

KfK 4917  
September 1991

# **Supraleitung im homogenen Elektronengas: Austausch- und Korrelationseffekte**

T. Büche  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

**KfK 4917**

**SUPRALEITUNG IM HOMOGENEN ELEKTRONENGAS:  
AUSTAUSCH- UND KORRELATIONSEFFEKTE\***

T. Büche

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\*von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluß von Austausch- und Korrelationseffekten auf den Normalzustand und auf die supraleitenden Eigenschaften des homogenen Elektronengases untersucht. Die Untersuchungen erweitern frühere Arbeiten von Rietschel und Sham über die exakte Lösung der Eliashberggleichungen für die durch RPA abgeschirmte Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Dies geschieht in zwei Schritten: Im ersten Schritt wird die dielektrische Funktion durch lokale Feldkorrekturen modifiziert, während im zweiten Schritt die Spinabhängigkeit der Elektron-Elektron-Wechselwirkung explizit im Rahmen eines von Kukkonen und Overhauser vorgeschlagenen phänomenologischen Modells berücksichtigt wird. Dies ist gleichbedeutend mit der Berücksichtigung von Vertexkorrekturen. Das wichtigste Ergebnis ist das folgende: Lokale Feldkorrekturen können alleine nicht das Artefakt der Plasmon-induzierten Supraleitung im homogenen Elektronengas in RPA beseitigen, was sich in negativen Werten des Coulombpseudopotentials  $\mu^*$  widerspiegelt. Nur die zusätzliche Berücksichtigung von spinabhängigen Vertexkorrekturen führt zu positiven Werten von  $\mu^*$ , die für elektronische Dichten von  $1 \leq r_s \leq 5$  von der Größenordnung  $\mu^* \sim 0.05-0.1$  sind.

In einem letzten Schritt wird der Formalismus zur Berechnung von  $\mu^*$  am Beispiel von Vanadium auf Kristallelektronen erweitert.

## **Superconductivity in the Homogeneous Electron Gas: Exchange and Correlation Effects**

### Abstract

We examine the influence of exchange and correlation effects on normal-state and superconducting properties of the homogeneous electron gas. Our investigations extend an earlier paper by Rietschel and Sham on exact solutions of Eliashberg's equations for the random-phase-approximation (RPA)-screened Coulomb interaction between the electrons. We do this in two steps: In a first step, the dielectric function is modified by including local-field corrections, while in a second step, the spin dependence of the electron-electron interaction is taken into account explicitly within a phenomenological model first proposed by Kukkonen and Overhauser. This latter step is synonymous with consideration of vertex corrections. Our main result is the following: Local-field corrections alone are not able to remove the artifact of plasmon-induced superconductivity in the RPA-screened electron gas as reflected by negative values for the Coulomb pseudopotential  $\mu^*$ . Only additional consideration of spin-dependent vertex corrections leads to values for  $\mu^*$  which are positive throughout and of order 0.05-0.1 for electronic densities  $1 \leq r_s \leq 5$ .

In a last step we extend the formalism for  $\mu^*$  to crystal electrons taking vanadium as example.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<b>I. EINLEITUNG</b> .....	1
<b>II. SUPRALEITUNG IM HOMOGENEN ELEKTRONENGAS: AUSTAUSCH- UND KORRELATIONSEFFEKTE</b> .....	4
II.1 Einführung .....	4
II.2 Die Eliashberggleichungen, Numerik, Ergebnisse in RPA .....	5
II.3 Lokale Feldkorrekturen, Einfluß auf Normalzustands- daten und $\mu^*$ .....	18
II.4 Spinabhängige Wechselwirkungen .....	30
<b>III. EINFLUSS VON VIELTEILCHENEFFEKTEN AUF DIE QUASITEILCHENDISPERSION VON Na</b> .....	44
III.1 Einführung, Motivation .....	44
III.2 Ein Verfahren zur analytischen Fortsetzung der Selbstenergie auf die reelle Achse .....	45
III.3 Analytische Fortsetzung der Normalzustandsselbstenergie .....	50
III.4 Bestimmung der Quasiteilchendispersion für verschiedene Wechselwirkungsmodelle .....	56
<b>IV. FORMALISMUS ZUR LÖSUNG DES COULOMBTEILS DER ELIASHBERGGLEICHUNGEN FÜR KRISTALL- ELEKTRONEN AM BEISPIEL VON VANADIUM</b> .....	64
IV.1 Einführung .....	64
IV.2 Bandstruktur und Paulisuszeptibilität von Vanadium .....	66
IV.3 Beschreibung des Formalismus, Realisierung, Testrechnungen .....	76
IV.4 Die Dichteantwort von Vanadium in RPA .....	88
<b>V. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	101
<b>ANHANG A - C</b> .....	103
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	110

## I. EINLEITUNG

Ein Ziel der Forschung auf dem Gebiet der Supraleitung ist die Erstellung einer parameterfreien mikroskopischen Theorie des supraleitenden Zustandes, die nicht nur die Berechnung der Übergangstemperatur bekannter Supraleiter gestattet, sondern auch die Vorhersage der Sprungtemperatur von neuen, noch nicht hergestellten Materialien ermöglicht. Als Voraussetzung dafür muß sowohl der normalleitende Grundzustand als auch der Kopplungsmechanismus der betrachteten Systeme bekannt sein.

Bei den neuen keramischen Supraleitern ist in naher Zukunft nicht mit einer solchen Theorie zu rechnen, da der Kopplungsmechanismus noch ungeklärt ist. Auch bei den klassischen Supraleitern, bei denen der zugrundeliegende Kopplungsmechanismus (Elektron-Phonon-Kopplung) ebenso wie der geeignete Formalismus (Eliashbergtheorie) bekannt ist, bereitet die parameterfreie Berechnung der Sprungtemperatur noch sehr große Probleme [1]. Dabei stellt neben der elektronischen Bandstruktur und der Elektron-Phonon-Kopplung die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor dar, dessen Einfluß bis heute nur grob abgeschätzt werden kann.

Für im Vergleich zu elektronischen Anregungen kleine Phononenergien ( $\omega_{ph} \ll E_f$ ) können Phonon- und Coulombteil der Eliashberggleichungen getrennt gelöst werden [2]. Bei der Lösung des Phononteils wird der Einfluß der hochfrequenten Coulombwechselwirkung durch ein effektives Potential  $\mu^*$  (Coulombpseudopotential) und eine dazugehörige Cutofffrequenz (üblicherweise  $(\omega_c \sim 5\omega_d)$ ) beschrieben. Das Potential  $\mu^*$  verschwindet für  $\omega > \omega_c$  und wird für  $\omega < \omega_c$  als konstant angenommen. Dieses Verfahren ist exakt, wenn das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  durch Lösung des Coulombteils der Eliashberggleichungen berechnet wird. In diesem Rahmen ist die Lösung des Phononteils bei vorgegebener Bandstruktur und Elektron-Phonon-Kopplung heute eine Routinearbeit [1]. Der Grund dafür sind die im Vergleich zu elektronischen Energien kleinen Phononenenergien ( $\omega_{pl} \ll E_f$ ). Phononen können deshalb Elektronen nicht weit von der Fermikante wegstreuen. Dadurch wird die Gapgleichung eindimensional und relativ leicht lösbar. Weitere Vereinfachungen ermöglicht das Migdalsche Theorem. Dieses Theorem besagt, daß aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Phononen und der relevanten Elektronen ( $c/v_f \ll 1$ ) Vertexkorrekturen vernachlässigt werden können.

Die Berechnung der Bandstruktur, der Elektron-Phononkopplung und  $\mu^*$  stellt dagegen ein großes Problem dar. Zur Berechnung der Bandstruktur und der Elektron-Phonon-Kopplung existieren inzwischen mikroskopische Theorien und numerische Verfahren, die zumindest bei einigen einfachen Metallen zu Erfolgen bei der Berechnung der Sprungtemperatur geführt haben [3,4]. Dagegen ist die "ab initio"-Berechnung von  $\mu^*$  bis heute ein ungelöstes Problem. Quantitative Rechnungen existieren nur für das homogene Elektronengas in RPA [5]. Das Elektronengas kann aber höchstens als Modell für die Alkalimetalle benutzt werden. Die wesentlichen Schwierigkeiten bei der Berechnung von  $\mu^*$  beruhen letztlich auf den hohen Plasmaenergien ( $\omega_{pl} \sim E_f$ ). Dadurch können die elektronischen Impulse nicht auf die Fermikante beschränkt werden, die Gleichungen werden selbst für isotrope Systeme zweidimensional. Da auch das Migdalsche Theorem nicht gültig ist, wird die Auswahl geeigneter Diagramme zur Lösung des Coulombteils praktisch unmöglich.

Im Prinzip kann  $\mu^*$  mit Hilfe des Isotopeneffektes oder durch Tunnelspektren bestimmt werden. Da nur für wenige Elemente geeignete Isotope zur Verfügung stehen und der indirekte Isotopeneffekt (vor allem bei komplizierteren Verbindungen) die Ergebnisse verfälscht, ist der Isotopeneffekt nur recht eingeschränkt zur Bestimmung von  $\mu^*$  zu gebrauchen. McMillan [6] berechnete durch Mittelung einiger aus Isotopeneffektmessungen erhaltenen Werte von  $\mu^*$  den empirischen Wert  $\mu^* = 0.13$ . Durch Verallgemeinerung schloß er auf  $\mu^* = 0.13$  bei Übergangsmetallen und  $\mu^* = 0.1$  bei einfachen Metallen. Diese Werte wurden zusammen mit der gemessenen Sprungtemperatur und der Debyefrequenz dazu benutzt, die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante für Niob-artige Phononspektren zu berechnen. Die andere Möglichkeit,  $\mu^*$  experimentell zu bestimmen, ist die Inversion der Gapgleichung (für stark koppelnde Supraleiter). In der von McMillan und Rowell eingeführten Methode [7] kann außer  $\alpha^2 F(\omega)$  auch das Coulombpseudopotential extrahiert werden. Die berechnete Gapfunktion wird dabei durch Variation von  $\mu^*$  so modifiziert, daß das berechnete Gap den experimentellen Wert annimmt. Die Auswertung ist mit einigen Unsicherheiten behaftet, außerdem existieren Tunnelmessungen nicht für alle Supraleiter. McMillan und Rowell [7] berechneten mit dieser Methode in guter Übereinstimmung mit dem empirischen Wert von McMillan für Blei  $\mu^* = 0.1$ . Diese Übereinstimmung und die Erfolge bei der Behandlung von einfachen Metallen haben dazu geführt, daß bis heute bei fast allen Berechnungen der Sprungtemperatur der empirische Wert  $\mu^* = 0.1-0.13$  benutzt wird.

Die Benutzung von  $\mu^*=0.1-0.13$  ist nicht nur vom theoretischen Standpunkt aus sehr unbefriedigend, sondern führt auch bei vielen Systemen zu falschen Ergebnissen. So erhält man z.B. bei Vanadium durch Lösung des Phononteils der Eliashberggleichungen mit  $\mu^*=0.13$  eine Sprungtemperatur von  $T_c=19$  K [8] gegenüber einem experimentellen Wert von  $T_c=5.4$  K [9]. Die mikroskopische Berechnung ist außerdem notwendig, um den Einfluß von exzitonischen Kopplungsmechanismen (Plasmonen etc.) auf die Sprungtemperatur quantitativ untersuchen zu können. Solche exzitonischen Mechanismen könnten z.B. in den neuen HTSL eine wichtige Rolle spielen [10].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der mikroskopischen Berechnung von  $\mu^*$ . Der erste Teil der Arbeit erweitert die von Rietschel und Sham [5] begonnenen Studien am homogenen Elektronengas. Dabei wird ein von Kukkonen und Overhauser [11] vorgeschlagenes Modell der Elektron-Elektron-Wechselwirkung benutzt. Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Quasiteilchendispersion im Elektronengas untersucht. Die Ergebnisse verschiedener Modelle der Wechselwirkung werden mit Photoemissionsmessungen und anderen Theorien verglichen. Im dritten Teil der Arbeit erfolgt eine Erweiterung des Formalismus zur Berechnung von  $\mu^*$  für Kristallelektronen. Nachdem Vertexkorrekturen in einem Modellsystem (homogenes Elektronengas) studiert worden sind, ist diese Erweiterung der nächste logische Schritt in Richtung einer mikroskopischen Theorie des Coulombspseudopotentials  $\mu^*$ . Der Formalismus zur Lösung der Normalzustands- und der Gapgleichung in RPA wird am Beispiel von Vanadium entwickelt und mit Hilfe einer von Stenzel und Winter [12] eingeführten Methode zur Durchführung der Brillouinonenintegration realisiert.

## II. SUPRALEITUNG IM HOMOGENEN ELEKTRONENGAS: AUSTAUSCH- UND KORRELATIONSEFFEKTE

### II.1 Einführung

Das homogene Elektronengas ist ein ideales System, um Vielteilcheneffekte zu studieren. Der positive Ladungshintergrund sorgt ausschließlich für Ladungsneutralität. Bestimmende Wechselwirkung ist allein die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen unter Berücksichtigung des Pauliprinzips. Das Modell ist aufgrund der Translationsinvarianz und der Isotropie relativ einfach zu behandeln. In den letzten 30 Jahren wurden sehr vielfältige Untersuchungen bezüglich Grundzustandseigenschaften und Quasiteilcheneigenschaften durchgeführt. Ausserdem existiert eine sehr fortgeschrittene Theorie der Dichteantwort des Systems auf externe, durch Ladungen induzierte (longitudinale) Störfelder. Diese Dichteantwort stellt einen wesentlichen Teil der dynamisch abgeschirmten Coulombwechselwirkung dar und wird deshalb zur Berechnung der Selbstenergie benötigt. Obwohl das Elektronengas eine einfache Modellvorstellung ist, können in guter Näherung die Leitungselektronen von Alkalimetallen durch freie Elektronen beschrieben werden. Man hat also auch Möglichkeiten, die Aussagen des Modells in gewissen Grenzen experimentell zu überprüfen.

