

Modellierung von Transportprozessen in Alkaligläsern

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Joachim Sohns
aus Stuttgart



Institut für Theoretische Physik
Universität Ulm

2008

Amtierender Dekan bei Eröffnung
des Promotionsverfahrens: Prof. Dr. K.-D. Spindler
Amtierender Dekan bei Abschluss
des Promotionsverfahrens: Prof. Dr. P. Bäuerle
1. Gutachter: Prof. Dr. M. Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. P. Reineker
Tag der Promotion: 18.11.2008

*Gott lenkt alles, nicht als Weltseele, sondern als der Herr der Dinge.
Er ist ewig und unendlich, allmächtig und allwissend, das heißt, er währt
von Ewigkeit zu Ewigkeit und ist da von Unendlichkeit zu Unendlichkeit.
Er lenkt alles und er erkennt alles, was geschieht oder geschehen kann.*

(Isaac Newton ¹)

¹philosophiae naturalis principia mathematica, S. 553 (1687)

Vorwort

Gläser gehören zu den ältesten von Menschen verwendeten Werkstoffen. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften werden Gläser auch heute noch in vielen unterschiedlichen Bereichen verwendet. Die physikalischen Ursachen für das außergewöhnliche Verhalten von Gläsern sind hingegen noch nicht vollständig verstanden. Es wäre wünschenswert, die Eigenschaften der unterschiedlichen makroskopischen Größen auf mikroskopische Vorgänge zurück führen zu können.

Gläser können als Viel-Teilchen-Systeme betrachtet werden, die eine sehr große Zahl mikroskopischer Freiheitsgrade besitzen. Aus Streuexperimenten ist bekannt, dass Gläser auf mikroskopischer Ebene eine amorphe Struktur aufweisen. Es ist daher naheliegend, die Dynamik von Gläsern mit Hilfe der statistischen Physik zu modellieren. Im Rahmen einer statistischen Beschreibung kann der Wert physikalischer Makrovariablen im Allgemeinen nicht exakt berechnet werden. Es ist hingegen möglich, die Erwartungswerte makroskopischer Variablen sowie die Erwartungswerte von Korrelationsfunktionen verschiedener Ordnungen zu berechnen.

Auf Grundlage eines statistischen Modells können nur Aussagen über eine unendlich große Zahl von Messungen nicht jedoch über den Ausgang eines Einzelexperimentes getroffen werden. In der Literatur wird häufig vorausgesetzt, dass Gläser selbstmittelnd sind, wenn sie ein hinreichend großes Volumen besitzen. Dies bedeutet, dass der Mittelwert, der sich aus unendlich vielen Messungen einer makroskopischen Größe ergibt, identisch mit dem Ergebnis einer einzelnen Messung ist.

Auf Grundlage dieser Annahme konnten unterschiedliche Modelle für die Dynamik von Gläsern und anderen Viel-Teilchen-Systemen entwickelt werden, deren Vorhersagen in guter Übereinstimmung mit den jeweils betrachteten Experimenten stehen.

In vielen Gläsern, die Alkaliverbindungen mit unterschiedlichen Alkali-Elementen enthalten, hängt die elektrische Leitfähigkeit nichtlinear vom Kompositionsverhältnis

der verschiedenen Alkaliionen ab. Dieser Effekt ist in der Literatur als Mischalkaliefekt bekannt. Es wurden bereits zahlreiche unterschiedliche Modelle für den Ionentransport in Mischalkaligläsern vorgeschlagen. Dennoch sind der Mechanismus für den Ionentransport in Gläsern und somit auch die physikalischen Ursachen für den Mischalkaliefekt noch weitgehend unverstanden.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei unterschiedliche mikroskopische Modelle für den Ionentransport in ionenleitenden Gläsern vorgestellt. Aus den vorgestellten Modellen werden qualitative Vorhersagen für die Diffusionskoeffizienten der Ionen sowie die elektrische Leitfähigkeit der Gläser abgeleitet und mit den experimentellen Beobachtungen verglichen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, zu einem besseren Verständnis der Transportmechanismen in Alkaligläsern beizutragen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Leitfähigkeit von Alkaligläsern	1
1.1.1	Temperaturabhängigkeit	2
1.1.2	Konzentrationsabhängigkeit	4
1.1.3	Mischalkaliefekt	4
1.1.4	Masterkurve	7
1.1.5	Mischanioneffekt	7
1.1.6	Eigenschaften ionenausgetauschter Gläser	9
1.2	Strukturfaktoren von Gläsern	11
1.2.1	Neutronenstreuung	12
1.2.2	Ramanstreuung	12
1.2.3	NMR	13
1.2.4	Röntgenstreuung	14
1.2.5	Wichtige experimentelle Ergebnisse	14
1.3	Transport in ungeordneten Systemen	17
1.3.1	Fokker-Planck-Gleichung	18
1.3.2	Keldysh-Technik	18
1.3.3	Nicht-Markovsche Modelle	19
1.3.4	Potentiallandschaft	20
2	Klassisches Modell für die Leitfähigkeit von Alkali-Gläsern	21
2.1	Vlasov-Gleichung	21
2.1.1	BBGKY-Hierarchie	21
2.1.2	Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung	23
2.2	Berechnung der Leitfähigkeit	28

2.2.1	Berücksichtigung des elektrischen Feldes in der Vlasov-Gleichung	29
2.2.2	Vergleich mit dem Partikel-Paar-Modell	35
2.2.3	Berechnung der Leitfähigkeit aus den Fluktuationen	37
2.2.4	Leitfähigkeit aus Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion	40
2.2.5	Zwei-Teilchen-Näherung	43
2.2.6	Renormierung des zeitunabhängigen effektiven Potentials . .	45
2.2.7	Diskussion	48
2.3	Vielteilchen-Modell	49
2.3.1	starke deterministische Kräfte	56
2.4	erweitertes Partikel-Paar-Modell	57
2.4.1	effektive Propagatoren	59
2.4.2	Berechnung der effektiven Propagatoren	60
2.4.3	Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Propagatoren . . .	66
2.4.4	effektive Propagatoren bei kleinen Impulsen	67
2.4.5	Leitfähigkeit des Systems	70
2.4.6	Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit	73
2.5	Diskussion	76
3	Diagrammregeln für Matrixgreensfunktionen	77
3.1	Definition der Greensfunktionen	77
3.2	Matsubara-Formalismus	78
3.3	Keldysh-Formalismus	80
3.4	Matrixprodukte	82
3.4.1	Millskontur	83
4	klassische Berechnung der Strukturfaktoren	85
4.1	Hamiltonoperator des Systems	86
4.2	Korrelationen zwischen den Ruhepositionen der Teilchen	91
4.2.1	Thermisches Gleichgewicht	92
4.2.2	Thermisches Nicht-Gleichgewicht	93
4.3	Korrelationsfunktionen der Kräfte	94
4.4	Klassische Dispersionsrelation der Phononen	97
4.5	Diskussion	102
5	Quantenmechanisches Ein-Teilchen-Modell	105

5.1	zugrunde liegende Annahmen	105
5.2	Greensfunktionen der Ladungsträger	107
5.2.1	Diagramme niedrigster Ordnung	110
5.2.2	Einfluss des statischen Potentials	112
5.2.3	Einfluss der Phononen	113
5.2.4	Renormierung des statischen Potentials	114
5.2.5	Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen	114
6	Quantenmechanisches Modell für die Glasstruktur	115
6.1	Dichteoperator eines Viel-Teilchen-Systems	116
6.2	Eigenschaften der Operatoren	118
6.3	Dichteoperator im thermischen Nicht-Gleichgewicht	120
6.4	Hamiltonoperator des Systems	121
6.5	Stromoperator des Systems	124
6.5.1	Stromdichte eines freien Teilchens	124
6.5.2	Kopplung an externes Feld	126
6.5.3	linear response	127
6.5.4	Kontinuitätsgleichung für Viel-Teilchensystem	128
6.5.5	Diskussion	132
6.6	Zwei-Teilchen-Greensfunktion	133
6.6.1	Beiträge zur Selbstenergie	133
6.7	Zusammenfassung einiger Diagramme	137
6.8	Zeitentwicklung auf der imaginären Zeitachse	138
6.9	Instationäre Zeitentwicklung auf der reellen Zeitachse	141
6.9.1	zeitabhängiger Dichtoperator	143
6.9.2	gleichzeitige Keldyshgreensfunktion	143
6.9.3	Teilchen-Loch-Korrelation	144
6.9.4	Ein-Teilchen-Dichteoperator im thermischen Nicht-Gleichgewicht	145
6.10	Zwei-Teilchen-Greensfunktion im thermischen Gleichgewicht	146
6.11	Phononen im thermischen Gleichgewicht	148
6.11.1	ungestörte Greensfunktion	149
6.11.2	Dyson-Gleichung für Zwei-Teilchen-Greensfunktionen	151
6.11.3	potentielle Energie der Ladungsträger	160
6.11.4	Zwei-Teilchen-Selbstenergie	161

6.12	Diskussion	162
6.13	kooperative Bewegung	163
6.13.1	Zwei-Teilchen-Dichteoperator	164
7	Zwei-Teilchen-Greensfunktion mit endlicher Lebensdauer	167
7.1	Dispersionsrelation	168
7.1.1	ungestörte Greensfunktion	168
7.1.2	erste Ordnung der Störungstheorie	171
7.1.3	Keldysh-Komponente	172
7.1.4	Diskussion	173
7.2	kooperative Bewegung mit endlicher Lebensdauer	174
7.3	Drei-Teilchen-Wechselwirkung	176
8	Greensfunktionen in einem Viel-Teilchen-Modell	179
8.1	Ein-Teilchen-Selbstenergie	179
8.2	Produkt aus drei Ein-Teilchen-Greensfunktionen	180
8.3	Streuung an zwei Teilchen	181
8.4	Streuung an Phononen	182
8.5	Beitrag kooperativer Bewegung zur Selbstenergie	183
8.6	Ununterscheidbare Teilchen	184
8.7	Diskussion	184
8.8	Bestimmung der Fermi-Energie	186
8.8.1	Quasi-Teilchen-Näherung	186
8.8.2	Korrekturen zur Quasi-Teilchen-Näherung	187
8.9	Eigenschaften der Selbstenergie	188
8.9.1	kooperative Bewegung	189
8.9.2	Zweimalige Streuung	191
8.10	Lineare Näherung	191
8.11	Diskussion	193
9	Leitfähigkeit von Alkaligläsern	195
9.1	Leitfähigkeit im thermischen Gleichgewicht	195
9.1.1	Beitrag der Diagonalelemente	195
9.1.2	Beitrag der Neben-Diagonalelemente	200
9.2	Berechnung der Leitfähigkeit aus gleichzeitiger Verteilungsfunktion	202

9.2.1	Ein-Teilchen-Beiträge	202
9.2.2	Neben-Diagonalelemente	208
9.2.3	Diskussion	208
9.3	Zwei-Teilchen-Beiträge	209
9.4	Einfluss quantenmechanischer Effekte	211
9.4.1	Korrektur der Dispersionsrelation	211
9.4.2	Zusätzliche Beiträge zur Leitfähigkeit	213
9.5	Leitfähigkeit außerhalb des thermischen Gleichgewichts	214
10	Eigenschaften der Leitfähigkeit	215
10.1	Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit	215
10.2	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	217
10.3	Mischsysteme	218
10.3.1	Gleichstromleitfähigkeit	219
10.3.2	Wechselstromleitfähigkeit	220
10.3.3	Mischanioneneffekt	220
10.3.4	anomaler Mischalkaliefekt	221
10.3.5	Mischeffekte in anderen Systemen	222
10.4	Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Einalkaligläsern	223
10.5	Diskussion	223
11	Zusammenfassung und Diskussion	227

Abbildungsverzeichnis

1.1	Arrheniusdarstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $xNa_2(1-x)Cs_2O - SiO_2$ mit $x = 1(1); 0,89(2); 0,78(3); 0,76(4); 0,65(5); 0,59(6); 0,26(7); 0(8)$ nach [1]	3
1.2	Mischalkaliefekt in der Leitfähigkeit von $(Na_{1-x}Cs_x)_2O - 3SiO_2$ -Gläsern nach [1]	5
1.3	Abhängigkeit der Parameter A und q vom Kompositionsverhältnis in $0,3[xLi_2O - (1-x)Na_2] - 0,7B_2O_3$ -Glas [2]	7
1.4	Masterkurve von $0,18Li_2O - 0,12Na_2O - 0,7B_2O_3$ -Glas [3]	8
1.5	räumliche Verteilung der Ionen in ionenaugetauschten Gläsern [4]	10
1.6	Vergleich der Masterkurven der 5 verschiedenen Gläser aus Abbildung(1.5)	10
1.7	statischer Strukturfaktor von $(Li_2O)_x - (Rb_2O)_{1-x} - P_2O_5$ aus Raman- und Röntgenstreuung in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis [5]	13
1.8	Paarkorrelationsfunktion von $(Li_2O)_x - (Rb_2O)_{1-x} - P_2O_5$ aus Röntgen- und Ramanstreuung in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis [5]	14
1.9	Strukturfaktoren von unterschiedlichen Na-Ca-Gläsern (a) sowie von Na-Ca-Sr-Gläsern (b) aus Neutronenstreuung [6]	15
2.1	Wechselwirkung zwischen zwei Ionen. Die Bezeichnung „1/2“ bedeutet dabei, dass es sich um die Teilchen der Sorte 1 oder der Sorte 2 handeln kann.	31
2.2	Wechselwirkung mit der stochastischen Kraft	31
2.3	zweimalige Wechselwirkung mit der stochastischen Kraft nach der Mittelung	32

2.4	Wechselwirkung mit dem stochastischen Potential und direkte Wechselwirkung zwischen den Ionen. Der daraus resultierende Beitrag zum Strom ist durch δS_L gegeben.	32
2.5	Das einlaufende Ion tritt zunächst in Wechselwirkung mit einem anderen Ion, anschließend werden beide Ionen an den stochastischen Potentialen gestreut	34
2.6	zweimalige Wechselwirkung des einlaufenden Ions mit dem stochastischen Potential. Zwischen den beiden Streu-Ereignissen tritt das Ion mit einem weiteren Ion in Wechselwirkung. Der entsprechende Summand liefert keinen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems	34
2.7	graphische Darstellung des Propagators P_0	35
2.8	Eines der beiden Teilchen wird an der Glasumgebung gestreut	36
2.9	Die beiden betrachteten Teilchen werden aufgrund der direkten Wechselwirkung aneinander gestreut	36
2.10	Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Teilchen und Streuung an stochastischen Potentialen im Partikel-Paar-Modell	37
2.11	Streuung an einem Teilchen und anschließende Streuung beider Teilchen an der Glasstruktur. Der entsprechende Beitrag zu den Fluktuationen Stromdichte ist $D_{L,1}$	37
2.12	Streuung des einlaufenden Ions an der Glasstruktur, anschließende Streuung an einem Ion, das wiederum an der Glasstruktur gestreut wird.	39
2.13	Den beiden oberen Diagrammen, die im Partikel-Paar-Modell auftreten, entsprechen in der Vlasov-Gleichung die beiden unteren Diagramme. Zunächst werden zwei Ionen aneinander gestreut, anschließend werden beide Ionen jeweils an der Glasstruktur gestreut. Im Partikel-Paar-Modell ist die Reihenfolge der beiden letzten Streueignisse wichtig, im Ein-Teilchen-Modell nicht.	44
2.14	In den beiden oberen Graphen ist zu sehen, wie im Partikel-Paar-Modell zwei Ionen zunächst jeweils an der Glasstruktur und anschließend aneinander gestreut werden. Zu dem unteren dieser Diagramme gibt es im Ein-Teilchen-Modell keine Entsprechung, da der betreffende Summand bei der Mittelwertbildung verschwindet.	46

2.15	Eines der Teilchen wird zunächst an der Glasstruktur gestreut, danach werden die beiden Teilchen aneinander gestreut, anschließend wird das jeweilige andere Teilchen an der Glasstruktur gestreut. In der Ein-Teilchen-Näherung müssen die Beiträge zur Stromdichte für beide Teilchensorten berechnet werden.	47
2.16	Drei Teilchen werden jeweils an der Glasstruktur gestreut. Da das System nur zwei verschiedene Teilchensorten enthält, haben mindestens zwei der Teilchen die selbe Identität. Das Diagramm ist reduzibel . .	50
2.17	Diese Diagramm ist irreduzibel. Das Diagramm enthält zudem sowohl stochastische Wechselwirkungen als auch direkte Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Diagramme dieser Form, zu deren Beginn eine direkte Streuung zwischen zwei Teilchen stattfindet liefern keinen Beitrag zur Leitfähigkeit	51
2.18	Beispiel für ein irreduzibles Diagramm	51
2.19	Bei diesen beiden Diagrammen trägt nur der Interdiffusionskoeffizient der beiden unteren Teilchen zur Leitfähigkeit des Systems bei. Alle anderen Beiträge werden sofort zu Null. Die Rechnung kann analog zu [7] durchgeführt werden. Diese Diagramme sind ebenfalls irreduzibel	51
2.20	mehrfache Streuung von drei Teilchen aneinander und an der Glasstruktur	52
2.21	jeweils einmalige Streuung der Teilchen an der Glasstruktur und einmalige Streuung der Teilchen aneinander.	52
2.22	effektive Korrelationsfunktion für zweimalige Streuung des selben Teilchens. Das jeweils unterste Teilchen kann an weiteren Teilchen gestreut werden	54
2.23	Diagramme, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern	54
2.24	Diagramme, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems ergeben	55
2.25	effektive Korrelationsfunktion für Streuung an verschiedenen Teilchen	55
2.26	Beiträge zur effektiven Wechselwirkung. Das jeweils unterste Teilchen kann an weiteren Streuprozessen teilnehmen.	58
2.27	Zusammenfassung verschiedener Diagramme durch effektive Propagatoren	59
2.28	Diagramm, das nur effektive Korrelationsfunktionen enthält	59
2.29	wichtige Beiträge zum effektiven Propagator P_{eff1}	61

2.30	wichtige Beiträge zum effektiven Propagator P_{eff2}	62
2.31	Korrektur $g_{1,1}$ zum effektiven Propagator	62
2.32	Korrektur $g_{1,2}$ zum effektiven Propagator	62
2.33	Korrektur $g_{1,3}$ zum effektiven Propagator	62
2.34	Korrektur $g_{1,4}$ zum effektiven Propagator	63
2.35	Korrektur $g_{1,5}$ zum effektiven Propagator	63
2.36	Korrektur $g_{1,6}$ zum effektiven Propagator	64
2.37	Korrektur $g_{2,1}$ zum effektiven Propagator	64
2.38	Korrektur $g_{2,2}$ zum effektiven Propagator	65
2.39	Korrektur $g_{2,3}$ zum effektiven Propagator	65
2.40	Darstellung der Leitfähigkeit des Systems $\sigma(z)$	70
3.1	Keldysh-Zeitkontur	81
3.2	Zeitkontur nach Mills	83
5.1	Wechselwirkung zwischen eine Fermion und einem Phonon	110
5.2	Wechselwirkung zwischen einem Fermion und dem statischen Potential	110
5.3	Fock-Selbstenergie der Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen	110
5.4	effektive Wechselwirkung zwischen zwei Phononen	111
5.5	effektive Wechselwirkung zwischen einem Fermion und dem statischen Potential	111
5.6	Renormierung des statischen Potentials	111
5.7	Darstellung des Beitrags Σ_{stat}^r zur Selbstenergie	112
5.8	Beitrag Σ_{ph}^r zur Selbstenergie der Fermionen	113
5.9	Renormierung des statischen Potentials	113
5.10	Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen	114
6.1	graphische Darstellung der Selbstenergie	129
6.2	Korrekturen erster Ordnung der Greensfunktion durch das elektrische Feld. Das ausgefüllte Oval stellt die Selbstenergie dar. Das elektrische Feld verändert auch die Selbstenergie	130
6.3	zusätzlicher Beitrag zur Selbstenergie aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld	130
6.4	ungestörte Drei-Teilchen-Greensfunktion	136

6.5	Kooperative Bewegung zweier Teilchen. Dies entspricht einem Beitrag zu G^{ko}	136
6.6	Beiträge zu den Strukturfaktoren G_{str} zweier identischer Teilchen . .	136
6.7	Korrekturen zum Strukturfaktor für zwei Teilchen	137
6.8	Beiträge zu den Strukturfaktoren G_{str} zweier identischer Teilchen . .	152
6.9	Korrekturen zum Strukturfaktor für zwei Teilchen	152
9.1	Beitrag der Neben-Diagonalelemente zur Leitfähigkeit	200
9.2	$n'(x) = 1 - \tanh(x)^2$	205
10.1	Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration: Es können verschiedene Wertebereiche unterschieden werden, in denen jeweils ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden kann. . . .	217
10.2	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	218
10.3	Mischkalkaliefekt bei linearer Abhängigkeit der Fermienergie von den Kationenkonzentrationen	219
10.4	Mischkalkaliefekt bei quadratischer Abhängigkeit der Fermienergie von den Kationenkonzentrationen	220
10.5	Kationenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis der Anionen. Zusätzlich entsteht für die Anionenleitfähigkeit ein Effekt, der analog zum Mischkalkaliefekt ist	221
10.6	anomaler Mischkalkaliefekt, der zusätzlich zu dem „normalen“ Mischkalkaliefekt auftritt, wenn einzelne Teilchen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht werden	222

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Leitfähigkeit von Alkaligläsern

Die meisten Gläser sind Isolatoren. Dennoch kann in Alkaligläsern eine schwache elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern ist die elektrische Leitfähigkeit von Alkaligläsern jedoch nicht auf bewegliche Elektronen zurück zu führen sondern auf mobile Alkaliionen. In manchen Gläsern findet ein zusätzlicher Ladungstransport durch die Bewegung von Anionen statt, in den meisten Alkaligläsern ist dieser jedoch gegenüber dem Kationentransport vernachlässigbar. Es ist bemerkenswert, dass die Leitfähigkeit in vielen verschiedenen Alkaligläsern mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen qualitativ ähnliche Eigenschaften aufweist. Dies deutet auf einen universellen Transportmechanismus für die mobilen Kationen hin.

In Mischalkaligläsern hängt die Leitfähigkeit beispielsweise nichtlinear vom Kompositionsverhältnis der verschiedenen Ionenkonzentrationen ab. Die Abweichung der Leitfähigkeit vom linearen Verlauf ist in den meisten Alkaligläsern positiv [8]. In Alkaligläsern, in denen sich neben Alkaliionen eines Elements verschiedene Anionen befinden, kann zudem beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit des Glases nicht-linear vom Kompositionsverhältnis der verschiedenen Anionen abhängt, wenn die Gesamtkonzentration der Anionen konstant bleibt. Dieser Effekt ist in der Literatur als „Mischanioneneffekt“ bekannt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, auf Grundlage verschiedener theore-

tischer Modelle einen Beitrag zum besseren Verständnis der Transportmechanismen in Alkaligläsern beizutragen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die wichtigsten universell beobachtbaren Eigenschaften der Leitfähigkeit von Alkaligläsern vorgestellt. Zunächst werden die Eigenschaften von Gläsern betrachtet, die nur gleichartige Alkaliionen enthalten.

1.1.1 Temperaturabhängigkeit

Die experimentell bestimmte Leitfähigkeit eines Alkaliglasses bei verschiedenen Temperaturen kann über einen großen Temperaturbereich durch folgende Relation beschrieben werden.

$$\sigma(T) \propto \frac{1}{T} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1.1)$$

Einer weit verbreiteten Interpretation zufolge ist der Koeffizient E proportional zu der Aktivierungsenergie, die aufgewendet werden muss, um die Ionen aus der Glassstruktur zu lösen [9]. Aufgrund der strukturellen Unordnung der Gläser erscheint diese Interpretation jedoch problematisch zu sein. Es ist beispielsweise zu erwarten, dass die Bindungsenergie zwischen den Ionen und den entsprechenden Anionen von der jeweiligen Umgebung beeinflusst wird und somit innerhalb eines Glases verschiedene Werte annehmen kann. In der Literatur wurden verschiedene Modelle für den Kationentransport in Gläsern vorgeschlagen, in denen von einem kontinuierlichen Spektrum verschiedener Aktivierungsenergien ausgegangen wird.

Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen Bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb von 150 K) konnte an der Leitfähigkeit von Alkaliionen in Gläsern ein qualitativ anderes Verhalten als bei hohen Temperaturen [10] beobachtet werden. Bei Temperaturen unterhalb von 100 K genügt die experimentell gemessene Leitfähigkeit schließlich in guter Näherung der Relation

$$\sigma(\omega, T) \propto T^\alpha \omega^\beta \quad (1.2)$$

In den in [11] untersuchten Gläsern ist $\beta > 1$.

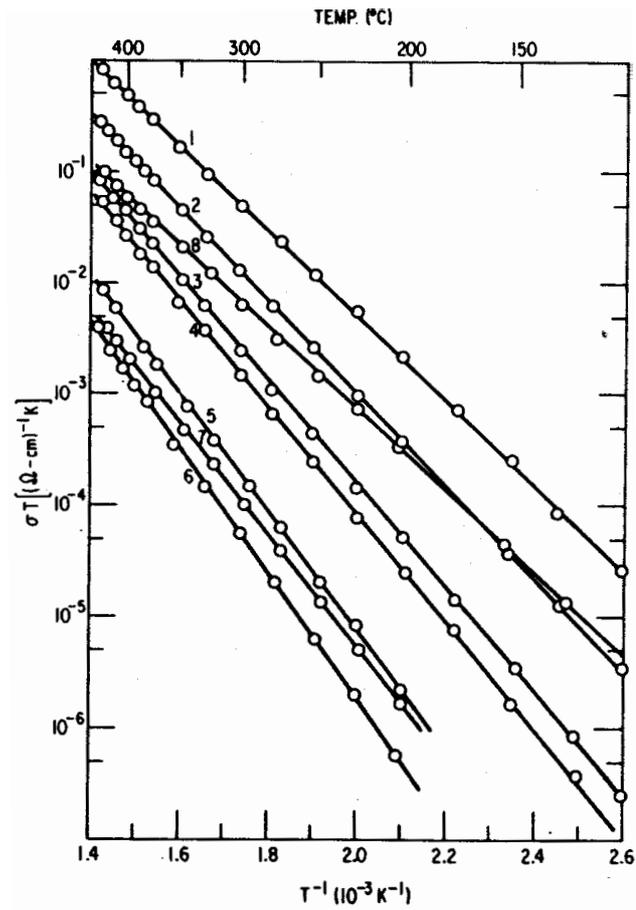


Abbildung 1.1: Arrheniusdarstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $x\text{Na}_2(1-x)\text{Cs}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ mit $x = 1(1); 0,89(2); 0,78(3); 0,76(4); 0,65(5); 0,59(6); 0,26(7); 0(8)$ nach [1]

1.1.2 Konzentrationsabhängigkeit

Gläser können durch Abkühlung aus einer Schmelze hergestellt werden. Werden verschiedene Schmelzen mit verschiedenen Alkalikonzentrationen aber ansonsten gleicher chemischer Zusammensetzung in den Glaszustand überführt, so hängt die Leitfähigkeit in nicht-linearer Weise von der Konzentration ab.

Für kleine Konzentrationen ergibt sich eine Abhängigkeit der folgenden Form [12]:

$$\sigma \propto e^\nu \tag{1.3}$$

Für größere Konzentrationen lässt sich die Abhängigkeit besser durch folgende Relation beschreiben [13]:

$$\sigma \propto \nu^q \tag{1.4}$$

Hier bezeichnet ν die Konzentration der Alkaliionen. q ist eine Konstante.

1.1.3 Mischalkaliefekt

1.1.3.1 Gleichstromleitfähigkeit

Befinden sich in einem Glas Ionen zweier verschiedener Alkalimetalle, so lässt sich beobachten, dass die Leitfähigkeit nichtlinear von dem Kompositionsverhältnis der beiden Ionenkonzentrationen abhängt.

Sei σ_1 die Leitfähigkeit eines Glases, in dem sich Ionen eines Alkalimetalls A_1 (z.B. Na) befinden und σ_2 die Leitfähigkeit desselben Glases, in dem sich statt der Ionen A_1 dieselbe Zahl von Ionen eines anderen Alkalimetalls A_2 (z.B. Cs) befinden. Dann können σ_1 und σ_2 unterschiedliche Werte besitzen, sie liegen jedoch gewöhnlich in derselben Größenordnung. Dies liegt daran, dass die verschiedenen Ionen ähnliche chemische Eigenschaften besitzen und sich daher in dem Glas ähnlich verhalten. Befinden sich nun in dem Glas Alkaliionen beider Alkalimetalle, wobei die Gesamtzahl der Ionen unverändert bleibt, so ist intuitiv zu erwarten, dass die Leitfähigkeit dieses Glases zwischen σ_1 und σ_2 liegt. Im Gegensatz zu Elektrolytlösungen gilt Daltons

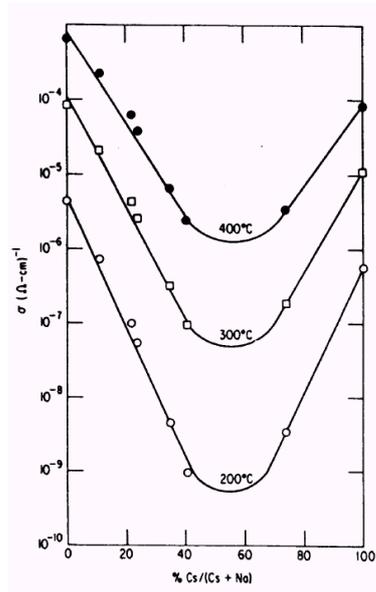


Abbildung 1.2: Mischalkaliefekt in der Leitfähigkeit von $(\text{Na}_{1-x}\text{Cs}_x)_2\text{O} - 3\text{SiO}_2$ -Gläsern nach [1]

Gesetz nicht, d.h.:

$$\sigma \neq f\sigma_1 + (1 - f)\sigma_2 \quad (1.5)$$

f bezeichnet hier das Kompositionsverhältnis zwischen den beiden Ionensorten mit $0 < f < 1$.

Stattdessen kann eine Verringerung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen beobachtet werden, wenn ein Teil der Ionen von A_1 durch Ionen von A_2 ersetzt wird und wieder ansteigt, wenn der große Teil der Ionen ausgetauscht ist. Die Leitfähigkeit erreicht bei den meisten Gläsern ein Minimum, wenn in dem betreffenden Glas die beiden Alkalimetalle in der selben Konzentration vorliegen. Die Leitfähigkeit liegt bei diesem Minimum um mehrere Größenordnungen unterhalb der Leitfähigkeit eines entsprechenden Einalkaliglasses mit der halben Ionenkonzentration. Dieser Effekt ist als Mischalkaliefekt (engl.: 'mixed mobile ion effect' oder 'mixed alkali effect') bekannt. Dieser Effekt wurde in vielen verschiedenen Gläsern mit verschiedenen Alkaliionen nachgewiesen.

Der Mischalkaliefekt ist um so ausgeprägter, je größer der Unterschied zwischen

den Radien der verschiedenen Alkaliionen ist. Bei Kalium-Gallium-Gläsern lassen sich neben dem Hauptminimum der Leitfähigkeit bei einem Kompositionsverhältnis von 50:50 zusätzlich kleinere Nebenminima [14] feststellen. Ein zum Mischalkaliefekt analoger Effekt wurde in einer schwächer ausgeprägten Form auch an Halogenidgläsern nachgewiesen [15].

Der Mischalkaliefekt weist auf einen ungewöhnlichen Leitfähigkeitsmechanismus in Gläsern hin.

Mit Hilfe von Tracer-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Kationen ebenfalls in nichtlinearer Weise von der Konzentration einer anderen Ionensorte abhängen. Zudem konnte in diesen Gläsern eine ausgeprägte nichtlineare Abhängigkeit der Interdiffusionskoeffizienten vom Kompositionsverhältnis nachgewiesen werden [1].

Verschiedene andere Eigenschaften von Gläsern, die wie die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich von den Diffusionskoeffizienten der enthaltenen Ionen abhängen, zeigen ebenfalls ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten. [16] Einen Überblick über die verschiedenen Eigenschaften von Mischalkaligläsern findet sich in [17] und [18].

1.1.3.2 Tieftemperaturverhalten

Bei tiefen Temperaturen tritt der Mischalkaliefekt nur noch in einer schwächeren Form auf und konnte in einigen Gläsern bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden [10].

1.1.3.3 Wechselstromabhängigkeit

Wie bereits erwähnt, kann die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von Mischalkaligläsern bei hohen Frequenzen in guter Näherung durch die Gleichung $\sigma(\nu) = A\nu^q$ beschrieben werden [19] [2]. Bei einer Änderung des Kompositionsverhältnisses der verschiedenen Alkaliionen lässt sich ein schwacher Mischalkaliefekt der Parameter A und q nachweisen [2]. Dieser ist in Abbildung(1.1.3.3) dargestellt.

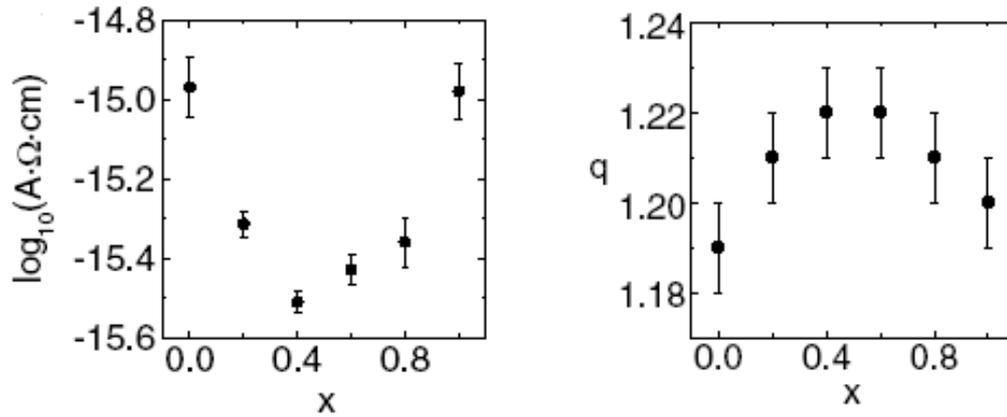


Abbildung 1.3: Abhängigkeit der Parameter A und q vom Kompositionsverhältnis in $0,3[xLi_2O - (1-x)Na_2] - 0,7B_2O_3$ -Glas [2]

1.1.4 Masterkurve

Die experimentell gemessenen Abhängigkeiten der Leitfähigkeit von Einalkaligläsern von der Temperatur und der Ionenkonzentration lassen sich gemeinsam in einer so genannten Masterkurve wiedergeben, die für die meisten Gläser den selben qualitativen Verlauf hat [3].

In einigen Mischalkaligläsern konnte eine Abweichung von diesem Verhalten beobachtet werden. In [20] wird gezeigt, dass das Frequenzspektrum von einzelnen Gläsern eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit aufweist und von dem in Abbildung(1.4) dargestellten Verhalten abweicht.

1.1.5 Mischanioneneffekt

In verschiedenen Gläsern konnte ein Mischanioneneffekt nachgewiesen werden. Dieser Effekt ist unter anderem auf nicht mobile Teilchen zurückzuführen und liegt somit in der Abhängigkeit der Glasstruktur vom Kompositionsverhältnis verschiedener Anionen begründet. [21], [22] [23] In Gläsern mit Anion-Transport konnte ebenfalls ein Mischeffekt nachgewiesen werden [24]. Zudem konnte ein Mischalkaliefekt in Gläsern mit anionischem Ladungstransport nachgewiesen werden, der sich von dem bekannten Mischalkaliefekt signifikant unterscheidet [21].

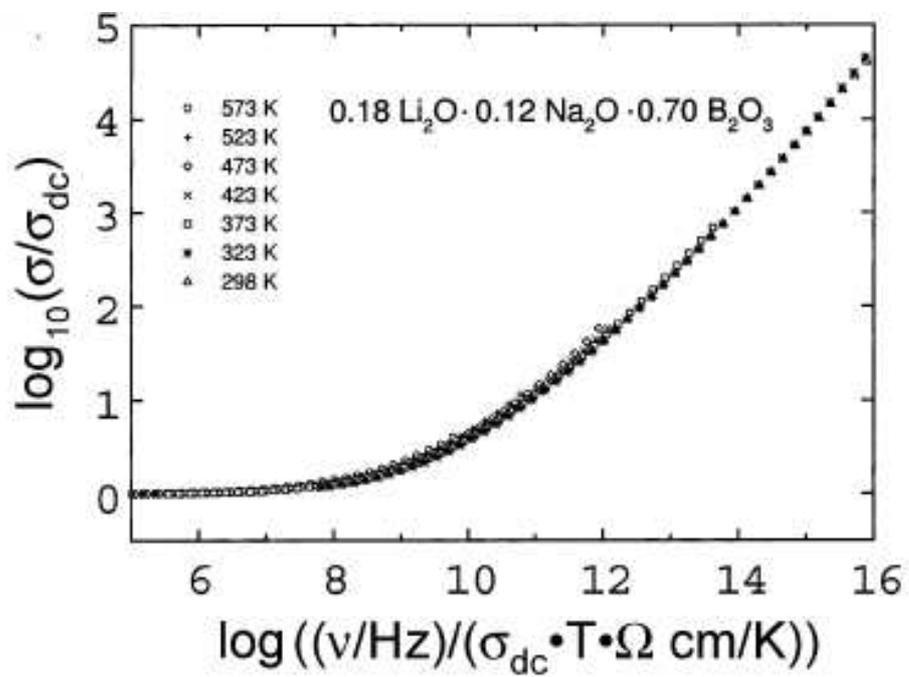


Abbildung 1.4: Masterkurve von $0.18\text{Li}_2\text{O} - 0.12\text{Na}_2\text{O} - 0.7\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas [3]

Daraus folgt, dass das Kompositionsverhältnis der Anionen auch dann einen Einfluss auf die Dynamik der Kationen hat, wenn die Anionen nicht zum Ladungstransport beitragen. Zusätzlich scheinen mobile Anionen sich gegenseitig in ihrer Dynamik zu beeinflussen.

Die beiden genannten Effekte sind in ihrer Nichtlinearität deutlich schwächer ausgeprägt als der Mischkalkaliefekt. Dennoch ist dies ein weiterer Hinweis auf einen universellen Transportmechanismus für geladene Teilchen in Gläsern.

1.1.6 Eigenschaften ionenausgetauschter Gläser

An Mischalkaligläser, in denen ein Teil der Ionen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht wurde, kann ein anderes Verhalten als bei „herkömmlich“ hergestellten Gläsern beobachtet werden. In [4] werden die Eigenschaften von 5 verschiedenen Gläsern miteinander verglichen:

1. Ein Einalkaliglas (Glas 1)
2. Zwei Gläser, bei denen unterhalb der Glasübergangstemperatur ein Teil der Ionen ausgetauscht wurde (Gläser 2 und 3 in Abbildung(1.5))
3. zwei Gläser, bei denen zuerst ein Teil der Ionen unterhalb und danach einige weitere Ionen knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht wurden (Gläser 4 und 5 in Abbildung (1.5))

An diesen 5 Gläsern wurde die Leitfähigkeit bei Gleichstrom und bei Wechselstrom sowie mit Hilfe von Röntgenbeugungen die räumliche Verteilung der Ionen gemessen. Die räumliche Verteilung der Ionen entlang des Querschnittes der Proben ist in Abbildung (1.5) wieder gegeben. Man sieht, dass in den Gläsern 4 und 5 die Teilchen weitgehend homogen im Glas verteilt sind, während in den Gläsern 2 und 3 an der Oberfläche Schichten existieren, in denen die Konzentration der „neuen“ Ionen deutlich größer ist als in der Mitte des Glases. Die bei verschiedenen Frequenzen gemessenen Wechselstromwiderstände der Gläser 2 und 3 können als eine Parallelschaltung von zwei verschiedenen Widerständen interpretiert werden. Dies ist auch an den Masterkurven der Gläser zu erkennen (Abbildung (1.6)). Die Schicht an der Oberfläche besitzt demnach einen größeren spezifischen Widerstand als der Rest des Glases. Dies kann auf die höhere Ionenkonzentration in der Nähe der Oberfläche zu-

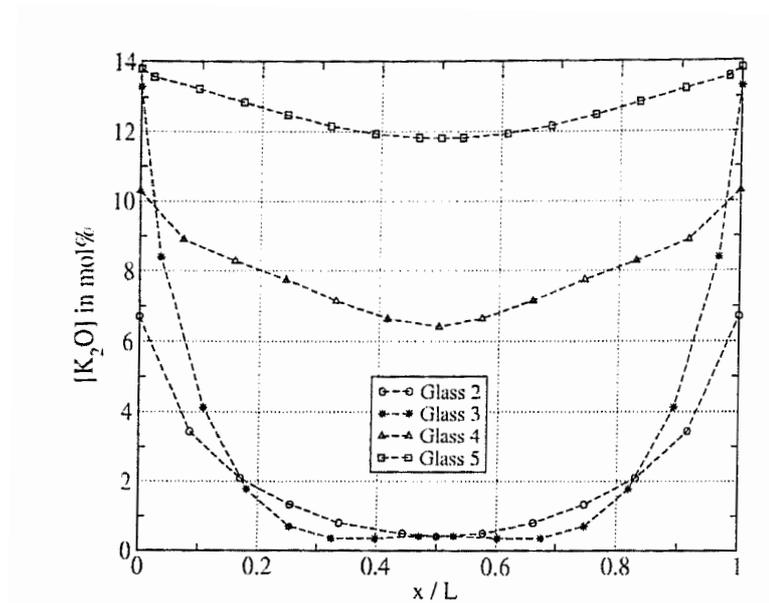


Abbildung 1.5: räumliche Verteilung der Ionen in ionenaugetauschten Gläsern [4]

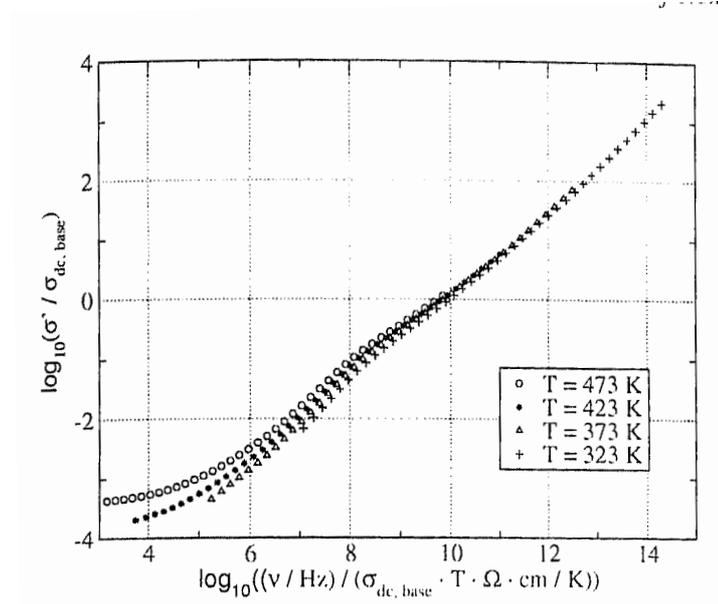


Abbildung 1.6: Vergleich der Masterkurven der 5 verschiedenen Gläser aus Abbildung(1.5)

rück geführt werden. Bei hohen Frequenzen ist die Leitfähigkeit in guter Näherung gleich wie die Leitfähigkeit eines Ein-Alkali-Glases. Bei niedrigen Frequenzen und bei Gleichstrom wird die Leitfähigkeit jedoch durch das Verhalten der Oberflächenschicht dominiert. Die Eigenschaften der Gläser 4 und 5 ähneln hingegen denen des Glases 1. Der Mischalkaliefekt in dieser Oberflächenschicht hat eine andere Form als in anderen Gläsern und ist als „anomaler Mischalkaliefekt“ bekannt. In [25] werden mechanische Belastungen durch den Ionenaustausch als mögliche Erklärung für die gemessenen Widerstände genannt, in [26] konnte dies jedoch ausgeschlossen werden. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Gläser, in denen sich unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauschte Ionen befinden, eine andere Struktur besitzen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ionen oberhalb der Glasübergangstemperatur die Struktur ihrer unmittelbaren Umgebung verändern können und beim anschließenden Abkühlen des Glases diese Struktur erhalten bleibt. Werden die Ionen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht, so ist diese Möglichkeit nicht mehr gegeben. Wird das Glas anschließend getempert, so lässt sich die Leitfähigkeit des Glases auch bei inhomogener Verteilung der Ionen im Glas allein durch den „normalen“ Mischalkaliefekt erklären. Dies zeigen verschiedene in [25] vorgestellte Experimente an ionenausgetauschten Gläsern. Der in [4] dargestellte Effekt wurde bereits in [27] und [25] gemessen, jedoch wurden hier die Ionen oberhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht. In ionenausgetauschten Gläsern können zudem Färbungen, Potentiale, Sperrschichten oder Veränderungen im Brechungsindex oder in der Mikrohärtigkeit auftreten [25]. Dies weist auf strukturelle Änderungen der Glasmatrix durch den Austausch der Ionen hin.

1.2 Strukturfaktoren von Gläsern

Gläser weisen im Gegensatz zu Festkörpern keine kristalline Struktur auf. Die Positionen der Teilchen können durch eine Verteilungsfunktion zusammen gefasst werden:

$$\rho(\vec{x}, t) = \sum_I \delta(\vec{x} - \vec{x}_I(t)) \quad (1.6)$$

Die Verteilungsfunktionen für die unterschiedlichen Teilchensorten können als stochastische Funktionen interpretiert und durch ihre Korrelationsfunktionen charakterisiert werden. Die Korrelationsfunktionen zweiter Ordnung werden dabei als Paarkorrelationsfunktionen bezeichnet.

$$S(\vec{x}_2 - \vec{x}_1, t_2 - t_1) = \left\langle \sum_{I,J} \delta(\vec{x}_2 - \vec{x}_I(t_2)) \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_J(t_1)) \right\rangle \quad (1.7)$$

Hierbei wird der Ensemblemittelwert gebildet. Das zugehörige Ensemble wird durch die Menge aller Gläser gebildet, die den selben makroskopischen Randbedingungen genügen. Die Mittelung stellt somit aus thermodynamischer Sicht eine Integration über den Konfigurationsraum des Glases dar. Im Allgemeinen wird die Glasstruktur in der Literatur durch die Paarkorrelationsfunktion charakterisiert. Die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion ergibt den Strukturfaktor. Der zeitunabhängige Anteil des Strukturfaktors wird auch als statischer Strukturfaktor bezeichnet.

Die statischen und dynamischen Strukturfaktoren können mit Hilfe von Streuexperimenten bestimmt werden.

1.2.1 Neutronenstreuung

In Neutronen-Streuexperimenten wird die Zahl der gestreuten Neutronen in Abhängigkeit vom Impuls vor und nach der Streuung bestimmt. Hieraus ergeben sich der Energie- und Impulstransfer aus denen der differentielle Streuquerschnitt bestimmt werden kann [28]. Aus dem differentiellen Streuquerschnitt können die Strukturfaktoren numerisch bestimmt werden. Um mehr über die Struktur von Mischalkaligläsern zu erfahren wurden insbesondere Streuexperimente an Gläsern mit unterschiedlichem Kompositionsverhältnis durchgeführt [5], [6].

1.2.2 Ramanstreuung

Bei der Ramanstreuung werden die Gläser mit monochromatischem Licht bestrahlt. Durch die Wechselwirkung mit dem eingestrahlteten Licht werden in den betrachteten Gläsern Übergänge zwischen den verschiedenen Rotations- und Schwingungszuständen induziert. Aus der Intensität und der Polarisation des gestreuten Lichtes können

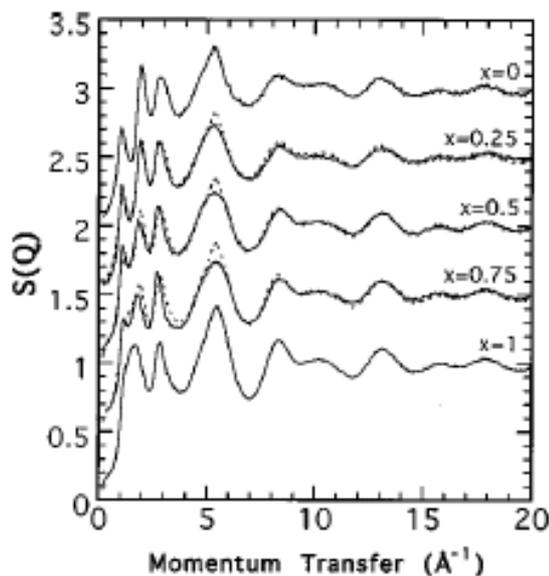


Abbildung 1.7: statischer Strukturfaktor von $(Li_2O)_x - (Rb_2O)_{1-x} - P_2O_5$ aus Raman- und Röntgenstreuung in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis [5]

die Strukturfaktoren der Gläser bestimmt werden [6], [5].

1.2.3 NMR

Mit Hilfe von NMR-Messungen können die Bindungsenergien und die Bindungslängen der im Glas vorhandenen molekularen Bindungen bestimmt werden. Durch den Vergleich von Gläsern mit unterschiedlicher Ionenkonzentration bzw. unterschiedlichem Kompositionsverhältnis kann insbesondere der Einfluss der Alkaliionen auf die Glasstruktur untersucht werden. Auf diesem Weg konnte in einigen Gläsern beispielsweise nachgewiesen werden, dass die Glasstruktur durch die Anwesenheit der Alkaliionen lokal verändert wird [29]. Dabei bleibt jedoch zunächst offen, ob die Ionen die Struktur ihrer jeweilige Umgebung auch unterhalb der Glasübergangstemperatur verändern können oder nicht.

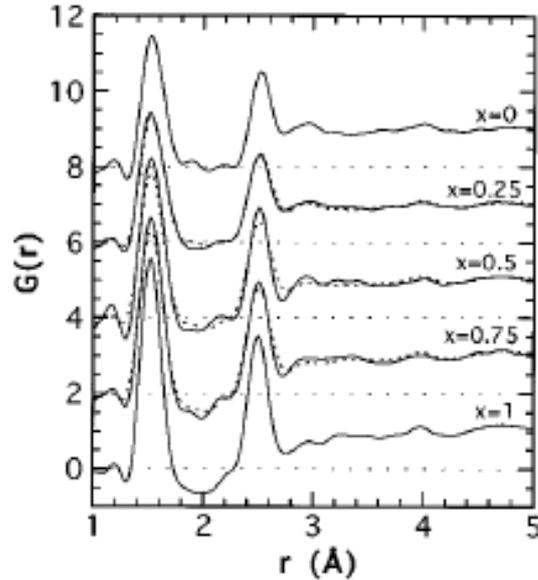


Abbildung 1.8: Paarkorrelationsfunktion von $(Li_2O)_x - (Rb_2O)_{1-x} - P_2O_5$ aus Röntgen- und Ramanstreuung in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis [5]

1.2.4 Röntgenstreuung

Bei der Röntgenstreuung werden in den Gläsern Übergänge der Elektronen in höhere Energieniveaus induziert. Durch anschließende Rekombination wird Röntgenstrahlung emittiert, die mit Hilfe von Detektoren gemessen wird. Die Methode kann durch die Verwendung von polarisierter Röntgenstrahlung verbessert werden. Des Weiteren wurde EDX ('energy dissipative X-ray') erfolgreich bei der Bestimmung Struktur von Alkaligläsern angewendet. Mit Hilfe der EDX war es z.B. auch möglich, die inhomogene Verteilung von Ionen, die unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht wurden, zu bestimmen.

1.2.5 Wichtige experimentelle Ergebnisse

In den experimentell bestimmten statischen Strukturparametern kann zwischen einer Nahordnung und einer Fernordnung unterschieden werden [30]. Dies ist beispielhaft in den statischen Strukturparametern in den Abbildungen(1.7) und (1.9) sowie in

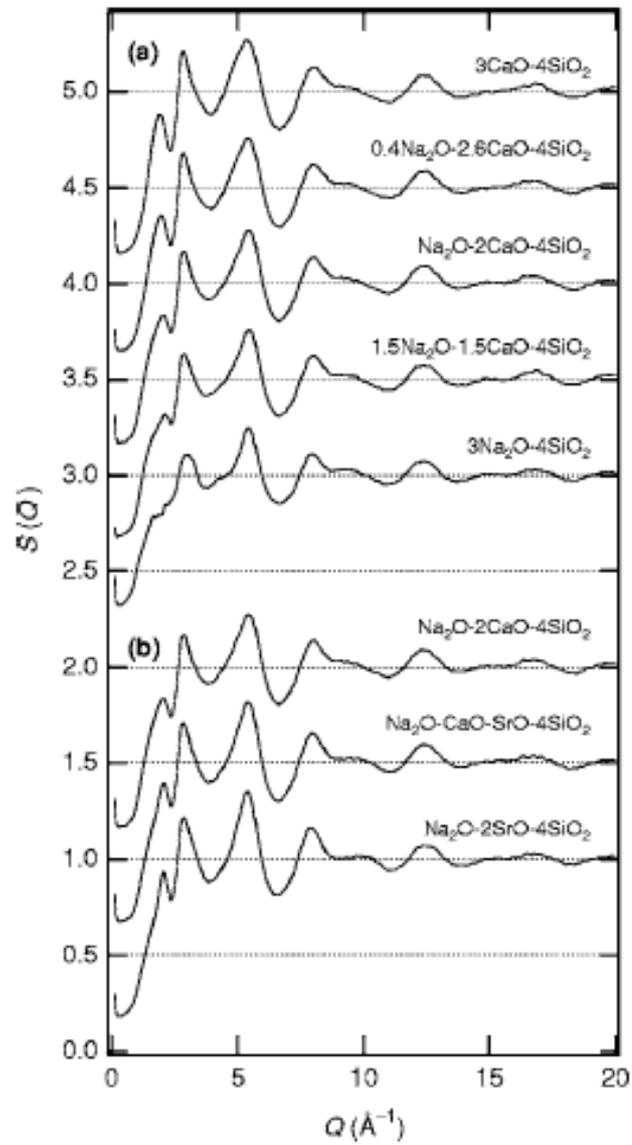


Abbildung 1.9: Strukturfaktoren von unterschiedlichen Na-Ca-Gläsern (a) sowie von Na-Ca-Sr-Gläsern (b) aus Neutronenstreuung [6]

den Paarkorrelationsfunktionen in Abbildung(1.8) erkennbar.

Die Peaks, die zur Nahordnung zugeordnet werden sind im Vergleich zu Festkörpern unscharf und weisen eine große Breite auf. Bei den Paarkorrelationsfunktionen in Abbildung(1.8) ist erkennbar, dass durch die Peaks ein typischer Teilchenabstand sowie dessen ganzzahlige Vielfache ausgezeichnet sind. Diesen mittleren Teilchenabständen können in den Strukturfaktoren ebenfalls Peaks zugeordnet werden (Abbildung(1.9)). Im Bereich kleiner Impulse kann in den Strukturfaktoren eine Fernordnung nachgewiesen werden, die jedoch stark mit dem Impuls abfällt.

Für ein Verständnis der dem Ladungstransport in Gläsern zugrundeliegenden Mechanismen sind insbesondere die partiellen Strukturfaktoren von Bedeutung, da diese unter anderem Informationen darüber liefern können, wie die Glasstruktur durch die Anwesenheit von Ionen beeinflusst wird. Aus verschiedenen Streuexperimenten ist beispielsweise bekannt, dass sowohl die partiellen statischen Strukturfaktoren [31] als auch die dynamischen Strukturfaktoren und somit die Energieeigenwerte von der Ionenkonzentration abhängen. In Mischsystemen hängen die genannten Größen zudem vom Kompositionsverhältnis ab. In den Abbildungen (1.7),(1.9) und (1.8) ist zudem erkennbar, dass die Lage und Breite der Peaks in der Nahordnung von den Ionenkonzentrationen abhängt. Dies weist auf eine Änderung der Glasstruktur hin. Außerdem können die Strukturfaktoren bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen werden [31].

Des weiteren wurden verschiedene Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um die Struktur von ionenleitenden Gläsern zu analysieren [32], [33]. Für eine numerische Berechnung der Struktur von Gläsern müssten eigentlich Mehr-Teilchen-Wechselwirkungen einbezogen werden. Es konnte in Molekulardynamiksimulationen jedoch gezeigt werden, dass Drei-Teilchen-Wechselwirkungen nur einen kleinen Einfluss auf die in den Simulationen berechneten Strukturfaktoren haben [34], [35], [36]. Demzufolge ist es für die numerische Berechnung der Strukturfaktoren ausreichend, Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen zu verwenden.

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die dynamischen Strukturfaktoren von Einalkaligläsern und Mischalkaligläsern zu gewinnen, besteht darin, die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zu analysieren [20], [37], [38]. Dies ist jedoch nur auf Grundlage eines gegebenen qualitativen Modells für den Ladungstransport möglich.

In einem größeren Frequenzbereich können die dynamischen Strukturfaktoren von Gläsern mit Hilfe einer harmonischen Näherung als Dispersionsrelationen von Phononen interpretiert werden [39], [40].

1.3 Transport in ungeordneten Systemen

Kristalline Festkörper besitzen eine geordnete Struktur und können somit in sehr guter Näherung als translations-invariant betrachtet werden. Der Ladungstransport in Festkörpern kann im Rahmen des Energie-Bändermodelles hinreichend gut beschrieben werden. In Festkörpern können auftretende Schwingungen aufgrund der Translationsinvarianz durch Phononen und somit mit Hilfe sogenannter Quasiteilchen modelliert werden. Die Streuung von Ladungsträgern, die durch thermische Fluktuationen verursacht wird, kann in kristallinen Festkörpern mit Hilfe translations-invarianter Operatoren modelliert werden.

Die zahlreichen mathematischen Methoden, die in der Festkörperphysik erfolgreich angewendet werden, können nicht ohne weiteres auf ungeordnete Systeme übertragen werden. Ungeordnete Systeme zeichnen sich im Allgemeinen sowohl durch strukturelle als auch durch dynamische Fluktuationen aus. Viele ungeordnete Systeme befinden sich zudem nicht im thermischen Gleichgewicht. Die dynamischen Fluktuationen können in manchen Systemen dennoch mit Hilfe einer Temperatur statistisch beschrieben werden. Die Temperatur kann häufig jedoch nur lokal für einen bestimmten Bereich im Raum oder eine bestimmte Längen- oder Zeitskala definiert werden. Verschiedene dynamische Eigenschaften von Gläsern können beispielsweise mit Hilfe verschiedener Temperaturen modelliert werden, wobei die unterschiedlichen Temperaturen das Verhalten auf unterschiedlichen Zeitskalen beschreiben.

Die Transporteigenschaften ungeordneter Systeme können aus den zeitabhängigen Verteilungsfunktionen der Teilchen berechnet werden. Im Rahmen der klassischen Physik wird die zeitliche Entwicklung der Verteilungsfunktion eines Teilchens in einem externen Potential durch die Liouville-Gleichung beschrieben. Befindet sich das Teilchen zusätzlich unter dem Einfluss eines stochastischen Wärmebades, so muss die Liouville-Gleichung durch die Berücksichtigung von Stoßtermen erweitert werden. In guter Näherung ergibt sich die Boltzmann-Gleichung. In Kapitel (2) werden Fokker-

Planck-Gleichung sowie die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung vorgestellt. Lässt sich das betrachtete System durch diskrete Zustände charakterisieren, so können die zugehörigen Besetzungswahrscheinlichkeiten durch eine Master-Gleichung modelliert werden. Eine weitere Möglichkeit der Modellierung ungeordneter Bewegung besteht in der Erweiterung der Newtonschen Bewegungsgleichungen durch geschwindigkeitsabhängige Dämpfungsterme und zusätzliche stochastische Kräfte. Ein Beispiel für dieses Vorgehen stellt die Langevingleichung dar. Aus der Langevin-Gleichung kann wiederum eine Verteilungsfunktion berechnet werden, die eine Lösung der Fokker-Planck-Gleichung ist.

1.3.1 Fokker-Planck-Gleichung

Für ungeordnete Systeme, die ein Kontinuum an möglichen Zuständen aufweisen und deren Zeitentwicklung durch einen Markov-Prozess gegeben ist, kann eine Fokker-Planck-Gleichung aufgestellt werden. Aus der Fokker-Planck-Gleichung können unter anderem Korrekturen zum Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Aus den Diffusionskoeffizienten kann mit Hilfe der Einstein-Relation die Leitfähigkeit berechnet werden. Eine Herleitung und Diskussion der Fokker-Planck-Gleichung ist beispielsweise in [41] zu finden. In Kapitel (2) wird die Fokker-Planck-Gleichung vorgestellt.

1.3.2 Keldysh-Technik

Die Keldysh-Technik wird häufig für die Modellierung von Transportphänomenen verwendet. Sie kann insbesondere auch auf Systeme außerhalb des thermischen Gleichgewichts angewendet werden. Die Keldysh-Technik basiert auf der Quantenstatistik. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der Methode auf Grundlage Feynmanscher Pfadintegrale findet sich in [42], [43], [44]. Es ist jedoch auch möglich, die zugehörigen Dyson-Gleichungen aus der Schrödingergleichung herzuleiten. Es wird davon ausgegangen, dass die Zeitentwicklung des Systems aufgrund statischer und dynamischer Unordnung nicht reversibel ist. Daraus folgt, dass die vorwärts gerichtete und die rückwärts gerichtete Zeitrichtung gesondert behandelt werden müssen. Mit Hilfe des Keldysh-Formalismus können zeitliche Korrelationsfunktionen berech-

net werden. Dies ist ein Unterschied zum Nakajima-Zwanzig-Formalismus, der die zeitliche Entwicklung von Dichteoperatoren beschreibt. Es ist im Rahmen des Keldysh-Formalismus für eine vollständige Beschreibung des Systems nicht ausreichend, die Zeitentwicklung einer Greensfunktion zu berechnen. Stattdessen müssen drei unterschiedliche Greensfunktionen berechnet werden. Die retardierte und die avancierte Greensfunktion geben die Zeitentwicklung in den beiden Zeitrichtungen wieder, die Keldysh-Greensfunktion enthält die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände. Eine ausführliche Darstellung der Diagrammregeln findet sich in [45]. In den Kapitel (3) und (5) werden die wichtigsten Diagrammregeln für Ein-Teilchen-Greensfunktionen dargestellt.

Die Keldysh-Technik wurde bereits vielfach angewendet, um die durch Elektronenbewegungen verursachte Leitfähigkeit in ungeordneten Leitern zu untersuchen [46], [47], [48], [49], [50]. Ein ausführlicher Überblick über wichtige Anwendungen der Keldysh-Technik ist in [51] und [52] zu finden.

Die Keldysh-Technik kann auch verwendet werden, um die Dynamik klassischer Systeme zu untersuchen. In [53] wurde die Keldysh-Technik beispielsweise für die Modellierung von Alterungsprozessen in Gläsern verwendet.

1.3.3 Nicht-Markovsche Modelle

In der Literatur wurden verschiedene Modelle für den Ladungstransport in Alkaligläsern vorgeschlagen, die auf der Annahme basieren, dass die Glasumgebung durch die Ionen verändert wird und anschließend Relaxationen der Glasstruktur in den vorhergehenden Zustand stattfinden. Hierzu gehört beispielsweise das ‘unified site relaxation model’ [54], das ‘dynamic structure model’ [55] und das „kinetische Wechselwirkungsmodell“ [12] [56].

Grundlage dieser Modelle ist die Annahme, dass der Ionentransport räumlich und zeitlich diskret in sogenannten Sprüngen zwischen festen Gitterplätzen erfolgt. Der Mischalkaliefekt ist in diesen Modellen darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen Gitterplätze durch die Anwesenheit der Ionen energetisch verändert werden. Die zugrunde liegende Annahme, dass Relaxationsprozesse der Glasstruktur für die Leitfähigkeit der Gläser eine entscheidende Rolle spielen, ist jedoch in der Literatur

umstritten [57], [9].

Dem ‘jump relaxation model’ [58] zufolge wird die Dynamik der Ionen hauptsächlich durch die Coulomb Kräfte zwischen den Ionen bestimmt. Auch hier erfolgt die Bewegung durch Sprungprozesse.

In den meisten der in der Literatur vorgeschlagenen Modelle spielen chemische Details wie die genaue Form der chemischen Bindungen keine entscheidende Rolle.

In einem in [59] vorgestellten weiteren Modell wird der Ladungstransport ebenfalls durch Relaxationen der Glasstruktur bestimmt. Hier wird die Glasstruktur durch ein Netzwerk beschrieben. Die molekularen Bindungen zwischen den vorhandenen Teilchen haben diesem Modell zufolge einen entscheidenden Einfluss auf die geometrische Struktur des Netzwerkes.

1.3.4 Potentiallandschaft

Eine weitere Möglichkeit, den Ionentransport in Gläsern zu modellieren, besteht darin, den Einfluss der Glasumgebung auf die Ionen durch eine Potentiallandschaft darzustellen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, auf Grundlage eines solchen Modells die Leitfähigkeit zu berechnen. Beispielsweise kann hierfür auf die Perkolations-theorie zurück gegriffen werden. [9], [60] [61].

Kapitel 2

Klassisches Modell für die Leitfähigkeit von Alkali-Gläsern

In diesem Kapitel werden verschiedene Modelle für die Leitfähigkeit von Alkaligläsern auf Grundlage der klassischen Physik vorgestellt. Grundlage dieser Modelle ist die statistische Beschreibung der Ionen als gekoppeltes Viel-Teilchen-System. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass der Transport der Ionen durch einen Markov-Prozess hinreichend genau beschrieben werden kann. Die folgenden Berechnungen bauen teilweise auf dem in [7] vorgestellten Partikel-Paar-Modell auf. Die wesentlichen Elemente des Partikel-Paar-Modells werden in Abschnitt(2.2.2) dargestellt.

