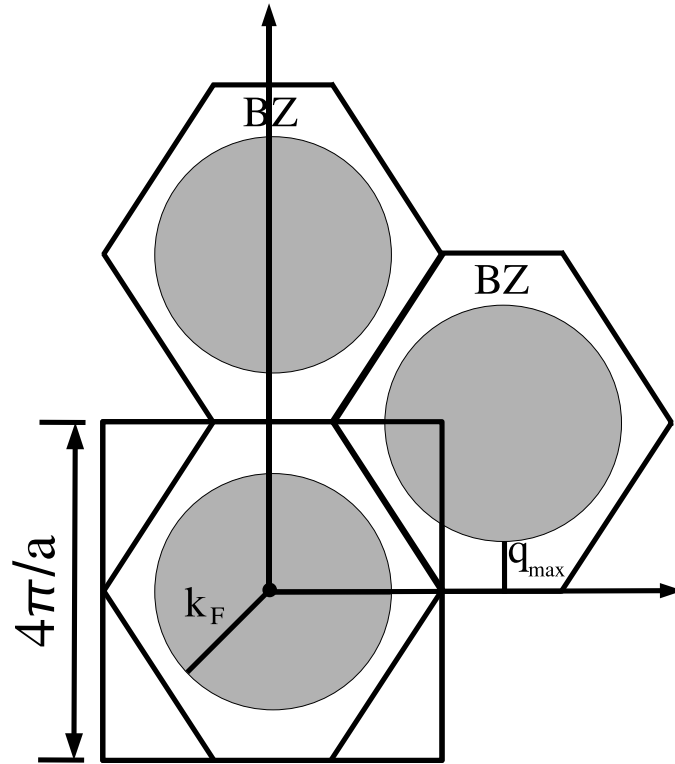


Abbildung 2.13: . Schematische Darstellung der Brillouin-Zone von Kupfer in zwei Dimensionen, wobei das Hexagon im zwei dimensional dem abgestumpften Oktaeder aus Abb. 2.6 entsprechen soll. Die möglichen anfänglich angeregten Zustände liegen innerhalb der Brillouin-Zone und außerhalb der Fermi-Kugel. q_{\max} ist der Differenzvektor, für die man die kurzweiligste elektronische Struktur erhält, da für größere q dieser Vektor in die nächste Brillouin-Zone ragen würde und es für diesen aufgrund der Gitterperiodizität einen entsprechenden aus der betrachteten Zone $\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} - \mathbf{G}$ gibt. Dadurch ist \mathbf{q}_{\max} ebenfalls der Vektor mit dem größtmöglichen Betrag des Impulsübertrages.

außerhalb der Brillouin-Zone liegt, in der sich das Elektron $|\mathbf{k}\rangle$ innerhalb der Fermi-Kugel aufhält. Aufgrund der Gitterperiodizität existiert jedoch ein Impuls $\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} \pm \mathbf{G}$, wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist, sodass für die elektronische Dichte $|\Psi(\mathbf{q}, x)|^2 = |\Psi(\mathbf{q} \pm \mathbf{G}, x)|^2$ gilt, d. h., dass in der elektronischen Dichte keine anderen Impulse als diejenigen aus der Brillouin-Zone möglich sind. Dies bedeutet, dass ein maximales $q_{\max} \approx |2\pi/a - k_F|$

existiert, für das die elektronische Dichte des Systems aus beiden Elektronen $|\Psi(\mathbf{q}_{\max}, x)|^2$ die kurzweiligste elektronische Struktur bilden kann, die sich erzeugen lässt und möglich ist. Dies hat dadurch nun zur Folge, dass die Impulsüberträge \mathbf{q} ebenfalls beschränkt sind. Lässt man bei der Berechnung der Übergangsraten größere $|\mathbf{q}|$ zu, würde man lediglich aufgrund der Gitterperiodizität Impulsüberträge, die man schon bei einer Integration bis q_{\max} berücksichtigt hat, nochmals einfließen lassen, d. h., man zählt Übergänge mehrfach. Im Falle von Kupfer ist $k_F/(2\pi/a) \approx 3/4$, sodass $q_{\max} \approx 1/4$ folgt. Man kann deswegen im Nachhinein verstehen, warum man das Potenzial $\phi(q)$ bei einem bestimmten \mathbf{q} abgeschnitten hat. Da das Potenzial ein ähnliches Profil hat wie die Dichte, diese jedoch aus den oben genannten Gründen eine Struktur nur bis q_{\max} bilden kann, muss das Potenzial ebenfalls bis auf q_{\max} beschränkt sein.

Zusammenfassung & Fazit

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit behandelten Themen und Ergebnisse gegeben werden.

Den ersten Teil der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung der Transporteigenschaften von speziellen *finiten modularen Quantensystemen* bzgl. einer Boltzmann-Gleichung. Diese Systeme, in denen unter bestimmten Bedingungen diffusiver Transport beobachtet werden kann, wurden mit diversen Methoden zur Beschreibung von Quantentransport untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich das diffusive Transportverhalten in diesen Systemen aus der zugrunde liegenden Schrödinger Dynamik heraus beschreiben lässt. Die finiten modularen Quantensysteme wurden jedoch bis dato nicht hinsichtlich der Anwendbarkeit einer Boltzmann-Gleichung analytisch und numerisch untersucht. Diese Lücke zu schließen war eine der Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit. Dabei wurden speziell zwei Fragen angegangen:

1. Ist es möglich, dass diffusive Transportverhalten, welches sich aus der Schrödinger-Gleichung ergibt, im Rahmen einer Boltzmann-Gleichung zu beschreiben, d. h., kann man eine adäquate Boltzmann-Gleichung für diese Systeme aufstellen, die in der Lage ist, die Dynamik, der die Schrödinger-Gleichung zugrunde liegt, zu beschreiben?
2. In der klassischen Transporttheorie wird davon ausgegangen, dass wenn ein System diffusives Transportverhalten zeigt, man dieses im Rahmen einer Boltzmann-Gleichung beschreiben kann. Die Frage, die sich dieser Aussage anschließt ist, ob diese im Falle der finiten modularen Quantensysteme Gültigkeit besitzt?

Nach einer Einführung in die klassischen Ideen und Konzepte der allgemeinen BG wird speziell auf die lineare BG eingegangen. Diesem Abschnitt schließt sich ein Überblick über die BG in der Festkörperphysik an. Anschließend werden die finiten modularen Quantensysteme und deren Eigenschaften wie z. B.

das diffusive Transportverhalten vorgestellt. Um eine adäquate BG für diese Systeme formulieren zu können, wird die Einteilchen-Dichtefunktion aus der klassischen BG ersetzt durch die Besetzungszahl eines Stromeigenzustandes (welche als Quasiteilchen dienen) und ihre Dynamik auf Anwendbarkeit der (linearen) BG untersucht. Dabei konnte aufgrund der Beschaffenheit der finiten modularen Quantensysteme die BG soweit vereinfacht werden, dass sie nur noch in Form einer Ratengleichung auftrat. Die Frage, die sich nun stellte, war, ob man die Dynamik der Besetzungszahlen, wie sie aus der BG resultiert, ebenfalls aus der Schrödinger-Gleichung erhält. Um diese Frage beantworten zu können, wird zunächst die Strom-Autokorrelationsfunktion untersucht. Aus einer analytischen und numerischen Analyse der Letzteren konnte gezeigt werden, dass die aus der BG und der Schrödinger-Gleichung resultierende Dynamik der Besetzungszahlen der Quasiteilchen für spezielle Wechselwirkungs-Profile in Einklang sind. Für diese Modelle wird anschließend über die BG eine Diffusionskonstante hergeleitet mit der es möglich ist, das diffusive Transportverhalten der finiten modularen Quantensysteme zu beschreiben. Aus dieser Tatsache konnten zwei Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Der in den finiten modularen Quantensystemen beobachtete diffusive Transport kann in speziellen Fällen durch eine adäquate BG beschrieben werden.
2. Das diffusive Transportverhalten und das Streben ins Gleichgewicht können eventuell im Sinne von Quasiteilchenstreuung gedeutet werden.

Die Anwendbarkeit der BG auf die finiten modularen Quantensysteme besitzt jedoch keine allgemeine Gültigkeit. Die Ursache hierfür ist, dass die Dynamik der Quasiteilchen und der diffusive Transport erst im Rahmen einer BG beschreibbar wird, nachdem die Wechselwirkungsmatrixelemente mit einer speziellen Funktion gewichtet werden. Dabei ist die Wahl dieses Profils der Wechselwirkung eine mathematische Notwendigkeit, Aussagen über ihr Vorkommen in realen Systemen können nicht gemacht werden. In den modularen Quantensystemen kann diffusiver Transport auch ohne die gewählte spezielle Form der Wechselwirkung beobachtet werden, den man jedoch nicht mit einer BG beschreiben kann.