In einem ersten Schritt in Richtung der mikroskopischen Berechnung von  $\mu^*$  haben Rietschel und Sham [5] (im folgenden als RS bezeichnet) die Eliashberggleichungen des homogenen Elektronengases vollnumerisch gelöst. Die abgeschirmte Wechselwirkung zwischen den Elektronen wurde in RPA beschrieben, Vertexkorrekturen wurden vernachlässigt. Die Gleichungen wurden selbstkonsistent unter Beibehaltung der vollen Impuls- und Frequenzabhängigkeit der Selbstenergie gelöst. Bei der Berechnung von  $\mu^*$  wurden Selbstenergiekorrekturen berücksichtigt. Die Knotenstruktur der Gapgleichung zeigte, daß die in anderen Arbeiten [13,14] oft benutzten frequenzunabhängigen Näherungen, ebenso wie die Vernachlässigung von Selbstenergiekorrekturen, zu falschen Ergebnissen führen. Innerhalb der RS-Theorie lieferte die RPA für das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  für geringe Dichten negative Werte. Das ist gleichbedeutend mit dem Auftreten von Supraleitung durch Austausch virtueller Plasmonen. Zusammen mit einer Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten  $\lambda=0.16$  folgt damit z.B. für das Alkalimetall Na ( $r_s \sim 4$ ) eine Sprungtemperatur von  $T_c \sim 2$  K, im Widerspruch zum Experiment, in dem Na bis hinunter zum Millikelvinbereich normalleitend bleibt. Der Grund für dieses Versagen der RPA liegt in der Vernachlässigung von Vertexkorrekturen. In einem einfachen frequenzabhängigen Modell der Gapgleichung haben Grabowski und Sham [15] approximativ die Vertexkorrekturen

niedrigster Ordnung mitgenommen und einen Vorzeichenwechsel von  $\mu^*$  bei geringen Dichten gefunden. Die Rechnungen haben aber eher qualitativen Charakter, es gibt keine Begründung für die Auswahl der Graphen (kein Midgal-Theorem!). Außerdem wurden die Ergebnisse später teilweise revidiert.

In diesem Teil der Arbeit führe ich die in meiner Diplomarbeit begonnenen Erweiterungen der Rechnungen von RS fort, indem ich Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtige. Da die Auswahl von geeigneten Diagrammen ebenso wie deren numerische Berechnung praktisch undurchführbar ist, werden dabei phänomenologische Ansätze benutzt. In einem ersten Schritt werden lokale Feldkorrekturen zur Renormierung der Dichteantwort herangezogen, was zu einer konsistenten Beschreibung dieses wichtigen Inputs führt. Im zweiten Schritt wird ein von Kukkonen und Overhauser vorgeschlagenes phänomenologisches, spinabhängiges Modell der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (im folgenden KO genannt) zur Lösung der Eliashberggleichung benutzt. Ähnliche Ansätze für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wurden von Vignale et al. [16] bei der Lösung von vereinfachten Modellen der Gapgleichung in zwei und drei Dimensionen angenommen. Das Resultat war eine Erhöhung von  $\mu^*$ , was qualitativ die Bedeutung von Vertexkorrekturen in diesem Zusammenhang unterstreicht.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung von Normalzustandsgrößen durch die exakte Lösung der Selbstenergiegleichungen. Die berechneten Werte sollten mit exakten Computersimulationen übereinstimmen. Die so erzeugte Selbstenergie wird dann benutzt, um die Gapgleichung im Rahmen der Näherung für die Wechselwirkung numerisch exakt zu lösen und somit quantitative Aussagen über  $\mu^*$  zu ermöglichen.

Dieser Teil der Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel II werden die Eliashberggleichungen und ihre numerische Behandlung nach RS ebenso wie die Ergebnisse in RPA kurz wiederholt. In Kapitel III werden lokale Feldkorrekturen zur Renormierung der Dichteantwort herangezogen. In Kapitel IV werden spinabhängige Wechselwirkungen behandelt und deren Einfluß auf Normalzustandsdaten und  $\mu^*$  diskutiert.

## II.2 Die Eliashberggleichungen, Numerik, Ergebnisse in RPA

Die konventionelle Supraleitung wird bekanntlich durch die Singlett-Paarung von Elektronen mit entgegengesetzten Impulsen, den Cooperpaaren, beschrieben. Um die Paarkorrelation im supraleitenden Zustand beschreiben zu können, benötigt man außer den normalen Einteilchengreenfunktionen auch sogenannte

anomale Propagatoren, die zwei Erzeugungs- oder zwei Vernichtungsoperatoren enthalten. Diese Propagatoren verschwinden im Normalzustand. Aus den Gleichungen für die anomalen Propagatoren erhält man die Übergangstemperatur als die höchste Temperatur, bei der die Gleichungen nicht-triviale Lösungen besitzen. Die vorgegebene Struktur der Propagatoren ermöglicht in diesem Rahmen natürlich nur Aussagen über Singlettpaarung mit  $\ell=0$ . Andere Übergänge können nicht nachgewiesen werden. Eine geeignete Methode, die normalen und anomalen Propagatoren gemeinsam zu behandeln, stellt der Nambu-Formalismus [17] dar. Dabei sind die Greensfunktionen zweidimensionale Matrizen, die beide Arten von Propagatoren enthalten. Ebenso ist die Selbstenergiegleichung eine Matrixgleichung. Feynmandiagramme können in diesem Formalismus direkt übernommen werden. Die Vorgehensweise ist in der Literatur ausführlich erläutert [2,18], so daß ich hier nicht weiter darauf eingehen möchte.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, können der Coulombteil und der Phononenteil der Eliashberggleichungen aufgrund der verschiedenen Größenordnungen von Debye- und Plasmafrequenz getrennt gelöst werden. Die Lösung des hochfrequenten Coulombteils wird anschließend als Konstante zur Lösung des Phononenteils herangezogen. Wir können uns hier also auf den Coulombteil der Selbstenergie beschränken. In Matsubara-Darstellung hat er folgende Form:



Abb. II.2.1  
Feynman-Diagramm zur  
Berechnung der Selbstenergie

$$\Sigma(\mathbf{p}, i\omega_n) = -\frac{k \times T}{V} \times \sum_{m, \mathbf{k}} V(\mathbf{p} - \mathbf{k}, i\omega_n - i\omega_m) \times \Lambda(\mathbf{p}, \mathbf{k}; i\omega_n, i\omega_m) \times \sigma_3 \times G(\mathbf{k}, i\omega_m) \times \sigma_3 \quad (\text{II.2.1 a})$$

$$G(\mathbf{k}, i\omega_m) = i\omega_m \times 1 - \epsilon_{\mathbf{k}} \times \sigma_3 - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_m) \quad (\text{II.2.1 b})$$

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_m) = (1 - Z(\mathbf{k}, i\omega_m)) \times 1 + \emptyset(\mathbf{k}, i\omega_m) \times \sigma_1 + \chi(\mathbf{k}, i\omega_m) \times \sigma_3 \quad (\text{II.2.1 c})$$

Setzt man Gl. II.2.1 b in Gl. II.2.1 a ein und entwickelt die Selbstenergie nach Paulimatrizen, so erhält man für alle Komponenten gekoppelte Integralgleichungen, welche in der Literatur als Eliashberggleichungen bezeichnet werden [2,18,19]. Auf eine ausführliche Herleitung wird hier verzichtet (siehe z.B. [19]). Zur Berechnung der kritischen Temperatur werden nur die in  $\emptyset$  linearisierten Eliashberggleichungen benötigt. Die in RS benutzte Form lautet unter Vernachlässigung der Vertexkorrekturen für isotrope Systeme:

$$\emptyset_n(k) = -T \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk' k'^2 \times V^-(k, k'; v_{nm}) \times G_m(k') \times \emptyset_m(k') \quad (\text{II.2.2 a})$$

$$\omega_n - \omega_n(k) = T \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk' \times k'^2 \times V^+(k, k'; v_{nm}) \times G_m(k') \omega_m(k') \quad (\text{II.2.2 b})$$

$$\chi_n^c(k) = T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} dk' k'^2 \left[ V^+(k, k'; v_{nm}) - V^0(k, k') \right] \times G_m(k') \times \varepsilon_m(k') \quad (\text{II.2.2 c})$$

$$\Delta X^{ex}(k) = T \int_0^{\infty} dk' k'^2 \times V^0(k, k') \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ \varepsilon_m(k') G_m(k') - \varepsilon_0(k') \tilde{G}_m(k') \right] \quad (\text{II.2.2 d})$$

$$X_0^{ex}(k) = \int_0^\infty dk' k'^2 V^0(k, k') \left[ -\frac{1}{2} + T \sum_{m=-\infty}^\infty \varepsilon_0(k') \tilde{G}_m(k') \right] \quad (\text{II.2.2.e})$$

Dabei werden folgende Abkürzungen benutzt:

$$G_n(k) = 1 / [\omega_n^2(k) + \varepsilon_n^2(k)] \quad (\text{II.2.3.a})$$

$$\tilde{G}_n(k) = 1 / [\omega_n^2 Z_n^2(k) + \varepsilon_n^2(k)] \quad (\text{II.2.3.b})$$

$$\varepsilon_n(k) = k^2 + \chi_n(k) - \xi \quad (\text{II.2.3.c})$$

$$\omega_n = (2n+1)\pi T, \quad \nu_{nm} = \omega_n - \omega_m \quad (\text{II.2.3.d})$$

$$\omega_n(k) = \omega_n \times Z_n(k) \quad (\text{II.2.3.e})$$

$\emptyset_n(k)$  ist die frequenz- und impulsabhängige Gapfunktion,  $\omega_n - \omega_m(k)$  der ungerade,  $\chi_n(k)$  der gerade Teil der Selbstenergie. Dieser ist, wie es in der Theorie des homogenen Elektronengases oft getan wird, in einen Korrelations- und Austauschanteil aufgeteilt:

$$\chi_n(k) = \chi_n^c(k) + \chi_n^{ex}(k) + \Delta\chi^{ex}(k) \quad (\text{II.2.4})$$

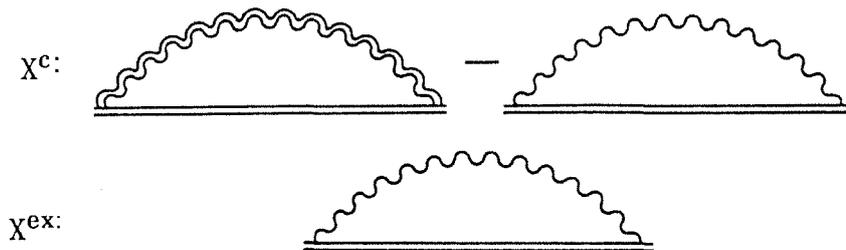


Abb. II.2.2: Aufteilung der Selbstenergie in Austausch- und Korrelationsanteil

Die Gleichungen sind so geschrieben, daß sämtliche Impulse auf  $k_f$  und sämtliche Energien, Frequenzen und Temperaturen auf  $E_f$  bezogen sind. Die Größe  $\xi$  in Gl. II.2.3.c ist das chemische Potential

$$\xi = 1 + \chi_o^{ex}(k_f) + \xi_c, \quad \xi_c = \chi^c(\omega=0, k_f) . \quad (\text{II.2.5})$$

Dabei ist  $\chi_c(\omega, k_f)$  die analytische Fortsetzung von  $\chi_n^c(k_f)$  auf die reelle Achse und kann für tiefe Temperaturen durch  $\chi_o^c(k_f)$  angenähert werden.

Die Potentiale  $V^\pm(k, k', \nu)$  und  $V^0(k, k')$  sind definiert durch

$$V^\pm(k, k'; \nu) = \frac{1}{4\pi^2 k k'} \times \int_{|k-k'|}^{k+k'} dq \times q \times V^\pm(q, \nu) \quad (\text{II.2.6})$$

$$V^0(k, k') = \frac{2\alpha}{k k'} \ell n \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right|, \quad \alpha = \frac{r_s}{6.03} \quad (\text{II.2.7})$$

$V^+$  symbolisiert die Normalzustandswechselwirkung,  $V^-$  die Cooperpaar-Wechselwirkung. Aufgrund der Spinabhängigkeit des Potentials bei Berücksichtigung von Vertexkorrekturen unterscheiden sich diese zwar im allgemeinen, in RPA sind sie aber identisch:

$$V_{RPA}(k, k'; \nu) = \frac{2\alpha}{k k'} \int_{|k-k'|}^{k+k'} \frac{dq}{q} \frac{1}{1+F(q, \nu)} \quad (\text{II.2.8 a})$$

$$F(q, \nu) = \frac{2\alpha}{q^3} \int_0^1 dk \times k \times \ell n \left| \frac{\nu^2 + (2kq + q^2)^2}{\nu^2 + (2kq - q^2)^2} \right| \quad (\text{II.2.8b})$$

Eine ausführliche Herleitung der Wechselwirkung in RPA und eine Beschreibung ihrer Eigenschaften sind in Anhang A angeführt. In Abbildung II.2.3 ist das Potential  $V^{RPA}(q, \nu)$  zur Veranschaulichung dargestellt.