2.1 Vlasov-Gleichung

2.1.1 BBGKY-Hierarchie

Einem Vielteilchensystem, das N Teilchen enthält kann eine klassische Verteilungsfunktion $f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t)$ zugeordnet werden. Die zeitliche Entwicklung dieser Verteilungsfunktion ist durch die Liouville-Gleichung gegeben. Unter der Voraussetzung, dass nur zeitunabhängige Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen auftreten, ergibt sich für die Liouville-Gleichung:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t)}{\partial t} + \sum_{I=1}^N \frac{\vec{p}_I}{m_I} \nabla_{\vec{x}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \\
 & - \sum_{J=1, J \neq I}^N \nabla_{\vec{p}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \vec{F}_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J) \\
 & - \sum_{I=1}^N \nabla_{\vec{p}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \vec{F}_{ext,I}(\vec{x}_I) \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Hier bezeichnet $\vec{F}_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J)$ die Kraft zwischen den Teilchen mit den Indizes I und J. $\vec{F}_{ext,I}(\vec{x}_I)$ ist eine Kraft auf das Teilchen mit dem Index I, deren Ursache außerhalb des betrachteten Systems liegt.

Aufgrund der vielen Freiheitsgrade ist es nur mit nicht vertretbarem Aufwand möglich, die Zeitentwicklung dieser Verteilungsfunktion zu berechnen.

Der Erwartungswert einer beliebigen Observablen kann mit Hilfe der Verteilungsfunktion auf folgende Weise berechnet werden:

$$\langle A(t) \rangle = \int d^3x_1 \dots d^3x_N d^3p_1 \dots d^3p_N A(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) \tag{2.2}$$

Falls $A(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$ nicht explizit von allen Orts- und Impulskoordinaten abhängt ist es möglich, einen Teil der Integrationen in Gleichung(2.2) sofort auszuführen. Für die Berechnung der Erwartungswerte vieler makroskopische Größen ist es somit nicht notwendig, die exakte Form der Verteilungsfunktion f_N zu kennen.

Aus diesem Grund können Verteilungsfunktionen niedrigerer Ordnung verwendet werden, die von weniger Variablen abhängen:

$$f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t), f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t), \dots, f_{N-1}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N-1}, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{N-1}, t)$$

Wird in Gleichung (2.1) über die Variablen mit den Indizes 2..N integriert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t)}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m_1} \nabla_{x_1} f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) + \vec{F}_{ext}(\vec{x}_1) \nabla_{p_1} f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) \\
 &= \sum_N \int d^3 x_N \int d^3 p_N \vec{F}_{1N}(\vec{x}_1 - \vec{x}_N) \nabla_{p_1} f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_N, t) \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

Bei der Integration wurde ausgenutzt, dass die Verteilungsfunktion am Rand des Integrationsgebietes verschwindet und somit die beiden folgenden Relationen gelten:

$$\int d^3 x_k \nabla_{\vec{x}_k} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) = 0 \quad (2.4)$$

$$\int d^3 p_k \nabla_{\vec{p}_k} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) = 0 \quad (2.5)$$

Die Verteilungsfunktion $f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)$ gibt Zwei-Teilchen-Korrelationen wieder. Die zeitliche Entwicklung dieser Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion hängt von einer Drei-Teilchen-Verteilungsfunktion ab. Es lässt sich zeigen, dass für die verschiedenen Verteilungsfunktionen eine Gleichungshierarchie gilt. Die zeitliche Entwicklung einer Verteilungsfunktion der Ordnung $M < N$ hängt in dieser Gleichungshierarchie unter anderem von Verteilungsfunktionen der Ordnung $M + 1$ ab. Diese Gleichungshierarchie wird als BBGKY-Hierarchie bezeichnet [62]. Im Rahmen der Vlasov-Näherung wird nicht die gesamte Gleichungshierarchie sondern nur Gleichung (2.3) benötigt. In der Vlasov-Näherung wird vorausgesetzt, dass die Verteilungsfunktion f_2 in Gleichung (2.3) als Produkt von Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen dargestellt werden kann:

$$f_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) = f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) f_1(\vec{x}_2, \vec{p}_2, t) \quad (2.6)$$

Wird zusätzlich aus der Gleichungshierarchie die Gleichung für die Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion f_2 berücksichtigt, so erhält man den Boltzmannschen Stoßzahlansatz und schließlich die Boltzmann-Gleichung.

2.1.2 Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung

Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass in den betrachteten Gläsern keine Fließprozesse stattfinden. Der Einfluss der nicht mobilen Glasteil-

chen auf die mobilen Ionen kann in guter Näherung als Summe eines stochastischen Wärmebades und eines stochastischen zeitunabhängigen Potentials dargestellt werden. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich das Wärmebad im thermischen Gleichgewicht befindet. Zudem wird vorausgesetzt, dass die Stöße zwischen den Teilchen unkorreliert sind. Zusätzlich zu dieser dynamischen Unordnung wird auch die statische, strukturelle Unordnung der Glasstruktur berücksichtigt. Die statischen Kräfte, die durch die nicht-mobilen Glasteilchen auf die Ionen ausgeübt werden, werden zunächst in die externen Kräfte $F_{ext,I}(\vec{x}_I)$ einbezogen.

Die Verteilung der Ionen wird analog zur Liouville-Gleichung durch eine Verteilungsfunktion f_N beschrieben, die folgender Fokker-Planck-Gleichung genügt:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t)}{\partial t} \\
 & + \sum_{I=1}^N \frac{\vec{p}_I}{m_I} \nabla_{\vec{x}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \\
 & - \sum_{I,j=1, i \neq j}^N \nabla_{\vec{p}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \vec{F}_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J) \\
 & - \sum_{I=1}^N \nabla_{\vec{p}_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n, t) \vec{F}_{ext,I}(\vec{x}_I) \\
 & = \sum_I \eta \nabla_{v_I} (\vec{v}_I f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) - \Theta \nabla_{v_I} f_N(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)) \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Die Größe Θ ist proportional zur Temperatur des Wärmebades. η ist eine Dämpfungskonstante und beschreibt ein „Vergessen“ der Geschwindigkeit, das in der Zeit einen exponentiellen Verlauf hat.

Für die Einteilchenfunktion ergibt sich durch Integration analog zum Vorgehen bei Gleichung (2.3) die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung [63]:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t)}{\partial t} + \vec{v}_1 \nabla_{x_1} f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) + \vec{F}_{eff}(\vec{x}_1, t) \nabla_{p_1} f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) \\
 & = \eta \nabla_{v_1} (\vec{v}_1 f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t) - \Theta \nabla_{v_1} f_1(\vec{x}_1, \vec{p}_1, t)) \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Die Kräfte, die durch die jeweils anderen Ionen, durch das von außen angelegte elektrische Feld sowie die nicht-mobilen Teilchen verursacht werden, wurden hier zu einer effektiven Kraft zusammengefasst.

f_I bezeichnet im Folgenden die stationäre Verteilung des Teilchens, das durch den Index I gekennzeichnet ist. f_I^0 ist die zugehörige stationäre Lösung. Falls die thermische Bewegung dominiert und die inverse Lebensdauer η der Geschwindigkeiten groß ist, kann die Geschwindigkeitsverteilung in guter Näherung durch einer Maxwellverteilung beschrieben werden. Unter dieser Annahme kann über die Geschwindigkeit integriert werden, und es ergibt sich für die ortsabhängige Verteilungsfunktion:

$$\frac{\partial f_I(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \left\{ \vec{F}_{eff}(\vec{x}, t) f_I(\vec{x}, t) \right\} + D_I \Delta f_I(\vec{x}, t) \quad (2.9)$$

Bei der Beschreibung eines Mischalkaliglas müssen zwei verschiedene Verteilungsfunktionen und zwei unterschiedliche effektive Kräfte verwendet werden.

Teilchen der selben Teilchensorte sind ununterscheidbar und werden jeweils durch die selbe Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion beschrieben. Die Verteilungsfunktionen f_L und f_J bezeichnen in der hier verwendeten Notation Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen. L und J können dabei jeweils die Werte $J, L = 1, 2$ annehmen.

$$\frac{\partial f_L(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \left\{ \vec{F}_{eff,L}(\vec{x}, t) f_L(\vec{x}, t) \right\} + D_L \Delta f_L(\vec{x}, t) \quad (2.10)$$

Die effektive Kraft ergibt sich als Summe aus den Wechselwirkungen mit den Ionen des selben Elements, der Wechselwirkung mit den Ionen des jeweils anderen Elementes und der Wechselwirkung mit der Glasstruktur.

$$\vec{F}_{eff,L}(x) = \vec{F}_L(\vec{x}) + \sum_{J=1,2} \int d^3 x' \vec{F}_{LJ}(\vec{x}_L - \vec{x}') f_J(\vec{x}') \quad (2.11)$$

Die Kraft $\vec{F}_L(\vec{x})$ ist eine stochastische Kraft und wird durch farbiges Rauschen beschrieben. Die effektive Kraft, die auf das betrachtete Teilchen wirkt, enthält zudem die Kräfte, die durch die anderen Ionen verursacht werden. Aufgrund der vorgenommenen Vlasov-Näherung enthält die rechte Seite von Gleichung (2.10) keine Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktionen sondern die Produkte von Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen. Die effektive Kraft, die auf ein Ion wirkt, hängt somit von der Verteilungsfunktion für die betrachtete Ionensorte und von der Verteilungsfunktion für die jeweils andere Ionensorte ab. Die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung für ein Mischalkaliglas führt somit auf zwei nicht-lineare gekoppelte Differentialgleichungen.

In Gleichung (2.11) wurde der Grenzfall einer großen Teilchenzahl betrachtet, in dem folgende Näherung gerechtfertigt ist:

$$\frac{N_L - 1}{N_L} \approx 1 \quad (2.12)$$

Für die Fouriertransformierten der stochastischen Kräfte gilt:

$$\langle F_{L,\alpha}(\vec{k}_L) \rangle = 0 \quad (2.13)$$

$$\langle F_{L,\alpha}(\vec{k}_L) F_{J,\beta}(\vec{k}_J) \rangle = \delta_{\alpha,\beta} \delta(\vec{k}_L + \vec{k}_J) \frac{k_{L\alpha} k_{J\beta}}{k_L^2} \Phi_{LJ}(\vec{k}_L) \quad (2.14)$$

Die Mittelwerte $\langle \dots \rangle$ werden bezüglich aller möglichen Realisierungen der Glasstruktur bei der vorgegebenen Temperatur gebildet. Die griechischen Indizes kennzeichnen die jeweiligen Komponenten der Vektoren. Es wird vorausgesetzt, dass die Korrelationsfunktionen höherer Ordnung als Summe aller möglichen Produkte von Zwei-Teilchen-Korrelationen dargestellt werden können.

Nach einer Fourier- und Laplace-Transformation bezüglich des Raumes und der Zeit hat die Fokker-Planck-Gleichung folgende Form:

$$(z + D_L k_L^2) f_L(\vec{k}_L, z) = 1 + \int d^3 k' \int dz' \vec{k} \vec{F}_{eff,L}(\vec{k}', z') f_L(\vec{k}_L - \vec{k}', z - z') \quad (2.15)$$

$$\vec{F}_{eff,L}(\vec{k}', z) = \vec{F}_L(\vec{k}') + \sum_{J=1,2} \vec{F}_{LJ}(\vec{k}', z') f_J(\vec{k}', z) \quad (2.16)$$

In der Literatur wird häufig angenommen, dass das effektive Potential in der Vlasov-Gleichung zeitunabhängig ist. In dem vorliegenden Modell wird hingegen ein zeitabhängiges effektives Potential in die Vlasov-Gleichung eingesetzt.

Die Fokker-Planck-Gleichung kann als Kontinuitätsgleichung interpretiert werden:

$$\frac{\partial f_L(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nabla \vec{S}_L(\vec{x}, t) \quad (2.17)$$

$\vec{S}_L(\vec{x}, t)$ kennzeichnet hierbei die Stromdichte der Teilchen mit dem Index l. Es gilt:

$$\vec{S}_L(\vec{x}, t) = \vec{F}_{eff,L}(\vec{x}, t) f_L(\vec{x}, t) + D_L \nabla f_L(\vec{x}, t) \quad (2.18)$$

Das Gleichgewicht liegt dann vor, wenn der Strom an allen Orten gleich Null ist.

Die aus der Stationaritätsbedingung $S_L(\vec{x}, t) = 0$ hervorgehende Gleichung kann im Ortsraum ohne Weiteres gelöst werden. Es ergibt sich:

$$f_0(\vec{x}) = N \frac{e^{-\frac{U_{eff}(\vec{x})}{D}}}{\int d^3x' e^{-\frac{U_{eff}(\vec{x}')}{D}}} \quad (2.19)$$

N ist proportional zur Zahl der jeweiligen Teilchen. Für das Potential $U_{eff}(\vec{x})$ gilt:

$$\vec{F}_{eff}(\vec{x}) = \nabla U_{eff}(\vec{x}) \quad (2.20)$$

Diese Funktion kann in den Fourierraum transformiert werden indem zunächst die Exponentialfunktion als unendliche Summe dargestellt wird. Im Impulsraum kann die stationäre Verteilungsfunktion als Summe einer Deltafunktion und verschiedener Faltungsprodukte dargestellt werden.

Insbesondere kann die Zwei-Teilchen-Wechselwirkung durch eine Potentialfunktion dargestellt werden. Im Ortsraum gilt:

$$\vec{F}_{JK}(\vec{x}) = \nabla_{\vec{x}} U_{JK}(\vec{x}) \quad (2.21)$$

Für die Fouriertransformierte gilt entsprechend:

$$\vec{F}_{JK}(\vec{k}) = i\vec{k} U_{JK}(\vec{k}) \quad (2.22)$$

Die Leitfähigkeit des Systems ergibt sich aus dem Integral über die Stromdichte im Ortsraum. Wird das externe elektrische Feld explizit in der Fokker-Planck-Gleichung berücksichtigt, so muss der Wert des Gradienten der Verteilungsfunktion an der Stelle $\vec{k} = 0$ betrachtet werden. Wird das Fluktuations-Dissipations-Theorem verwendet, so muss der Wert des Laplaceoperators der Verteilungsfunktion an der Stelle $\vec{k} = 0$ betrachtet werden. Dies entspricht im Ortsraum einer Integration über das gesamte Integrationsgebiet. Für die Berücksichtigung der Anfangsbedingungen wird bei der Berechnung der Leitfähigkeit somit lediglich der Wert an der Stelle $\vec{k} = 0$ benötigt. Die genaue Form der zeitunabhängigen Verteilungsfunktion spielt dabei keine Rolle. In den folgenden Abschnitten wird dies ausführlicher erläutert. Die weiteren Eigenschaften von f_0 werden in Abschnitt (2.2.6) behandelt.

2.2 Berechnung der Leitfähigkeit

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten, die Leitfähigkeit des Systems aus einer Einzelteilchen-Verteilungsfunktionen zu bestimmen. Eine Möglichkeit besteht darin, das externe elektrische Feld explizit in die Vlasov-Gleichung einzubeziehen.

In Gleichung (2.17) wurde bereits gezeigt, dass die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung als Kontinuitätsgleichung interpretiert werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass in Abwesenheit des elektrischen Feldes der Strom in der gesamten Probe verschwindet. Zu einem Anfangszeitpunkt t_0 wird das externe elektrische Feld eingeschaltet. Die Zeitentwicklung der Verteilungsfunktion wird nach dem Zeitpunkt t_0 durch eine Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung beschrieben, die das elektrische Feld explizit enthält. Gleichung (2.18) muss dann folgendermaßen erweitert werden:

$$\vec{S}_L(\vec{x}, t) = \vec{F}_{eff,L}(\vec{x}, t)f_L(\vec{x}, t) + D_L \nabla f_L(\vec{x}, t) + \nabla_{\vec{x}_L} \vec{F}_{eL}(\vec{x}, t)f(\vec{x}, t) \quad (2.23)$$

Die Zeitentwicklung der Verteilungsfunktion ist in Anwesenheit des elektrischen Feldes folgendermaßen gegeben:

$$\begin{aligned} (z + D\vec{F}_{eL}\vec{k} + D_L\vec{k}_L^2)f_L(\vec{k}_L, z) &= f_L(\vec{k}_L, t=0) \\ &+ \int d^3k' \int dz' \vec{k} \vec{F}_{eff,L}(\vec{k}', z') f_L(\vec{k}_L - \vec{k}', z - z') \end{aligned} \quad (2.24)$$

Gleichung (2.23) kann nun nach dem elektrischen Feld entwickelt werden. Anschließend wird über alle Komponenten von \vec{x} integriert. Vor dem Einschalten des elektrischen Feldes ist der Strom Null. Die Terme Nullter Ordnung des elektrischen Feldes verschwinden daher. Für die Leitfähigkeit des Systemes müssen nur die Terme berücksichtigt werden, die linear in \vec{F}_{eL} sind. Effekte, die nichtlinear vom externen elektrischen Feld abhängen, werden vernachlässigt.

Eine weitere Methode zur Berechnung der Leitfähigkeit besteht in der Anwendung des Fluktuations-Dissipations-Theorems. In dem System treten ständig lokale räumliche thermische Fluktuationen auf. Diese verschwinden aufgrund von Diffusion nach kurzer Zeit jedoch wieder. Wenn die thermische Bewegung gegenüber der durch das elektrische Feld hervorgerufenen Drift dominiert, dann befindet sich das System der

Ladungsträger stets in der Nähe des thermischen Gleichgewichts. Der elektrische Ladungstransport durch die Ionen lässt sich in diesem Fall direkt auf die Diffusion der Ionen zurückführen. Für die lineare Antwort gilt unter diesen Annahmen die verallgemeinerte Einstein-Relation Dies setzt somit voraus, das bereits ein Modell für den Ladungstransport vorliegt. [64]:

$$\langle x_{\parallel}^2 \rangle_0 = 2 \frac{k_B T}{F} \langle x_{\parallel} \rangle_F \quad (2.25)$$

x_{\parallel} ist die Komponente des Ortsvektors des Teilchen, die parallel zur Richtung des angelegten Feldes ist. F ist die Stärke des Feldes, der Index $_0$ kennzeichnet das Verhalten der Teilchen ohne ein elektrisches Feld.

2.2.1 Berücksichtigung des elektrischen Feldes in der Vlasov-Gleichung

Wird ein elektrisches Feld F_{eL} angelegt und vorausgesetzt, dass sich das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im thermischen Gleichgewicht befindet, so lautet die Fokker-Planck-Gleichung nach einer Fouriertransformation:

$$\begin{aligned} f_L(\vec{k}_L, z) &= \frac{N_L}{(z + i\vec{k}_L \vec{F}_{eL} D_L + D_L \vec{k}_L^2)} \\ &+ \int dz' \int d^3k' \frac{\vec{k}' \vec{F}_{eff,L}(\vec{k}', z) f_L(\vec{k}_L - \vec{k}', z - z')}{(z' + i\vec{k}' \vec{F}_{eL} D_L + D_L \vec{k}'^2)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Durch die Skalierung der Kraft ist gewährleistet, dass der Beitrag der Teilchen mit dem Index L zur Leitfähigkeit proportional zum Diffusionskoeffizienten ist, wenn der Einfluss der Kräfte gegen Null geht. Gleichung (2.26) kann aufgrund der stochastischen Kräfte nicht in einer analytisch geschlossenen Form gelöst werden. Um Gleichung(2.26) im Rahmen der Störungstheorie behandeln zu können, wird die folgende Darstellung gewählt:

$$\begin{aligned} f_L(\vec{k}_L, z) &= \frac{N_L}{(z + i\frac{\vec{F}_{eL}}{D_L} + D_L \vec{k}_L^2)} \\ &+ \int dz' \int d^3k' \frac{f_L(\vec{k}_L - \vec{k}', z - z')}{(z' + i\vec{k}' \frac{\vec{F}_{eL}}{D_L} + D_L \vec{k}'^2)} \end{aligned}$$

$$+ \vec{k} \left\{ \sum_{J=1,2} \vec{F}_{LK}(\vec{k}') f_J(\vec{k}', z) + \vec{F}_J(\vec{k}') f_J(\vec{k}', z) \right\} \quad (2.27)$$

Wird die linke Seite von Gleichung(2.27) in die rechte Seite der Gleichung eingesetzt, so ergeben sich verschiedene Produkte aus den Verteilungsfunktionen, den deterministischen Wechselwirkungen $F_{LJ}(\vec{k}')$ sowie den stochastischen Kräften $\vec{F}_J(\vec{k}')$. Dieses Vorgehen kann prinzipiell unendlich oft wiederholt werden, so dass auf der rechten Seite der Gleichung eine unendliche Summe aus verschiedenen Produkten entsteht. Anschließend wird unter Berücksichtigung von Gleichung (2.14) der Mittelwert über die strukturelle Unordnung gebildet. Die Produkte aus den stochastischen Kräften werden bei der Mittelwertbildung durch die Korrelationsfunktionen aus Gleichung (2.14) ersetzt. Die Mittelwerte von Produkten aus mehr als zwei stochastischen Kräften können als Produkte von Korrelationsfunktionen zweiter Ordnung dargestellt werden, wobei über alle möglichen Permutationen summiert werden muss.

In der vorliegenden Arbeit wird nur die Störungsrechnung bis zweiter Ordnung verwendet. Dies bedeutet, dass nur Produkte betrachtet werden, die maximal zwei verschiedene Potentialfunktionen bzw. Korrelationsfunktionen enthalten.

Die Verwendung der Störungstheorie ist gerechtfertigt, wenn die Störung durch die stochastischen Potentiale sowie durch die direkte Wechselwirkung zwischen den Teilchen klein gegenüber den Diffusionskoeffizienten des ungestörten Systems ist. In diesem Fall wird der Ladungstransport durch die thermische Bewegung der Ionen dominiert.

In Abbildung(2.1) und Abbildung(2.2) werden die schematischen Darstellungen für die verschiedenen Summanden erläutert.

Aus der Struktur von Gleichung (2.26) geht hervor, dass die Wechselwirkung des betrachteten Ions mit dem effektiven Potential als Erzeugung eines neuen Teilchens interpretiert werden kann. Der Vertex, der in Abbildung(2.1) die Wechselwirkung mit dem effektiven Potential kennzeichnet, ist somit der Ausgangspunkt einer neuen Fermionenlinie. Da die Zeitentwicklung dieses zusätzlichen Teilchens keine Rolle spielt, wird die zugehörige Fermionenlinie im folgenden Kapitel immer senkrecht zu der ursprünglichen Fermionenlinie gezeichnet. Mit Hilfe dieser Darstellung kann in den Graphen zwischen dem betrachteten, propagierenden Teilchen und den anderen Teilchen, die das effektive Potential verursachen, besser unterschieden werden.

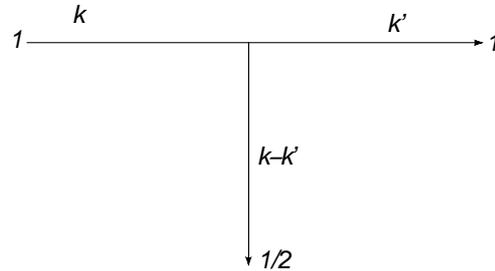


Abbildung 2.1: Wechselwirkung zwischen zwei Ionen. Die Bezeichnung „1/2“ bedeutet dabei, dass es sich um die Teilchen der Sorte 1 oder der Sorte 2 handeln kann.



Abbildung 2.2: Wechselwirkung mit der stochastischen Kraft

Die in der Diagrammstruktur erkennbare Erzeugung eines Teilchens stellt zunächst eine Verletzung der Erhaltung der Teilchenzahl dar. In jedem Summanden der rechten Seite von Gleichung (2.26) ist im Vergleich zur linken Seite der Gleichung eine zusätzliche Verteilungsfunktion zu finden, da die effektive Kraft von den Verteilungsfunktionen der Ionen abhängt. Bei der Herleitung der Ein-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung (2.8) aus der Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung (2.7) wurde über die Koordinaten der Teilchen integriert. Die scheinbare Verletzung der Teilchenzahlerhaltung, die sich in der Struktur des Diagramms (2.1) widerspiegelt ist auf diese Integration zurück zu führen.

In Abbildung (2.2) wird die Wechselwirkung zwischen einem Ion und dem stochastischen Potential dargestellt. Aufgrund der durchgeführten Mittelung bezüglich der Glasstruktur verschwindet der entsprechende Summand in der Störungsreihe.

In der Störungsreihe treten unter anderem Summanden auf, die nur die Kraft \vec{F}_1 enthalten und die einen nicht verschwindenden Beitrag zur Leitfähigkeit ergeben. Einer dieser Summanden wird in Abbildung(2.3) schematisch dargestellt. Die eingezeichnete gewellte Linie repräsentiert die Korrelationsfunktion der stochastischen Kraft. In [7] wurde gezeigt, dass sich hieraus lediglich eine Korrektur zum Diffusionskoeffizienten der Teilchen ergibt, die nicht von der Konzentration der Ionen abhängt. In Abschnitt(2.4) werden diese Terme in einer verallgemeinerten Form berechnet.



Abbildung 2.3: zweimalige Wechselwirkung mit der stochastischen Kraft nach der Mittelung

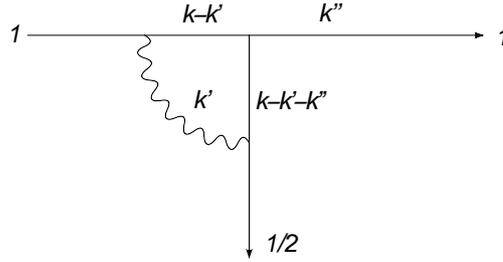


Abbildung 2.4: Wechselwirkung mit dem stochastischen Potential und direkte Wechselwirkung zwischen den Ionen. Der daraus resultierende Beitrag zum Strom ist durch δS_L gegeben.

Der Summand, der in Abbildung (2.4) dargestellt ist, ergibt folgenden Beitrag zur Stromdichte:

$$\delta S_L(z) \propto \sum_{J=1}^2 z^2 \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \nabla_{\vec{k}} \int d^3 k' \int d^3 k'' \int dz' \frac{k_\alpha k'_\alpha \phi_{LJ}(\vec{k}') (k_\beta - k'_\beta) k''_\beta U_{LJ}(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'')}{(D_L \vec{k}^2 + D_L \vec{k} \vec{F}_{eL} + z)} \frac{f_L(\vec{k}'', z') f_J(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'', z - z')}{(D_J (\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'')^2 + D_J (\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'') \vec{F}_{eL} + z - z')} \frac{1}{(D_L \vec{k}'^2 + D_L \vec{k}' \vec{F}_{eL} + z') (D_L (\vec{k} - \vec{k}')^2 + D_L (\vec{k} - \vec{k}') \vec{F}_{eL} + z)} \quad (2.28)$$

Über doppelt auftretende griechische Indizes wird gemäß der Einsteinschen Summenkonvention summiert. Wird als Anfangsbedingung für die Verteilungsfunktion $f_J(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k}'', z - z')$ das thermische Gleichgewicht gewählt, so lässt sich leicht zeigen, dass die Integration über k' nur an der Stelle $\vec{k}'' = \vec{k}$ einen Beitrag liefert. Analog liefert die Integration über z' nur an der Stelle $z' = z$ einen Beitrag. Zudem kann Gleichung(2.28) nach F_{eL} entwickelt werden. Daraus folgt in guter Näherung:

$$\delta S_L(z) \propto \sum_{J=1}^2 \frac{N_L N_J \int d^3 k' \vec{k}'^4 \phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}'^2 + z\right) \left(D_J \vec{k}'^2 + z\right) \vec{k}'^2} \left\{ \frac{D_L}{D_L \vec{k}'^2 + z} + \frac{D_J}{D_J \vec{k}'^2 + z} \right\} \quad (2.29)$$

In Gleichung (2.29) kann die Integration über k' in verschiedene Gebiete aufgeteilt werden, in denen jeweils $D_J \vec{k}'^2$ bzw. $D_L \vec{k}'^2$ größere beziehungsweise kleiner als z sind. Der Wert von $\frac{1}{z}$ kann als relevante Zeitskala interpretiert werden. Die charakteristische Wegstrecke, die die Ionen im Mittel zurücklegen liegt in der Größenordnung von $\frac{1}{D_L \vec{k}'^2}$ bzw. $\frac{1}{D_J \vec{k}'^2}$. Es kann vorausgesetzt werden, dass die Korrelationsfunktion $\phi_{LJ}(\vec{k}')$ der stochastischen Potentiale im Ortsraum für $\vec{x} \rightarrow \infty$ gegen Null geht und dass eine Längenskala existiert, durch die die Korrelationsfunktion charakterisiert werden kann. Falls die Strecke, die die Teilchen in der charakteristischen Zeit $\frac{1}{z}$ im Ortsraum zurücklegen, groß gegenüber der charakteristischen Längenskala der Korrelationsfunktion ist, liefert nur einer der genannten Integrationsbereiche einen Beitrag zur Integration über k' . Eine detaillierte Diskussion dieser Näherung findet sich auch in [7] im Zusammenhang mit dem Partikel-Paar-Modell.

Daraus folgt für kleine Werte von z den Betrag der Leitfähigkeit:

$$\delta \sigma_L \propto \sum_{J=1}^2 \frac{N_L N_J \int d^3 k' \phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(\vec{k}')}{D_L D_J \vec{k}'^2} \quad (2.30)$$

Dieser Beitrag zur Leitfähigkeit besitzt ein negatives Vorzeichen und stellt somit eine Verringerung der Leitfähigkeit im Vergleich zum ungestörten System dar. Um die gesamte Korrektur zur Leitfähigkeit des Systems zu erhalten müssen S_1 und S_2 addiert werden.

Alle Diagramme, in denen zu Beginn die deterministische Wechselwirkung auftritt, liefern keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Berechnet man z.B. den Beitrag, der dem Diagramm in Abbildung(2.5) zugeordnet werden kann, so ergeben sich durch Entwicklung nach \vec{F}_{eL} zwei Beiträge, die in der Summe Null ergeben.

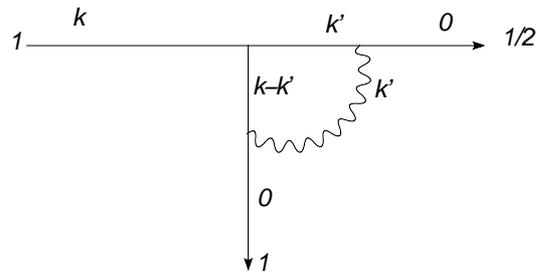


Abbildung 2.5: Das einlaufende Ion tritt zunächst in Wechselwirkung mit einem anderen Ion, anschließend werden beide Ionen an den stochastischen Potentialen gestreut

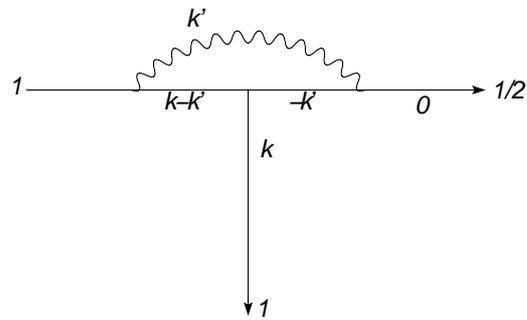
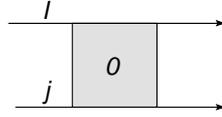


Abbildung 2.6: zweimalige Wechselwirkung des einlaufenden Ions mit dem stochastischen Potential. Zwischen den beiden Streu-Ereignissen tritt das Ion mit einem weiteren Ion in Wechselwirkung. Der entsprechende Summand liefert keinen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems


 Abbildung 2.7: graphische Darstellung des Propagators P_0

2.2.2 Vergleich mit dem Partikel-Paar-Modell

Im Partikel-Paar-Modell [7] wird die Leitfähigkeit eines Mischalkaliglasses auf Grundlage einer Zwei-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung berechnet. Entsprechend werden in diesem Modell nur Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktionen verwendet, die als Propagatoren interpretiert werden können. Die Zeitentwicklung dieser Propagatoren kann analog zur Fokker-Planck-Gleichung für Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen berechnet werden und ergibt nach einer Fouriertransformation bezüglich den Ortskoordinaten und der Zeit:

$$\begin{aligned}
 P(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) = & P_0(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) \\
 & + iP_0(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) \int d^3k' \vec{k}_1 \vec{F}_1(\vec{k}') P_0(\vec{k}_1 - \vec{k}', \vec{k}_2, z) \\
 & + iP_0(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) \int d^3k' \vec{k}_2 \vec{F}_2(\vec{k}') P_0(\vec{k}_1, \vec{k}_2 - \vec{k}', z) \\
 & + iP_0(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) \int d^3k' (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{F}_{12}(\vec{k}') P_0(\vec{k}_1 + \vec{k}', \vec{k}_2 - \vec{k}', z) \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

Die Kraft $\vec{F}_{12}(\vec{k}')$ beschreibt die direkte Wechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Teilchen. Die Kräfte $\vec{F}_1(\vec{k}')$ und $\vec{F}_2(\vec{k}')$ sind stochastisch und haben die selben Eigenschaften wie die stochastischen Kräfte in der vorgestellten Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung.

Für den Propagator des ungestörten Systems, der Ausgangspunkt für die Störungsrechnung ist, gilt:

$$P(\vec{k}_1, \vec{k}_2, z) = \frac{1}{D_1 \vec{k}_1^2 + D_2 \vec{k}_2^2 + z} \quad (2.32)$$

Zu graphischen Veranschaulichung werden ebenfalls Feynman-Diagramme verwendet.

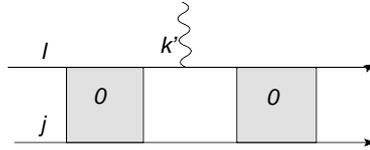


Abbildung 2.8: Eines der beiden Teilchen wird an der Glasumgebung gestreut

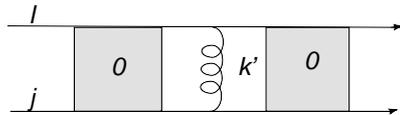


Abbildung 2.9: Die beiden betrachteten Teilchen werden aufgrund der direkten Wechselwirkung aneinander gestreut

Im Partikel-Paar-Modell kann die Zeitentwicklung von Zwei-Teilchen-Propagatoren nicht als Produkt von Ein-Teilchen-Propagatoren dargestellt werden. Um die zeitliche Abfolge der unterschiedlichen Streueignisse zu verdeutlichen wurden in den zugehörigen Graphen die Propagatoren des ungestörten Systems gesondert gekennzeichnet. Die wesentlichen Bestandteile dieser Diagramme sind in Abbildung(2.7), Abbildung(2.8) und in Abbildung (2.9) dargestellt. Eine ausführlichere Diskussion der zugehörigen Graphen findet sich in [7].

Ein Vergleich zeigt, dass im Partikel-Paar-Modell der selbe Beitrag durch die Summe der Diffusionskoeffizienten und Interdiffusionskoeffizienten der beiden Diagramme in Abbildung(2.10) entsteht.

Der obere Graph in Abbildung (2.10) symbolisiert die zweimalige Streuung eines der beiden Teilchen mit dem stochastischen Potential. Zwischen den beiden Streueignissen treten die beiden betrachteten Teilchen miteinander in Wechselwirkung. In dem unteren der beiden Graphen in Abbildung (2.10) werden beide Teilchen jeweils einmal an den stochastischen Potentialen gestreut.

In diesem Abschnitt wurde ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit unmittelbar aus der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung für ein Teilchen berechnet werden kann. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Partikel-Paar-Modell, dessen Grundlage eine Zwei-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung ist. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit eine effektive Ein-Teilchen-Größe ist und aus einem effektiven Ein-Teilchen-Modell berechnet werden kann.

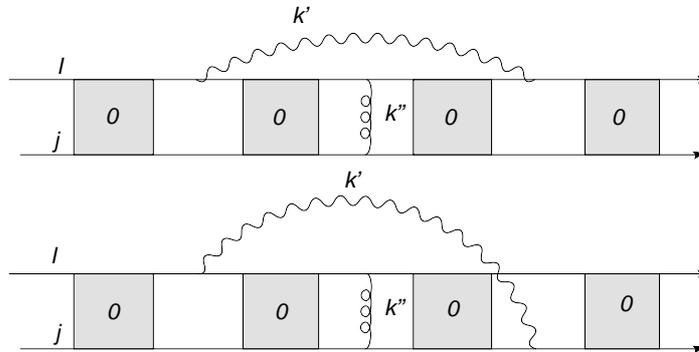


Abbildung 2.10: Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Teilchen und Streuung an stochastischen Potentialen im Partikel-Paar-Modell

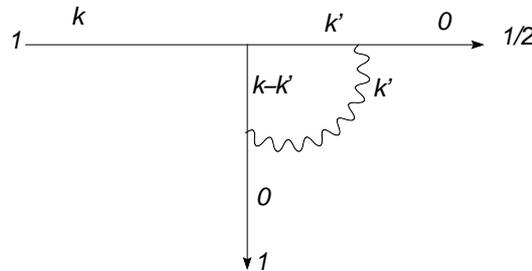


Abbildung 2.11: Streuung an einem Teilchen und anschließende Streuung beider Teilchen an der Glasstruktur. Der entsprechende Beitrag zu den Fluktuationen Stromdichte ist $D_{L,1}$

2.2.3 Berechnung der Leitfähigkeit aus den Fluktuationen

Aufgrund der statischen Fluktuationen der Glasstruktur treten in der Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion ebenfalls Fluktuationen auf. Diese unterscheiden sich von den thermischen Fluktuationen, für die die Einstein-Relation in Gleichung (2.25) gilt. In diesem Abschnitt wird das Fluktuations-Dissipations-Theorem dennoch auf die statischen Fluktuationen angewendet und verglichen, ob das Ergebnis für die Leitfähigkeit mit dem Ergebnis aus Abschnitt(2.2.1) übereinstimmt.

Die Einstein-Relation in Gleichung (2.25) enthält die Fluktuationen in Abwesenheit des elektrischen Feldes. Deshalb wird im folgenden Abschnitt das elektrische Feld nicht berücksichtigt. Davon abgesehen wird aber die selbe schematische Darstellung wie in Abschnitt (2.2.1) verwendet. Der in Abbildung(2.11) dargestellte Summand

ergibt den folgenden Beitrag zum Diffusionskoeffizienten:

$$D_{L,1} = \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Delta_{\vec{k}} \int dz' \int d^3 k' \frac{k_\alpha k'_\alpha (k_\beta - k'_\beta) k'_\beta k'_\gamma (-k'_\gamma) \Phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(-\vec{k}')}{\vec{k}'^2 \left(D_L (\vec{k} - \vec{k}')^2 + z' - z \right) \left(D_J \vec{k}'^2 + z' \right)} \quad (2.33)$$

Hier wurde bereits analog zum Vorgehen bei Gleichung (2.28) über k'' integriert. Zudem wurde die Verteilungsfunktion des einlaufenden Teilchens durch $\frac{1}{z}$ ersetzt. Im Zähler und im Nenner von Gleichung(2.33) tritt dadurch jeweils der Faktor z^2 auf, der gekürzt werden kann. Nach weiteren Umformungen wird Gleichung(2.33) zu:

$$D_{L,1} = \int d^3 k' \vec{k}'^2 \Phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(-\vec{k}') \left\{ \frac{1}{(D_J + D_L) \vec{k}'^2 + z} - \frac{2D_L \vec{k}'^2}{\left((D_J + D_L) \vec{k}'^2 + z \right)^2} \right\} \quad (2.34)$$

Für den Beitrag zur Gleichstromleitfähigkeit ergibt sich analog zum Vorgehen in Gleichung (2.29):

$$D_{L,1} = \int d^3 k' \Phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(-\vec{k}') \left\{ \frac{1}{D_J + D_L} - \frac{2D_L}{(D_J + D_L)^2} \right\} \quad (2.35)$$

In Abschnitt(2.2.1) wurde bereits darauf hingewiesen, dass das entsprechende Diagramm keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert, wenn die lineare Antwort auf ein elektrisches Feld berechnet wird.

In Abbildung(2.12) ist eine weiterer Summand graphisch dargestellt. Der zugehörige Beitrag zum Diffusionskoeffizienten ergibt sich im Grenzfall $z \rightarrow 0$ zu:

$$D_{L,2} = - \int d^3 k' \Phi_{LJ}(\vec{k}') U_{LJ}(-\vec{k}') \frac{1}{D_J D_L} \quad (2.36)$$

Der Diffusionskoeffizient eines Teilchens ergibt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge:

$$D_{L,gesamt} = D_L + D_{L,1} + D_{L,2} \quad (2.37)$$

Ein Vergleich mit Gleichung(2.30) zeigt, dass die beiden dargestellten Methoden zur

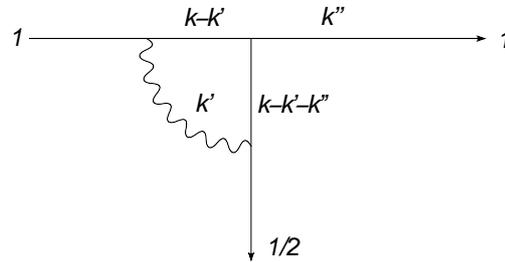


Abbildung 2.12: Streuung des einlaufenden Ions an der Glasstruktur, anschließende Streuung an einem Ion, das wiederum an der Glasstruktur gestreut wird.

Berechnung der Leitfähigkeit zu verschiedenen Ergebnissen führen.

Ein Ansatz, der in der Plasmaphysik häufig verwendet wird, besteht darin, eine kleine Abweichung vom Gleichgewicht zu betrachten.

$$f(\vec{k}_L, z) = f_0(\vec{k}_L) + f'(\vec{k}_L, z) \quad (2.38)$$

Da $f_0(\vec{k}_L)$ zeitunabhängig ist, gilt:

$$f_0(\vec{k}_L, z) = \frac{f_0(\vec{k}_L)}{z} \quad (2.39)$$

Dieser Ansatz führt wieder auf die selben Terme, die auch bei Verwendung des oben diskutierten Ansatzes auftreten, falls f' zum Zeitpunkt $t = 0$ Null sind. f' muss zu jedem Zeitpunkt über den Ortsraum gemittelt Null ergeben, da sonst die Normierung von f nicht mehr korrekt ist. Im Fourierraum muss also $f'(\vec{k}_L = 0) = 0$ sein. Sind die Fluktuationen zum Zeitpunkt $t = 0$ Null, so erhält man für die Leitfähigkeit das selbe Ergebnis wie bei obigen Beobachtungen.

Bei den Fluktuationen in Gleichungen (2.38) handelt es sich um thermisches Rauschen. Die betrachteten Teilchen sind Bestandteil eines Vielteilchensystems. Im Rahmen der klassischen Physik ist es prinzipiell möglich, zu jedem beliebigen Zeitpunkt jedem Teilchen des Systems eine eindeutige Teilchenposition zuzuordnen. Falls die Zahl N der Teilchen in dem System unendlich groß ist ergibt sich hieraus die Einzelteilchen-Verteilungsfunktion $f(\vec{x}, t)$. Hieraus kann ohne Weiteres die Fouriertransformierte gewonnen werden. In einem beliebig großen Vielteilchensystem kann somit auch die Verteilungsfunktion für die Fluktuationen in Gleichung (2.38) zumindest

im Prinzip experimentell bestimmt werden.

In dem vorliegenden Modell hängen die beiden Verteilungsfunktionen, die die beiden Ionensorten beschreiben, unter anderem von den stochastischen Potentialen ab. Die Mittelung über das stochastische Potential kann als Mittelung über alle möglichen Realisierungen der Glasstruktur interpretiert werden. Diese Mittelung entspricht einer Integration über den gesamten Konfigurationsraum der nicht mobilen Glasteilchen. In dem vorliegenden Modell wurde in guter Näherung davon ausgegangen, dass die Glasstruktur statisch ist. Daraus folgt, dass die zu dieser Mittelung zugehörigen Korrelationsfunktionen der Positionen der Glasteilchen nicht durch die Summation eines einzelnen Vielteilchensystems gegeben sind. Diese Mittelung entspricht einer Summation über unendlich viele Vielteilchensysteme.

Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich, dass die Fluktuationen, die in diesem Abschnitt behandelt wurden, sich von thermischen Fluktuationen unterscheiden und mathematisch anders behandelt werden müssen. Für die in diesem Abschnitt betrachteten Fluktuationen gilt somit das Fluktuations-Dissipations-Theorem nicht.

2.2.4 Leitfähigkeit aus Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion

Im Folgenden wird die Vielteilchen-Verteilung und die zugehörige Fokker-Planck-Gleichung betrachtet und gezeigt, welche Informationen über das System beim Übergang zur Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung verloren gehen und wie sich dieser Verlust an Information auf die Berechnung der Leitfähigkeit auswirkt.

Wird in Gleichung (2.7) über die Impulse aller betrachteten Teilchen integriert, so erhält man eine Fokker-Planck-Gleichung für die Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)}{\partial t} = & \sum_{J=1}^N D_J \vec{\Delta}_{\vec{x}_J} P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \\
 & - \sum_{J=1}^N \nabla_{\vec{x}_J} \left(\vec{F}_J(\vec{x}_J) P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \right) \\
 & - \sum_{L < J} (\nabla_{\vec{x}_J} - \nabla_{\vec{x}_L}) \left(\vec{F}_{JL}(\vec{x}_J - \vec{x}_L) P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \right) \\
 & - \sum_{J=1}^N \nabla_{\vec{x}_J} \left(\vec{F}_{eL}(\vec{x}_J) P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \right) \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

Diese Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung lautet in Fourierdarstellung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N, t)}{\partial t} = & - \sum_{J=1}^N D_J \vec{k}_J^2 P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N, t) \\ & - i \sum_{J=1}^N \vec{k}_J \int d^3 k' \vec{F}_J(\vec{k}') P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_J - \vec{k}', \dots, \vec{k}_N, t) \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} & - i \sum_{J,L} (\vec{k}_J - \vec{k}_L) \int d^3 k' \vec{k}' \vec{F}_{JL}(\vec{k}') P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_J - \vec{k}', \vec{k}_L + \vec{k}', \dots, \vec{k}_N, t) \\ & + i \sum_{J=1}^N D_J \vec{k}_J \vec{F}_{eL} P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N, t) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Um die Leitfähigkeit des Systems zu berechnen, muss der Ladungsschwerpunkt des Systems berechnet werden. Tragen alle Teilchen die selbe Ladung, so gilt für den Ladungsschwerpunkt

$$\vec{x}_s = \frac{1}{N} \sum_{J=1}^N \vec{x}_J \quad (2.43)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Ladungsschwerpunkt ist durch die Verteilungsfunktion P_s gegeben:

$$P_s(\vec{x}_s) = \int d^3 x_1 \dots \int d^3 x_N P(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \delta \left(\vec{x}_s + \frac{1}{N} \sum_{J=1}^N \vec{x}_J \right) \quad (2.44)$$

Für die Fouriertransformierte lässt sich leicht folgender Zusammenhang zeigen:

$$P_s(k_s) = P \left(\vec{k}_1 = \frac{\vec{k}'}{N}, \dots, \vec{k}_N = \frac{\vec{k}'}{N} \right) \quad (2.45)$$

Es wird vorausgesetzt, dass für die Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion und somit auch für die Verteilungsfunktion des Schwerpunktes das Fluktuations-Dissipations-Theorem Gültigkeit besitzt. In Gegensatz zur Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung werden hier die Korrelationen zwischen den Teilchen berücksichtigt, die auf die Korrelationen der Glasstruktur zurück zu führen sind. Die Leitfähigkeit des Systems ist somit proportional zum Diffusionskoeffizienten des Schwerpunktes. Dieser ist gege-

ben durch:

$$\begin{aligned}
 D_s &= \int d^3 x_s \vec{x}_s^2 P(\vec{x}_s) \\
 &= N \Delta_{k'} P(\vec{k}') \Big|_{\vec{k}'=0} \\
 &= N \sum_{I=1}^N \Delta_{k_I} P(\vec{k}_L, \dots, \vec{k}_N) \Big|_{\vec{k}_L=\dots=\vec{k}_N=0} \\
 &\quad + 2N \sum_{I<J} \nabla_{k_I} \nabla_{k_J} P(\vec{k}_L, \dots, \vec{k}_N) \Big|_{\vec{k}_L=\dots=\vec{k}_N=0}
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Eine alternative Möglichkeit, die Leitfähigkeit des Systems zu bestimmen, besteht darin, den Gradienten von $P(\vec{k}')$ an der Stelle $\vec{k}' = 0$ nach dem elektrischen Feld zu entwickeln. Dieses Vorgehen erfolgt analog zum Vorgehen in Abschnitt(2.2.1) für die Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion.

Um aus der Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung wieder die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung für die Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion zu erhalten, müssen verschiedene Näherungen vorgenommen werden.

Zunächst wird die Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion näherungsweise als Produkt von Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen dargestellt:

$$P(\vec{k}_L, \dots, \vec{k}_N) = P_1(\vec{k}_L) \dots P_N(\vec{k}_N) \tag{2.47}$$

Die Vlasov-Näherung ist im Allgemeinen nur gerechtfertigt, wenn die Korrelationen zwischen den Teilchen schwach sind.

Zudem wird vorausgesetzt, dass die Zahl der Teilchen beliebig groß ist.

In Gleichung(2.42) wird folgende Näherung durchgeführt:

$$\begin{aligned}
 &\vec{k}_I \int d^3 k' \vec{k}' \vec{F}_{IJ}(\vec{k}') P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_I - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \dots, \vec{k}_N, t) \\
 &= \vec{k}_I \int d^3 k' \vec{k}' \vec{F}_{IJ}(\vec{k}') P(\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_I - \vec{k}', \vec{k}', \dots, \vec{k}_N, t)
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Für ununterscheidbare Teilchen gilt zudem:

$$P_I(\vec{k}_I) = P_J(\vec{k}_J) \tag{2.49}$$

Mit Hilfe der genannten Näherungen erhält man wieder die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung. Für eine Berechnung der Leitfähigkeit des Systems im Rahmen der Vlasov-Näherung können die genannten Näherungen an Gleichung(2.46) durchgeführt werden. Die Information über die Korrelationen zwischen den Teilchen geht hierbei verloren.

Nun wird ein System betrachtet, in dem sich Teilchen zweier verschiedenere Sorten befinden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen identischer Teilchen können addiert werden. Wird für beide Teilchensorten die Näherung $\frac{N_L-1}{N_J} \approx 1$ vorgenommen, so erhält man die beiden oben dargestellten Vlasov-Gleichungen. Wird die Leitfähigkeit aus der Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung berechnet, so sind die Ergebnisse für das Fluktuations-Dissipations-Theorem und die Entwicklung des Gradienten nach F_{eL} gleich.

Beim Übergang zur Vlasov-Gleichung gehen offensichtlich sowohl für die Fluktuationen als auch für den Gradienten Informationen verloren. Damit wird auch das Ergebnis für die Leitfähigkeit in beiden Fällen verfälscht.

2.2.5 Zwei-Teilchen-Näherung

In diesem Abschnitt wird anhand der Diagramme zweiter Ordnung der Störungstheorie der Zusammenhang zwischen der Vlasov-Näherung und dem Partikel-Paar-Modell aufgezeigt.

In den Abbildungen (2.13),(2.14) und (2.15) wird dargestellt, welche Diagramme des Partikel-Paar-Modells und der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung einander entsprechen. Aufgrund der Vernachlässigung der Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Teilchen geht in der Vlasov-Näherung die Information über die Interdiffusionskoeffizienten verloren. Für den Diffusionskoeffizienten des Schwerpunktes ergeben die beiden vorgestellten Modelle daher unterschiedliche Ergebnisse. Die lineare Antwort des Ladungsschwerpunktes auf ein elektrisches Feld ist in beiden Modellen jedoch gleich. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die lineare Antwort eine effektive Ein-Teilchen-Größe ist, während der Diffusionskoeffizient des Ladungsschwerpunktes eine effektive Zwei-Teilchen-Größe ist.

Die Korrelationen zwischen den Teilchen sind in dem vorliegenden Modell auf die Eigenschaften der Glasstruktur zurück zu führen. Wie bereits erwähnt, muss zwischen

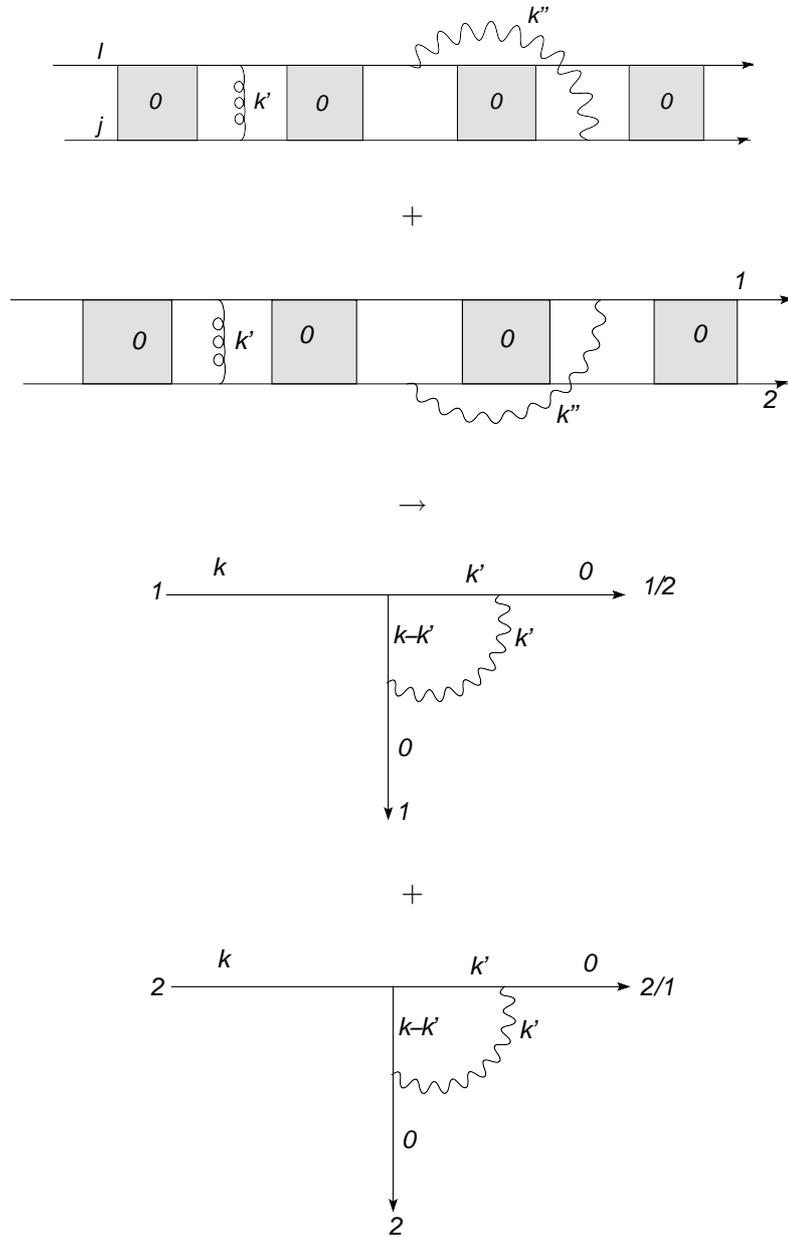


Abbildung 2.13: Den beiden oberen Diagrammen, die im Partikel-Paar-Modell auftreten, entsprechen in der Vlasov-Gleichung die beiden unteren Diagramme. Zunächst werden zwei Ionen aneinander gestreut, anschließend werden beide Ionen jeweils an der Glasstruktur gestreut. Im Partikel-Paar-Modell ist die Reihenfolge der beiden letzten Streuergebnisse wichtig, im Ein-Teilchen-Modell nicht.

den thermischen Fluktuationen und den strukturellen Fluktuationen der Glasstruktur unterschieden werden, das Dissipations-Fluktuations-Theorem besitzt hier keine Gültigkeit.

2.2.6 Renormierung des zeitunabhängigen effektiven Potentials

Im Ortsraum kann das effektive Potential auf folgende Weise berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 U_{eff,L}(\vec{x}) = U_L(\vec{x}) &+ \int d^3x' U_{LL}(\vec{x} - \vec{x}') N_I \frac{e^{\frac{U_{eff,L}(\vec{x}')}{D_L}}}{\int d^3x'' e^{\frac{U_{eff,L}(\vec{x}'')}{D_L}}} \\
 &+ \int d^3x' U_{LJ}(\vec{x} - \vec{x}') N_L \frac{e^{\frac{U_{eff,J}(\vec{x}')}{D_J}}}{\int d^3x'' e^{\frac{U_{eff,J}(\vec{x}'')}{D_J}}} \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung kann das effektive Potential als unendliche Summe von verschiedenen Produkten dargestellt werden. Es lässt sich zeigen, dass diese Summe mit der störungstheoretischen Berechnung der Verteilungsfunktion zusammenhängt.

Für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten müssen die Mittelwerte $\langle U_{effI} \rangle$ und $\langle U_{effI} U_{effJ} \rangle$ gebildet werden.

Es gilt:

$$\langle U_{eff,L}(\vec{x}) \rangle = \int d^3x U_{LL}(\vec{x}) N_L + \int d^3x U_{LJ}(\vec{x}) N_J \quad (2.51)$$

In Gleichung (2.51) wird die Mittelung über die strukturelle Unordnung durch eine Integration über den Ortsraum ersetzt. Da Gläser als selbstmittelnd betrachtet werden können ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt. Hier wird erneut ersichtlich, dass sich die Mittelung über die strukturelle Unordnung von der Mittelung über thermische Fluktuationen unterscheidet. Analog hierzu ist auch bei den Korrelationsfunktionen höherer Ordnung zwischen dem thermischen Mittelwert und der Mittelung über die strukturelle Unordnung zu unterscheiden. Aus Gleichung(2.51)

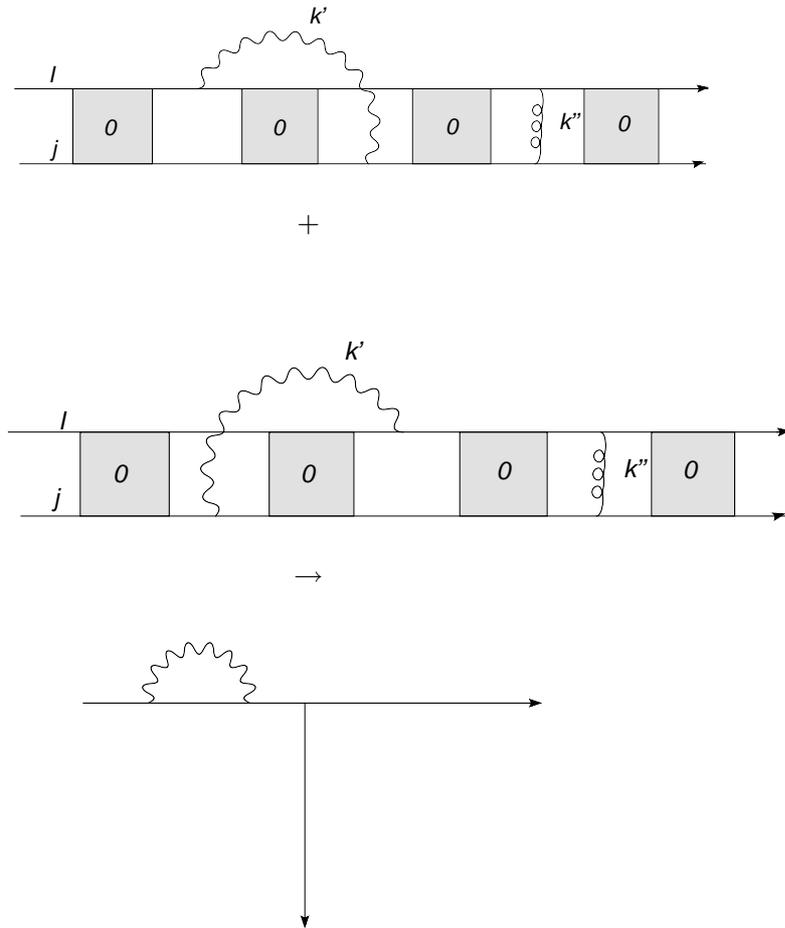


Abbildung 2.14: In den beiden oberen Graphen ist zu sehen, wie im Partikel-Paar-Modell zwei Ionen zunächst jeweils an der Glasstruktur und anschließend aneinander gestreut werden. Zu dem unteren dieser Diagramme gibt es im Ein-Teilchen-Modell keine Entsprechung, da der betreffende Summand bei der Mittelwertbildung verschwindet.

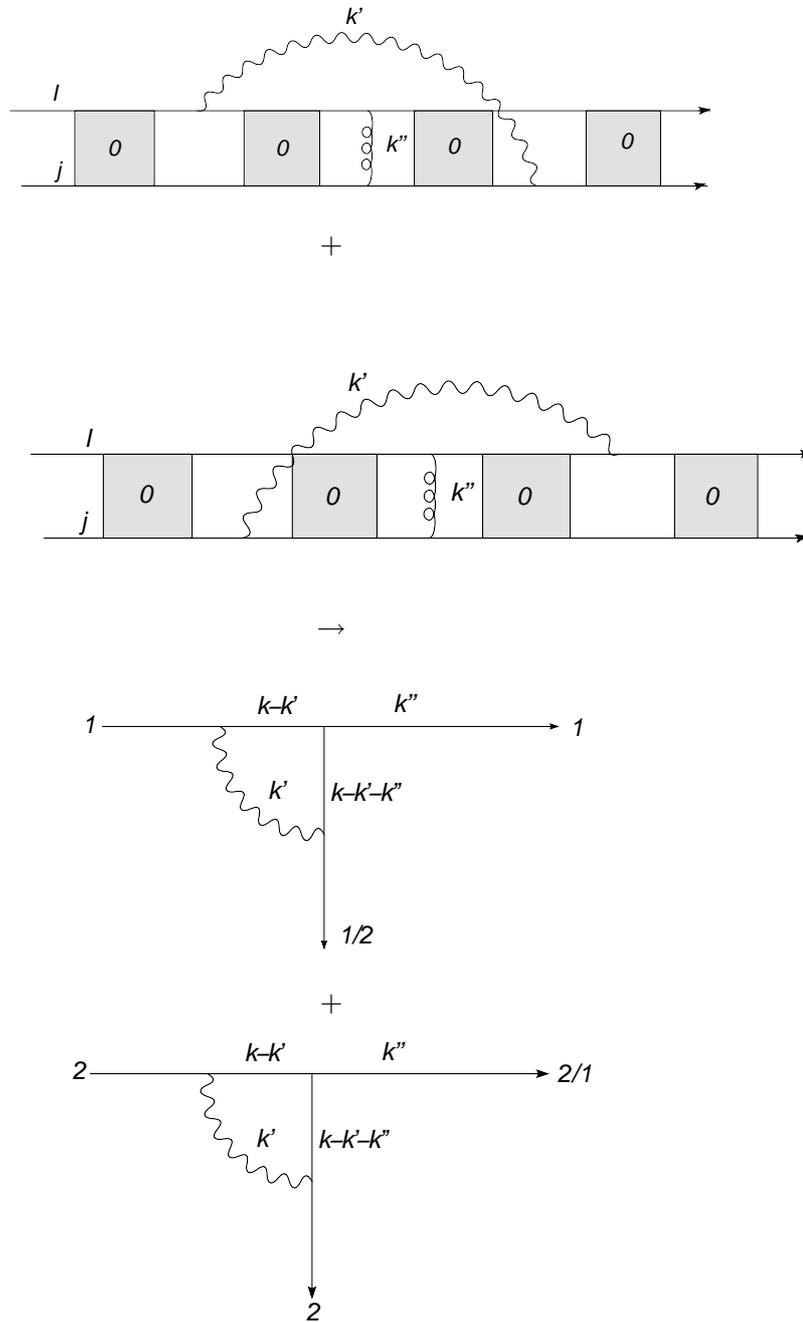


Abbildung 2.15: Eines der Teilchen wird zunächst an der Glasstruktur gestreut, danach werden die beiden Teilchen aneinander gestreut, anschließend wird das jeweilige andere Teilchen an der Glasstruktur gestreut. In der Ein-Teilchen-Näherung müssen die Beiträge zur Stromdichte für beide Teilchensorten berechnet werden.

wird sofort ersichtlich:

$$\langle \vec{F}_{eff,L}(\vec{x}) \rangle = 0 \quad (2.52)$$

Die Korrelationen und die Kreuzkorrelationen zwischen den Potentialen werden im Fourierraum berechnet.

$$\langle U_{eff,L}(\vec{k}) U_{eff,J}(-\vec{k}) \rangle = \int d^3x_1 \int d^3x_2 e^{i(\vec{x}_2 - \vec{x}_1)\vec{k}} \langle U_{eff,L}(\vec{x}_1) U_{eff,J}(\vec{x}_2) \rangle \quad (2.53)$$

Um eine Integralgleichung für das effektive Potential zu erhalten wird die Darstellung im Impulsraum verwendet. Im stationären Fall gilt:

$$N_L = D\vec{k}^2 f_L(\vec{k}) + i\vec{k} \int d^3k' \left(\vec{F}_{eff,L}(\vec{k} - \vec{k}') f_L(\vec{k}') \right) \quad (2.54)$$

$$\vec{F}_{eff,L}(\vec{k}) = \vec{F}_L(\vec{k}) + \vec{F}_{LL}(\vec{k}) f_L(\vec{k}) + \vec{F}_J(\vec{k}) f_J(\vec{k}) \quad (2.55)$$

Bei der Durchführung der Fouriertransformation muss für jede Komponente des Vektors \vec{k} zwischen positiven und negativen Werten unterschieden werden. An der Stelle $\vec{k} = 0$ tritt für jede Komponente ein Vorzeichenwechsel auf. Der Übergang zwischen dem Ortsraum und dem Impulsraum ist somit durch eine Laplacetransformation gegeben. Bei der Fouriertransformation über \vec{k} muss berücksichtigt werden, dass die Gesamtzahl der Teilchen und somit der Wert an der Stelle $\vec{k} = 0$ vorgegeben ist.

Es fällt auf, dass die Gleichungen (2.54) und (2.55) die gleiche Struktur haben wie die Diagramme höherer Ordnung in der Fokker-Planck-Gleichung für den Spezialfall $z = 0$.

Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich, dass auch die zeitunabhängige Verteilung der Ionen durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben wird. Daraus folgt, dass die in diesem Kapitel dargestellten Berechnungen der Gleichstrom-Leitfähigkeit aus der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung auch dann zu dem selben Ergebnis führt, wenn die stationäre Verteilung als Anfangsbedingung verwendet wird.

2.2.7 Diskussion

Aus den vorhergehenden Abschnitten folgt, dass im kritisch überdämpften Fall nur die Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung eine vollständige Beschreibung des Sys-

tems liefert. Diese Fokker-Planck-Gleichung erfasst nicht nur die Dynamik der auftretenden Fluktuationen sondern auch die statische Verteilung der Teilchen. Um die Korrekturen zu den stochastischen Potentialen, die durch die Verteilung der Teilchen entstehen, zu berücksichtigen, muss das Partikel-Paar-Modell durch die Berechnung von Termen höherer Ordnung erweitert werden.

Aus dem vorgenommenen Vergleich zwischen dem Fluktuations-Dissipations-Theorem und einer konsistenten Berücksichtigung eines externen elektrischen Feldes folgt, dass die Leitfähigkeit des Systems im Rahmen des Fluktuations-Dissipations-Theorems nur aus einer Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung konsistent berechnet werden kann. Diese Fokker-Planck-Gleichung muss die Dynamik aller Ladungsträger, die am Ladungstransport teilnehmen, umfassen.

2.3 Vielteilchen-Modell

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt ist es möglich, die Leitfähigkeit von Alkaligläsern mit Hilfe einer Zwei-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung näherungsweise zu berechnen.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die Berechnung der Leitfähigkeit von Alkaligläsern im Rahmen der Vlasovgleichung zu inkonsistenten Ergebnissen führen kann. Dies ist darauf zurück zu führen, dass ein Teil der auftretenden Fluktuationen im Rahmen dieser Näherung vernachlässigt wird.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie auf Grundlage einer Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion ein effektives Zwei-Teilchen-Modell aufgestellt und aus diesem die Leitfähigkeit des Systems konsistent berechnet werden kann. Dies stellt eine Verallgemeinerung des Partikel-Paar-Modells dar. Hierfür ist es notwendig, verschiedene Diagramme zu betrachten, die mehr als zwei Teilchen enthalten und zu untersuchen, welchen dieser Diagramme ein nicht verschwindender Beitrag zur Leitfähigkeit zugeordnet werden kann. Diese Diagramme werden anschließend zusammengefasst.

Aus Gleichung (2.42) geht hervor, dass identische Teilchen, die durch den selben ungestörten Diffusionskoeffizienten und die selben Wechselwirkungs-Potentiale charakterisiert werden, ununterscheidbar sind. Im Folgenden werden mehrere Mehrteilchen-Diagramme betrachtet. Nach Gleichung (2.42) besitzen alle Teilchen den selben Im-

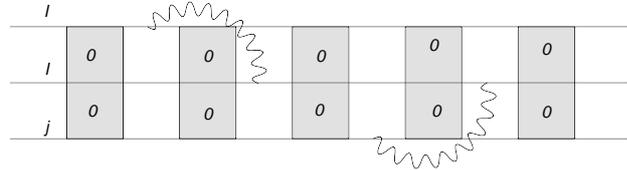


Abbildung 2.16: Drei Teilchen werden jeweils an der Glasstruktur gestreut. Da das System nur zwei verschiedene Teilchensorten enthält, haben mindestens zwei der Teilchen die selbe Identität. Das Diagramm ist reduzibel

puls \vec{k} . Bei der Berechnung der Leitfähigkeit wird der Grenzfall $\vec{k} \rightarrow 0$ betrachtet. Die Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung (2.42) kann ebenfalls störungstheoretisch behandelt werden. Die relevanten Propagatoren sind durch Viel-Teilchen- Korrelationsfunktionen gegeben.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden in den Graphen jeweils nur die Teilchen eingezeichnet, die an den jeweils betrachteten Streuprozessen beteiligt sind. Die Form der jeweiligen Summanden hängt von der zeitliche Reihenfolge der auftretenden Streueignisse ab. Der Propagator des wechselwirkungsfreien Systems wird auch hier jeweils gesondert gekennzeichnet. Die Zahl der Teilchen ist in den hier betrachteten Diagrammen größer als zwei. Der Propagator P_0 enthält somit ebenfalls die Information über mehr als zwei Teilchen. Die Teilchenzahl bleibt in allen auftretenden Vertices erhalten. Auch hier treten die stochastische Wechselwirkung mit der Glasstruktur sowie direkte Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf.

Einige der dargestellten Diagramme enthalten zusätzliche freie Fermionenlinien. Diese freien Fermionenlinien repräsentieren Teilchen, die an weiteren Streuprozessen teilnehmen. Diese zusätzlichen Streupartner sind nicht eingezeichnet. Für das betrachtete Teilchen muss die Summe aus den in diesen Streuprozessen abgegebenen und aufgenommenen Impulsen Null ergeben.

Es kann zwischen reduziblen und irreduziblen Diagrammen unterschieden werden. Als reduzibel werden in diesem Spezialfall alle Diagramme bezeichnet, die als Produkt von Ein- und Zwei-Teilchen-Diagrammen dargestellt werden können. Die Diffusionskoeffizienten und der Interdiffusionskoeffizient der beiden Teilchen mit dem

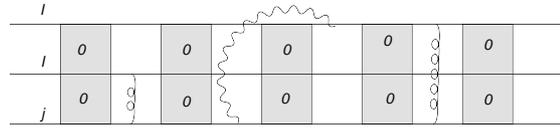


Abbildung 2.17: Diese Diagramm ist irreduzibel. Das Diagramm enthält zudem sowohl stochastische Wechselwirkungen als auch direkte Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Diagramme dieser Form, zu deren Beginn eine direkte Streuung zwischen zwei Teilchen stattfindet liefern keinen Beitrag zur Leitfähigkeit

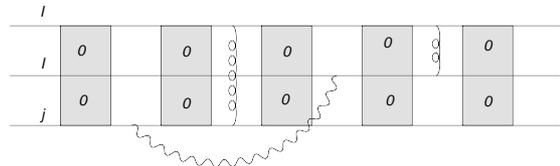


Abbildung 2.18: Beispiel für ein irreduzibles Diagramm

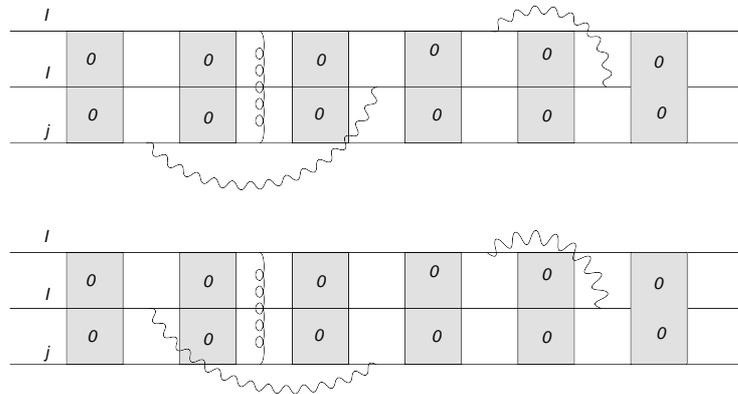


Abbildung 2.19: Bei diesen beiden Diagrammen trägt nur der Interdiffusionskoeffizient der beiden unteren Teilchen zur Leitfähigkeit des Systems bei. Alle anderen Beiträge werden sofort zu Null. Die Rechnung kann analog zu [7] durchgeführt werden. Diese Diagramme sind ebenfalls irreduzibel

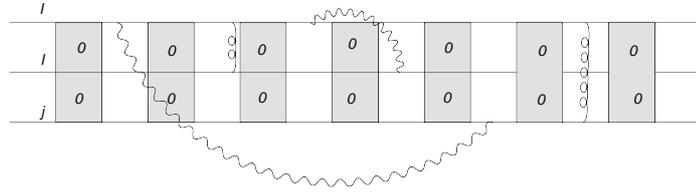


Abbildung 2.20: mehrfache Streuung von drei Teilchen aneinander und an der Glasstruktur

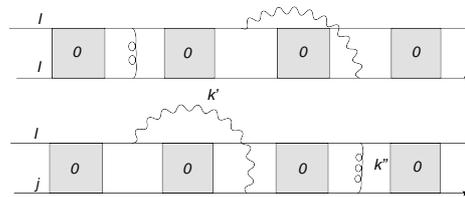


Abbildung 2.21: jeweils einmalige Streuung der Teilchen an der Glasstruktur und einmalige Streuung der Teilchen aneinander.

Index l in Abbildung(2.20) können durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten zusammengefasst werden. Das Diagramm kann somit in die beiden Diagramme zerlegt werden, die in Abbildung(2.21) abgebildet sind. In dem unteren Diagramm in Abbildung (2.21) ist der ungestörte Propagator nun nicht mehr durch den Diffusionskoeffizienten des ungestörten Systems gegeben sondern durch einen neuen Propagator der einen neuen, effektiven Diffusionskoeffizienten beinhaltet.

An den Beispieldiagrammen in den Abbildungen (2.16), (2.17), (2.18), (2.19), (2.20) und (2.21) kann man folgendes erkennen:

Zu jedem Teilchen, das gestreut wird, kann genau ein Vertex zugeordnet werden, der den Faktor \vec{k} enthält. In Folge dieses Streuprozesses besitzt das betreffende Teilchen unmittelbar vor später stattfindenden Streuprozessen einen anderen Impuls.

Um die Leitfähigkeit des Systems aus dem Viel-Teilchen-Propagator zu berechnen müssen nach Gleichung (2.42) alle Impulse gleichgesetzt werden um den Propagator für den Ladungsschwerpunkt zu erhalten. Alle Beiträge, die proportional zu $\vec{k}_I - \vec{k}_J$ sind, ergeben keinen Beitrag zur Leitfähigkeit, wenn $\vec{k}_I = \vec{k}_J = \vec{k}$ gesetzt wird. Die Leitfähigkeit des Systems wird durch den Wert der zweiten Ableitung an der Stelle $\vec{k} = 0$ bestimmt. Daraus folgt, dass in jedem Diagramm nur maximal zwei Teilchen

zur Leitfähigkeit beitragen, die Impulse der anderen Teilchen können ohne Verlust an Information sofort gleich Null gesetzt werden.

Daraus folgt, dass ein Diagramm nicht zur Leitfähigkeit beiträgt, wenn bei mehr als zwei Teilchen der jeweils erste Streuprozess durch die Streuung an dem stochastischen Potential gegeben ist.

Aus Symmetriegründen verschwinden zudem die Beiträge der Diagramme, in denen zu Beginn zwei Vertices mit stochastischer Wechselwirkung auftreten. Beispiele hierfür sind in Abbildung(2.24) und in Abbildung(2.23) eingezeichnet.

Aus den genannten Argumenten folgt, dass es möglich ist, alle Viel-Teilchen-Diagramme, die einen Beitrag zur Leitfähigkeit repräsentieren, als effektive Zwei-Teilchen-Diagramme darzustellen. Diese effektiven Zwei-Teilchen-Diagramme werden nach den selben Regeln gebildet wie die Zwei-Teilchen-Diagramme im Partikel-Paar-Modell. Die Korrelationsfunktionen zwischen den stochastischen Potentialen müssen jedoch durch effektive Korrelationsfunktionen ersetzt werden. Diese effektiven Korrelationsfunktionen stellen eine Zusammenfassung der relevanten Mehr-Teilchen-Effekte dar. Alle Mehrteilchen-Diagramme, die einen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems ergeben, können auf diesem Weg als effektive Zwei-Teilchen-Diagramme dargestellt werden.

Diese effektiven Korrelationsfunktionen sind ebenso wie die Korrelationsfunktionen zwischen den stochastischen Kräften zeitunabhängig. Die Verwendung einer effektiven Korrelationsfunktion stellt zudem eine Möglichkeit dar, um Zwei-Teilchen-Diagramme zu Ein-Teilchen-Diagrammen zusammen zu fassen. Die effektive Korrelationsfunktion für die zweimalige Streuung des selben Teilchens kann unter Berücksichtigung der genannten Ausschlusskriterien durch die Diagramme in Abbildung(2.22) dargestellt werden.

Zwei Beiträge zur effektiven Korrelationsfunktion, die für die Vereinfachung von Mehr-Teilchen-Diagrammen verwendet wird, sind in Abbildung(2.25) dargestellt. Die Definition der effektiven Korrelationsfunktion kann erweitert werden, indem in den Abbildungen(2.22) und (2.25) zwischen den beiden Streuereignissen an dem stochastischen Potential beliebig viele weitere Streuereignisse eingefügt werden.

Insbesondere kann das effektive Potential für die Selbstwechselwirkung nur im Rahmen eines effektiven Zweiteilchen-Modelles konsistent verwendet werden. Hierin be-

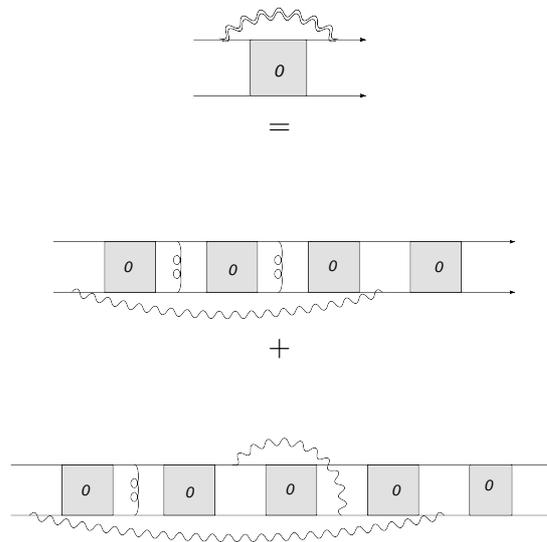


Abbildung 2.22: effektive Korrelationsfunktion für zweimalige Streuung des selben Teilchens. Das jeweils unterste Teilchen kann an weiteren Teilchen gestreut werden

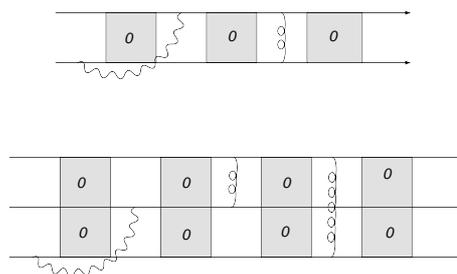


Abbildung 2.23: Diagramme, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern

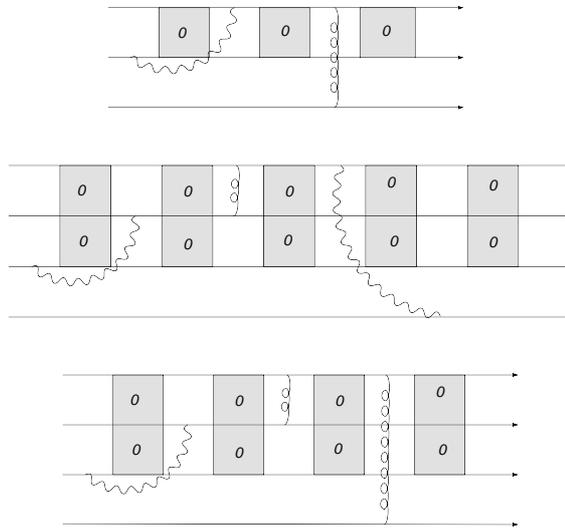


Abbildung 2.24: Diagramme, die keinen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems ergeben

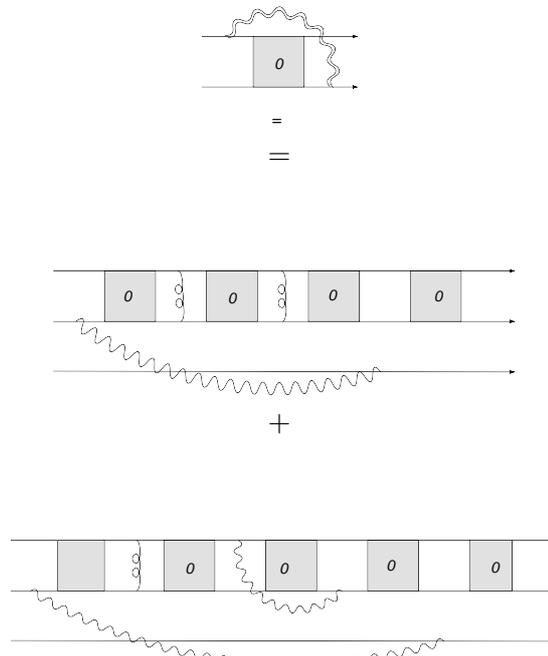


Abbildung 2.25: effektive Korrelationsfunktion für Streuung an verschiedenen Teilchen

steht ein wesentlicher Unterschied zur Vlasov-Gleichung. Die effektive Korrelationsfunktion für die zweimalige Streuung an dem selben Teilchen kann nur dann verwendet werden, wenn das zugehörige Diagramm Teil eines Diagramms mit drei oder mehr Teilchen ist. Die Verwendung dieser effektiven Wechselwirkung in einem Diagramm, das keine weiteren Teilchen enthält, ist identisch mit der Vlasov-Näherung für Ein-Teilchen-Verteilungsfunktionen.

Aus der Diagrammstruktur ergibt sich analog zu dem Vorgehen in Abschnitt(2.2.6) in erster Ordnung folgende Gleichung für die effektiven zeitunabhängigen Korrelationsfunktionen im stationären Fall:

$$\Phi_{eff}^{IJ}(\vec{k}') \approx \Phi^{IJ}(\vec{k}') + \sum_k \Phi^{IJ}(\vec{k}') U_{Jk} P_0(\vec{k}', z=0) \left(U_{kJ}(\vec{k}') + \Phi_{kJ}(\vec{k}') \right) P_0(\vec{k}) \quad (2.56)$$

Diese Gleichung gilt sowohl für die effektiven Korrelationsfunktionen als auch für die effektiven Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen den beiden unterschiedlichen stochastischen Potentialen. Diese Gleichung enthält nur die beiden Terme niedrigster Ordnung. Eine mögliche Erweiterung besteht darin, P_0 jeweils durch die Lösung der Fokker-Planck-Gleichung zu ersetzen. Bei diesem Vorgehen würden alle Diagramme berücksichtigt, in denen keine Überkreuzungen zwischen den Linien vorhanden sind.

Es ist bemerkenswert, dass in der Definition der effektiven Korrelationsfunktion keine Zeitsymmetrie vorliegt: Wird die Richtung des Zeitpfeiles geändert so müssen für die Berechnung der effektiven Korrelationsfunktion andere Diagramme ausgewertet werden. Die Richtung des Zeitpfeiles ist somit entscheidend, obwohl die effektive Korrelationsfunktion auf den ersten Blick zeitunabhängig ist. Die Bedeutung der Richtung des Zeitpfeiles ist eine Folge der statistischen Behandlung der Streuprozesse.

2.3.1 starke deterministische Kräfte

In diesem Abschnitt wird davon ausgegangen, dass die Korrelationsfunktionen der stochastischen Kräfte klein gegenüber den deterministischen Kräften sind. Die einfachsten Diagramme zur effektiven Wechselwirkung, die keine Überschneidungen enthalten, sind in Abbildung(2.26) dargestellt. Diagramme, die nur deterministische

Wechselwirkungen enthalten, leisten keinen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass der Schwerpunkt des Systems in Abwesenheit externer Kräfte eine Erhaltungsgröße ist. Analog zum Partikel-Paar-Modell ergeben sich auch in dem hier verwendeten Viel-Teilchen-Modell nur Beiträge zur Leitfähigkeit aus der Störungstheorie wenn sowohl direkte Wechselwirkungen zwischen den Teilchen als auch stochastische Wechselwirkungen mit der Glasstruktur berücksichtigt werden. Die effektive Wechselwirkung kann in dieser Näherung als unendliche Summe dargestellt werden:

$$\Phi_{LJ}(\vec{k}) = \Phi_{LJ}^0(\vec{k}) + \Phi_{LJ}^1(\vec{k}) + \Phi_{LJ}^2(\vec{k}) + \dots \quad (2.57)$$

$$\Phi_{LJ}^0(\vec{k}) = \Phi_{LJ}(\vec{k}) \quad (2.58)$$

$$\Phi_{LJ}^1(\vec{k}) = N_k \Phi_{LJ}(\vec{k}) \frac{U_{Lk}(\vec{k}) U_{kJ}(\vec{k})}{D_k \vec{k}^2} \quad (2.59)$$

$$\Phi_{LJ}^2(\vec{k}) = N_k N_s \Phi_{LJ}(\vec{k}) \frac{U_{Lk}(\vec{k}) U_{ks}(\vec{k}) U_{sL}(\vec{k})}{D_k \vec{k}^2 D_s \vec{k}^2} \quad (2.60)$$

Die verwendeten Indizes können jeweils verschiedenartige oder gleichartige Teilchen kennzeichnen. Es ist nicht möglich, die komplette Lösung in einer geschlossenen Form darzustellen.

Das Konzept, den Einfluss der anderen Teilchen durch ein effektives Potential zu beschreiben führt zu inkonsistenten Ergebnissen, wenn nur ein Ein-Teilchen-Modell betrachtet wird. Im Rahmen eines Zwei-Teilchen-Modelles kann das Konzept konsistent angewendet werden, es entspricht der Berücksichtigung höherer Terme in der Störungstheorie. Im nächsten Kapitel werden einige dieser Terme berechnet.

2.4 erweitertes Partikel-Paar-Modell

Aus der Vielteilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilung und der Tatsache, dass der Diffusionskoeffizient des Ladungsschwerpunktes eine Zwei-Teilchen-Größe ist, geht hervor, dass eine Zwei-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsverteilung prinzipiell ausreichend für die Berechnung der Leitfähigkeit des Systems ist. Der Einfluss weiterer Teilchen auf die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Teilchen sowie auf Interdiffusionskoeffizienten wird in diesem Abschnitt zu einem effektiven Propagator zusammen gefasst.

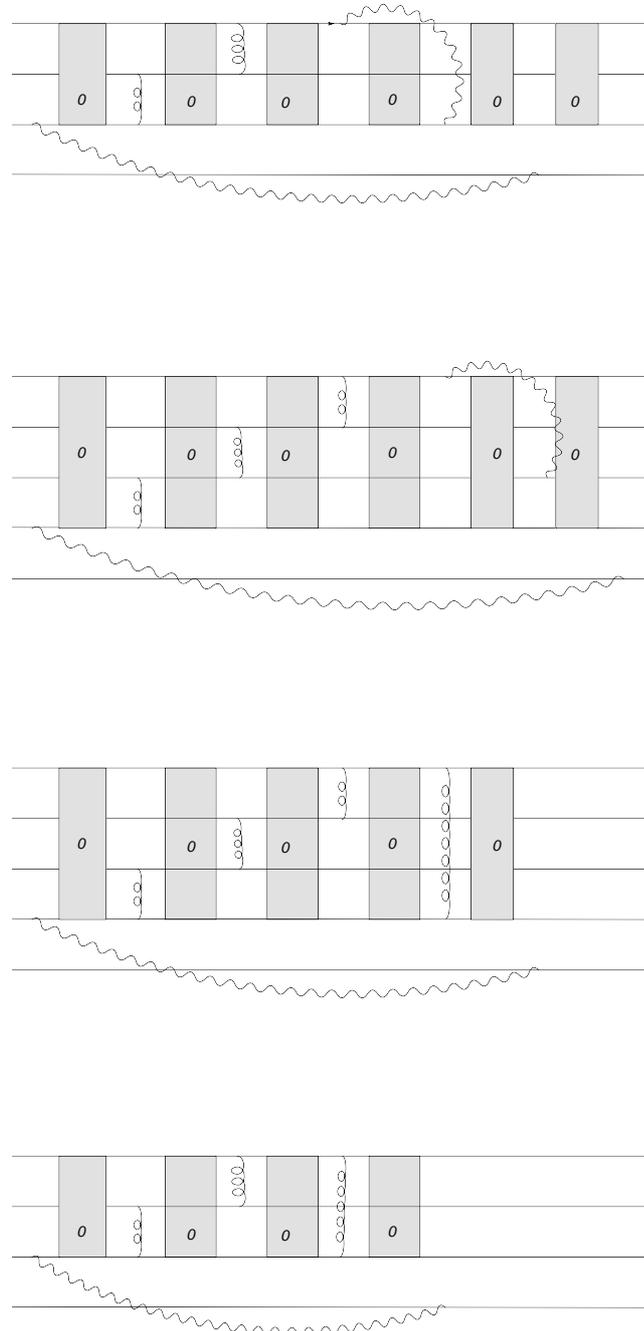


Abbildung 2.26: Beiträge zur effektiven Wechselwirkung. Das jeweils unterste Teilchen kann an weiteren Streuprozessen teilnehmen.

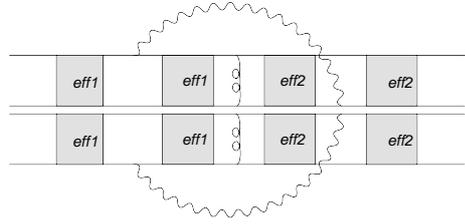


Abbildung 2.27: Zusammenfassung verschiedener Diagramme durch effektive Propagatoren

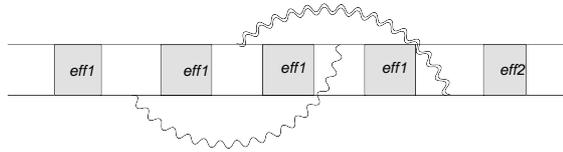


Abbildung 2.28: Diagramm, das nur effektive Korrelationsfunktionen enthält

2.4.1 effektive Propagatoren

Bei der Definition der effektiven Korrelationsfunktionen wurden bisher nur Viel-Teilchen-Diagramme berücksichtigt, in denen jedes Teilchen an genau zwei Streuer-eignissen beteiligt ist. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass in jedem Viel-Teilchen-Diagramm jeweils nur zwei Teilchen zur Leitfähigkeit beitragen. Diese beiden Teilchen können prinzipiell beliebig häufig aneinander sowie an der Glasstruktur gestreut werden. Werden zusätzlich zu den effektiven Korrelationsfunktionen effektive Propagatoren definiert, so kann eine große Zahl von Diagrammen, die keine Überschneidungen zwischen Linien enthalten, auf übersichtliche Weise zusammen gefasst werden. Die wichtigsten Beiträge zur Leitfähigkeit können in den beiden Diagrammen in Abbildung(2.27) zusammengefasst werden. In der Störungsreihe treten zusätzliche Diagramme auf, die nur Korrelationsfunktionen bzw. effektive Korrelationsfunktionen enthalten. Eines dieser Diagramme ist in Abbildung(2.28) dargestellt. In [7] wurde bereits dargelegt, dass die Beiträge, deren Diagramme keine direkte Wechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Ladungsträgern enthalten, verschwinden. Aus der Definition der effektiven Korrelationsfunktionen sowie der Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung geht hervor, dass diese Diagramme keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. Die effektiven Korrelationsfunktionen können analog zu den ursprünglichen stochastischen Korrelationsfunktionen behandelt wer-

den.

In den niedrigsten Ordnungen der Störungstheorie kann der effektive Propagator durch die Diagramme in Abbildung(2.29) dargestellt werden. Bei der Berechnung des zweiten effektiven Propagator müssen zusätzlich zum ersten effektiven Propagator weitere Diagramme addiert werden. Diese zusätzlichen Beiträge sind in Abbildung (2.30) dargestellt. Auch hier wird erkennbar, dass die Symmetrie bezüglich der Zeit verletzt ist. Dies ist darauf zurück zu führen, dass der Impuls jedes Teilchens unmittelbar vor einem Streueignis einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Systems hat, der Impuls unmittelbar nach der Streuung hingegen nicht.

2.4.2 Berechnung der effektiven Propagatoren

Im Folgenden werden die einzelnen Beiträge zu den effektiven Propagatoren berechnet.

$$\begin{aligned}
 g_{1,1} &= \int d^3 k' P_0(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z) \Phi_{LL}(\vec{k}') P_0(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, z) \\
 &= \int d^3 k' \frac{\Phi_{LL}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z\right) \left(D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z\right)} \quad (2.61)
 \end{aligned}$$

$$g_{1,2} = \int d^3 k' \frac{\Phi_{JJ}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z\right) \left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + z\right)} \quad (2.62)$$

Bei den beiden folgenden Termen muss über alle anderen Teilchen im Glas summiert werden. Dabei muss über beide Teilchensorten summiert werden. Die Zahl der Teilchen, über die jeweils summiert werden muss hängt davon ab, welche Identität die beiden Teilchen mit den Indizes j und l haben. Die Zahl δ_{Lk} sei folgendermaßen definiert:

Falls die Teilchen, die durch die Indizes L und K gekennzeichnet sind, zu verschiedenen Elementen gehören ergibt sie 0, falls die Teilchen L und J zum selben Element gehört hat δ den Wert 1.

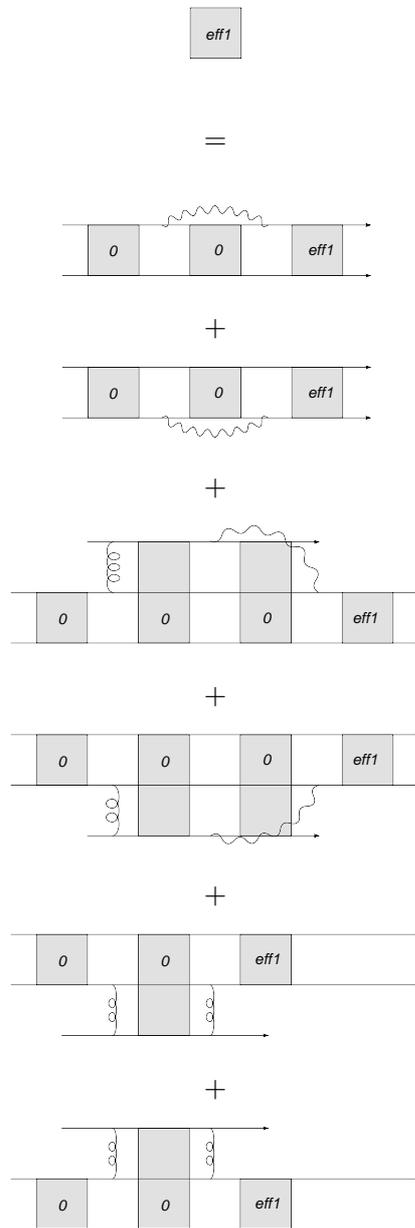


Abbildung 2.29: wichtige Beiträge zum effektiven Propagator P_{eff1}

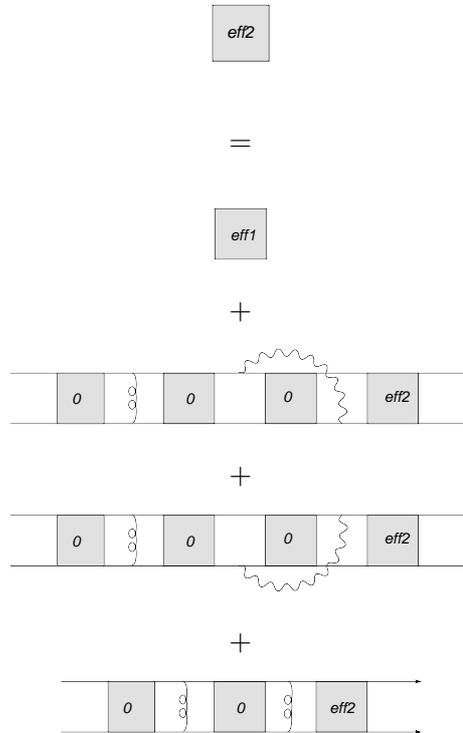


Abbildung 2.30: wichtige Beiträge zum effektiven Propagator P_{eff2}

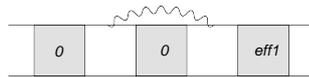


Abbildung 2.31: Korrektur $g_{1,1}$ zum effektiven Propagator

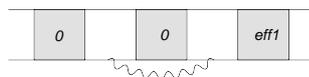


Abbildung 2.32: Korrektur $g_{1,2}$ zum effektiven Propagator

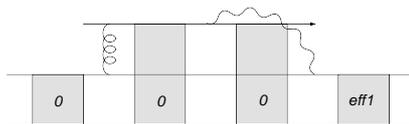
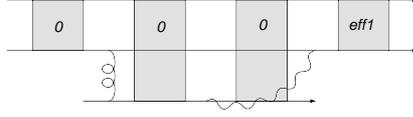
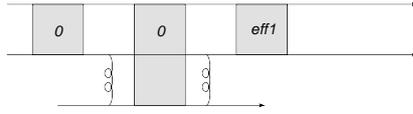


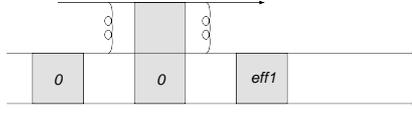
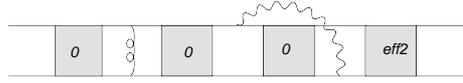
Abbildung 2.33: Korrektur $g_{1,3}$ zum effektiven Propagator


 Abbildung 2.34: Korrektur $g_{1,4}$ zum effektiven Propagator

 Abbildung 2.35: Korrektur $g_{1,5}$ zum effektiven Propagator

$$\begin{aligned}
 g_{1,3} = & \sum_K \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_L \vec{k}') \vec{k}'^2 ((\vec{k}_L - \vec{k}') \vec{k}') U_{Jk}(\vec{k}') \Phi_{KJ}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right) \left(D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right)} \\
 & \frac{1}{\left(D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + (N_J - \delta_{KL} - \delta_{KJ}) D_K \vec{k}'^2 + z \right)} \\
 & + \sum_M \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_L \vec{k}') \vec{k}'^2 ((\vec{k}_L - \vec{k}') \vec{k}') U_{JM}(\vec{k}') \Phi_{MJ}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right) \left(D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right)} \\
 & \frac{1}{\left(D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + (N_J - \delta_{ML} - \delta_{MJ}) D_M \vec{k}'^2 + z \right)} \quad (2.63)
 \end{aligned}$$

Analog gilt:

$$\begin{aligned}
 g_{1,4} = & \sum_K \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_J \vec{k}') \vec{k}'^2 ((\vec{k}_J - \vec{k}') \vec{k}') U_{LK}(\vec{k}') \Phi_{KL}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right) \left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + z \right)} \\
 & \frac{1}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + (N_J - \delta_{KL} - \delta_{KJ}) D_K \vec{k}'^2 + z \right)} \\
 & + \sum_M \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_J \vec{k}') \vec{k}'^2 ((\vec{k}_J - \vec{k}') \vec{k}') U_{LM}(\vec{k}') \Phi_{ML}(\vec{k}')}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z \right) \left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + z \right)} \\
 & \frac{1}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + (N_J - \delta_{ML} - \delta_{MJ}) D_M \vec{k}'^2 + z \right)} \quad (2.64)
 \end{aligned}$$


 Abbildung 2.36: Korrektur $g_{1,6}$ zum effektiven Propagator

 Abbildung 2.37: Korrektur $g_{2,1}$ zum effektiven Propagator

$$\begin{aligned}
 g_{1,5} = & \sum_K \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_L \vec{k}') (\vec{k}_L - \vec{k}') \vec{k}' U_{Jk}(\vec{k}') U_{kJ}(\vec{k}')}{D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z} \\
 & \frac{1}{D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + (N_J - \delta_{KL} - \delta_{KJ}) D_K \vec{k}'^2 + z} \\
 & + \sum_M \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_L \vec{k}') (\vec{k}_L - \vec{k}') \vec{k}' U_{JM}(\vec{k}') U_{MJ}(\vec{k}')}{D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z} \\
 & \frac{1}{D_L (\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + (N_J - \delta_{ML} - \delta_{MJ}) D_M \vec{k}'^2 + z} \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g_{1,6} = & \sum_K \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_J \vec{k}') (\vec{k}_J - \vec{k}') \vec{k}' U_{JK}(\vec{k}') U_{KJ}(\vec{k}')}{(D_1 \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z)} \\
 & \frac{1}{(D_1 \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + (N_J - \delta_{KL} - \delta_{KJ}) D_K \vec{k}'^2 + z)} \\
 & + \sum_M \int d^3 k' \frac{(\vec{k}_L \vec{k}') (\vec{k}_L - \vec{k}') \vec{k}' U_{JM}(\vec{k}') U_{MJ}(\vec{k}')}{(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z)} \\
 & \frac{1}{(D_L \vec{k}_L^2 + D_J (\vec{k}_J - \vec{k}')^2 + (N_J - \delta_{ML} - \delta_{MJ}) D_M \vec{k}'^2 + z)} \quad (2.66)
 \end{aligned}$$

Die zusätzlichen Diagramme für den zweiten effektiven Propagator ergeben folgende Beiträge:

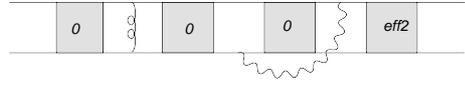

 Abbildung 2.38: Korrektur $g_{2,2}$ zum effektiven Propagator

 Abbildung 2.39: Korrektur $g_{2,3}$ zum effektiven Propagator

$$g_{2,1} = \frac{((\vec{k}_L - \vec{k}')\vec{k}')((\vec{k}_L - \vec{k}')\vec{k}')(\vec{k}_J + \vec{k}')\vec{k}' U_{LJ}(\vec{k}) \Phi_{LJ}(\vec{k})}{(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z)} \frac{1}{(D_L(\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J(\vec{k}_J + \vec{k}')^2 + z) (D_L(\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z)} \quad (2.67)$$

$$g_{2,2} = \frac{((\vec{k}_L - \vec{k}')\vec{k}')((\vec{k}_L - \vec{k}')\vec{k}')(\vec{k}_J + \vec{k}')\vec{k}' U_{LJ}(\vec{k}) \Phi_{LJ}(\vec{k})}{(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z)} \frac{1}{(D_L(\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J(\vec{k}_J + \vec{k}')^2 + z) (D_L \vec{k}_L^2 + D_J(\vec{k}_J + \vec{k}')^2 + z)} \quad (2.68)$$

$$= \frac{((\vec{k}_L - \vec{k}')\vec{k}')((\vec{k}_L - \vec{k}_J - 2\vec{k}')\vec{k}') U_{LJ}(\vec{k}) U_{LJ}(\vec{k})}{(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z) (D_L(\vec{k}_L - \vec{k}')^2 + D_J(\vec{k}_J + \vec{k}')^2 + z)} \quad (2.69)$$

Werden die verschiedenen Beiträge zusammengefasst, so ergibt sich:

$$P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z) = \frac{1}{D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z - g_1(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z)} \quad (2.70)$$

$$P_{eff2}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z) = \frac{1}{D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z - g_2(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z)} \quad (2.71)$$

$$g_1(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z) = g_{1,1} + g_{1,2} + g_{1,3} + g_{1,4} + g_{1,5} + g_{1,6} \quad (2.72)$$

$$g_2(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z) = g_1 + g_{2,2} + g_{2,3} \quad (2.73)$$

2.4.3 Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Propagatoren

Die Leitfähigkeit des Systems ist durch Gleichung (2.80) gegeben. Die effektiven Propagatoren können in diese Gleichung eingesetzt werden. Der daraus resultierende Ausdruck ist jedoch sehr unübersichtlich. Gesucht ist die qualitative Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Ionenkonzentrationen sowie vom Kompositionsverhältnis der verschiedenen Ionensorten. Der effektive Propagator P_{eff1} weist eine hochgradig nicht-lineare Abhängigkeit von den Ionenkonzentrationen auf. Diese Diagramme treten alle ebenfalls im effektiven Propagator P_{eff2} auf. Man sieht sofort, dass die zusätzlichen Beiträge zum effektiven Propagatoren P_{eff2} keine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Dieser Propagator kann somit als Funktion der Ionenkonzentration dargestellt werden:

$$P_{eff2} = P_{eff2}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)$$

Die Teilchenzahlen sind ganze Zahlen. Die Funktion kann jedoch ohne Weiteres auf beliebige reelle Zahlen verallgemeinert werden. Es kann vorausgesetzt werden, dass diese Funktion stetig differenzierbar bezüglich beider Teilchenzahlen ist. Daraus folgt für kleine ΔN_1 und ΔN_2 :

$$\begin{aligned} P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1 + \Delta N_1, N_2 + \Delta N_2) &= P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) \\ + \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1} \Delta N_1 &+ \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_2} \Delta N_2 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Die Funktionen g_1 und g_2 können analog als Funktionen der Teilchenzahlen dargestellt werden.

Im Folgenden werden die ersten Ableitungen des effektiven Propagators nach der Teilchenzahl betrachtet.

Aus Gleichung (7.8) und Gleichung (2.71) folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1} &= \frac{1}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z - g_1(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) \right)} \\
 \frac{\partial g_1(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1} \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_2} &= \frac{1}{\left(D_L \vec{k}_L^2 + D_J \vec{k}_J^2 + z - g_2(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) \right)^2} \frac{\partial g_2(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1} \quad (2.75)
 \end{aligned}$$

2.4.4 effektive Propagatoren bei kleinen Impulsen

Unter der Annahme, dass die Impulse hinreichend klein sind können die effektiven Propagatoren und ihre Näherungen in guter Näherung folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 P_{eff,1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) &= \frac{1}{D_{eff,J}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L^2 + D_{eff,L}(z, N_1, N_2) \vec{k}_J^2 + D_{eff,jL}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L \vec{k}_J + z} \quad (2.76)
 \end{aligned}$$

Für den Propagator $P_{eff,2}$ können analog Teilchenzahlabhängige effektive Diffusionskoeffizienten aufgestellt werden.

Die Ableitung nach der Teilchenzahl ergibt in dieser Näherung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial P_{eff,1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1} &= \frac{1}{\left(D_{eff,J}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L^2 + D_{eff,L}(z, N_1, N_2) \vec{k}_J^2 + D_{eff,jL}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L \vec{k}_J + z \right)^2} \\
 &\quad \left\{ \frac{\partial D_{eff,J}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L^2}{\partial N_1} + \frac{\partial D_{eff,L}(z, N_1, N_2) \vec{k}_J^2}{\partial N_1} + \frac{\partial D_{eff,jL}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L \vec{k}_J}{\partial N_1} \right\} \quad (2.77)
 \end{aligned}$$

Ein Vergleich mit Gleichung(2.75) zeigt, dass es keine Rolle spielt, in welcher Reihenfolge der Grenzübergang bezüglich des Impulses und die Ableitung nach Teilchenzahl

durchgeführt werden.

Im Folgenden werden die effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet. Aus den in der Störungsreihe auftretenden Termen wird sofort ersichtlich, dass die erste Ableitung nach den Impulsen bei kleinen Werten verschwindet. Für die Berechnung der Leitfähigkeit muss zudem die Funktion $\nabla_{\vec{k}_L} \frac{P_{eff,1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)}{\partial N_1}$ für kleine Impulse berechnet werden. Man sieht jedoch leicht, dass diese zu Null wird.

Für den Grenzfall $z \rightarrow 0$ ergibt sich für den Propagator $P_{eff,1}$:

$$\begin{aligned}
 D_{eff,L}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) = & - \int d^3 k' \frac{\phi_{LJ}(\vec{k}')}{D_L} - N_k \int d^3 k' \frac{\Phi_{Lk}(\vec{k}') U_{kL}(\vec{k}')}{(D_L + D_k)^2} \\
 & - \int d^3 k' U_{Lk}(\vec{k}') U_{Lk}(\vec{k}') \left\{ \frac{2D_L}{D_L + D_k} - \frac{1}{D_L + D_k} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.78}$$

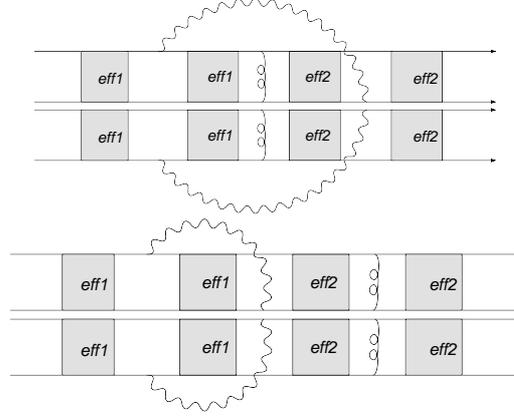
Der Diffusionskoeffizient $D_{eff,L}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2)$ hat die gleiche Form. Für den effektiven Propagator $P_{eff,1}$ ist der effektive Interdiffusionskoeffizient Null. Bei der Berechnung der Leitfähigkeit im nächsten Abschnitt wird ersichtlich, dass der Interdiffusionskoeffizient des Propagators $P_{eff,2}$ keine Rolle spielt. Er wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Um eine bessere Näherung zu erhalten und Lokalisierungseffekte zu berücksichtigen wäre es möglich, den effektiven Propagator folgendermaßen zu erweitern:

$$\begin{aligned}
 & P_{eff,1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) \\
 & = \left\{ D_{eff,J}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L^2 + D_{eff,L}(z, N_1, N_2) \vec{k}_J^2 + D_{eff,J}^{(2)}(z, N_1, N_2) \vec{k}_L^4 \right. \\
 & \left. + D_{eff,L}^{(2)}(z, N_1, N_2) \vec{k}_J^4 + z \right\}^{-1}
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

Die weiteren gemischten Terme ergeben in $P_{eff,2}$ nicht triviale Beiträge. Diese sind unabhängig von der Teilchenzahl und im Vergleich zu den Teilchenzahlabhängigen Termen klein.

Es lässt sich zeigen, dass die Koeffizienten $D^{(2)}$ positiv sind. Im Rahmen dieser Näherung gibt es somit keine lokalisierten Zustände, für die der Propagator proportional zu $\frac{1}{z}$ ist. Für den Bereich kleiner Impulse ist die Näherung mit effektiven Diffusionskoeffizienten somit hinreichend.


 Abbildung 2.40: Darstellung der Leitfähigkeit des Systems $\sigma(z)$

2.4.5 Leitfähigkeit des Systems

Für die Leitfähigkeit des Systems ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \sigma(z) &\propto z^2 \int d^3 k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Delta_{\vec{k}}(\vec{k}\vec{k}')(-(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k})\vec{k}')(-(\vec{k} + \vec{k}')\vec{k}')U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}')P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 &\quad P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 &+ z^2 \int d^3 k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Delta_{\vec{k}}(\vec{k}\vec{k}')(-(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{k})\vec{k}')(-(\vec{k} + \vec{k}')\vec{k}')U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 &\quad P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 &+ z^2 \int d^3 k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Delta_{\vec{k}}(\vec{k}\vec{k}')(-\vec{k}\vec{k}')(-(\vec{k} - \vec{k} - 2\vec{k}')\vec{k}')U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 &\quad P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k} + \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 &+ z^2 \int d^3 k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \Delta_{\vec{k}}(\vec{k}\vec{k}')(-\vec{k}\vec{k}')(-(\vec{k} - \vec{k} - 2\vec{k}')\vec{k}')U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 &\quad P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k} + \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \quad (2.80)
 \end{aligned}$$

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Propagatoren nicht direkt eingesetzt, sondern zunächst die Ableitung nach \vec{k} und die anschließende Grenzwertbildung so weit wie möglich durchgeführt.

$$\sigma(z) \propto z^2 \int d^3 k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \nabla_{\vec{k}} \vec{k}' ((-\vec{k}')\vec{k}') ((\vec{k} + \vec{k}')\vec{k}') U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}')$$

$$\begin{aligned}
 & P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \nabla_{\vec{k}} \vec{k}' ((-\vec{k}')\vec{k}')((\vec{k} + \vec{k}')\vec{k}')U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z) \\
 & - z^2 \int d^3k' 2\vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & - z^2 \int d^3k' 2\vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}')P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(0, \vec{k}', z)P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & = - z^2 \int d^3k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(0, \vec{k}', z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}')\nabla_{\vec{k}} \\
 & P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0}P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(0, \vec{k}', z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ} \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)\vec{k}'\nabla_{\vec{k}}P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0}P_{eff2}(0, \vec{k}', z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ} \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)\vec{k}'\nabla_{\vec{k}}P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)|_{\vec{k}=0}P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ} \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)P_{eff2}(0, \vec{k}', z)\vec{k}'\nabla_{\vec{k}}P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} \\
 & - z^2 \int d^3k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & P_{eff1}(0, 0, z)P_{eff1}(0, -\vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}')\vec{k}'\nabla_{\vec{k}} \\
 & P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0}P_{eff1}(0, -\vec{k}', z)P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & + z^2 \int d^3k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}')\Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)\vec{k}'\nabla_{\vec{k}}P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z)|_{\vec{k}=0}P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)P_{eff2}(0, 0, z)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +z^2 \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & \quad P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z) P_{eff1}(0, 0 - \vec{k}', z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & +z^2 \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & \quad P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z) P_{eff1}(0, 0 - \vec{k}', z) P_{eff2}(\vec{k}', 0, z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} \\
 & -2z^2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & \quad P_{eff1}(0, 0, z) P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) P_{eff2}(-\vec{k}', +\vec{k}', z) P_{eff2}(0, 0, z) \\
 & -2z^2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \\
 & \quad P_{eff1}(0, 0, z) P_{eff1}(0, \vec{k}', z) P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z) P_{eff2}(0, 0, z) \tag{2.81}
 \end{aligned}$$

Man sieht sofort, dass alle Korrekturterme zu den effektiven Propagatoren an der Stelle $\vec{k}_L = \vec{k}_J = 0$ Null ergeben. Diese Terme müssen daher nicht eingehender untersucht werden. Alle entsprechenden Terme ergeben somit keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Dies gilt auch für alle entsprechenden Terme höherer Ordnung. Die entsprechenden effektiven Propagatoren können daher durch $\frac{1}{z}$ ersetzt werden. An der expliziten Form der beiden effektiven Propagatoren ist sofort folgendes erkennbar:

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\vec{k}} P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} & = 0 \\
 \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} & = 0 \tag{2.82}
 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \sigma(z) & = - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) P_{eff2}(0, \vec{k}', z) \\
 & \quad + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)|_{\vec{k}=0} P_{eff2}(0, \vec{k}', z) \\
 & \quad + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)|_{\vec{k}=0} \\
 & \quad - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, -\vec{k}', z) P_{eff2}(\vec{k}', 0, z) \\
 & \quad + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z)|_{\vec{k}=0} P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, 0 - \vec{k}', z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z) \Big|_{\vec{k}=0} \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z) \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, \vec{k}', z) P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z) \tag{2.83}
 \end{aligned}$$

2.4.6 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit des Systems kann analog zu den effektiven Propagatoren ebenfalls in Abhängigkeit von den Teilchenzahlen dargestellt werden:

$$\sigma = \sigma(z, N_1, N_2)$$

Die Leitfähigkeit kann nun nach den Teilchenzahlen differenziert werden. Es wird davon ausgegangen, dass das Volumen des Glases konstant ist.

Es gilt:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \sigma(z, N_1, N_2)}{\partial N_1} \propto \\
 & - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z)}{\partial N_1} P_{eff2}(0, \vec{k}', z) \\
 & - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) \frac{\partial P_{eff2}(0, \vec{k}', z)}{\partial N_1} \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)}{\partial N_1} \Big|_{\vec{k}=0} P_{eff2}(0, \vec{k}', z) \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z) \Big|_{\vec{k}=0} \frac{\partial P_{eff2}(0, \vec{k}', z)}{\partial N_1} \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z)}{\partial N_1} \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z) \Big|_{\vec{k}=0} \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k}, z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} \frac{\partial P_{eff2}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{k}', z)}{\partial N_1} \Big|_{\vec{k}=0} \\
 & - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(0, -\vec{k}', z) P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)}{\partial N_1} \\
 & - \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, -\vec{k}', z) \frac{\partial P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)}{\partial N_1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} \frac{\partial P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z)}{\partial N_1} \Big|_{\vec{k}=0} P_{eff2}(\vec{k}', 0, z) \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff1}(\vec{k}, \vec{k} - \vec{k}', z) \Big|_{\vec{k}=0} \frac{\partial P_{eff2}(\vec{k}', 0, z)}{\partial N_1} \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(0, 0 - \vec{k}', z)}{\partial N_1} \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z) \Big|_{\vec{k}=0} \\
 & + \int d^3 k' \vec{k}'^2 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, 0 - \vec{k}', z) \vec{k}' \nabla_{\vec{k}} \frac{\partial P_{eff2}(\vec{k} + \vec{k}', \vec{k}, z)}{\partial N_1} \Big|_{\vec{k}=0} \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z)}{\partial N_1} P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z) \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(-\vec{k}', 0, z) \frac{\partial P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z)}{\partial N_1} \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') \frac{\partial P_{eff1}(0, \vec{k}', z)}{\partial N_1} P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z) \\
 & - 2 \int d^3 k' \vec{k}'^4 U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}') P_{eff1}(0, \vec{k}', z) \frac{\partial P_{eff2}(-\vec{k}', \vec{k}', z)}{\partial N_1} \tag{2.84}
 \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktionen der stochastischen Kräfte können als Produkt aus den Wechselwirkungspotentialen zwischen den Glasteilchen und den statischen Struktur­faktoren der Glasteilchen dargestellt werden. Aus Streuexperimenten ist bekannt, dass die Struktur­faktoren in langreichweitige Korrelationen und in kurzreichweitige Korrelationen separiert werden können. Es fällt auf, dass bei der Berechnung der Leitfähigkeit über Produkte der Form $U_{LJ}(\vec{k}') \Phi_{LJ}(\vec{k}')$ integriert werden muss. Für kleine Werte von $|\vec{k}'|$ kann das Wechselwirkungspotential in guter Näherung als konstant betrachtet werden. Die experimentell beobachteten Struktur­faktoren fallen im Impulsraum ab und gehen für größere Werte von $|\vec{k}'|$ gegen Null. Bei größeren Werten von $|\vec{k}'|$ sind breite Peaks beobachtbar, die der Nahordnung zugeordnet werden können. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Hauptbeiträge zu den Integralen in der Umgebung von $\vec{k}' = 0$ entstehen. Wie bereits erwähnt sind die Koeffizienten in den effektiven Propagatoren, die zu Potenzen höher als zweiter Ordnung gehören, positiv. Für $z = 0$ besitzen die Propagatoren nur Polstellen an der Stelle $\vec{k}' = 0$. Alle auftretenden Propagatoren können in guter Näherung in folgender Form dar-

gestellt werden:

$$P_{eff,1}(\vec{k}', -\vec{k}', z=0, N_1, N_2) = \frac{1}{(aN_1 + bN_2)k'^2} \quad (2.85)$$

Dies gilt auch für die Propagatoren, in denen eines der Argumente gleich Null ist.

In den Termen, die beispielsweise proportional zu

$$\nabla_{\vec{k}} P_{eff,1}(\vec{k}', \vec{k}', z=0, N_1, N_2) \Big|_{\vec{k}=0}$$

sind muss der Nenner zusätzlich quadriert werden. Die folgenden Überlegungen können jedoch auch auf diese Terme angewendet werden.

$$\frac{\partial P_{eff,1}(\vec{k}', -\vec{k}', z=0, N_1, N_2)}{\partial N_1} = \frac{a}{aN_1 + bN_2} \quad (2.86)$$

Für jeden der Summanden, die zur Leitfähigkeit beitragen kann eine entsprechende Gleichung aufgestellt werden. Es ist jedoch nicht möglich, die gesamte Leitfähigkeit des Systems in Form einer Differentialgleichung bezüglich der Teilchenzahlen darzustellen. Wie bereits erwähnt fasst die stochastische Kraft die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und den Glasteilchen zusammen. Insbesondere besitzt der Coulomb-Anteil der Wechselwirkung zwischen den Ionen untereinander das entgegen gesetzte Vorzeichen der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Anionen. Die Beiträge zur Selbstenergie, die durch das effektive Feld der anderen Ionen entstehen sind jedoch von höherer Ordnung in der Störungstheorie. Aus physikalischer Sicht ist jedoch zu erwarten, dass sich diese beiden Felder teilweise aufheben. Dieser Effekt ist nur in einem Modell zu erwarten, in dem lokalisierte Zustände möglich sind.

Unter der Annahme, dass die Zeitentwicklung durch eine Fermienergie beeinflusst wird kann der Propagator folgendermaßen verändert werden:

$$P_{eff,1}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, z, N_1, N_2) = \frac{1}{D_{eff,J}k_L^2 + D_{eff,L}k_J^2 + z + i\mu} \quad (2.87)$$

Unter dieser Annahme besitzen die effektiven Propagatoren komplexe Nullstellen, die von $\vec{k}' = 0$ verschieden sind. In diesem Fall treten bei Auswertung der Integrale weitere Beiträge auf. Die Lage der Residuen hängt in diesem Fall von den effektiven Diffusionskoeffizienten und somit der Teilchenzahl ab.

2.5 Diskussion

Aus physikalischer Sicht ist zu erwarten, dass in Gläsern die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort und die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Zeit nicht entkoppelt werden können. Es ist zu erwarten, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eine ausgeprägte Ortsabhängigkeit enthält, die beispielsweise von der Verteilung der Anionen abhängt.

Die in diesem Kapitel dargestellten Modelle könnten erweitert werden, indem der Einfluss unterschiedlicher Glasteilchen auf die Ionen durch unterschiedliche stochastische Potentiale beschrieben wird. Der Mischkalkaliefekt, der eine Änderung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen beschreibt, kann durch die vorgestellten Modelle auf Grundlage der Viel-Teilchen-Fokker-Planck-Gleichung nicht erklärt werden.

Die auf dieser Grundlage berechnete Leitfähigkeit weist dennoch eine nichtlineare Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis unterschiedlicher Teilchen auf. Es ist nicht ohne Weiteres möglich, diese Abhängigkeit in einer geschlossenen analytischen Form darzustellen. Diese nichtlineare Abhängigkeit stellt dennoch einen möglichen Erklärungsansatz für den anomalen Mischkalkaliefekt dar, der beobachtet werden kann, wenn Ionen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht werden.

In der Liouville-Gleichung sind die Orts- und Impulskoordinaten aneinander gekoppelt. Im überdämpften Fall ist diese Entkopplung möglich. Es konnte jedoch in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt werden, dass in dieser Näherung keine lokalisierten Zustände existieren. Es konnte gezeigt werden, dass die wichtigsten Diagramme der Störungstheorie zu effektiven Wechselwirkungen zusammen gefasst werden können. Es ist somit im überdämpften Fall möglich, ein effektives Ein-Teilchen-Modell aufzustellen, das die Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Teilchen berücksichtigt.

In den nächsten Kapiteln wird ein Modell auf Grundlage der Quantenstatistik aufgestellt, da in der Quantenmechanik die Orts- und Impulskoordinaten nicht gleichzeitig auftreten und somit die relevanten Verteilungsfunktionen nur von einer Variablen abhängen.

Kapitel 3

Diagrammregeln für Matrixgreensfunktionen

3.1 Definition der Greensfunktionen

Ein zentrales Ziel der Quantenstatistik besteht darin, die Erwartungswerte physikalischer Observablen sowie die Erwartungswerte der Korrelationsfunktionen physikalischer Observablen auszudrücken. Es wird vorausgesetzt, dass jeder physikalischen Observablen ein Operator zugeordnet werden kann. Ein nützliches mathematisches Instrument zur Untersuchung von Viel-Teilchen-Systemen stellt die zweite Quantisierung dar. Jedem möglichen quantenmechanischen Zustand $|k\rangle$ wird dabei ein Erzeugungs- und ein Vernichtungsoperator zugewiesen. Dabei ist $|k\rangle$ nicht notwendigerweise ein Eigenzustand des Systems. Sei $|0\rangle$ der Grundzustand des Vakuums, so gilt:

$$\Psi_k^\dagger |0\rangle = |k\rangle \quad (3.1)$$

$$\Psi_k |k\rangle = |0\rangle \quad (3.2)$$

Jeder beliebige Operator kann mit Hilfe dieser Operatoren ausgedrückt werden. Für die Berechnung des Erwartungswertes einer beliebigen Ein-Teilchen-Meßgröße ist es ausreichend, die beiden folgenden Greensfunktionen zu kennen:

$$G^<(k, k', t, t') = \mp i \left\langle \Psi_{k'}^\dagger(t') \Psi_k(t) \right\rangle \quad (3.3)$$

$$G^>(k, k', t, t') = i \left\langle \Psi_k(t) \Psi_{k'}^\dagger(t') \right\rangle \quad (3.4)$$

$$(3.5)$$

Das obere Vorzeichen in der oberen Zeile gilt für Bosonen, das untere Vorzeichen für Fermionen. Zusätzlich erweist sich die Verwendung der kausalen und der anti-kausalen Greensfunktion als nützlich:

$$G^t(k, k', t, t') = \Theta(t - t') G^>(k, k', t, t') + \Theta(t' - t) G^<(k, k', t, t') \quad (3.6)$$

$$G^{\tilde{t}}(k, k', t, t') = \Theta(t - t') G^>(k, k', t, t') + \Theta(t' - t) G^<(k, k', t, t') \quad (3.7)$$

Hier wird bereits ersichtlich, dass diese vier Greensfunktionen nicht unabhängig voneinander sind.

Der Mittelwert $\langle \dots \rangle$ bezeichnet jeweils den Ensemblemittelwert. Für einen beliebigen Operator gilt:

$$\langle O \rangle = Sp \{ \rho O \} \quad (3.8)$$

ρ ist der Dichteoperator des Systems. Dieser Zusammenhang gilt auch für zeitabhängige Operatoren.

Aus den oben definierten Greensfunktionen können die retardierte Greensfunktion $G^r(k, k', t, t')$ sowie die avancierte Greensfunktion $G^a(k, k', t, t')$ gebildet werden:

$$G^r(k, k', t, t') = \Theta(t - t') (G^>(k, k', t, t') - G^<(k, k', t, t')) \quad (3.9)$$

$$G^a(k, k', t, t') = -\Theta(t' - t) (G^>(k, k', t, t') - G^<(k, k', t, t')) \quad (3.10)$$

3.2 Matsubara-Formalismus

Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so gilt für den Dichteoperator:

$$\rho = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \quad (3.11)$$

Hier bezeichnet H den Hamiltonoperator des Systems, T die Temperatur und k die Boltzmannkonstante.

Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so kann für zwei beliebige Operatoren A und B die Temperaturgreensfunktion definiert werden:

$$G_{A,B}(\tau_1, \tau_2) = - \langle A(\tau_1)B(\tau_2) \rangle \quad (3.12)$$

Im Gegensatz zu den Greensfunktionen in Abschnitt (3.1) besitzt die Temperaturgreensfunktion keine reellen Zeitargumente sondern imaginäre Zeitargumente. Für ein Ein-Teilchensystem im thermischen Gleichgewicht hängt die Temperaturgreensfunktion nur von der Zeitdifferenz $\tau_1 - \tau_2$ ab. Bezüglich dieser Zeitdifferenz kann eine Fouriertransformation durchgeführt werden. Es lässt sich zeigen, dass für die imaginäre Zeitdifferenz periodische Randbedingungen gelten, d.h.:

$$G_{A,B}(\tau) = G_{A,B} \left(\tau + \frac{1}{kT} \right) \quad (3.13)$$

Daraus folgt, dass im Fourierraum nur die diskreten Matsubara-Frequenzen $i\omega_n$ berücksichtigt werden müssen. Für Fermionen sind die Matsubara-Frequenzen folgendermaßen definiert:

$$\omega_n = 2\pi nT \quad (3.14)$$

Für Bosonen gilt:

$$\omega_n = (2n + 1) \pi T \quad (3.15)$$

Der Index n durchläuft in beiden Fällen alle ganzen Zahlen.

Für ein System im thermischen Gleichgewicht genügt die frequenzabhängige Temperaturgreensfunktion einer Dyson-Gleichung:

$$G_{A,B}(i\omega_n) = G_{A,B}^0(i\omega_n) + G_{A,B}^0(i\omega_n) \Sigma(i\omega_n) G_{A,B}(i\omega_n) \quad (3.16)$$

Hier ist $\Sigma(i\omega_n)$ die Selbstenergie. Durch analytische Fortsetzung der Funktion können mit Hilfe der Temperaturgreensfunktion die verschiedenen zeitabhängigen Greensfunktionen berechnet werden. Die zeitabhängigen Greensfunktionen sind im thermi-

schen Gleichgewicht stationär, d.h. sie hängen nur von der Differenz der beiden reellen Zeitargumente ab. Bezüglich dieser Zeitargumente kann eine Fouriertransformation durchgeführt werden. Beispielsweise lässt sich mit Hilfe des Matsubara-Formalismus folgende wichtige Relation zeigen.

$$G<(k, k', \omega) = e^{\frac{-\omega}{kT}} (G_r(\omega) - G_a(\omega)) \quad (3.17)$$

Eine ausführliche Darstellung und Diskussion des Matsubara-Formalismus ist beispielsweise in [52] und [65] zu finden.

3.3 Keldysh-Formalismus

Für Systeme, die sich außerhalb des thermischen Gleichgewichts befinden, kann der Matsubara-Formalismus nicht angewendet werden.

Auch im thermischen Gleichgewicht ist die Anwendung des Matsubara-Formalismus problematisch wenn die Zeitentwicklung des Systems von Fluktuationen dominiert wird. Die Dyson-Gleichung (3.16) beinhaltet bereits eine Mittelung über Fluktuationen. Die anschließende analytische Fortsetzung auf reelle Frequenzen setzt voraus, dass die Fluktuationen auf der reellen und der imaginären Zeitachse von einander separiert werden können. Diese Annahme ist auch im thermischen Gleichgewicht nicht immer gerechtfertigt.

Die Zeitentwicklung eines Systems kann unabhängig davon, ob es sich im thermischen Gleichgewicht befindet oder nicht mit Hilfe des Keldysh-Formalismus berechnet werden. Außerhalb des thermischen Gleichgewichts kann insbesondere Gleichung 3.17 die Gültigkeit verlieren. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes muss im Allgemeinen nicht an die Zeitentwicklung des Systems gekoppelt sein. Zudem können die zeitabhängigen Greensfunktionen instationär sein und sowohl von der Differenz als auch von der Summe der beiden Zeitargumente abhängen.