Weiterhin muss festgehalten werden, dass die klassische Vorstellung, dass, wenn ein System diffusives Transportverhalten zeigt, man dieses immer aus einer BG heraus beschreiben kann, hier ungültig ist.

Untersuchungen zum Transportverhalten der finiten modularen Quantensysteme, welche auf einer BG basieren, können weitgehend als abgeschlossen betrachtet werden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Relaxation in quantenmechanischen Vielteilchensystemen und widmet sich dabei speziell der Bestimmung der Lebensdauern von angeregten Elektronen (Löchern) in Metallen, welche mit dem Fermi-See der Elektronen wechselwirken. Die Bestimmung Letzterer ist ein Gebiet auf dem intensiv in der theoretischen wie auch experimentellen Festkörperphysik geforscht wird, da die physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften der Metalle entscheidend von dem Relaxationsverhalten der angeregten Elektronen bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein alternativer Ansatz zur Bestimmung der Lebensdauern angeregter Elektronen verfolgt, der auf Projektionsoperatormethoden basiert. Bei diesen Methoden wird versucht, die Dynamik interessierender Observablen (zeitabhängige Erwartungswerte) dadurch zu gewinnen, indem man versucht auf solche Anteile des Dichteoperators des Gesamtsystems zu projizieren, der relevant für die Dynamik dieser Observable ist. Dazu werden zunächst die den Projektionsoperatoren zugrunde liegenden Formalismen vorgestellt wie z. B. der Liouville-Raum, Superoperatoren auf Letzterem, Konzept des relevanten Anteils usw.. Anschließend wird für den relevanten Anteil eines Dichteoperators eine geschlossen Bewegungsgleichung hergeleitet, deren Ausgangspunkt die Liouville-Von-Neumann-Gleichung ist. Das Ergebnis ist die Nakajima-Zwanzig-Gleichung, welche eine exakte Integro-Differenzialgleichung ist. Die Nakajima-Zwanzig-Gleichung hat den Nachteil, dass sie i. A. genauso schwierig ist zu lösen wie die Liouville-Von-Neumann-Gleichung. Für Systeme jedoch deren Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ zusammengesetzt ist aus einem Anteil \hat{H}_0 , dessen Eigenwertsystem als bekannt vorausgesetzt wird und einem Wechselwirkungsanteil \hat{V} (λ Kopplungsstärke), der als (schwache) Störung behandelt werden kann, kann man die Nakajima-Zwanzig-Gleichungen durch eine Störentwicklung nach der Kopplungsstärke vereinfachen. Die daraus resultierende Gleichung enthält allerdings immer noch eine Zeitfaltung, die die Lösung der Gleichung weiterhin erschwert. Einen Ausweg aus dieser Situation bot die zeitfaltungsfreie Projektionsoperatormethode (TCL) mit der es möglich ist eine exakte zeitlokale Bewegungsgleichung für den relevanten Anteil des Dichteoperators oder der relevanten Observablen aufzustellen. Dies wird durch eine Störentwicklung in der Kopplungsstärke ermöglicht. Für den relevanten Anteil erhält man so eine Mastergleichung, deren Rate eine Reihe ist, die nach der Kopplungsstärke entwickelt wird. Die Ordnung der TCL-Gleichung hängt dabei von der

Potenz der Kopplungsstärke ab. Anschließend wird kurz skizziert, wie man den TCL-Formalismus ebenfalls auf Observable anwenden kann.

In den folgenden Abschnitten wird dann die TCL-Methode auf die Besetzungszahldynamik eines Systems wechselwirkender zunächst spinloser Fermionen angewendet, wobei nur der Beitrag in zweiter Ordnung ausgewertet wird. Dabei wird speziell die Dynamik eines Operators, der die Abweichung der Besetzungszahl von ihrem thermischen Gleichgewichtswert charakterisiert, eines angeregten Teilchens, das zusätzlich in ein System von als wechselwirkungsfrei betrachteten Fermionen eingebracht wird, untersucht. Nach einer sehr langen Rechnung (die im Anhang dokumentiert ist) erhält man einen analytischen Ausdruck für die Zerfallsrate (inverse Lebensdauer) (vgl. 2.79) des angeregten Fermions, welche allgemein gilt und nur abhängig von der entsprechenden Dispersionsrelation, Wechselwirkung und Temperatur ist. Dieses Ergebnis konnte im Rahmen von Streuprozessen (bei denen es zu Impulsüberträgen kommt) interpretiert werden. Um die Anwendbarkeit der Formel für die Zerfallsrate zu testen, wurde diese speziell zur Bestimmung der Lebensdauern angeregter Elektronen in Aluminium verwendet. Für das Aluminium wurde dafür ein Jellium-Modell und eine abgeschirmte Thomas-Fermi-Wechselwirkung angenommen. Dabei wurden nur Anteile der Übergangsraten berücksichtigt, die ausschließlich aus Elektron-Elektron-Wechselwirkungen resultieren. Die in der Formel für die Rate auftauchenden Integrale wurden mit einer Standard-Monte-Carlo Methode aus dem *Mathematica*-Code numerisch berechnet. Die Ergebnisse für die Lebensdauern wurden anschließend mit jenen aus dem Experiment, dem analytischen Resultat nach Quinn-Ferrel sowie solchen aus GWA-Rechnungen verglichen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung vorliegt.

Um Festkörpereigenschaften wie die Periodizität von Kristallen für die Metalle zu berücksichtigen, wurde in den anschließenden Abschnitten ein Tight-Binding-Modell für die Bandstruktur verwendet. Für dieses Modell, das konkret auf Kupfer angewendet wird, wird dann der Ausdruck für die Lebensdauer (2.79) entsprechend modifiziert und numerisch ausgewertet. Dabei zeigt sich, dass es zunächst große Abweichungen vom Experiment und dem Quinn-Ferrel Ergebnis gibt. Durch eine phänomenologische Anpassung (zunächst konkret Verkleinerung) der Integrationbereiche der Integrale des Impulsübertrags konnte eine bessere Übereinstimmung erzielt werden (diese liegt für einen festen Wert vor). Anschließend wird qualitativ diskutiert, welche Physik hinter dieser Tatsache steckt. Dabei kommt man zu dem Schluß, dass die spezielle Anpassung der Integrationsbereiche mit einem Abschneiden des Thomas-Fermi-Potenzials im reziproken Raum gleichzusetzen ist, was im Ortsraum zu einer Verbreiterung des Potenzials und zu einer Änderung in der elektronischen Dichte führt. Weiterhin konnte geschlossen werden, dass be-

dingt durch die Gitterperiodizität sich ein maximaler Impulsübertragungswellenvektor ergibt, für das die elektronische Dichte die kurzwelligste elektronische Struktur bilden kann.

In diesem Gebiet der Bestimmung von Lebensdauern angeregter Elektronen in Metallen gibt es eine Fülle von Möglichkeiten zur weiteren Forschung. Am Ende des Abschnitts zur Untersuchungen zum Jellium-Modell wurde erwähnt, dass bei kleineren Lebensdauern (d. h. bei großen Elektronenenergien) solche Systeme noch gerade im Markovschen Bereich sein könnten, sodass Gedächtniseffekte eine Rolle spielen könnten und der Zerfall der Elektronenanregung nicht strikt exponentiell sein muss. Um den Verlauf des Zerfalls dennoch korrekt beschreiben zu können, müsste man höhere Terme der TCL-Entwicklung berücksichtigen, was in der Praxis jedoch sehr umfangreich werden müsste.

Eine weitere Forschungsmöglichkeit ist, in den Berechnungen der Lebensdauern detaillierte Bandstrukturen aus Dichtefunktional-Rechnungen einfließen zu lassen. Dies ist mehr eine numerische als eine prinzipielle Schwierigkeit, es müssten jedoch auch konzeptionell neue Ideen für die technische Umsetzung wie z. B. eine effizientere Methode zur mehrdimensionalen Integration entwickelt werden. Des Weiteren kann man sich überlegen, ob man das abgeschirmte Thomas-Fermi-Potenzial (dielektrische Funktion) durch eine adäquatere Wechselwirkung ersetzt. Die Thomas-Fermi-Abschirmung ist statisch, eine mögliche Verbesserung des Modells wäre eine Einführung einer dynamischen Abschirmung, was natürlich wiederum zu numerischen Schwierigkeiten führt aufgrund einer zusätzlichen Variablen (die Frequenz).

Entscheidende Verbesserungen für die Ergebnisse von Lebensdauern von Elektronen in Metallen könnte man natürlich auch durch Berücksichtigung weiterer Prozesse erhalten. In unseren Untersuchungen wurden nur Wechselwirkungen zwischen Elektronen berücksichtigt. In einem realen Metall bei moderaten Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) existieren jedoch noch Elektron-Phonon-Kopplungen, Phonon-Phonon-Wechselwirkungen usw.. Diese müssten bei der Bestimmung der Lebensdauern miteinfließen um nicht nur bessere Ergebnisse für diese zu erhalten, sondern auch um ein besseres Verständnis der Elektronenprozesse und der zugrunde liegenden Mechanismen zu bekommen.