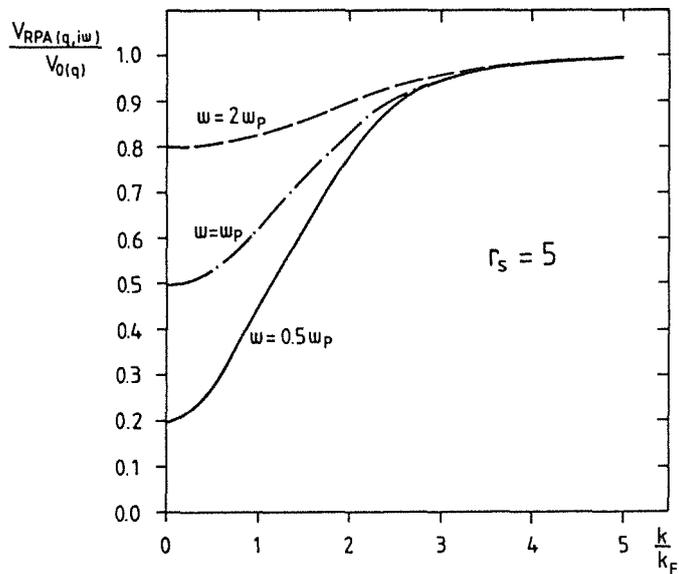
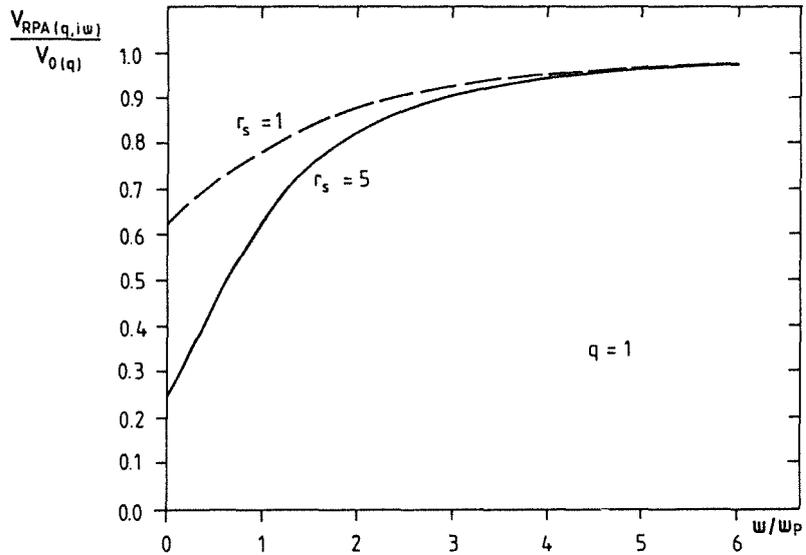
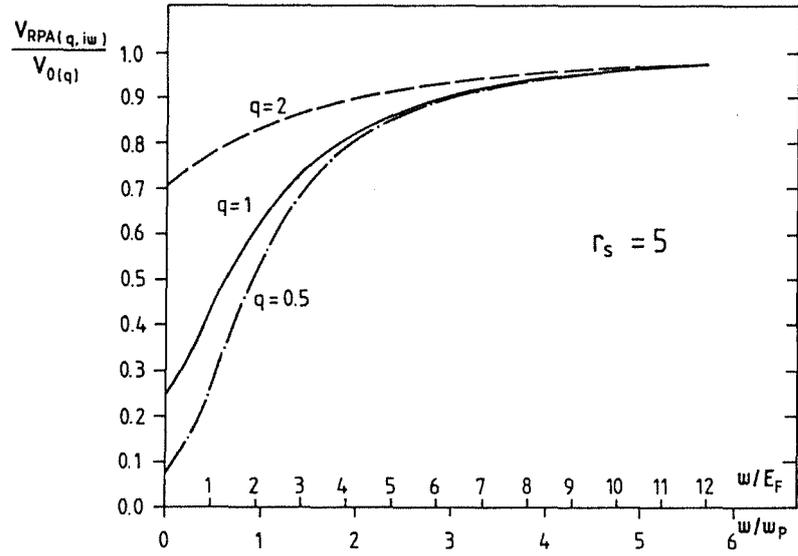


Abb. II.2.3: Potentialverlauf in RPA auf der imaginären Achse

Die Gleichungen II.2.2a-e wurden von Rietschel und Sham unter Beibehaltung der vollen Impuls- und Frequenzabhängigkeit numerisch gelöst. Die Rechnungen wurden später von mir mit vergrößerter Rechengenauigkeit reproduziert. Details der Rechnungen, Konvergenzuntersuchungen und eine ausführliche Analyse der RPA-Resultate sind in RS und in [19] detailliert aufgeführt. Ich möchte hier nur zur Vollständigkeit die wichtigsten Tatsachen und Ergebnisse wiederholen.

Die von mir verwendeten Cutoffparameter sind deutlich höher als in RS angegeben. Die Normalzustandsgleichungen wurden bei  $T=0.05$  ( $E_f$ ) mit 100 k-Punkten bis zu einem Cutoff von  $k_c=8$  und  $\omega_c=5 \omega_p$  integriert. Zur Lösung der Gapgleichung wurde die Zahl der k-Punkte reduziert. Es genügt ein  $k_c$  von 3.64 mit 20 k-Punkten. Diese im Vergleich zu RS größere Rechengenauigkeit war aufgrund der erweiterten Computerkapazität möglich. Die Ergebnisse differierten von den RS-Werten um weniger als 1%. Auch zeigten zu Testzwecken durchgeführte Parametererhöhungen keine signifikante Veränderung der Resultate [19]. Dies dokumentiert die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Berechnungen in RS.

Durch Lösung der Normalzustandsgleichungen (II.2.2a-d) können folgende Größen berechnet werden:

i. *Die effektive Masse*

Durch die Entwicklung der Greensfunktion bei tiefen Temperaturen um die Fermikante läßt sich leicht zeigen, daß die effektive Masse in der folgenden Form geschrieben werden kann [5,19,20]:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{Z}{D} \quad , \quad Z = Z_0(k_f) \quad , \quad D = 1 + \frac{1}{2k_f} \times \left. \frac{\partial X_0(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f} \quad (\text{II.2.9})$$

Die Größe Z ist das Inverse der Renormierungskonstanten, die den Sprung in der Besetzungsfunktion bei  $T=0$  angibt ( $n_f(k^+)-n_f(k^-)=1/Z$ ). Der Parameter D bestimmt die durch die Impulsabhängigkeit der Selbstenergie an der Fermikante verursachte Renormierung der Masse [20].

Die Rechnungen zeigen (Abb. II.2.4, Anhang C), daß die effektive Masse des Elektronengases bei metallischen Dichten ( $r_s \leq 6$ ) in der Nähe von  $m^*/m \approx 1$  liegt. Die beiden Komponenten der Massenrenormierung Z und D sind deutlich größer als eins ( $r_s=5$ :  $Z_{\text{RPA}}=1.68$ ,  $D_{\text{RPA}}=1.63$ ). Der Quotient ergibt jedoch ein Massenverhältnis von  $m^*/m=1.03$ . In Übereinstimmung mit Hochdichteentwicklungen [21] strebt die effektive Masse für  $r_s \rightarrow 0$  von unten gegen eins. Bei nicht-selbstkonsistenter Lösung der Normalzustandsgleichungen ist die effektive

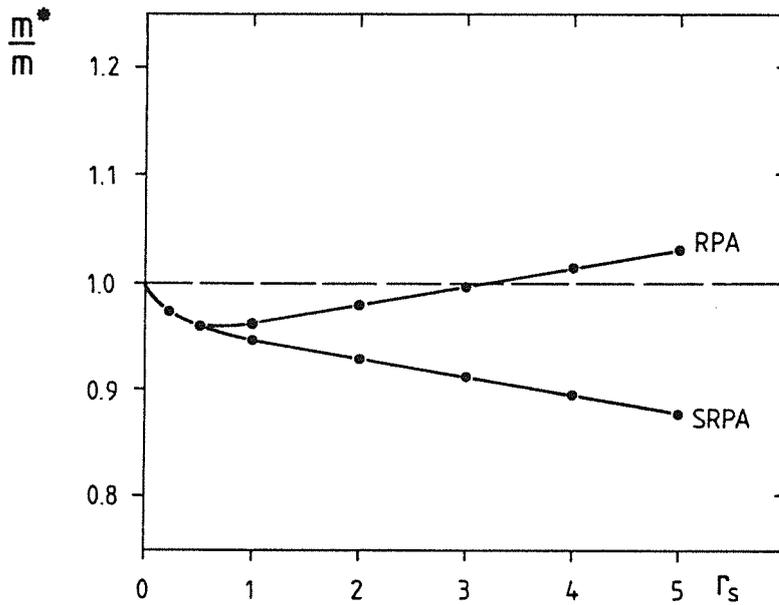


Abb. II.2.4: Effektive Masse in RPA und SRPA

Masse für Dichten kleiner als  $r_s=3$  größer als  $m^*/m=1$ . Bei selbstkonsistenter Lösung fällt sie monoton ab und bleibt immer unter eins (bei  $r_s=20$  fällt die effektive Masse auf  $m^*/m \sim 0.65$ ).

ii. *Der Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential*

Die Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases wird üblicherweise geschrieben als

$$E_o(r_s) = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.92}{r_s} + E_c(r_s) \left[ \text{Ryd} \right]. \quad (\text{II.2.10 a})$$

Mit Hilfe des Seitzschen Theorems [5,19,20] läßt sich daraus der Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential berechnen:

$$\xi_c(r_s) = E_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \times \frac{\partial E_c(r_s)}{\partial r_s} \quad (\text{II.2.10 b})$$

Dieser Wert kann mit der Lösung der Normalzustandsgleichungen (Gl. II.2.5) verglichen werden. Es muß jedoch beachtet werden, daß der Austauschteil in der Grundzustandsenergie ( $-0.92/r_s$ ) als der vom Hartree-Fock-Graphen gelieferte Beitrag definiert ist. Durch die Lösung des Austauschteils  $\chi^{\text{ex}}$  (Gl. II.2.2) mit

renormierten Greensfunktionen erhält man einen zusätzlichen Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential [2]:

$$\tilde{\xi}_c = \xi_c + \chi_0^{ex}(k_f) + \Delta\chi^{ex}(k_f) - \chi_{00}^{ex}(k_f) \quad (\text{II.2.10 c})$$

Hierbei gibt  $\chi_{00}^{ex}(k_f)$  den Beitrag des Hartree-Fock-Terms zum chemischen Potential an.

Der Vergleich der RPA-Ergebnisse [5,19] mit anderen Rechnungen [22], die den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential aus der Grundzustandsenergie bestimmen, zeigt eine gute Übereinstimmung. In Abb. II.2.5 sind die Werte von RPA/SRPA mit Werten, die ich [19] aus exakten Computersimulationsexperimenten zum Grundzustand des Elektronengases [22,23] errechnet habe, verglichen. Bei großen Dichten unterscheiden sich die Kurven wenig, für  $r_s \rightarrow 0$  fallen sie zusammen. In Wirklichkeit divergieren die Korrelationsbeiträge zum chemischen Potential, im Vergleich zur Fermienergie (auf die sie bezogen werden) verschwinden sie allerdings. Das liegt daran, daß die kinetische Energie für hohe Dichten den führenden Term liefert. Die Wechselwirkung wird immer unwichtiger, je höher die Dichte ist. Bei geringen Dichten sind die berechneten Werte von RPA und SRPA betragsmäßig deutlich größer als die Computersimulationsdaten, wobei die RPA noch stärker abweicht als die SRPA. Ursache dafür ist die Vernachlässigung von Austausch- und Korrelationseffekten in der RPA [19,20,24].

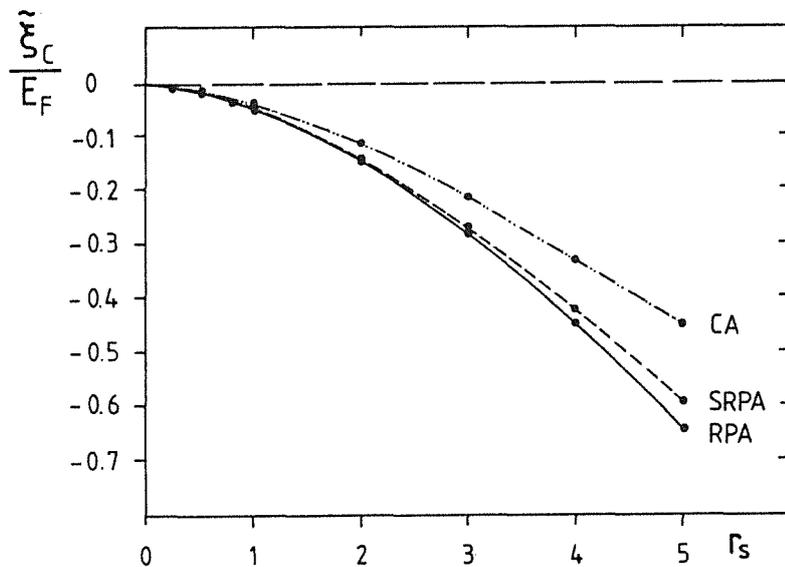


Abb. II.2.5: Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential in RPA und SRPA im Vergleich mit Computersimulationen

Die Gapgleichung wurde von Rietschel und Sham auf zwei verschiedene Weisen gelöst. Zuerst wurde sie iterativ gelöst. Die Temperatur wurde solange variiert, bis der größte Eigenwert der Gleichung  $\lambda = 1$  war. Diese Methode ist sehr aufwendig und wurde nur benutzt, um die Resultate der  $\mu^*$ -Berechnung zu überprüfen. Es konnte gezeigt werden, daß die Frequenzabhängigkeit des Potentials entscheidenden Einfluß auf die Lösungen der Gapgleichung hat. Weniger aufwendig ist die Berechnung des Coulombpseudopotentials  $\mu^*$ . Ich fasse hier kurz die Vorgehensweise und die RPA-Ergebnisse von RS zusammen. Eine ausführliche Behandlung ist in [5] und [19] zu finden.

Die Idee bei der Einführung des Parameters  $\mu^*$  ist eine vereinfachte Berechnung von  $T_c$  durch Aufteilung der Gapgleichung in zwei Frequenzbereiche. Eine Umformung der Gleichungen ermöglicht die Berücksichtigung des hochfrequenten Teils im niederfrequenten Teil. Da der niederfrequente Teil der Wechselwirkung durch Austausch virtueller Plasmonen weniger repulsiv als der hochfrequente Teil (nacktes Coulombpotential) ist, führt diese Vorgehensweise zu einer weiteren Reduktion der effektiven niederfrequenten Wechselwirkung. Diese kann dadurch eventuell negativ werden und zu einem supraleitenden Übergang führen. Die Gleichung für den niederfrequenten Teil der Gapgleichung ist aufgrund des niedrigen Cutoffs durch eine Konstante  $\mu^*$  mit einer Mc-Millan-Formel lösbar.  $\mu^*$  kann auch zur Lösung der Gleichungen des Phononenteils der Eliashberggleichungen benutzt werden.