Der Erwartungswert eines beliebigen Operators $O(t, t')$ ist gegeben durch:

$$\langle O(t, t') \rangle = \frac{Sp \left\{ \rho e^{-i \int_{t_0}^t H_{ww}(t'') dt''} O(t_0, t_0) e^{i \int_{t_0}^{t'} H_{ww}(t''') dt'''} \right\}}{Sp \{ \rho \}} \quad (3.18)$$

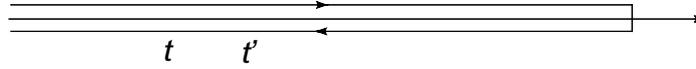


Abbildung 3.1: Keldysh-Zeitkontur

Der Dichteoperator ist dabei der Dichteoperator zum Zeitpunkt t_0 . Es wird das Wechselwirkungsbild verwendet, die Zeitentwicklung der Operatoren ist durch die in dem System auftretenden Wechselwirkungen gegeben. Im Keldysh-Formalismus wird davon ausgegangen, dass zum Zeitpunkt t_0 alle Wechselwirkungen „ausgeschaltet“ sind. Die Wechselwirkungen werden unmittelbar nach diesem Zeitpunkt „eingeschaltet“. Das Einschalten geschieht adiabatisch, d.h. das System nimmt keine Energie von der Umgebung auf. Es wird der Grenzfall $t_0 \rightarrow -\infty$ betrachtet.

In Nicht-Gleichgewichtssystemen können Gedächtniseffekte wie beispielsweise Hysterese auftreten. Die exakte Dynamik des Systems kann dabei entscheidend von Fluktuationen beeinflusst werden.

Um die gesuchten Erwartungswerte unabhängig von der exakten Dynamik und somit unabhängig von der genauen Form der Fluktuationen berechnen zu können wird die Keldysh-Zeitkontur verwendet. Diese ist in Abbildung(3.3) dargestellt. Mit Hilfe des Zeitordnungsoperators T_c bezüglich der Keldysh-Zeitkontur kann Gleichung (3.18) folgendermaßen dargestellt werden:

$$\langle O(t, t') \rangle = \frac{Sp T_c \left\{ \rho e^{-i \int_{-\infty}^{\infty} H_{ww}(t'') dt''} O \right\}}{Sp \{ \rho \}} \quad (3.19)$$

Die Greensfunktionen $G^>(t, t')$, $G^<(t, t')$, $G^t(t, t')$ und $G^{\tilde{t}}(t, t')$ können auf der Keldysh-Kontur als zeitgeordnete Greensfunktionen interpretiert werden, wobei die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren jeweils unterschiedlich auf die beiden Äste der Zeitkontur verteilt sind.

Es lässt sich zeigen, dass die üblichen Diagrammregeln für Greensfunktionen [65] auf die Keldyshkontur angewendet werden können, wenn folgende Matrixgreensfunktion verwendet wird.

$$G = \begin{pmatrix} G^t(t, t') & G^<(t, t') \\ G^>(t, t') & G^{\tilde{t}}(t, t') \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

In den üblichen Diagrammregeln müssen alle Produkte durch Matrixprodukte ersetzt werden. Wie bereits gezeigt sind diese vier Greensfunktionen nicht unabhängig voneinander. Diese Abhängigkeit wird im Rahmen des Keldysh-Formalismus ausgenutzt, indem die retardierte, die avancierte und die Keldysh-Greensfunktion verwendet werden [49].

Es gilt:

$$\begin{pmatrix} G_r(t, t') & G_k(t, t') \\ 0 & G_a(t, t') \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^t(t, t') & G^<(t, t') \\ G^>(t, t') & G^{\tilde{t}}(t, t') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

3.4 Matrixprodukte

In der Reihenentwicklung treten im Rahmen der Störungstheorie Summanden folgender Form auf:

$$\begin{pmatrix} G^t(t, t'') & G^<(t, t'') \\ G^>(t, t'') & G^{\tilde{t}}(t, t'') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^t(t'', t') & G^<(t'', t') \\ G^>(t'', t') & G^{\tilde{t}}(t'', t') \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Bei der Transformation in die neue Basis muss dieses Produkt folgendermaßen transformiert werden:

$$\begin{pmatrix} G_r(t, t'')G_r(t'', t') & G_k(t, t'')G_r(t'', t) + G_r(t, t'')G_k(t'', t) \\ 0 & G_a(t, t'')G_a(t'', t) \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Zudem treten in der Störungsreihe sogenannte parallele Produkte der folgenden Form auf:

$$\begin{pmatrix} G_1^t(t, t'')G_2^t(t, t'') & G_1^<(t, t'')G_2^<(t, t'') \\ G_1^>(t, t'')G_2^>(t, t'') & G_1^{\tilde{t}}(t, t'')G_2^{\tilde{t}}(t, t'') \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

In der neuen Basis nimmt dieses parallele Produkt folgende Form an:

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} G_{k1}G_{r2} + G_{r1}G_{k2} & G_{k1}G_{k2} + (G_{r1} - G_{a1})(G_{r2} - G_{a2}) \\ 0 & G_{k1}G_{a2} + G_{a1}G_{k2} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Die Zeitargumente wurden hier zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

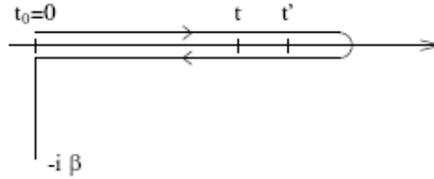


Abbildung 3.2: Zeitkontur nach Mills

3.4.1 Millskontur

Für allgemeine Wechselwirkungspotentiale zwischen den Teilchen kann nicht sicher gestellt werden, dass die Wechselwirkungen adiabatisch „eingeschaltet“ werden können. Eine Erweiterung des Keldysh-Formalismus besteht darin, die Wechselwirkungen an der Stelle $t_0 \rightarrow -\infty$ nicht auszuschalten sondern stattdessen thermisches Gleichgewicht als Anfangszustand zu wählen.

Unter dieser Annahme kann analog zum Matsubara-Formalismus eine imaginäre Zeitachse verwendet und mit der Keldysh-Zeitkontur verbunden werden. In Abbildung 3.2 ist die Zeitkontur nach Mills dargestellt [66]. Die im letzten Abschnitt vorgestellten Diagrammregeln auf der reellen Zeitachse können bei Verwendung der Millskontur unverändert angewendet werden.

Kapitel 4

klassische Berechnung der Strukturfaktoren

In den folgenden Kapiteln werden nur Gläser betrachtet, deren Temperatur weit unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt. Aus verschiedenen Experimenten ist bekannt, dass die Strukturfaktoren von Gläsern auch unterhalb der Glasübergangstemperatur zeitabhängig sind [67], [68], [69], [70]. Es können verschiedene Relaxationsprozesse beobachtet werden, die auf verschiedenen Zeitskalen jeweils dominant sind [71]. Dieses Verhalten kann näherungsweise beschrieben werden, indem unterschiedliche Temperaturen verwendet werden. Die Zeitskala, auf der die Fließprozesse in den Gläsern stattfinden, liegt um mehrere Größenordnungen über der Zeitskala, die für die Bewegung der Ionen und somit für die Leitfähigkeit der Alkaligläser relevant ist. Weit unterhalb der Glasübergangstemperatur kann somit in guter Näherung zwischen mobilen Ionen und nicht mobilen Glasteilchen unterschieden werden. In Streuexperimenten [39] konnte gezeigt werden, dass die dynamischen Strukturfaktoren von Gläsern im Bereich hoher Frequenzen in guter Näherung als Dispersionsrelation von Phononen interpretiert werden können. Im Vergleich zu Festkörpern besitzen die zugehörigen Peaks im dynamischen Strukturfaktor eine größere Breite. Daraus folgt, dass die Phononen in Gläsern eine vergleichsweise kürzere Lebensdauer haben als in Festkörpern. Die Leitfähigkeit von Alkaligläser kann im Bereich kleiner Frequenzen nicht durch harmonische Schwingungen von Ionen erklärt werden. Die experimentell bestimmten Eigenschaften der Leitfähigkeit deuten unter anderem darauf hin, dass die Ionen ihre Plätze wechseln können. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Ionen mit den Phononen im Glas wechselwirken und

die Bewegung der Ionen somit von der Dispersionrelation der Phononen abhängt. Im Folgenden wird daher die Dispersionsrelation der Phononen analytisch berechnet.

In der harmonischen Näherung wird vorausgesetzt, dass die nicht-mobilen Glasteilchen harmonische Schwingungen um eine feste Ruhelage durchführen. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Auslenkungen der Glasteilchen aus der Ruhelage klein gegenüber den Reichweiten der Kräfte sind. Im Gegensatz zu der Berechnung der Dispersionsrelation in amorphen Festkörpern [72] können die Ruhelagen der Schwingungen in Gläsern ebenfalls zeitabhängig sein. Eine weitere Berechnung der Dispersionsrelation von Phononen in ungeordneten Systemen ist in [73] zu finden. Die Glasstruktur, die durch die Ruhelagen der Schwingungen gegeben ist somit ebenfalls zeitabhängig. In [74] wird anhand verschiedener Methoden die Berechnung dynamischer Strukturfaktoren aus der Liouville-Gleichung diskutiert. Da die Strukturfaktoren von Gläsern und von Flüssigkeiten ähnlich sind erscheint dieses Vorgehen für Gläser ebenfalls gerechtfertigt. Aus der Liouville-Gleichung für ein Vielteilchensystem kann mit Hilfe der BGGKY-Hierarchie in erster Näherung die Vlasov-Gleichung gewonnen werden. In [75] wurde gezeigt, dass die Dispersionsrelationen von Phononen aus der Vlasov-Gleichung berechnet werden kann. Wie im Folgenden ersichtlich wird existiert im Bereich kleiner Frequenzen ein zusätzlicher Beitrag zum dynamischen Strukturfaktor. Die verschiedenen Beiträge sind aneinander gekoppelt und können somit nicht unabhängig voneinander berechnet werden. Zudem existiert eine Kopplung zwischen der Bewegung mobilen Ionen und den dynamischen Strukturfaktoren der übrigen Glasteilchen.

4.1 Hamiltonoperator des Systems

Im Hamiltonoperator des Systems werden die nicht mobilen Glasteilchen als klassische Teilchen behandelt. Die mobilen Ionen werden hingegen im Rahmen der Quantenstatistik beschrieben. Die Bewegung der Ionen kann somit mit Hilfe die Schrödingergleichung berechnet werden, während die Bewegung der übrigen Glasteilchen durch die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen gegeben ist. Aus diesem Grund müssen die mobilen Ionen und die übrigen Glasteilchen zunächst als zwei verschiedene Systeme betrachtet werden, die durch einen Hamiltonoperator bzw. eine

Hamiltonfunktion beschrieben werden. Zudem tritt ein weiterer Hamilton-Operator auf, der die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen beschreibt. Dieser enthält sowohl klassische als auch quantenmechanische Größen und kann somit sowohl als quantenmechanischer Operator als auch als klassische Funktion interpretiert werden, je nachdem ob die Zeitentwicklung quantenmechanischer Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren oder die Zeitabhängigkeit klassischer Koordinaten berechnet wird.

In dem klassischen Modell für die Glasteilchen können die Ortsvektoren der nicht mobilen Glasteilchen jeweils als Summe aus einer zeitunabhängigen Ruhelage und einer zeitabhängigen Auslenkung dargestellt werden, wobei die maximalen Auslenkungen klein gegenüber den charakteristischen Teilchenabständen und klein gegenüber den Reichweiten der Kräfte sind. Die Kräfte zwischen den Glasteilchen sowie den nicht mobilen Glasteilchen und den mobilen Ionen können unter dieser Annahme als Taylorreihe entwickelt werden. Die Bewegung der Ionen wird im Rahmen der zweiten Quantisierung behandelt. Die Ionen werden dabei durch fermionsche Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beschrieben. Die Auslenkungen der nicht mobilen Glasteilchen können durch bosonische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beschrieben werden. Sämtliche Kopplungen zwischen den Teilchen hängen von den Ruhepositionen der Glasteilchen und von den Auslenkungen aus der Ruhelage ab. Sie hängen somit vom Realteil der Erwartungswerte der bosonischen Operatoren ab.

In diesem Modell wird zunächst davon ausgegangen, dass die Lebensdauer der Phononen beliebig lang ist. Es ist zweckmäßiger, nicht die üblichen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Phononen sondern den Realteil ($a_{-k}^\dagger + a_k$) zu betrachten.

Der Hamiltonoperator bzw. die Hamiltonfunktion des gesamten Systems hat somit folgende Form:

$$H = H_{Ion} + H_{Glas} + H_{WW} \quad (4.1)$$

H_{Ion} setzt sich aus den Wechselwirkungen der Ionen zusammen. In dem vorliegenden Modell wird ein System aus Ionen zweier unterschiedlicher Elemente betrachtet. Diese werden durch die Indizes a bzw. b gekennzeichnet. Sowohl zwischen gleicharti-

gen Ionen als auch zwischen verschiedenartigen Ionen treten Wechselwirkungen auf. Zudem bewegen sich die Ionen durch ein statisches Potential, das durch die nicht mobilen Glasteilchen hervorgerufen wird. Da die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenartigen Ionen und den Glasteilchen unterschiedlich sein können müssen auch die statischen Potentiale, durch die sich die unterschiedlichen Ionen bewegen durch verschiedene Indizes a und b gekennzeichnet werden.

Der Hamiltonoperator der Ionen lautet in Fourier-Darstellung:

$$\begin{aligned}
 H_{Ion} = & \sum_{\vec{k}} \Psi_a^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_a(\vec{k}, t) \frac{\vec{k}^2}{2m_a} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}', t) V_a(\vec{k}') \\
 & + \sum_{\vec{k}} \Psi_b^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_b(\vec{k}, t) \frac{\vec{k}^2}{2m_b} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}', t) V_b(\vec{k}') \\
 & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1 + \vec{k}', t) \Psi_a(\vec{k}_2, t) \Psi_a(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{aa}(\vec{k}') \\
 & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1 + \vec{k}', t) \Psi_b(\vec{k}_2, t) \Psi_b(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{bb}(\vec{k}') \\
 & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1 + \vec{k}', t) \Psi_a(\vec{k}_2, t) \Psi_b(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{ab}(\vec{k}') \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Die Glasteilchen werden im Rahmen der klassischen Physik beschrieben. Zudem werden die Glasteilchen im Folgenden stets als Punktteilchen betrachtet. Die Hamiltonfunktion für die Glasteilchen hängt von den Impulsen und den Positionen der Teilchen ab:

$$H_{Glas} = \sum_I \frac{\vec{p}_I^2}{2m_I} + \sum_{I < J} V_{IJ}(\vec{x}_I(t) - \vec{x}_J(t)) \quad (4.3)$$

Die Indizes I und J kennzeichnen unterschiedliche Glasteilchen. Diese können zu verschiedenen chemischen Elementen gehören oder gleichartig sein. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Glasteilchen sich im Raum auf festen Positionen befinden, um die sie jedoch Schwingungen ausführen können. Diese Annahme ist auch dann in guter Näherung gerechtfertigt, wenn Fließprozesse in der Glasstruktur stattfinden, die sehr langsam sind. In diesem Fall können die dynamischen Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen voneinander entkoppelt werden. Für die Positionen

der Glasteilchen wird folgende Näherung zugrunde gelegt:

$$\vec{x}_I(t) = \vec{x}_I + y_I(t) \quad (4.4)$$

Wird dies in Gleichung (4.3) eingesetzt, so kann nach Potenzen von $y_I(t)$ entwickelt werden. Der Hamiltonoperator H_{Glas} der nicht mobilen Glasteilchen hängt in dieser Darstellung den Ruhelagen der Teilchen \vec{x}_I , den Auslenkungen aus der Ruhelage \vec{y}_I und den Impulsen der Teilchen ab. Es wird vorausgesetzt, dass die Koordinaten \vec{x}_I Ruhepositionen der Teilchen repräsentieren, d.h. für alle Teilchen I gilt:

$$\sum_J \nabla_{\vec{x}_I} V_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J) = 0 \quad (4.5)$$

Im Folgenden wird die harmonische Näherung verwendet, d.h., die Entwicklung wird nach Potenzen zweiter Ordnung in $y_I(t)$ abgebrochen. Diese Näherung ist angemessen, wenn die Auslenkungen der Glasteilchen klein gegenüber den Abständen zwischen den Teilchen sind und die Wechselwirkungspotentiale in der Umgebung der Ruhepositionen hinreichend schwach von den Teilchenabständen abhängen. Die harmonische Näherung setzt voraus, dass die Glasteilchen um ihre Ruhepositionen harmonische Schwingungen ausführen.

In harmonischer Näherung ergibt sich für den Hamiltonoperator der Glasteilchen:

$$H_{Glas} = \sum_{I,\nu} \frac{m_I}{2} \frac{p_{I\nu}^2}{2m_I} + \frac{1}{2} \sum_{I,j,i \neq J} \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial^2 V_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{J\mu}} y_{I\nu}(t) y_{J\mu}(t) \quad (4.6)$$

Die griechischen Indizes kennzeichnen hier die verschiedenen Raumrichtungen.

Für den Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung zwischen den Glasteilchen und den Ionen beschreibt, gilt:

$$H_{ww} = \sum_I \Psi_a(\vec{x}) \Psi_a^\dagger(\vec{x}) V_{aI}(\vec{x} - \vec{x}_I(t)) + \sum_I \Psi_b(\vec{x}) \Psi_b^\dagger(\vec{x}) V_{bI}(\vec{x} - \vec{x}_I(t)) \quad (4.7)$$

Im Rahmen der oben beschriebenen Näherung folgt:

$$\begin{aligned}
 H_{ww} &= \int d^3x \Psi_a^\dagger(\vec{x}) \Psi_a(\vec{x}) \sum_I V_{aI}(\vec{x} - \vec{x}_I) + \int d^3x \Psi_b^\dagger(\vec{x}) \Psi_b(\vec{x}) \sum_I V_{bI}(\vec{x} - \vec{x}_I) \\
 &+ \int d^3x \Psi_a^\dagger(\vec{x}) \Psi_a(\vec{x}) \sum_I \left\{ \frac{\partial V_{aI}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu}(t) + \frac{\partial^2 V_{aI}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu}(t) y_{I\mu}(t) \right\} \\
 &+ \int d^3x \Psi_b^\dagger(\vec{x}) \Psi_b(\vec{x}) \left\{ \frac{\partial V_{bI}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu}(t) + \frac{\partial^2 V_{bI}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu}(t) y_{I\mu}(t) \right\} \quad (4.8)
 \end{aligned}$$

Die Glasteilchen und die Ionen befinden sich in keiner Ruhelage, da die Ionen sich durch das Glas bewegen können. Daraus folgt, dass die erste Ableitung des Wechselwirkungspotentiales nicht verschwindet und die Glasteilchen und die Ionen auch dann Kräfte aufeinander ausüben, wenn sich die Glasmatrix im Gleichgewicht befindet. Eine Fouriertransformation des Hamiltonoperators führt unter Berücksichtigung der Randbedingungen auf:

$$\begin{aligned}
 H_{ww} &= \int d^3x \Psi_a^\dagger(\vec{k}) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}') \sum_I V_{aI}(\vec{k}') + \int d^3x \Psi_b^\dagger(\vec{k}) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}') \sum_I V_{bI}(\vec{k}') \\
 &+ \int d^3x \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}') e^{-i\vec{x}\vec{k}'} \\
 &\quad \sum_I \left\{ \frac{\partial V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu}(t) + \int d^3x \frac{\partial^2 V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu}(t) y_{I\mu}(t) \right\} \\
 &+ \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}') e^{-i\vec{x}\vec{k}'} \\
 &\quad \sum_I \left\{ \frac{\partial V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu}(t) + \frac{\partial^2 V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu}(t) y_{I\mu}(t) \right\} \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

Über doppelt auftretende griechische Indizes wird gemäß der Einsteinschen Summenkonvention summiert. Die Kopplung zwischen Phononen und Elektronen wird in der Festkörperphysik üblicherweise mit Hilfe des Fröhlich-Operators beschrieben. Man sieht, dass hier zusätzlich zum Fröhlich-Operator die strukturelle Unordnung berücksichtigt werden muss.

Zusätzlich zu der Streuung an den Phononen treten in Gleichung(4.9) Wechselwirkungsterme auf, die die Streuung an der statischen, strukturellen Unordnung der Glasstruktur beschreiben.

4.2 Korrelationen zwischen den Ruhepositionen der Teilchen

Die Glasteilchen werden hier als Puktteilchen betrachtet. Zudem kann vorausgesetzt werden, dass sich an keinem Ort \vec{x} mehr als ein Teilchen befinden kann. Somit kann die Auslenkung des Teilchens mit dem Index I als vektorielle Funktion $\vec{y}(\vec{x}_I)$ der Ortskoordinate des Teilchens interpretiert werden.

Bei der Berechnung der Greensfunktionen wird die Gleichgewichtsverteilung der Teilchen benötigt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die nicht mobilen Glasteilchen identisch sind.

Die statische Verteilung der Glasteilchen wird durch die Verteilungsfunktion

$$\rho(k) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{x}_I} e^{-ik\vec{x}_I} \text{ beschrieben.}$$

Die Verteilungsfunktion kann in ihren Strukturmittelwert und die Fluktuationen aufgespaltet werden:

$$\rho(\vec{k}) = \delta(\vec{k}) + \rho_{FL}(\vec{k}) \quad (4.10)$$

Für die Korrelationsfunktion gilt:

$$\langle \rho(\vec{k}_1) \rho(\vec{k}_2) \rangle = \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) S(\vec{k}_1) \quad (4.11)$$

$S(\vec{k}_1)$ ist der statische Strukturfaktor des Systems. Dieser kann experimentell bestimmt werden. Im Folgenden wird eine Möglichkeit skizziert, wie der statische Strukturfaktor auf analytischem Weg berechnet werden kann.

Die vorgenommene Mittelung $\langle \dots \rangle$ beschreibt eine Mittelung über alle mögliche Realisierungen, die den vorgegebenen Randbedingungen entsprechen. In einem Glas kann diese Mittelwertbildung durch eine Integration über alle Teilchenpaare ersetzt werden, da Gläser als selbstmittelnd betrachtet werden können. Diese Mittelwertbildung kann mit Hilfe einer Verteilungsfunktion vorgenommen werden.

Die Mittelwertbildung kann z.B. mit Hilfe der Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion aus der BBGKY-Hierarchie berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J), t}{\partial t} + \frac{\vec{p}_I}{m_I} \nabla_{x_I} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) + \frac{\vec{p}_J}{m_J} \nabla_{x_J} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) \\
 & + \vec{F}_I(\vec{x}_I) \nabla_{p_I} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) + \vec{F}_J(\vec{x}_J) \nabla_{p_J} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) \\
 & - \vec{F}_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J) \nabla_{p_I} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) - \vec{F}_{JI}(\vec{x}_J - \vec{x}_I) \nabla_{p_J} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{p}_I, \vec{p}_J, t) \\
 & = \int d^3 x_n \int d^3 p_n \sum_n \left\{ \vec{F}_{In}(\vec{x}_I - \vec{x}_n) \nabla_{p_I} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{x}_n, \vec{p}_I, \vec{p}_J, \vec{p}_n, t) \right. \\
 & \left. + \vec{F}_{nJ}(\vec{x}_n - \vec{x}_J) \nabla_{p_J} f(\vec{x}_I, \vec{x}_J, \vec{x}_n, \vec{p}_I, \vec{p}_J, \vec{p}_n, t) \right\} \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

Die Kraft $\vec{F}_I(\vec{x}_I)$ ist die Summe der Kräfte, die durch die anderen Teilchen hervorgerufen werden. Die Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion hängt von der Drei-Teilchen-Verteilungsfunktion ab. Hieraus kann analog zum Vorgehen bei der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung eine Gleichung für die Zwei-Teilchen-Verteilungsfunktion gewonnen werden. Wird die rechte Seite der Gleichung vernachlässigt, so sieht man, dass die zeitunabhängige Lösung in guter Näherung folgende Form hat:

$$f = f \left(\frac{p_I^2}{2m} + \frac{p_J^2}{2m} + U_I(\vec{x}_I) + U_J(\vec{x}_J) + U_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J) \right) \quad (4.13)$$

4.2.1 Thermisches Gleichgewicht

Wird in Gleichung(4.12) die rechte Seite berücksichtigt, so kann die Summation über die Teilchen mit dem Index N auf die Teilchen der Umgebung des Glases ausgeweitet werden. Unter der Annahme, dass sich die Umgebung im thermischen Gleichgewicht befindet, kann das betrachtete System ebenfalls ins thermische Gleichgewicht relaxieren. Die Gleichung kann verallgemeinert werden, indem auch eine indirekte Wechselwirkung mit Hilfe thermischer Phononen berücksichtigt wird.

Die Mittelung $\langle \dots \rangle$ kann im thermischen Gleichgewicht durch eine Mittelung über das kanonische Ensemble ersetzt werden.

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int \left\{ \dots e^{-\frac{H}{kT}} \right\}}{\int \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \quad (4.14)$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus der kinetischen Energie und den potentiellen Energien zusammen. Über die Geschwindigkeiten kann ohne Weiteres integriert werden. In erster Näherung gilt für eine beliebige Funktion $f(k)$:

$$\left\langle f(k) \sum_{J,k} e^{I\vec{k}(\vec{x}_J - \vec{x}_k)} \right\rangle = \frac{f(k) \int d^3x e^{I\vec{k}\vec{x}} e^{\frac{U(x)}{kT}}}{\int d^3x e^{\frac{U_{IJ}(\vec{x})}{kT}}} \quad (4.15)$$

4.2.2 Thermisches Nicht-Gleichgewicht

Außerhalb des thermischen Gleichgewichts muss Dissipation berücksichtigt werden. Beim Auftreten von Dissipation gibt es keine zeitunabhängige Verteilungsfunktion. Wie bereits erwähnt finden die Relaxationsprozesse auf einer größeren Zeitskala statt. In guter Näherung kann eine Verteilungsfunktion aufgestellt werden, die nur schwach von der Zeit abhängt.

Bei der Herstellung des Glases muss eine Glasschmelze abgekühlt werden. Im flüssigen Zustand kann davon ausgegangen werden, dass sich die Schmelze im thermischen Gleichgewicht befindet. Während des Abkühlvorganges relaxiert die Schmelze zunächst jeweils in den Gleichgewichtszustand. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die Relaxationszeiten größer als die Abkühlrate, das Glas kann nicht mehr ins thermische Gleichgewicht relaxieren. In erster Näherung kann vorausgesetzt werden, dass die Geschwindigkeiten der Teilchen durch eine Gleichgewichtsverteilung beschrieben werden können. Die Ortskoordinaten der Teilchen werden durch eine Verteilungsfunktion mit einer schwachen Zeitabhängigkeit beschrieben. In erster Näherung kann diese durch die zeitunabhängige thermische Verteilungsfunktion bei der Glasübergangstemperatur ersetzt werden.

Die Dynamik langsamer Relaxationsprozesse kann im Rahmen der Modenkopplungstheorie geschlossen beschrieben werden. Für die Berechnung dieser Dynamik müssen Viel-Teilchen-Prozesse berücksichtigt werden. Diese werden hier vernachlässigt.

Für die Verteilungsfunktion gilt in guter Näherung:

$$f(\vec{x}_J, \vec{p}_J, \vec{x}_k, \vec{p}_k) = \frac{e^{\frac{\vec{p}_J^2}{2m_J} - \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} + \frac{-U_J(\vec{x}_J) - U_k(\vec{x}_k) - U_{Jk}(\vec{x}_J - \vec{x}_k)}{kT_g}}}{\int d^3x_J \int d^3p_J \int d^3x_k \int d^3p_k e^{\frac{\vec{p}_J^2}{2m_J} - \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} + \frac{-U_J(\vec{x}_J) - U_k(\vec{x}_k) - U_{Jk}(\vec{x}_J - \vec{x}_k)}{kT_g}}} \quad (4.16)$$

Hier ist T_g die Glasübergangstemperatur.

Eine quantenmechanische Berechnung der statischen Strukturfaktoren wird im Rahmen des effektiven Zwei-Teilchen-Modells in Abschnitt(6.11.2.1) beschrieben. Strukturelle Relaxationen, die auf größeren Zeitskalen stattfinden, werden auch hier vernachlässigt.

4.3 Korrelationsfunktionen der Kräfte

Der Hamiltonoperator für die Ionen kann auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned} H_{Ion} = & \sum_{\vec{k}} \Psi_a^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_a(\vec{k}, t) \left\{ \frac{\vec{k}^2}{2m_a} + \sum_J N_J V_a(\vec{k}^J = 0) \right\} \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}', t) V_a(\vec{k}') N \rho_{FL}(\vec{k}') \\ & + \sum_{\vec{k}} \Psi_b^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_b(\vec{k}, t) \left\{ \frac{\vec{k}^2}{2m_b} + N V_b(0) \right\} \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}, t) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}', t) V_b(\vec{k}') N \rho_{FL}(\vec{k}') \\ & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_a(\vec{k}_2, t) (\vec{k}_1, t) \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1, t + \vec{k}') \Psi_a(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{aa}(\vec{k}') \\ & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1 + \vec{k}', t) \Psi_b(\vec{k}_2, t) \Psi_b(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{bb}(\vec{k}') \\ & + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi_b^\dagger(\vec{k}_1, t + \vec{k}') \Psi_a(\vec{k}_2, t) \Psi_b(\vec{k}_2 - \vec{k}', t) V_{ab}(\vec{k}') \end{aligned} \quad (4.17)$$

Der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Glasteilchen beschreibt, kann auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
 H_{ww} = & \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}') \\
 & \left\{ ik'_\nu NV_a(\vec{k}') y_\nu(\vec{k}') + \sum_{\vec{k}''} ik'_\nu NV_a(\vec{k}') y_\nu(\vec{k}' - \vec{k}'') \rho_{FL}(\vec{k}'') \right\} \\
 & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}') \\
 & \left\{ ik'_\nu NV_b(\vec{k}') y_\nu(\vec{k}') + \sum_{\vec{k}''} ik'_\nu NV_b(\vec{k}') y_\nu(\vec{k}' - \vec{k}'') \rho_{FL}(\vec{k}'') \right\} \quad (4.18)
 \end{aligned}$$

Im Hamiltonoperator tritt aufgrund der strukturellen Unordnung zusätzlich zum Fröhlich-Operator ein Korrekturterm auf. Dieser Korrekturterm hängt von den strukturellen Fluktuationen ab. Diese beeinflussen andererseits auch die Korrelationsfunktionen der Auslenkungen der Glasteilchen.

Werden die Korrelationsfunktionen für die Auslenkungen der Glasteilchen aus der Ruhelage und anschließend die Kopplung zwischen den Teilchen und der Glasstruktur gesondert behandelt geht ein Teil der Information über das System verloren. Um dieses Problem zu umgehen bietet es sich an, zunächst die dynamischen Strukturfaktoren zu berechnen. Aus diesen können dann ohne Weiteres die gesuchten Korrelationsfunktionen der zeitabhängigen Kräfte berechnet werden.

Gleichung (4.9) kann auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
 H_{ww} = & \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_a^\dagger(\vec{k}) \Psi_a(\vec{k} - \vec{k}') f_a(\vec{k}', t) \\
 & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \Psi_b^\dagger(\vec{k}) \Psi_b(\vec{k} - \vec{k}') f_b(\vec{k}', t) \\
 f_a(\vec{k}', t) = & \int d^3x e^{-\vec{x}\vec{k}'} \sum_I \left\{ \frac{\partial V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu} + \frac{\partial^2 V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu} y_{I\mu} \right\} \\
 f_b(\vec{k}', t) = & \int d^3x e^{-\vec{x}\vec{k}'} \sum_I \left\{ \frac{\partial V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu} + \frac{\partial^2 V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} y_{I\nu} y_{I\mu} \right\} \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Stationarität gilt:

$$\langle f_{a/b}(\vec{k}', \omega_1) f_{a/b}(\vec{k}'', \omega_2) \rangle = \langle f_{a/b}(\vec{k}', \omega_1) f_{a/b}(-\vec{k}', -\omega_1) \rangle \delta(\omega_1 + \omega_2) \delta(\vec{k}' + \vec{k}'') \quad (4.20)$$

Die Kräfte lassen sich zudem in zwei Teile aufspalten:

$$\begin{aligned} f_{a/b}(\vec{k}', \omega) &= f_{a/b}^1(\vec{k}', \omega) + f_{a/b}^2(\vec{k}', \omega) \\ f_{a/b}^1(\vec{k}', \omega) &= \int d^3x e^{-i\vec{x}\vec{k}'} \sum_I \frac{\partial V_{a/b}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{I\nu}(\omega) \\ f_{a/b}^2(\vec{k}', \omega) &= \int d^3x e^{-i\vec{x}\vec{k}'} \sum_I \frac{\partial^2 V_{a/b}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} \int d\omega' y_{I\nu}(-\omega') y_{I\mu}(\omega') \delta(\omega) \\ \langle f_{a/b}^1(\vec{k}', t) \rangle &= 0 \\ \langle f_{a/b}^2(\vec{k}', \omega) \rangle &= \int d^3x e^{-i\vec{x}\vec{k}'} \sum_I \frac{\partial^2 V_{a/b}(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} \left\langle \int d\omega' y_{I\nu}(-\omega') y_{I\mu}(\omega') \delta(\omega) \right\rangle \end{aligned} \quad (4.21)$$

Werden die Korrelationsfunktionen der Kräfte berechnet so ergeben sich zusätzlich zu den Korrelationen zwischen den Fluktuationen und den Mittelwerten der einzelnen Kräfte weitere Terme dritter und höherer Ordnung. Diese Terme beschreiben Korrelationen dritter und höherer Ordnung zwischen verschiedenen Teilchen und können gegenüber den Korrelationen der Kräfte f^2 vernachlässigt werden. Genauso können die Korrelationen zwischen den Kräften f^1 vernachlässigt werden. Im Rahmen des effektiven Zwei-Teilchen-Modells kann auch dieser Term konsistent berücksichtigt werden.

Durch die Anwesenheit zusätzlicher Teilchen wird die Umgebung polarisiert, so dass die zeitlichen Mittelwerte der Kräfte f^2 ungleich Null sind. Werden alle auftretenden Wechselwirkungen entsprechend renormiert, so müssen die Mittelwerte der Kräfte nicht explizit berücksichtigt werden. Unter dieser Voraussetzung kann der zeitliche Mittelwert gleich Null gesetzt werden.

Die Fourier-transformierten Kräfte lassen sich weiter umformen zu:

$$f_{a/b}^1(\vec{k}', t) = \int d^3x e^{-i\vec{x}\vec{k}'} k'_{I\nu} V_{a/b}(\vec{x}) \sum_I e^{-i\vec{x}_I \vec{k}'} y_I \quad (4.22)$$

Der Wechselwirkungsoperator hat in dieser Darstellung die selbe Form wie der Fröhlich-Operator. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die hier verwendete Fourier-Transformation der Kräfte durch eine Summation über alle Glasteilchen definiert ist und sich somit von der üblichen Definition der Fourier-Transformation unterscheidet.

Für den dynamischen Strukturfaktor kann eine Dyson-Gleichung aufgestellt werden. Daraus kann mit Hilfe der Störungstheorie näherungsweise die gesuchte Dispersionsrelation berechnet werden.

Die Kräfte f^1 müssen gesondert berechnet werden. Sie ergeben sich zu:

$$f_{a/b}^2(\vec{k}', \omega) = k'_\nu k'_\mu V_{a/b}(\vec{k}') \sum_I e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x}_I} y(\vec{x}_I) y(\vec{x}_I) \delta(\omega) \quad (4.23)$$

Für die Berechnung der Dispersionsrelation der Phononen werden die statischen Korrelationen zwischen den Ionen und den Glasteilchen benötigt.

4.4 Klassische Dispersionsrelation der Phononen

Um den Einfluss der Phononen auf die Leitfähigkeit des Systems im Rahmen des Keldysh-Formalismus berechnen zu können müssen für die Phononen ebenfalls die retardierte, die avancierte sowie die Keldysh-Greensfunktion (G_r, G_a und G_k) berechnet werden. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} G_r^{\mu\nu}(y_1, y_2, t_1, t_2) &= \Theta(t_2 - t_1) \langle y_I^\mu(t_1) y_J^\nu(t_2) - y_J^\nu(t_2) y_I^\mu(t_1) \rangle \\ G_a^{\mu\nu}(y_1, y_2, t_1, t_2) &= \Theta(t_1 - t_2) \langle y_I^\mu(t_1) y_J^\nu(t_2) - y_J^\nu(t_2) y_I^\mu(t_1) \rangle \\ G_k^{\mu\nu}(y_1, y_2, t_1, t_2) &= \langle y_I^\mu(t_1) y_J^\nu(t_2) + y_J^\nu(t_2) y_I^\mu(t_1) \rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die Greensfunktionen ergeben sich aus den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen und den Greensfunktionen an der Stelle $t_1 = t_2$ als Anfangsbedingung.

Die Dyson-Gleichung für eine retardierte Greensfunktion, die von zwei Impulsen \vec{k}_L, \vec{k}_J und zwei Frequenzen ω_1, ω_2 abhängt lautet im allgemeinen Fall bei der Streu-

ung an einem externen Potential:

$$\begin{aligned}
 G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) &= G_r^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) \\
 &+ \int d\omega' \sum_{\vec{k}'} G_r^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) V(\vec{k}', \omega') G_r(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \omega_1 - \omega', \omega_2)
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Für viele Systeme kann die Dyson-Gleichung für die retardierte Greensfunktion auf folgende Form gebracht werden:

$$G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) = G_r^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) \Sigma_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) \tag{4.26}$$

Hier wird Σ als retardierte Selbstenergie bezeichnet.

In dem vorliegenden Fall hängt die retardierte Greensfunktion zunächst nicht von zwei Impulskordinaten ab. Stattdessen hängt die retardierte Greensfunktion zunächst von den Indizes zweier Teilchen ab. Die retardierte Greensfunktion beschreibt, wie eine Anregung eines Teilchens an andere Teilchen weiter gegeben wird. Insbesondere müssen hier daher die Nebendiagonalelemente der Greensfunktion bezüglich der Teilchenindizes betrachtet werden.

Für die retardierte Greensfunktion hat die Dyson-Gleichung folgende Form:

$$\begin{aligned}
 & m_I \omega^2 G_{I\nu, l\kappa}(\omega) \\
 & + \sum_{J \neq I} \frac{\partial^2 V_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{J\mu}} G_{I\mu, k\kappa}(\omega, \omega) - \sum_{J \neq I} \frac{\partial^2 V_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{J\mu}} G_{J\mu, l\kappa}(\omega, \omega) \\
 & + \int d\omega' d\omega'' \sum_{\vec{x}} \langle \Psi_a^\dagger(\vec{x}, \omega' - \omega) \Psi_a(\vec{x}, \omega' - \omega'') \rangle \frac{\partial^2 V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} G_{I\mu, l\kappa}(\omega'', \omega) \\
 & + \int d\omega' d\omega'' \sum_{\vec{x}} \langle \Psi_b^\dagger(\vec{x}, \omega' - \omega) \Psi_b(\vec{x}, \omega' - \omega'') \rangle \frac{\partial^2 V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{I\mu}} G_{I\mu, l\kappa}(\omega'', \omega) \\
 & + \int d\omega' \sum_{\vec{x}} \left\langle \Psi_a^\dagger(\vec{x}, \omega' - \omega) \Psi_a(\vec{x}, \omega') \frac{\partial V_a(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{L\kappa}(\omega) \right\rangle \\
 & + \int d\omega' \sum_{\vec{x}} \left\langle \Psi_b^\dagger(\vec{x}, \omega' - \omega) \Psi_b(\vec{x}, \omega') \frac{\partial V_b(\vec{x} - \vec{x}_I)}{\partial x_{I\nu}} y_{L\kappa}(\omega) \right\rangle \\
 & = \delta_{\nu, \kappa} \delta_{I, L}
 \end{aligned} \tag{4.27}$$

Dies ist analog zu der Dyson-Gleichung in [72]. Die anderen auftretenden Terme werden bei der vorgenommenen Mittelung zu Null. Um die Dispersionsrelation der Phononen zu bestimmen muss Gleichung(4.27) beidseitig Fouriertransformiert werden.

Im Folgenden wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass die statischen Strukturfaktoren nicht durch eine thermische Verteilung gegeben sind. In diesem Spezialfall wird die Zeitentwicklung des Systems sowie die Korrelation für gleiche Zeiten nur durch die Hamiltonfunktion der Ionen, durch den harmonischen Anteil des Hamiltonoperators der Glasteilchen sowie den Hamiltonoperator der Wechselwirkung gegeben. In diesem Fall kann zudem die Millskontur verwendet werden [45]. Die Frequenzen sind dann ebenfalls bezüglich der komplexen Zeit definiert.

Unter der Annahme, dass die Phononen sich in guter Näherung im thermischen Gleichgewicht befinden gilt für die Keldysh-Komponente der Greensfunktion:

$$G_{I\nu,l\kappa}^k = \frac{1}{e^{\frac{\omega}{T}} - 1} \text{Im}(G_{I\nu,l\kappa}^R) \quad (4.28)$$

Diese Relation kann bewiesen werden indem unter Berücksichtigung der Randbedingungen über die komplexen Matsubara-Frequenzen summiert und anschließend eine analytische Fortsetzung vorgenommen wird [65]. Für die Berechnung der retardierten und der avancierten Greensfunktion ist es ausreichend, sich in Gleichung(4.27) auf reelle Frequenzen zu beschränken.

Im Folgenden wird zunächst davon ausgegangen, dass alle Glasteilchen die selbe Masse $m_I = m$ besitzen. Das daraus folgende Ergebnis kann jedoch ohne Weiteres auf Mischanionen-Gläser verallgemeinert werden. Wird Gleichung(4.27) mit $e^{-i\vec{x}_I \vec{k}_1}$ und $e^{i\vec{x}_L \vec{k}_2}$ multipliziert und über alle I,J summiert, so ergibt sich folgende Dyson-Gleichung:

$$\begin{aligned} m\omega^2 G_{\mu,\kappa}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = & \rho(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \\ & + \sum_{\nu} \int d^3k' \left(V_{\mu,\nu}(\vec{k}_1 - \vec{k}') - V_{\mu,\nu}(\vec{k}') \right) \rho(\vec{k}_1 - \vec{k}') G_{\mu,\kappa}(\vec{k}', \vec{k}_2) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Für die Funktion $V_{\mu,\nu}(\vec{k}')$ gilt:

$$\frac{\partial^2 V_{IJ}(\vec{x}_I - \vec{x}_J)}{\partial x_{I\nu} \partial x_{J\mu}} = \int d^3 k' V_{\mu,\nu}(\vec{k}') e^{i\vec{k}'(\vec{x}_I - \vec{x}_J)} \quad (4.30)$$

Für das Potential lässt sich ebenfalls eine Integral-Gleichung aufstellen:

$$V_{\mu,\nu}(\vec{k}') = V_{\mu,\nu,0}(\vec{k}') + \int d^3 k'' V_{\mu,\nu}(\vec{k}' - \vec{k}'') S(\vec{k}'') \quad (4.31)$$

Hier ist $S(\vec{k}'')$ der statische Strukturfaktor. Eine Herleitung für diesen Zusammenhang findet sich in [72].

Es gilt:

$$V_{\mu,\nu,0}(\vec{k}') = -k'_\mu k'_\nu \int d^3 x V_{IJ}(\vec{x}) e^{i\vec{x}\vec{k}'} \quad (4.32)$$

Diese Funktion kann somit als Fouriertransformierte der zweiten Ableitung des Potentials für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen interpretiert werden. Die Verallgemeinerung auf verschiedenartige Teilchen ist trivial.

Bei der Berechnung von $V(\vec{k}')$ werden nach Gleichung(4.30) die verschiedenen Teilchen unterschiedlich gewichtet. $V(\vec{k}')$ kann somit als Ableitung eines effektiven Potentials interpretiert werden. Dies ist darauf zurück zu führen, dass der Impuls \vec{k}' kein Eigenvektor der Phononenausbreitung nach Gleichung (4.29) ist. Die Phononen bewegen sich im Gegensatz zu der Phononenausbreitung in kristallinen Festkörpern also nicht weitgehend ungestört durch das Glas sondern werden ständig aufgrund der strukturelle Unordnung gestreut.

Es muss beachtet werden, dass hier bereits die Mittelung durchgeführt wurde und somit ein Teil der auftretenden Terme weg fällt. In den höheren Ordnungen der Störungstheorie treten Produkte aus mehreren statischen Verteilungsfunktionen ρ auf, die bei der Mittelwertbildung auf verschiedene Weise kontrahiert werden können. Bei der quantenmechanische Behandlung in Kapitel(6.11) wird hierauf detaillierter eingegangen.

Die Dyson-Gleichung für die Phononen setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Zum einen bewegt sich jedes Teilchen in einem effektiven harmonischen Potential, das durch die anderen Teilchen hervorgerufen wird Zudem können die Teilchen un-

tereinander Impuls austauschen.

In diesem Modell wurden keine Kreuzkorrelationen zwischen den Positionen der Ionen und der Glasteilchen berücksichtigt. In erster Ordnung der Störungstheorie wird die Dispersionsrelation der Phononen somit nicht durch die Ionen beeinflusst. In zweiter Ordnung der Störungstheorie treten Zwei-Teilchen-Korrelationen der Ionen auf, die zu einer Änderung der Dispersionsrelation der Phononen führt.

Für die Berechnung dieser Korrelationsfunktionen wird ein quantenmechanisches Modell benötigt. Mit Hilfe eines solchen Modells ist es auch möglich, die Kreuzkorrelationen zwischen den Ionen und den Glasteilchen zu berechnen.

Bei genauerer Betrachtung zeigt es sich, dass die statischen Strukturfaktoren der Glasteilchen im Rahmen eines Zwei-Teilchen-Modells bereits von höherer Ordnung in der Störungstheorie sind. In der oben dargestellten Dyson-Gleichung treten somit Terme verschiedener Ordnung auf.

Zusätzlich zur Fröhlich-Wechselwirkung tritt eine Kraft auf, die proportional zur mittleren quadratischen Auslenkung der Glasteilchen ist. Unter der Annahme, dass die Auslenkungen der Glasteilchen in einer Größenordnung weit unterhalb der Atomdurchmesser liegen ist diese Kraft gegenüber der Fröhlich-Wechselwirkung vernachlässigbar. Wie man an Gleichung(4.21) sieht beschreibt diese Wechselwirkung in nullter Ordnung im zeitlichen Mittel eine zusätzliche zeitunabhängige Kraft auf die Ionen. Aus dem Gleichverteilungssatz folgt, dass die mittlere Energie jedes Teilchens im Mittel $6kT$ beträgt. In einem homogenen Festkörper besitzen alle Teilchen die selbe Eigenfrequenz und haben somit die selbe quadratische Auslenkung. In einem Glas kann aufgrund der strukturellen Unordnung die mittlere Auslenkung eine Ortsabhängigkeit aufweisen.

Um diese Kraft näherungsweise zu berechnen kann Gleichung(4.29) für ein beliebiges Teilchen mit dem Index i in nullter Ordnung gelöst werden. Nach einer Integration über alle Frequenzen und einer Summation über alle Teilchen ergibt sich eine ortsabhängige statische Kraft. Wird diese über die strukturelle Unordnung gemittelt, so ergibt sich ein zusätzlicher temperaturabhängiger Beitrag zur Fermi-Energie. Des weiteren ergibt sich in nächster Näherung sowohl ein weiterer Beitrag zur Fermi-Energie als auch ein Beitrag zur Lebensdauer der Ionen. Beide Beiträge sind jedoch vernachlässigbar.

4.5 Diskussion

Es ist möglich, die dynamischen Korrelationen der Kräfte, die auf die Ionen wirken aus den Dispersionsrelationen für klassische Phononen zu berechnen. Dieses Modell kann jedoch nur für sehr kleine Ionenkonzentrationen verwendet werden. Die Änderung der Dispersionsrelation durch die Anwesenheit von Ionen sowie der Einfluss der Ionenkonzentration auf die Kopplung zwischen den Phononen und den Ionen kann nur berücksichtigt werden, wenn das Modell mit einem effektiven Zwei-Teilchen-Modell kombiniert wird.

Die Lebensdauer der Phononen wird in diesem Modell nur durch die Streuung zwischen Phononen bestimmt. Die Streuung zwischen Phononen und den strukturellen Störungen führt in diesem Modell zwar zu einer Verschiebung der Energieeigenwerte, die dadurch herbei geführte endliche Lebensdauer wird jedoch vernachlässigt. In den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass die statischen Strukturfaktoren in Gleichung(4.11) sich aus Gleichgewichtspositionen der Glasteilchen in Abwesenheit der Ionen ergeben. Durch die Anwesenheit der Ionen stellt der Gleichgewichtszustand des Teilsystems, das nur aus den Glasteilchen besteht, keinen Gleichgewichtszustand des Glases mehr dar. Es ist daher zu erwarten, dass die statischen Strukturfaktoren des Glases von Gleichung(4.11) abweichen, wenn über die Ruhepositionen der Glasteilchen in einem System ohne die Ionen summiert wird.

Aus diesen Gründen erscheint es wenig sinnvoll, das Modell durch ein effektives Zwei-Teilchen-Modell zu modifizieren. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass es hingegen möglich ist, die genannten Effekte in einem anderen, konsistenten Zwei-Teilchen-Modell zu berücksichtigen.

Es fällt auf, dass die dynamischen Strukturfaktoren, in der in diesem Abschnitt berechneten Form nicht unmittelbar von den statischen Strukturfaktoren abhängen. Die Dispersionsrelation hängt von den effektiven Wechselwirkungen und damit indirekt von den statische Strukturfaktoren ab. Aus physikalischer Sicht ist jedoch zusätzlich eine proportionale Abhängigkeit zu erwarten. Für die Anfangsbedingungen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen wurde hier davon ausgegangen werden, dass die Auslenkungen der verschiedenen Teilchen aus der Ruhelage unkorreliert sind. Die statischen Strukturfaktoren beinhalten jedoch auch die Korrelationen zwischen den Auslenkungen verschiedener Teilchen. Durch die Vernachlässigung dieser

Korrelationen geht somit ein Teil der Information verloren. Diese Information ist Folge der Zeitentwicklung auf dem imaginären Zweig der Mills-Kontur. In der hier dargestellten Rechnung werden auf der gesamten Mills-Kontur die statischen Strukturfaktoren als gegeben vorausgesetzt. Die Information, die durch die genannten Näherung verloren geht, kann durch die reelle und imaginäre Zeitentwicklung der Phononen nicht wieder hergestellt werden.

Im Rahmen des in diesem Abschnitt vorgestellten Modells kann evtl. auftretender anionischer Ladungstransport nicht berücksichtigt werden.

Kationen, die in die Glasstruktur integriert sind können ebenfalls an kollektiven Schwingungen teilnehmen. Hierfür müssen Korrelationsfunktionen zwischen Ionen und Glasteilchen berechnet werden. Dies ist jedoch nur mit Hilfe einer rein klassischen oder einer rein quantenmechanischen Beschreibung möglich.

Alternativ hierzu könnten die dynamischen Strukturfaktoren mit Hilfe einer Langevin-Gleichung berechnet werden. Hierfür müssen jedoch bereits bei der Aufstellung der Bewegungsgleichungen zusätzliche Reibungskräfte angenommen werden. Diese lassen sich nicht aus der Liouville-Gleichung gewinnen, sondern sind das Resultat eines Projektionsformalismus. Bei einem solchen Vorgehen wäre es nicht ohne Weiteres möglich, Sprungprozesse zu berücksichtigen. Die statischen Korrelationen der Auslenkungen werden dabei ebenfalls nicht berücksichtigt.

Aus den genannten Gründen wird im nächsten Kapitel ein Formalismus vorgestellt mit dessen Hilfe sowohl die statischen als auch die dynamischen Strukturfaktoren konsistent im Rahmen der Quantenstatistik bestimmt werden können.

Kapitel 5

Quantenmechanisches Ein-Teilchen-Modell

5.1 zugrunde liegende Annahmen

Wie aus den Überlegungen der letzten Kapiteln geschlossen werden kann, sollten Gläser als Vielteilchensysteme behandelt werden, wobei auch die Kopplung mit der Umgebung des Systems in die Beschreibung eingeschlossen werden muss. Für die Umgebung des Glases kann in guter Näherung thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden. Es wird angenommen, dass die exakte Dynamik der Umgebung auf die Dynamik der Glasteilchen keinen Einfluss hat. Selbst unter dieser Vereinfachung stellt das Glas ein Vielteilchensystem dar. Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung ist daher durch die Zeitentwicklung einer Viel-Teilchen-Wellenfunktion gegeben. Sind in dem Glas insgesamt N Teilchen vorhanden, so müssen für eine exakte Berechnung der Leitfähigkeit alle Korrelationsfunktionen bis zur Ordnung N berechnet werden. Da die genauen Anfangsbedingungen nicht bekannt sind muss wie in der Quantenstatistik üblich ein Dichteoperator verwendet werden Analog zur Liouville-Gleichung, deren Zeitentwicklung durch die BBGKY-Hierarchie gegeben ist, ist die Zeitentwicklung des Dichteoperators durch eine Hierarchie von Gleichungen gegeben Analog zur Vorgehensweise in der klassischen Statistik ist es auch im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung möglich, die entstehende Hierarchie von Gleichungen abzurechnen. Die Dynamik des Systems wird in guter Näherung durch Korrelationen niedrigerer Ordnungen hinreichend genau erfasst.

In diesem Kapitel wird ein effektives Ein-Teilchen-Modell für die Bewegung der Alkaliionen aufgestellt. Die Leitfähigkeit des Systems ist auf zeitabhängige Korrelationsfunktionen zurück zu führen. Aus diesem Grund wird nicht die Zeitentwicklung des Dichteoperators sondern der Formalismus der Greenschen Funktionen verwendet. Für Gläsern kann weder detailliertes Gleichgewicht noch thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden. Für die Berechnung der Leitfähigkeit wird deshalb der Keldysh-Formalismus verwendet.

Der Operator des elektrischen Stromes kann zunächst durch einen Ein-Teilchen-Operator dargestellt werden. Die Leitfähigkeit des Systems wird im Rahmen der linear response Theorie berechnet. Hierfür muss die Autokorrelationsfunktion des Stromes berechnet werden. Dabei handelt es sich um den Erwartungswert eines Zwei-Teilchen-Operator, der mit Hilfe des Wickschen Theorems aus Ein-Teilchen-Greensfunktionen berechnet werden kann.

Es wird davon ausgegangen, dass die charakteristischen Wellenlängen der externen elektrischen Felder sowie der auftretenden elektrischen Ströme groß gegenüber den geometrischen Abmessungen des Glases sind. Diese Annahme steht in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. In einem System hat das Wicksche-Theorem Gültigkeit, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Basiszustände unabhängig voneinander sind. Die Energiespektren der hierzu enthaltenen Teilchenzustände ist in diesem Fall durch eine Fermi-Verteilung bzw. eine Bose-Verteilung gegeben. Für ein großkanonisches Ensemble lässt sich leicht zeigen, dass die Gesamtzahl der Teilchen von der Form der auftretenden Wechselwirkungen abhängt, wenn das chemische Potential konstant ist.

In dem vorliegenden Modell werden die Temperatur, das Volumen und die Teilchenzahl des Glases als bekannt vorausgesetzt. Somit wird hier ein kanonisches Ensemble betrachtet. Zunächst werden die Greensfunktionen für ein großkanonisches Ensemble berechnet.

Da Gläser auf größeren Längenskalen als homogen betrachtet werden können wird eine Fourier-Transformation aller im Hamiltonoperator auftretenden Ortskoordinaten vorgenommen und die Leitfähigkeit aus den Korrelationsfunktionen im Impuls-Raum berechnet. Die Ionen bewegen sich durch ein effektives Potential, das sowohl von der räumlichen Verteilung der Glasteilchen als auch von der räumlichen Verteilung der

Ionen abhängt. Für die Berechnung der Ein-Teilchen-Greensfunktionen werden somit die Korrelationsfunktionen zwischen den Teilchenpositionen der umgebenden Glasteilchen benötigt. Diese Korrelationsfunktionen entsprechen den statischen und dynamischen partiellen Strukturfaktoren und sind experimentell bestimmbar. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass die Strukturfaktoren prinzipiell auf analytischem Weg berechnet werden können. Somit ist es möglich, die analytischen Ergebnisse unmittelbar mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Es ist im Rahmen dieses Modells ebenfalls möglich, einen Teil der partiellen statischen Strukturfaktoren als bekannt vorauszusetzen und die übrigen Strukturfaktoren mit Hilfe der bekannten Strukturfaktoren zu berechnen.

5.2 Greensfunktionen der Ladungsträger

Zunächst werden die avancierte, die retardierte und die Keldysh-Greensfunktion eines Teilchens in einem externen Potential mit Hilfe der zugehörigen Diagrammregeln für Keldysh-Greensfunktionen berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, dass das externe Potential durch eine stochastische Funktion beschrieben werden kann. Das Potential hat die selben Eigenschaften wie die stochastischen Potentiale in Kapitel(2). Zusätzlich wird angenommen, dass das System mit Phononen wechselwirkt. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Beiträge zur Einteilchen-Greensfunktion dargestellt. Eine detaillierte Diskussion der einzelnen Beiträge folgt in den folgenden Kapiteln.

Für ein Teilchen in eine äußeren zeitabhängigen Potential $V(\vec{k}', t)$ lautet die Dyson-Gleichung:

$$G(\vec{k}, \omega) = G_0(\vec{k}, \omega) + \int d\omega' \int dk' G_0(\vec{k}, \omega) V(\vec{k}', \omega') G(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \quad (5.1)$$

Hier bezeichnet $G(\vec{k}, \omega)$ die Matrixgreensfunktion. Das Produkt der Matrizen auf der rechten Seite der Gleichung wird nach den bekannten Regeln der Keldysh-Technik gebildet [45]. Das Potential in Gleichung(5.1) hat ebenfalls eine Matrixform. Für die retardierte Greensfunktion folgt daraus:

$$G_r(\vec{k}, \omega) = G_{r0}(\vec{k}, \omega) + \int d\omega' \int dk' G_{r0}(\vec{k}, \omega) V(\vec{k}', \omega') G_r(\vec{k} - \vec{k}', \omega) \quad (5.2)$$

Für die avancierte Greensfunktion gilt analog:

$$G_a(\vec{k}, \omega) = G_{a0}(\vec{k}, \omega) + \int d\omega' \int dk' G_{a0}(\vec{k}, \omega) V(\vec{k}', \omega') G_a(\vec{k} - \vec{k}', \omega) \quad (5.3)$$

Die ungestörte Greensfunktionen haben folgende Form:

$$\begin{aligned} G_{r0}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} + i\eta} \\ G_{a0}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} - i\eta} \end{aligned} \quad (5.4)$$

η bezeichnet hier eine infinitesimale, positive Größe. Im Rahmen der Keldysh-Technik muss das äußere Potential ebenfalls in Form einer Matrix-Greensfunktion dargestellt werden. Die Matrix-Greensfunktion eines äußeren Potentials hat Diagonalform. Aus den Dyson-Gleichungen (5.1) kann das Potential an der Stelle $V(\vec{k}' = 0, \omega' = 0)$ abgespalten werden. Der entsprechende Term kann in die ungestörte Greensfunktion einbezogen werden. Hieraus ergibt sich eine Korrektur zur Fermi-Energie:

$$\delta\mu = - \int d\omega' V(\vec{k} = 0, \omega') \quad (5.5)$$

Im Folgenden wird μ durch die quantenmechanischen Grundenergie aufgrund des Pauli-Prinzips, der mittleren potentiellen Energie des Teilchens in dem externen Potential und der potentiellen Energie aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmt. Die Umgebung des Glases sowie die Wechselwirkungen zwischen dem Glas und der Umgebung werden durch die Randbedingung des vorgegebenen Volumens und der vorgegebenen Teilchenzahl bestimmt. Da die Fermi-Energie durch die Normierung der Teilchenzahl fest vorgegeben ist spielt die Korrektur in Gleichung (5.5) effektiv keine Rolle. In erster Ordnung der Störungstheorie werden nun die zeitliche Korrelationsfunktionen der Teilchen benötigt. In dem hier betrachteten stationären System hängt die Korrelationsfunktion $\Phi(\vec{k}', t, t') = \langle V(\vec{k}', t) V(-\vec{k}', t') \rangle$ nur von der Differenz $(t - t')$ der Zeiten ab. Dies muss bei der Fouriertransformation des Potentials bezüglich der Zeit berücksichtigt werden. Die Matrixkomponenten der Korrelationsfunktion hängen von den dynamischen Struktur Faktoren der Glasteilchen ab. Die Korrelationsfunktion kann ebenfalls als Matrix-Greensfunktion dargestellt werden. Für die Berechnung der Selbstenergie müssen die Matrixregeln für ein paralleles

Produkt angewendet werden.

In erster Ordnung der Störungstheorie ergibt sich für die Diagonal-Elemente der Ein-Teilchen-Greensfunktion:

$$\begin{aligned} G_r^0(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} - \Sigma_r(\vec{k}, \omega)} \\ G_a^0(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} - \Sigma_a(\vec{k}, \omega)} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Falls die Selbstenergien einen nicht-verschwindenden Imaginärteil besitzen, kann die infinitesimale Größe η ohne Weiteres weggelassen werden.

Für die Selbstenergien gilt:

$$\begin{aligned} \Sigma_r(\vec{k}, \omega) &= \int d^3k' \int d\omega' \frac{1}{2} \left\{ G_{r0}(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \Phi_k(\vec{k}', \omega') + G_{k0}(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \Phi_r(\vec{k}', \omega') \right\} \\ \Sigma_a(\vec{k}, \omega) &= \int d^3k' \int d\omega' \frac{1}{2} \left\{ G_{a0}(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \Phi_k(\vec{k}', \omega') + G_{k0}(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \Phi_a(\vec{k}', \omega') \right\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Hier wird ersichtlich dass auch für das externe Potential eine retardierte, avancierte und eine Keldysh-Komponente $(\Phi_r(\vec{k}', \omega'), \Phi_a(\vec{k}', \omega'), \Phi_k(\vec{k}', \omega'))$ unterschieden werden müssen.

Auch für ein einfaches Modell eines Teilchens, das sich in einem externen Potential befindet, weichen also die Diagrammregeln für Greensfunktionen im Keldysh-Formalismus von den üblichen Diagrammregeln ab.

Die Keldysh-Greensfunktion kann in der Nähe des thermischen Gleichgewichts auf die retardierte und die avancierte Greensfunktion zurückgeführt werden. Für die weiteren Berechnungen wird die Keldysh-Komponente der Selbstenergie daher nicht benötigt. Die Matrix-Selbstenergie hängt von den ungestörten Greensfunktionen ab. Es gilt:

$$\begin{aligned} G_r^0(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} + \mu} + i\pi\delta\left(\omega - \frac{k^2}{2m} + \mu\right) \\ G_a^0(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\omega - \frac{k^2}{2m} + \mu} - i\pi\delta\left(\omega - \frac{k^2}{2m} + \mu\right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

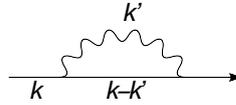


Abbildung 5.1: Wechselwirkung zwischen eine Fermion und einem Phonon

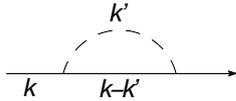


Abbildung 5.2: Wechselwirkung zwischen einem Fermion und dem statischen Potential

In nullter Ordnung der Störungstheorie sind die Spektralfunktionen und somit auch die Keldysh-Greensfunktionen der Ladungsträger und der äußeren Potentiale proportional zu Delta-Funktionen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Korrelationsfunktionen sich von den Greensfunktionen der Ladungsträger um einen Faktor von i bzw. $-i$ unterscheiden. Der Reateil der Selbstenergie ist somit proportional zu einem Hauptwertintegral, während der Imagärteil der Selbstenergie proportional zu einer Deltafunktion ist.

5.2.1 Diagramme niedrigster Ordnung

In erster Ordnung der Störungstheorie treten die Summanden auf, die den Abbildungen (5.1),(5.2),(5.3) und (5.10) dargestellt werden. In allen Vertices bleibt die Teilchenzahl erhalten. Die direkte Zwei-Teilchen-Wechselwirkung sei bezüglich der Polarisierung der umgebenden Glasmatrix renormiert. Das statische Potential und die Phononen-Dispersionsrelation könnten ebenfalls renormiert werden. In den verwendeten Feynman-Diagrammen werden die effektiven Wechselwirkungen jeweils durch eine doppelte Linie dargestellt.

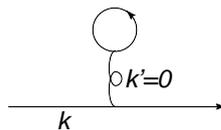


Abbildung 5.3: Fock-Selbstenergie der Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen

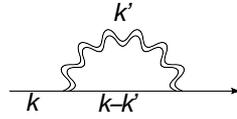


Abbildung 5.4: effektive Wechselwirkung zwischen zwei Phononen

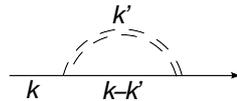


Abbildung 5.5: effektive Wechselwirkung zwischen einem Fermion und dem statischen Potential

Der Hartree-Fock-Term in Abbildung(5.3) der Zwei-Teilchen-Wechselwirkung ergibt sowohl einen Beitrag zur Fermi-Energie der Fermionen als auch einen Beitrag zur Dispersionsrelation der Phononen. Einen weiteren Beitrag zur Fermi-Energie erhält man durch das statische Potential $V_I(\vec{k}')$ an der Stelle $\vec{k}' = 0$. Diesen Beitrag erhält man aus dem Mittelwert der Verteilungsfunktion der Glasteilchen. Mit Hilfe der Störungstheorie erhält man so in Nullter Näherung die Fermi-Energie als Summe der Mittelwerte über alle auftretenden Wechselwirkungen.

Das hier dargestellte Diagramm der Zwei-Teilchen-Wechselwirkung und die Renormierung des statischen Potentials gehören bereits zur zweiten Ordnung der Störungstheorie.