Im Gegensatz zur z. B. GWA-Methode ist es mit der TCL-Technik möglich, durch eine adäquate Modifikation des Projektors, der im Abs. 2.2.1 definiert wurde, eine lineare BG zu erhalten, mit der es dann möglich wäre, Transportkoeffizienten des untersuchten Systems (Metalls) zu bestimmen. Da in der Formel für die Raten die Temperatur ebenfalls als zusätzlicher Parameter erscheint, könnte man dann z. B. den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Dies ist bis zum heutigen Tage nach Wissen des Autors quan-

titativ nicht gelungen. Dazu müsste man natürlich jegliche Wechselwirkungen, die im Metall (oder in einem beliebigen anderen Material) auftreten, berücksichtigen, da bei tiefen Temperaturen, wie aus der Festkörperphysik bekannt, die elektronischen Beiträge größer sind bei höheren Temperaturen aber unter Anderem phononische Beiträge dominant werden.

Anhang A

Herleitung der Zerfallsrate

In diesem Abschnitt soll nun die Formel (2.82) für die inverse Lebensdauer hergeleitet werden. Zunächst wollen wir jedoch noch einige andere Sachverhalte, die für die Herleitung von (2.82) eine Rolle spielen, zeigen. Wir beweisen zuerst, dass durch (2.72) tatsächlich ein Dichteoperator definiert wird. Dazu betrachten wir den Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperator ϱ_j^{eq} . Dieser Operator wirkt nur auf dem Einteilchen-Unterraum mit dem Index \mathbf{j} , dessen Zustand entweder besetzt oder unbesetzt ist. In diesem Fall ist es möglich, den Erzeugungs- und Vernichtungsoperator a_j^\dagger und a_j durch 2×2 Matrizen, den sogenannten Jordan-Wigner-Matrizen auszudrücken:

$$a_j^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y); \quad a_j = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y), \quad (\text{A.1})$$

hier sind σ die Pauli-Matrizen. Für die Spur der Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperator ϱ_j^{eq} (2.71) erhält man damit:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \varrho_j^{\text{eq}} \} &= \text{Tr} \left\{ f_j a_j^\dagger a_j + (1 - f_j) a_j a_j^\dagger \right\} = f_j \text{Tr} \left\{ a_j^\dagger a_j \right\} + (1 - f_j) \text{Tr} \left\{ a_j a_j^\dagger \right\} \\ &= f_j \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} + (1 - f_j) \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\ &= f_j + 1 - f_j = 1. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Damit ist gezeigt worden, dass der Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperator ϱ_j^{eq} ein Dichteoperator ist, da ϱ_j^{eq} die allgemeine Bedingung $\text{Tr}\{\varrho\} = 1$ für Dichteoperatoren erfüllt. Nun können wir zeigen, dass der Dichteoperator ϱ^{eq}

des Gesamtsystems ebenfalls die letztere Bedingung erfüllt:

$$\mathrm{Tr} \{ \varrho^{\mathrm{eq}} \} = \mathrm{Tr} \left\{ \bigotimes_{\mathbf{i}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\mathrm{eq}} \right\} = \prod_{\mathbf{i}} \mathrm{Tr} \{ \varrho_{\mathbf{i}}^{\mathrm{eq}} \} = 1. \quad (\text{A.3})$$

Hier wurde (A.2) verwendet sowie die Tatsache, dass die Ein-Teilchen-Gleichgewichtsdichteoperatoren nur auf den entsprechenden Einteilchen-Unterräumen wirken. Für den weiteren Verlauf ist es dienlich, den Ausdruck $\mathrm{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}}^2 \}$ (zur Erinnerung, $\Delta_{\mathbf{j}} = (1 - f_{\mathbf{j}}) a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} = a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}}$ ist der Operator, der die Abweichung der Besetzungszahl von ihrem thermischen Gleichgewichtswert beschreibt) auszuwerten:

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}}^2 \} &= \mathrm{Tr} \left\{ \left((1 - f_{\mathbf{j}}) a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right) \left((1 - f_{\mathbf{j}}) a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right) \right\} \\ &= (1 - f_{\mathbf{j}})^2 \mathrm{Tr} \left\{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \right\} + f_{\mathbf{j}}^2 \mathrm{Tr} \left\{ a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right\} - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \mathrm{Tr} \left\{ a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \right\} \\ &\quad - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \mathrm{Tr} \left\{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right\} = (1 - f_{\mathbf{j}})^2 \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} + f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} \\ &\quad - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \mathrm{Tr} \left\{ \underbrace{a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger}}_{=\hat{1} - a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \right\} - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \mathrm{Tr} \left\{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \underbrace{a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger}}_{=\hat{1} - a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}}} \right\} = \\ &\quad (1 - f_{\mathbf{j}})^2 \underbrace{\mathrm{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} + f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\mathrm{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} + f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} \\ &\quad - f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} + f_{\mathbf{j}}(1 - f_{\mathbf{j}}) \underbrace{\mathrm{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} = (1 - f_{\mathbf{j}})^2 + f_{\mathbf{j}}^2 = \sigma_{\mathbf{j}}^2. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Ein weiterer Ausdruck, der in unseren Berechnungen auftreten wird ist $\mathrm{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} (\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}) \}$ (mit $\tilde{\varrho} = \bigotimes_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\mathrm{eq}}$):

$$\mathrm{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} (\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}) \} = \mathrm{Tr} \{ (\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}) \Delta_{\mathbf{j}} \} = \underbrace{\mathrm{Tr}^{\neq \mathbf{j}} \left\{ \bigotimes_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\mathrm{eq}} \right\}}_{=1} \cdot \underbrace{\mathrm{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}}^2 \}}_{=\sigma_{\mathbf{j}}^2} = \sigma_{\mathbf{j}}^2. \quad (\text{A.5})$$

Hier wurde die zyklische Vertauschbarkeit von Operatoren unter der Spur wie auch die Tatsache ausgenutzt, dass die jeweiligen Einteilchenoperatoren auf den entsprechenden Unterräumen wirken (für $\tilde{\varrho}$ gilt ebenfalls die Beziehung (A.3) nur mit dem Unterschied, dass der Unterraum \mathbf{j} nicht vorkommt). Damit man die Idempotenz des Projektors \mathcal{P} (2.74) zeigen kann, fehlt noch folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} \varrho^{\text{eq}} \} &= \text{Tr} \left\{ \Delta_{\mathbf{j}} \bigotimes_{\mathbf{i}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \right\} = \text{Tr} \left\{ \Delta_{\mathbf{j}} \left(\bigotimes_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \otimes \varrho_{\mathbf{j}}^{\text{eq}} \right) \right\} \\ &= \underbrace{\text{Tr}^{\neq \mathbf{j}} \left\{ \bigotimes_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \right\}}_{=1} \cdot \text{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{j}}^{\text{eq}} \} = \text{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{j}}^{\text{eq}} \}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Für $\text{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{j}}^{\text{eq}} \}$ folgt:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \Delta_{\mathbf{j}} \varrho_{\mathbf{j}}^{\text{eq}} \} &= \text{Tr} \left\{ \left(a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}} \right) \left(f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} + (1 - f_{\mathbf{j}}) a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right) \right\} = \\ &\text{Tr} \left\{ f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} + a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} - f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} - f_{\mathbf{j}}^2 a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} + f_{\mathbf{j}}^2 a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \right\} \\ &= f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} + \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \}}_{=\hat{1} - a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}}} - f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \}}_{=\hat{1} - a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}}} - f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} \\ &\quad - f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} + f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} = f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} - f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} - f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} \\ &+ f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} + \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} - \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} - f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}} + f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}}^{\dagger} a_{\mathbf{j}} \}}_{=\hat{n}_{\mathbf{j}}^2 = \hat{n}_{\mathbf{j}}} \\ &= f_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}}^2 - f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} + f_{\mathbf{j}}^2 \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} + \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} - \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} \\ &- f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} + f_{\mathbf{j}} \underbrace{\text{Tr} \{ \hat{n}_{\mathbf{j}} \}}_{=1} = f_{\mathbf{j}} - f_{\mathbf{j}}^2 - f_{\mathbf{j}} + f_{\mathbf{j}}^2 + 1 - 1 - f_{\mathbf{j}} + f_{\mathbf{j}} = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

sodass $\text{Tr}\{\Delta_j \varrho^{\text{eq}}\} = 0$ ist. Nun zeigen wir die Idempotenz des Projektors \mathcal{P} (2.74):

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}^2 \hat{\varrho}(t) &= \varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \text{Tr} \left\{ \Delta_j \left(\varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \underbrace{\text{Tr}\{\Delta_j \hat{\varrho}(t)\}}_{d_j(t)} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \right) \right\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \\
&= \varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \underbrace{\text{Tr}\{\Delta_j \varrho^{\text{eq}}\}}_{=0} + \frac{d_j(t)}{\sigma_j^4} \underbrace{\text{Tr}\{\Delta_j (\tilde{\varrho} \otimes \Delta_j)\}}_{\sigma_j^2} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \\
&= \varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \text{Tr}\{\Delta_j \hat{\varrho}(t)\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j = \mathcal{P} \hat{\varrho}(t). \quad \square \quad (\text{A.8})
\end{aligned}$$

Hier wurden die Beziehungen (A.5), (A.6) und (A.7) ausgenutzt. Damit ist gezeigt, dass durch (2.74) tatsächlich ein Projektor definiert ist.