Die Gapgleichung (II.2.2a) kann diskretisiert geschrieben werden als:

$$\varnothing_n(k_i) = \sum_j \sum_{|m| < m_0} K_{nm}^{ij} S_m^j \varnothing_m(k_j) + \sum_j \sum_{|m| > m_0} K_{nm}^{ij} S_m^j \varnothing_m(k_j) \quad (\text{II.2.11 a})$$

mit

$$K_{nm}^{ij} = -T \times \Delta \times \frac{k_j}{2} \times V^-(k_i, k_j; v_{nm}), \quad S_m^j = 2k_j \times G_m(k_j), \quad \Delta = k_c / n_k, \quad \omega_0 = (2m_0 + 1)\pi T \quad (\text{II.2.11 b})$$

oder kurz

$$\varnothing = \hat{K}_1 \hat{S} \varnothing + \hat{K}_2 \hat{S} \varnothing \quad (\text{II.2.11 c})$$

In dieser Form läßt sich die Gapgleichung umformen zu

$$\mathcal{O} = \hat{C} \times \hat{S} \times \mathcal{O} \quad \text{mit } \hat{C} = (\hat{1} - \hat{K}_2 \times \hat{S})^{-1} \times \hat{K}_1 \quad (\text{II.2.11.d})$$

Die Frequenzsummation ist in dieser Form durch die Multiplikation mit  $\hat{K}_1$  nur noch bis zum Cutoff  $\omega_0$  durchzuführen. Die Funktion  $S_m^j$  ist bei  $k_f$  stark gepeakt und wirkt als  $\delta$ -Funktion für  $k_j = k_f$ . Das ermöglicht nach einer linearen Entwicklung von  $\epsilon_n(k)$  um  $k_f$  die Ausführung der Impulsintegration. Dadurch erhält man die Gleichung

$$\mathcal{O}_n(k_i) = \sum_{|m| < m_0} \frac{1}{Z \times D} C_{nm}^{k_i, k_f} \times \frac{\pi}{|\omega_m|} \times \mathcal{O}_m(k_f) \quad (\text{II.2.12})$$

wobei Z und D in Gl. II.2.9 definiert sind. Weder C noch die anderen in Gl. II.2.12 eingehenden Größen sind für  $\omega < \omega_0$  frequenzabhängig. Setzt man auf der linken Seite  $k_i = k_f$ , so erhält man als Bestimmungsgleichung für die Sprungtemperatur

$$1 = -T_c \times \mu^* \sum_{|m| < m_0} \frac{\pi}{|\omega_m|}, \quad \mu^* = -\frac{1}{T_c} C_{oo}^{k_f, k_f} \times \frac{1}{Z \times D} \quad (\text{II.2.13})$$

Für negative Werte von  $\mu^*$  wird Gl. II.2.13 gelöst durch

$$T_c = 1.13 \omega_0 \times e^{\frac{1}{\mu^*}} \quad (\text{II.2.14 a})$$

Da der Kern der Gleichung für  $\omega < \omega_0$  frequenzunabhängig ist, läßt sich  $\mu^*$  auf beliebige Cutofffrequenzen  $\omega'_0 < \omega_0$  skalieren:

$$\mu^*(\omega'_0) = \frac{\mu^*(\omega_0)}{1 - \mu^*(\omega_0) \times \ell n \left( \frac{\omega_0}{\omega'_0} \right)} \quad (\text{II.2.14b})$$

Insbesondere kann als Cutoff die Debyefrequenz gewählt werden und bei bekannter Elektron-Phonon-Kopplungskonstante die kritische Temperatur des Gesamtsystems berechnet werden:

$$T_c = 1.13 \omega_0 \times e^{-\frac{1}{\lambda - \mu^*}} \quad (\text{II.2.14c})$$

An einem vereinfachten, impulsunabhängigen Modell dieser Gapgleichung kann man für einfache Modellpotentiale den Einfluß des Frequenzverlaufs des Potentials auf  $\mu^*$  studieren. An einem Kastenpotential konnten RS zeigen [5], daß die Größe des Potentialsprungs bei der Plasmafrequenz  $\mu^*$  bestimmt (Abb. II.2.6). Ist

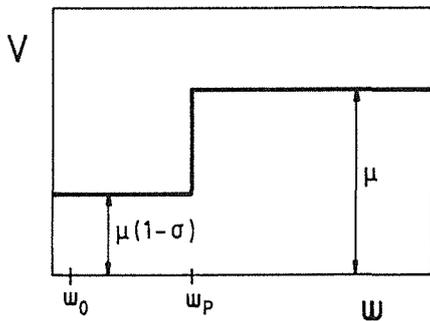


Abb. II.2.6:  
Frequenzverlauf des  
einfachen  
Modellpotentials

der Potentialsprung größer als ein kritischer Wert, hat die Gapgleichung eine nichttriviale Lösung, und  $\mu^*$  wird kleiner als Null. Ist der Sprung kleiner als der kritische Wert, gibt es keine Lösung, und  $\mu^*$  ist größer als Null. Ein etwas besseres Modell der Wechselwirkung bildet die Plasmapolapproximation. Diese besteht darin, daß die Dichteantwort auf der reellen Achse durch einen q-unabhängigen Plasmonpeak ( $\delta$ -Funktion), der die f-Summenregel erfüllt, ersetzt wird. Das Potential hat auf der imaginären Achse die Form

$$V_{nm} = \mu \left( 1 - \sigma \frac{\omega_p^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_p^2} \right) \quad (\text{II.2.15})$$

Der Frequenzverlauf ist mit der RPA (Abb. II.2.3) vergleichbar. Mit diesem Potential und einer impulsunabhängigen Gapgleichung berechneten Grabowski und Sham [15] approximativ  $\mu^*$ . In meiner Diplomarbeit habe ich  $\mu^*$  vollnumerisch bestimmt. Das Problem dabei ist, daß die vereinfachten Gleichungen einen Impulscutoff  $k_c$  benötigen. Dieser kann nur festgelegt werden, indem das Ergebnis an das RS-Resultat aus der vollen impulsabhängigen Rechnung angepaßt wird. Wählt man  $k_c \sim 2$ , läßt sich [19] grob der Verlauf von  $\mu^*$  ( $r_s$ ) in RPA reproduzieren. Das Modell ist für quantitative Aussagen untauglich. Durch einfache Parameteränderung an  $\omega_p$  und  $\sigma$  kann man aber sehr schön den Einfluß des Potentialverlaufs auf  $\mu^*$  studieren. Auch hier resultiert die Vergrößerung von  $\sigma$  in einer Absenkung von  $\mu^*$  [19]. Ebenfalls zu einer Absenkung von  $\mu^*$  führt die Verringerung der Plasmafrequenz im Vergleich zur Fermienergie. Dies ist zwar im Rahmen des homogenen Elektronengases unsinnig (f-Summenregel !), es

lassen sich aber dadurch andere, niederliegende elektronische Anregungen simulieren. Solche Anregungen werden oft als Mechanismen für Hochtemperatursupraleiter vorgeschlagen (akustische Plasmonen etc.). In der Tat erhält man bei Verringerung der Plasmafrequenz in diesem Modell große, negative Werte für  $\mu^*$  und damit eine starke Erhöhung von  $T_c$ . Die in der Literatur angeführten Resultate sollten eher skeptisch aufgenommen werden. Die Berechnungen erreichen meistens nicht einmal das Niveau der hier durchgeführten Modellrechnungen und haben nur spekulativen Charakter. Bei Kopplungsmechanismen, die eine (im Vergleich zu Phononen) hohe Bosonfrequenz, dafür aber eine kleine Kopplungskonstante aufweisen, führen die geringsten Fehler in der Berechnung der Kopplungskonstanten zu großen Fehlern bei der kritischen Temperatur (Gl. II.2.14c). Außerdem sind Vertexkorrekturen vernachlässigt, was mit Sicherheit zu einer Überschätzung von  $T_c$  führt [5,15,19] und somit die Mechanismen in Frage stellt.

Die Ergebnisse der vollen frequenz- und impulsabhängigen Rechnungen in RPA sind in Abb. II.2.7 dargestellt.

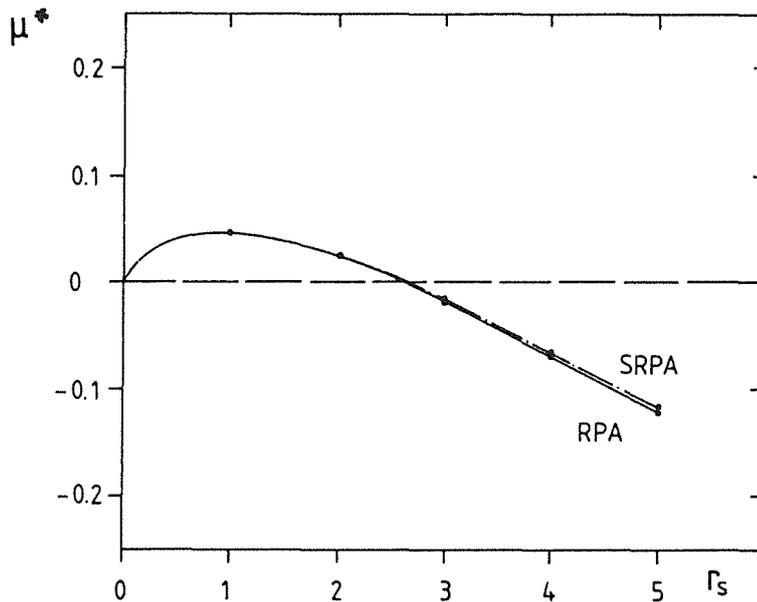


Abb. II.2.7:  $\mu^*$  in RPA und SRPA

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Rechnungen sind:

- Vereinfachte, frequenzunabhängige Modelle der Gapgleichung liefern mit der exakt gleichen Wechselwirkung völlig verschiedene Ergebnisse [13,14]. Bei quantitativen Berechnungen muß auf jeden Fall die vollständige Gapgleichung numerisch exakt gelöst werden.

- In die Berechnung der effektiven Masse geht der Quotient von  $Z$  und  $D$  ein. Während sich hier die Renormierungseffekte beinahe aufheben, sorgt das Produkt dieser Größen (siehe Gl. II.2.15) für einen starken Einfluß der Selbstenergie-Effekte auf  $\mu^*$ . Rechnungen ohne diese Selbstenergiekorrekturen liefern um Größenordnungen falsche Resultate für  $T_c$ , ändern aber nichts am Vorzeichen von  $\mu^*$ . Jede quantitativ zuverlässige Rechnung erfordert also die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen.
- Die Absolutwerte von  $\mu^*$  bei metallischen Dichten sind klein (schwache Kopplung). Die statische Abstoßung und die dynamische Anziehung durch Austausch von Plasmonen halten sich fast im Gleichgewicht. Dies erfordert bei der Berechnung von  $\mu^*$ , das exponentiell in  $T_c$  eingeht, eine sehr präzise Numerik, um nicht um Größenordnungen falsche Resultate zu produzieren.
- Die RPA führt für  $r_s \geq 2.5$  zu negativen  $\mu^*$ , also zu einem supraleitenden Phasenübergang durch Austausch virtueller Plasmonen. Dies ist sicher ein Artefakt der RPA, da die gefundenen Werte für  $\mu^*$  zusammen mit der bekannten Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda$  in Na zu einer kritischen Temperatur von  $T_c \sim 2$  K führen würde. Natrium zeigt aber bis in den Millikelvinbereich keine Supraleitung.

Der letzte Punkt ist eine Folge der Vernachlässigung von Vertexkorrekturen, die durch das Fehlen eines Migdal-Theorems berücksichtigt werden müssen. Außerdem erfüllt auch die Dichteantwort in RPA längst nicht alle gewünschten Rand- und Selbstkonsistenzbedingungen. Diese beiden Punkte werden in den nächsten zwei Kapiteln korrigiert.

### II.3 Lokale Feldkorrekturen, Einfluß auf Normalzustandsdaten und $\mu^*$

Das in Kapitel II.2 benutzte Wechselwirkungspotential ist charakterisiert durch die Dichteantwort des Systems auf eine externe Störung. Diese Zweiteilchen-Greensfunktion muß innerhalb einer in sich geschlossenen und konsistenten Theorie gewisse Rand- und Selbstkonsistenzbedingungen ebenso wie exakte Grenzwerte erfüllen. Die RPA als die einfachste aller möglichen Näherungen für die Dichteantwortfunktion erfüllt diese nur sehr unbefriedigend. So ist zum Beispiel die Korrelationsenergie in RPA grob falsch, die Paarverteilungsfunktion wird für  $r \rightarrow 0$  stark negativ. Dieses Versagen ist eine Folge der Vernachlässigung von Austausch- und Korrelationseffekten. Das schon in der Hartree-Fock-Näherung auftretende Austauschloch ist bei der Berechnung der Dichteantwort in RPA nicht enthalten. Weil die Wechselwirkung bei geringen Dichten immer

wichtiger wird, spielen solche Korrelationseffekte in der Beschreibung des Elektronengases eine immer größere Rolle. Nur im Grenzfall  $r_s \rightarrow 0$  wird die RPA exakt. Im folgenden werden einige wichtige Bedingungen und Grenzwerte, die die Dichteantwort erfüllen muß, angegeben. Eine vollständige Herleitung und Diskussion findet man zum Beispiel in [20,24-26].