Für die Berechnung der Leitfähigkeit im Rahmen des Kubo-Formalismus müssen retardierte Strom-Strom-Korrelationen berechnet werden. Im Folgenden werden zunächst die Greensfunktionen eines einzelnen Ions in zweiter Ordnung berechnet.



Abbildung 5.6: Renormierung des statischen Potentials

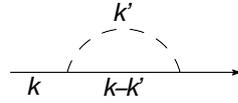


Abbildung 5.7: Darstellung des Beitrags Σ_{stat}^r zur Selbstenergie

5.2.2 Einfluss des statischen Potentials

Aufgrund der Wechselwirkung mit dem statischen Potential ergibt sich folgender Beitrag zur Selbstenergie:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{stat}^r(\vec{k}, \omega) &= \sum_I \sum_{\vec{k}'} V_I(\vec{k}') V_I(-\vec{k}') S(\vec{k}') G^r(\vec{k} - \vec{k}', \omega) \\
 &= \sum_I \sum_{\vec{k}'} V_I(\vec{k}') V_I(-\vec{k}') S(\vec{k}') \\
 &\quad \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m} + \mu_I} + i\pi \delta\left(\omega - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m} + \mu_I\right) \right\} \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

Hier bezeichnet μ_I die Fermi-Energie des Teilchens mit dem Index I. Das Integral bezeichnet den Cauchyschen Hauptwert. Der Hauptwert stellt eine Korrektur zur Masse der Teilchen dar. Hieraus kann eine effektive Masse berechnet werden. Der Imaginärteil der Selbstenergie ist die reziproke Lebensdauer der Zustände. Die Deltafunktion wird bei der Integration bezüglich des Impulsübertrags ausgewertet. Der Impulsübertrag \vec{k}' kann durch geeignete Wahl des Koordinatensystems so dargestellt werden, dass er nur vom Betrag von \vec{k}' und einem Winkel abhängt. Dieser Winkel ist ebenfalls eine Integrationsvariable und entspricht dem Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' . Da der Wert von $\vec{k}' = 0$ bereits in die ungestörte Greensfunktion einbezogen wurde sind die Polstellen bezüglich des Betrages von \vec{k}' einfach.

Die Teilchen werden in dem Glas ständig durch andere Teilchen, Phononen oder am statischen Potential gestreut. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die Lebensdauer der Phononen kurz gegenüber den betrachteten Zeitskalen ist. Dadurch weicht die Spektralfunktion der Teilchen deutlich von einer Delta-Funktion ab, die Gradienten-Expansion kann somit nicht angewendet werden.

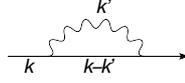
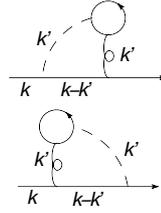

 Abbildung 5.8: Beitrag Σ_{ph}^r zur Selbstenergie der Fermionen


Abbildung 5.9: Renormierung des statischen Potentials

5.2.3 Einfluss der Phononen

Der Beitrag zur Selbstenergie, der durch die Wechselwirkung mit den Phononen zustande kommt lautet:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{ph}^r(\vec{k}, \omega) &= \sum_I \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' \sum_{\mu, \nu} k'_\mu k'_\nu \delta(\mu, \nu) V_I(\vec{k}') V_I(-\vec{k}') G^r(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') \\
 &\quad \left\{ n^{Ph}(\omega') \delta(\omega' + u|\vec{k}'|) + (n^{Ph} + 1)(\omega') \delta(\omega' - u|\vec{k}'|) \right\} \\
 &= \sum_I \sum_{\vec{k}'} \vec{k}'^2 V_I(\vec{k}') V_I(-\vec{k}') \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m} + \mu_I} - i\pi \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m} + \mu_I\right) \right\} \\
 &\quad \left\{ n^{Ph}(\omega') \delta(\omega' + u|\vec{k}'|) + (n^{Ph} + 1)(\omega') \delta(\omega' - u|\vec{k}'|) \right\} \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

Hier wird für die Phononen eine lineare Dispersionsrelation vorausgesetzt. Dabei ist u die Schallgeschwindigkeit. Es muss über die akustischen Zweige und den optischen Zweig summiert werden. Zudem wird hier der Kommutator zwischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren berücksichtigt und zwischen Absorption und Emission unterschieden.

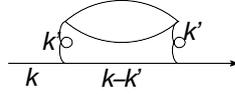


Abbildung 5.10: Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen

5.2.4 Renormierung des statischen Potentials

Bei der Renormierung des Potentials tritt eine Frequenzabhängigkeit auf. Im Rahmen des quantenmechanischen Zwei-Teilchen-Modells wird die Renormierung des Potentials unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit durchgeführt. Der statische Anteil des Potentials ergibt sich durch den Wert an der Stelle $\omega = 0$.

5.2.5 Wechselwirkung zwischen zwei Fermionen

Der Beitrag zur retardierten Selbstenergie eines Teilchens mit dem Index L aufgrund der Wechselwirkung mit einem anderen Fermion mit dem Index J ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \Sigma_r(\vec{k}, \omega) = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') G_{rL}^0(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') G_{rJ}^0(\vec{k}', \omega') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') G_{kL}^0(\vec{k} - \vec{k}', \omega - \omega') G_{rJ}^0(\vec{k}', \omega') \quad (5.11) \end{aligned}$$

Die in diesem Abschnitt dargelegten Diagrammregeln haben nur dann Gültigkeit, wenn der Dichteoperator durch eine Ein-Teilchen-Greensfunktion gegeben ist und somit das Wick'sche Theorem Gültigkeit hat. In den folgenden Kapiteln wird ein Zusammenhang zwischen den Ein-Teilchen-Selbstenergien und Mehr-Teilchen-Greensfunktionen, die Korrelationen höherer Ordnung beinhalten, hergestellt.

Kapitel 6

Quantenmechanisches Modell für die Glasstruktur

In verschiedenen Gläsern ist zu beobachten, dass die Anionen nicht nur harmonische Schwingungen um Ruhelagen ausführen sondern sich ebenfalls durch das Glas bewegen können. In manchen Gläsern lässt sich sogar ein „Mischanioneneffekt“ beobachten, der durch einen Transport der Anionen im Glas hervorgerufen wird. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Gläsern die Anionen einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur Leitfähigkeit liefern.

Andererseits ist es möglich, dass die Kationen zusätzlich zu der Erzeugung und Vernichtung von Phononen für dynamische Prozesse in der Glasstruktur verantwortlich sind. Hierbei kann es sich beispielsweise auf Relaxationsprozesse handeln.

Es liegt daher nahe, die Ionen und die Anionen mathematisch auf die gleiche Weise zu beschreiben. Aus diesem Grund werden sowohl die Ionen als auch die Anionen im Rahmen der Quantenmechanik behandelt.

Das quantenmechanische Modell kommt zunächst ohne die explizite Unterscheidung zwischen mobilen und nicht mobilen Teilchen aus. In diesem Modell müssen zudem für die Teilchen keine festen Ruhelagen angenommen werden. Es ist zu erwarten, dass die Dispersionsrelation der Phononen ein möglicher Grenzfall dieses allgemeineren Modells ist.

Durch die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den übrigen Glasteilchen wird die Glasumgebung polarisiert. Diese Polarisierung sowie die Dispersionsrelationen der Phononen werden in der Literatur häufig im Rahmen der „random phase approximation“ (RPA) berücksichtigt. Zusätzlich zu den Diagrammen der RPA treten jedoch

noch weitere Diagramme auf. Für die Leitfähigkeit des Systems können beispielsweise kooperative Bewegungen verschiedener Teilchen eine Rolle spielen. Aus diesem Grund wird zunächst ein allgemeines Viel-Teilchen-Modell als Ausgangspunkt gewählt. Hieraus ergeben sich verschiedene Zwei-Teilchen-Greensfunktionen, die aus physikalischer Sicht verschiedenen Prozessen zugeordnet werden können.

6.1 Dichteoperator eines Viel-Teilchen-Systems

Es sei $|0\rangle$ der Grundzustand des Vakuums. Betrachtet wird zunächst ein System von N gleichartigen ununterscheidbaren Teilchen. Es ist ohne Weiteres möglich, auf ein System aus Teilchen verschiedener Elemente zu verallgemeinern. Alle betrachteten Teilchen befinden sich innerhalb eines dreidimensionalen Gebietes Ω mit dem Volumen V . Dieses Volumen sein konstant. Somit wird die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur und vom Druck vernachlässigt. Das System befinde sich zum Zeitpunkt t_{anf} in einem reinen Zustand. Es wird vorausgesetzt, dass alle Teilchenpositionen innerhalb des vorgegebenen Volumens mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sind. Hier werden periodische Randbedingungen vorausgesetzt, daher muss über diskrete Werte von \vec{k} summiert werden. Zunächst werden alle auftretenden Wechselwirkungen „ausgeschaltet“. Der N -Teilchen-Dichteoperator des ungestörten Systems ergibt sich zu:

$$\rho_{anf} = \frac{1}{(N-1)!} \sum \prod_{L=1}^N \Psi(\vec{k}_L) \prod_{M=1}^N \Psi^\dagger(\vec{k}_M) \quad (6.1)$$

Die Summe geht dabei über alle möglichen Kombinationen von Vektoren $\vec{k}_1 \dots \vec{k}_N$. Die N -Teilchen-Grundzustände ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} |anf\rangle &= \prod_{L=1}^N \Psi^\dagger(\vec{k}_L) \\ \langle anf| &= \prod_{L=1}^N \Psi(\vec{k}_L) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Bei der Berechnung von Erwartungswerten muss über alle möglichen Grundzustände summiert werden. Nun werden die Wechselwirkungen berücksichtigt.

Betrachtet man ein beliebiges System mit den Energieeigenwerten E_n und den zugehörigen Eigenzuständen $|n\rangle$, so ist der Dichteoperator eines kanonischen Ensembles

gegeben durch:

$$\rho_{nm} = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (6.3)$$

Es ist auch bei Entartung der Eigenzustände möglich, eine Basis zu verwenden, bei der verschiedene Eigenzustände orthogonal zueinander sind. Der Erwartungswert eines beliebigen Operators $O(t, t')$ ist gegeben durch:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n \left\{ e^{-\frac{E_n}{kT}} \langle n | O | n \rangle \right\}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{kT}}} \quad (6.4)$$

Bei den hier betrachteten Eigenzuständen handelt es sich um Viel-Teilchen-Wellenfunktionen. Die Eigenzustände sind Linearkombinationen der Grundzustände in Gleichung(6.2). Aus der Orthogonalität der Viel-Teilchen-Zustände folgt, dass das Wicksche Theorem auf die Viel-Teilchen-Zustände angewendet werden kann.

Es seien $\Psi_N^\dagger(\vec{k}_N)$ und $\Psi_N(\vec{k}_N)$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für einen Viel-Teilchen-Zustand. \vec{k}_N ist dabei ein 3N-dimensionaler Vektor. Für den Erwartungswert eines Operators $O(t, t')$ gilt:

$$\begin{aligned} \langle O(t, t') \rangle &= \frac{Sp \left\{ O(t, t') e^{-\frac{H}{kT}} \right\}}{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \\ &= \frac{Sp \left\{ e^{-i \int_{t_0}^t H(t'') dt''} O(t_0, t_0) e^{i \int_{t_0}^t H(t_0) dt''} e^{-\frac{H}{kT}} \right\}}{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Die Eigenzustände und die Eigenwerte des Hamiltonoperators sind nicht bekannt. In einem Glas Molekülbindungen treten neben ionischen Bindungen auch kovalente Bindungen auf. Dabei handelt es sich um gebundene Zustände, die diskrete Eigenwerte besitzen. Des weiteren kann das System Energie in Form von Schwingungen und Rotationsbewegungen speichern, die ebenfalls durch diskrete Eigenwerte charakterisiert werden können. Daher kann Gleichung(6.4) nicht ohne Weiteres auf den Orts- bzw. Impulsraum übertragen werden. Analog zum Bändermodell in der Festkörperphysik hängen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren neben dem Ort

bzw. Impuls zusätzlich von der Frequenz ab. Das Spektrum ist zwar diskret, für hinreichend hohe Frequenzen kann es jedoch in guter Näherung als kontinuierlich betrachtet werden.

Da die Summation über die verschiedenen möglichen Zustände des kanonischen Ensembles nicht ohne Weiteres durchgeführt werden kann wird zu einem großkanonischen Ensemble übergegangen. Der Operator $O(t, t')$ kann aus einer beliebigen Zahl von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bestehen, wobei die Zahl von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gleich sein muss. Mit Hilfe der Keldysh-Kontur und dem bezüglich der Keldysh-Kontur definierten Zeitordnungsoperator T_c kann der gesuchte Erwartungswert folgendermaßen dargestellt werden:

$$\{O(t, t')\} = \frac{Sp \left\{ T_c e^{-i \int_c H(t'') dt''} O(t, t') e^{-\frac{H}{kT}} \right\}}{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \quad (6.6)$$

Der Hamiltonoperator H hängt hier von den Eigenzuständen des Systems ab. Nun wird zu einem großkanonischen Ensemble übergegangen. In einem großkanonischen Ensemble wird die Fermi-Energie als bekannt vorausgesetzt. Zudem ist es auf der komplexen Zeitkontur nach Mills ausreichende, die Spurbildungen in Bezug auf Einzelteilchen-Zustände durchzuführen.

6.2 Eigenschaften der Operatoren

Die Erzeugungs - und Vernichtungsoperatoren für ein einzelnes Teilchen hängen jeweils von einem Impuls \vec{k} sowie einer Zeit t ab. Analog zum Übergang zwischen Orts- und Impulsraum kann eine Fouriertransformation bezüglich der Zeit durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \Psi^\dagger(\vec{k}, \omega) &= \int dt \Psi^\dagger(\vec{k}, t) e^{i\omega t} \\ \Psi(\vec{k}, \omega) &= \int dt \Psi(\vec{k}, t) e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Die Greensfunktionen hängen von zwei Zeiten und somit auch von zwei Frequenzen ab:

$$G^r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) = \int dt_1 \int dt_2 e^{i\omega_1 t_1} G^r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t_1, t_2) e^{-i\omega_2 t_2} \quad (6.8)$$

Im stationären Fall sind die beiden Frequenzen identisch. Ebenso hängt auch der Anzahloperator von zwei Frequenzen ab:

$$n(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) = \int dt_1 \int dt_2 e^{-i\omega_1 t_1} n(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t_1, t_2) e^{i\omega_2 t_2} \quad (6.9)$$

Man sieht, dass der Anzahloperator proportional zu $\delta(\omega_1 - \omega_2)$ ist, falls er zeitunabhängig ist. Die Nebendiagonalelemente, für die mit $\omega_1 \neq \omega_2$ ist, sind genau dann ungleich Null, wenn sich das System nicht in einem stationären Zustand befindet. Die Nebendiagonalelemente beschreiben Übergänge zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus und damit insbesondere eine Zeitabhängigkeit des Anzahloperators. Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, so kann vorausgesetzt werden, dass folgende Beziehung gilt:

$$\langle \Psi^\dagger(\vec{k}, \omega_2) \Psi(\vec{k}, \omega_1) \rangle = f(\omega_2 - \omega_1) \quad (6.10)$$

f ist hier eine beliebige Funktion. Aus dem Paulischen Ausschließungsprinzip folgt zudem, dass die Antikommutatoren fermionischer Operatoren folgender Relation genügen:

$$\Psi_\nu \Psi_\mu^\dagger + \Psi_\mu^\dagger \Psi_\nu = \delta_{\mu\nu} \quad (6.11)$$

Hier sind μ, ν die Quantenzahlen durch die die zugehörigen Zustände gekennzeichnet sind. In der gewählten Darstellung wird jeder mögliche Zustand der Teilchen durch den Impuls und die Frequenz charakterisiert. Für das freie Teilchen hängen Energie und Impuls über die Dispersionsrelation zusammen. In diesem Fall wird jeder Zustand der Teilchen somit durch den Impuls hinreichend charakterisiert. Aus der Festkörperphysik ist bekannt, dass die Dispersionsrelation von Ladungsträgern in mehrere Energiebänder aufgespaltet sein kann. In Gläsern ist davon auszugehen, dass keine eindeutige Dispersionsrelation existiert und zu jedem Impuls eine große Zahl unterschiedlicher Energien zugeordnet werden können. Die Kommutatoren er-

füllen folgende Relation:

$$\Psi(\vec{k}_L, \omega_1)\Psi^\dagger(\vec{k}_J, \omega_2) + \Psi^\dagger(\vec{k}_J, \omega_2)\Psi(\vec{k}_L, \omega_1) = \delta(\vec{k}_L - \vec{k}_J)\delta(\omega_1 - \omega_2) \quad (6.12)$$

Die Impulseigenzustände des freien Teilchens genügen der Vollständigkeitsrelation. Daraus folgt, dass die Operatoren in Gleichung(6.12) übervollständig sein können. Aus diesem Grund muss nicht über alle Werte von \vec{k}_L, \vec{k}_J summiert werden, die den Randbedingungen genügen sondern nur über eine Teilmenge der möglichen Werte. In [76] wurde gezeigt, dass in Gläsern trotz der statischen und dynamischen Unordnung eine Brioullinzone definiert werden kann und somit zur vollständigen Beschreibung der Dispersionsrelationen nicht über alle möglichen Werte von \vec{k} summiert werden muss.

6.3 Dichteoperator im thermischen Nicht-Gleichgewicht

Gleichung(6.6) gilt nur für thermische Verteilungen. Aufgrund von Dissipation ist es beispielsweise möglich, dass der Dichteoperator eine Zeitabhängigkeit besitzt. Eine Möglichkeit, dies zu berücksichtigen, besteht in der Erweiterung des Keldysh-Formalismus nach Wagner [77]. Hier wird jedoch ein anders Vorgehen gewählt.

Mit Hilfe der zweiseitigen Fouriertransformation kann der Dichteoperator des Systems als Funktion zweier Frequenzen dargestellt werden. Somit ist es möglich, auch einen Dichteoperator mit einer Zeitabhängigkeit zu verwenden.

Das Wicksche Theorem für einen Dichteoperator gilt genau dann, wenn er als Exponentialfunktion eines Ein-Teilchen-Operators dargestellt werden kann. Das Wicksche Theorem für Zwei-Teilchen-Greensfunktionen gilt analog dazu genau dann, wenn der Dichteoperator als Exponentialfunktion eines Zwei-Teilchen-Operators dargestellt werden kann. In beiden Fällen spielt die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators keine Rolle. Das Wicksche Theorem kann somit auch für zeitabhängige Dichteoperatoren angewendet werden.

Eine Zeitabhängigkeit des Dichteoperators impliziert im Frequenzbild Übergänge zwischen unterschiedlichen Energieniveaus. Dies bedeutet, dass das betreffend Teilchen Energie und Impuls von einem anderen Teilchen übernehmen muss. Dieses

andere Teilchen kann auch ein Bestandteil eines äußeren Wärmereservoirs sein. Dies setzt wiederum voraus, dass der Dichteoperator dieses zweiten Teilchens ebenfalls eine Zeitabhängigkeit besitzt. Die Energie des Gesamtsystems bleibt bei solchen Übergängen konstant. Daraus folgt, dass der Dichteoperator des Gesamtsystems inklusive eines externen Wärmereservoirs zeitunabhängig sein muss. Für eine konsistente Beschreibung muss daher ein Viel-Teilchen-Dichteoperator verwendet werden.

6.4 Hamiltonoperator des Systems

Im Folgenden wird ein System von wechselwirkenden Teilchen betrachtet, die zu unterschiedlichen chemischen Elementen gehören. Es wird davon ausgegangen, dass nur Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen auftreten. Die Kräfte zwischen den Teilchen hängen nur vom Abstand der Teilchen und somit weder von den Geschwindigkeiten der Teilchen noch von der Zeit ab. Die möglichen Zustände des Systems können durch Viel-Teilchen-Wellenfunktionen repräsentiert werden. Die Wellenfunktion eines Systems identischer Teilchen kann mit Hilfe der Slater-Determinante dargestellt werden. Aus den Wellenfunktionen der unterschiedlichen Teilchen kann dann die Wellenfunktion für das Gesamtsystem gewonnen werden. Beim Übergang in die zweite Quantisierung können sowohl der Ein-Teilchen- als auch der Viel-Teilchen-Wellenfunktion Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zugeordnet werden. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Viel-Teilchen-Zustände als Produkt von Ein-Teilchen-Zuständen dargestellt werden können. Um den Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung darzustellen, müssen die auftretenden Korrelationen berücksichtigt werden. In den beiden folgenden Gleichungen bezeichnet H_1 den Hamilton-Operator, der die Zeitentwicklung eines einzelnen Teilchens wiedergibt. H_N bestimmt im Folgenden die Zeitentwicklung des Gesamtsystems.

Der Hamiltonoperator H_1 muss zwei Bedingungen erfüllen. Zum einen soll für den Erwartungswert eines beliebigen Operators $A(t)$ folgender Zusammenhang erfüllt sein:

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Sp}_1 \left\langle e^{-\frac{H_1}{kT}} A(t) \right\rangle}{\text{Sp}_1 \left\langle e^{-\frac{H_1}{kT}} \right\rangle} \quad (6.13)$$

Im Gegensatz zu dem Operator $O(t, t')$ in Gleichung(6.6) hängt der Operator $A(t)$ nur von einer Zeitvariable ab. Hier kennzeichnet $Sp_1\langle \dots \rangle$ die Spurbildung bezüglich aller Ein-Teilchen-Zustände. H_1 bezeichnet den Hamiltonoperator zum Zeitpunkt $t_0 \rightarrow -\infty$, zu dem sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Es wird nun vorausgesetzt, dass $\frac{dA(t)}{dt} = 0$ gilt. Dann kann die Zeitentwicklung des Operators durch Integration der Heisenbergschen Bewegungsgleichung gewonnen werden. Die Zeitentwicklung des Ein-Teilchen-Operators sei ebenfalls durch den Hamiltonoperator H_1 gegeben.

Daher soll für den Hamiltonoperator H_1 zusätzlich folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\langle A \rangle = \frac{Sp_1 \left\langle e^{-\frac{H_1}{kT}} e^{-i \int_{-\infty}^t dt' H_1(t')} A e^{-\int_t^{-\infty} dt'' H_1(t'')} \right\rangle}{Sp_1 \left\langle e^{-\frac{H_1}{kT}} \right\rangle} \quad (6.14)$$

Aufgrund der Korrelationen zwischen den Teilchen ist zunächst unklar, ob ein Hamiltonoperator H_1 mit den geforderten Eigenschaften existiert.

Als Ausgangspunkt muss daher der Hamiltonoperator des Vielteilchen-Systems verwendet werden. Für diesen gilt analog:

$$\langle A \rangle = \frac{Sp_N \left\langle e^{-\frac{H_N}{kT}} e^{i \int_{-\infty}^t dt' H_N(t')} A e^{i \int_t^{-\infty} dt'' H_N(t'')} \right\rangle}{Sp_N \left\langle e^{-\frac{H_N}{kT}} \right\rangle} \quad (6.15)$$

Die Spur wird hier bezüglich aller möglichen Viel-Teilchen-Zustände des Systems gebildet. Als vollständige Orthonormal-Basis für die Spurbildung werden die Zustände $|\phi_N\rangle$ eines nicht wechselwirkenden Viel-Teilchensystems verwendet. Für die Spur lässt sich leicht zeigen:

$$\begin{aligned}
 Sp_N \{ \dots \} &= \sum_{\phi_N} \langle \phi_N | \dots | \phi_N \rangle \\
 &= \sum_{\phi_1} \sum_{\phi_{N-1}} \langle \phi_1 | \langle \phi_{N-1} | \dots | \phi_{N-1} \rangle | \phi_1 \rangle \\
 &= Sp_1 \{ Sp_{N-1} \{ \dots \} \}
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Mit Hilfe von Gleichung(6.16) kann in Gleichung(6.15) über die Zustände mit $(N - 1)$ Teilchen gemittelt werden. Im Rahmen des Keldysh-Formalismus ist die Zeitentwicklung eines Ein-Teilchen-Operators nicht mehr invariant bezüglich der Umkehr der Zeitrichtung. Daraus folgt, dass kein Hamilton-Operator H_1 existiert, der Gleichung(6.14) erfüllt. Gleichung(6.14) kann jedoch umformuliert werden, wenn davon ausgegangen wird, dass die Zeitentwicklung in den verschiedenen Zeitrichtungen durch verschiedene Hamilton-Operatoren bestimmt wird. Aufgrund der endlichen Lebensdauern der Ein-Teilchen-Zustände sind diese jeweils nicht hermitesch.

Es sei:

$$\langle A \rangle = \frac{Sp_1 \left\langle e^{-\frac{H_1^t + H_1^{\bar{t}}}{2kT}} e^{-i \int_{-\infty}^t dt' H_1^t(t')} A e^{i \int_t^{-\infty} dt'' H_1^{\bar{t}}(t'')} \right\rangle}{Sp_1 \left\langle e^{-\frac{H_1}{kT}} \right\rangle} \tag{6.17}$$

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die Leitfähigkeit des Systems konsistent im Rahmen des Keldysh-Formalismus aus einem hermiteschen Hamiltonoperator berechnet werden kann. Im Folgenden bezeichnet Der Hamiltonoperator H immer den Hamiltonoperator des Viel-Teilchen-Systems. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 H &= \int d^d x \sum_L \Psi_L(\vec{x}) \frac{\Delta}{2m_L} \Psi_L^\dagger(\vec{x}) \\
 &+ \int d^d x \int d^d x' \sum_{L,J} \Psi_L^\dagger(\vec{x}) \Psi_J^\dagger(\vec{x}') V_{JL}(\vec{x} - \vec{x}') \Psi_L(\vec{x}) \Psi_J(\vec{x}')
 \end{aligned} \tag{6.18}$$

Hier wurde die zweite Quantisierung gewählt, d.h. Ψ und Ψ^\dagger sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.

Zur besseren Übersichtlichkeit seien wie im vorher gehenden Kapitel die auftretenden Größen so normiert, dass $\hbar = 1$ ist. L und M und kennzeichnen hier die verschiedenen

vorhandenen Teilchensorten. Die Integrationen über den Ort erstrecken sich über das gesamte Glas.

Wird der Hamiltonoperator Fouriertransformiert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\vec{k}} \sum_L \frac{\vec{k}^2}{2m_L} \Psi_L^\dagger(\vec{k}) \Psi_L(\vec{k}) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{L,J} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{k}''} \Psi_L^\dagger(\vec{k}) \Psi_J^\dagger(\vec{k}') V_{JL}(\vec{k}'') \Psi_L(\vec{k} - \vec{k}'') \Psi_J(\vec{k}' + \vec{k}'') \quad (6.19)
 \end{aligned}$$

6.5 Stromoperator des Systems

Es wird ein großkanonisches Ensemble betrachtet. Daraus folgt, dass das chemische Potential eine Erhaltungsgröße ist. Aufgrund der Normierungsbedingung hängt die Teilchenzahl vom chemischen Potential ab. Somit muss auch die Teilchenzahl und damit die elektrische Ladung eine Erhaltungsgröße sein. Daraus folgt wiederum, dass der Stromoperator des Systems die Kontinuitätsgleichung erfüllt. Aus der Struktur der Diagramme wird ersichtlich, dass in der Störungsrechnung nur Feynman-Diagramme ausgewertet werden müssen, bei denen zu jedem Zeitpunkt die Ladungserhaltung erfüllt ist. Teilchen und Löcher werden in allen relevanten Diagrammen paarweise erzeugt und vernichtet. Für die Berechnung des Stromoperators ist es günstiger, zunächst die Darstellung im Ortsraum zu wählen. Die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial \Psi(\vec{x}, t) \Psi^\dagger(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nabla_x \vec{J}(\vec{x}, t) \quad (6.20)$$

6.5.1 Stromdichte eines freien Teilchens

In diesem Abschnitt wird zunächst ein Ein-Teilchen-System betrachtet, dessen Zeitentwicklung durch einen hermiteschen Hamiltonoperator gegeben ist. Der Hamiltonoperator eines Teilchens in einem externen ortsabhängigen Potential V hat folgende Form:

$$H_1 = \int d^d x \Psi^\dagger(\vec{x}, t) \frac{-\Delta_x}{2m} \Psi(\vec{x}, t) + \int d^d x \Psi^\dagger(\vec{x}, t) V(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) \quad (6.21)$$

Daraus ergibt sich für die Teilchendichte folgende Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t) \Psi^\dagger(\vec{x}, t)}{\partial t} &= i[\Psi(\vec{x}, t) \Psi^\dagger(\vec{x}, t), H_0] \\ &= \frac{\nabla_x}{2im} \left\{ (\nabla_x \Psi^\dagger(\vec{x})) \Psi(\vec{x}) - \Psi^\dagger(\vec{x}) \nabla_x \Psi(\vec{x}) \right\} \\ &\quad + \int d^d x' [\Psi(\vec{x}, t) \Psi^\dagger(\vec{x}, t), \Psi(\vec{x}', t) V(\vec{x}') \Psi^\dagger(\vec{x}', t)] \end{aligned} \quad (6.22)$$

Zunächst wird angenommen, dass $V(\vec{x}')$ eine reelle Funktion ist. Die rechte Seite von Gleichung(6.22) hängt unter dieser Annahme nicht vom Potential $V(\vec{x}')$ ab. Daraus folgt:

$$\frac{\partial \Psi(\vec{x}, t) \Psi^\dagger(\vec{x}, t)}{\partial t} = \frac{\nabla_x}{2im} \left\{ (\nabla_x \Psi^\dagger(\vec{x})) \Psi(\vec{x}) - \Psi^\dagger(\vec{x}) \nabla_x \Psi(\vec{x}) \right\} \quad (6.23)$$

Diese Gleichung kann als Kontinuitätsgleichung interpretiert werden. Für die Stromdichte $\vec{J}_{frei}(\vec{x})$ gilt:

$$\vec{J}_{diag}(\vec{x}, t) = \frac{1}{2im} \left\{ (\nabla_x \Psi^\dagger(\vec{x}, t)) \Psi(\vec{x}, t) - \Psi^\dagger(\vec{x}, t) \nabla_x \Psi(\vec{x}, t) \right\} \quad (6.24)$$

Eine Fouriertransformation von Gleichung(6.24) führt auf:

$$\vec{J}_{diag}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \Psi(\vec{k}, t) \Psi^\dagger(\vec{k} + \vec{q}, t) \quad (6.25)$$

Die Größen $\frac{\vec{k} + \vec{q}}{2m}$ und $\frac{\vec{k}}{2m}$ können in dieser Gleichung als Geschwindigkeiten interpretiert werden. Der Strom $\vec{J}_{diag}(\vec{q}, t)$ wird als diamagnetischer Strom bezeichnet.

Es kann davon ausgegangen werden, dass ein freies Teilchen nach einer endlichen Zeit ins Gleichgewichtszustand erreicht, in dem der Strom verschwindet.

Falls das betrachtete Ein-Teilchensystem nicht abgeschlossen ist hat die Kontinuitätsgleichung (6.23) im Allgemeinen keine Gültigkeit. In diesem Fall muss die Kopplung zwischen dem betrachteten Teilchen und der Umgebung berücksichtigt werden. $V(\vec{x})$ kann in diesem Fall nicht als reelle Funktion betrachtet werden. In [78] wird beispielsweise vorgeschlagen, $V(\vec{x})$ als nicht-hermiteschen Operator zu betrachten. Im Folgenden wird für die Verallgemeinerung von Gleichung (6.22) ein anderes Vorgehen gewählt.

In einem Vielteilchensystem beinhaltet das Potential V in Gleichung(6.22) ebenfalls Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Daraus folgt, dass Kommutator auf der rechten Seite der Gleichung (6.22) von Null verschieden sein und sogar zeitabhängig sein kann. Zudem ist der effektive Hamiltonoperator nicht hermitesch und hat für die beiden Zeitrichtungen eine unterschiedliche Form. Hieraus folgt, dass in einem abgeschlossenen Vielteilchensystem zusätzlich zum diamagnetischen Strom weitere Ströme auftreten können.

6.5.2 Kopplung an externes Feld

In diesem Abschnitt wird wie in Abschnitt(6.5.1) ein System betrachtet, das ein Teilchen enthält. Zusätzlich wird in diesem Abschnitt davon ausgegangen, das sich das Teilchen in einem elektromagnetischen Feld bewegt. Aus der klassischen Elektrodynamik ist bekannt, dass eine elektromagnetisches Feld vollständig durch ein Viererpotential $(\Phi(\vec{x}, t), \vec{A}(\vec{x}, t))$ beschrieben werden kann. Aus der klassischen Elektrodynamik ist zudem bekannt, dass für das Viererpotential Eichfreiheit gilt. Dies bedeutet, dass das Viererpotential nicht vollständig durch die Feldgleichungen sowie die Randbedingungen bestimmt wird sondern ein Parameter frei wählbar ist.

Der quantenmechanische Erwartungswert einer Observablen hängt nicht von der Phase der Wellenfunktion des Systems ab. Die Phase kann somit ebenfalls frei gewählt werden.

Die Wechselwirkung zwischen Materie und einem elektromagnetischen Feld ist durch das Prinzip der minimalen Kopplung gegeben. Dieses basiert auf der Ladungserhaltung sowie auf der Annahme, das die Phase der Wellenfunktion sowie der Freiheitsgrad des Viererpotentials keine physikalische Bedeutung besitzen [79].

Für den Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen dem Feld und Materie gilt in der Impulsdarstellung:

$$\begin{aligned}
 H_{ww}(\vec{q}, t) = & \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{(2\vec{k}_L + \vec{q})\vec{q}}{2m} e\vec{A}_{ext}(\vec{q}, t) + \vec{A}_{ext}(\vec{k} - \vec{q}, t)\vec{A}_{ext}(\vec{q}, t) \right\} \Psi^\dagger(\vec{k}, t)\Psi(\vec{k} + \vec{q}, t) \\
 & + \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'} \Phi(\vec{q} - \vec{k}')\Psi(\vec{k} + \vec{k}')\Psi^\dagger(\vec{k}) \quad (6.26)
 \end{aligned}$$

e ist die elektrische Ladung der Teilchen. Im Folgenden wird die Eichung so gewählt, dass Φ verschwindet. Im Rahmen der 'linear response' Theorie werden nur Terme erster Ordnung bezüglich \vec{A}_{ext} betrachtet.

Analog zum Vorgehen in Abschnitt(6.5.1) kann eine Kontinuitätsgleichung aufgestellt werden. Für den Gesamtstrom gilt:

$$\vec{J}(\vec{q}, t) = e\vec{J}_{dia}(\vec{q}, t) + e\vec{J}_{par}(\vec{q}, t) \quad (6.27)$$

Für den paramagnetischen Strom gilt:

$$\vec{J}_{par}(\vec{q}, t) = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \vec{A}_{ext}(\vec{q} - \vec{k}') \Psi(\vec{k} + \vec{k}') \Psi^\dagger(\vec{k}) \quad (6.28)$$

6.5.3 linear response

In linearer Näherung bezüglich \vec{A}_{ext} kann Gleichung(6.26) folgendermaßen umgeschrieben werden [52]:

$$H_{ww}(\vec{q}, t) = e\vec{A}_{ext}(\vec{q}, t)\vec{j}_{diag}(\vec{q}, t) \quad (6.29)$$

In der 'linear response' Theorie wird zunächst ein System betrachtet, das sich im Gleichgewicht befindet und in dem der Mittelwert des Stroms verschwindet. Dieses System dient als Ausgangspunkt für das Wechselwirkungsbild. Die Zeitentwicklung im Wechselwirkungsbild hängt nur von der Kopplung zwischen dem elektrischen Feld und der Materie ab. Für den Mittelwert des elektrischen Stromes folgt hieraus:

$$\begin{aligned} \langle \vec{j}(\vec{q}, t) \rangle &= \frac{ie^2}{2\pi m^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int_{-\infty}^t dt' (2\vec{k}_1 + \vec{q}) (2\vec{k}_2 - \vec{q}) \\ &\quad \left\langle \Psi^\dagger(\vec{k}_1, t) \Psi(\vec{k}_1 + \vec{q}, t) \Psi^\dagger(\vec{k}_2, t') \Psi(\vec{k}_2 - \vec{q}, t') \vec{A}_{ext}(\vec{q}, t') \right\rangle - \frac{Ne^2}{m} \vec{A}_{ext}(\vec{q}, t) \end{aligned} \quad (6.30)$$

Wie bereits erwähnt können in einem Viel-Teilchen-System zusätzlich zum diamagnetischen und paramagnetischen Strom weitere Beiträge zum Strom auftreten, die auf die Eigenschaften des Potentials zurück zu führen sind. Der Imaginärteil des Potentials V könnte in einem effektiven Ein-Teilchen-Modell beispielsweise als sto-

chastische Funktion interpretiert werden, über den gemittelt werden muss. Diese stochastischen Funktionen treten auch in der Zeitentwicklung der Operatoren in Gleichung(6.30) auf. Auf den ersten Term auf der rechten Seite von Gleichung kann das Wicksche Theorem somit nicht ohne Weiteres angewendet werden.

Daraus folgt, dass Gleichung (6.30) den elektrischen Strom in einem Viel-Teilchen-System nicht vollständig beschreibt. In den nächsten Abschnitten wird daher gezeigt, wie der elektrische Strom und somit auch die Leitfähigkeit eines Viel-Teilchen-Systems konsistent mit Hilfe des Keldysh-Formalismus berechnet werden kann.

6.5.4 Kontinuitätsgleichung für Viel-Teilchensystem

Der Stromoperator des Systems muss die Kontinuitätsgleichung erfüllen:

$$\nabla_{\vec{x}} \vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{\partial(\Psi(\vec{x}, t)\Psi^\dagger(\vec{x}, t))}{\partial t} \quad (6.31)$$

Im Folgenden wird die Eichung verwendet, bei der das externe Potential $\Phi_{ext}(\vec{x}, t)$ des externen Feldes verschwindet. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem externen Feld folgt wieder aus dem Prinzip der minimalen Kopplung.

$$H_{ww}(\vec{q}, t) = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{(2\vec{k} + \vec{q})\vec{q}}{2m} \vec{A}_{ext}(\vec{q}, t) + \vec{A}_{ext}(\vec{k} - \vec{q}, t) \vec{A}_{ext}(\vec{q}, t) \right\} \Psi^\dagger(\vec{k}, t) \Psi(\vec{k} + \vec{q}, t) \quad (6.32)$$

Für die Berechnung der Zeitentwicklung des Stromes wird das Wechselwirkungsbild verwendet. Die Zeitentwicklung des Systems in Abwesenheit des externen elektromagnetischen Feldes wird dabei als bekannt vorausgesetzt, die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen wird als Störung betrachtet. Das ungestörte System wird im Folgenden durch den Index 0 gekennzeichnet.

In Gleichung(6.31) kann nun bezüglich des Raumes und der Zeit eine Fouriertransformation durchgeführt werden:

$$\int dt e^{i\omega_1 t} \vec{q} \vec{J}(\vec{q}, t) = \int dt e^{i\omega t} \frac{\partial \Psi(\vec{k}, t) \Psi^\dagger(\vec{k} + \vec{q}, t)}{\partial t} \quad (6.33)$$



Abbildung 6.1: graphische Darstellung der Selbstenergie

Nun kann der quantenmechanische Mittelwert gebildet werden:

$$\left\langle \int dt e^{i\omega t} \vec{q} \vec{J}(\vec{q}, t, t) \right\rangle = \left\langle \sum_{\vec{k}} \int dt e^{i\omega t} \frac{\partial \Psi(\vec{k}, t) \Psi^\dagger(\vec{k} + \vec{q}, t)}{\partial t} \right\rangle \quad (6.34)$$

Mit Hilfe der auf der Keldysh-Kontur definierten Greensfunktionen kann diese Gleichung folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \left\langle \int dt e^{i\omega t} \vec{q} \vec{J}(\vec{q}, t, t) \right\rangle &= \int dt e^{i\omega t} \sum_{\vec{k}} \left\{ G_k(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, t, t) \right. \\ &\quad \left. + G_r(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, t, t) - G_a(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, t, t) \right\} \end{aligned} \quad (6.35)$$

Das Diagramm in Abbildung(6.1) bezeichnet hier die Selbstenergie

Mit Hilfe der zweiseitigen Fouriertransformation bezüglich der Zeit ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\left\langle \int dt e^{i\omega t} \int d\omega_1 e^{-i\omega_1 t} \int d\omega_2 e^{-i\omega_2 t} \vec{q} \vec{J}(\vec{q}, \omega_1, \omega_2) \right\rangle \\ &= \int dt e^{i\omega t} \int d\omega_1 e^{-i\omega_1 t} \int d\omega_2 e^{-i\omega_2 t} \sum_{\vec{k}_L} \left\{ G_k(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega_1, \omega_2) \right. \\ &\quad \left. + G_r(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega_1, \omega_2) - G_a(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega_1, \omega_2) \right\} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Dieser Ausdruck kann nun mit Hilfe der Störungstheorie berechnet werden. Im Rahmen der linear response Theorie werden nur solche Diagramme berücksichtigt, in denen der Wechselwirkungsoperator mit dem externen Feld genau einmal auftritt. Dieser Beitrag kann an verschiedenen Stellen in der Störungsreihe auftreten. Das Diagramm in Abbildung(6.3) bezeichnet ein Selbstenergiediagramm, das durch das externe Feld „unterbrochen“ wird. Hier kann innerhalb der Selbstenergie der Ladungsträger selber mit dem Feld wechselwirken. Es ist aber auch möglich, dass ein weiteres Teilchen sowohl mit dem Ladungsträger als auch mit dem externen Feld wechselwirkt. Da die Selbstenergie eine Mehr-Teilchen-Größe ist und Diagramme mit mehreren Fermionen umfasst wird zur besseren Übersichtlichkeit im Folgenden

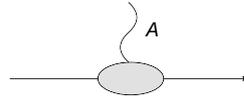
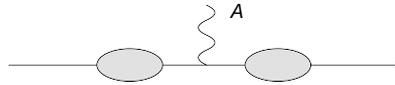


Abbildung 6.2: Korrekturen erster Ordnung der Greensfunktion durch das elektrische Feld. Das ausgefüllte Oval stellt die Selbstenergie dar. Das elektrische Feld verändert auch die Selbstenergie



Abbildung 6.3: zusätzlicher Beitrag zur Selbstenergie aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld

zwischen Diagonalelementen und Neben-Diagonalelementen der Selbstenergie unterschieden.

Die Wechselwirkung mit dem externen Feld findet auf der reellen Zeitachse statt. Aus der Struktur der Diagramme wird ersichtlich, dass in Abwesenheit des externen Feldes der Mittelwert des Stromes Null ergibt. Gleichung (6.36) kann im Rahmen der Störungstheorie neu formuliert werden.

6.5.4.1 Ein-Teilchen-Beiträge

Die direkte Wechselwirkung zwischen dem externen elektrischen Feld und dem betrachteten Teilchen ergibt folgenden Beitrag zum elektrischen Strom:

$$\begin{aligned}
 & \langle \vec{q} \vec{J}_{einTeilchen}(\vec{q}, \omega) \rangle \\
 = & \omega \sum_{\vec{k}_L} \int d\omega_1 \omega G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) G_k(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_1 + \omega, \omega_1 + \omega) \\
 & \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m} A(\vec{q}, \omega) \\
 + & \omega \sum_{\vec{k}_L} \int d\omega_1 \omega G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_1 + \omega, \omega_1 + \omega) \\
 & \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m} A(\vec{q}, \omega) \\
 + & \omega \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \omega G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) G_k(\vec{k}_J, \vec{k}_J + \vec{q}, \omega_2, \omega_2) \\
 & G_a(\vec{k}_J + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_2 + \omega, \omega_1 + \omega) \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m} A(\vec{q}, \omega) \\
 + & \omega \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \omega G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) G_r(\vec{k}_J, \vec{k}_J + \vec{q}, \omega_2, \omega_2 + \omega) \\
 & G_k(\vec{k}_J + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_2 + \omega, \omega_1 + \omega) \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m} A(\vec{q}, \omega) \\
 + & \omega \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \omega G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega_1, \omega_1) G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) \\
 & G_a(\vec{k}_J + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_2 + \omega, \omega_1 + \omega) \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m} A(\vec{q}, \omega) \tag{6.37}
 \end{aligned}$$

6.5.4.2 Mehr-Teilchen-Beiträge

Weitere Beiträge zum elektrischen Strom ergeben sich durch Streuung an anderen Teilchen, die mit dem elektrischen Feld in Wechselwirkung stehen.

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \vec{q} \vec{J}_{\text{zweiTeilchen}}(\vec{q}, \omega) \right\rangle \\
 = & \omega \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \omega \left\langle \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L, \omega_1) \Psi_I(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega_1 + \omega) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, \omega_2) \Psi_J(\vec{k}_J + \vec{q}, \omega_2 + \omega) \right\rangle \\
 & \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m_J} A(\vec{q}, \omega) \\
 + & \omega \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \omega \left\langle \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L, \omega_2) \Psi_I(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega_2 + \omega) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, \omega_1) \Psi_J(\vec{k}_J + \vec{q}, \omega_1 + \omega) \right\rangle \\
 & \frac{2\vec{k}_J + \vec{q}}{2m_J} A(\vec{q}, \omega) \tag{6.38}
 \end{aligned}$$

Da die Teilchen i und j in Wechselwirkung miteinander stehen, ist dieser zusätzliche Beitrag zum Strom ungleich Null. Aus diesen Korrelationen ergeben sich zusätzlich zu den Ein-Teilchen-Beiträgen weitere Beiträge zum elektrischen Strom. In erster Näherung können diese zusätzlichen Beiträge im Rahmen der Random Phase approximation berechnet werden [52]. Eine bessere Näherung ergibt sich, wenn sowohl die Zeitentwicklung auf der reellen als auch auf der imaginären Zeitachse im Rahmen eines Zwei-Teilchen-Modells berechnet wird. Diese Beiträge können als Neben-Diagonalelemente der Selbstenergie interpretiert werden und somit auf konsistente Weise mit einer bezogen werden.

6.5.5 Diskussion

Aus Gleichung(6.37) kann nun die Leitfähigkeit des Systems berechnet werden. Im Grenzfall, in dem die retardierte und die avancierte Greensfunktion proportional zu Deltafunktionen sind kann $\omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu$ gesetzt werden. Die ersten beiden Summanden auf der rechten Seite der von Gleichung(6.37) gehen in diesem Fall in die Summe aus dem diamagnetischen und dem paramagnetischen Strom über.

In der Literatur wird häufig für die Berechnung der Leitfähigkeit von ungeordneten Systemen zunächst eine Korrektur für den Stromoperators und daraus anschließend

die Summe aus dem diamagnetischen Strom und dem paramagnetischen Strom berechnet [52] [49]. Aus den genannten Gründen erfüllt der auf diesem Weg berechnete Strom nicht notwendigerweise die Kontinuitätsgleichung.

Zusätzlich zu den Ein-Teilchen-Beiträgen existieren aufgrund der Korrelationen zwischen den Teilchen weitere Beiträge zur Leitfähigkeit.

6.6 Zwei-Teilchen-Greensfunktion

6.6.1 Beiträge zur Selbstenergie

Die Matrix-Greensfunktion für ein Teilchen hat folgende folgende Form:

$$\begin{pmatrix} G^t(t, t') & G^<(t, t') \\ G^>(t, t') & G^{\tilde{t}}(t, t') \end{pmatrix} \quad (6.39)$$

Durch die Indizes i,j,l werden im Folgenden unterschiedliche Teilchen gekennzeichnet. Dabei kann es sich zunächst sowohl um unterscheidbare Teilchen als auch um nicht unterscheidbare Teilchen handeln. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird die Ein-Teilchen-Selbstenergie des Teilchens mit dem Index k betrachtet. Aufgrund der im Hamilton-Operator auftretenden Zwei-Teilchen-Wechselwirkung treten in der Reihenentwicklung im Rahmen der Störungstheorie für die Matrix-Greensfunktion Terme der folgenden Form auf:

$$\begin{pmatrix} G_{III}^t(t, t') & G_{III}^<(t, t') \\ G_{III}^>(t, t') & G_{III}^{\tilde{t}}(t, t') \end{pmatrix} \quad (6.40)$$

Die Komponente haben dabei folgende Form:

$$\begin{aligned} G_{III}^t(t, t') = & \Theta(t - t') \left\langle \Psi_L^\dagger(t') \Psi_I^\dagger(t') \Psi_I(t') \Psi_L(t) \Psi_J(t) \Psi_J^\dagger(t) \right\rangle \\ & + \Theta(t' - t) \left\langle \Psi_L(t) \Psi_I(t) \Psi_I^\dagger(t) \Psi_L^\dagger(t') \Psi_J^\dagger(t') \Psi_J(t') \right\rangle \end{aligned} \quad (6.41)$$

$$\begin{aligned} G_{III}^t(t, t') = & \Theta(t' - t) \left\langle \Psi_L^\dagger(t') \Psi_J^\dagger(t') \Psi_J(t') \Psi_K(t) \Psi_I(t) \Psi_I^\dagger(t) \right\rangle \\ & + \Theta(t - t') \left\langle \Psi_L(t) \Psi_I(t) \Psi_I^\dagger(t) \Psi_L^\dagger(t') \Psi_J^\dagger(t') \Psi_J(t') \right\rangle \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$G_{III}^<(t, t') = \left\langle \Psi_L(t) \Psi_I(t) \Psi_J(t') \Psi_I^\dagger(t) \Psi_L^\dagger(t') \Psi_J^\dagger(t') \right\rangle \quad (6.43)$$

$$G_{III}^>(t, t') = \left\langle \Psi_I^\dagger(t) \Psi_L^\dagger(t') \Psi_J^\dagger(t') \Psi_L(t) \Psi_I(t) \Psi_J(t') \right\rangle \quad (6.44)$$

Alle auftretenden Drei-Teilchen-Korrelationen können in guter Näherung durch Zwei-Teilchen-Korrelationen und Ein-Teilchen-Korrelationen dargestellt werden. Nur zusammenhängende Diagramme liefern einen nicht verschwindenden Beitrag. Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden verschiedene Zwei-Teilchen-Greensfunktionen definiert.

$$\begin{aligned} G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \frac{1}{2} \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \end{aligned} \quad (6.45)$$

Die zugehörige avancierte Greensfunktion ist folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} G_a^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \frac{1}{2} \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \end{aligned} \quad (6.46)$$

Die Keldysh-Komponente ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} G_k^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \frac{1}{2} \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\langle \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_J(\vec{k}_L, t') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \Psi_L^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t') \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t') \right\rangle \end{aligned} \quad (6.47)$$

Wie noch ersichtlich wird hängen diese Greensfunktionen mit den dynamischen und statischen Strukturfaktoren der Glasteilchen zusammen.

Zudem treten die folgenden Greensfunktionen auf, die die kooperative Bewegung verschiedener Teilchen beschreiben.

$$\begin{aligned}
 G_r^{ko}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \Theta(t - t') \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \right. \\
 &\quad \left. - \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \right\rangle \\
 G_a^{ko}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= -\Theta(t' - t) \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \right. \\
 &\quad \left. - \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \right\rangle \\
 G_k^{ko}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \left\langle \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \right. \\
 &\quad \left. + \Psi_L^\dagger(\vec{k}_3, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_4, t) \Psi_L(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_L, t) \right\rangle \quad (6.48)
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Zwei-Teilchen-Greensfunktionen können die Drei-Teilchen-Matrix-Greensfunktionen folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 G_{III}^r(t, t') &= \frac{1}{2} G_I^K(t, t') G_r^{str}{}_{JL}(t, t') + \frac{1}{2} G_I^r(t, t') G_k^{str}{}_{JL}(t, t') \\
 &= \frac{1}{2} G_J^K(t, t') G_r^{str}{}_{IL}(t, t') + \frac{1}{2} G_J^r(t, t') G_k^{str}{}_{IL}(t, t') \\
 &= \frac{1}{2} G_r^{ko}{}_{Ik}(t, t') G_L^K(t', t) + \frac{1}{2} G_k^{ko}{}_{Ik}(t, t') G_L^r(t', t) \quad (6.49)
 \end{aligned}$$

Für die avancierte Komponente ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 G_{III}^a(t, t') &= \frac{1}{2} G_I^K(t, t') G_a^{str}{}_{JL}(t, t') + \frac{1}{2} G_I^a(t, t') G_k^{str}{}_{JL}(t, t') \\
 &= \frac{1}{2} G_J^K(t, t') G_a^{str}{}_{IL}(t, t') + \frac{1}{2} G_J^a(t, t') G_k^{str}{}_{IL}(t, t') \\
 &= \frac{1}{2} G_a^{ko}{}_{Ik}(t, t') G_L^K(t', t) + \frac{1}{2} G_k^{ko}{}_{Ik}(t, t') G_L^a(t', t) \quad (6.50)
 \end{aligned}$$

Für die Keldysh-Komponente ergeben sich folgende möglichen Darstellungen:

$$\begin{aligned}
 G_{III}^K(t, t') &= \frac{1}{2} G_I^K(t, t') G_k^{str}{}_{JL}(t, t') \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{G_I^r(t, t') - G_I^a(t, t')\} \{G_r^{str}{}_{JL}(t, t') - G_a^{str}{}_{JL}(t, t')\}
 \end{aligned}$$

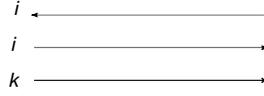


Abbildung 6.4: ungestörte Drei-Teilchen-Greensfunktion

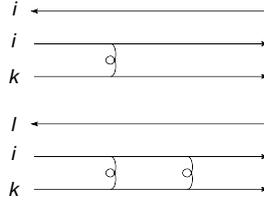


Abbildung 6.5: Kooperative Bewegung zweier Teilchen. Dies entspricht einem Beitrag zu G^{ko} .

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} G_J^K(t, t') G_k^{str}{}_{IL}(t, t') \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{G_J^r(t, t') - G_J^a(t, t')\} \{G_r^{str}{}_{IL}(t, t') - G_a^{str}{}_{IL}(t, t')\} \\
 &= \frac{1}{2} G_k^{ko}{}_{Ik}(t, t') G_L^K(t', t) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \{G_r^{ko}{}_{Ik}(t, t') - G_a^{ko}{}_{Ik}(t, t')\} \{G_L^a(t', t) - G_L^r(t', t)\} \quad (6.51)
 \end{aligned}$$

Aus der Annahme, dass der Dichteoperator in Produkte aus Ein- und Zwei-Teilchenbeiträge zerfällt folgt außerdem, dass für die Zwei-Teilchen-Greensfunktionen jeweils Dyson-Gleichungen aufgestellt werden können. Diese beinhalten in guter Näherung jeweils nur Ein- und Zwei-Teilchen-Greensfunktionen. Unter dieser Voraussetzung müssen alle Beiträge summiert werden, die durch die Feynman-Diagramme in Abbildung(6.6) repräsentiert werden. Falls die Teilchen I und L ununterscheidbar sind tritt in der Störungsreihe zudem der Summand auf, der in Abbildung(6.7) dargestellt ist. Für

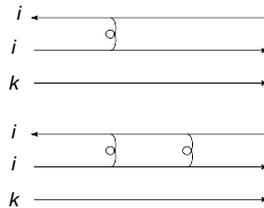


Abbildung 6.6: Beiträge zu den Strukturfaktoren G_{str} zweier identischer Teilchen

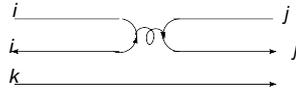


Abbildung 6.7: Korrekturen zum Strukturfaktor für zwei Teilchen

den Fall, dass zwei der Teilchen ununterscheidbar sind müssen zusätzlich die entsprechenden Diagramme der Austauschwechselwirkung ausgewertet werden. In den folgenden Abschnitten werden die gesuchten Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen berechnet.

6.7 Zusammenfassung einiger Diagramme

Als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung kann ein System im thermischen Gleichgewicht verwendet werden. Dabei wird in der Literatur häufig davon ausgegangen, dass die Besetzungszahlen von der Energie der Zustände abhängen. Bei der Fouriertransformation vom Zeitraum in den Frequenzraum wird über die Zeit integriert. Die Frequenz ω' stellt somit lediglich einen Mittelwert dar.

Die Bedingung $G^<(\vec{k}, \vec{k}, \omega) = G^>(\vec{k}, \vec{k}, \omega)e^{\frac{\omega}{kT}}$ gilt nur unter der Voraussetzung, dass das System stationär ist.

Zudem wurde im letzten Abschnitt davon ausgegangen, dass die Besetzung der verschiedenen Zustände nur von der Energie abhängt. Aufgrund der statischen und dynamischen Unordnung sind diese Annahmen nicht notwendigerweise erfüllt. Zudem müssten für eine vollständige Beschreibung des Systems alle Nebendiagonalelemente der Keldysh-Greensfunktion berechnet werden. Es erscheint daher günstiger, die Anfangsbedingung durch eine Keldyshgreensfunktion folgender Form darzustellen:

$$G_k^0(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) = 2n_0(\vec{k}) - 1 \quad (6.52)$$

Die Verteilungsfunktion n_0 ist hier zeitunabhängig. Diese Darstellung kann aus den Diagrammregeln gewonnen werden [45].

Daraus folgt, dass die Zeitentwicklung auf der imaginären Zeitachse und auf der reellen Zeitachse getrennt voneinander behandelt werden müssen.

6.8 Zeitentwicklung auf der imaginären Zeitachse

Für die retardierte und die avancierte Greensfunktion zum Zeitpunkt t_0 gilt:

$$\begin{aligned} G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) &= 1 \\ G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) &= 1 \end{aligned} \quad (6.53)$$

Für die gesuchte Verteilungsfunktion in Gleichung (6.52) gilt:

$$\begin{aligned} n_0(\vec{k}) &= \langle \Psi^\dagger(\vec{k}) \Psi(\vec{k}) \rangle \\ &= Sp \left\{ \Psi^\dagger(\vec{k}) \Psi(\vec{k}) e^{-\frac{H}{kT}} \right\} \end{aligned} \quad (6.54)$$

Im Rahmen des Matsubara-Formalismus werden die Operatoren auf der imaginären Zeitachse folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \Psi^\dagger(\vec{k}, \tau) &= e^{-H\tau} \Psi^\dagger(\vec{k}) e^{H\tau} \\ \Psi(\vec{k}, \tau) &= e^{H\tau} \Psi(\vec{k}) e^{-H\tau} \end{aligned} \quad (6.55)$$

Dabei ist τ eine imaginäre Zeit. Aus dieser Definition folgt sofort, dass die Greensche Funktion stationär ist [65].

$$n_0(\tau_1, \tau_2) = n_0(\tau_2 - \tau_1) \quad (6.56)$$

Zudem sieht man leicht, dass für die stationäre Greenfunktion folgende Bedingung erfüllt ist [65]:

$$n_0(\tau_2 - \tau_1) = n_0 \left(\tau_2 - \tau_1 + \frac{1}{kT} \right) \quad (6.57)$$

Im Rahmen des Matsubara-Formalismus müssen aufgrund dieser periodischen Randbedingung nur die diskreten Matsubara-Frequenzen betrachtet werden. Wird bei der inversen Laplacetransformation nur über die ungeraden Matsubara-Frequenzen summiert, so ergibt sich die Fermi-Verteilung. Wird über die geraden Frequenzen summiert ergibt sich hingegen die Bose-Verteilung [65].

Gleichung(6.54) folgt aus der großkanonischen Verteilung. Analog zur Zeitentwick-

lung auf der reellen Zeitachse bilden die Energie-Eigenwerte und die zugehörigen Eigenzustände den Ausgangspunkt, da diese zeitunabhängig sind. Der Übergang zu einer anderen Basis erfolgt ebenso analog zur Zeitentwicklung auf der reellen Zeitachse. Daraus folgt, dass der Hamiltonoperator auch auf der imaginären Zeitachse eine nichttriviale Zeitabhängigkeit besitzen kann.

Gleichung (6.55) hat im Allgemeinen folgende Form:

$$\begin{aligned}\Psi^\dagger(\vec{k}, \tau) &= e^{-\int_0^\tau d\tau' H(\tau')} \Psi^\dagger(\vec{k}) e^{\int_0^\tau d\tau' H(\tau')} \\ \Psi(\vec{k}, \tau) &= e^{\int_0^\tau d\tau' H(\tau')} \Psi(\vec{k}) e^{-\int_0^\tau d\tau' H(\tau')}\end{aligned}\quad (6.58)$$

Es wird vorausgesetzt, dass die Diagonalelemente bezüglich des Impulses stationär sind. Dies bedeutet, dass sie nur von der Differenz der Zeitargumente abhängen. Im allgemeinen Fall (6.58) sind die periodischen Randbedingungen nicht notwendigerweise erfüllt. Daraus folgt, dass es nicht ausreichend ist, die diskreten Matsubara-Frequenzen zu berücksichtigen. Die möglichen Werte für die Frequenz auf der imaginären Zeitachse sind im allgemeinen Fall kontinuierlich. Aus der frequenzabhängigen Greensfunktion kann durch eine inverse Laplacetransformation die thermische Verteilung berechnet werden.

Die Temperaturreensfunktion $G_{temp}(\tau_1, \tau_2)$ sei bezüglich der Zeitargumente zeitgeordnet:

$$G_{temp}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \tau_1, \tau_2) = \langle T[\Psi(\vec{k}_L, \tau_1)\Psi^\dagger(\vec{k}_J, \tau_2)] \rangle \quad (6.59)$$

Es gilt:

$$G_{temp}(\omega_{Im}) = \int_0^\infty e^{-\omega_{Im}\tau} G_{temp}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, 0, \tau) d\tau \quad (6.60)$$

Der Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ entspricht dem absoluten Nullpunkt $T = 0$. In diesem Grenzfall konvergiert der Dichteoperator gegen eine Fermiverteilung. Somit ist das Integral in Gleichung (6.60). Die Integrationsgrenze $\tau = 0$ entspricht dem Grenzfall einer unendlich hohen Temperatur. In diesem Grenzfall bilden die Teilchen ein Plasma, indem alle Korrelationsfunktionen proportional zu $\delta(\tau)$ sind. Als Anfangsbedingung an der Stelle $\tau = 0$ kann daher eine Deltafunktion bezüglich der Zeit gewählt werden. Daraus ergibt sich analog zur Zeitentwicklung auf der reellen Zeitachse eine Dyson-

Gleichung.

$$G_{temp}(\vec{k}, \omega) = G_{temp}^0(\vec{k}, \omega) + G_{temp}^0(\vec{k}, \omega) \Sigma_{temp}(\vec{k}, \omega) G_{temp}(\vec{k}, \omega) \quad (6.61)$$

Die Variable ω nimmt hier nur imaginäre Werte an. Die Selbstenergie der Temperaturgreensfunktion kann analog zur Selbstenergie auf der reellen Zeitachse berechnet werden.

Anstelle der komplexen Frequenzen $\omega \pm i\eta$ müssen auch innerhalb der Selbstenergie imaginäre Frequenzen ω_{Im} verwendet werden. Dabei müssen nicht die Diagrammregeln der Keldysh-Technik sondern die üblichen Diagrammregeln für Temperaturgreensfunktionen verwendet werden.

Um die gleichzeitige Keldyshgreensfunktion zu erhalten muss bezüglich aller auftretenden Frequenzen eine inverse Laplacetransformation durchgeführt werden.

Um die Nebendiagonalelemente der gleichzeitigen Greensfunktion zu berücksichtigen müssen Zwei- und Mehr-Teilchen-Greensfunktionen verwendet werden.

Im Folgenden wird die Temperaturgreensfunktion eines Teilchens in einem externen Potential $V(\vec{k}')$ betrachtet. Die Selbstenergie in Gleichung (6.61) hat in diesem einfachen Fall folgende Form:

$$\Sigma_{temp}(\vec{k}, \omega) = \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}') \frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k}-\vec{k}')^2}{2m} + \mu} V(-\vec{k}') \quad (6.62)$$

Im Grenzfall unendlich großer Massen ergibt sich für die Greensfunktion:

$$G_{temp}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}') V(-\vec{k}')}{\omega}} \quad (6.63)$$

Eine inverse Laplacetransformation ergibt:

$$n(\vec{k}) = \cosh \left(\frac{\sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}') V(-\vec{k}')}{kT} \right) \quad (6.64)$$

In Gläsern liegt kein detailliertes Gleichgewicht vor. Es ist daher davon auszugehen, dass die zeitunabhängige Verteilungsfunktion von der thermischen Verteilung abweicht. Im nächsten Abschnitt wird daher gezeigt, wie die zeitunabhängige Verteilung im Rahmen der Keldysh-Technik auf der reellen Zeitachse berechnet werden

kann.

6.9 Instationäre Zeitentwicklung auf der reellen Zeitachse

Um die instationäre Greensfunktion zu berechnen wird die Dysongleichung in Abhängigkeit der Zeitargumente dargestellt:

$$\begin{aligned}
 G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) &= G_r^0(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) \\
 &\quad + \int dt' \int dt'' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} G_r(\vec{k}, \vec{k}', t_1, t_3) \Sigma_r(\vec{k}', \vec{k}'', t', t') G_r(\vec{k}'', \vec{k}, t'', t_2) \\
 G_k(\vec{k}_L, \vec{k}, t_1, t_2) &= G_k^0(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) \\
 &\quad + \int dt' \int dt'' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} G_r(\vec{k}, \vec{k}', t_1, t_3) \Sigma_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t') G_r(\vec{k}'', \vec{k}, t'', t_2)
 \end{aligned} \tag{6.65}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t_1, t_2) &= G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t_1, t_0) G_k^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t_0, t_0) G_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t_0, t_2) \\
 &\quad + \int dt' \int dt'' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} G_r(\vec{k}_L, \vec{k}', t_1, t') \Sigma_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t') G_r(\vec{k}'', \vec{k}_L, t'', t_2)
 \end{aligned} \tag{6.66}$$

Für $t_1 = t_2 = t$ folgt daraus:

$$\begin{aligned}
 G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t, t) &= G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t, t_0) G_k^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t_0, t_0) G_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t_0, t) \\
 &\quad + \int dt' \int dt'' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} G_r(\vec{k}_L, \vec{k}', t, t') \Sigma_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t') G_r(\vec{k}'', \vec{k}_L, t'', t)
 \end{aligned} \tag{6.67}$$

Die retardierte und die avancierte Greensfunktion können in guter Näherung folgendermaßen dargestellt werden:

$$G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) = -i\Theta(t_1 - t_2) e^{-i\left(\frac{\vec{k}^2}{2m} + \text{Im}\epsilon(\vec{k}, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \mu\right)(t_1 - t_2)} e^{-\text{Im}\epsilon(\vec{k}, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)(t_1 - t_2)}$$

$$G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_0) = i\Theta(t_2 - t_1) e^{-i\left(\frac{\vec{k}^2}{2m} + \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \mu\right)(t_2 - t_1)} e^{-\Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)(t_2 - t_1)} \quad (6.68)$$

Setzt man dies in Gleichung (6.67) ein, so wird erkennbar, dass die Keldysh-Greensfunktion für $t \rightarrow \infty$ gegen einen konstanten Wert konvergiert. Durch den zweiten Summanden auf der rechten Seite der Gleichung (6.67) sind die Keldysh-Greensfunktionen für verschiedene Impulse aneinander gekoppelt. Es ist möglich, hieraus die Keldysh-greensfunktion für den Grenzfall eines zeitunabhängigen Dichteoperators zu berechnen.