Um die Rate berechnen zu können muss die Gleichung (2.63) detailliert ausgewertet werden. Den Anteil $\mathcal{L}(t') \mathcal{P} \varrho(t)$ von (2.63) kennen wir bereits aus (2.75)

$$\mathcal{L}(t') \mathcal{P} \varrho(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t'), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j] \frac{d_j(t)}{\sigma_j^2} := \mathcal{A}. \quad (\text{A.9})$$

Zu berechnen bleibt nun $\mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{A}$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P} \mathcal{L}(t) \mathcal{A} &= \varrho^{\text{eq}} + \frac{i}{\hbar \sigma_j^2} \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), \mathcal{A}] \right\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \\
&= \varrho^{\text{eq}} - \frac{d_j(t)}{\hbar^2 \sigma_j^4} \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]] \right\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j. \quad (\text{A.10})
\end{aligned}$$

Insgesamt folgt für (2.63) vorläufig:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P} \hat{\varrho}(t) &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\varrho^{\text{eq}} + \frac{1}{\sigma_j^2} \text{Tr}\{\Delta_j \hat{\varrho}(t)\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \right) = \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial}{\partial t} d_j(t) \\
&= \int_0^t dt' \varrho^{\text{eq}} - \int_0^t dt' \frac{1}{\sigma_j^4 \hbar^2} \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]] \right\} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j d_j(t). \quad (\text{A.11})
\end{aligned}$$

Multipliziert man beide Seiten mit Δ_j und bildet die Spur gelangt man zu:

$$\underbrace{\text{Tr} \{ \Delta_j \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \}}_{=\sigma_j^2} \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial}{\partial t} d_j(t) = \int_0^t dt' \underbrace{\text{Tr} \{ \Delta_j \rho^{\text{eq}} \}}_{=0} - \left(\int_0^t dt' \frac{1}{\sigma_j^4 \hbar^2} \text{Tr} \{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j]] \} \underbrace{\text{Tr} \{ \Delta_j \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \}}_{=\sigma_j^2} \right) d_j(t)$$

\Leftrightarrow

$$\partial_t d_j(t) = - \underbrace{\frac{1}{\hbar^2 \sigma_j^2} \int_0^t dt' \text{Tr} \{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j]] \}}_{\Gamma_j(t)} d_j(t). \quad (\text{A.12})$$

Zunächst soll die Spur in (A.12) vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j]] \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j - \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t')] \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j] \right\} - \text{Tr} \left\{ \Delta_j [\hat{V}(t), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t')] \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \Delta_j \hat{V}(t) \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \right\} - \text{Tr} \left\{ \Delta_j \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t) \right\} \\ &\quad - \text{Tr} \left\{ \Delta_j \hat{V}(t) \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \right\} + \text{Tr} \left\{ \Delta_j \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \hat{V}(t) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \Delta_j \hat{V}(t) \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j - \hat{V}(t) \Delta_j \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \right\} \\ &\quad - \text{Tr} \left\{ \Delta_j \hat{V}(t) \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') - \hat{V}(t) \Delta_j \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \left(\Delta_j \hat{V}(t) - \hat{V}(t) \Delta_j \right) \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \right\} \\ &\quad + \text{Tr} \left\{ \left(\hat{V}(t) \Delta_j - \Delta_j \hat{V}(t) \right) \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ [\Delta_j, \hat{V}(t)] \hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j - [\Delta_j, \hat{V}(t)] \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ [\Delta_j, \hat{V}(t)] \left(\hat{V}(t') \tilde{\rho} \otimes \Delta_j - \tilde{\rho} \otimes \Delta_j \hat{V}(t') \right) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ [\Delta_j, \hat{V}(t)] [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j] \right\}. \end{aligned}$$

⇒

$$\Gamma_j(t) = \frac{1}{\hbar^2 \sigma_j^2} \int_0^t dt' \text{Tr} \left\{ [\Delta_j, \hat{V}(t)] [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_j] \right\}. \quad (\text{A.13})$$

Für die weitere Herleitung von (2.82) benötigt man folgende Kommutatorrelationen:

$$\begin{aligned} [\Delta_j, \hat{H}_0] &= \sum_{\mathbf{k}} [a_j^\dagger a_j - f_j, a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] = \sum_{\mathbf{k}} \left(a_j^\dagger a_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_j^\dagger a_j \right. \\ &- \left. f_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + f_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right) = \sum_{\mathbf{k}} \left(a_j^\dagger a_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_j^\dagger a_j \right). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Mit den fermionischen Kommutatorrelationen $[a_j, a_{\mathbf{k}}]_+ = [a_j^\dagger, a_{\mathbf{k}}^\dagger]_+ = 0$ und der Antikommutatorrelation $[a_j^\dagger, a_{\mathbf{k}}]_+ = \delta_{jk}$ folgt:

$$\begin{aligned} [\Delta_j, \hat{H}_0] &= \sum_{\mathbf{k}} \left(a_j^\dagger a_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - \delta_{jk} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_j - a_j^\dagger a_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \delta_{jk} a_j^\dagger a_{\mathbf{k}} \right) \\ &= -a_j^\dagger a_j + a_j^\dagger a_j = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Des Weiteren benötigen wir den noch den Kommutator $[\tilde{\rho} \otimes \Delta_j, \hat{H}_0]$

$$\begin{aligned} [\tilde{\rho} \otimes \Delta_j, \hat{H}_0] &= \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\rho} \otimes \left((1 - f_j) a_j^\dagger a_j - f_j a_j a_j^\dagger \right), a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j - f_j \tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j - f_j \tilde{\rho} \otimes a_j a_j^\dagger, a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j - f_j \tilde{\rho} \otimes \underbrace{(a_j^\dagger a_j + a_j a_j^\dagger)}_{\hat{\mathbf{1}}_j}, a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j - f_j \tilde{\rho} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j, a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\underbrace{(\tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j)}_{\text{I}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - f_j \underbrace{(\tilde{\rho} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j)}_{\text{II}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right. \\ &- \left. \underbrace{a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} (\tilde{\rho} \otimes a_j^\dagger a_j)}_{\text{III}} + \underbrace{f_j a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} (\tilde{\rho} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j)}_{\text{IV}} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Die jeweiligen Ausdrücke berechnen wir nun, in dem wir sie auf den Zustand $|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_r\rangle$ (Besetzungszahldarstellung) anwenden

I:

$$\begin{aligned}
& \left(\tilde{\varrho} \otimes a_j^\dagger a_j \right) a_k^\dagger a_k |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_r\rangle \\
&= n_k \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes a_j^\dagger a_j |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle \\
&= n_k n_j \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle = n_j n_k \tilde{\varrho} |\Psi\rangle, \quad (\text{A.17})
\end{aligned}$$

II:

$$\begin{aligned}
& f_j \left(\tilde{\varrho} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j \right) a_k^\dagger a_k |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_r\rangle \\
&= n_k f_j \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle = n_k f_j \tilde{\varrho} |\Psi\rangle, \\
& \hspace{20em} (\text{A.18})
\end{aligned}$$

III:

$$\begin{aligned}
& a_k^\dagger a_k \left(\tilde{\varrho} \otimes a_j^\dagger a_j \right) |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_r\rangle \\
&= a_k^\dagger a_k \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes a_j^\dagger a_j |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle \\
&= n_j a_k^\dagger a_k \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle \\
&= n_j n_k \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle = n_j n_k \tilde{\varrho} |\Psi\rangle, \\
& \hspace{20em} (\text{A.19})
\end{aligned}$$

IV:

$$\begin{aligned}
& f_j a_k^\dagger a_k \left(\tilde{\varrho} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j \right) |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_r\rangle \\
&= f_j a_k^\dagger a_k \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle \\
&= n_k f_j \varrho_1^{\text{eq}} |n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_j\rangle \otimes \dots \otimes \varrho_r^{\text{eq}} |n_r\rangle = n_k f_j \tilde{\varrho} |\Psi\rangle. \\
& \hspace{20em} (\text{A.20})
\end{aligned}$$