► *Form der Korrekturen*

Verbesserungen in der Dichteantwort gegenüber RPA werden üblicherweise in der Form

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{V_o(q) \times X^o(q, \omega)}{1 + X^o(q, \omega) \times V^o(q) \times G(q, \omega)} \quad (\text{II.3.1})$$

geschrieben, wobei  $G(q, \omega)$  als lokale Feldkorrektur bezeichnet wird. Eine phänomenologische Herleitung dieser Form ist im nächsten Kapitel zu finden. Für  $G=0$  erhält man daraus die RPA. In der Literatur gibt es sehr viele verschiedene Ansätze, ein geeignetes  $G(q, \omega)$  zu berechnen. Die meisten Feldkorrekturen werden als reelle, frequenzunabhängige Funktionen angesetzt. Der erste Ansatz dieser Art wurde von Hubbard [27] störungstheoretisch begründet. Auch einfache Mean-Field-Argumente führen zur Formel II.3.1.

► *f-Summenregel*

In der linearen Antworttheorie läßt sich durch einfache Überlegungen das erste Moment der Antwortfunktion des Systems (hier die Dichteantwort) mit dem Doppelkommutator zwischen der koppelnden Größe (hier der Dichte) und dem Hamiltonian vergleichen. Man erhält [20]:

$$- \int_0^\infty d\omega \times \omega \times \text{Im} \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} = \frac{\pi}{2} \omega_p^2, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad (\text{II.3.2})$$

Diese Summenregel wird in RPA erfüllt (siehe Anhang A). Daraus folgt insbesondere, daß die RPA im Grenzwert  $q \rightarrow 0$ , wo außer dem Plasmonpeak keine weiteren Anregungen vorhanden sind, die korrekte Plasmafrequenz liefert. Die Plasmondispersion weicht bei geringen Dichten jedoch stark von EELS-Experimenten ab [28].

► *Paarverteilungsfunktion*

Die Paarverteilungsfunktion hat Wahrscheinlichkeitscharakter und muß deshalb positiv sein. Die Vernachlässigung von Austausch- und Korrelationseffekten führt in RPA zu stark negativen Werten [20].

Bei Benutzung einer statischen lokalen Feldkorrektur kann man den folgenden Zusammenhang herleiten [26]:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = 1 - g(r=0) \quad (\text{II.3.3})$$

Dies stellt eine Selbstkonsistenzbedingung dar. Die Paarverteilungsfunktion wird aus dem Strukturfaktor, welcher wiederum  $G(q)$  enthält, berechnet.

► *Kompressibilität*

Die Kompressibilitätssummenregel kann durch einfache Anwendungen der Kramers-Kronig-Relationen hergeleitet werden [20] und verknüpft im Limes  $q \rightarrow 0$  die lokale Feldkorrektur mit der Kompressibilität:

$$\frac{K_o}{K} = 1 - \frac{q_{TF}^2}{k_f^2} \times \gamma_o(r_s), \quad \gamma_o(r_s) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{G(q)}{q^2} \quad (\text{II.3.4})$$

Andererseits läßt sich die Kompressibilität auch durch zweimaliges Ableiten der Grundzustandsenergie nach der Dichte berechnen (siehe [20,26], Anhang B). Der Vergleich der beiden Größen stellt eine Selbstkonsistenzbedingung dar, die von der RPA bei endlichen  $r_s$  nicht erfüllt wird ( $G=0$  in Gl. II.3.4).

► *Korrelationsenergie*

Über den Strukturfaktor läßt sich die Grundzustandsenergie des Elektronengases in der jeweils betrachteten Näherung für die Dichteantwort exakt berechnen [20,25,26]. Die Ergebnisse können mit exakten Monte-Carlo-Simulationen für den Grundzustand des Elektronengases [22,23] verglichen werden. Es zeigt sich, daß die Korrelationsenergie in RPA viel zu groß ist [20]. Dies stimmt mit den Ergebnissen für den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential aus Kapitel II.2 überein. Die Überschätzung der Absenkung der Grundzustandsenergie gegenüber der Hartree-Fock-Näherung deutet auf die Vernachlässigung des Austausch- und Korrelationslochs hin (z.B. [19,24]).

Die Aufzählung dieser Punkte zeigt, daß die RPA deutlich verbessert werden muß, um eine befriedigende, in sich geschlossene Theorie der Dichteantwort bilden zu können. Etwas vereinfachend könnte man vielleicht sagen, daß die RPA zur Beschreibung der langreichweitigen Teile der Wechselwirkung, die zur kol-

lektiven Abschirmung führen, gut geeignet ist. Bei kurzreichweitigen Korrelationen, wo die gegenseitigen Stöße der Elektronen wichtiger sind als die kollektive Abschirmung (Leitergraphen, Bethe-Salpeter-Gleichung !), ist sie völlig unzureichend.

In meiner Diplomarbeit habe ich viele verschiedene Ansätze für die lokalen Feldkorrekturen (verschiedene Herleitungsmethoden, dynamische und stabile Ansätze, komplexe Ansätze, verschiedene Parametrisierungen) herangezogen, um die Normalzustandsselbstenergie und  $\mu^*$  zu berechnen. Die Ergebnisse waren alle qualitativ identisch. Ich werde mich deshalb im folgenden auf drei verschiedene Feldkorrekturen konzentrieren, um die geringen quantitativen Unterschiede durch verschiedene Ansätze zu illustrieren. Die Ergebnisse sind zwar in [19] schon beschrieben, ich möchte sie hier aber noch einmal anführen, da durch weitergehende Studien die Ursachen der Ergebnisse geklärt und verstanden werden konnten. Als Beispiel verwende ich folgende lokale Feldkorrekturen:

#### 1. Die lokale Feldkorrektur von Geldart und Vosko [29]

Dieser Ansatz wurde aus der störungstheoretisch berechneten Hubbard-Feldkorrektur, welche nur Austausch berücksichtigt, abgeleitet und hat die Form

$$G_{GV}(q) = \frac{q^2}{2 \times (q^2 + 2)}, \quad q = \frac{k}{k_f} \quad (\text{II.3.5})$$

Die ausschließliche Berücksichtigung von Austauscheffekten hat zur Folge, daß  $G_{GV}$  von der Dichte unabhängig ist. In Hartree-Fock-Näherung muß die Beziehung

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) / q^2 = \frac{1}{4}$$

und wegen Gl. II.3.3 auch die Beziehung

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) / q^2 = \frac{1}{2}$$

erfüllt sein.

#### 2. Die lokale Feldkorrektur von Vashishta und Singwi [30]

Diese Funktion ist ebenfalls statisch und wurde durch einen Zusammenhang von  $G(q)$  und  $S(q, \omega)$ , der mittels Verteilungsfunktion hergeleitet wurde, gewonnen. Aus dem Hartree-Fock-Strukturfaktor erhält man den Austauschanteil der Feldkorrektur. Iterative Lösung der Kette von Integralgleichungen liefern die gesamte, dichteabhängige Feldkorrektur, welche durch die Form

$$G_{VS}(q) = A(r_s) \times (1 - e^{-B(r_s) \times q^2}) \quad (\text{II.3.6})$$

approximiert wird.

### 3. Die lokale Feldkorrektur von Utsumi und Ichimaru [26,31]

Diese Feldkorrektur wird mit ähnlichen Methoden wie  $G_{VS}$  berechnet. Sie ist im Laufe der Zeit immer mehr verfeinert worden und hat im Gegensatz zu  $G_{VS}$  und  $G_{GV}$  bei  $q \sim 2 k_f$  einen Peak, dem verschiedentlich viel Bedeutung beigemessen wurde [34]. Sowohl für den Austauschteil als auch für die gesamte Feldkorrektur sind recht ausgefeilte Parametrisierungen angegeben, wobei die Parameter durch die Rand- und Selbstkonsistenzbedingungen bestimmt werden ([26,31], Anhang B).

$$G_{XUI}(q) = \frac{q^2}{128} \times (11 + \frac{15}{4} q^2 + \frac{3(4-q^2)(28+5q^2)}{16 \times q}) \times \ln \left| \frac{2+q}{q-q} \right| \quad (\text{II.3.7 a})$$

$$G_{UI}(q) = Aq^4 + Bq^2 + C + [Aq^4 + (B + \frac{8}{3}A)q^2 - C] \left( \frac{4-q^2}{4q} \right) \times \ln \left| \frac{2+q}{2-q} \right| \quad (\text{II.3.7 b})$$

$$A = 0.029 \quad (r_s < 15)$$

$$B = \frac{9}{16} \gamma_o(r_s) - \frac{3}{64} (1 - g(o)) - \frac{16}{15} A$$

$$C = -\frac{3}{4} \gamma_o(r_s) + \frac{9}{16} (1 - g(o)) - \frac{16}{15} A$$

$$\gamma_o = \lim_{q \rightarrow 0} G(q) / q^2, \quad g(o) = \lim_{q \rightarrow 0} g(r)$$

Die Werte für  $\gamma_o$  werden aus der Selbstkonsistenzbedingung für die Kompressibilität aus Computersimulationsdaten errechnet ([22,23,26,31] und Anhang B). Die Werte für die Paarverteilungsfunktion  $g(o)$  werden aus einer Störungsrechnung von Yasuhara [32] entnommen.

Um einen Überblick zu geben, sind in Abb. II.3.1 diese drei lokalen Feldkorrekturen dargestellt. Von dem Ansatz  $G_{GV}$  ist nicht zu erwarten, daß alle Bedingungen an die Dichteantwort erfüllt werden, da er nur Austauscheffekte berücksichtigt. Dagegen erfüllt die Dichteantwortfunktion in den Näherungen  $G_{VS}$  und

$G_{UI}$  die oben angeführten Bedingungen gut. Auch die Computersimulationsdaten für die Grundzustandsenergie werden reproduziert. Man kann in diesen Näherungen also von einer recht guten Beschreibung der Dichteantwort des Elektronengases ausgehen.

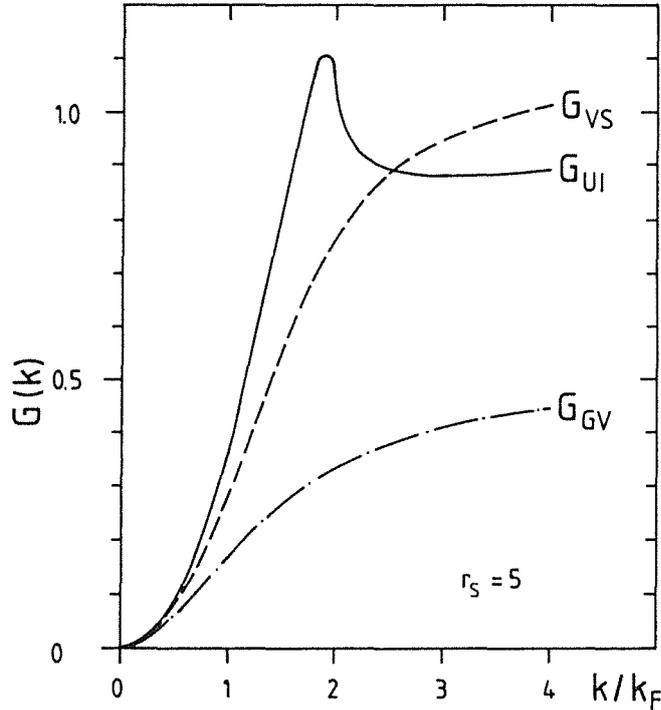


Abb. II.3.1: Impulsverlauf verschiedener lokaler Feldkorrekturen

In [19] wurde das effektive Potential für Matsubarafrequenzen durch analytische Fortsetzung des Imaginärteils der Dichteantwort auf der reellen Achse berechnet. Da in der vorliegenden Arbeit nur statische lokale Feldkorrekturen benutzt werden, kann durch Ausnutzung der analytischen Eigenschaften der Dichteantwort (retardierte Greensfunktion, Analytizität in der oberen Halbebene) die Rechnung stark vereinfacht und verkürzt werden. Die Gleichung II.3.1 wird direkt auf der imaginären Achse angewandt. Es ergeben sich keinerlei Unterschiede bei verschiedenen Berechnungsmethoden. Dies stellt eine nachträgliche zusätzliche Verifikation der Numerik in [19] dar. Als Beispiel für die durch Feldkorrekturen modifizierten Potentiale ist in Abb. II.3.2 der Frequenzverlauf im Vergleich mit der RPA dargestellt.

Die Benutzung der lokalen Feldkorrekturen verändert die Konvergenz der Kerne der Eliashberggleichungen II.2.2 a-e nicht, so daß dieselben numerischen Verfahren angewandt werden können wie in RPA. Da die wesentlichen Veränderungen am Potential bei kleinem  $q$  und  $\omega$  stattfinden, können sogar die

Cutoffparameter aus der RPA übernommen werden. Dies wurde in Testrechnungen verifiziert.

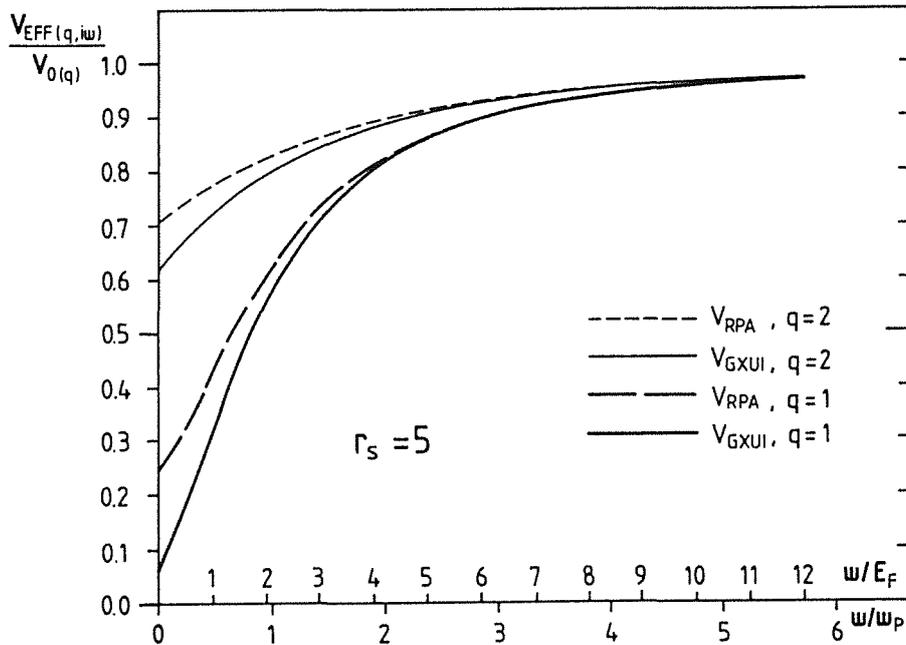


Abb. II.3.2: Frequenzverlauf des effektiven Potentials auf der imaginären Achse unter Benutzung der lokalen Feldkorrektur  $G_{XUI}$  im Vergleich zu RPA.