In Gleichung (6.67) wurden nur die Diagonalelemente der Greensfunktionen berücksichtigt. Aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchen muss davon ausgegangen werden, dass die verschiedenen Moden im Impulsraum ebenfalls stark aneinander gekoppelt sind. Dadurch finden zahlreiche Übergänge zwischen den verschiedenen Moden statt. Diese Übergänge können prinzipiell im Rahmen der Keldysh-Technik beschrieben werden. Hierfür müssten alle Diagramme höherer Ordnungen berechnet werden. Diese schließt auch die Diagramme mit überkreuzten Linien mit ein.

Alle Diagramme, die überkreuzte Linien enthalten sowie alle Diagramme, die durch den ersten Summanden in Gleichung (6.67) enthalten können in die Greensfunktionen $\tilde{G}_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2)$, $\tilde{G}_a(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2)$ und $\tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2)$ zusammengefasst werden. Gleichung (6.65) kann somit umgeschrieben werden:

$$G_k(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) = \int dt' \int dt'' G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t') \tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t', t'') G_a(\vec{k}, \vec{k}, t'', t_2) \quad (6.69)$$

Für die Nebendiagonalelemente gilt:

$$G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t_1, t_2) = \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} \int dt' \int dt'' G_r(\vec{k}_L, \vec{k}', t_1, t') \tilde{G}_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t'') G_a(\vec{k}'', \vec{k}_J, t'', t_2) \quad (6.70)$$

6.9.1 zeitabhängiger Dichtoperator

In Gleichung (6.69) kann der Keldyshfunktion \tilde{G}_k ein zeitabhängiger Dichteoperator zugeordnet werden.

Die Leitfähigkeit des Systems kann hieraus folgendermaßen berechnet werden:

$$\sigma(\omega) = \nabla_{\vec{q}} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\vec{k}', \vec{q}'} \left\{ G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, t, t') \tilde{G}_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t'') G_a(\vec{k}'', \vec{k}_J, t'', t) \right\} \quad (6.71)$$

6.9.2 gleichzeitige Keldyshgreensfunktion

Falls die Lebensdauern der Zustände sehr klein sind kann davon ausgegangen werden, dass folgende Relation gilt:

$$\tilde{G}_k(\vec{k}', \vec{k}'', t', t'') \propto \delta(t' - t'') \quad (6.72)$$

Dies bedeutet, dass ein Teil der Diagramme weggelassen wird. Unter dieser Voraussetzung kann Gleichung (6.69) folgendermaßen umgeformt werden:

$$\begin{aligned} G_k(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_2) &= \int dt_0 \int dt'' G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_0) \tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t'') G_a(\vec{k}, \vec{k}, t'', t_0) G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_2) \\ &+ \int dt_0 \int dt' G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_0) G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t') \tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t', t_0) G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_2) \\ &= \int dt_0 \int dt' G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_0) \left(2n(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) - 1 \right) G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_2) \end{aligned} \quad (6.73)$$

Diese Gleichung hat eine ähnliche Form wie der homogene Term in Gleichung (6.66). Die Keldyshgreensfunktion \tilde{G}_k wurde so gewählt, dass der partikuläre Term aus Gleichung (6.66) bereits enthalten ist. Der Zustand zum Zeitpunkt t_0 kann auch mit dem Zustand nach der Präparation des Glases von außen identifiziert werden. Dabei kann es sich um die thermische Verteilung eines großkanonischen Ensembles oder um eine andere beliebige Verteilung handeln.

In Gleichung (6.73) wird nun eine Fouriertransformation bezüglich der Relativzeit

$(t_2 - t_1)$ durchgeführt:

$$G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega) = \int dt_2 \int dt_0 \int dt' e^{i\omega(t_2-t_1)} G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_1, t_0) \left(2n(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) - 1 \right) G_a(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_2) \quad (6.74)$$

Falls $|t_2 - t_1|$ und $|t_1 - t_0|$ klein gegenüber den für das System charakteristischen Zeitskalen sind können die retardierte und die avancierte Greensfunktion zunächst in guter Näherung als stationär betrachtet werden.

Unter dieser Voraussetzung folgt aus Gleichung (6.74):

$$G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega) = \int dt_2 \int dt_0 \int dt' e^{i\omega(\tau)} G_r(\vec{k}, \vec{k}, \tau) \left(2n(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) - 1 \right) G_a(\vec{k}, \vec{k}, \tau) \quad (6.75)$$

In dieser Darstellung kann die Integration über t_0 durchgeführt werden. Die Verteilungsfunktion $n(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0)$ kann aus folgender Gleichung gewonnen werden:

$$\int dt_0 \left(2n(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t_0) - 1 \right) = \int dt_0 \int dt' \left(\tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t') G_a(\vec{k}, \vec{k}, t', t_0) + G_r(\vec{k}, \vec{k}, t_0, t') \tilde{G}_k(\vec{k}, \vec{k}, t', t_0) \right) \quad (6.76)$$

Hieraus kann die gleichzeitige Keldyshgreensfunktion berechnet werden. Dies gilt auch, wenn der Dichteoperator zeitabhängig ist.

6.9.3 Teilchen-Loch-Korrelation

Die Zeitentwicklung auf der rückwärts gerichteten Zeitachse kann als Zeitentwicklung eines Lochs interpretiert werden. Die Greensfunktion $G_r(t, t') G_a(t', t)$ kann als Korrelationsfunktion eines Teilchen-Loch-Paares interpretiert werden. Die Keldyshgreensfunktion ist in dieser Interpretation das Produkt aus der Korrelationsfunktion und der Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten für das Teilchen und das Loch $n(\vec{k}) + (1 - n(\vec{k}))$.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde davon ausgegangen, dass die Zeitentwicklung des Teilchens und des Loches in guter Näherung unkorreliert sind.

Aufgrund der Wechselwirkungen mit der Umgebung muss jedoch davon ausgegan-

gen werden, dass die Elektron-Loch-Paare hoch korreliert sind. Analog zu den Zwei-Teilchen-Korrelationen können Teilchen-Loch-Paare für eine exakte Behandlung durch eine Greensfunktion dargestellt werden.

Die Zeitentwicklung der Ein-Teilchen-Greensfunktionen hängt somit von Zwei-Teilchen-Greensfunktionen ab.

6.9.4 Ein-Teilchen-Dichteoperator im thermischen Nicht-Gleichgewicht

Werden nur die niedrigsten Diagramme der Störungstheorie behandelt, so stellt die Integration über die Zeit nur eine grobe Näherung für den Dichteoperator des Systems dar. Eine bessere Näherung ergibt sich, wenn als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung eine zeitunabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit verwendet wird. Aufgrund der Mittelung über die Zeit kann davon ausgegangen werden, dass alle Beiträge, die aus zeitabhängigen Verteilungsfunktionen hervorgehen, verschwinden.

In erster Näherung ergibt sich für die zeitunabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$n(\vec{k}) = \tanh \left(\frac{-\frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu}{kT} \right) \quad (6.77)$$

Die statische und die dynamische Unordnung sind stark aneinander gekoppelt und können nicht als voneinander unabhängig betrachtet werden. Dies wird beispielsweise in der Dyson-Gleichung für die klassische Dispersionsrelation von Phononen ersichtlich. Eine bessere Näherung ergibt sich auch hier, wenn eine Mehr-Teilchen-Greensfunktion, die sowohl die Ionen als auch einzelne Atome bzw. Moleküle der Glasumgebung zusammenfasst. Die Keldysh-Greensfunktion kann anschließend aus der avancierten und der retardierten Greensfunktion berechnet werden.

Die Zeitentwicklung kann mit Hilfe dieses Operators nur lokal berechnet werden. Die Temperatur T sowie die Masse m und die Fermienergie sind hier ebenfalls lokale Größen. Ist das System homogen, so kann davon ausgegangen werden, dass diese Größen für das komplette Glas identisch sind. Diese effektiven Größen enthalten zudem die in Abschnitt (6.5.5) angesprochenen Korrekturen zum Stromoperator, da in dem vorliegenden Modell der elektrische Strom nicht separat berechnet wird sondern sich aus dem Gradienten der Verteilungsfunktion ergibt.

6.10 Zwei-Teilchen-Greensfunktion im thermischen Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht kann die Zeitentwicklung analog zum Vorgehen bei Ein-Teilchen-Greensfunktionen auf die imaginäre Zeitachse erweitert werden.

Es sei ein Produkt aus zwei Erzeugungs- und zwei Vernichtungsoperatoren, die von vier unterschiedlichen Zeiten abhängen:

$$O(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t_1, t_2, t_3, t_4) = \Psi(\vec{k}_1, t_1) \Psi^\dagger(\vec{k}_3, t_2) \Psi(\vec{k}_2, t_3) \Psi^\dagger(\vec{k}_4, t_4) \\ \pm \Psi(\vec{k}_2, t_3) \Psi^\dagger(\vec{k}_4, t_4) \Psi(\vec{k}_1, t_1) \Psi^\dagger(\vec{k}_3, t_2) \quad (6.78)$$

Um den Erwartungswert dieses Operators zu berechnen muss zunächst die Zeitentwicklung auf der reellen Zeitachse berechnet werden. In dem Fall, dass alle Zeitargumente identisch mit $t_0 - \infty$ sind, ist der Erwartungswert des Operators zeitunabhängig. Anschließend kann die Zeitentwicklung auf die imaginäre Zeitachse fortgesetzt werden. Im Folgenden wird zunächst die Zeitentwicklung auf der imaginären Zeitachse betrachtet. Es ist ausreichend, auf der imaginären Zeitachse die Zeitentwicklung des Operators

$$O' = \Psi(\vec{k}_L, \tau_1) \Psi^\dagger(\vec{k}_J, \tau_2) \Psi(\vec{k}_3, \tau_3) \Psi^\dagger(\vec{k}_4, \tau_4)$$

zu betrachten. Der Operator sei zeitgeordnet, d.h. es sei o.B.d.A.:

$$\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 \quad (6.79)$$

Bezüglich der Zeitargumente werden nun jeweils Laplacetransformationen durchgeführt. Somit hängt der Operator von 4 verschiedenen Frequenzen ab.

$$O'(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) = \Psi(\vec{k}_1, \omega_1) \Psi^\dagger(\vec{k}_2, \omega_2) \Psi(\vec{k}_3, \omega_3) \Psi^\dagger(\vec{k}_4, \omega_4) \\ = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \int d\tau_3 \int d\tau_4 \Psi(\vec{k}_1, \tau_1) \Psi^\dagger(\vec{k}_2, \tau_2) \Psi(\vec{k}_3, \tau_3) \Psi^\dagger(\vec{k}_4, \tau_4) e^{-\tau_1 \omega_1} e^{-\tau_2 \omega_2} e^{-\tau_3 \omega_3} e^{-\tau_4 \omega_4} \quad (6.80)$$

Für den Erwartungswert des Operators ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \left\langle O'(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) \right\rangle \\ &= \frac{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} e^{\tau_1 H} \Psi(\vec{k}_1) e^{(\tau_2 - \tau_1) H} \Psi^\dagger(\vec{k}_2) e^{(\tau_3 - \tau_2) H} \Psi(\vec{k}_3) e^{(\tau_4 - \tau_3) H} \Psi^\dagger(\vec{k}_4) e^{-\tau_4 H} \right\}}{Sp \left\{ e^{-\frac{H}{kT}} \right\}} \end{aligned} \quad (6.81)$$

Durch zyklisches Vertauschen innerhalb der Spur wird ersichtlich, dass der Operator von den folgenden Größen abhängt:

$$O' = O' \left(\tau_1 - \tau_4 - \frac{1}{kT}, \tau_2 - \tau_1, \tau_3 - \tau_2, \tau_4 - \tau_3 \right) \quad (6.82)$$

Die Frequenzen ω können durch Linearkombinationen in eine andere Basis transformiert werden, so dass zu jeder dieser Zeitdifferenzen eine Frequenz zugeordnet wird. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} & \left\langle O'(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) \right\rangle \\ &= \int d\omega_{12} \int d\omega_{23} \int d\omega_{34} \int d\omega_{14} \left\langle O'(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \omega_{14}, \omega_{12}, \omega_{23}, \omega_{34}) \right\rangle \\ & e^{\omega_{12}(\tau_2 - \tau_1) + \omega_{23}(\tau_3 - \tau_2) + \omega_{34}(\tau_4 - \tau_3) + \omega_{14}(\tau_1 - \tau_4 - \frac{1}{kT})} \end{aligned} \quad (6.83)$$

Man sieht leicht, dass zwischen den Zeitargumenten folgender Zusammenhang besteht:

$$\tau_4 - \tau_1 = (\tau_2 - \tau_1) + (\tau_3 - \tau_2) + (\tau_4 - \tau_3) \quad (6.84)$$

Nun wird die Fortsetzung auf die reelle Zeitentwicklung betrachtet. Die Zeitargumente können nun komplexe Werte annehmen. Die Zeitordnungseigenschaft wird nun entlang der Milliskontur definiert. Die Laplacetransformation auf dem imaginären Zweig und die Fouriertransformation auf dem reellen Zweig der Kontur müssen zunächst getrennt durchgeführt werden, anschließend können die Frequenzen jedoch gleich gesetzt werden. Aus Gleichung(6.84) wird ersichtlich, dass auf dem reellen Zweig der Zeitkontur die folgende Beziehung gilt:

$$\omega_{14} = \omega_{12} + \omega_{23} + \omega_{34} \quad (6.85)$$

Zudem sieht man sofort, dass die temperaturabhängige Greensfunktion nur von der Frequenz ω_{14} abhängt. Für den Imaginärteil der Zeit τ_{14} lässt sich leicht zeigen, dass periodische Randbedingungen vorliegen. Somit wird bei der inversen Laplacetransformation bezüglich ω_{14} nur über die diskreten Matsubara-Frequenzen summiert. Es wird davon ausgegangen, dass die betrachteten Teilchen Fermionen sind. Für den Erwartungswert des Operators O' folgt daraus:

$$\begin{aligned} \langle O'(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t_1, t_2, t_3, t_4) \rangle &= \int d\omega_{12} \int d\omega_{23} \int d\omega_{34} \left(\tanh\left(\frac{\omega_{12} + \omega_{23} + \omega_{34}}{kT}\right) - 1 \right) \\ G^{II}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \omega_{12}, \omega_{23}, \omega_{34}) &e^{-i\omega_{12}(t_2-t_1) - i\omega_{23}(t_3-t_2) - i\omega_{34}(t_4-t_3)} \end{aligned} \quad (6.86)$$

Die Greensfunktion $G^{II}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \omega_{12}, \omega_{23}, \omega_{34})$ ist temperaturunabhängig. Dies ist analog zu den Ein-Teilchen-Greensfunktionen, bei denen die Keldysh-Greensfunktion im thermischen Gleichgewicht auf die temperaturunabhängige Spektraldichte zurückgeführt werden kann. Für diese Zwei-Teilchen-Greensfunktion kann eine Dyson-Gleichung aufgestellt werden. Es muss berücksichtigt werden, dass die verschiedenen Frequenzen in der Dyson-Gleichung nicht notwendigerweise konvergieren. In den Zwei-Teilchen-Greensfunktionen muss die Frequenz analog zu den Ein-Teilchen-Greensfunktionen um eine konstante Fermi-Energie μ verschoben werden. μ ist in diesem Fall eine Zwei-Teilchen-Größe, die durch die Normierungsbedingung festgelegt wird. Man sieht sofort, dass die verschiedenen Frequenzen und Impulse aneinander gekoppelt sind und nicht ohne Weiteres entkoppelt werden können. Es ist auch nicht ohne Weiteres möglich, für die Funktion G^{II} eine Dyson-Gleichung aufzustellen. Es ist hingegen möglich, die Zwei-Teilchen-Greensfunktionen für verschiedene Spezialfälle zu berechnen.

6.11 Phononen im thermischen Gleichgewicht

In diesem Abschnitt werden die Greensfunktionen $G_r^{str}, G_a^{str}, G_k^{str}$ im Rahmen der Störungstheorie berechnet. Als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung werden die Greensfunktionen im Wechselwirkungsbild verwendet. Die Zeitentwicklung ist dabei zunächst durch den kinetischen Term des Hamiltonoperators gegeben. Anschließend wird der Einfluss der Wechselwirkungen im Rahmen der Störungsrechnung berechnet. Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts können übernommen werden,

wobei für die Zeitargumente der Spezialfall $t_1 = t_2$ sowie $t_3 = t_4$ betrachtet wird.

Die Zwei-Teilchengreensfunktion $G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, \omega)$ hängt im allgemeinen Fall von vier verschiedenen Impulskoordinaten ab. Die Koordinaten $\frac{\vec{k}_L + \vec{k}_J}{2}$ und $\frac{\vec{k}_3 + \vec{k}_4}{2}$ können als Impulse der Teilchen L und J interpretiert werden. Die Koordinaten $\frac{-\vec{k}_L + \vec{k}_J}{2}$ und $\frac{-\vec{k}_3 + \vec{k}_4}{2}$ können als Fouriertransformierte des jeweiligen Schwerpunktes der Teilchen interpretiert werden. Eine inverse Fouriertransformation bezüglich dieser Koordinaten führt auf eine Zwei-Teilchen-Funktion, die zur Wignerfunktion analog ist [49].

Die Greensfunktionen geben lediglich Mittelwerte wieder und müssen daher die Dynamik des Systems nicht korrekt wiedergeben. Für den Fall, dass die Teilchen harmonische Schwingungen um feste Positionen ausführen, kann davon ausgegangen werden, dass die Greensfunktion nur von einer Impulsvariable abhängt. Die ist analog zur klassischen Betrachtung, bei der im harmonischen Grenzfall die Zeitentwicklungen der Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten durch eine Variable dargestellt werden können.

6.11.1 ungestörte Greensfunktion

In einem vereinfachten Modell kann davon ausgegangen werden, dass der Hamiltonoperator aus Zwei-Teilchen-Operatoren zusammen gesetzt ist, d.h.:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \left(\Psi_L^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_L(\vec{k}_L + \vec{q}, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J(\vec{k}_J + \vec{q}', t) \right)}{\partial t} \\ & = E_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{k}_J, \vec{q}'} \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_L(\vec{k}_L + \vec{q}, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_J(\vec{k}_J + \vec{q}', t) \end{aligned} \quad (6.87)$$

Unter der Annahme, dass thermisches Gleichgewicht vorliegt kann mit Hilfe der Mills-Kontur die Keldysh-Greensfunktion aus der retardierten und der avancierten Greensfunktion gewonnen werden. Aus den Eigenschaften der Kommutatoren von verschiedenen Zwei-Teilchen-Greensfunktionen folgt, dass die Keldysh-Greensfunktion aus einer Bose-Verteilungsfunktion gewonnen werden kann.

$$\begin{aligned}
 & G_k^{str}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \omega) \\
 &= \coth\left(\frac{\omega}{kT}\right) \left\{ G_r^{str}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \omega) - G_a^{str}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \omega) \right\}
 \end{aligned} \tag{6.88}$$

Analog zu den Ein-Teilchen-Greensfunktionen hängen auch hier die retardierte und die avancierte Greensfunktion zunächst nicht von der Temperatur ab. Zusätzlich zu der Zeitentwicklung, die durch die Mehr-Teilchen-Wechselwirkung gegeben ist tritt die Zeitentwicklung der Ein-Teilchen-Greensfunktionen auf. Wird diese Zeitentwicklung berücksichtigt, so hat Gleichung (6.88) keine Gültigkeit. Die retardierte und die Keldysh-Greensfunktion müssen in diesem Fall konsistent aus den Ein-Teilchen-Greensfunktionen berechnet werden. Die Zeitentwicklung der Ein-Teilchen-Greensfunktionen wird zunächst vernachlässigt.

Für die ungestörte retardierte und avancierte Greensfunktion gilt auf der reellen Zeitachse:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \omega) &= \frac{n_J(\vec{k}_L) + n_J(\vec{k}_L + \vec{q}) + 1}{2} \frac{\delta_{LJ}}{\omega + i\eta} \\
 G_a^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \omega) &= \frac{n_J(\vec{k}_L) + n_J(\vec{k}_L + \vec{q}) + 1}{2} \frac{\delta_{LJ}}{\omega - i\eta}
 \end{aligned} \tag{6.89}$$

Für die Ein-Teilchen-Verteilung gilt:

$$n_J(\vec{k}) = \tanh\left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT}\right) \tag{6.90}$$

Ausgehend von dieser ungestörten Greensfunktion wird nun ins Wechselwirkungsbild übergegangen. Die Zeitentwicklung ist im Folgenden zunächst nur durch den kinetischen Term des Hamiltonoperators gegeben.

In der bisherigen Rechnung wurde der kinetische Term des Hamilton-Operators in der Form $H = \frac{\vec{k}^2}{2m}$ betrachtet. Im Rahmen der Störungstheorie ist es ebenso möglich, den Hamilton-Operator als Tensor zu betrachten. Damit nimmt der kinetische Term

des Hamilton-Operators folgende Form an:

$$H_{\alpha\beta} = \frac{k_\alpha k_\beta}{2m} \quad (6.91)$$

Die Greensfunktion hat somit zunächst tensoriellen Charakter. Abschließend erhält man durch Kontraktion des Tensors wieder die skalare Greensfunktion. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Variablen \vec{q} und \vec{q}' als Fourier-Transformierte der Schwerpunkte der Teilchen interpretiert werden können während \vec{k}_L und \vec{k}_J in dieser Interpretation proportional zu den Geschwindigkeiten der Teilchen sind.

Die Abhängigkeit der Zwei-Teilchen-Greensfunktion von \vec{q} und \vec{q}' gibt also die gesuchten räumlichen Fluktuationen gegenüber der stationären Verteilung wieder. Bei der Kontraktion der Tensoren muss auch hier zwischen den akustischen Zweigen und dem optischen Zweig unterschieden werden. Die Greensfunktionen für die beiden Fälle unterscheiden sich lediglich dadurch, dass die auftretenden Potentiale durch zusätzliche Vorfaktoren korrigiert werden müssen.

Bei der Taylorentwicklung muss berücksichtigt werden, dass die Notation $\frac{1}{\omega+i\eta}$ eine Summe aus einem Hauptwertintegral und einer Deltafunktion repräsentiert. Eine inverse Fouriertransformation bezüglich der Zeit, anschließende Taylorentwicklung nach \vec{q} und Rücktransformation in den Frequenzraum zeigen jedoch, dass die hier gewählte Darstellung korrekt ist. η kennzeichnet hier das Vorzeichen des Imaginärteils von ω . Nach der Summation über \vec{k}_L hängt die Greensfunktion nur noch von der Variable \vec{q} ab.

$$G_r^{str\ 0}{}_{LJ}(\vec{q}, \omega) = N_L \delta_{LJ} \left\{ \frac{1}{\omega + \mu_{LJ} + i\eta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{2m_I((\omega + \mu_{LJ}) + i\eta)^2} \right\} \quad (6.92)$$

6.11.2 Dyson-Gleichung für Zwei-Teilchen-Greensfunktionen

Aus der Schrödingergleichung kann eine Dyson-Gleichung für die Greensfunktion gewonnen werden. Hierfür muss der Anteil des Hamilton-Operators, der die Wechselwirkung enthält, folgendermaßen umgeschrieben werden:

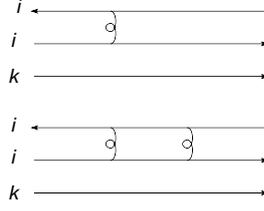
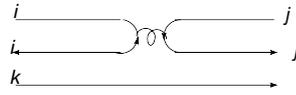

 Abbildung 6.8: Beiträge zu den Strukturfaktoren G_{str} zweier identischer Teilchen


Abbildung 6.9: Korrekturen zum Strukturfaktor für zwei Teilchen

$$\begin{aligned}
 H(t) &= \sum_{L,J} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}'} V_{LJ}(\vec{k}') \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_I(\vec{k}_L + \vec{k}', t) \Psi_J(\vec{k}_J - \vec{k}', t) \\
 &= \sum_{L,J} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}'} V_{LJ}(\vec{k}') \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_I(\vec{k}_L + \vec{k}', t) \Psi_J(\vec{k}_J - \vec{k}', t) \\
 &\quad \left\{ \sum_K \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{N_k} \Psi_k^\dagger(\vec{k}'', t) \Psi_k(\vec{k}'', t) \right\} \tag{6.93}
 \end{aligned}$$

Für die Zwei-Teilchen-Greensfunktion kann somit folgende Dyson-Gleichung aufgestellt werden:

$$\begin{aligned}
 &G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}', \vec{k}_J, \omega) \\
 &= G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}', \vec{k}_J, \omega) \\
 &+ \sum_K \sum_{\vec{k}_3} G_r^{str}{}_{LL}^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega) V_{LK}(\vec{q}) G_r^{str}{}_{KJ}(\vec{k}_3, \vec{k}_3 + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}', \vec{k}_J, \omega) \\
 &+ \int dt'' e^{it''\omega'} \sum_{\vec{k}', \vec{k}'} G_r^{str}{}_{LL}^0(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega) V_{LL}(\vec{k}') \Psi^\dagger(\vec{k}'' + \vec{k}', t'') \Psi(\vec{k}', t'') \\
 &G_r^{str}{}_{LL}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q} - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{q}', \vec{k}_J, \omega - \omega') \tag{6.94}
 \end{aligned}$$

Hier muss darauf geachtet werden, dass die ungestörte Greensfunktion tensoriellen Charakter hat. Wird die Greensfunktion als unendliche Summe dargestellt so müssen verschiedene Tensoren kontrahiert werden. Bei der Kontraktion der Tensoren entstehen zwei akustische Zweige und ein optischer Zweig. Diese unterscheiden sich lediglich um Vorfaktoren und sind voneinander entkoppelt. Daher kann auf die Kennzeichnung der unterschiedlichen Zweige durch zusätzliche Indizes verzichtet werden. Man sieht, dass in höherer Ordnung der Störungstheorie analog zur Ein-Teilchen-Greensfunktion bezüglich der Zeit parallele Produkte auftreten. Für eine exakte Berechnung der Zwei-Teilchen-Greensfunktion müssten Drei- und - Mehr-Teilchen-Greensfunktionen in der Dyson-Gleichung berücksichtigt werden. Hier wird jedoch in guter Näherung davon ausgegangen, dass diese als Produkte von Ein-Teilchen- und Zwei-Teilchen-Greensfunktionen dargestellt werden können.

In Gleichung(6.94) wird nun auf beiden Seiten über \vec{k}_L und \vec{k}_J summiert. Unter der Voraussetzung, dass die Greensfunktionen in Gleichung (6.94) nicht von den Koordinaten \vec{k}_L , \vec{k}_J und \vec{k}_3 abhängen können die Summationen über diese Variablen ausgeführt werden. Dadurch erhält man eine Greensfunktion, die nur noch von zwei Variablen abhängt.

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) &= G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) + \sum_{\vec{k}_3} G_r^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) V_{Lk}(\vec{q}) G_r^{str}{}_{kJ}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) \\
 &+ \int dt'' e^{it''\omega'} \sum_{\vec{k}''} G_r^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) V_{Lk}(\vec{k}'') \Psi^\dagger(\vec{k}'' + \vec{k}', t'') \Psi(\vec{k}', t'') G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q} - \vec{k}', \vec{q}', \omega - \omega')
 \end{aligned} \tag{6.95}$$

Für den Fall $l = j$ ergibt sich in erster Näherung:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) &= \left\{ \frac{1}{\omega + \mu_{LL} + i\eta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{2m_L((\omega + \mu_{LL}) + i\eta)^2} \right\} (1 - V(\vec{q})) \\
 &\left\{ \frac{1}{\omega + \mu_{LL} + i\eta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{2m_L((\omega + \mu_{LL}) + i\eta)^2} \right\}^{-1}
 \end{aligned} \tag{6.96}$$

Bereits in erster Näherung existieren bezüglich ω verschiedene Polstellen. Für die Polstellen ergeben sich die folgenden Grenzfälle:

$$\omega = V_{LL}(\vec{q}) - V_{LL}(0) - \mu_{LL}$$

$$\omega^{(2)} = \pm \vec{q}^2 V_{LL}(\vec{q}) - \mu_{LL} \quad (6.97)$$

Die erste Polstelle kann als statischer Strukturfaktor interpretiert werden, die zweite und die dritte Polstelle können als Dispersionsrelation der Phononen interpretiert werden. Die exakten Lösungen für die Polstellen können komplexe Werte annehmen.

Vergleich mit der klassischen Dispersionsrelation für Phononen Ein Vergleich mit der klassischen Dyson-Gleichung für Phononen (4.29) zeigt Folgendes:

In Gleichung(4.29) sind die statischen Strukturfaktoren und die Phononen voneinander entkoppelt. Die Potentiale müssen zwar mit Hilfe der statischen Strukturfaktoren renormiert werden, diese sind jedoch nicht frequenzabhängig. In der klassischen Betrachtung treten keine inelastischen Streuungen zwischen den Phononen und der statischen Struktur auf. In der quantenmechanischen Darstellung ist es möglich, dass die Phononen Energie an das Glas abgeben, die in Form potentieller Energie „gespeichert“ und später an die Phononen „zurückgegeben“ werden kann. Zudem haben aufgrund dieser inelastischen Prozesse für manche Werte von \vec{q} die Phononen endlich Lebensdauern. Im Folgenden werden die verschiedenen sich daraus ergebenden Grenzfälle betrachtet.

6.11.2.1 näherungsweise Berechnung der statischen Strukturfaktoren

Werden die Terme, die proportional zu $\frac{1}{(\omega + \mu_{12})^2}$ sind vernachlässigt, so ergibt sich folgende Dyson-Gleichung:

$$\begin{aligned} G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, \vec{q}', \omega) &= (N_L - 1) \frac{(N_L - 1) \delta_{LJ} \delta(\vec{q} + \vec{q}')}{\omega + \mu_{LJ} + i\eta} + \frac{1}{\omega + \mu_{LJ} + i\eta} V_{LL}(\vec{q}) G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, \vec{q}') \\ &+ \sum_k \int dq'' \frac{1}{\omega + \mu_{LJ} + i\eta} V_{Lk}(\vec{q}') G_r^{str}{}_{kJ}(\vec{q} - \vec{q}'', \vec{q}') \end{aligned} \quad (6.98)$$

In erster Ordnung ergibt sich für gleichartige Teilchen:

$$G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, i\omega_n) = \frac{N_L - 1}{\omega - (V_{LL}(\vec{q}) - V_{LL}(0)) + \mu_{12} + i\eta} \quad (6.99)$$

In zweiter Ordnung der Störungstheorie ergibt sich für gleichartige Teilchen:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) &= \frac{N_L - 1}{\omega + \mu_{LL} - (N_L - 1)V_{LL}(\vec{q}) + (N_L - 1)V_{LL}(0) + a} \\
 a &= - \sum_M V_{ML}(\vec{q})V_{ML}(\vec{q}) \frac{(N_M - 1)}{\omega + \mu_{MM} - (N_M - 1)V_{LL}(\vec{q}) + (N_M - 1)V_0(\vec{q})} \\
 &\quad - \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}')V_{LL}(\vec{k}') \frac{(N_L - 1)}{\omega + \mu_{LL} - V_{LL}(\vec{q} - \vec{k}') + V_{LL}(0)} \quad (6.100)
 \end{aligned}$$

Für verschiedenartige Teilchen ergibt sich:

$$G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) = \sum_n \left\{ \frac{N_{LL} - 1}{\omega - \mu_{LL} - V_{LL}(\vec{q}) + V_{LL}(0)} V_{LJ}(\vec{q}) \frac{N_{JJ}}{\omega - \mu_{JJ} - V_{JJ}(\vec{q}) + V_{JJ}(0)} \right\}^n \quad (6.101)$$

Der statische Grenzfall ergibt sich durch den Grenzübergang $\omega \rightarrow 0$. Für den statischen Grenzfall ist insbesondere die Keldysh-Greensfunktion temperaturunabhängig. Die statische Strukturfaktor wird durch den Druck sowie durch anharmonische Schwingungen bestimmt. In dem hier betrachteten großkanonischen Ensemble wird das Volumen als gegeben vorausgesetzt und somit die Temperaturabhängigkeit des Volumens vernachlässigt. Druckänderungen können eine Änderung des Volumens bewirken. Um dies zu berücksichtigen müssten die Impulse, bezüglich derer die Fouriertransformationen vorgenommen werden, reskaliert werden. Die Potentiale müssten somit ebenfalls reskaliert werden. In dem vorliegenden Modell werden diese Effekte nicht berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit der statischen Strukturfaktoren wird somit nicht korrekt wieder gegeben. Im statischen Grenzfall bekommt die Spektralfunktion in zweiter Ordnung der Störungstheorie folgende Form:

$$\begin{aligned}
 &G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) - G_a^{str}{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \\
 &= \frac{(N_L - 1)}{\delta} (\mu_{LL} - (N_L - 1)V_{LL}(\vec{q}) + (N_L - 1)V_{LL}(0)) \\
 &\quad - \sum_m V_{mL}(\vec{q})V_{mL}(\vec{q}) \frac{N_m - 1}{\mu_{MM} - N_m V_{LL}(\vec{q}) + (N_m - 1)V_0(\vec{q})} \\
 &\quad - \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}')V_{LL}(\vec{k}') \frac{N_L - 1}{\mu_{LL} - V_{LL}(\vec{q} - \vec{k}') + V_{LL}(0)} \quad (6.102)
 \end{aligned}$$

Für verschiedenartige Teilchen ergibt sich ein analoges Ergebnis.

Um bereits in niedrigen Ordnungen der Störungstheorie eine gute Näherung für die Strukturfaktoren zu erhalten wird der statische Strukturfaktor der ersten Ordnung wieder in die Dyson-Gleichung eingesetzt. Dieser Term ist somit frequenzunabhängig. Dieses Verfahren kann dann iterativ fortgesetzt werden. Die Terme höherer Ordnung der Störungstheorie können auch als Renormierung der Potentiale aufgefasst werden. Dies stellt lediglich eine andere Interpretation der Dyson-Gleichung dar.

Es bietet sich an, zusätzlich zu den Potentialen $V_{JL}(\vec{k}')$ die Potentiale $\tilde{V}_{JL}^{\alpha\beta}(\vec{k}')$ zu verwenden, wobei gilt:

$$\tilde{V}_{JL}^{\alpha\beta}(\vec{k}') = k'_\alpha k'_\beta V_{JL}(\vec{k}') \quad (6.103)$$

Diese Potential kann ebenfalls renormiert werden. Dabei gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{JL}^{\alpha\beta}(\vec{k}', \omega) = & \tilde{V}_{JL}^{\alpha\beta}(\vec{k}') \\ & + \left\langle \int k'' \int d^3 k_1 \int d^3 k_2 \tilde{V}_{JL}^{\alpha\beta}(\vec{k}' - \vec{k}'') G_{JL}(\vec{k}_L + \vec{k}'', \vec{k}_L - \vec{k}'', \vec{k}_J - \vec{k}'', \vec{k}_J + \vec{k}'', \omega) \right\rangle \end{aligned} \quad (6.104)$$

Man sieht hier, dass das renormierte Potential eine Frequenzabhängigkeit besitzt. Da hier nur Zwei-Teilchen-Korrelationen berücksichtigt werden kann die thermische Mittelung über das renormierte Potential vorgenommen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Fluktuationen der Teilchendichten gering gegenüber der Dichte stationären Verteilung sind kann die reelle Zeitentwicklung durch ihren Zeitmittelwert ersetzt werden. Dies entspricht der vorgenommenen Näherung $\omega \approx 0$

Daraus folgt:

$$\tilde{V}_{JL}^{ren\ \alpha\beta}(\vec{k}', \omega) = \tilde{V}_{JL}^{0\ \alpha\beta}(\vec{k}') + \left\langle \int k'' \tilde{V}_{JL}^{ren\ \alpha\beta}(\vec{k}' - \vec{k}'') S_{JL}(\vec{k}'') \right\rangle \quad (6.105)$$

Hier ist $S_{JL}(\vec{k}'')$ der statische Strukturfaktor.

Insbesondere wird hier ersichtlich, dass das renormierte Potential $\tilde{V}_{JL}(\vec{k})$ auch an der Stelle $\vec{k} = 0$ einen nicht verschwindenden Wert besitzen kann. Dieses Potential stellt die harmonische Näherung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen dar. Ein Teilchen, das um eine Ruhelage herum Schwingungen ausführt, bewegt sich in

einem harmonischen Potential, das von den anderen Teilchen gebildet wird. Wird nur der homogene Anteil der Verteilungsdichten der Teilchen berücksichtigt so ist das harmonische Potential proportional zu $\tilde{V}(\vec{k} = 0)$.

Hier sind die Abweichungen von einer homogenen Verteilung dominierend.

6.11.2.2 dynamische Strukturfaktoren bei unendlich großer Masse

Die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Abschnitt können ohne Weiteres auf den allgemeinen Fall $\omega \neq 0$ erweitert werden. Das renormierte Potential weist im allgemeinen Fall eine Frequenzabhängigkeit auf. In Störungstheorie bis zweiter Ordnung gilt:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{II}(\vec{q}, \omega) & \left\{ \sum_J V_{LJ}(\vec{q}) \frac{N_J}{\omega - V_{JJ}(\vec{q}) + \mu_J} - \sum_J V_{LJ}(\vec{q}) N_J i\pi \delta(\omega - V_{JJ}(\vec{q}) + \mu_J) \right. \\
 & \left. + \sum_{\vec{q}'} \frac{N_L}{\omega - V_{II}(\vec{q}') + \mu_L} - \sum_{\vec{k}'} N_L i\pi \delta(\omega - V_{II}(\vec{q}') + \mu_L) \right\} \\
 & = \frac{N_L}{\omega - V_{II}(\vec{q}) + \mu_L} - N_L i\pi \delta(\omega - V_{II}(\vec{q}) + \mu_L) \quad (6.106)
 \end{aligned}$$

Man sieht sofort, dass beliebig viele Polstellen existieren und es auf analytischem Weg nicht möglich ist, die dynamischen Strukturfaktoren genauer zu bestimmen.

6.11.2.3 Berechnung der Dispersionsrelation

In der Dyson-Gleichung für die Zwei-Teilchen-Greensfunktion treten zwei verschiedene Propagatoren auf, die proportional zu $\frac{1}{\omega+i\eta}$ bzw. $\frac{1}{(\omega+i\eta)^2}$ sind. Die Greensfunktion kann als unendliche Summe verschiedener Produkte der Propagatoren dargestellt werden, wobei die beiden Propagatoren in beliebiger Reihenfolge auftreten können. Die Dyson-Gleichung kann auf folgende Weise umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ 1 - \frac{(N_L - 1)}{\omega - (N_{LL} - 1)V_{LL}(\vec{q}) + (N_{LL} - 1)V_{LL} + \mu_{LL} + i\eta} \right\} G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \\
 & = \frac{(N_{LL} - 1)}{2m_L(\omega + \mu_{LL} + i\eta)^2} + \frac{(N_{LL} - 1)}{2m_L(\omega + \mu_{LL} + i\eta)^2} \vec{q}^2 V_{LL}(\vec{q}) G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_m \frac{(N_{LL} - 1)}{2m_L(\omega + \mu_{LL} + i\eta)^2} \vec{q}^2 V_{Lm}(\vec{q}) G_r^{str}{}_{mL}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \frac{(N_{LL} - 1)}{2m - L(\omega + \mu_{LL} + i\eta)^2} \vec{q}^2 V_{LL}(\vec{k}') G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q} - \vec{k}', -\vec{q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{6.107}$$

Der Vorfaktor auf der linken Seite der Gleichung kann auf die rechte Seite gebracht werden. Daraus ergibt sich eine neue ungestörte Greensfunktion. Für verschiedenartige Teilchen ist das Vorgehen analog:

Beim Übergang zwischen den beiden Propagatoren und der hier vorgenommenen Abtrennung der statischen Propagatoren muss zunächst ein Faktor $\frac{1}{\omega + \mu_L}$ von den Phononenpropagatoren abgetrennt werden. Dieser bleibt wie hier gezeigt erhalten:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) & = \frac{\delta_{LJ}(N_L - 1)}{\omega + \mu_{LL} + i\eta} + \delta_{LJ} \frac{N_L - 1}{(\omega + \mu_{LL} + i\eta)^2} \\
 & + \sum_m \frac{1}{\omega + \mu_{LL} + i\eta} V_{Lm}(\vec{q}) \dots \frac{\vec{q}^2}{(\omega + \mu + i\eta)^2}
 \end{aligned} \tag{6.108}$$

Hier bezeichnet das Symbol „...“ ein Produkt aus beliebig vielen Propagatoren der Form $\propto \frac{1}{\omega + \mu + i\eta}$. Aus den Produkten der Propagatoren $\propto \frac{1}{\omega}$ ergeben sich in der Umgebung von $\omega \approx 0$ Terme der Form $\frac{1}{\omega - F(\vec{q})}$ wobei $F(\vec{q})$ eine beliebige Funktion von \vec{q} ist. Für verschiedenartige Teilchen kann dieser Teil der Greensfunktion durch Partialbruchzerlegung auf die gewünschte Form gebracht werden. Der statische Strukturfaktor ist durch $\delta(F(\vec{q}))$ gegeben. Aufgrund der Austauschwechselwirkung besitzt diese Funktion eine endliche Breite und entspricht keiner Deltafunktion bezüglich der Koordinate \vec{q} . Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Strukturfaktoren. Es kann vorausgesetzt werden, dass der dynamische Strukturfaktor für jedes \vec{q} stetig in ω ist.

Daraus folgt für kleine Werte von ω in guter Näherung:

$$\frac{1}{\omega - F(\vec{q})} \approx \delta(F(\vec{q})) \frac{1}{\omega} = S(\vec{q}) \frac{1}{\omega} \tag{6.109}$$

Für den Fall, dass die Energieeigenwerte der Phononen weit unterhalb der Bindungsenergien der Teilchen liegen kann in dem genannten Faktor die Frequenz in guter Näherung gleich Null gesetzt werden. Dies ergibt in guter Näherung den statischen

Strukturfaktor.

Die Dyson-Gleichung kann im Rahmen dieser Näherung auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) &= \frac{S_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q})}{(m_L + m_J)(\omega + i\eta)^2} \\
 &+ G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)(V_{LL}^{ren}(\vec{q}) - V_{LL}^{ren}(0))G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \\
 &+ \sum_m G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)V_m^{ren}(\vec{q})G_r^{str}{}_{mJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \\
 &+ \sum_{ks} G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)V_{LL}^{ren}G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q} - \vec{k}', -\vec{q}, \omega) \quad (6.110)
 \end{aligned}$$

Das renormierte Potential V^{ren} ist dabei folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned}
 V_{Lj0}^{ren}(\vec{q}) &= \frac{\vec{q}^2}{2m_L}V_{LJ}(\vec{q}) \\
 V_{LJ}^{ren}(\vec{q}) &= V_{Lj0}^{ren}(\vec{q}) + \sum_{\vec{k}'} S_{LL}(\vec{k}')V^{ren}(\vec{q} - \vec{k}') \quad (6.111)
 \end{aligned}$$

Dieses Potential kann als das mittlere harmonische Potential interpretiert werden. Die verschiedenen Impulsüberträge sind unterschiedlich gewichtet, da die Teilchenabstände nicht gleichverteilt sind.

Zusätzlich zu den bisher betrachteten Diagrammen können noch solche Diagramme auftreten, bei denen zu Beginn und am Ende jeweils der Propagator $\frac{1}{\omega}$ beliebig häufig hintereinander auftritt. Zwischen diesen Propagatoren können beliebig viele Phononen eingerahmt sein. Man sieht sofort, dass dieser Anteil der Greensfunktion für kleine Frequenzen zu folgendem Ergebnis führt:

$$G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) = \sum_m S_{Lm}(\vec{q})V(\vec{q})G_r^{str}{}_{mJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) \quad (6.112)$$

Hier bezeichnet $G_r^{strph}{}_{LJ}$ den Propagator der Phononen. Dieser beinhaltet wie dargelegt wiederum den statischen Strukturfaktor. Ein weiterer auftretender Term hat folgende Form:

$$G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega) = \sum_{M,N} S(LM)(\vec{q})V(\vec{q})G_r^{strph}{}_{MN}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)S_{NJ}(\vec{q}) \quad (6.113)$$

Diese Terme können auch als statische Renormierungen der Kopplung zwischen den mobilen Ladungsträgern und den nicht mobilen Glasteilchen interpretiert werden.

Zusätzlich treten in der Störungsreihe noch Terme auf, die Energieüberträge zwischen der Glasstruktur und den Phononen repräsentieren. Die zugehörigen Energieeigenwerte sind jedoch sehr groß. Somit liefern diese Diagramme nur für hohe Phononenenergien einen Beitrag. Für hohe Phononenenergien ist wiederum die Lebensdauer der Phononen kurz.

6.11.3 potentielle Energie der Ladungsträger

Die retardierte Selbstenergie der Ladungsträger ist gegeben durch:

$$\Sigma(\vec{k}_L, \omega) = \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' G^{re}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') \langle V_{IL}(\vec{k}') n(\vec{k}', \omega) V_{kI}(\vec{k}') n(\vec{k}', -\omega) \rangle \quad (6.114)$$

Hier kennzeichnet der Index i die Identität des Ladungsträgers.

Es wurde bereits gezeigt, dass die Potentiale nach der Renormierung eine Zeitabhängigkeit besitzen. Das Potential hängt von der Differenz der Ortskoordinaten der beiden wechselwirkenden Teilchen ab. Analog dazu wird vorausgesetzt, dass das Potential von der Zeitdifferenz abhängt. In erster Näherung lautet das renormierte Potential:

$$V_{IL}(\vec{k}', \omega) = \frac{\omega V_{IL}^0(\vec{k}')}{\omega - V_{IL}^0(\vec{k}') S_{IL}(\vec{k}', \omega = 0)} \quad (6.115)$$

Wobei hier $V_{IL}^0(\vec{k}')$ das „ungestörte“ zeitunabhängige Potential ist. Aus physikalischer Sicht kann diese Verschiebung der Frequenz als potentielle Energie interpretiert werden.

Wird nun das frequenzabhängige Potential bzw. die frequenzabhängige Korrelationsfunktion mit der frequenzabhängigen Zwei-Teilchen-Greensfunktion gefaltet, so entspricht dies der Berücksichtigung Feynman-Diagramme höherer Ordnung. Diese werden hier vernachlässigt.

Um die Zeitabhängigkeit der Kopplung in niedrigster Ordnung zu berücksichtigen kann die Dyson-Gleichung für zwei Teilchen auf eine Dyson-Gleichung für das Produkt $V_{IL}(\vec{k}')n(\vec{k}', \omega)V_{kI}(\vec{k}')n(\vec{k}', -\omega)$ erweitert werden. Dabei sieht man sofort, dass die Renormierung der Kopplung zwischen den Ladungsträgern und den anderen Teilchen bereits in den statischen und dynamischen Strukturfaktoren enthalten ist.

Die Beiträge zur Selbstenergie können als Streuprozesse interpretiert werden. Bei diesen Streuprozessen kann es sich um die Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Phononen handeln. Die Ladungsträger können jedoch auch Energie aus der potentiellen Energie der Glasstruktur erhalten beziehungsweise Energie in diese abgeben. Zusätzliche Beiträge zur Fermi-Energie entstehen nur, wenn die Ladungsträger zweimal gestreut werden. Hierfür werden die räumlichen und zeitlichen Korrelationen der Streuzentren benötigt. Zusätzlich muss jedoch auch die potentielle Energie zwischen den Ladungsträgern und den Streuzentren berücksichtigt werden. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ist dieser Einfluss bereits in den Strukturfaktoren enthalten und muss nicht gesondert berücksichtigt werden.

6.11.4 Zwei-Teilchen-Selbstenergie

Die Terme zweiter Ordnung der Störungstheorie können zu einer Zwei-Teilchen-Selbstenergie zusammengefasst werden. Die Diagonalelemente der retardierten Zwei-Teilchen-Greensfunktion ist dann durch folgende Dyson-Gleichung gegeben:

$$G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = G_r^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) + G_r^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)\Sigma_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \quad (6.116)$$

Die Selbstenergie ist dabei gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Sigma(\vec{q}, \vec{q}, \omega) &= \sum_k V_{Lk}(\vec{q})V_{kL}(\vec{q})G_r^{str}{}^0(kk)(\vec{q}) \\ &+ \int d\omega' \sum_k \sum_{\vec{k}'} V_{kL}(\vec{k}')V_{Lk}(\vec{k}')G_r^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q} - \vec{k}', \vec{q} - \vec{k}', \omega - \omega')G_k^{str}{}^0{}_{kk}(\vec{k}', \vec{k}', \omega') \\ &+ \int d\omega' \sum_k \sum_{\vec{k}'} V_{kL}(\vec{k}')V_{Lk}(\vec{k}')G_k^{str}{}^0{}_{LL}(\vec{q} - \vec{k}', \vec{q} - \vec{k}', \omega - \omega')G_r^{str}{}^0{}_{kk}(\vec{k}', \vec{k}', \omega') \end{aligned} \quad (6.117)$$

Unter der Annahme, dass in der ungestörten Greensfunktion der Term $\propto \frac{1}{\omega}$ vernachlässigt werden kann und nur der Anteil $\propto \frac{1}{\omega^2}$ berücksichtigt wird besitzen die Phononen eine endliche Lebensdauer. Dies kann als Folge der Streuung zwischen unterschiedlichen Phononen interpretiert werden.

6.12 Diskussion

In der Hamiltonschen Bewegungsgleichung wurde für das ungestörte System vorausgesetzt, dass alle Teilchen unabhängig voneinander Schwingungen ausführen, wobei die Auslenkungen zum Anfangszeitpunkt unkorreliert sind. Die Phononen sind jedoch Beschreibungen für kollektive Schwingungen der Teilchen. Die zeitlichen Fluktuationen werden im stationären Zustand durch die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen korrekt wiedergegeben. Ein Teil der räumlichen Fluktuationen wird durch die Anfangsbedingungen jedoch bereits unterdrückt und tritt auch im Laufe der weiteren Zeitentwicklung nicht mehr auf. Stellt man die Kopplung zwischen den Ionen und den Glasteilchen mit Hilfe des Fröhlich-Operators dar, so sieht man jedoch, dass die räumlichen Fluktuationen der Verteilung der Glasteilchen in die Kopplung zwischen den mobilen Ionen und den Glasteilchen eingehen.

Auf Grundlage des quantenmechanischen Modelles können hingegen die räumlichen und zeitlichen Korrelationen der Fluktuationen aus einer Dyson-Gleichung konsistent berechnet werden.. Es ist möglich, das selbe Ergebnis aus den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen zu gewinnen, indem Terme höherer Ordnung in der Störungstheorie berechnet werden. Zudem kann im Rahmen einer klassischen Berechnung aus der Dispersionrelation der Debey-Waller-Faktor gewonnen werden [52].

Es ist möglich, die Dispersionsrelation der Phononen in zwei Teile aufzuspalten: Der konstante Wert $\int d\omega G_{str}(\vec{q}, -\vec{q}, \omega)$ ist identisch mit dem Wert $\int d\omega G_{str}(\vec{q}, -\vec{q}, t, t)$. Dieser Term kann von der Greensfunktion subtrahiert werden. Die Differenz gibt die Fluktuationen im Frequenzraum wieder. Der erstgenannte Term umfasst nicht nur die Phononen, sondern auch die Polstellen, die bei höheren Frequenzen liegen. In den folgenden Kapiteln spielen langreichweitige Korrelationen im Ortsraum die entscheidende Rolle.

Der dynamische Strukturfaktor einschließlich der Phononen bewirken eine zusätzliche effektive Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen. Da die Greensfunk-

tionen der Phononen für kleine Frequenzen proportional zu den statischen Strukturfaktoren sind haben diese zusätzlichen Wechselwirkungen jedoch keine größere Reichweite als die effektive Wechselwirkung, die durch die statischen Korrelationen gegeben sind.

6.13 kooperative Bewegung

Weitere wichtige Zwei-Teilchen-Greensfunktionen sind durch die folgenden Definitionen gegeben:

$$\begin{aligned}
 G_r^{ko} k_L, k_J, t, t' &= i\Theta(t-t') \left\langle \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t') \Psi_J(k_J, t) \Psi_J^\dagger(k_J, t') \right. \\
 &\quad \left. - \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t) \Psi_J(k_J, t') \Psi_J^\dagger(k_J, t) \right\rangle \\
 G_a^{ko} k_L, k_J, t, t' &= -i\Theta(t'-t) \left\langle \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t') \Psi_J(k_J, t) \Psi_J^\dagger(k_J, t') \right. \\
 &\quad \left. - \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t) \Psi_J(k_J, t') \Psi_J^\dagger(k_J, t) \right\rangle \\
 G_k^{ko} k_L, k_J, t, t' &= \left\langle \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t') \Psi_J(k_J, t) \Psi_J^\dagger(k_J, t') \right. \\
 &\quad \left. + \Psi_I(k_L, t) \Psi_I^\dagger(k_L, t) \Psi_J(k_J, t') \Psi_J^\dagger(k_J, t) \right\rangle \quad (6.118)
 \end{aligned}$$

Diese Greensfunktionen können analog zu den Zwei-Teilchen-Greensfunktionen G_{str} mit Hilfe des Matsubara-Formalismus berechnet werden.

Analog werden auch hier Diagramme weggelassen, die die stationäre Zeitentwicklung der Operatoren $\Psi(k_L, t) \Psi^\dagger(k_L, t)$ beschreiben.

Auch hier ist es ausreichend, die retardierte bzw. die avancierte Greensfunktion zu berechnen, die Keldysh-Greensfunktion folgt aus der Zwei-Teilchen-Spektraldichte und der Bose- bzw. Fermiverteilung. Die Zeitentwicklung dieser Funktionen ist durch die kinetische Energie und die Potentiale gegeben. Der durch die Potentiale gegebene Term des Hamiltonoperators lautet:

$$H_{ww} = \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}') \Psi(\vec{k}_L, t) \Psi(\vec{k}_J, t) \Psi^\dagger(\vec{k}_L - \vec{k}', t) \Psi^\dagger(\vec{k}_J + \vec{k}', t) \quad (6.119)$$

Dieser Term kann wie bereits erwähnt mit Hilfe der Phononen renormiert werden.

Dabei wird über alle Frequenzen integriert:

$$H_{ww}^{ren} = \sum_{\vec{k}'} \Psi_I(\vec{k}_L, t) \Psi_J(\vec{k}_J, t) \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L - \vec{k}', t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J + \vec{k}', t) \int d\omega' V_{IJ}(\vec{k}') G_k^{str}{}_{IJ\vec{k}'}(\omega') \quad (6.120)$$

Das Integral über ω' umfasst bei den Phononen auch Terme, die den Übertrag potentieller Energie beschreiben.

Hier wird ebenfalls das Wechselwirkungsbild verwendet. Die Zeitentwicklung der ungestörten Greensfunktion ist durch den kinetischen Term des Hamiltonoperators gegeben. Die ungestörte Greensfunktion ist gegeben durch:

$$G_r^{ko\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\vec{k}_L^2}{m_I} - \frac{\vec{k}_J^2}{m_J} + i\eta} \quad (6.121)$$

Die Dyson-Gleichung lautet:

$$G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) = G_r^{ko\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) + G_r^{ko\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) V_{IJ}^{ren}(\vec{k}')(\vec{k}_L + \vec{k}', \vec{k}_J - \vec{k}', \omega) G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) \quad (6.122)$$

Diese Dyson-Gleichung ist analog zur Dyson-Gleichung einer Ein-Teilchen-Greensfunktion. Bei der Berechnung der Leitfähigkeit wird nur die ungestörte Greensfunktion betrachtet. Diese Greensfunktion beschreibt die gleichzeitige Bewegung eines Teilchenpaares. Die Bewegung wird in guter Näherung durch die kinetische Energie bestimmt. Durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit der Glasumgebung haben solche Teilchenpaare eine begrenzte Lebensdauer. Diese kann von der Summe der Lebensdauern der einzelnen Teilchen abweichen.

6.13.1 Zwei-Teilchen-Dichteoperator

Der Anteil des Dichteoperators, der die Zwei-Teilchen-Korrelationen enthält, kann analog zum Ein-Teilchen-Dichteoperator aufgestellt werden.

Für Kommutatoren, die Operatoren zweier verschiedener Teilchen enthalten, gilt:

$$\Psi_a(\vec{k}_L)\Psi_b(\vec{k}_J)\Psi_a^\dagger(\vec{k}_L)\Psi_b^\dagger(\vec{k}_J) - \Psi_a^\dagger(\vec{k}_L)\Psi_b^\dagger(\vec{k}_J)\Psi_a(\vec{k}_L)\Psi_b(\vec{k}_J) = 1 \quad (6.123)$$

Teilchenpaare verhalten sich somit wie Bosonen. Die gleichzeitige Verteilung ist durch eine Bose-Verteilungsfunktion gegeben. Für die zeitunabhängige Verteilungsfunktion wird analog zum Ein-Teilchen-Dichteoperator folgender Ansatz gewählt:

$$n_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J - \vec{q}) = \coth \left(\frac{\left(\frac{(\vec{k}_L + \vec{q})^2}{2m_L} + \frac{(\vec{k}_J + \vec{q})^2}{2m_J} + V_{LJ}(\vec{q}) - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ} \right)}{kT} \right) \quad (6.124)$$

Falls nur solche Teilchenpaare mögliche Zustände des Systems sind und nur die Zeitentwicklung in positiver Zeitrichtung berechnet wird, so ist diese Verteilungsfunktion zeitunabhängig. Aufgrund der Streuung an einzelnen Teilchen besitzen diese Zustände zum einen eine endliche Lebensdauer. Auch ohne Berücksichtigung der Lebensdauer besitzen diese Zustände eine Zeitabhängigkeit, die durch die Schrödingergleichung gegeben ist.

Kapitel 7

Zwei-Teilchen-Greensfunktion mit endlicher Lebensdauer

In den vorangegangenen Kapiteln wurde aufgezeigt, dass das kollektive Verhalten der Teilchen in Gläsern in guter Näherung mit Hilfe von Zwei-Teilchen-Greensfunktionen beschrieben werden kann. Dabei kann es sich sowohl um zwei Teilchen handeln, die sich in einem gebundenen Zustand durch das Glas bewegen als auch um die Korrelationen, die durch die Strukturfaktoren wieder gegeben werden. Die dynamischen Strukturfaktoren können als Quasiteilchen interpretiert werden. Die genannten Korrelationen besitzen eine begrenzte Lebensdauer, die sowohl auf die Wechselwirkung der Teilchen untereinander als auch auf die Streuung an anderen Teilchen und an anderen Quasiteilchen zurück zu führen ist.

Die Quasiteilchen wurden in den letzten Kapiteln durch einen Quasiimpuls \vec{q} beschrieben. Bei den Quasiteilchen handelt es sich jedoch nicht um physikalische Teilchen. Die einzelnen Teilchen, die an der kollektiven Bewegung eines Quasiteilchens beteiligt sind, können jedoch zusätzlich aufgrund ihres physikalischen Impulses gestreut werden. Dies kann zu einer Zerstörung der Mehr-Teilchen-Korrelation, die durch das Quasiteilchen repräsentiert wird, führen. Die begrenzte Lebensdauer der Ein-Teilchen-Zustände hat somit einen Einfluss auf das Verhalten der Quasiteilchen und damit auf die zugehörigen Zwei-Teilchen-Greensfunktionen

7.1 Dispersionsrelation

Bei der Berechnung der Strukturfaktoren und somit auch der Berechnung der Dispersionsrelation der Phononen in den vorhergehenden Kapiteln wurde davon ausgegangen, dass die Ein-Teilchen-Greensfunktionen eine endlich Lebensdauer besitzen. Aus physikalischer Sicht beschreiben die Greensfunktionen $G_{strLJ}(\vec{q})$ eine kollektive Anregung der Teilchen. Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass die Zeitentwicklung der Zwei-Teilchen-Greensfunktion durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial G_r^{str}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J, \vec{k}_J - \vec{q}, t, t')}{\partial t} \\
 &= \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} + \sum_K \sum_{\vec{k}'} V_{LK}(\vec{q}) \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_K^\dagger(\vec{k}', t) \Psi_L(\vec{k}_L + \vec{q}, t) \Psi_K(\vec{k}' - \vec{q}, t) \\
 &+ V_{LL}(\vec{k}') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_L(\vec{k}_L + \vec{q} - \vec{k}', t) \Psi_K(\vec{k}_L + \vec{q}, t)
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Die anderen Summanden, die im Hamiltonoperator auftreten, wurden in den bisherigen Rechnungen vernachlässigt. Im Besonderen ergeben sich für den Spezialfall $L = J$ weitere mögliche Kontraktionen der Operatoren bei der durchzuführenden Spurbildung. Man sieht leicht, dass eine Berücksichtigung dieser Streuprozesse übersichtlicher dargestellt werden kann, wenn die Zwei-Teilchen-Greensfunktion durch die zugehörigen Ein-Teilchengreensfunktion ausgedrückt wird. Die genannten Streuprozesse können anschließend wieder zu der Greensfunktion $G_{strLL}(t, t)$ zusammengefasst werden, die als neuer Ausgangspunkt für die Störungsrechnung dient.

7.1.1 ungestörte Greensfunktion

Die retardierte Greensfunktion des kann mit Hilfe der Ein-Teilchen-Greensfunktionen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 G_r^{str\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3, \vec{k}_4, t, t') &= \frac{1}{2} \delta_{IJ} G_{rII}(\vec{k}_L, \vec{k}_4, t, t') G_{kII}(\vec{k}_3, \vec{k}_J, t', t) \\
 &- \frac{1}{2} \delta_{IJ} G_{kII}(\vec{k}_L, \vec{k}_4, t, t') G_{aII}(\vec{k}_3, \vec{k}_J, t', t)
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Im Folgenden werden nur die Diagonalelemente der Ein-Teilchen-Greensfunktionen berücksichtigt. Die Neben-Diagonalelemente sind bereits in der Dyson-Gleichung für Zwei-Teilchen-Greensfunktionen (6.88) enthalten. Eine Fouriertransformation bezüglich der Zeit ergibt:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\vec{k}} G_r^{str\ 0}{}_{II}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) \\
 &= \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_r(\vec{k}, \omega + \omega') G_k(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \\
 & - \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega + \omega') G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \\
 &= \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} \frac{1}{\omega + \omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_r(\vec{k}, \omega + \omega')} G_k(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \\
 & + \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega') \frac{1}{\omega + \omega' - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega + \omega')} \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

Aus der Definition der Fermienergie folgt:

$$\sum_{\vec{k}} G_k(\vec{k}, t, t) = N_J - 1 \quad (7.4)$$

Diese Relation muss für alle Werte von t erfüllt sein, daher gilt:

$$\int d\omega' \sum_{\vec{k}} G_k(\vec{k}, \omega') = N_I - 1 \quad (7.5)$$

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Hauptbeitrag zur Integration über ω' in der Umgebung der Dispersionsrelation des ungestörten Systems entsteht. Gleichung (7.3) kann in guter Näherung folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\vec{k}} G_r^{str\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) \\
 &= \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} \frac{1}{\omega - \frac{2\vec{k}\vec{q} + \vec{q}^2}{2m} - \Sigma_r(\vec{k}, \omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu)} G_k(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \\
 & - \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega') \frac{1}{-\omega + \frac{2\vec{k}\vec{q} + \vec{q}^2}{2m} - \Sigma_a(\vec{k} + \vec{q}, -\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu)} \quad (7.6)
 \end{aligned}$$

Die nicht mobilen Glasteilchen besitzen eine große Masse und sind stark an die anderen Moleküle in ihrer Umgebung gebunden. In Gläsern, deren Temperatur sich weit unterhalb der Glasübergangstemperatur befindet, kann davon ausgegangen werden, dass die thermische Bewegung der Ionen schwach ist. Daraus folgt, dass die Teilchen im Mittel nur kleine Impulse haben. Die Breite von $G_k(\vec{k}, \omega')$ bezüglich \vec{k} ist somit klein und in guter Näherung gilt:

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} G_r^{str\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{\omega + \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_r(0, \omega + \mu)} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_k(\vec{k}, \omega') \\ & - \frac{1}{-\omega - \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_a(\vec{q}, \omega + \mu)} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} G_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega') \end{aligned} \quad (7.7)$$

Die Summation über \vec{k} sowie die Integration über ω' können nun ohne Weiteres ausgeführt werden:

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}} G_r^{str\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{2} \frac{N_I - 1}{\omega + \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_r(0, \omega + \mu)} - \frac{1}{2} \frac{N_I - 1}{-\omega - \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_a(\vec{q}, \omega + \mu)} \end{aligned} \quad (7.8)$$

Im Vergleich zu Gleichung (5.4) fällt auf, dass bereits die ungestörte Greensfunktion eine endliche Lebensdauer aufweist, die von der Identität der Teilchen abhängt. Diese endliche Lebensdauer folgt aus der Streuung an anderen Teilchen.