Setzen wir nun (A.17), (A.18), (A.19) und (A.20) in (A.16) ein, erhält man:

$$[\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}, \hat{H}_0]|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{j}}n_{\mathbf{k}}\tilde{\varrho} - n_{\mathbf{k}}f_{\mathbf{j}}\tilde{\varrho} - n_{\mathbf{j}}n_{\mathbf{k}}\tilde{\varrho} + n_{\mathbf{k}}f_{\mathbf{j}}\tilde{\varrho})|\Psi\rangle = 0, \quad (\text{A.21})$$

womit dann folgt, dass $[\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}, \hat{H}_0] = 0$ ist. Hier wurde die Tatsache ausgenutzt, dass $[\varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}}, \hat{H}_0] = 0$ für beliebige \mathbf{i} gilt. Wir führen für (A.13) die Variablensubstitution $t' = t - \tau$ durch:

$$\Gamma_{\mathbf{j}}(t) = -\frac{1}{\hbar^2\sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^t d\tau \text{Tr} \left\{ [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)][\hat{V}(t-\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \right\}. \quad (\text{A.22})$$

Um (2.78) zu erhalten und die Zeitdifferenz $t' = t - \tau$ loszuwerden, muss der Ausdruck $\text{Tr} \left\{ [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)][\hat{V}(t-\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \right\}$ weiter vereinfacht werden ¹:

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left\{ [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)][\hat{V}(t-\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \right\} \\ = & \text{Tr} \left\{ [e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}, \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}][\Delta_{\mathbf{j}}, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}] \right\} \\ = & \text{Tr} \left\{ \left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} - \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)} \right) \right. \\ & \times \left. \left(\Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t} - e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\Delta_{\mathbf{j}} \right) \right\} \\ = & \underbrace{\text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}\Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t} \right\}}_{\text{a}} \\ & - \underbrace{\text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\Delta_{\mathbf{j}} \right\}}_{\text{b}} \\ & - \underbrace{\text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t} \right\}}_{\text{c}} \\ & + \underbrace{\text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-\tau)}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{V}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\Delta_{\mathbf{j}} \right\}}_{\text{d}} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

¹Zur Erinnerung: die Zeitabhängigkeit der Operatoren ist im Wechselwirkungsbild bei expliziter Zeitunabhängigkeit, wie es hier der Fall ist, gegeben durch $\hat{O}(t) = \exp((i/\hbar)\hat{H}_0t)\hat{O}\exp((-i/\hbar)\hat{H}_0t)$

Es werden nun die Terme in (A.23) jeweils einzeln bewertet. Dabei nutzen wir an den entsprechenden Stellen die davor bewiesenen Beziehungen (A.15), (A.21) sowie die zyklische Vertauschbarkeit von Operatoren unter der Spur aus.

a:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \Delta_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau}}_{=\hat{V}(-\tau)} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \Delta_j \underbrace{\hat{V}}_{=\hat{V}(0)} \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{V}(-\tau) \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \Delta_j \hat{V}(0) \right\},
\end{aligned} \tag{A.24}$$

b:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \Delta_j \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau}}_{=\hat{V}(-\tau)} \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \underbrace{\hat{V}}_{=\hat{V}(0)} \Delta_j \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{V}(-\tau) \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \hat{V}(0) \Delta_j \right\},
\end{aligned} \tag{A.25}$$

c:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \Delta_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau} \hat{V} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau}}_{=\hat{V}(-\tau)} \Delta_j \underbrace{\hat{V}}_{=\hat{V}(0)} \right\} = \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \hat{V}(-\tau) \Delta_j \hat{V}(0) \right\},
\end{aligned} \tag{A.26}$$

d:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0(t-\tau)} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \Delta_j \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau} \hat{V} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \tau}}_{=\hat{V}(-\tau)} \Delta_j \underbrace{\hat{V}}_{=\hat{V}(0)} \right\} = \text{Tr} \left\{ \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j \hat{V}(-\tau) \hat{V}(0) \Delta_j \right\}.
\end{aligned} \tag{A.27}$$

Setzen wir nun (A.24), (A.25), (A.26), (A.27) in (A.23) ein folgt:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)] [\hat{V}(t - \tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \hat{V}(-\tau) \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(0) - \hat{V}(-\tau) \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(0) \Delta_{\mathbf{j}} \right. \\
&\quad \left. - \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(-\tau) \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(0) + \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(-\tau) \hat{V}(0) \Delta_{\mathbf{j}} \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \hat{V}(-\tau) \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \left(\Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(0) - \hat{V}(0) \Delta_{\mathbf{j}} \right) \right. \\
&\quad \left. - \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(-\tau) \left(\Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(0) - \hat{V}(0) \Delta_{\mathbf{j}} \right) \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \hat{V}(-\tau) \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] - \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(-\tau) [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \left(\hat{V}(-\tau) \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} - \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \hat{V}(\tau) \right) [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(-\tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] \right\}.
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Mit $t' = t - \tau \implies$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\mathbf{j}}(t) &= \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^t dt' \text{Tr} \left\{ [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)] [\hat{V}(t'), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] \right\} \\
&= \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^t d\tau \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(t - \tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(t)] \right\} \\
&= \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^t d\tau \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(-\tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] \right\} \\
&\stackrel{\tau \rightarrow -\tau}{=} - \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^{-t} d\tau \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(\tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\Delta_{\mathbf{j}}, \hat{V}(0)] \right\} \\
&= \frac{1}{\hbar^2 \sigma_{\mathbf{j}}^2} \int_0^{-t} d\tau \underbrace{\text{Tr} \left\{ [\hat{V}(\tau), \tilde{\rho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}] \right\}}_{C(\tau)}.
\end{aligned} \tag{A.29}$$

Die Hauptarbeit besteht nun darin, die beiden Kommutatoren und die Spur (Korrelationsfunktion) in (A.29) auszuwerten. Zunächst berechnen wir den

Kommutator $[\hat{V}(0), \Delta_j]$:

$$\begin{aligned} [\hat{V}(0), \Delta_j] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}}, a_j^\dagger a_j - f_j] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}}, a_j^\dagger a_j]. \end{aligned}$$

Da der Kommutator für die Fälle $\mathbf{j} \neq \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{l} - \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$ Null ist, müssen wir nur die Fälle betrachten, in denen eines der Indizes gleich \mathbf{j} ist. Dabei nutzen wir folgende Relationen aus:

$$\begin{aligned} a_i a_i^\dagger a_i &= a_i, & a_i^\dagger a_i a_i^\dagger &= a_i^\dagger, \\ a_i^\dagger a_i^\dagger a_i &= 0, & a_i a_i a_i^\dagger &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} [\hat{V}(0), \Delta_j] &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{j}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{j}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{j}} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{l}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{j}+\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Macht man im zweiten und vierten Term die Substitutionen $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{k}$ und $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$ und Gebrauch von den fermionischen Kommutatorrelationen, erhält man für $[\hat{V}(0), \Delta_j]$:

$$[\hat{V}(0), \Delta_j] = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \left(a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{j}} - a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right). \quad (\text{A.32})$$

Nun soll der zweite Kommutator $[\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]$ ausgewertet werden. Dazu berechnen wir zunächst allgemein den Kommutator $[\hat{V}, \varrho^{\text{eq}}]$:

$$[\hat{V}, \varrho^{\text{eq}}] = [\hat{V}, \bigotimes_{\mathbf{i}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}}] = \hat{V} \bigotimes_{\mathbf{i}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} - \bigotimes_{\mathbf{i}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \hat{V}. \quad (\text{A.33})$$

Es werden die beiden Terme jeweils einzeln betrachtet.

$\hat{V} \otimes_i \varrho_i^{\text{eq}}$ (Zur Übersichtlichkeit definieren wir $g_i := 1 - f_i$):

$$\begin{aligned} \hat{V} \otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \otimes_i \left(f_i a_i^\dagger a_i + g_i a_i a_i^\dagger \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} \otimes_{\substack{i \neq \mathbf{k}, \mathbf{l}, \\ \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}}, \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

wobei wiederum die fermionischen Vertauschungsrelationen, die Tatsache, dass die einzelnen Erzeuger und Vernichter nur auf den entsprechenden Einteilchenunterräumen wirken und die Relationen (A.30) ausgenutzt worden

sind². Da $\otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} \hat{V} = \left(\hat{V} \otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} \right)^\dagger$ ist, folgt für $\otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} \hat{V}$:

$$\otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} \hat{V} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{l}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} \otimes_{\substack{i \neq \mathbf{k}, \mathbf{l}, \\ \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}}. \quad (\text{A.35})$$

Führt man die neuen Variablen $\mathbf{k}' = \mathbf{l} - \mathbf{q}$, $\mathbf{l}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ ein erhält man:

$$\begin{aligned} \otimes_i \varrho_i^{\text{eq}} \hat{V} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{l}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{l}'} f_{\mathbf{l}'-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{l}'} \otimes_{\substack{i \neq \mathbf{k}', \mathbf{l}', \\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}'-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}'} a_{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{l}'-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}'} g_{\mathbf{l}'} \otimes_{\substack{i \neq \mathbf{k}', \mathbf{l}', \\ \mathbf{k}'+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}'-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Die Striche an den Variablen kann man weglassen, sodass beim Zusammenfügen von (A.35) und (A.36) resultiert:

$$[\hat{V}, \varrho^{\text{eq}}] = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{l}}) \otimes_{\substack{i \neq \mathbf{k}, \mathbf{l}, \\ \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}}. \quad (\text{A.37})$$

² Diese Beziehungen werden im weiteren Verlauf andauernd verwendet, weswegen wir ab jetzt auf deren explizite Erwähnung verzichten wollen.