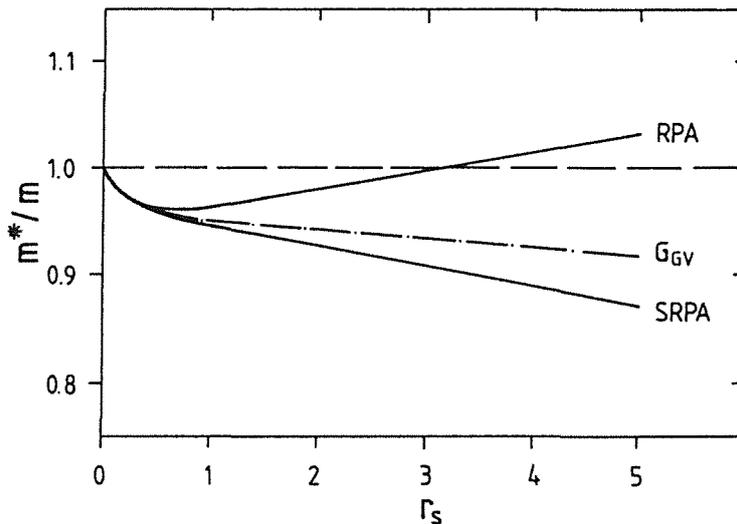


Abb. II.3.3: Anhebung der selbstkonsistent bestimmten Masse durch lokale Feldkorrekturen gegenüber SRPA

Durch Lösung der Eliashberggleichungen in dieser Näherung erhält man im Vergleich zur RPA folgende Veränderungen:

• *Die effektive Masse  $m^*/m$*

Die effektive Masse wird gegenüber SRPA leicht angehoben, bleibt aber immer kleiner als eins. Die nichtselbstkonsistente Lösung der Normalzustandsgleichung resultiert in einer leichten Erhöhung der effektiven Masse gegenüber RPA (Abb. II.3.3).

Es gibt also nur leichte quantitative, jedoch keine qualitativen Änderungen bei der effektiven Masse. Eine genauere Diskussion erfolgt im nächsten Teil der Arbeit.

• *Der Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential*

In Abb. II.3.4 sind die Werte für den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential im Vergleich zu RPA/SRPA-Werten dargestellt.

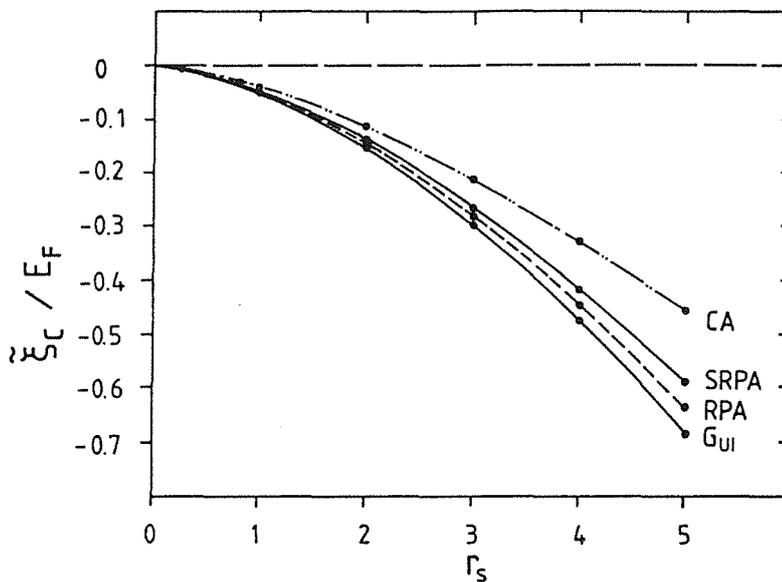
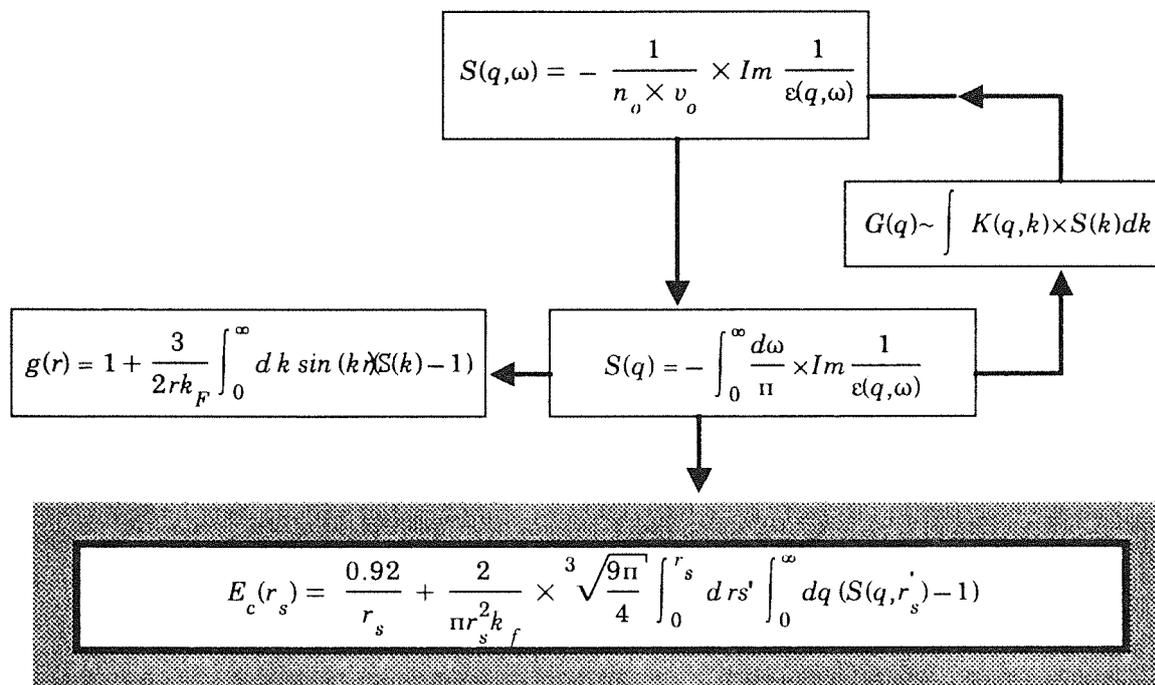


Abb. II.3.4: Einfluß der lokalen Feldkorrektur  $G_{UI}$  auf den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential

Für alle getesteten lokalen Feldkorrekturen weichen die Ergebnisse noch stärker von den Ceperly-Alder-Werten ab als die RPA. Die Korrelationsenergie wird noch stärker überschätzt als in RPA. Das steht zunächst im Widerspruch mit der Tatsache, daß die lokalen Feldkorrekturen  $G_{UI}$  und  $G_{VS}$  die CA-Grundzustandsenergien reproduzieren können. Um Fehler durch falsch angepaßte oder zu ungenaue Parametrisierungen ausschließen zu können, habe ich ein Programmpaket erstellt, das eine Berechnung der Grundzustandsenergie über den Strukturfaktor erlaubt. Die Ergebnisse sind direkt mit den Literaturwerten für  $E_0(r_s)$  vergleich-

bar. Durch einfache Zusätze kann man außerdem noch die Paarverteilungsfunktion, durch einen vorgegebenen Ansatz auch die lokale Feldkorrektur numerisch bestimmen. Die Bestimmung der Grundzustandsenergie erfolgt über eine Kopplungskonstantenintegration [20,25,26]. Das folgende Diagramm veranschaulicht die Vorgehensweise:

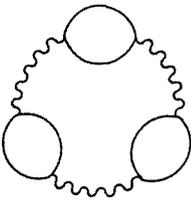
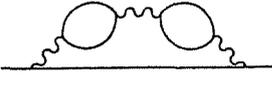
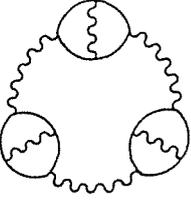
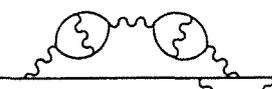
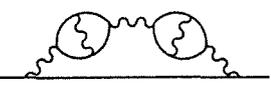


Auf diese Weise konnte ich die Literaturwerte für die Korrelationsenergie in RPA und für die Korrelationsenergie unter Benutzung von lokalen Feldkorrekturen reproduzieren. In Tabelle II.3.1 werden die eigenen Ergebnisse mit den jeweiligen Literaturwerten (die Werte stammen aus [26] und [30]) und den Computersimulationsdaten von Ceperly und Alder verglichen. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist sehr gut, die Computersimulationsdaten werden von den lokalen Feldkorrekturen (vor allem  $G_{UI}$ ) gut approximiert. Diese Übereinstimmung schließt technische Fehler (falsche Parametrisierungen für die Feldkorrekturen) als Ursache für die Unterschiede der Korrelationsbeiträge zum chemischen Potential bei der Berechnung aus der Selbstenergie aus. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt der Unterschied zwischen Grundzustandsenergie und Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential dar. Da aber nach Tab. II.3.1 die Grundzustandsenergien über einen großen Dichtebereich hinweg übereinstimmen, sind aufgrund des Seitzschen Theorems auch die Korrelationsbeiträge zum chemischen Potential gleich.

$E_c/m\text{Ryd}$ \diagdown $r_s$	1	2	3	4	5
RPA1	-158.2	-123.5	-105.3	-93.7	-85.1
RPA (Lit.)	-157	-124	-105	-94	-85
G <sub>VS</sub>	-131.2	-99.2	-82.0	-70.7	-62.2
G <sub>VS</sub> (Lit.)	132.2	-99.1	-81.6	-70.2	-62.6
G <sub>UI</sub>	-117.1	-87.2	-71.7	-61.5	-54.3
G <sub>UI</sub> (Lit.)	-117	-86.9	-71.1	-61.0	-53.8
CA / VWN	-120	-89.6	-73.8	-63.6	-56.3

**Tabelle II.3.1:** Vergleich der Korrelationsenergien in verschiedenen Näherungen mit den Literaturwerten und exakten Computersimulationswerten (CA)

Bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß die Berechnung der Korrelationsbeiträge zum chemischen Potential über die Selbstenergie in obigem Formalismus nicht dasselbe Ergebnis haben muß wie die Berechnung über eine Kopplungskonstantenintegration, welche im Rahmen der angenommenen Näherung für den Strukturfaktor exakt ist [20,25,26,33]. Das liegt daran, daß Vertexkorrekturen, die durch die lokalen Feldkorrekturen in der Dichteantwort berücksichtigt sind, bei der Kopplungskonstantenintegration voll mitgenommen werden, während sie bei der Berechnung der Selbstenergie nur in die Dichteantwort eingehen. Solange man also bei der Berechnung der Selbstenergie Vertexkorrekturen vernachlässigt, bekommt man falsche Ergebnisse für die Grundzustandsenergie. Eine Ausnahme bildet natürlich die RPA. Dort sind keine Korrekturen höherer Ordnung in die Dichteantwort eingebaut. Die beiden Berechnungsmethoden erzielen deshalb dieselben Resultate (was in RS auch nachgewiesen wird). Diese Tatsache kann man an einem einfachen Beispiel eines herausgegriffenen Graphen illustrieren:

Näherung	Grundzustandsenergiebeitrag des Graphen	entsprechender Beitrag zur Selbstenergie	ohne Vertexkorrekturen berechnete Selbstenergie
RPA			
höhere Ordnung			

Diese Überlegungen zeigen, daß eine Übereinstimmung der aus der Selbstenergie berechneten Werte für den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential mit der direkten Berechnung über den Strukturfaktor auch bei noch so guter Näherungen für die Dichteantwort erst dann zu erreichen ist, wenn Vertexkorrekturen explizit in die Selbstenergierechnung integriert werden.

● *Das Coulombpseudopotential  $\mu^*$*

Für  $r_s \rightarrow 0$  konvergieren die  $\mu^*$ -Rechnungen mit lokalen Feldkorrekturen wie erwartet gegen die SRPA-Rechnungen (Abb. II.3.5).

Für geringe Dichten werden die  $\mu^*$ -Werte im Vergleich zur SRPA noch weiter abgesenkt, sie verdoppeln sich etwa betragsmäßig. Bei einfachen Austauschkorrekturen ( $G_{GV}$ ) ist dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei Feldkorrekturen, die Austausch und Korrelation beinhalten. Die Rechnungen sind unter Berücksichtigung der selbstkonsistent berechneten Selbstenergiekorrekturen durchgeführt und damit direkt mit den SRPA-Ergebnissen vergleichbar. Sämtliche getesteten Feldkorrekturen führen systematisch zu einer Absenkung von  $\mu^*$  gegenüber SRPA. Zusammen mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten  $\lambda$  von Natrium

ergibt sich aus den berechneten Werten für  $\mu^*$  mit lokalen Feldkorrekturen eine Sprungtemperatur von  $T_c \sim 10$  K. Dies steht im krassen Gegensatz zum Experiment.