Die Lebensdauer hat auch dann einen endlichen Wert, wenn die Phononenenergie weit unterhalb der potentiellen Energie der Teilchen liegt und keine Streuung zwischen Phononen auftritt.

Diese Korrektur zur Greensfunktion der Phononen tritt in dem klassischen Modell für Phononen in Gläsern, das in Kapitel(4) vorgestellt wurde, nicht auf.

Falls der Imaginärteil der Selbstenergie in guter Näherung gegen Null geht und somit die Lebensdauern der Zustände unendlich lang sind, folgt aus Gleichung(7.8):

$$\sum_{\vec{k}} G_r^{str\ 0}{}_{IJ}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) = \frac{1}{2} \frac{N_I - 1}{\omega + \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{re}(0, \omega + \mu)} - \frac{1}{2} \frac{N_I - 1}{-\omega - \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{q}, \omega + \mu)}$$

Hier ist Σ_{re} der Imaginärteil der Selbstenergie. Für kleine Werte von \vec{q} gilt in guter Näherung:

$$\sum_{\vec{k}} G_r^{str 0}{}_{IJ}(\vec{k}, \vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega) = (N_I - 1) \frac{1}{\omega - \Sigma_{re}(\vec{q} = 0, \omega)} + (N_I - 1) \frac{\frac{\vec{q}^2}{2m} - \vec{q}^2 \Delta_{\vec{q}} \Sigma_{re}(\vec{q}') \Big|_{\vec{q}'=0}}{(\omega - \Sigma_{re}(\vec{q} = 0, \omega))^2} \quad (7.9)$$

Die entspricht wieder dem ungestörten Propagator, der in Kapitel(4.4) verwendet wurde, wobei die Selbstenergie an der Stelle $\vec{q} = 0$ als Korrektur zur Fermienergie und deren zweite Ableitung als Korrektur zur effektiven Masse der Teilchen interpretiert werden kann

7.1.2 erste Ordnung der Störungstheorie

Die ungestörte Greensfunktion aus Gleichung (7.8) kann nun in die Dyson-Gleichung(6.88) eingesetzt werden. Im Gegensatz zu dem Vorgehen in Kapitel(6.11) wird die Greensfunktion im Folgenden nicht nach \vec{q} entwickelt.

In erster Ordnung der Störungstheorie ergibt sich für gleichartige Teilchen:

$$G_r^{str}{}_{LL}(\vec{q}) \left\{ 1 - \frac{1}{2} V_{LL}(\vec{q}) \left\{ \frac{N_L - 1}{\omega + \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{r,L}(0, \omega + \mu)} - \frac{N_L - 1}{-\omega - \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{a,L}(\vec{q}, \omega + \mu)} \right\} \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{N_L - 1}{\omega + \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{r,L}(0, \omega + \mu)} - \frac{N_L - 1}{-\omega - \frac{\vec{q}^2}{2m} - \Sigma_{a,L}(\vec{q}, \omega + \mu)} \right\} \quad (7.10)$$

Die Selbstenergie wurde hier mit dem Index L versehen, um die Selbstenergien der verschiedenen Teilchen voneinander unterscheiden zu können.

Man sieht, dass die Dyson-Gleichung mehrere komplexe Polstellen besitzt. Wenn der Imaginärteil der Selbstenergien ungleich Null ist, dann existiert keine reelle Nullstelle.

Die Selbstenergie der Ein-Teilchen-Greensfunktionen hängt unter anderem von den Zwei-Teilchen-Greensfunktionen ab.

In Gleichung (7.10) ist erkennbar, dass die zwei-Teilchen-Greensfunktion und damit der statische und der dynamische Strukturfaktor in nicht-linearer Form von der Teil-

chenzahl abhängen.

Bemerkenswert ist zudem, dass die Dispersionsrelation von Phononen nicht ohne Weiteres von den Strukturfaktoren nach Gleichung(7.10) abgespaltet werden kann.

7.1.3 Keldysh-Komponente

Für die Keldysh-Komponente der Zwei-Teilchen-Greensfunktion gilt:

$$\begin{aligned}
 G_k^{str\ 0}{}_{LL}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J, \vec{k}_J - \vec{q}, t, t') &= G_{kL}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t, t') G_{kL}(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}, t', t) \\
 + \left(G_{rL}(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}, t', t) - G_{aL}(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_J + \vec{q}, t', t) \right) \\
 \left(G_{rL}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t, t') - G_{aL}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, t, t') \right)
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

Analog zur Behandlung der retardierten Komponente werden nur die Diagonalelemente betrachtet. Eine Fouriertransformation bezüglich der Zeit ergibt:

$$\begin{aligned}
 G_k^{str\ 0}{}_{LL}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k}, \omega) &= G_k(\vec{k}, \omega + \omega') G_k(\vec{k}, \omega') \\
 + \left(G_r(\vec{k} + \vec{q}, \omega') - G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \right) \left(G_r(\vec{k}, \omega + \omega') - G_a(\vec{k}, \omega + \omega') \right)
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

Die Keldysh-Greensfunktion für ein Teilchen hängt davon ab, ob sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet oder nicht. Im Folgenden werden die beiden Fälle zunächst getrennt behandelt.

Im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$G_k(\vec{k}, \omega) = \tanh\left(\frac{\omega}{kT}\right) \left(G_r(\vec{k}, \omega) - G_a(\vec{k}, \omega) \right) \tag{7.13}$$

Wird dies in Gleichung (7.12) eingesetzt und über den Impuls summiert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{k}} G_k^{str\ 0}{}_{LL}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \vec{k}, \omega) &= \left\{ \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \tanh\left(\frac{\omega' + \omega}{kT}\right) + 1 \right\} \\
 \left(G_r(\vec{k} + \vec{q}, \omega') - G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega') \right) \left(G_r(\vec{k}, \omega + \omega') - G_a(\vec{k}, \omega + \omega') \right)
 \end{aligned} \tag{7.14}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 G_k^{str\ 0}{}_{LL}(\vec{q}, \vec{k}, \omega) = & \left\{ \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \tanh\left(\frac{\omega' + \omega}{kT}\right) + 1 \right\} \\
 & \left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_r(\vec{k} + \vec{q}, \omega')} - \frac{1}{\omega' - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega')} \right\} \\
 & \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_r(\vec{k}, \omega' + \omega)} - \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_a(\vec{k}, \omega' + \omega)} \right\} \quad (7.15)
 \end{aligned}$$

Die Integration über ω' und die Summation über \vec{k} ergeben auch hier die größten Beiträge in der Nähe der Dispersionsrelation des freien Teilchens. dennoch ist es nicht ohne weiteres möglich, die Integration und die Summation durchzuführen. Außerhalb des thermischen Gleichgewichts muss die Keldysh-Komponente der Ein-Teilchen-Greensfunktion selbstkonsistent aus der Dyson-Gleichung berechnet werden.

In Nullter Ordnung der Störungstheorie ergibt sich für beide Fälle:

$$\begin{aligned}
 G_k^{str\ 0}{}_{LL}(\vec{q}, \omega) = & \sum_{\vec{k}} \left\{ \tanh\left(\frac{\frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu}{kT}\right) \tanh\left(\frac{\frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu + \omega}{kT}\right) + 1 \right\} \\
 & \delta\left(\omega - \frac{-2\vec{k}\vec{q} + \vec{q}^2}{2m}\right) \quad (7.16)
 \end{aligned}$$

7.1.4 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die Zeitentwicklung der Zwei-Teilchen-Greensfunktionen teilweise auf Ein-Teilchen-Greensfunktionen zurück geführt werden kann. Aufgrund der Streuung an anderen Teilchen besitzen die Zustände eine begrenzte Lebensdauer. Die auf diesem Weg gewonnene Greensfunktion kann als Ausgangspunkt für die Berechnung der Zwei-Teilchen-Greensfunktion verwendet werden. Es fällt auf, dass die exakte Lösung der retardierten und der avancierten Zwei-Teilchen-Greensfunktion eine nicht triviale Temperaturabhängigkeit besitzen. Diese Temperaturabhängigkeit kann als Verletzung des Gleichverteilungssatzes interpretiert werden. Diese Temperaturabhängigkeit ist auf die begrenzte Lebensdauer der Zustände zurück zu füh-

ren. Die Lebensdauer der Zustände ist auch dann endlich, wenn der Impuls der Teilchen verschwindet. Aus der Diagrammstruktur für parallele Produkte aus Ein-Teilchen-Greensfunktionen folgt, dass die Keldysh-Komponente der Zwei-Teilchen-Greensfunktion nicht aus der Boseverteilung, sowie der retardierte und der avancierten Komponente gewonnen werden kann.

Daraus folgt, dass Gläser nicht analog zu Systemen im thermischen Gleichgewicht behandelt werden dürfen. Insbesondere muss auch für die Beschreibung kollektiver Anregungen in Gläsern ein konsistentes Mehr-Teilchen-Modell verwendet werden. Ein Modell, das lediglich die Streuung an anderen Quasiteilchen und nicht an einzelnen Teilchen berücksichtigt, ist somit nicht vollständig.

7.2 kooperative Bewegung mit endlicher Lebensdauer

Infolge der kooperativen Bewegung von Teilchen können Beiträge zur Leitfähigkeit entstehen, die durch die Ein-Teilchen-Greensfunktionen nicht erfasst werden. Daher werden im Folgenden die Greensfunktion für kooperative Bewegungen unter Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer aufgestellt. Wie in Abschnitt(6.13) erwähnt genügt es auch hier, die retardierte Greensfunktion zu berechnen.

Die Dyson-Gleichung für die Diagonalelemente der Greensche Funktion lautet in zweiter Ordnung:

$$G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) = G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) + G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) \Sigma_{I_j r}^{ko}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) G_r^{ko}{}_{IJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) \quad (7.17)$$

Die Selbstenergie enthält zwei Beiträge: Zum einen finden Wechselwirkungen zwischen den beiden betrachteten Teilchen statt. Zum anderen können die Teilchen mit der Umgebung wechselwirken.

Für ein konsistente Berechnung der Selbstenergie kann der Hamiltonoperator des Systems folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{L,J,K} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3} \frac{k_L^2}{2m_L} \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J) \Psi_K^\dagger(\vec{k}_3) \Psi_L(\vec{k}_L) \Psi_J(\vec{k}_J) \Psi_K(\vec{k}_3) \\
 & + \sum_{L,J,K} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_3} V_{LJ}(\vec{k}') \Psi_L^\dagger(\vec{k}_L) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J) \Psi_K^\dagger(\vec{k}_3) \Psi_L(\vec{k}_L + \vec{k}') \Psi_J(\vec{k}_J - \vec{k}') \Psi_K(\vec{k}_3)
 \end{aligned} \tag{7.18}$$

Hieraus ergeben sich für die Selbstenergie verschiedene Beiträge:

$$\Sigma_{r,1}^{co}(\vec{k}_L, \vec{k}_J) = \sum_{\vec{k}'} V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') G_r^{ko\ 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \omega) \tag{7.19}$$

Dieser Beitrag entsteht durch die Wechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Teilchen.

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,2}^{co}(\vec{k}_L, \vec{k}_J) = & \sum_{\vec{k}'} \sum_{K,M} \int d\omega' V_{LK}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') G_r^{ko\ 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \omega - \omega') G_k^{str\ 0}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_{K,M} \int d\omega' V_{Lk}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') G_k^{ko\ 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \omega - \omega') G_r^{str\ 0}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_{K,M} \int d\omega' V_{JK}(\vec{k}') V_{MJ}(-\vec{k}') G_r^{ko\ 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J - \vec{k}', \omega - \omega') G_k^{str\ 0}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_{K,M} \int d\omega' V_{Jk}(\vec{k}') V_{MJ}(-\vec{k}') G_k^{ko\ 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J - \vec{k}', \omega - \omega') G_r^{str\ 0}{}_{KM}(\vec{k}', \omega')
 \end{aligned} \tag{7.20}$$

Diese Beiträge entstehen durch die Wechselwirkung zwischen den beiden betrachteten Teilchen und statischer und dynamischer struktureller Unordnung in der Umgebung wie z.B. Phononen.

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,3}^{co}(\vec{k}_L, \vec{k}_J) = & \sum_{\vec{k}'} \sum_k \int d\omega' V_{Lk}(\vec{k}') V_{kL}(-\vec{k}') G_r^{ko 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \omega - \omega') G_{kk}^0(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_{k,m} \int d\omega' V_{Lk}(\vec{k}') V_{kL}(-\vec{k}') G_k^{ko 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \omega - \omega') G_{rk}^0(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_k \int d\omega' V_{Jk}(\vec{k}') V_{kJ}(-\vec{k}') G_r^{ko 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J - \vec{k}', \omega - \omega') G_{kk}^0(\vec{k}', \omega') \\
 & + \sum_{\vec{k}'} \sum_k \int d\omega' V_{Jk}(\vec{k}') V_{kJ}(-\vec{k}') G_k^{ko 0}{}_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_J - \vec{k}', \omega - \omega') G_{rk}^0(\vec{k}', \omega')
 \end{aligned} \tag{7.21}$$

Diese Beiträge entstehen durch die Streuung an weiteren Teilchen in der Umgebung.

7.3 Drei-Teilchen-Wechselwirkung

Bei den Zwei-Teilchen-Potentialen im Hamiltonoperator handelt es sich um effektive Größen. Zusätzlich treten Potentiale zwischen drei und mehr Teilchen auf. Insbesondere treten im Hamiltonoperator Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen und einem Photon auf. In [12] wird darauf hingewiesen, dass die Absorption von Photonen durch einzelne Teilchen für die Bewegung in Gläsern keine Rolle spielt. Um thermisches Gleichgewicht zwischen dem Glas und der Umgebung herzustellen muss jedoch eine Wechselwirkung vorliegen. Zum einen tritt an den Rändern des Glases eine Wechselwirkung mit den Gasatomen der Umgebung auf. Zum anderen können Zwei- und Mehr-Teilchen-Systeme Photonen absorbieren oder emittieren.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen und Photonen kann im Rahmen der klassischen Physik näherungsweise als Summe zweier Kräfte interpretiert werden. Zum einen tritt eine „molekulare Reibung“ auf, die von der Relativgeschwindigkeit des Teilchenpaares abhängt, zum anderen tritt eine zeitabhängige stochastische Kraft auf. Im Rahmen der quantenmechanischen Behandlung muss diese Unterscheidung nicht vorgenommen werden.

Der zugehörige Hamiltonoperator kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 H_{photon}(t) = \sum_{IJ} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}', \vec{k}''} V_{IJ,ph}(\vec{k}', \vec{k}'') \Psi_I^\dagger(\vec{k}_L, t) \Psi_J^\dagger(\vec{k}_J, t) \Psi_I(\vec{k}_L + \vec{k}', t) \Psi_J(\vec{k}_J + \vec{k}'', t) \\
 \left\{ a(\vec{k}' + \vec{k}'', t) - a^\dagger(-\vec{k}' - \vec{k}'', t) \right\} \quad (7.22)
 \end{aligned}$$

Dabei bezeichnen a und a^\dagger die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Phononen.

Der Anfangszustand kann mit Hilfe dieser Wechselwirkung konsistent festgelegt werden, indem gefordert wird, dass die Diagonalelemente des Zwei-Teilchen-Dichteoperators zeitunabhängig sind.

Aufgrund der Wechselwirkung mit den Photonen entsteht ein weiterer Beitrag zur Selbstenergie für die Zwei-Teilchen-Greensfunktion:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{pho}^r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega) = \int d\omega' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} V_{LJ,ph}(\vec{k}', \vec{k}'') V_{LJ,ph}(-\vec{k}', -\vec{k}'') \\
 G_{photon}^r(\vec{k}' + \vec{k}'', \omega') G_r^{str\ 0}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}'', \omega - \omega') \\
 + \int d\omega' \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} V_{LJ,ph}(\vec{k}', \vec{k}'') V_{LJ,ph}(-\vec{k}', -\vec{k}'') \\
 G_k^{str\ 0}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}'', \omega - \omega') G_{photon}^k(\vec{k}' + \vec{k}'', \omega') \quad (7.23)
 \end{aligned}$$

Die Keldysh-Komponente der Greensfunktion für die Photonen ist dabei durch das thermische Gleichgewicht des Strahlungsfeldes gegeben.

Dieser Beitrag zur Selbstenergie wird in den folgenden Kapiteln vernachlässigt.

Kapitel 8

Greensfunktionen in einem Viel-Teilchen-Modell

8.1 Ein-Teilchen-Selbstenergie

Die Selbstenergie für eine Ein-Teilchen-Greensfunktion ist in zweiter Ordnung der Störungstheorie durch die Wechselwirkung mit zwei Teilchen gegeben. Diese beiden Teilchen können sowohl unterscheidbar oder ununterscheidbar sein. Daraus folgt, dass die Selbstenergie von den Drei-Teilchen-Greensfunktionen aus Abschnitt(6.6.1) abhängt. Für die retardierte Selbstenergie gilt:

$$\Sigma_r(\vec{k}, \omega) = \sum_{\vec{k}'} \sum_{J,M} V_{LJ}(\vec{k}') G_{III}^r(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J, \vec{k}_J + \vec{k}', \vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_M, \vec{k}_M + \vec{k}', \omega) V_{ML}(-\vec{k}') \quad (8.1)$$

Die Argumente der Drei-Teilchen-Greensfunktion wurden hier so angeordnet, dass die drei Impulse bei dem zuerst auftretenden Streuprozess vor den drei Impulsen an der Stelle des zweiten Streuprozesses stehen. Der Ladungsträger wird hier wie im Folgenden mit dem Index L gekennzeichnet.

Wie in Abschnitt (6.6.1) gezeigt kann die Drei-Teilchen-Greensfunktion als Produkt von drei Ein-Teilchen-Greensfunktionen oder als Produkt aus einer Zweiteilchen-Greensfunktion und einer Ein-Teilchen-Greensfunktion dargestellt werden. Über die verschiedenen Zerlegungen muss summiert werden.

Die retardierte und die avancierte Ein-Teilchen-Greensfunktion werden aus der Dyson-Gleichung berechnet. Die Keldysh Greensfunktion kann mit Hilfe der retardierten

und der avancierten Greensfunktion sowie der Fermi-Verteilungsfunktion berechnet werden.

Mit Hilfe der in Abschnitt (6.6.1) berechneten Zwei-Teilchen-Greensfunktionen ergeben sich die in den folgenden Abschnitten dargestellten Beiträge zur Leitfähigkeit.

8.2 Produkt aus drei Ein-Teilchen-Greensfunktionen

Sind die Teilchen J und M ununterscheidbar so ergibt sich folgender Beitrag zur Selbstenergie, der als Streuung des betrachteten Ladungsträgers an einem Teilchen-Loch-Paar interpretiert werden kann.

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,1}(\vec{k}, \omega) = & \sum_J \sum_{\vec{k}', \vec{k}_J} \int d\omega' V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_r^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') \\
 & \left\{ G_{k,J}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{k,J}^0(\vec{k}_J, \omega'') + A_J(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') A_J(\vec{k}_J, \omega'') \right\} \\
 & \sum_J \sum_{\vec{k}', \vec{k}_J} \int d\omega' V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') \\
 & \left\{ G_{r,J}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{k,J}^0(\vec{k}_J, \omega'') - G_{k,J}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{r,J}^0(\vec{k}_J, \omega'') \right\} \quad (8.2)
 \end{aligned}$$

Für die Spektralfunktion A gilt hier:

$$A_J(\vec{k}'', \omega'') = G_{r,J}^0(\vec{k}'', \omega'') - G_{a,J}^0(\vec{k}'', \omega'') \quad (8.3)$$

Man sieht leicht, dass dies auch mit Hilfe der Zwei-Teilchen-Greensfunktionen G_{str} aus Abschnitt(7.1) zusammen gefasst werden kann:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,1}(\vec{k}, \omega) = & \sum_J \sum_{\vec{k}', \vec{k}_J} \int d\omega' V_{LJ}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \\
 & \left\{ \frac{1}{2} G_r^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') G_r^{str\ 0}(\vec{k}_J, \vec{k}_J + \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \vec{k}_J, \omega') \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} G_k^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') G_r^{str\ 0}(\vec{k}_J, \vec{k}_J + \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \vec{k}_J, \omega') \right\} \quad (8.4)
 \end{aligned}$$

8.3 Streuung an zwei Teilchen

In diesem Abschnitt wird der Beitrag zur Leitfähigkeit berechnet, der durch die Streuung des betrachteten Ladungsträgers an zwei Teilchen zustande kommt, die nicht notwendigerweise ununterscheidbar sind. Die zugehörigen dynamischen Strukturfaktoren entsprechen der Zwei-Teilchen-Greensfunktion G_{strKL} . Die retardierte Komponente der Selbstenergie ergibt sich aus den Diagrammregeln zu:

$$\begin{aligned} \Sigma_{r,2}(\vec{k}_L, \omega) = \sum_{K,M} \int V_{LK}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} \left\{ G_r^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') G_k^{str}{}_{KM}(\vec{k}', -\vec{k}', \omega') \right. \\ \left. + G_k^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') G_r^{str}{}_{KM}(\vec{k}', -\vec{k}', \omega') \right\} \end{aligned} \quad (8.5)$$

Im Gegensatz zur Bornschen Näherung [49] werden die Strukturfaktoren hier als Matrixgreensfunktionen verwendet. Somit entstehen zusätzlich zu den Termen der Bornschen Näherung weitere Beiträge zur Selbstenergie. Im Gegensatz zur Bornschen Näherung tritt in der hier berechneten Selbstenergie zudem die Besetzungszahl des Zustandes auf, in den die Streuung erfolgt.

$$\begin{aligned} \Sigma_{r,2}(\vec{k}_L, \omega) = \sum_{\vec{k}'} V_{Lk}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \\ \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_1} + \mu_L} - i\pi \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L \right) \right\} \\ + i\pi \sum_{\vec{k}'} V_{Lk}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_r^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \tanh \left(\frac{\omega - \omega'}{kT} \right) \\ \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_1} + \mu_L \right) \end{aligned} \quad (8.6)$$

Die avancierte Komponente der Selbstenergie wird analog berechnet.

Die Keldysh-Komponente der Selbstenergie ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{k,2}(\vec{k}_L, \omega) = & \sum_{\vec{k}'} V_{Lk}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') i\pi \\
 & \tanh\left(\frac{\omega - \omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \\
 & + \sum_{\vec{k}'} V_{LK}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} \left\{ G_r^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') - G_a^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \right\} \\
 & \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \tag{8.7}
 \end{aligned}$$

8.4 Streuung an Phononen

Werden die Phononen von den dynamischen Strukturfaktoren abgetrennt und gesondert behandelt, so ergibt sich folgender Beitrag zur retardierten Selbstenergie:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,3}(\vec{k}, \omega) = & \sum_{I,K} \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' \vec{k}'^2 V_{LI}(\vec{k}') V_{KL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\omega - \omega'}{kT}\right) \\
 & \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \left\{ \frac{1}{\omega' - E_{MI}(\vec{k}')} + i\pi \delta(\omega' - E_{MI}(\vec{k}')) \right\} \\
 & + \sum_{I,K} \sum_{\vec{k}'} \int d\omega' \vec{k}'^2 V_{LI}(\vec{k}') V_{KL}(-\vec{k}') \left\{ \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \delta(\omega' - E_{MI}(\vec{k}')) \right\} \\
 & \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L} + i\pi \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k} - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \right\} \tag{8.8}
 \end{aligned}$$

$E_{MI}(\vec{k}')$ bezeichnet hier die Energieeigenwerte der Phononen. Diese können sowohl negativ als auch positiv sein. Es wurde bereits gezeigt, dass die Beiträge der Phononen bereits in den Zwei-Teilchen-Greensfunktionen G_{str} enthalten sind und nicht ohne Weiteres von diesen abgespalten werden können. Im Folgenden wird die Streuung an den Phononen daher nicht gesondert behandelt.

8.5 Beitrag kooperativer Bewegung zur Selbstenergie

Die kooperative Bewegung des Ladungsträgers und eines anderen Teilchens ist durch das Matrixprodukt aus der zwei-Teilchen-Greensfunktion für kooperative Bewegung und einer Ein-Teilchen-Greensfunktion gegeben. Dies führt zu folgendem Beitrag zur Selbstenergie:

$$\begin{aligned} \Sigma_{r,4}(\vec{k}_L, \omega) = \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} \left\{ G_k^0(-\vec{k}_J, \omega') G_r^{ko}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \omega - \omega') \right. \\ \left. + G_r^0(-\vec{k}_J, \omega') G_k^{ko}(\vec{k}_L - \vec{k}', \vec{k}_J + \vec{k}', \omega - \omega') \right\} \end{aligned} \quad (8.9)$$

Dies wird zu:

$$\begin{aligned} \Sigma_{r,4}(\vec{k}_L, \omega) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) \\ \left\{ i\pi\delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}} \right\} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \coth\left(\frac{\omega + \omega'}{kT}\right) \\ \delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \\ \left\{ i\pi\delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) + \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J} \right\} \end{aligned} \quad (8.10)$$

Die Zwei-Teilchen-Größe μ_{LJ} ist in guter Näherung durch

$$\mu_{LJ} = V_{LJ}(\vec{k} = 0) \quad (8.11)$$

gegeben.

8.6 Ununterscheidbare Teilchen

Falls alle drei auftretenden Teilchen ununterscheidbar sind kann auch eine Zwei-Teilchen-Korrelation zwischen dem Loch und dem Ladungsträger vorliegen. Der entsprechende Beitrag zur Selbstenergie ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{r,5}(\vec{k}_L, \omega) = & \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}') V_{LL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^{str}{}_{LL}(\vec{k}', \omega') \\
 & \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L} - i\pi \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L \right) \right\} \\
 & + i\pi \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}') V_{LL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_r^{str}{}_{L}(\vec{k}', \omega') \tanh \left(\frac{\omega - \omega'}{kT} \right) \\
 & \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L \right) \tag{8.12}
 \end{aligned}$$

Es fällt auf, dass dieser Beitrag auf die Ununterscheidbarkeit der Teilchen zurück zu führen ist. Das einlaufende Teilchen, das im ersten Vertex gestreut wird muss nicht mit dem auslaufenden Teilchen identisch sein. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist nicht feststellbar, ob es sich um das selbe Teilchen handelt oder nicht.

8.7 Diskussion

Ein Vergleich mit den Selbstenergiendiagrammen in Kapitel(5) ergibt Folgendes: Die Aufspaltung der Dispersionsrelation in einen statischen Anteil und die Wechselwirkung mit Phononen ist nicht notwendig. Beide Anteile werden durch die Zweiteilchen-Greensfunktionen G_{str} erfasst. Diese Zwei-Teilchen-Greensfunktionen können zudem weitere dynamische Korrelationen der Glasstruktur umfassen. Ein Modell auf Grundlage eines Viel-Teilchen-Ansatzes umfasst auch hier ebenso wie in Kapitel(2.3) mehr Informationen als ein Ein-Teilchen-Modell.

Als Ausgangspunkt für die störungstheoretische Behandlung der Zwei-Teilchen-Greensfunktion G_{str} wurde die Zwei-Teilchen-Greensfunktion $G_{str,JJ}$ als Produkt zweier Ein-Teilchen-Greensfunktionen dargestellt. Die Selbstenergie Σ_1

ist somit bereits in der Selbstenergie Σ_2 als Summand enthalten und muss nicht gesondert berücksichtigt werden.

Daraus folgt, dass die retardierte Selbstenergie folgendermaßen zusammengefasst werden kann:

$$\begin{aligned}
& \Sigma_r(\vec{k}, \omega) = \Sigma_{r,2}(\vec{k}, \omega) + \Sigma_{r,4}(\vec{k}, \omega) + \Sigma_{r,5}(\vec{k}, \omega) \\
& = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{Lk}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') G_k^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') i\pi \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega' + \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} - \mu_L\right) \\
& + \sum_{\vec{k}'} V_{LK}(\vec{k}') V_{ML}(-\vec{k}') \frac{1}{2} \left\{ G_r^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') - G_a^{str}{}_{KM}(\vec{k}', \omega') \right\} \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) \\
& \left\{ i\pi \delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \coth\left(\frac{\omega + \omega'}{kT}\right) \\
& \delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \\
& \left\{ i\pi \delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) + \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J} \right\} \\
& + \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}') V_{LL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^{str}{}_{LL}(\vec{k}', \omega') \\
& \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L} - i\pi \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right) \right\} \\
& + i\pi \sum_{\vec{k}'} V_{LL}(\vec{k}') V_{LL}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_r^{str}{}_{L}(\vec{k}', \omega') \tanh\left(\frac{\omega - \omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L\right)
\end{aligned} \tag{8.13}$$

8.8 Bestimmung der Fermi-Energie

Die Fermi-Energie muss mit Hilfe der Teilchenzahl bestimmt werden. Es muss gelten:

$$N_L = \sum_{\vec{k}} \int d\omega \left(G_{kL}(\vec{k}_L, \omega) + G_{rL}(\vec{k}_L, \omega) - G_{aL}(\vec{k}_L, \omega) \right) \quad (8.14)$$

Werden die Greensfunktionen eingesetzt, so ergibt dies:

$$N_L = \sum_{\vec{k}} \int d\omega \left(\tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \right) \frac{\Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)}{\left(\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu \right)^2 + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)^2} \quad (8.15)$$

Zunächst wird die Integration über ω verschoben:

$$N_L = \sum_{\vec{k}} \int d\omega \left(\tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \right) \frac{\Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega + \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)}{(\omega)^2 + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega + \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)^2} \quad (8.16)$$

In Gleichung (8.16) ist erkennbar, dass zusätzlich zu der Polstelle in der Umgebung der Dispersionsrelation weitere Polstellen existieren. Diese sind durch die Deltafunktionen in der Selbstenergie gegeben. Es ist nicht möglich, über alle auftretenden Polstellen zu integrieren. Zudem wird bei den Polstellen, die im Nenner von Gleichung (8.16) auftreten über die jeweiligen Quasiimpulse integriert. Um die Konsistenz der Rechnung zu erhalten wird auch im Zähler zuerst über die Quasiimpulse integriert, wodurch die Polstellen bezüglich ω verschwinden.

Die Hauptbeiträge zur Integration entstehen somit in der Umgebung von $\omega = 0$. In diesem Bereich ist die Selbstenergie in guter Näherung konstant.

8.8.1 Quasi-Teilchen-Näherung

Die Integration über ω kann somit in guter Näherung ausgeführt werden und es ergibt sich:

$$N_L = \sum_{\vec{k}} \left(-1 + \tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \right) \quad (8.17)$$

Daraus folgt, dass der Imaginärteil der Selbstenergie in erster Näherung keinen Einfluss auf die Fermienergie hat. Werden höhere Korrekturen berücksichtigt, so hat dies eine Änderung der Zustandsdichte und somit der Fermienergie zur Folge.

8.8.2 Korrekturen zur Quasi-Teilchen-Näherung

Um die Korrekturen erster Ordnung zur Quasi-Teilchen-Näherung zu berechnen wird die Selbstenergie in guter Näherung folgendermaßen dargestellt:

$$\begin{aligned}\Sigma(\vec{k}, \omega) &= \Sigma\left(\vec{k}, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu\right) + \left.\frac{\partial \Sigma(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega}\right|_{\omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu} \left(\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu\right) \\ &= \Sigma_0(\vec{k}, 0) + \tilde{\Sigma}_0(\vec{k}, 0) \left(\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu\right)\end{aligned}\quad (8.18)$$

Wie im letzten Abschnitt kann die Integration über ω verschoben und dann ausgeführt werden. Gleichung (8.16) geht somit über in:

$$\begin{aligned}N_L &= \sum_{\vec{k}} \int d\omega \left(\tanh\left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT}\right) \right. \\ &\quad \left. \left\{ \frac{1}{\left(\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu\right) \left(1 - \tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0)\Sigma_0(\vec{k}, 0)\right) - i\eta} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{\left(\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu\right) \left(1 + \tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0) + \Sigma_0(\vec{k}, 0)\right) + i\eta} \right\} \right)\end{aligned}\quad (8.19)$$

Wird über die Frequenz integriert, so ergibt sich:

$$N_L = \sum_{\vec{k}} \tanh\left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT}\right) \frac{1}{1 + \tilde{\Sigma}(\vec{k}, \omega)^2}\quad (8.20)$$

In dieser Näherung ist erkennbar, dass die Fermienergie von der Teilchenzahl abhängt. Es ist nicht möglich, diese Gleichung nach der zu bestimmenden Fermienergie

aufzulösen. Es ist jedoch möglich, einen Zusammenhang zwischen den Ableitungen der Fermienergie und der Selbstenergie nach der Teilchenzahl herzustellen, indem Gleichung (8.20) nach der Teilchenzahl differenziert wird:

$$\begin{aligned}
 1 = & \sum_{\vec{k}} \left(\tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \right) \\
 & \frac{1}{(1 + \tilde{\Sigma}(\vec{k}, \omega)^2)^2} \frac{2\tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0)\partial\tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0)}{\partial N_L} \\
 & - \sum_{\vec{k}} \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \right) \frac{\partial\mu}{kT\partial N_L} \\
 & \frac{1}{1 + \tilde{\Sigma}(\vec{k}, \omega)^2}
 \end{aligned} \tag{8.21}$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Ableitung der Selbstenergie größer als 1 ist. Zudem kann im klassischen Grenzfall die Verteilungsfunktion durch eine Exponentialfunktion ersetzt werden. Für hohe Ionenkonzentrationen folgt in guter Näherung:

$$0 = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{(1 + \tilde{\Sigma}(\vec{k}, \omega)^2)} \frac{2\tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0)\partial\tilde{\Sigma}(\vec{k}, 0)}{\partial N_L} - \frac{\partial\mu}{kT\partial N_L} \tag{8.22}$$

Hieraus folgt ein Zusammenhang zwischen den Ableitungen der Fermienergie und der Selbstenergie nach der Teilchenzahl. Die Ableitung der Selbstenergie hängt wiederum von den Fermienergien der vorhandenen chemischen Elemente ab. Zudem muss die Summation über die \vec{k} durchgeführt werden. Daher ist es nicht möglich, diese Gleichung analytisch zu lösen.

8.9 Eigenschaften der Selbstenergie

Bei der Berechnung der Leitfähigkeit in Kapitel (9) wird deutlich, dass in guter Näherung nur der Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma_{im}(\vec{k} = 0, \omega = \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \delta\omega)$ sowie die Ableitung $\Delta_{\vec{k}}\Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega = \delta\omega)\Big|_{\vec{k}=0}$ benötigt werden. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Beiträge näher untersucht.

8.9.1 kooperative Bewegung

Der Imaginärteil von $\Sigma_{r,4}(\vec{k}, \omega)$ kann folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{im,4}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) \\
 &\pi \delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} \int d\omega' V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \coth\left(\frac{\omega + \omega'}{kT}\right) \\
 &\delta\left(\omega + \omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \delta\left(\omega' - \frac{\vec{k}'^2}{2m} + \mu_J\right) \quad (8.23)
 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{im,4}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_J}{kT}\right) \\
 &\pi \delta\left(\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_J - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} V_{JL}(\vec{k}') V_{JL}(-\vec{k}') \coth\left(\frac{\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_J}{kT}\right) \\
 &\pi \delta\left(\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_J - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{LJ}\right) \quad (8.24)
 \end{aligned}$$

Man sieht, dass durch die Deltafunktionen die Energie zu jedem Zeitpunkt erhalten bleibt. Wie bereits erwähnt gilt zusätzlich die Randbedingung:

$$\omega = \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \mu_L + \delta\omega \quad (8.25)$$

Durch die Energieerhaltung und die Impulserhaltung ist eine Hyperfläche im Phasenraum ausgezeichnet. Der zugehörige Phasenraum wird durch die Impulse \vec{k}_J und \vec{k}' aufgespannt.

In den folgenden Abschnitten wird diskutiert, wie die Selbstenergie von der Temperatur, der zusätzlichen Energie $\delta\omega$ sowie von den Konzentrationen der unterschiedlichen Ionen abhängt.

8.9.1.1 Konzentrationsabhängigkeit

Sowohl die Fermienergien der einzelnen Teilchen als auch die Größe μ_{LJ} hängen von den Konzentrationen der einzelnen Teilchen und damit auch von den Kompositionsverhältnissen zwischen den verschiedenen Teilchensorten ab. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde ist die Abhängigkeit nicht-linear und kann nur in erster Näherung als linear betrachtet werden.

Eine Änderung der Fermienergie bewirkt in Gleichung (8.24) einerseits eine Verschiebung der Polstelle bezüglich \vec{k}_J und \vec{k}' zur Folge, andererseits verändern sich damit die Argumente von \tanh und \coth . Es erscheint nicht ohne Weiteres möglich, die Abhängigkeit der Selbstenergie von der Fermienergie oder die Abhängigkeit von der Teilchenzahl durch ein Skalierungsgesetz wieder zu geben.

8.9.1.2 Temperaturabhängigkeit

Eine Reskalierung der Temperatur in den Argumenten der Verteilungsfunktionen entspricht einer Reskalierung der in den Verteilungsfunktionen auftretenden Fermienergien sowie der Impulse. Aufgrund der Energieerhaltung, die durch die Deltafunktion festgelegt wird, können die Argumente der Verteilungsfunktionen nicht unabhängig von den anderen auftretenden Größen reskaliert werden.

8.9.1.3 Frequenzabhängigkeit

Eine Änderung der Energie um $\delta\omega$ hat auf die Selbstenergie einen ähnlichen Einfluss wie eine Änderung der Fermienergie. Die genaue Form der nicht linearen Abhängigkeit lässt sich auch hier nicht ohne weiteres bestimmen.

8.9.2 Zweimalige Streuung

Der Imaginärteil der Beiträge $\Sigma_2(\vec{k}, \omega) + \Sigma_5(\vec{k}, \omega)$ ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} & \Sigma_2(\vec{k}, \omega) + \Sigma_5(\vec{k}, \omega) \\ &= \sum_{K,M} (1 + \delta_{KM}\delta_{ML}) \int d\omega' \sum_{\vec{k}'} \left\{ \pi \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L \right) \operatorname{Re} \left\{ G_k^{str}(\vec{k}', \omega) \right\} \right. \\ & \left. \tanh \left(\frac{\omega - \omega'}{kT} \right) \delta \left(\omega - \omega' - \frac{(\vec{k}_L - \vec{k}')^2}{2m_L} + \mu_L \right) \operatorname{Im} \left\{ G_k^{str}(\vec{k}', \omega) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (8.26)$$

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die exakten Zwei-Teilchen-Greensfunktionen keine Deltafunktionen enthalten. Hierin besteht ein entscheidender Unterschied zu dem Anteil der Selbstenergie durch kooperative Bewegung $\Sigma_4(\vec{k}, \omega)$.

Analog hierzu weist auch der Beitrag zur Selbstenergie in Gleichung(8.26) eine hochgradig nicht lineare Abhängigkeit von der Frequenz, der Temperaturabhängigkeit sowie von den Konzentration der Bestandteile auf. Auch hier ist es jedoch nicht ohne Weiteres möglich, die Abhängigkeit genauer anzugeben. Zusätzlich zu den genannten nichtlinearen Einflüssen tritt in Gleichung(8.26) ein linearer Term bezüglich der Ionenkonzentration auf, der auf die Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen zurück zu führen ist.

8.10 Lineare Näherung

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurde ersichtlich, dass die Fermienergie und die Selbstenergie voneinander nichtlinear abhängen. Zudem scheint es auf analytischem Weg nicht möglich zu sein, die genaue Form der Abhängigkeit der Fermienergie und der Selbstenergie von der Konzentration der Ionen zu bestimmen.

Aus der Zusammensetzung der Zweiteilchen-Greensfunktionen, die in Kapitel(7.1) vorgestellt wurde, Gleichung(1.7) und Gleichung(refsigma4) kann die Abhängigkeit der Selbstenergie von der Konzentration näherungsweise berechnet werden.

Wird in einem Glas genau ein Teilchen, das mit dem Index I gekennzeichnet ist, entfernt oder hinzugefügt, so kann die Änderung des Imaginärteils der Selbstenergie

mit Hilfe der effektiven Potentiale auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned}
 \delta\Sigma_{im,4}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{N_I} \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} V_{IL}(\vec{k}') V_{IL}(-\vec{k}') \tanh\left(\frac{\frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_J}{kT}\right) \\
 &\pi\delta\left(\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m_I} - \mu_I - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_I} + \mu_L + \mu_I + \mu_{LI}\right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_J, \vec{k}'} V_{IL}(\vec{k}') V_{IL}(-\vec{k}') \coth\left(\frac{\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m_I} - \mu_I}{kT}\right) \\
 &\pi\delta\left(\omega + \frac{\vec{k}'^2}{2m} - \mu_I - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J + \vec{k}')^2}{2m_I} + \mu_L + \mu_I + \mu_{LI}\right) \\
 &+ \frac{1}{N_I} \sum_I \sum_{\vec{k}', \vec{k}_J} \int d\omega' V_{LI,eff}(\vec{k}') V_{IL,eff}(-\vec{k}') G_r^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') \\
 &\frac{1}{2} \left\{ G_{k_I}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{k_I}^0(\vec{k}_J, \omega'') + A_I(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') A_I(\vec{k}_J, \omega'') \right\} \\
 &+ \frac{1}{N_I} \sum_I \sum_{\vec{k}', \vec{k}_J} \int d\omega' V_{LI,eff}(\vec{k}') V_{IL,eff}(-\vec{k}') \frac{1}{2} G_k^0(\vec{k}_L - \vec{k}', \omega - \omega') \\
 &\left\{ G_{r_I}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{k_I}^0(\vec{k}_J, \omega'') - G_{k_I}^0(\vec{k}_J + \vec{k}', \omega' + \omega'') G_{r_I}^0(\vec{k}_J, \omega'') \right\} \quad (8.27)
 \end{aligned}$$

Alle auftretenden Fermienergien sowie die effektiven Potentiale werden in erster Näherung als unabhängig von der Konzentration betrachtet. Die effektiven Potentiale geben in diesem Fall die Strukturfaktoren in einem Glas mit N_I Teilchen wieder und somit den Zustand des Glases vor dem Einsetzen des zusätzlichen Teilchens. Zudem sind die Fermienergien so normiert, dass die Teilchenzahl bei N_I liegt.

Der Einfluss von N_I Teilchen mit dem Index I sei in den effektiven Potentialen bereits enthalten. Da hier nur der Einfluss eines zusätzlichen Teilchens berechnet werden soll wurden beide Summanden mit $\frac{1}{N_I}$ multipliziert.

Hieraus wird ersichtlich, dass die Selbstenergie und ihre Ableitungen nach \vec{k} in erster Ordnung linear von den Teilchenzahlen der im Glas enthaltenen Teilchen sind.

Daraus lässt sich in erster Ordnung folgender Zusammenhang formulieren:

$$\frac{\partial \Sigma_{im,L}}{\partial N_I} \approx konst \quad (8.28)$$

Daraus und aus Gleichung(8.22) folgt, dass auch die Fermienergie in erster Ordnung linear von den Konzentrationen der verschiedenen Teilchen und somit auch von den Kompositionsverhältnissen abhängt. Wird diese lineare Abhängigkeit wiederum in Gleichung(8.27) eingesetzt, so ergeben sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstenergie und der Fermienergie Terme höherer Ordnung.

8.11 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Selbstenergie eines Teilchens in einem Viel-Teilchen-System berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass die Mehr-Teilchen- Korrelationen und die Lebensdauern der Ein-Teilchen-Greensfunktionen voneinander abhängen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Fermienergie und die Selbstenergie eines Teilchens in nichtlinearer Weise von der Temperatur des Glases und den Konzentrationen der enthaltenen Elemente abhängt.

In erster Näherung kann jedoch eine lineare Abhängigkeit angenommen werden. Diese Abhängigkeit kann physikalisch auf folgende Weise interpretiert werden:

Wird in das betrachtete Glas ein zusätzliches Teilchen eingefügt, so entsteht für die anderen Teilchen in dem Glas ein weiteres Streuzentrum. Dementsprechend verschwindet auch ein mögliches Streuzentrum, falls anstelle des zusätzlichen Teilchens ein anderes Teilchen entfernt wird. Der Beitrag des genannten Streuzentrums zur Selbstenergie des betrachteten Ladungsträgers hängt von den Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Teilchen ab.

Es ist bemerkenswert, dass in dem Beitrag zur Selbstenergie, der auf die kooperative Bewegung von Teilchen zurück zu führen ist, nur die direkte Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen eine Rolle spielt. Der Beitrag zur Selbstenergie, der auf die Streuung zurück zu führen ist, enthält hingegen die effektiven Wechselwirkungen, die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurden. Diese effektiven Wechselwirkungen beinhalten auch Änderungen der Glasstruktur, Relaxationsprozesse und Phononen, die von den beiden beteiligten Teilchen erzeugt oder vernichtet werden. Die effektive Wechselwirkung hängt von der Struktur des Glases ab, die direkte Wechselwirkung hingegen nicht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Fermienergie stark von den Eigenschaften der Selbstenergie in der Umgebung von $\vec{k}_L = 0$ abhängt.

Dies kann aus physikalischer Sicht folgendermaßen interpretiert werden: Die Selbstenergie und somit die Lebensdauer der Teilchen mit niedrigem Impuls beeinflusst die Besetzung der höherenergetischen Zustände. Werden die langsamen Teilchen verhältnismäßig häufig gestreut, so sind die höherenergetischen Zustände stärker besetzt. Dadurch ändert sich die Fermienergie.

Die Selbstenergie hängt zum einen davon ab, wie häufig die Teilchen gestreut werden. Es ist zusätzlich aber auch entscheidend, wie stark die Wechselwirkungen zwischen den betrachteten Ladungsträgern und den anderen Teilchen im Glas sind. Aus diesem Grund hängen die Selbstenergie und die Fermienergie auch von den Kompositionsverhältnissen der unterschiedlichen Teilchen ab.

Kapitel 9

Leitfähigkeit von Alkaligläsern

Aus den Greenschen Funktionen und dem Stromoperator kann nun die Leitfähigkeit des Systems berechnet werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Beiträge zur Leitfähigkeit berechnet und diskutiert.

9.1 Leitfähigkeit im thermischen Gleichgewicht

In diesem Abschnitt wird davon ausgegangen, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Unter dieser Voraussetzung kann die Keldysh-Komponente der Greensfunktion durch eine Fermi-Verteilungsfunktion sowie die retardierte und die avancierte Greensfunktion dargestellt werden. Dabei muss zwischen den Diagonalelementen und den Neben-Diagonalelementen der Greensfunktionen unterschieden werden.

9.1.1 Beitrag der Diagonalelemente

Im Folgenden wird nur der Beitrag zur Leitfähigkeit betrachtet, der durch die Diagonalelemente der Greensfunktionen gegeben ist. Dieser Beitrag zur Leitfähigkeit umfasst nur die Diagonalelemente der Selbstenergie. Die Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld umfasst dabei nur jeweils ein Teilchen. Die folgende Be-

rechnung ist somit identisch mit einem effektiven Ein-Teilchen-Modell.

$$\begin{aligned}
 \delta\sigma(\vec{q}, \omega) = & e\nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} G_r(\vec{k}, \omega') n_F(\omega' + \omega) \\
 & \left\{ G_r(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right\} \\
 & + e\nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} n_F(\omega') \left\{ G_r(\vec{k}, \omega') - G_a(\vec{k}, \omega') \right\} G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)
 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \delta\sigma(\vec{q}, \omega) = & e\nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \\
 & n_F(\omega' + \omega) \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right. \\
 & \left. - \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right\} \\
 & + e\nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} n_F(\omega') \left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right. \\
 & \left. - \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right\} \\
 & \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)}
 \end{aligned} \tag{9.2}$$

Es ist möglich, die Definition der Fermi-Verteilungsfunktion auf die komplexe Ebene auszuweiten. Für beliebige komplexe Werte von ω konvergiert $|n_F(\omega')|$ für $|\omega'| \rightarrow \infty$ nicht gegen Null. Daraus folgt, dass bei der Integration über ω' der Residuensatz nicht angewendet werden kann.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird $\delta\sigma$ in drei verschiedene Terme aufgespaltet:

$$\sigma_1(\vec{q}, \omega) = e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \{n_F(\omega') - n_F(\omega' + \omega)\} \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \quad (9.3)$$

$$\sigma_2(\vec{q}, \omega) = e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} n_F(\omega' + \omega) \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \quad (9.4)$$

$$\sigma_3(\vec{q}, \omega) = -e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} n_F(\omega') \left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right\} \right\} \quad (9.5)$$

Die Greensfunktionen für Elektronen in Metallen kann bezüglich des Impulses $|\vec{k}|$ in guter Näherung als Deltafunktion betrachtet werden. In diesem Fall ist es möglich, die Integration über \vec{k} ohne Weiteres durchzuführen.

Auch Teilchen, die sich weit unterhalb der Fermikante befinden, können durch Streuprozesse eine große Impulsänderung erfahren und somit zur Leitfähigkeit beitragen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion durch das Glas gestreut wird hängt unter anderem davon ab, wie stark das Ion an andere Teilchen gebunden ist. Dies hängt von der Energie und somit von der Frequenz des Ions ab. Die verschiedenen Beiträge zur Leitfähigkeit können folgendermaßen umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
 \sigma_1(\vec{q}, \omega) &= e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \{n_F(\omega') - n_F(\omega' + \omega)\} \\
 &\frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \frac{\vec{k}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \\
 &\left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right. \\
 &\left. + \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right\} \quad (9.6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_2(\vec{q}, \omega) &= e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} n_F(\omega' + \omega) \\
 &\frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \frac{\vec{k}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \\
 &\left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right. \\
 &\left. - \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right\} \quad (9.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_3(\vec{q}, \omega) &= -e \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} n_F(\omega') \\
 &\frac{1}{\omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \frac{\vec{k}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \\
 &\left\{ \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right. \\
 &\left. - \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega)} \right\} \quad (9.8)
 \end{aligned}$$

Um die Integration über ω' durchzuführen wird das Integral in eine Summe aus Integralen über verschiedene Wertebereiche aufgespalten. Hierfür müssen Fallunterscheidungen vorgenommen werden:

$$\begin{aligned}
 S_1 : & \quad \left| \omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') \right| < \left| \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega') \right| \\
 S_2 : & \quad \left| \omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') \right| > \left| \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega') \right| \\
 S_3 : & \quad \left| \omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right| > \left| \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right| \\
 S_4 : & \quad \left| \omega' + \omega - \frac{(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} - \Sigma_{re}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right| < \left| \Sigma_{Im}(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right|
 \end{aligned}$$

Die Integration über ω' kann nun als Summe von Integralen über S_1 und S_2 bzw. als Summe von Integralen über S_3 und S_4 dargestellt werden.

Es lässt sich leicht zeigen, dass für den Fall $\omega = 0$ alle drei hier dargestellten Beiträge zur Leitfähigkeit verschwinden.

9.1.1.1 Diskussion

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, wird die Leitfähigkeit bei Gleichstrom zu Null wenn voraus gesetzt wird, das sich das System in einem stationären Zustand befindet und die Besetzungswahrscheinlichkeit für die unterschiedlichen Energieniveaus durch eine thermische Verteilung gegeben ist. Im Rahmen der linear response Theorie werden die Energieeigenwerte des Systems nicht verändert. Durch die Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld erhalten die Ladungsträger einen zusätzlichen Impuls und zusätzliche Energie, die anschließend durch Dissipation wieder abgegeben werden.

Dadurch werden die Besetzungszahlen der verschiedenen Energieniveaus zwischenzeitlich verändert. Die Leitfähigkeit des Systems geht somit auf Fluktuationen gegenüber dem thermischen Gleichgewicht zurück. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt ist im im thermischen Gleichgewicht die Gleichstromleitfähigkeit des Systems Null. Die Diagonalelemente der Zustände besitzen eine endlich Lebensdauer. Die Annahme, dass ein stationäres System vorliegt, entspricht einer Mittelwertbildung über

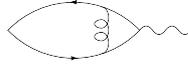


Abbildung 9.1: Beitrag der Neben-Diagonalelemente zur Leitfähigkeit

die Schwerpunktszeit. Auch aus physikalischen Gründen ist daher zu erwarten, dass die Leitfähigkeit des Systems, die durch die Diagonalelemente hervorgerufen wird, im stationären Fall Null ergibt.

9.1.2 Beitrag der Neben-Diagonalelemente

Die Beiträge der Neben-Diagonalelemente der Greensfunktionen zur Leitfähigkeit können durch Neben-Diagonalelementen der Selbstenergie dargestellt werden. Dies wird sofort ersichtlich, wenn man beispielsweise die Wechselwirkung mit der statischen strukturellen Unordnung betrachtet. Daraus ergeben sich die folgenden zusätzlichen Beiträge zur Keldysh-Greensfunktion:

$$\begin{aligned}
 & \int d\omega' \delta G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') \\
 &= G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega, \omega) \Sigma_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega', \omega + \omega') \\
 & \quad G_k(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega', \omega + \omega') \\
 &+ G_k(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega, \omega) G_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \omega, \omega) \Sigma_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') \\
 & \quad G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega', \omega + \omega')
 \end{aligned} \tag{9.9}$$

Zusätzlich tritt ein Term auf, der die Diagonalelemente der Keldysh-Selbstenergie enthält. Dieser Term bezieht sich jedoch auf das thermische Nicht-Gleichgewicht und wird daher in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt. Die Greensfunktion ist hier wieder durch die Fermiverteilung und die retardierte sowie die avancierte Greensfunktion gegeben.

Der zugehörige Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{nebendiag}(\vec{q}, \omega) &= \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' G_r(\vec{k}_L, \omega') \Sigma_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega', \omega + \omega') G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \\
 &\quad \tanh\left(\frac{\omega + \omega'}{kT}\right) \left\{ G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') - G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \right\} \\
 &+ \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) \\
 &\quad \left\{ G_r(\vec{k}_L, \omega') - G_a(\vec{k}_L, \omega') \right\} G_a(\vec{k}_L, \omega') \Sigma_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega')
 \end{aligned} \tag{9.10}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{nebendiag}(\vec{q}, \omega) &= \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' G_r(\vec{k}_L, \omega') G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \\
 &\quad - \left\{ \tanh\left(\frac{\omega' + \omega}{kT}\right) \Sigma_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega', \omega + \omega') G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \right. \\
 &\quad \left. + \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) G_a(\vec{k}_L, \omega') \Sigma_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') \right\} \\
 &+ \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' G_r(\vec{k}_L, \omega') \Sigma_r(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega', \omega + \omega') G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \\
 &\quad \tanh\left(\frac{\omega + \omega'}{kT}\right) G_r(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega') \\
 &- \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' \tanh\left(\frac{\omega'}{kT}\right) G_a(\vec{k}_L, \omega') \\
 &\quad G_a(\vec{k}_L, \omega') \Sigma_a(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega, \omega + \omega') G_a(\vec{k}_L + \vec{q}, \omega + \omega')
 \end{aligned} \tag{9.11}$$

Man sieht, dass der Beitrag zur Leitfähigkeit auch im Grenzfall $\omega = 0$ ungleich Null ist. Zusätzlich zu diesen Diagrammen müssten weitere Neben-Diagonalelemente berechnet werden, die weitere Überschneidungen von Linien enthalten.

9.2 Berechnung der Leitfähigkeit aus gleichzeitiger Verteilungsfunktion

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde verschwindet die Leitfähigkeit, wenn die Verteilungsfunktion nur von der Energie ω abhängt und die Lebensdauern aller Zustände ungleich Null sind. In Abschnitt(6.9) wurde gezeigt, dass außerhalb des thermischen Gleichgewichts verschiedene Diagramme zusammengefasst werden können, wenn davon ausgegangen wird, dass der Dichteoperator zeitunabhängig ist. Dieser hängt mit der gleichzeitigen Keldysh-Greensfunktion zusammen. Die Keldysh-Greensfunktion setzt sich in dieser Darstellung aus der retardierten und der avancierten Greensfunktion sowie einer impulsabhängigen Verteilungsfunktion zusammen. Es wird vorausgesetzt, dass diese zeitunabhängige Verteilung durch eine Fermiverteilung gegeben ist. Die zeitunabhängige Verteilungsfunktion stellt bereits eine Mittelung über den Raum dar. Es wird vorausgesetzt, dass die Fermienergie im gesamten Glas konstant ist. Auch wenn hier eine thermische Verteilung bezüglich der kinetischen Energie der Teilchen verwendet wird bedeutet dies lediglich, dass der Zustand des Systems unmittelbar vor der Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld zeitunabhängig ist. Dies ist nicht gleichbedeutend mit der Annahme der Stationarität, die in Abschnitt(9.1) zugrunde gelegt wurde.

9.2.1 Ein-Teilchen-Beiträge

Zunächst wird nur der Ein-Teilchen-Anteil des Dichteoperators betrachtet. Hier muss wieder zwischen den Diagonalelementen und den Neben-Diagonalelementen der retardierten und der avancierten Greensfunktion unterschieden werden.

9.2.1.1 Diagonalelemente

Für die Leitfähigkeit des Systems, die durch die Diagonalelemente der Greensfunktionen hervorgerufen wird, gilt:

$$\sigma(\omega) = \nabla_{\vec{q}} \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \left(n(\vec{k} + \vec{q}) - n(\vec{k}) \right) G_r(\vec{k}, \vec{k}, \omega') G_a(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \quad (9.12)$$

Nun wird die Differentiation nach \vec{q} durchgeführt:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2m} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} \left(n(\vec{k} + \vec{q}) - n(\vec{k}) \right) G_r(\vec{k}, \vec{k}, \omega') \nabla_{\vec{q}} G_a(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \\ &+ \frac{2\vec{k}}{2m} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} G_r(\vec{k}, \vec{k}, \omega') G_a(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \end{aligned} \quad (9.13)$$

Werden nun die Greensfunktionen eingesetzt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{q} = 0, \omega) &= \frac{2\vec{k}}{2m} \int d\omega' \sum_{\vec{k}} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \\ &\frac{1}{\omega - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega' + \omega) + \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \\ &\left\{ - \frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega') + \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega')} \right. \\ &\left. + \frac{1}{\omega' + \omega - \frac{\vec{k}^2}{2m} + \mu - \Sigma_{re}(\vec{k}, \omega' + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega' + \omega)} \right\} \end{aligned} \quad (9.14)$$

Analog zum Vorgehen im thermischen Gleichgewicht kann die Integration über ω' in verschiedene Wertebereiche aufgeteilt werden.

Der größte Beitrag zur Leitfähigkeit entsteht in der Umgebung der Dispersionsrelation des freien Teilchens, da hier die Beträge der Imaginärteile und der Realteile der Nenner minimal sind. Bei der Integration über die beiden Summanden muss das jeweilige Vorzeichen des Imaginärteiles beachtet werden. Die Realteile der Selbstenergie werden im Folgenden vernachlässigt. Daraus folgt für die Leitfähigkeit in

guter Näherung:

$$\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) = i \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k}}{m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega)} \quad (9.15)$$

Die Summation über \vec{k} kann ebenfalls nur näherungsweise durchgeführt werden. Dabei können zwei unterschiedliche Grenzfälle unterschieden werden: Einerseits gibt es den Grenzfall, in dem die Lebensdauern für thermisch angeregte Impulse in guter Näherung konstant ist und andererseits gibt es den Grenzfall, in dem die Lebensdauer stark vom Impuls abhängt. Diese beiden Fälle sollen nun getrennt voneinander untersucht werden.

9.2.1.2 konstante Lebensdauer

In diesem Grenzfall kann Gleichung(9.15) folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k}}{2m} \int d\omega' n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - 2\Sigma_{Im}} \quad (9.16)$$

Die Summation über \vec{k} kann nun ohne weiteres durchgeführt werden. Es ergibt sich die bekannte Drude-Leitfähigkeit:

$$\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) = \frac{N}{m} \frac{1}{\omega - 2\Sigma_{Im}} \quad (9.17)$$

Dies ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis für ein ideales Fermigas [49].

9.2.1.3 Impulsabhängige Lebensdauer

Bei der Berechnung der Selbstenergie wurde ersichtlich, dass die Selbstenergie in hochgradig nicht-linearer Weise von dem Quasiimpuls \vec{k} abhängt. Aus Gleichung (9.15) geht hervor, dass der Integrand für große Werte von \vec{k} schnell abfällt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Nahordnung im Glas und die entsprechenden Beiträge zur Selbstenergie vernachlässigbar sind. Im Bereich kleiner Quasiimpulse

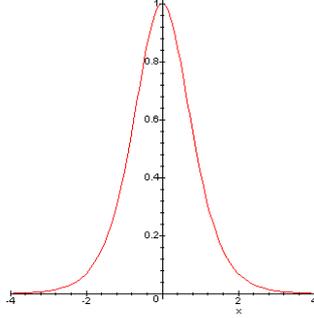


Abbildung 9.2: $n'(x) = 1 - \tanh(x)^2$

werden die Eigenschaften der Selbstenergie hingegen hauptsächlich durch die Fernordnung bestimmt. In diesem Bereich kann die Ableitung der Verteilungsfunktion $n'(\vec{k})$ in guter Näherung als Konstante betrachtet werden.

Die Selbstenergie wird in der Umgebung von $\vec{k} = 0$ bis in zweiter Ordnung entwickelt. Es lässt sich leicht zeigen, dass die partiellen ersten Ableitungen nach den Komponenten von \vec{k} verschwinden.

Es gilt:

$$\begin{aligned} \Sigma_{im}(\vec{k}, \omega)|_{\omega=\frac{\vec{k}^2}{2m}-\mu} &\approx \Sigma_{im}(\vec{k}, \omega)|_{\omega=\frac{\vec{k}^2}{2m}-\mu, \vec{k}=0} + \frac{\partial \Sigma_{im}(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega}|_{\omega=\frac{\vec{k}^2}{2m}-\mu} \frac{\vec{k}^2}{2m} \\ &+ \vec{k}^2 \Delta_{\vec{k}^2} \Sigma_{im}(\vec{k}, \omega)|_{\omega=\frac{\vec{k}^2}{2m}-\mu, \vec{k}=0} \end{aligned} \quad (9.18)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned} \Sigma_0(0, \omega) &= \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)|_{\vec{k}=0, \omega=\omega-\mu} \\ \Sigma'(0, \omega) &= \Delta_{\vec{k}} \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)|_{\vec{k}=0, \omega=\omega'-\mu} + \frac{1}{2m} \frac{\partial \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega}|_{\vec{k}=0, \omega=\omega'-\mu} \\ \Sigma_0(0, 0) &= \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)|_{\vec{k}=0, \omega=-\mu} \\ \Sigma'(0, 0) &= \Delta_{\vec{k}} \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)|_{\vec{k}=0, \omega=-\mu} + \frac{1}{2m} \frac{\partial \Sigma_{Im}(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega}|_{\vec{k}=0, \omega=-\mu} \end{aligned} \quad (9.19)$$

Für kleine Werte von $|\vec{k}|$ gilt in guter Näherung:

$$\begin{aligned}\Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega) &= \Sigma_0(0, \omega) + \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, \omega) \\ \Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) &= \Sigma_0(0, 0) + \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, 0)\end{aligned}\quad (9.20)$$

Die Summation über \vec{k} wird für jeden der beiden Summanden in zwei Teile aufgespaltet:

$$\begin{aligned}S_1 : \quad & |\Sigma_0(0, 0) + \Sigma_0(0, \omega)| < \left| \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, \omega) + \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, 0) \right| \\ S_2 : \quad & |\Sigma_0(0, 0) + \Sigma_0(0, \omega)| > \left| \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, \omega) + \frac{\vec{k}^2}{2} \Sigma'(0, 0) \right|\end{aligned}\quad (9.21)$$

Gleichung (9.15) kann nun folgendermaßen umgeformt werden:

$$\begin{aligned}\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) &= i \sum_{S_1} \frac{2\vec{k}}{2m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega)} \\ &+ i \sum_{S_2} \frac{2\vec{k}}{2m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega)} \\ &+ i \sum_{S_1} \frac{2\vec{k}}{2m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)} \\ &+ i \sum_{S_2} \frac{2\vec{k}}{2m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \frac{1}{\omega - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu + \omega) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu)}\end{aligned}\quad (9.22)$$

Aus den genannten Gründen wird die Summation über S_2 vernachlässigt.

Wie bereits erwähnt wird die Verteilungsfunktion im Bereich S_1 in guter Näherung als konstant betrachtet:

$$n(\vec{k}) \approx n(\vec{k} = 0) \quad (9.23)$$

Die durchzuführende Summation kann im Grenzfall eines unendlich großen Volumens wie eine Integration ausgeführt werden. Die genannten Näherungen führen auf ein

Integral folgender Form:

$$\int_{|\vec{k}^2 < \frac{a}{b}|} d^3k \frac{1}{a + b\vec{k}^2} \quad (9.24)$$

Diese Integration kann ohne Weiteres ausgeführt werden

Daraus folgt für die Leitfähigkeit in guter Näherung:

$$\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) \propto \frac{1 - \tanh^2\left(\frac{-\mu}{kT}\right)}{mkT} \frac{|\Sigma(0, 0) + \Sigma_{0,\omega}|^{\frac{3}{2}}}{|\omega - \Sigma'_0(0, 0) - \Sigma'_0(0, \omega)|^{\frac{5}{2}}} \quad (9.25)$$

9.2.1.4 Integration über Polstellen

In Gleichung (9.15) treten komplexe Polstellen auf. Für die Verteilungsfunktion \tanh kann die Jordansche Regel nicht angewendet werden. Für kleine Werte von ω kann Gleichung (9.15) in guter Näherung folgendermaßen dargestellt werden:

$$\delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) = \sum_{\vec{k}} \frac{2\vec{k}}{m} n'(\vec{k}) \frac{\vec{k}}{2mkT} \sum_n \frac{\omega^n}{\left(-\Sigma_{Im}(\vec{k}, \frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu) - \Sigma_{Im}(\vec{k}, -\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu\omega)\right)^{n+1}} \quad (9.26)$$

Die Summanden hängen nur vom Betrag $k = |\vec{k}|$ ab.