Um den Kommutator $[\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]$ berechnen zu können, muss man die Fälle betrachten, bei denen \mathbf{j} gleich einem der Indizes $\mathbf{j} \neq \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{l} - \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$ von \hat{V} ist und jene, bei denen $\mathbf{j} \neq \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{l} - \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$ ist. Zuerst soll der Fall mit $\mathbf{j} \neq \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{l} - \mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$ untersucht werden für den man unter Ausnutzung von (A.37) erhält:

$$\begin{aligned}
[\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]^{\neq \mathbf{j}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{l}}(\tau) a_{\mathbf{k}}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{l}})\tau} \\
&\times [a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}}, \bigotimes_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} (f_{\mathbf{i}} a_{\mathbf{i}}^\dagger a_{\mathbf{i}} + g_{\mathbf{i}} a_{\mathbf{i}} a_{\mathbf{i}}^\dagger) \otimes \Delta_j] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) u(\tau) (f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - g_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{l}} f_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\
&\times a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \bigotimes_{\substack{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}, \mathbf{k}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \otimes \Delta_j,
\end{aligned} \tag{A.38}$$

wobei hier $u(\tau) := \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{l}})\tau\right)$ gesetzt worden ist. Für den Fall, dass eines der Indizes gleich \mathbf{j} ist, erhält man analog:

$$\begin{aligned}
[\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_j]^{\mathbf{j}} &= \\
&\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}(\tau) a_{\mathbf{j}}(\tau) \bigotimes_{\substack{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}, \mathbf{k}, \\ \mathbf{j}-\mathbf{q}, \\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \\
&\times (g_{\mathbf{j}} g_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}}) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{j}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}}(\tau) a_{\mathbf{l}}(\tau) \bigotimes_{\substack{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}, \mathbf{l}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}, \\ \mathbf{j}+\mathbf{q}}} \varrho_{\mathbf{i}}^{\text{eq}} \\
&\times (g_{\mathbf{j}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{j}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{l}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{j}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}})
\end{aligned} \tag{A.39}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}(\tau) a_{\mathbf{j}+\mathbf{q}}(\tau) \bigotimes_{\substack{i \neq \mathbf{j}, \mathbf{j}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \\
& \times (g_{\mathbf{j}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{j}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{j}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}(\tau) a_{\mathbf{l}}(\tau) \bigotimes_{\substack{i \neq \mathbf{j}, \mathbf{j}-\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \\
& \times (g_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{l}} f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}).
\end{aligned} \tag{A.40}$$

Mit adäquaten Indexttransformation und Variablensubstitutionen folgt:

$$\begin{aligned}
[\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}]^{=j} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \left(a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}(\tau) a_{\mathbf{j}}(\tau) \right. \\
& - \left. a_{\mathbf{j}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}(\tau) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\tau) \right) \\
& \times (g_{\mathbf{j}} g_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}}) \bigotimes_{\substack{i \neq \mathbf{j}, \mathbf{k}, \\ \mathbf{j}-\mathbf{q}, \\ \mathbf{k}+\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}}
\end{aligned} \tag{A.41}$$

Nun können wir die Spur (Korrelationsfunktion $C(\tau)$) in (A.29) auswerten:

$$\begin{aligned}
C(\tau) &= \text{Tr} \left\{ [\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}] [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}] \right\} \\
&= \text{Tr} \left\{ \left([\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}]^{ \neq j } + [\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}]^{ =j } \right) [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}] \right\} \\
&= \underbrace{\text{Tr} \left\{ [\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}]^{ \neq j } [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}] \right\}}_{A(\tau)} + \underbrace{\text{Tr} \left\{ [\hat{V}(\tau), \tilde{\varrho} \otimes \Delta_{\mathbf{j}}]^{ =j } [\hat{V}(0), \Delta_{\mathbf{j}}] \right\}}_{B(\tau)},
\end{aligned}$$

wobei wir die Spur in zwei Anteile aufteilen und die Terme jeweils einzeln berechnen.

$$\begin{aligned}
A(\tau) &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q} \\ \mathbf{x}, \mathbf{y}}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{y}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
&\times \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \bigotimes_{\substack{i \neq j, \mathbf{k}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \otimes \Delta_j \left(a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} - a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}} a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} \right) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q} \\ \mathbf{x}, \mathbf{y}}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{y}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
&\times \text{Tr} \left\{ \underbrace{a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \bigotimes_{\substack{i \neq j, \mathbf{k}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \otimes \Delta_j a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}}}_{\text{i}} \right\} \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q} \\ \mathbf{x}, \mathbf{y}}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{y}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
&\times \text{Tr} \left\{ \underbrace{a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \bigotimes_{\substack{i \neq j, \mathbf{k}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \varrho_i^{\text{eq}} \otimes \Delta_j a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}} a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}}_{\text{ii}} \right\},
\end{aligned} \tag{A.42}$$

mit $G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) = f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{l}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - g_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{l}} f_{\mathbf{l}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Um die Spur (i) zu berechnen, verwenden wir wieder die Besetzungszahldarstellung.

(i):

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \otimes \underbrace{\rho_i^{\text{eq}}}_{\substack{i \neq \mathbf{j}, \mathbf{k}, \\ \mathbf{l}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \\ \mathbf{l}-\mathbf{q}}} \otimes \Delta_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} \right\} \\
&= \sum_{n_1=0, \dots, n_r=0}^1 \langle n_1, \dots, n_r | a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} | n_1, \dots, n_r \rangle.
\end{aligned} \tag{A.43}$$

Da nach Voraussetzung keines der Indizes $\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{l} - \mathbf{q}$ gleich \mathbf{j} ist, die Spur für Fälle mit $\mathbf{y} \neq \mathbf{0}$ gleich Null. Der Fall, dass $\mathbf{y} = \mathbf{0}$ ist, muss unabhängig analysiert werden.

(i) für $\mathbf{y} = \mathbf{0}$ (wir verwenden wieder die Summenschreibweise aus (A.42)) hat man:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{l} \\ \mathbf{q}, \mathbf{x}}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{0}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} \right\}. \tag{A.44}$$

Für diesen Fall hat man zwei Summanden: Den Fall, dass $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{l}$ ist und den Fall $\mathbf{l} + \mathbf{q} = \mathbf{l} \rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{0}$:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{l} \\ \mathbf{q}, \mathbf{x}}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{0}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
& \times \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} \right\} = \\
& \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{x}} V(\mathbf{q}) V(\mathbf{0}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, T) \\
& \times \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{x}} V(\mathbf{0}) V(\mathbf{0}) u(\tau) G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{0}, T) \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{l}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} \right\} = 0,
\end{aligned} \tag{A.45}$$

da $G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q}, T) = G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{0}, T) = 0$ ist. Für (ii) ist die Argumentation analog. Es bleibt nur noch eine Möglichkeit: Der Fall $\mathbf{j} = \mathbf{x} + \mathbf{y}$, für den mit (A.42) folgt:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, \mathbf{x}} V(\mathbf{q})V(\mathbf{y})u(\tau)G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
& \times \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}} a_{\mathbf{j}} \right\} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, \mathbf{x}} V(\mathbf{q})V(\mathbf{y})u(\tau)G(\mathbf{k}, \mathbf{l}, \mathbf{q}, T) \\
& \times \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{k}} \cdot \Xi \otimes \Delta_{\mathbf{j}} \cdot a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}} a_{\mathbf{j}} \right\} = 0,
\end{aligned} \tag{A.46}$$

sodass man letztlich $A(\tau) = 0$ erhält.

Für $B(\tau)$ hat man:

$$\begin{aligned}
B(\tau) &= \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q} \\ \mathbf{x}, \mathbf{y}}} V(\mathbf{q})V(\mathbf{y}) \\
& \times \text{Tr} \left\{ \left(a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}(\tau) a_{\mathbf{j}}(\tau) - a_{\mathbf{j}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{k}}^\dagger(\tau) a_{\mathbf{j}-\mathbf{q}}(\tau) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\tau) \right) \right. \\
& \left. \times \bigotimes_{\substack{i \neq j, k, \\ j - q, \\ k + q}} \varrho_i^{\text{eq}} \left(a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}}^\dagger a_{\mathbf{x}} a_{\mathbf{j}} - a_{\mathbf{j}}^\dagger a_{\mathbf{x}}^\dagger a_{\mathbf{j}-\mathbf{y}} a_{\mathbf{x}+\mathbf{y}} \right) \right\} F(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{j}, T) \\
&= -2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V(\mathbf{q})|^2 (g_{\mathbf{j}} g_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{j}} f_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}}) \\
& \times \cos((\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{j}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{j}})\tau),
\end{aligned} \tag{A.47}$$

Integriert man den letzten Ausdruck nun nach der Zeit, folgt damit die Zerfallsrate (2.82).