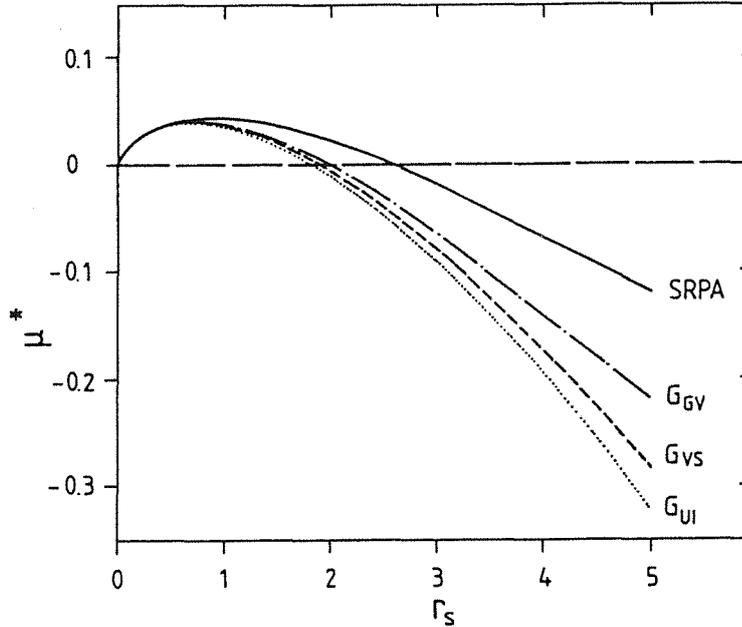


Abb. II.3.5:  $\mu^*$  für verschiedene lokale Feldkorrekturen im Vergleich zur RPA

Die ursprünglich erwarteten Verbesserungen bei der Berechnung von  $\mu^*$  durch verbesserte Theorien der Dichteantwort bleibt wie auch bei der Berechnung des Korrelationsbeitrags zum chemischen Potential aus. Eine Erklärung der beobachteten Verschlechterung findet man durch Betrachtung des Potentialverlaufs auf der imaginären Achse (Abb. II.3.2). Das Potential wird bei kleinen Frequenzen im Vergleich zur RPA abgesenkt. Diese Absenkung des Potentials vergrößert die Frequenzabhängigkeit und senkt nach den in Kapitel II.2 angeführten Modellrechnungen die Werte von  $\mu^*$  weiter ab. Sie vergrößert demnach die Tendenz des Systems zu einem supraleitenden Phasenübergang und macht die  $\mu^*$ -Resultate verständlich. Das Absenken des Potentials bei kleinen Frequenzen kann durch die Kompressibilitätssummenregel (Gl. II.3.4) erklärt werden. Die dielektrische Funktion in RPA liefert dieselbe Kompressibilität wie das freie Elektronengas. Die Ableitung der Grundzustandsenergie nach der Dichte liefert aber einen völlig anderen Wert. Die Selbstkonsistenzbedingung ist deshalb (vor allem bei geringen Dichten) stark verletzt. Um sie zu erfüllen, muß die lokale Feldkorrektur die Kompressibilität in Gl. II.3.4 soweit anheben, daß die Computersimulationsdaten erreicht werden. In etwas modifizierter Form lautet die Kompressibilitätssummenregel:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \epsilon(q, \omega=0) = 1 + \frac{q_{TF}^2}{q^2} \times \left( \frac{K}{K_f} \right) \tag{II.3.8}$$

Anhand dieser Form wird deutlich, daß die Erhöhung der Kompressibilität auch eine Erhöhung der dielektrischen Funktion für  $\omega \rightarrow 0$  (oder auch  $i\omega_n \rightarrow 0$ ) bei kleinen Impulsen nach sich zieht. Dies wiederum bedeutet eine Absenkung des effektiven Potentials. Dadurch, daß die Potentiale also mit lokalen Feldkorrekturen die Selbstkonsistenzbedingung der Kompressibilität erfüllen, führen sie zwangsläufig zu einer Absenkung der  $\mu^*$ -Werte gegenüber RPA. Shirron und Ruvalds [34] behaupten, daß die Benutzung der lokalen Feldkorrektur  $G_{UI}$  durch den Peak bei  $2k_f$  die Supraleitung im Elektronengas unterdrückt. Diese Aussagen sind aber nicht korrekt, da die Eliashberggleichungen in stark vereinfachter Form gelöst wurden. Außerdem wurde ein effektives Potential benutzt, das unphysikalische Eigenschaften besitzt (kein Verschwinden der Abschirmung für  $\omega \rightarrow \infty$ ). Dieses unphysikalische Verhalten flacht den Frequenzverlauf ab und bringt unphysikalische Pole in das Potential. Es führt dadurch in der vereinfachten Gapgleichung zu einer Erhöhung von  $\mu^*$ .

Wie auch bei dem Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential führt hier die Verbesserung der Dichteantwort alleine zu keiner Verbesserung der  $\mu^*$ -Resultate. Der zentrale Punkt ist die explizite Berücksichtigung von Vertexkorrekturen in der Normalzustandsselbstenergie und in der Gapgleichung. Dies ist der Inhalt des nächsten Kapitels.

### II.4 Spinabhängige Wechselwirkungen

Die bisher benutzten Korrekturen zur RPA enthalten keine Vertexkorrekturen bezüglich der Selbstenergie, wohl aber bezüglich der Dichteantwort. Die Graphen haben die in Abb. II.4.1 dargestellte Form.

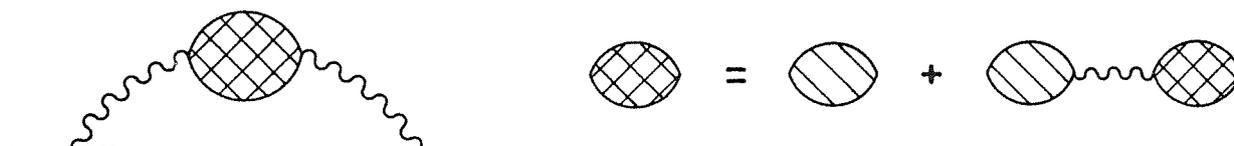


Abb. II.4.1: Selbstenergiediagramm mit renormierter irreduzibler Dichteantwort.

Die direkte Berechnung von Vertexkorrekturen ist analytisch nicht möglich und numerisch nur für niedrige Ordnungen mit vertretbarem Aufwand durchzuführen. Eine Aufsummation von unendlich vielen Graphen ist ebenso wie die Auswahl besonders wichtiger Graphen praktisch unmöglich. An einem sehr einfachen Diagramm (Abb. II.4.2) habe ich zu Testzwecken versucht, den Einfluß von Vertexkorrekturen auf das Potential zu berechnen.

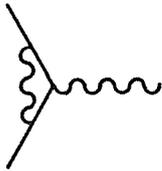


Abb. II.4.2:  
Diagramm der  
einfachsten  
Vertexkorrektur

Unter gewissen Näherungen ( $k = k' = k_f$ ) ergab sich eine Anhebung des Potentials für kleine Matsubarafrequenzen. Dies deutet darauf hin, daß Vertexkorrekturen tatsächlich die in den vorigen Kapiteln aufgetretenen Mängel bei der Berechnung von  $\mu^*$  beheben können. Eine ähnliche Untersuchung von Grabowski und Sham [15] ergab in einem vereinfachten Modell der Gapgleichung eine Erhöhung von  $\mu^*$ . Diese Ergebnisse wurden später aber teilweise revidiert.

Da eine mikroskopische Behandlung von Vertexkorrekturen aussichtslos ist, erscheint es sinnvoll, auf einen phänomenologischen Ansatz zurückzugreifen. Die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen in der effektiven Wechselwirkung ist phänomenologisch gleichbedeutend mit dem Übergang von einer Testladungs-Testladungs- zu einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung [35]. Diese muß natürlich schon aufgrund der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen spinabhängig sein. Im Rahmen einer Mean-Field-Näherung haben Kukkonen und Overhauser [11] unter Benutzung der im letzten Kapitel (II.3) beschriebenen lokalen Feldkorrekturen eine solche phänomenologische Wechselwirkung vorgeschlagen. Die Bedeutung der lokalen Feldkorrekturen liegt in diesem Ansatz darin, daß zwischen den Elektronen nicht mehr das nackte Coulombpotential, sondern ein spinabhängiges, durch Austausch- und Korrelationseffekte reduzierte Potential wirkt:

$$V_{\sigma\sigma'}(q) = V_{\sigma} (1 - 2 G_{\sigma\sigma'}(q)), \quad \left( \hat{\equiv} - \Delta V_{\sigma\sigma'}(r) = 4\pi e^2 (\delta(r) - G_{\sigma\sigma'}(r)) \right) \quad (\text{II.4.1})$$

Auf dieser Grundlage entstand ein dynamisches effektives Potential, welches von mehreren Gruppen mit verschiedenen Methoden reproduziert wurde. Yarlogadda

und Giuliani [36] erhielten durch kanonische Transformation des Hamiltonians (Kopplung der Teilchen an Spin- und Dichteantwort) einen Quasiteilchenhamiltonian, der die Kukkonen-Overhauser-Wechselwirkung enthält. Vignale und Singwi [16] approximierten die irreduzible Teilchen-Loch-Wechselwirkung durch lokale Funktionen  $(-V(q) \times G(q))$  und erhielten durch Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichungen ebenfalls das KO-Potential. Mit dem Formalismus, den Penn [37] benutzt hat, um diese Wechselwirkung herzuleiten, möchte ich kurz das Kukkonen-Overhauser-Potential einführen. Die Darstellung ist den Mean-Field-Betrachtungen von KO äquivalent, zeigt aber anhand von Feynman-Graphen sehr anschaulich die hinter dem Ansatz steckenden Ideen.

i. Wechselwirkungen zwischen zwei Testladungen

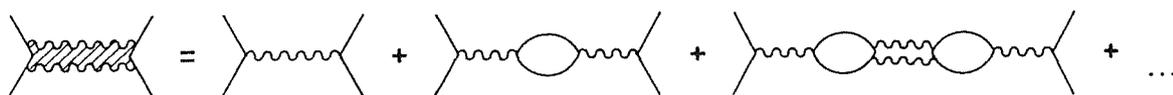
Betrachtet man Elektronen, die über das nackte Coulombpotential wechselwirken und summiert dann die Diagramme auf, erhält man die RPA (Anhang A). Phänomenologisch ist dies die Wechselwirkung, die ein Elektron spürt, wenn ein anderes Elektron in dem restlichen System eine Dichteänderung induziert. Berücksichtigt man nun die Veränderungen der Dichteantwort durch Austausch- und Korrelationseffekte, erhält man wieder die Form II.3.1. Die nackte Wechselwirkung zwischen zwei externen Elektronen ist gegeben durch:

$$V_{o(q)} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (\hat{=} \text{~~~~}) \tag{II.4.2 a}$$

Die Wechselwirkung von zwei Elektronen *im* System ist durch Austausch- und Korrelationseffekte modifiziert:

$$V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} (1 - G(q)) \quad (\hat{=} \text{~~~~}) . \tag{II.4.2b}$$

Damit erhält man für die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Testladungen:



$$V_{tt} = V_o + V_o X_o V_o + V_o X_o V X_o V_o + \dots = V_o \left( 1 + \frac{V_o X_o}{1 - V X_o} \right) \tag{II.4.3 a}$$

Daraus ergibt sich die in Gl. II.3.1 dargestellte Form der dielektrischen Funktion.



$$I(q, \omega) = -V^0(q) \left( \frac{G(q)^2 \times Q(q, \omega)}{1 - G^-(q) \times Q(q, \omega)} \right) \quad (\text{II.4.5 d})$$

$$Q(q, \omega) = -V^0(q) \times X_o(q, \omega) \quad (\text{II.4.5 e})$$

$$G^+ = G^{\uparrow\uparrow} + G^{\uparrow\downarrow}, \quad G^- = G^{\uparrow\uparrow} - G^{\uparrow\downarrow} \quad (\text{II.4.5 f})$$

Man erhält also durch einfache phänomenologische Betrachtungen eine spinabhängige Wechselwirkung, die unter Zuhilfenahme der üblichen lokalen Feldkorrektur Vertexkorrekturen berücksichtigt. Wichtig ist dabei, daß die Dichteantwort in dieser Näherung immer noch durch Gl. II.3.1 gegeben ist, die Spinabhängigkeit des Potentials aber die Spinantwort verändert. Da diese Tatsachen von grundlegender Bedeutung sind, sollen sie hier kurz skizziert werden.

i. *Dichteantwort*

Die Dichteantwort berechnet sich mit einem spinabhängigen, durch Austausch- und Korrelationseffekte modifizierten Potential der Form II.4.1 durch:



$$X(q, \omega) = X_o(q, \omega) + \sum_{\sigma\sigma'} \left( \frac{X_o}{2} \right) V_{\sigma\sigma'} \left( \frac{X_o}{2} \right) + \dots \quad (\text{II.4.6 a})$$

Man erhält:

$$X(q, \omega) = \frac{X_o(q, \omega)}{1 - V_o \times X_o \times (1 - G^+(q))} \quad (\text{II.4.6 b})$$

Dieser Ausdruck führt zur Gleichung II.3.1, wenn  $G^+$  mit  $G$  identifiziert wird. Die Dichteantwort, in die nur die Summe der verschiedenen Spinanteile der Feldkorrektur eingeht, wird aber wie gewohnt beschrieben und erfüllt bei der Anwendung der von mir erwähnten Feldkorrekturen die geforderten Rand- und Selbstkonsistenzbedingungen.

ii. *Spinantwort*

Die störungstheoretische Entwicklung der Spin-Spin-Korrelationsfunktion  $\chi_{ZZ}$  hat bis auf zusätzliche Faktoren  $\sigma = \pm 1$  dieselbe Form wie die Dichteantwort [20]:



$$\chi^s(q, \omega) = \chi^o(q, \omega) + \sum_{\sigma\sigma'} \left(\frac{\chi^o}{2}\right) \times \sigma \times V^{\sigma\sigma'} \times \sigma' \times \left(\frac{\chi^o}{2}\right) + \dots \quad (\text{II.4.7 a})$$

Daraus erhält man:

$$\chi^s(q, \omega) = \frac{\chi^o(q, \omega)}{1 - \chi^o(q, \omega) \times V^o(q) \times G^-(q)} \quad (\text{II.4.7 b})$$

Wichtig ist hierbei, daß die Differenz zwischen den verschiedenen Spinanteilen der Feldkorrektur eingeht. Dies führt dazu, daß Korrelationen zwischen parallelen Spins das Stonerenhancement ( $S = \chi^s(q=0, \omega=0) / \chi^o(q=0, \omega=0)$ ) erhöhen, während Korrelationen zwischen antiparallelen Spins diese Erhöhung reduzieren. Aufgrund der Vernachlässigung von Austausch und Korrelation ergibt die RPA  $S = 1$ . Die Erhöhung des Stonerenhancements durch Berücksichtigung der Korrelationen zwischen parallelen Spins ist physikalisch sinnvoll. Das Austauschloch sorgt dafür, daß Elektronen mit parallelen Spins räumlich voneinander getrennt sind. Dadurch wird die Coulombenergie abgesenkt. Diese Korrelation erleichtert einem angelegten Magnetfeld die Ausrichtung der Spins und sorgt damit für eine erhöhte Suszeptibilität. Diesem Verhalten wirken die (durch die Dominanz des Austauschlochs geringeren) Korrelationen zwischen antiparallelen Elektronen entgegen. Da die konventionelle Supraleitung auf Singlettpaarung der Elektro-

nen beruht, führt eine erhöhte Pauliususzeptibilität durch die Bevorzugung der parallelen Spineinstellung der Elektronen zu einer Zerstörung der Singlettpaare. Sehr ermutigend für die Benutzung des KO-Potentials ist die Tatsache, daß die Terme, die das Stonerenhancement durch Korrelationseffekte bestimmen, auf physikalisch vernünftige Art und Weise (Nenner von Gl. II.4.5 d) direkt im Potential stehen.