Unter der Annahme, dass die wichtigsten Polstellen im Bereich kleiner Werte von k liegen, können diese mit Hilfe einer Taylorentwicklung bestimmt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass $\Sigma_{Im}(0, \vec{k})$ und $\Sigma'_{Im}(0, \vec{k})$ das selbe Vorzeichen haben. Daraus folgt, dass der Realteil der Polstelle bei $k = 0$ liegt. Dies führt schließlich auf das selbe Ergebnis wie Gleichung (9.25) und bestätigt, dass die vorgenommenen Näherungen gerechtfertigt sind.

9.2.2 Neben-Diagonalelemente

Der Beitrag der Nebendiagonale zur Leitfähigkeit hat folgende Form:

$$\delta\sigma(\vec{q}=0, \omega) = \nabla_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \frac{2\vec{k} + \vec{q}}{2m} \left(n(\vec{k}_L + \vec{q}) - n(\vec{k}_L) \right) G_r(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_1, \omega_2) G_a(\vec{k}_J + \vec{q}, \vec{k}_L + \vec{q}, \omega_2 + \omega, \omega_1 + \omega) \quad (9.27)$$

Die Nebendiagonalelemente der Greensfunktionen beschreiben Streuprozesse an anderen Teilchen. Bei der Berechnung der Greensfunktionen der Streupartner muss die Zeitordnung auf der Keldysh-Kontur beachtet werden. Diese Beiträge führen auf die Diagramme, die in Kapitel (9.1.2) behandelt wurden. Die Neben-Diagonalelemente der Greensfunktion werden durch die Mehr-Teilchen-Beiträge des Dichteoperators erfasst und werden hier nicht gesondert berechnet.

9.2.3 Diskussion

Zunächst wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit des Systems gegen Null geht, wenn vorausgesetzt wird, dass sich das System in einem stationären Zustand befindet und nur die Diagonalelemente der Greensfunktionen berücksichtigt werden.

Es ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld diesen stationären Zustand zerstört und die Annahme der Stationarität somit nicht gerechtfertigt ist. Für eine konsistente Berechnung der Leitfähigkeit müssen daher instationäre Greensfunktionen verwendet werden. In Abschnitt(6.9) wurde gezeigt, dass die instationären Greensfunktionen in guter Näherung auf die stationären Greensfunktionen zurück geführt werden können.

Im Rahmen dieser Näherung ergeben die Diagonalelement der Greensfunktionen einen Beitrag zur Leitfähigkeit des Systems. Die Leitfähigkeit des Systems hängt demzufolge hängt vom Imaginärteil der retardierten Selbstenergie und somit von den Lebensdauern der Zustände ab. Das Verhalten der Selbstenergie für kleine Impulse spielt dabei eine entscheidende Rolle.

9.3 Zwei-Teilchen-Beiträge

In diesem Abschnitt wird die Leitfähigkeit unter Verwendung eines Zwei-Teilchen-Dichteoperators berechnet. Hier muss ebenfalls zwischen den Diagonalelementen und den Neben-Diagonalelementen unterschieden werden. Zunächst werden die Beiträge der Diagonalelemente berechnet.

$$\begin{aligned}
 \delta\sigma(\vec{q}, \omega) &= \sum_{L,J} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{q}'} \nabla_{\vec{q}} \int d\omega' G_r^{ko}(\vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_J - \vec{q}', \vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_J - \vec{q}', \omega') \\
 &G_a^{ko}(\vec{k}_L, \vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{k}_J, \omega' + \omega) \\
 &\left\{ \left(\frac{2\vec{k}_L + \vec{q}' + \vec{q}}{2m_L} \frac{2\vec{k}_J + \vec{q} - \vec{q}'}{2m_J} \right) n_{LJ}(\vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_L + \vec{q}' + \vec{q}, \vec{k}_J, \vec{k}_J - \vec{q}' + \vec{q}) \right. \\
 &\left. - \left(\frac{2\vec{k}_L + \vec{q}' + \vec{q}}{2m_L} \frac{2\vec{k}_J + \vec{q} - \vec{q}'}{2m_J} \right) n_{LJ}(\vec{k}_L, \vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_J, \vec{k}_J - \vec{q}') \right\} \quad (9.28)
 \end{aligned}$$

Werden die Greensfunktionen eingesetzt und die Differentiation sowie der anschließende Grenzübergang bezüglich \vec{q} durchgeführt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \delta\sigma(\vec{q} = 0, \omega) &= \sum_{L,J} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{q}'} \left(\frac{2\vec{k}_L + \vec{q}' + \vec{q}}{2m_L} \frac{2\vec{k}_J - \vec{q}'}{2m_J} \right) \int d\omega' \frac{\frac{\vec{k}_L}{m_L} + \frac{\vec{k}_J}{m_J}}{kT} \\
 &\left\{ \tanh^2 \left(\frac{\frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} + \frac{\vec{k}_J^2}{2m_J} - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ}}{kT} \right) \right. \\
 &\left. - \tanh^2 \left(\frac{\frac{(\vec{k}_L + \vec{q})^2}{2m_L} + \frac{(\vec{k}_J - \vec{q})^2}{2m_J} - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ}}{kT} \right) \right\} \\
 &\frac{1}{\omega' - \frac{(\vec{k}_L + \vec{q}')^2}{2m_L} - \frac{(\vec{k}_J - \vec{q}')^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{JL} - \Sigma_r^{ko}(\vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_J + \vec{q}')} } \\
 &\frac{1}{\omega' - \frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} - \frac{\vec{k}_J^2}{2m_J} + \mu_L + \mu_J + \mu_{JL} - \Sigma_a^{ko}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega')} \quad (9.29)
 \end{aligned}$$

Analog zum Vorgehen in Kapitel (9.2.1) wird zunächst über die Frequenz ω' integriert. Der Realteil der Selbstenergie wird wieder vernachlässigt.

$$\begin{aligned}
 \delta\sigma(\vec{q}=0, \omega) &= \sum_{L,J} \sum_{\vec{k}_L, \vec{k}_J, \vec{q}'} \left(\frac{2\vec{k}_L + \vec{q}}{2m_L} \frac{2\vec{k}_J - \vec{q}}{2m_J} \right) \int d\omega' \frac{\frac{\vec{k}_L}{m_L} + \frac{\vec{k}_J}{m_J}}{kT} \\
 &\left\{ \tanh^2 \left(\frac{\frac{\vec{k}_L^2}{2m_L} + \frac{\vec{k}_J^2}{2m_J} - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ}}{kT} \right) \right. \\
 &\left. - \tanh^2 \left(\frac{(\vec{k}_L + \vec{q})^2}{2m_L} + \frac{(\vec{k}_J - \vec{q})^2}{2m_J} - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ} \right) \right\} \\
 &\frac{1}{\omega - \frac{2\vec{q}'\vec{k}_L + \vec{q}'^2}{2m_L} - \frac{-2\vec{q}'\vec{k}_J + \vec{q}'^2}{2m_J} - \Sigma_{Im}(\vec{k}_L + \vec{q}', \vec{k}_J - \vec{q}', \omega_0) - \Sigma_{Im}(\vec{k}_L, \vec{k}_J, \omega_0 + \omega)}
 \end{aligned} \tag{9.30}$$

mit

$$\omega_0 = \frac{(\vec{k}_L + \vec{q}')^2}{2m_L} + \frac{(\vec{k}_J - \vec{q}')^2}{2m_J} - \mu_L - \mu_J - \mu_{LJ} \tag{9.31}$$

Im Vergleich zu dem Anteil der Leitfähigkeit, der aus den Ein-Teilchen-Anteil des Dichteoperators berechnet wurde, besitzen die Polstellen von ω hier einen nicht-verschwindenden Realteil. Für den Grenzfall $\vec{q}' = 0$ verschwindet der Beitrag zur Leitfähigkeit. Für kleine Werte von \vec{q}' die Ableitung von \tanh^2 . Aus physikalischer Sicht ist ebenfalls zu erwarten, dass der Einfluss kooperativer Bewegung auf die Leitfähigkeit im Bereich kleiner Teilchenabstände am größten ist. Daraus folgt, dass die größten Beiträge zur Summation im Bereich großer Werte von \vec{q}' liegen. Zudem fällt auf, dass die verschiedenen Summanden eine starke Abhängigkeit von \vec{k}_L und \vec{k}_J aufweisen. Der Betrag des Nenners wird minimal, falls $\vec{k}_L = \vec{k}_J = 0$ gilt. Andererseits gehen aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld an dieser Stelle die Summanden gegen Null.

Aus den genannten Überlegungen folgt, dass die Beiträge zur Leitfähigkeit, die durch die Neben-Diagonalelemente des Dichteoperators zustande kommen, vernachlässigbar klein sind.

9.4 Einfluss quantenmechanischer Effekte

In diesem Kapitel wird der Einfluss nicht-klassischer Effekte auf die Greensfunktionen und die Leitfähigkeit des Systems diskutiert.

9.4.1 Korrektur der Dispersionsrelation

In den bisherigen Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass die Hartree-Fock-Energie lediglich einen Beitrag zur Fermienergie des Systems liefert. Wird berücksichtigt, dass gleichartige Teilchen nicht unterscheidbar sind, so trägt die Hartree-Fock-Energie in erster Ordnung der Störungstheorie zu den Greensfunktionen bei. Die Dispersionsrelation des Systems muss daher korrigiert werden. Für die retardierte Greensfunktion des Systems ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 & G_{rJ}(\vec{k}, \omega) \left\{ \omega - \frac{\vec{k}^2}{2m_J} + \mu_J \right\} \\
 & - G_{rJ}(\vec{k}, \omega) \sum_{\vec{k}'} V_{JJ}(\vec{k} - \vec{k}') \int d\omega' \left\{ G_{kJ}(\vec{k}', \omega') + G_{rJ}(\vec{k}', \omega') - G_{aJ}(\vec{k}', \omega') \right\} \\
 & = 1
 \end{aligned} \tag{9.32}$$

Diese Gleichung kann nur störungstheoretisch gelöst werden. Falls der Einfluss des Potentials klein ist kann dies folgendermaßen vereinfacht werden:

$$G_{rJ}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m_J} + \mu_J - \sum_{\vec{k}'} V_{JJ}(\vec{k} - \vec{k}') \int d\omega' \left(\tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}'^2}{2m_J} - \mu}{kT} \right) - 1 \right)} \tag{9.33}$$

9.4.1.1 effektive Masse

Für kleine Werte von \vec{q} kann die Dispersionsrelation durch eine effektive Masse dargestellt werden:

$$G_{rJ}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\vec{k}^2}{2m_{eff,J}} + \mu_J} \quad (9.34)$$

Um die effektive Masse konsistent zu berechnen muss folgende Gleichung gelöst werden:

$$m_{J,eff} = m_J + \Delta_{\vec{k}} \sum \vec{k}' V_{JJ}(\vec{k}') \tanh \left(\frac{\frac{(\vec{k}-\vec{k}')^2}{2m_{J,eff}} - \mu_J}{kT} \right) \Bigg|_{\vec{k}=0} \quad (9.35)$$

$$\begin{aligned} m_{J,eff} = m_J + \sum \vec{k}' V_{JJ}(\vec{k}') \frac{1}{2m_{eff,J}kT} \left\{ 1 - \tanh^2 \left(\frac{\frac{(\vec{k}')^2}{2m_{eff,J}} - \mu_J}{kT} \right) \right\} \\ + \sum \vec{k}' \frac{\vec{k}'^2}{2(m_{J,eff}kT)^2} V_{JJ}(\vec{k}') \tanh \left(\frac{\frac{\vec{k}'^2}{2m_{eff,J}} - \mu_J}{kT} \right) \\ \left\{ 1 - \tanh^2 \left(\frac{\frac{\vec{k}'^2}{2m_{eff,J}} - \mu_J}{kT} \right) \right\} \end{aligned} \quad (9.36)$$

Es ist bemerkenswert, dass die effektive Masse von der Temperatur abhängt. Es ist nicht ohne weiteres möglich, diese Gleichung nach der effektiven Masse aufzulösen. Es fällt auf, dass auf der rechten Seite von Gleichung (9.32) ein Produkt von zwei verschiedenen Greensfunktionen auftritt. In höheren Ordnungen der Störungstheorie besitzen beide Greensfunktionen eine endliche Lebensdauer. Diese Lebensdauer besitzt an der Stelle ein Minimum, an der der jeweilige Quasiimpuls Null ist.

Daraus folgt in guter Näherung:

$$m_{J,eff} \approx m_J + V_{JJ}(0) \frac{1}{2m_{eff,J}kT} \left\{ 1 - \tanh^2 \left(\frac{-\mu_J}{kT} \right) \right\}$$

$$m_{J,eff} \approx \frac{m_J + \sqrt{m_J^2 + V_{JJ}(0)^2 \frac{1}{4k^2 T^2} \left\{1 - \tanh^2\left(\frac{-\mu_J}{kT}\right)\right\}^2}}{2} \quad (9.37)$$

Aufgrund der Abhängigkeit der Fermienergie von der Teilchenzahl hängt auch die effektive Masse von der Teilchenzahl ab. Insbesondere hängt die Fermienergie und somit auch die effektive Masse in einem Mischsystem von der Zahl der anderen Teilchen ab.

9.4.2 Zusätzliche Beiträge zur Leitfähigkeit

Aufgrund der Wechselwirkung mit ununterscheidbaren Teilchen entstehen zusätzliche Beiträge zur Leitfähigkeit.

$$\begin{aligned} \delta\sigma(\vec{q}\omega) &= \nabla_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int d\omega' \int d\omega'' \delta G_k(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega', \omega' + \omega) \\ &= \nabla_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}} \int d\omega' \left(G_k(\vec{k}, \omega') G_a(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) + G_r(\vec{k}, \omega') G_k(\vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega) \right) \\ &\quad \frac{2\vec{k} - 2\vec{k}' + \vec{q}}{2m_J} V_{JJ}(\vec{k}') \left\{ G_k(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k} + \vec{q} - \vec{k}', \omega'', \omega'' + \omega) \right. \\ &\quad \left. + G_r(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k} + \vec{q} - \vec{k}', \omega'', \omega'' + \omega) - G_a(\vec{k} - \vec{k}', \vec{k} + \vec{q} - \vec{k}', \omega'', \omega'' + \omega) \right\} \end{aligned} \quad (9.38)$$

Zusätzlich gibt es einen entsprechenden Beitrag zur retardierten und zur avancierten Greensfunktion.

Es kann davon ausgegangen werden, dass diese zusätzlichen Beiträge zur Leitfähigkeit vernachlässigbar sind, da alle auftretenden Greensfunktionen eine begrenzte Lebensdauer besitzen.

9.5 Leitfähigkeit außerhalb des thermischen Gleichgewichts

Die Keldysh-Komponente der Greenschen Funktion kann außerhalb des thermischen Gleichgewichts aus den Diagrammregeln bestimmt werden:

$$\begin{aligned}
 G_k^{str}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) = & \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} G_r^{str 0}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)^{n+1} \Sigma_r(\vec{q}, \vec{q}, \omega)^n \right\} G_k^{str}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \\
 & \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} G_a^{str 0}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)^{n+1} \Sigma_a(\vec{q}, \vec{q}, \omega)^n \right\} \\
 & + G_r^{str}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \Sigma_k(\vec{q}, \vec{q}, \omega) G_a^{str}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{9.39}$$

Im stationären Fall verschwinden die partikulären Terme. Für die Berechnung der Leitfähigkeit müssen zudem die Neben-Diagonalelemente der Keldysh-Greensfunktion bestimmt werden. Für diese gilt:

$$\begin{aligned}
 G_k(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega', \omega' + \omega) = & \int d\omega' \int d\omega'' G_r(\vec{k}, \vec{k}, \omega', \omega') \Sigma_k(\vec{k}, \vec{k}, \omega', \omega') G_a(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega', \omega' + \omega) \\
 + & \int d\omega' \int d\omega'' G_r(\vec{k}, \vec{k}, \omega', \omega') \Sigma_k(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega', \omega' + \omega) G_a(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega, \omega' + \omega) \\
 + & \int d\omega' \int d\omega'' G_r(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega', \omega' + \omega) \Sigma_k(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega, \omega' + \omega) \\
 & G_a(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, \omega' + \omega, \omega' + \omega)
 \end{aligned} \tag{9.40}$$

Die Leitfähigkeit setzt sich somit aus den Neben-Diagonalelementen der verschiedenen Selbstenergien und den reduzierten Nebendiagonalelementen der retardierten und der avancierten Greensfunktion zusammen. Die Nebendiagonalelemente der Selbstenergie repräsentieren Mehr-Teilchen-Effekte. Bemerkenswert ist, dass aufgrund der Diagrammstruktur jeder Summand in jeder Ordnung der Störungstheorie mindestens eine Deltafunktion enthält. Diese Deltafunktion ist in der Keldysh-Komponente der Selbstenergie enthalten. Auf diese Weise sind die verschiedenen Selbstenergien aneinander gekoppelt. Es ist möglich, die Leitfähigkeit analytisch aus der Störungsreihe zu bestimmen, die auftretenden Integrale können jedoch nicht vereinfacht werden. Somit ist es nicht möglich, für beliebige Potentialfunktionen die Eigenschaften der Leitfähigkeit zu bestimmen.

Kapitel 10

Eigenschaften der Leitfähigkeit

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Leitfähigkeit nach Gleichung (9.25) untersucht. Dabei werden die qualitativen Voraussagen der in den letzten Kapiteln vorgestellten analytischen Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

10.1 Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit

Für die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit eignet sich eine logarithmische Darstellung. Aus Gleichung (9.25) folgt:

$$\ln \left(\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \right) = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\Sigma_0(0,0) + \Sigma_0(0,\omega)}{2\Sigma_0(0,\omega)} \right) - \frac{5}{2} \ln \left(\frac{\Sigma'_0(0,\omega) + \Sigma'_0(0,\omega)}{2\Sigma'_0(0,\omega)} \right) \quad (10.1)$$

Nun wird eine Entwicklung nach der Frequenz vorgenommen.

Es sei:

$$\begin{aligned} \Sigma_0(0,\omega) &\approx \Sigma_0(0,0) + \tilde{\Sigma}_0(0,0)\omega \\ \Sigma'_0(0,\omega) &\approx \Sigma'_0(0,0) + \tilde{\Sigma}'_0(0,0)\omega \end{aligned} \quad (10.2)$$

Daraus folgt:

$$\ln \left(\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \right) = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\Sigma_0(0,0) + \tilde{\Sigma}_0(0,0)\omega}{2\Sigma_0(0,0)} \right) - \frac{5}{2} \ln \left(\frac{\Sigma'_0(0,0) + \tilde{\Sigma}'_0(0,0)\omega}{2\Sigma'_0(0,0)} \right) \quad (10.3)$$

Hier können zwei verschiedene Grenzfälle unterschieden werden. Für kleine Frequenzen ist die frequenzabhängige Leitfähigkeit in guter Näherung mit der Gleichstromleitfähigkeit identisch.

Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass $\tilde{\Sigma}'$ nur schwach von der Frequenz abhängt. Für große Frequenzen gilt in guter Näherung:

$$\ln \left(\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \right) = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\omega}{kT} \right) \quad (10.4)$$

Bei der Diskussion der verschiedenen Summanden der Selbstenergie wurde ersichtlich, dass alle verschiedenen Anteile zu Σ' beitragen.

Zu Σ_{Im} trägt hingegen nur die kooperative Bewegung von Teilchen bei. Die jeweiligen Teilchenpaare müssen zudem zusätzlich zu den Ein-Teilchen-Fermienergien eine Zwei-Teilchenenergie besitzen. Dieser Anteil hängt daher stark von den Konzentrationen und dem Kompositionsverhältnis der Ionen ab. Σ'_{Im} zeigt eine schwächere Abhängigkeit von den Ionenkonzentrationen sowie dem Kompositionsverhältnis. Falls Σ'_{Im} als Konstante betrachtet wird, gilt für hohe Frequenzen für alle Konzentrationen und alle Temperaturen:

$$\ln \left(\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} \right) = const + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\omega}{kT} \right) \quad (10.5)$$

Diese Abhängigkeit ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Masterkurve. $\tilde{\Sigma}$ hängt in erster Näherung linear vom Kompositionsverhältnis der Alkaliionen ab. Dies steht ebenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Für hohe Frequenzen tritt ein Term hinzu, der proportional zu $\omega^{\frac{5}{2}}$ ist.

Der Exponent $\frac{3}{2}$ gibt die experimentellen Daten in guter Näherung wieder. In verschiedenen Gläsern nimmt der Exponent jedoch unterschiedliche Werte an. Der theoretisch vorhergesagte Exponent geht aus der Entwicklung der Selbstenergie nach k^2 hervor. Werden die Terme, die proportional zu k^4 sind hinzu gezogen, so wird die

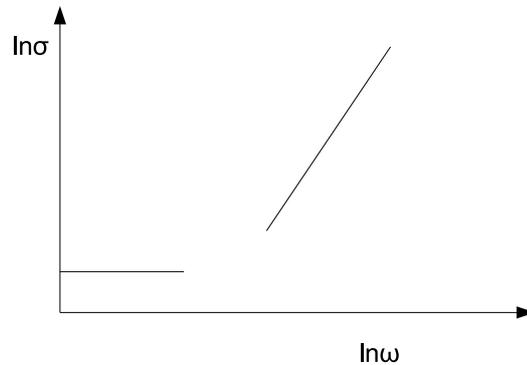


Abbildung 10.1: Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration: Es können verschiedene Wertebereiche unterschieden werden, in denen jeweils ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden kann.

Lage der Polstelle bezüglich k verschoben. Die Abweichung des Exponenten von den experimentell bestimmten Werten ist somit auf die vorgenommene Näherung zurück zu führen.

Werden höhere Terme in k hinzugezogen, so ergibt sich ein Exponent, der von den Ableitungen der Selbstenergie und somit vom Kompositionsverhältnis der Alkaliionen abhängt.

Die aus dem quantenmechanischen Modell berechnete Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit steht somit qualitativ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

10.2 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Für die Leitfähigkeit gilt in guter Näherung:

$$\sigma \propto \frac{1}{T} \left\{ 1 - \tanh^2 \left(-\frac{\mu}{kT} \right) \right\} \quad (10.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Selbstenergie wurde hier zunächst vernachlässigt. Für kleine Temperaturen ergibt dies in guter Näherung:

$$\sigma \propto \frac{1}{T} e^{-\frac{\mu}{kT}} \quad (10.7)$$

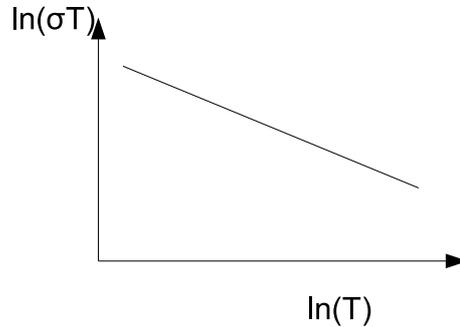


Abbildung 10.2: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Selbstenergie sowie die Ableitung der Selbstenergie hängen ebenfalls in einer exponentiellen Form von der Temperatur ab. Es kann jedoch voraus gesetzt werden, dass diese Temperaturabhängigkeit schwach ist. Für tiefe Temperaturen nähert sich die Verteilungsfunktion an die Verteilung für eine entartetes Fermigas an. Bei der Integration über den Quasiimpuls \vec{k} in Abschnitt(9.2.1.3) muss für tiefe Temperaturen die Entwicklung nach \vec{k} erweitert werden:

$$1 - \tanh^2 \left(\frac{\frac{\vec{k}^2}{2m} - \mu}{kT} \right) \approx 1 - \tanh^2 \left(\frac{-\mu}{kT} \right) + \left\{ 1 - \tanh^2 \left(\frac{-\mu}{kT} \right) \right\} \tanh \left(\frac{-\mu}{kT} \right) \frac{\vec{k}^2}{2mkT} \quad (10.8)$$

Für tiefe Temperaturen ergibt sich aus dem zweite Summanden ein zusätzlicher Beitrag zur Leitfähigkeit. Für sehr tiefe Temperaturen ist die Entwicklung der Verteilungsfunktion nach \vec{k} nicht mehr gerechtfertigt.

Für tiefe Temperaturen ist somit eine Abweichung von dem hier diskutierten Verhalten zu erwarten. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

10.3 Mischsysteme

In einem System, das zwei verschiedene Sorten von Alkaliionen enthält, müssen die beiden Beiträge zur Leitfähigkeit, die durch die unterschiedlichen Ionen hervorgerufen werden, addiert werden. Die Leitfähigkeit wird auf zwei unterschiedliche

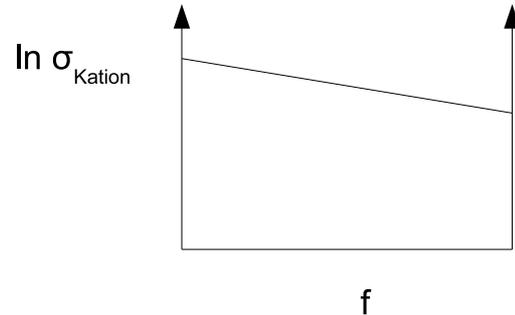


Abbildung 10.3: Mischalkalieleffekt bei linearer Abhängigkeit der Fermienergie von den Kationenkonzentrationen

Weisen durch die Konzentration der Alkaliionen beeinflusst. Zum einen hängen die Selbstenergie und ihre Ableitung von der Ionenkonzentration ab, zum anderen hängt die Fermienergie von der Leitfähigkeit ab. Die Abhängigkeit der Selbstenergie von der Konzentration wird hier vernachlässigt.

10.3.1 Gleichstromleitfähigkeit

Bei der Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit werden die Selbstenergie sowie die Ableitung der Selbstenergie als Konzentrations-unabhängig betrachtet. Diese werden als Konstanten betrachtet, die von der Identität der Teilchen abhängen.

$$\sigma = \frac{\nu_1 C_1}{kT} e^{\left(\frac{-\mu_1}{kT}\right)} + \frac{\nu_2 C_2}{kT} e^{\left(\frac{-\mu_2}{kT}\right)} \quad (10.9)$$

Hier bezeichnen C_1 und C_2 Konstanten. ν_1 und ν_2 bezeichnen die Konzentrationen der Teilchen. Wie gezeigt hängt die Fermienergie in erster Näherung linear von der Teilchenzahl und somit auch vom Kompositionsverhältnis f ab. Es sei $\nu = \nu_1 + \nu_2$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \sigma &\approx \frac{\nu_1 C_1'}{kT} e^{\left(-\frac{\nu_1 V_{11}(0) + \nu_2 V_{12}(0)}{kT}\right)} + \frac{\nu_2 C_2'}{kT} e^{-\frac{(\nu_1 V_{12}(0) + \nu_2 V_{22}(0))}{kT}} \\ \sigma &\approx \frac{\nu_1 C_1'}{kT} e^{\left(-\frac{\nu_1 V_{11}(0) + (\nu - \nu_1) V_{12}(0)}{kT}\right)} + \frac{(\nu - \nu_1) C_2'}{kT} e^{-\frac{\nu_1 V_{12}(0) + (\nu - \nu_1) V_{22}(0)}{kT}} \end{aligned} \quad (10.10)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abbildung(10.3) schematisch abgebildet. In nächst höherer

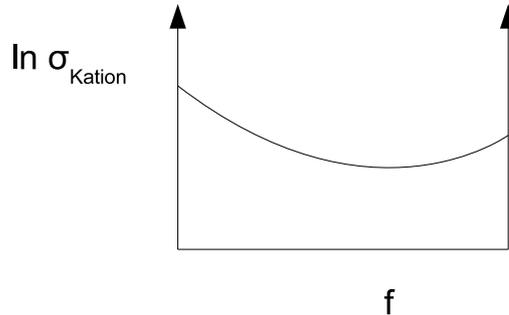


Abbildung 10.4: Mischkalkaliefekt bei quadratischer Abhängigkeit der Fermienergie von den Kationenkonzentrationen

Ordnung hängen die Fermienergien in quadratischer Form von den Ionenkonzentrationen und vom Kompositionsverhältnis ab. Hieraus folgt für die Leitfähigkeit in guter Näherung:

$$\sigma(\nu) \propto e^{\frac{a\nu^2 + b\nu}{kT}} \quad (10.11)$$

Die Größen a und b sind hier Konstanten. Dieser Zusammenhang gibt einen ausgeprägten Mischkalkaliefekt wieder, der in Abbildung(10.4) dargestellt ist.

10.3.2 Wechselstromleitfähigkeit

Der zusätzliche Mischkalkaliefekt, der im Wechselstromspektrum beobachtet werden kann, mit Hilfe der hier dargestellten Rechnungen nicht reproduziert werden (Kapitel(1.1.3.3)). Der Exponent von ω sowie der Vorfaktor hängen von der exakten Form der Selbstenergie ab. Es ist daher zu erwarten, dass in höheren Ordnungen der Störungsrechnung dieser zusätzliche Mischkalkaliefekt reproduziert werden kann.

10.3.3 Mischanioneneffekt

In verschiedenen Gläsern, die verschiedene Sorten von Anionen enthalten kann ebenfalls ein Mischeffekt beobachtet werden.

Zum einen ist dies darauf zurück zu führen, dass sich die Anionen ebenfalls durch das Glas bewegen können. Diese Anionen können analog zu den Kationen beschrieben

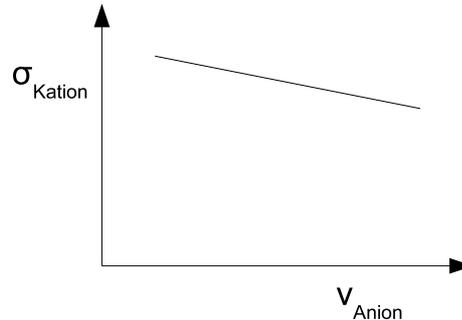


Abbildung 10.5: Kationenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis der Anionen. Zusätzlich entsteht für die Anionenleitfähigkeit ein Effekt, der analog zum Mischalkaliefekt ist

werden. Analog zum Mischalkaliefekt ergibt sich ein Mischanioneneffekt. Dieser ist auch zu beobachten wenn sich nur die Atome bzw. Moleküle einer der beiden Anionenelemente durch das Glas bewegen kann. Zudem ist leicht ersichtlich, dass auch die Fermienergie der Alkaliionen vom Kompositionsverhältnis der Anionen abhängt. Weitere nichtlineare Mischeffekte werden durch die nicht lineare Abhängigkeit der effektiven Potentiale und der Selbstenergie von den verschiedenen Konzentrationen und den Kompositionsverhältnissen hervor gerufen.

10.3.4 anomaler Mischalkaliefekt

In ionenausgetauschten Gläsern zeigen die Ionen, die unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht wurden, nicht den üblichen Mischalkaliefekt. In dem hier vorgestellten Modell wurden effektive Größen für die Fermienergie und die Temperatur verwendet. Aufgrund der Inhomogenität ionenausgetauschter Gläser werden diese effektiven Größen nur in einzelnen Regionen des Glases verändert und sind somit ortsabhängig. Daher folgt auch aus den analytischen Berechnungen, dass der Mischalkaliefekt in seiner bekannten Form nicht notwendigerweise auftritt, wenn einzelne Teilchen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht werden.

Die Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Fermienergie, sondern auch explizit von der Selbstenergie sowie der Ableitung der Selbstenergie ab.

Werden unterhalb der Glasübergangstemperatur einzelne Ionen ausgetauscht so werden die Ladungsträger nicht mehr an den entnommenen Teilchen gestreut. Stattdes-

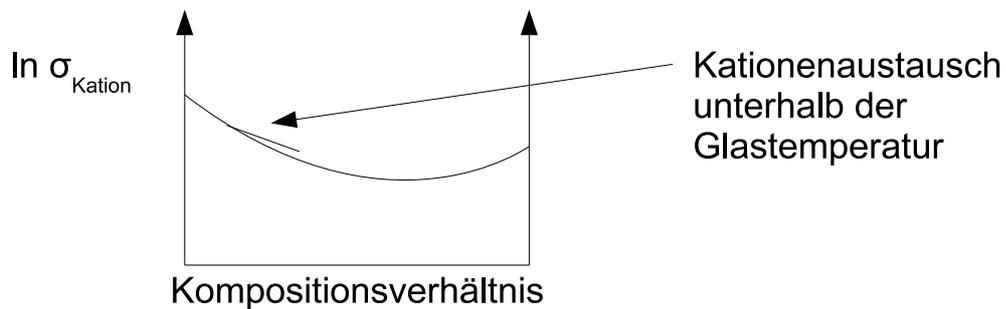


Abbildung 10.6: anomaler Mischkalkaliefekt, der zusätzlich zu dem „normalen“ Mischkalkaliefekt auftritt, wenn einzelne Teilchen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht werden

sen werden die schon vorher vorhandenen Ionen an den „neuen“ Teilchen gestreut. Der Ionenaustausch unterhalb der Glasübergangstemperatur hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf die Selbstenergie. Die Leitfähigkeit des Systems hängt wiederum unmittelbar von der Selbstenergie und ihre Ableitung nach dem Impuls ab.

Für eine genauere analytische Berechnung müsste das vorgestellte Modell jedoch auf nicht-homogene Gläser verallgemeinert werden.

10.3.5 Mischeffekte in anderen Systemen

Prinzipiell können die vorgestellten analytischen Berechnungen auch auf andere Festkörper angewendet werden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der vorgestellten Ergebnisse ist jedoch eine vorhandene statische und dynamische Unordnung, durch die kurze Lebensdauern hervorgerufen werden, die stark vom Quasiimpuls abhängen. Die Ergebnisse könnten beispielsweise auch auf Elektronen und Myonen in Metallen angewendet werden. Als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung muss in diesem Fall die Dispersionsrelation des Leitungsbandes verwendet werden. Aufgrund der Unordnung ist auch in solchen Systemen eine Streuung an Verunreinigungen sowie anderen Ladungsträgern zu erwarten. Im Leitungsband von Halbleitern ist aufgrund statischer Unordnung ebenfalls ein Mischeffekt zu erwarten, falls sich in dem Halbleiter unterschiedliche Ladungsträger befinden. Dabei könnte es sich beispielsweise um Myonen handeln, die durch kosmische Strahlung erzeugt werden. Entsprechende Mischeffekte könnten beispielsweise in entsprechenden Materialien

im Weltraum beobachtbar sein.

10.4 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit in Einalkaligläsern

Einalkaligläser können ebenfalls als Mischsysteme betrachtet werden. Die meisten Alkaligläser enthalten außer den Alkaliionen weitere Kationen. Es wird vorausgesetzt, dass diese Kationen fest in die Glasstruktur integriert sind und der von diesen Teilchen hervorgerufene Strom somit vernachlässigbar klein ist. Für die Leitfähigkeit gilt in guter Näherung:

$$\sigma \propto \frac{\nu}{kT} e^{\left(\frac{\mu}{kT}\right)} \quad (10.12)$$

ν bezeichnet dabei die Konzentration der Ionen. Für niedrige Konzentrationen hängt μ in linearer Weise von der Ionenkonzentration ab. In diesem Bereich hängt die Leitfähigkeit in exponentieller Form von der Leitfähigkeit ab. Für hohe Konzentrationen treten im Exponenten nichtlineare Terme auf. Dies steht ebenso in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Das experimentelle Ergebnis, dass für hohe Konzentrationen $\mu \propto \ln(\nu)$ kann aus den analytischen Berechnungen nicht vorhergesagt werden.

10.5 Diskussion

Aus den vorgestellten analytischen Berechnungen folgt, dass die kooperative Bewegung verschiedener Ionen für die Leitfähigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dies liegt darin begründet, dass Zwei-Teilchen-Korrelationen eine sehr kurze Lebensdauer aufweisen. Der Ladungstransport erfolgt hauptsächlich durch die Bewegung einzelner Ionen, die sich unkorreliert bewegen. Diese Ionen können jedoch aneinander und an weiteren Glasteilchen gestreut werden. Zudem ist es möglich, dass zwei Teilchen vorübergehend aneinander gebunden sind und sich „kooperativ“ verhalten. Dabei kann es sich sowohl um zwei Kationen als auch um ein Kation und ein Glasteilchen handeln. Zusätzlich zur Fermienergie tritt hier eine Zwei-Teilchen-Fermienergie

auf.

Die genannten Prozesse sind im wesentlichen dafür verantwortlich, dass die Zustände der Kationen eine endlich Lebensdauer aufweisen.

Analog zu dem in Kapitel(2) vorgestellten klassischen Modell auf Grundlage der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung ist es auch im Rahmen der Keldysh-Technik möglich, die Leitfähigkeit mit Hilfe eines effektiven Ein-Teilchen-Modelles zu berechnen. Sowohl bei dem vorgestellten klassischen Modell als auch in dem quantenmechanischen Modell müssen Viel-Teilchen-Korrelationen auch in einem effektiven Ein-Teilchen-Modell mit berücksichtigt werden.

Sowohl die verschiedenen möglichen dynamischen Prozesse als auch die statische Glasstruktur enthalten eine Energie, die eine Zeitentwicklung der zugehörigen Viel-Teilchen-Wellenfunktionen zur Folge hat. Hieraus folgt, dass die Ionen auch dann Energie mit den nicht mobilen Glasteilchen austauschen können, wenn keine Phononen erzeugt oder vernichtet werden.

Es wurde vorausgesetzt, dass auch die Glasstruktur lokal durch eine Temperatur beschrieben werden kann. Dabei handelt es sich um eine effektive Größe, die nicht notwendigerweise mit der Außentemperatur identisch sein muss.

Die relevanten Beiträge zur Selbstenergie können als Sprungprozesse interpretiert werden. Die Teilchen nehmen dabei kurzzeitig Energie und Impuls aus der Glasstruktur oder von anderen Teilchen auf und geben diese wieder ab. Diese Interpretation ist jedoch nicht zwingend. Bemerkenswert ist, dass die Leitfähigkeit in dem vorgestellten Modell wesentlich von der Lebensdauer des Zustandes mit dem Quasiimpuls $\vec{k} = 0$ bestimmt wird. Ist die Lebensdauer unendlich, so geht die Leitfähigkeit in der vorgenommenen Näherung gegen Null. Aus physikalischer Sicht bedeutet dies, dass in diesem Grenzfall sich alle Ionen in Ruhe befinden und in diesem Zustand verbleiben. Für ein entartetes Fermigas verliert das Modell seine Gültigkeit.

Der Mischkalkaliefekt ist dem vorgestellten Modell zufolge in erster Linie darauf zurück zu führen, dass die Fermienergien der verschiedenen Teilchen von der Konzentration anderer Ionen und somit auch dem Kompositionsverhältnis der unterschiedlichen Ionen abhängen. Diese Abhängigkeit ist wiederum in erster Linie darauf zurück zuführen, dass die Fermienergie mit den Lebensdauern der Zustände zusammenhängt. Die Konzentrationen der unterschiedlichen Ionen haben dem vorgestellten Modell zufolge zwar einen Einfluss auf die Glasstruktur. Die strukturellen Eigenschaften der Glasstruktur sind dem vorgestellten Modell für die Leitfähigkeit

zufolge jedoch nicht die Hauptursache für den Mischalkaliefekt.

Der Mischalkaliefekt ist dem zufolge auf die Wechselwirkung zwischen dem unterschiedlichen Ionen zurückzuführen. Dabei kann es sich sowohl um direkte Wechselwirkung handeln als auch um indirekte Wechselwirkungen, die durch die Glasstruktur zwischen den Ionen übermittelt werden.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene analytische Modelle für den Ionen-transport in Gläsern vorgestellt.

Das Ziel bestand darin, auf Grundlage mikroskopischer Modelle den Mischalkaliefekt sowie weitere Eigenschaften der Leitfähigkeit von Alkaligläsern qualitativ wieder zu geben.

klassische Modelle In den vorgestellten klassischen Modellen wird zwischen den mobilen Ionen und den anderen Glasteilchen unterschieden. Der Einfluss der Glasteilchen auf die Ionen wird durch die Summe aus einem stochastischen Potential und einem Wärmebad beschrieben. Es wird vorausgesetzt, dass das Wärmebad in guter Näherung durch einen Markov-Prozess modelliert werden kann. Für die Ionen kann unter diesen Voraussetzungen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung aufgestellt werden, deren Zeitentwicklung durch die Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung gegeben ist. Um zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen den Ionen zu berücksichtigen muss das effektive Potential in der Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung modifiziert werden.

Ein Vergleich zwischen der linearen Antwort des Systems auf ein externes elektrisches Feld und den aus dem Modell berechneten Diffusionskoeffizienten zeigt, dass das Dissipations-Fluktuations-Theorem nicht erfüllt ist. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass es sich bei den hier betrachteten Fluktuationen nicht um thermische Fluktuationen handelt.

Es ist möglich, die Verteilung der Ionen durch eine Viel-Teilchen-Verteilungsfunktion zu beschreiben. Die Zeitentwicklung dieser Verteilungsfunktion genügt ebenfalls einer Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung. Diese Vlasov-Fokker-Planck-Gleichung enthält

ebenfalls stochastische Kräfte, die den Einfluss der Glasstruktur beschreiben. Für die Berechnung der Leitfähigkeit des Systems müsste über den gesamten Konfigurationsraum der Ionen und der Glasstruktur integriert werden. Es kann voraus gesetzt werden, dass diese Mittelwertbildungen durch Integrationen über die Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten ersetzt werden können.

Auf diesem Weg kann ein effektives Zwei-Teilchen-Modell aufgestellt werden. Die Korrelationen höherer Ordnung können durch die Verwendung effektiver Potentiale einbezogen werden.

Die berechnete Leitfähigkeit des Systems hängt in den genannten Modellen in nicht-linearer Form von den Teilchenkonzentrationen ab. Der Mischalkaliefekt beschreibt eine Änderung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen, wenn ein Teil der Ionen ausgetauscht wird. Diese Änderung der Leitfähigkeit konnte auf Grundlage des vorgestellten klassischen Modells nicht reproduziert werden. Dennoch ergibt sich aus den vorgestellten Modellen eine mögliche Erklärung für den deutlich schwächer ausgeprägten anomalen Mischalkaliefekt, der bei Gläsern beobachtet wurde, an denen unterhalb der Glasübergangstemperatur ein Ionenaustausch durch geführt wurde.

Die genannten klassischen Modelle zeichnen sich dadurch aus, dass für die Geschwindigkeit der Ionen eine thermische Verteilung angenommen wird. Die räumlichen Fluktuationen in der Glasstruktur werden hingegen im Rahmen der Störungsrechnung berücksichtigt und durch ihre Korrelationsfunktionen charakterisiert.

quantenmechanisches Modell In der Liouville-Gleichung der klassischen Statistik sind die Orts- und Impulskoordinaten aneinander gekoppelt. Es ist im Allgemeinen nicht möglich, die Liouville-Gleichung mit Hilfe eines Separationsansatzes zu lösen. Demgegenüber bietet die Schrödingergleichung der Quantenmechanik den Vorteil, dass die Zeitentwicklung eines Systems in Abhängigkeit von einer Koordinate berechnet werden kann. Aus verschiedenen Streuexperimenten ist bekannt, dass Gläser auf einer größeren Längenskala als homogen betrachtet werden können. Aus diesem Grund erscheint die Impulsdarstellung für die quantenmechanische Beschreibung von Gläsern geeignet zu sein. Gläser sind Viel-Teilchensysteme und befinden sich außerhalb des thermischen Gleichgewichts. daher empfiehlt sich die Verwendung der Keldysh-Technik, die bereits vielfach für die Beschreibung von Transportvorgängen in verschiedenen ungeordneten Systemen verwendet wurde.

In einem ersten Modell wird analog zum Vorgehen bei der Vlasov-Fokker-Planck

der Einfluss der Glasumgebung durch ein statisches Potential dargestellt. Zusätzlich können die Ionen an anderen Ionen oder an Phononen gestreut werden. Die Keldysh-Technik zeichnet sich dadurch aus, dass die beiden möglichen Richtungen des Zeitpfeiles unterschiedlich behandelt werden müssen. Die verwendeten Potentiale besitzen ebenso wie die Greensfunktionen eine Diagrammstruktur.

Um die Dynamik der Glasstruktur besser zu berücksichtigen kann auch die Glasumgebung als quantenmechanisches System mit Hilfe der Keldysh-Technik modelliert werden. Es lässt sich zeigen, dass der Stromoperator nicht notwendigerweise als Summe aus den Operatoren für den paramagnetischen und den diamagnetischen Strom dargestellt werden kann sondern konsistent aus der Kontinuitätsgleichung und den Greensfunktionen berechnet werden muss. Die Korrekturen zum Stromoperator und die Greensfunktion müssen aus einer Dyson-Gleichung berechnet werden. Diese beiden Berechnungen können im Gegensatz zu eine in der Literatur häufig verwendeten Ansatz nicht separat voneinander durchgeführt werden, da sowohl der Stromoperator als auch die Greensfunktion von den räumlichen und zeitlichen Fluktuationen des Systems abhängen.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Gleichstromleitfähigkeit des Systems gleich Null falls die Lebensdauern aller Zustände ungleich Null sind. Außerhalb des thermischen Gleichgewichts kann das System lokal durch eine Temperatur charakterisiert werden. Die Leitfähigkeit ergibt sich in diesem Fall aus einer Verteilungsfunktion für die verschiedenen Zustände.

In guter Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die Hauptbeiträge zur Leitfähigkeit in der Umgebung der Dispersionsrelation hervor gerufen werden, auch wenn hier keine eindeutige Dispersionsrelation existiert. Die experimentell bestimmte Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Alkalisystems sowie der Mischalkaliefekt können für kleine Konzentrationen qualitativ wieder gegeben werden. Für höhere Konzentrationen ergeben sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen Abweichungen, die auf analytischem Weg nicht genauer bestimmt werden können, möglicherweise jedoch auf die vorgenommenen Näherungen bei der Berechnung der relevanten Integrale zurück zu führen sind. Die experimentell bestimmte Wechselstromleitfähigkeit kann ebenfalls qualitativ wiedergegeben werden, es ergeben sich jedoch leichte Abweichungen im Wert des relevanten Exponenten. Die experimentell bestimmten Exponenten besitzen zudem für verschiedene Gläser unterschiedliche Werte.

Der Mischalkaliefekt ist dem vorliegenden Modell zufolge für niedrige Ionenkonzentrationen in erster Linie auf eine Abhängigkeit der Fermienergie vom Kompositionsverhältnis der verschiedenen Ionen zurückzuführen. Diese Abhängigkeit ist dem vorgestellten Modell zufolge auf die Streuung zwischen den Teilchen zurückzuführen. Die Streuung durch andere Ionen hat demzufolge einen Einfluss auf die Lebensdauern der Zustände eines Ions. dies betrifft insbesondere auch die Zustände, die zu kleinen Impulsen zugeordnet werden können.

Physikalisch kann die Ursache für den Mischalkaliefekt, die sich aus dem vorgestellten Modell ergibt, folgendermaßen interpretiert werden:

Aufgrund der Streuung zwischen den unterschiedlichen Teilchen werden Teilchen, die einen kleinen Impuls haben nach einer gewissen Zeit wieder zu höheren Impulsen angeregt. Die Häufigkeit solcher Streuprozesse hängt sowohl von den Wechselwirkungspotentialen als auch von der Glasstruktur ab, da die Stöße auch indirekt über die Glasmatrix weitergegeben werden können. Wird ein Teil der Ionen ausgetauscht, so verändern sich die Wahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Streuprozesse und somit die Lebensdauern der Teilchenzustände. Dies hat einen Einfluss auf die Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Zustände und somit auch auf die Fermienergie.

Zusätzlich besteht dem vorgestellten Modell zufolge ein Zusammenhang zwischen den dynamischen partiellen Struktur Faktoren des Glases und dem Kompositionsverhältnis. Dieser kann alleine auf eine Änderung der Dispersionsrelation der Phononen oder auf eine zusätzliche Änderung der Struktur zurückzuführen sein. Dies wiederum bewirkt insbesondere für hohe Ionenkonzentrationen eine Änderung der Fermienergie.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass verschiedene Eigenschaften der Leitfähigkeit von Gläsern auf Grundlage analytischer, mikroskopischer Modelle reproduziert werden können. Auf Grundlage der vorgestellten Modelle ist es möglich, numerische Berechnungen der Leitfähigkeit von Gläsern vorzunehmen.

Summary

We propose two different models for the ion transport in ion conducting glasses. In our first approach, we assume that the structural and the dynamical disorder of the system are independent from each other. The starting point of our calculation is a many-particle Fokker-Planck equation for the distribution function of the ions. The system consists of two different kinds of ions. The ions interact with each other and with the glass particles. The interaction with the glass is modelled by stochastic, time independent potentials. As the conductivity of the system is an effective one-particle observable, it is sufficient to calculate a one-particle distribution function. This distribution function is the solution of a Vlasov-Fokker-Planck equation. Additionally we calculate the diffusion coefficient of the charge center in the framework of an effective two-particle model.

We find that the conductivity of the system depends in a non-linear way on the concentrations of the different ions and on their composition ratio. Although these calculations differ from the mixed alkali effect, the analytical results give a possible explanation for the weak mixed alkali effect.

Our second model includes the dynamics of the ions as well as the dynamics of the glass structures. The linear response to an external electrical field and the dynamic structure factors of the glass are calculated in the framework of the Keldysh technique. It is assumed that the interaction potentials and the masses of the particles are given. There is a strong coupling of the two-particle Green's functions and the one-particle Green's functions. The Green's functions are approximated by perturbation theory up to second order. Because of different scattering processes, the lifetimes of the one-particle states are finite and depend on the concentrations and on the composition ratios of the different ingredients. There is a coupling between these lifetimes and the Fermi energies of the particles. The analytically calculated

conductivity depends in a non-linear way on the concentrations of the alkali ions, which fits very well to the experimental data for low concentrations. The calculated conductivity of alkali glasses shows a mixed alkali effect, which is also in qualitative accordance with the experimental results. Additionally our model predicts a non-linear dependence of the conductivity of mixed anion glasses on the composition ratio.

Literaturverzeichnis

- [1] JAIN, H., N.L. PETERSON und H.L. DOWNING: *Tracer diffusion and electrical conductivity in sodium-cesium silicate glasses.*
J. Non-Cryst. Solids, 55:283, 1983.
- [2] CRAMER, C., S. BRUNKLAUS, E. RATAI und Y. GAO: *New Mixed Alkali Effect in the ac Conductivity of Ion-Conducting Glasses.*
Physical Review Letters, 91:266601, 2003.
- [3] CRAMER, C., S. BRÜCKNER, Y. GAO und K. FUNKE: *Ion dynamics in mixed alkali glasses.*
Phys. Chem. Chem. Phys., 4:3214, 2002.
- [4] DUBIEL, M., B. ROLING und M. FÜTING: *AC conductivity and ion transport in K-for-Na-ion-exchanged glasses: exchange experiments below and above the glass transition temperature.*
J.Non-Cryst.Solids, 331:11, 2003.
- [5] J.SWENSON, A.MATIC, A.BRODIN, L. BÖRJESSON und W.S.HOWELLS: *Structure of mixed alkali phosphate glasses by neutron diffraction and Raman spectroscopy.*
Physical Review B, 58:11331, 1998.
- [6] KARLSSON, C., E. ZANGHELLINI, J. SWENSON, B. ROLING, D.T. BOWRON und L. BÖRJESSON: *Structure of mixed alkali/alkaline-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy.*
Physical Review B, 72, 2005.
- [7] SOHNS, J.: *Diffusionseffekte in kompositionell variablen Alkalieffekten.*
Diplomarbeit, Universität Ulm, 2005.
- [8] TAKAHASHI, M., H. TOYUKI, N. UMESAKI, K. KAWAMURA, M. TATSUMISAGO und T. MINAMI: *Molecular dynamics simulation of the mixed anion glasses.*

- J.Non-Cryst.Solids, 150:103, 1992.
- [9] CORDES, HARALD: *Zum Mechanismus des Ladungstransports in ionischen Gläsern.*
Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2000.
- [10] JAIN, H. und X. LU: *Is there a mixed alkali effect in the low temperature ac conductivity of glasses?*
J. of Non-cryst.Solids, 196:285, 1996.
- [11] LU, X., H. JAIN und O. KANERT: *Low-temperature electrical conductivity of oxide glasses.*
J.Non-Cryst.Solids, 172:1436, 1994.
- [12] SCHULZ, B. M.: *Diffusion in Gläsern und anderen komplexen Systemen.*
Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [13] BUNDE, A., K. FUNKE und M.D. INGRAM: *Ionic glasses: History and challenges.*
Solid State Ionics, 105:1–13, 1998.
- [14] FOSTER, L.M., M.P. ANDERSON, G.V. CHANDRACHEKHAR, G.BURNS und R.B. BRADFORD: *The mixed alkali effect in (K,Na)- β -gallate fast ion conductor.*
J. Chem. Phys, 75:2413, 1981.
- [15] GHOSH, S. und A. GHOS: *Mixed mobile ion effect in fluoride glasses.*
Physical Review B, 66:132204, 2002.
- [16] ISARD, K.O.: *The mixed alkali effect in glass.*
J.Non-Cryst.Solids, 1:235, 1969.
- [17] DAY, D.E.: *Mixed Alkali Glasses - Their properties and issues.*
J.Non-Cryst.Solids, 21:343, 1976.
- [18] ROUSE, G.B., P.J. MILLER und W.M. RISEN: *mixed alkali glass spectra and structure.*
J.Non-Cryst.Solids, 28:193, 1978.
- [19] LEE, W.K., J.F. LIU und A.S.NOWICK: *Limiting behaviour of ac conductivity in ionically conducting Crystals and Glasses: A new Universality.*
Physical Review Letters, 67:1559, 1991.
- [20] K.FUNKE, B. ROLING und M.LANGE: *Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts.*
Solid State Ionics, 105:195, 1998.

- [21] REAU, J.M., H. KAHNT, M. POULAIN und P. HAGENMÜLLER: *Cation Effects in some Series of Mixed Alkali Fluoride Glasses*.
Z. anorg. allg. Chemie, 598/599:269, 1991.
- [22] MACHIDA, N., M. KAWACHI, A. UEDA, T. SHIGEMATSU, N. NAKANISHI, M. TAKAHASHI und T. MINAMI: *Mixed anion effect of silver ion conducting glasses in the systems $AgI - Ag_2MoO_4 - Ag_3PO_4$ and $AgI - Ag_2MoO_4 - Ag_2PO_{3.5}$ and structural study by ^{31}P MAS - NMR*.
Solid State Ionics, 79:273, 1995.
- [23] DUTTA, A. und A. GHOSH: *Effect of alkaline-earth ions on the dynamics of alkali ions in bismuthate glasses*.
Physical Review B, 72:224203, 2005.
- [24] GHOSH, S. und A. GHOSH: *Ion dynamics and mixed mobile ion effect in fluoride glasses*.
Journal of Applied Physics, 97:123525, 2005.
- [25] FRISCHAT, G.H. und H.-E. SCHÜTZ: *Ionenaustausch und elektrische Leitfähigkeit an Gläsern des Systems $Na_2O - Rb_2O - SiO_2$: Aufbau von elektrischen Widerstandsbarrieren durch Ionenaustausch*.
Glastechn.Ber., 49:162, 1976.
- [26] TOMANDL, G. und H.A. SCHAEFFER: *The Physics of Non-Crystalline Solids*, Kapitel Relation between the mixed alkali effect and the electrical conductivity of ion-exchanged glasses, Seiten 480–485.
Trans. Tech. Publ., 1977.
- [27] INGRAM, M.D., J.E. DAVIDSON, A.M. COATS, E.I. KAMITSOS und J.A. KAPOUTSIS: *Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses*.
Glastechn.Ber.Glass.Sci., 73:89, 2000.
- [28] UHLIG, H., S. BENNINGTON und J-B SUCK: *Dynamics of modified glass networks*.
J.Phys:Condens.Matter, 12:6979, 2000.
- [29] VOIGT, U., H. LAMMERT, H. ECKERT und A. HEUER: *Cation clustering in lithium silicate glasses: Quantitative description by solid-state NMR and molecular dynamics simulations*.
Physical Review B., 72:064207, 2005.
- [30] GRABINSKI, R.: *Modellierung von Beugungsintensitäten kovalenter Gläser mittels Streuung an Atomclustern*.

- Doktorarbeit, Universität Bonn, 2004.
- [31] BEAUFILS, S., M. BIONDUCCI, C. ECOLIVET, R. MARCHAND und A. LE SAUZE: *First diffraction peak in alkali metaphosphate glasses*.
Solid State Communications, 116:687, 2000.
- [32] WOODCOCK, L.V., C.A. ANGELL und P. CHEESEMAN: *Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silicate*.
The Journal of Chemical Physics, 65:1565, 1976.
- [33] MÜLLER, C., E. ZIENICKE, S. ADAMS, J. HABASAKI und P. MAASS: *Comparison of ion sites and diffusion paths in glasses obtained by molecular dynamics simulations and bond valence analysis*.
Physical Review B, 75:014203, 2007.
- [34] BELASHCHENKO, D.K.: *Computer simulation of the structure and properties of non-crystalline oxides*.
Russian Chemical Reviews, 66(9):733, 1997.
- [35] KNOTH, H. R.: *Molekulardynamiksimulationen zur Untersuchung des Mischalkali-Effektes, in silikatischen Gläsern*.
Doktorarbeit, Universität Mainz, 2004.
- [36] LAMMER, H. und ANDREAS HEUER: *Contributions to the mixed-alkali effect in molecular dynamics simulations of alkali silicate glasses*.
Physical Review B, 72:214202, 2005.
- [37] ROLING, B., A. HAPPE, K. FUNKE und M.D. INGRAM: *Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses*.
Physical Review Letters, 78:2160, 1997.
- [38] J.HABASAKI, K.L.NGAI und Y.HIWWATARI: *Cooperativity blockage in the mixed alkali effect as revealed by molecular-dynamics simulations of alkali metasilicate glass*.
Journal of Chemical Physics, 121:925, 2004.
- [39] MASCIOVECCHIO, C., A. MERMET, G. RUOCCO und F. SETTE: *Experimental Evidence of the Acousticlike Character of the High Frequency Excitations in Glasses*.
Phys. Rev. Lett., 85(6):1266–1269, Aug 2000.
- [40] JAYAKUMAR, S., P.PREDEEP und HARIKUTTAN UNNITHAN: *Effect of germanium content on the medium range order and the vibrational analysis of Ge-Se*

- chalcogenide glass system.*
physics states solids B, 241:2457, 2004.
- [41] GARDINER: *Handbook of Stochastic Methods.*
Springer, 1997.
- [42] KAMENEV, A.: *Keldysh and Doi Peliti Techniques for out-of-Equilibrium Systems.*
cond-mat, Seite 0109316, 2001.
- [43] KLEINERT, H.: *Path Integrals in quantum mechanics, statistics, and polymer physics.*
H. Kleinert, 2006.
- [44] JAUHO, A. P.: *Introduction to the Keldysh Nonequilibrium Green Function Technique*, Oct 2006.
- [45] SCHMIELAU, TIM: *Matrixgreenfunktion und instationäre Prozesse.*
Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1995.
- [46] FEIGEL'MAN, M.V., A.I. LARKIN und M.A. SKVORTSOV: *Keldysh action for disordered superconductors.*
Physical Review B, 61:12361, 2000.
- [47] SKVORTSOV, M.A., M.V. FEIGEL'MAN und A.I. LARKIN: *Superconductive proximity effect in interacting disordered conductors.*
Physical Review B, 63:134507, 2001.
- [48] RAIMONDI, R. und G. SAVONNA: *Electronic thermal conductivity of disordered metals.*
cond-math, Seite 0402245, 2004.
- [49] RAMMER, J. und H.SMITH: *Quantum field-theoretical methods in transport theory of metals.*
Reviews of Modern Physics, 58(2):323, 1986.
- [50] P.SCHWAB, R.RAIMONDI: *Coherent transport in disordered metals out of equilibrium.*
European Physical Journal B, 24:525, 2001.
- [51] LEE, P.A. und T.V. RAMAKRISHNAN: *Disordered electronic systems.*
Reviews of Modern Physics, 57(2):287, 1965.
- [52] BROUWER, P.: *Theory of Many-Particle Systems.*
Cornell University, 2005.
- [53] CUGLIANDOLO, L.F. und G. LOZANO: *Real-time non-equilibrium dynamics of*

- quantum glassy systems.*
cond-math, Seite 9807138, 1998.
- [54] BUNDE, A., R. FUNKE und M.D. INGRAM: *A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials.*
Solidstate ionics, 86:1311, 1996.
- [55] MAASS, P., A. BUNDE und M.D. INGRAM: *Ion Transport Anomalies in Glasses.*
Physical review Letters, 68:3064, 1992.
- [56] SCHULZ, B.M., M. DUBIEL und M. SCHULZ: *A cooperative model for the mixed mobile ion effect in covalent glasses.*
J. Non-Cryst. Solids, 241:149, 1999.
- [57] SWENSON, J. und S.ADAMS: *Mixed Alkali Effect in Glasses.*
Physical review Letters, 90:155507, 2003.
- [58] FUNKE, K.: *Jump relaxation model and coupling model - a comparison.*
J. Non-Cryst. Solids, 172:1215, 1994.
- [59] BELOSTOTSKY, V.: *Defect model for the mixed mobile ion effect.*
Journal of Non-Crystalline Solids, 353:1078–1090, 2007.
- [60] M.MAYER, N.NICOLOSO und V.JAENISCH: *Percolation model for the anomalous conductivity of fluorite-related oxides.*
Physical Review B, 56:5961, 1997.
- [61] HUNT, A.: *The mixed-alkali effect discussed within the context of percolative transport.*
J.Non-Cryst.Solids, 220:1, 1997.
- [62] KLASSMANN, W.: *Eine hydrodynamische Beschreibung des Plasmas im Rahmen der BBGKY-Hierarchie.*
Zeitschrift für Physik, Seiten 83–100, 1967.
- [63] DRESSLER, K.: *Steady States in Plasma Physics- The Vlasov-Fokker-Planck Equation.*
Technischer Bericht, Universität Kaiserslautern, 1989.
- [64] BARKAI, E. und V.N. FLEUROV: *Generalized Einstein relation: A stochastic modelling approach.*
Physical Review E, 58:1296, 1998.
- [65] L.D. LANDAU, E.M.LIFSCHITZ: *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Statistische Physik Teil 2.*

- Akademie Verlag, 1979.
- [66] MILLS, R.: *Propagators for Many-Particle Systems*.
Gordon and Breach Science Publishers, 1969.
- [67] RUOCCO, G., F. SETTE, R. DI LEONARDO, G. MONACO, M. SAMPOLI,
T. SCOPIGNO und G. VILIANI: *Relaxation Processes in Harmonic Glasses?*
Phys. Rev. Lett., 84(25):5788–5791, Jun 2000.
- [68] MAYOR, M., V., PARISI, G. und P. VERROCCHIO: *Dynamical structure factor
in disordered systems*.
Phys. Rev. E, 62(2):2373–2379, Aug 2000.
- [69] DIEZEMANN, GREGOR, HANS SILLESCU, GERALD HINZE und ROLAND BÖH-
MER: *Rotational correlation functions and apparently enhanced translatio-
nal diffusion in a free-energy landscape model for the α relaxation in glass-
forming liquids*.
Phys. Rev. E, 57(4):4398–4410, Apr 1998.
- [70] DU, J. und L.R. CORRALES: *First sharp diffraction peak in silicate glasses:
Structure and scattering length dependence*.
Physical Review B, 72:092201, 2005.
- [71] GÖTZE, W.: *Glasige Relaxation von Flüssigkeiten*.
Physik Journal, 5(8/9):35, 2006.
- [72] ÖTTKING, ROLF: *Langwellige Magnonen und Phononen und rotonenähnliche
Anregungen in amorphen Festkörpern*.
Doktorarbeit, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Techni-
schen Universität Ilmenau, 2003.
- [73] KASHIRIN, V.B.: *Dispersion of Phonon Excitations in model amorphous Struc-
tures*.
Russian Physics Journal, 37(4):31, 1994.
- [74] ZIER, M.: *Vergleich zweier Methoden zur Berechnung des dynamischen Struk-
turfaktors für klassische Systeme*.
Zeitschrift für Physik, 242:21–30, Februar 1971.
- [75] RICHTER, J. und K. VOSS: *Dispersionsrelation der Vlasov-Gleichung*.
Annalen der Physik, 21(5/6):1968, 303.
- [76] GREY, S. GARY, SIDNEY R. NAGEL und A. RAHMAN: *Zone boundaries in
glasses*.
Phys. Rev. B, 29(10):5968–5971, May 1984.

- [77] WAGNER, M.: *expansions of nonequilibrium Green's functions*.
Physical Review B, 44:6104, 1990.
- [78] B.MANDAL und S. GUPTA: *Pseudo-Hermitian Interaction in Relativistic Quantum Mechanics*, 2007.
- [79] ABRIKOSOV, G. und DZYALOSHINSKI: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*.
Prentice-Hall, 1964.

Dank

Herrn Prof. Dr. Michael Schulz danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die Begleitung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Peter Reineker danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweit-Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die vielfältige Unterstützung.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Atmosphäre.

Ich danke allen, die mich durch ihre Anteilnahme zur Erstellung dieser Arbeit ermutigt haben.

Curriculum vitae

Name:	Joachim Sohns
Geburtsdatum:	06.06.1980
Geburtsort:	Stuttgart
Familienstand:	ledig
1986 - 1990	Besuch der Haier-Grundschule Göppingen-Faurndau
1990 - 1999	Besuch des Mörike-Gymnasium Göppingen
06/1999	Allgemeine Hochschulreife
07/1999-04/2000	Wehrdienst in Feldkirchen(Niederbayern) und München
05/2000 - 08/2005	Physikstudium an der Universität Ulm
09/2001	Vordiplom
08/2005	Diplom
10/2005 - 06/2008	Bearbeitung des Themas der vorliegenden Dissertation im Institut für Theoretische Physik der Universität Ulm

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Die vorliegende Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in dieser oder ähnlicher Form in einem anderen Promotionsverfahren vorgelegt.

Ulm, den 16. Juni 2008

(Joachim Sohns)