Anhang B

Relevante Formeln für das Tight-Binding-Modell

In diesem Abschnitt geben wir die explizite Form einiger Ausdrücke an, die für die Berechnung der elektronischen Lebensdauern im Tight-Binding-Modell verwendet werden. Die δ -Distribution in (2.95) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} & \delta(\varepsilon(\mathbf{k}' + \mathbf{q}') + \varepsilon(\mathbf{j}' - \mathbf{q}') - \varepsilon(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{j}')) = \\ & \delta \left[-4\gamma(\cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_y + q'_y)) + \cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_z + q'_z)) \right. \\ & + \cos(\pi(k'_y + q'_y)) \cos(\pi(k'_z + q'_z)) + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \\ & + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) + \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \cos(\pi(j'_z - q'_z))) \\ & - \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_y) - \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_z) - \cos(\pi k'_y) \cos(\pi k'_z) \\ & \left. - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) - \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\gamma} \delta \left[-(\cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_y + q'_y))) \right. \\
&+ \cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_z + q'_z)) \\
&+ \cos(\pi(k'_y + q'_y)') \cos(\pi(k'_z + q'_z)) + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \\
&+ \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) + \cos(\pi(j'_y - q'_y)') \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \\
&- \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_y) - \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_z) - \cos(\pi k'_y) \cos(\pi k'_z) \\
&\left. - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) - \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right]. \quad (\text{B.1})
\end{aligned}$$

Diese wird durch eine geeignete Gauss-Funktion wie folgt approximiert:

$$\begin{aligned}
&\delta(\dots) \approx \\
&\frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_y + q'_y))) \right. \\
&+ \cos(\pi(k'_x + q'_x)) \cos(\pi(k'_z + q'_z)) \\
&+ \cos(\pi(k'_y + q'_y)') \cos(\pi(k'_z + q'_z)) + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \\
&+ \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) + \cos(\pi(j'_y - q'_y)') \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \\
&- \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_y) - \cos(\pi k'_x) \cos(\pi k'_z) - \cos(\pi k'_y) \cos(\pi k'_z) \\
&\left. - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) - \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right]^2. \quad (\text{B.2})
\end{aligned}$$

Der Ausdruck für die inverse elektronische Lebensdauer $\Gamma_{\mathbf{j}}^{\text{e-e}}(T)$, der durch numerische Integration ausgewertet wird, ist im Falle von Kupfer, für das ein

Tight-Binding-Modell verwendet wird, gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\Gamma_j^{e-e}(T) &= \frac{4.37[\text{fs}^{-1}]}{\sigma} \int_0^{\frac{k_F a}{2\pi}} dR \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi R^2 \sin(\theta) \int d\mathbf{q}' \frac{1}{(\mathbf{q}'^2 + 1.082)^2} \\
&\times \left(\exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \right. \right. \right. \\
&+ \cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \\
&+ \left. \left. \left. \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \right\} \right] + 1 \right)^{-1} \\
&\times \exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \right. \right. \\
&+ \cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \\
&+ \left. \left. \left. \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \right\} \right] \\
&\times \left(\exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi R \sin(\theta) \cos(\phi)) \cos(\pi R \sin(\theta) \sin(\phi)) \right. \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left. \cos(R \sin(\theta) \cos(\phi)) \cos(\pi R \cos(\theta)) + \cos(\pi R \sin(\theta) \sin(\phi)) \cos(\pi R \cos(\theta)) \right\} \right] + 1 \right)^{-1} \\
&\times \exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left. \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \right\} \right] \times \left(\exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \right. \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left. \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) + \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \right\} \right] + 1 \right)^{-1} \\
&\times \exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) + \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) + \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right\} \right] \\
&\times \left(\exp \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) + \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) + \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right\} \right] + 1 \right)^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \right. \\
& + \cos(\pi(R \sin(\theta) \cos(\phi) + q'_x)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \\
& + \cos(\pi(R \sin(\theta) \sin(\phi) + q'_y)) \cos(\pi(R \cos(\theta) + q'_z)) \\
& + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_y - q'_y)) + \cos(\pi(j'_x - q'_x)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \\
& + \cos(\pi(j'_y - q'_y)) \cos(\pi(j'_z - q'_z)) \\
& - \cos(\pi R \sin(\theta) \cos(\phi)) \cos(\pi R \sin(\theta) \sin(\phi)) \\
& - \cos(\pi R \sin(\theta) \cos(\phi)) \cos(\pi R \cos(\theta)) \\
& - \cos(\pi R \sin(\theta) \sin(\phi)) \cos(\pi R \cos(\theta)) \\
& \left. - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_y) - \cos(\pi j'_x) \cos(\pi j'_z) - \cos(\pi j'_y) \cos(\pi j'_z) \right]^2. \quad (\text{B.3})
\end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [1] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (University of California Press, Los Angeles, 1964).
- [2] G. Adam, O. Hittmair, *Wärmetheorie* (Fiedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1978).
- [3] J. Jäckle, *Einführung in die Transporttheorie* (Vieweg, Braunschweig, 1978).
- [4] J. Gemmer, M. Michel, G. Mahler *Quantum Thermodynamics*, Vol. 657 of Lecture Notes in Physics (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [5] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, M. Krook, Phys. Rev. **94**, 511 (1954).
- [6] D. Hänel, *Molekulare Gasdynamik* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004).
- [7] S. Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge University Press, 1970).
- [8] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley New York, 1967).
- [9] C. Cercignani, *The Boltzmann Equation and Its Applications* (Springer, N. Y., 1988).
- [10] W. Brenig, *Statistical Theory of Heat* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989).
- [11] P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566 (1900); **3**, 369 (1900).
- [12] H. A. Lorentz, Proc.Acad. **7**, 438, 585 (1905).
- [13] A. Sommerfeld, Zs. f. Phys. **47**, 1 (1928).
- [14] F. Bloch, Zs. f. Phys. **52**, 555 (1928).

-
- [15] R. E. Peierls, *Ann. d. Phys.* **3**, 1055 (1929).
- [16] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Clarendon Press, Oxford, 2001).
- [17] D. Pines, P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids, vol. I: Normal Fermi Liquids* (Addison-Wesley, New York, 1989).
- [18] L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.* **30**, 1058 (1956).
- [19] R. E. Peierls, *Ann. d. Phys.* **4**, 121 (1930).
- [20] L. P. Kadanoff, G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1962).
- [21] J. Rammer, H. Smith, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 323 (1968).
- [22] K. Bärwinkel, *Z. Naturforsch. A* **24A**, 22 (1969); **24A**, 38 (1969).
- [23] W. Kohn, J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **108**, 590 (1957).
- [24] K. Aoki, J. Lukkarinen, H. Spohn, *J. Stat. Phys.* **124**, 1105 (2006).
- [25] K. Hornberger, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 060601 (2006).
- [26] B. Vacchini, *Int. J. Theor. Phys.* **44**, 1011 (2005).
- [27] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [28] H. P. Breuer, F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [29] J. Gemmer, M. Michel, *Eur. Phys. J. B* **53**, 517 (2006).
- [30] M. Michel, J. Gemmer, G. Mahler, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 180602 (2005).
- [31] J. Gemmer, R. Steinigeweg, M. Michel, *Phys. Rev. B* **73**, 104302 (2006).
- [32] R. Steinigeweg, J. Gemmer, M. Michel, *Europhys. Lett.* **75**, 406 (2006).
- [33] H. P. Breuer, J. Gemmer, M. Michel, *Phys. Rev. E* **73**, 016139 (2006).
- [34] V. M. Agranovich, A. A. Maradudin, *Transport in Phonon Systems* (Elsevier Science Publishers B. V., 1986).
- [35] A. Klümper and K. Sakai: *J. Phys. A* **35**, 2173 (2002).

- [36] F. Heidrich-Meisner, A. Honecker, D. Cabra, W. Brenig, Phys. Rev. B. **66**, 140406 (2002).
- [37] P. Jung, R. W. Helmes, A. Rosch, Phys. Rev. Lett. **96**, 067202 (2006).
- [38] M. Michel, J. Gemmer, G. Mahler, Euro. Phys. J. B **42**, 555 (2004).
- [39] C. Bartsch, J. Gemmer, Phys. Rev. Lett. **102**, 110403 (2009).
- [40] E. Knill, I. Chuang, R. Laflamme, Phys. Rev. A **57**, 3348 (1998).
- [41] R. Steinigeweg, H.-P. Breuer, J. Gemmer, Phys. Rev. Lett. **99** (2007).
- [42] S. Nakajima, Progr. Theor. Phys. **20**, 948 (1958).
- [43] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **33**, 1338 (1960).
- [44] H. Grabert, *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical mechanics* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1982).
- [45] R. Steinigeweg, *Application of projection operator techniques to transport investigations in closed quantum systems* (Dissertation, 2008).
- [46] C. Bartsch, R. Steinigeweg, J. Gemmer, Phys. Rev. E **77**, 011119 (2008).
- [47] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer, Berlin, New York, 1993).
- [48] K. Burnett, J. Cooper, R. J. Ballagh, E. W. Smith, Phys. Rev. A **22**, 2005 (1980).
- [49] P. Neu, A. Würger, Z. Phys. B **95**, 385 (1994).
- [50] J. Rau and B. Müller, Phys. Rep. **272**, 1 (1996).
- [51] J. J. Quinn, R. A. Ferrell, Phys. Rev. **112**, 812 (1958).
- [52] J. J. Quinn, Phys. Rev. **126**, 1453 (1962).
- [53] M. Bauer, S. Pawlik, M. Aeschlimann, Proc. of the SPIE, **3272**, 201 (1998).
- [54] M. Bauer, M. Aeschlimann, J. Electr. Spectr. **124**, 225 (2002).
- [55] V. P. Zhukov, O. Andreyev, D. Hoffmann, M. Bauer, M. Aeschlimann, E. V. Chulkov, P. M. Echenique; Phys. Rev. B **70**, 233106 (2004).

- [56] I. Campillo, J.M. Pitarke, A. Rubio, E. Zarate and P.M. Echenique Phys. Rev. Lett. **83**, 2230 (1999).
- [57] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, A. Rubio. Chemical Physics **251**, 1 (2000).
- [58] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann and U. Höfer, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [59] G. D. Mahan, *Many Particle Systems* (Plenum, New York, 1990).
- [60] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (Wiley & Sons, Inc., New York, 1963).
- [61] V. P. Zhukov, E. V. Chulkov P. M. Echenique, A. Marienfeld, M. Bauer, M. Aeschlimann; Phys. Rev. B **76**, 193107 (2007).
- [62] M. Aeschlimann, Private Mitteilung (2009).
- [63] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [64] D. A. Kirzhnits, *Field Theoretical Methods in Many-Body Systems* (Pergamon Press Ltd., 1967).
- [65] G. E. Brown, *Many-Body Problems* (North-Holland, 1972).
- [66] W. D. Schöne, R. Keyling, M. Bandić, W. Ekardt, Phys. Rev. B **60**, 8616 (1999).
- [67] I. A. Nechaev, I. Yu. Sklyadneva, V. M. Silkin, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **78**, 085113 (2008).
- [68] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [69] L. Hedin, S. Lundqvist: In Solid State Physics: Advances in Research and Applications, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. **23**, p. 1.
- [70] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J.-P. Gauyacq, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, and P. M. Echenique, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **106**, 4160 (2006).
- [71] V. P. Zhukov, E.V. Chulkov, J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 1937 (2002).

- [72] C. D. Spataru, M. A. Cazalilla, A. Rubio, L. X. Benedict, P. M. Echenique, S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **87**, 246405 (2001).
- [73] M. Rohlfing, S. G. Louie, Phys. Rev. B **62**, 4927 (2000).
- [74] Y. Ma and M. Rohlfing, Phys. Rev. B **75**, 205114 (2007).
- [75] A. Marini, R. Del Sole, A. Rubio, and G. Onida, Phys. Rev. B **66**, 161104 (2002).
- [76] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 2006).
- [77] <http://commons.wikimedia.org>.
- [78] <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/>.
- [79] A. Postnikov, private Mitteilung.
- [80] M. Wolf and M. Aeschlimann, Phys. Bl. **54**, 145 (1998).
- [81] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik* (Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2008).
- [82] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2005).
- [83] R. Alicki, M. Fannes, *Quantum Dynamical Systems* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [84] F. Bonetto, J. Lebowitz, L. Rey-Bellet, *Mathematical Physics 2000* (World Scientific Publishing Company, 2000), chap. *Fourier's Law: A Challenge to Theorists*, pp. 128-150. Also published at arXiv:mathph/0002052.
- [85] M. Buchanan, Nature Phys. **1**, 71 (2005).
- [86] J. B. J. Fourier, *The analytical theory of heat* (Dover Publ., New York, 1955), transl. by Alexander Freeman. Original: *Théorie analytique de la chaleur* (publ. 1822).
- [87] A. Fick, *Über Diffusion*, Poggendorff's Annalen der Physik, **94**, 59 (1855).
- [88] S.R. White and A.E. Feiguin, Phys. Rev. Lett. **93**, 076401 (2004).

[89] U. Schollwöck, Rev. Mod. Phys. **77**, 259 (2005).

[90] F. Heidrich-Meisner, private Mitteilung.

Liste der Publikationen

- K. Kuepper, M. Kadiroğlu, A.V. Postnikov, K.C. Prince, M. Matteucci, V.R. Galakhov, H. Hesse, G. Borstel, M. Neumann J. Phys.: Condens. Matter **17**, 4309 -4317 (2005).
- M. Kadiroğlu, J. Gemmer, Eur. Phys. J. Special Topics **151**, 127 (2007).
- M. Kadiroğlu, J. Gemmer, Phys. Rev. B **76**, 024306 (2007).
- M. Kadiroğlu, J. Gemmer, Phys. Rev. B **79**, 134301 (2009).

Danksagung

Ich bin Herrn Jun.-Prof. Dr. Jochen Gemmer zu tiefem Dank verpflichtet, weil er mich in seine neue Arbeitsgruppe aufgenommen hat und diese Arbeit erst möglich gemacht hat. Ich danke ihm dafür, dass er mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, für die Geduld, die er gezeigt hat und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für neue Ideen hatte. Weiterhin danke ihm für das fast freundschaftliche Verhältnis, das sich in den Jahren entwickelt hat. Ich wünsche ihm bei seinem akademischen Werdegang alles Gute.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Gunnar Borstel dafür, dass er mich an die Arbeitsgruppe von Herrn Jun.-Prof. Dr. Jochen Gemmer vermittelt hat, dafür, dass er mein Zweitgutachten übernommen und mir die vielen Bücher aus seiner Sammlung geschenkt hat. Ich danke Herrn apl.Prof. Prof.h.c. Dr. Dr.h.c. Manfred Neumann und Herrn Dr. Johann Klare dafür, dass sie sich bereit erklärt haben, in meiner Prüfungskommission zu sitzen. Ich danke dem Graduiertenkolleg 695 "Nichtlinearitäten optischer Materialien", deren Vorsitzenden apl. Prof. Dr. Klaus Betzler und Prof. Dr. Heinz-Jürgen Steinhoff, der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Land Niedersachsen und der Universität Osnabrück für das Stipendium, das ich erhalten habe und für die Ausbildung, die ich genießen durfte. Ein Dank gebührt den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe Quantenthermodynamik. Aus dieser danke ich zunächst Herrn Dr. Robin Steinigeweg dafür, dass er bei programmiertechnischen Dingen immer behilflich war und für die lustigen Gespräche, die wir immer hatten. Speziell danke ich meinem Zimmergenossen Herrn Dipl.-Phys. Christian Bartsch für das angenehme Klima in unserem Büro und für die fachlichen wie auch privaten Gespräche. Einen angenehmeren Zimmerkameraden kann man sich nicht vorstellen.

Ich danke Herrn PD Dr. Andrei Postnikov für die Bandstrukturberechnungen, die er für mich gemacht hat. Herrn apl. Prof. Dr. Heinz Jürgen Schmidt

danke ich dafür, dass ich ihn bei mathematischen Fragen immer konsultieren konnte. Herrn Prof. Dr. Bärwinkel danke ich ebenfalls, dass er mich an seiner Erfahrung hat teilhaben lassen.

Weiterhin danke ich den Herren Dipl.-Phys. Christoph Abé, Dipl.-Phys. Ahmad Nawid Bahar, Prof. Dr. Roland Berger, Dipl.-Phys. Peter Hage, Dipl.-Phys. Michael Kahnt, Dipl.-Phys. Stefan Korte, Dipl.-Phys. Leszek Urban, Dipl.-Phys. Vitali Zielke und Dipl.-Phys. Bernd Zimmermann für die schönen Stunden, die wir gemeinsam hatten und für jedwede fachliche wie auch private Hilfe, die ich irgendwann mal erhalten habe.

Auf ewig Ich danke meinen Eltern, meiner Schwester und meiner ganzen Familie, die mich über die Jahre in allen Dingen unterstützt haben. Zuletzt danke ich Goscha, die immer für mich da war, die meine Launen bei Niederlagen ertragen musste und die immer mehr an mich geglaubt hat als ich selbst.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und keine vorherigen Promotionsversuche unternommen habe.

Osnabrück, 11.06.2009

Mehmet Kadiroğlu