In meiner Diplomarbeit habe ich erste Versuche mit dem KO-Potential unternommen. Die Ergebnisse waren insofern befriedigend, daß das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  für nicht allzu geringe Dichten ( $r_s \leq 4$ ) positiv blieb. Es waren aber keine quantitativen Aussagen möglich. Einerseits lagen die berechneten Werte für den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential weit von den CA-Werten entfernt, andererseits gab es vor allem bei geringen Dichten, wo Korrelationseffekte wichtig sind, numerische Probleme durch teilweise unphysikalisches Verhalten der benutzten Potentiale [19].

Mit möglichst wenigen Parametern und durch physikalisch begründete Ansätze werden im folgenden die Berechnungen so modifiziert, daß die Normalzustandsdaten von Ceperly und Alder reproduziert werden. Die Divergenzen und numerischen Schwierigkeiten werden vermieden. Vor allem aber führen die berechneten Werte für  $\mu^*$  in Natrium zusammen mit einer Elektron-Phonon-Konstanten von  $\lambda \sim 0.16$  zu Übergangstemperaturen, die so klein sind ( $T_c < 10^{-3}$  K), daß sie mit dem experimentellen Befund (Natrium wird nicht supraleitend) kompatibel sind.

Ein Ansatzpunkt für solche Verbesserungen findet sich in dem von Kukkonen und Overhauser vorgeschlagenen und oft benutzten Ansatz für die Aufteilung der Austausch- und Coulombkorrelationen in verschiedene Spinkanäle. Weil Elektronen mit parallelen Spins hauptsächlich Austauscheffekte spüren, macht man die Näherung

$$G^{\uparrow\uparrow} = G_x, \quad G^{\uparrow\downarrow} = G_c \quad (\text{II.4.8 a})$$

$$G^+ = G_x + G_c \quad (\text{II.4.8 b})$$

Dabei ist  $G_x$  der in Kapitel II.3 erwähnte dichteunabhängige Austauschanteil der lokalen Feldkorrektur. Diese Näherung ist für relativ große Dichten ( $r_s \leq 1$ ) sicher nicht schlecht, weil mit wachsender Dichte die Coulombkorrelationen an Bedeutung verlieren und für  $r_s \rightarrow 0$  ganz verschwinden [26]. Bei geringeren

Dichten werden hier aber Korrekturen erforderlich, weil auch die Elektronen mit parallelen Spins durch Coulombeffekte höherer Ordnung korreliert sind.

Einen einfachen Ansatz für die Berücksichtigung der Coulombkorrelationen bei Elektronen mit parallelen Spins haben Utsumi und Ichimaru [38] im Zusammenhang mit der Beschreibung von Instabilitäten in der Spinsuszeptibilität vorgeschlagen. Die Idee des Ansatzes liegt darin, die gesamten Coulombkorrelationen so in die Spinkanäle aufzuteilen, daß die aus Computersimulationsdaten erhaltenen Werte für die Kompressibilität und das Stonerenhancement reproduziert werden.

Mit den Definitionen

$$\gamma_0 = \lim_{q \rightarrow 0} G^+(q)/q^2, \quad \gamma_- = \lim_{q \rightarrow 0} G^-(q)/q^2 \quad (\text{II.4.9 a})$$

erhält man durch Anwendung der Kompressibilitätssummenregel (Gl. II.3.8 und Gl. II.3.1) und durch Anpassung der Kompressibilität an die Computersimulationsrechnungen von CA (vergl. Anhang B) den Parameter  $\gamma_0$ . Da die hier benutzten Feldkorrekturen (z.B.  $G_{UI}$ ) die Selbstkonsistenzbedingungen für die Kompressibilität erfüllen und auch die CA-Daten reproduziert werden, ist dieser Parameter festgelegt. Der Parameter  $\gamma_-$  dagegen wird aus dem Stonerenhancement für das Elektronengas mit der aus Gl. II.4.7 b hergeleiteten Formel

$$S(r_s) = \frac{1}{1 - \gamma_-(r_s) \times r_s / 1.507} \quad (\text{II.4.9 b})$$

bestimmt. Die Werte für das Stonerenhancement wiederum werden aus exakten magnetisierungsabhängigen Monte-Carlo-Simulationen für den Grundzustand extrahiert [22,23,39] (siehe Anhang B). Der Coulombteil der Feldkorrektur ist durch die gesamte Feldkorrektur und deren Austauschteil festgelegt (Gl. II.4.8b). Man kann zeigen [26], daß der Austauschteil der Feldkorrektur die exakte Bedingung

$$\gamma_x = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{G_x(q)}{q^2} = \frac{1}{4} \quad (\text{II.4.9 c})$$

befriedigt.

Damit hat der Ansatz zur Aufteilung der Coulombkorrelationen die Form

$$G_{(q)} \uparrow \uparrow = G_{x(q)} + \delta G_{(q)} \quad , \quad G_{(q)} \uparrow \downarrow = G_{(q)}^+ - G_{x(q)} - \delta G_{(q)} \quad (\text{II.4.10 a})$$

$$\delta G_{(q)} = \beta \times \left[ G_{(q)}^+ - G_{x(q)} \right] \times e^{-\frac{q^2}{q_c^2}} \quad (\text{II.4.10 b})$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{2} \left[ \frac{1.507}{r_s} \times \left( 1 - \frac{1}{S} \right) + \gamma_o \right] - \gamma_x}{\gamma_o - \gamma_x} \quad (\text{II.4.10 c})$$

Der Parameter  $\beta$  beschreibt also die Aufteilung der Coulombkorrelationen in verschiedene Spinkanäle. Er ist für die weiteren Betrachtungen aufgrund des vorgegebenen Stonerenhancements festgelegt. Die von mir benutzten Werte für  $\gamma_o$ ,  $S$  und  $\beta$  sind in Anhang B aufgelistet.

Der zweite in Gl. II.4.10.b auftauchende Parameter ist  $q_c$ . Er sorgt dafür, daß im Grenzwert  $q \rightarrow \infty$  die Korrekturen  $\delta G(q)$  verschwinden. Dies ist erforderlich, weil der Austauschteil schon allein die exakte Bedingung

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G \uparrow \uparrow (q) = \frac{1}{2} \quad (\text{II.4.11})$$

erfüllt [26,38]. Utsumi und Ichimaru geben für  $q_c$  folgende Werte an:

$$q_c \equiv q_o = 2.559 + 0.1319 \times r_s + 0.01881 r_s^2 \quad (\text{II.4.12})$$

Mit diesem Ansatz habe ich die Normalzustandsgleichungen und die Gapgleichung unter Benutzung der lokalen Feldkorrektur  $G_{UI}$  gelöst. In einer zweiten Rechnung (als KO2 bezeichnet) habe ich den Parameter  $q_c$  so variiert, daß die Normalzustandsgleichungen denselben Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential liefern wie die Computersimulation. Dazu wurde  $q_c = q_o/3.9$  gewählt.

Der phänomenologische Ansatz KO2 erfüllt also mit nur zwei Parametern die folgenden Eigenschaften:

- selbstkonsistente Beschreibung der Dichteantwort, Übereinstimmung mit CA-Daten

- korrekte Werte für das Stonerenhancement (Vergleich mit CA-Daten)
- Spinabhängigkeit
- Berücksichtigung von Vertexkorrekturen, so daß die  $\tilde{\xi}_c$ -Werte durch Berechnung über die Selbstenergie mit den exakten Werten übereinstimmen.

Die berechneten Normalzustandsdaten sind in Anhang C aufgeführt und in Abb. II.4.3 und II.4.4 dargestellt.

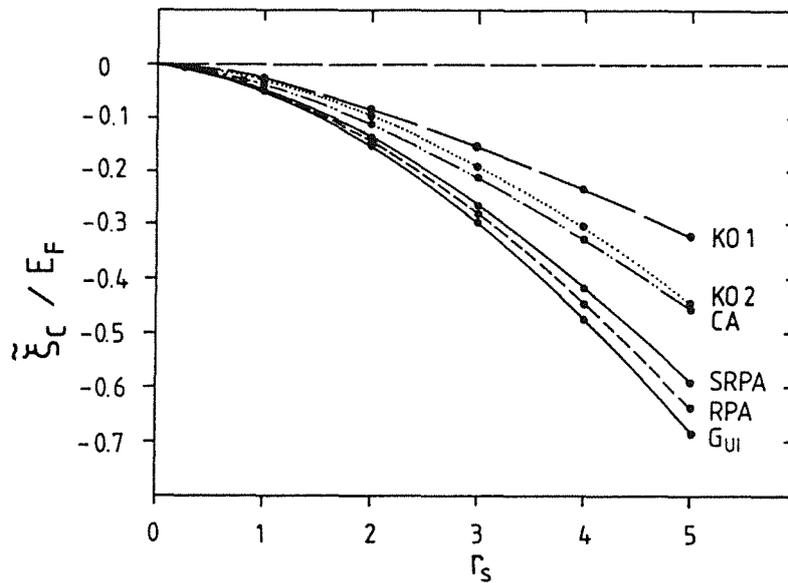


Abb. II.4.3: Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential für KO1, KO2 im Vergleich zu RPA/SRPA und Computersimulationen.

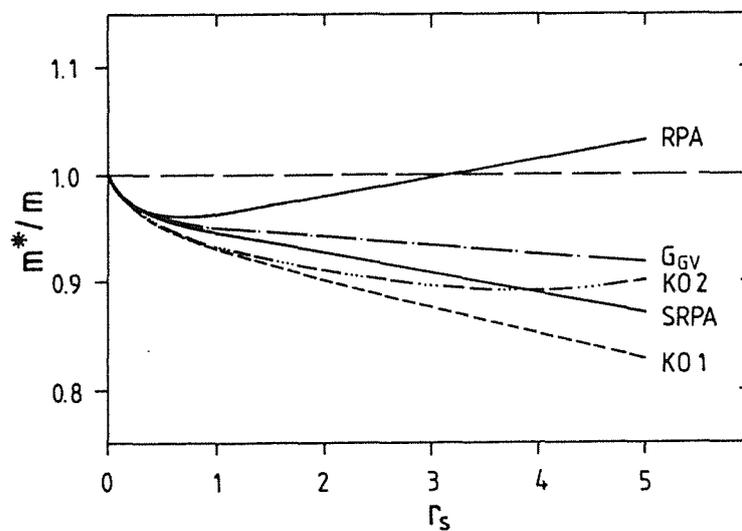


Abb. II.4.4: Effektive Masse für die spinabhängigen Wechselwirkungen KO1 und KO2 im Vergleich mit RPA und  $V_{tt}$ .

Bei den Rechnungen konnten (wie schon bei der Benutzung von lokalen Feldkorrekturen) aufgrund der guten Konvergenz dieselben Cutoffparameter wie in RPA benutzt werden. Der Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential (Abb. II.4.3) liegt mit dem von Utsumi und Ichimaru vorgeschlagenen Parameter  $q_c$  betragsmäßig unter den CA-Daten. Dagegen führt die Abstimmung des Parameters  $q_c$  nach KO2 an einem einzigen Wert von  $r_s$  im ganzen metallischen Bereich zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die effektive Masse (Abb. II.4.4) liegt (bei selbstkonsistenter Lösung der Normalzustandsgleichungen) sowohl für KO1 als auch für KO2 unter eins und ist vergleichbar mit dem RPA-Ergebnis. Ähnliche Resultate werden auch von Küchenhoff und Wölfle [40], Ainsworth und Pines [41] und Nakano und Ichimaru [42] durch völlig verschiedene Ansätze erzielt. Die Ergebnisse für die effektive Masse werden im nächsten Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert und mit anderen Arbeiten in Beziehung gesetzt.

Abb. II.4.5 zeigt das Kukkonen-Overhauser Singlett-Potential als Funktion der imaginären Frequenz im Vergleich zur RPA und dem Testladungs-Testladungspotential aus Kapitel II.3. Dabei fällt auf, daß das Potential bei kleinen Frequenzen ( $\omega < \omega_p$ ) im Vergleich zur RPA stark angehoben wird. Der niederfre-

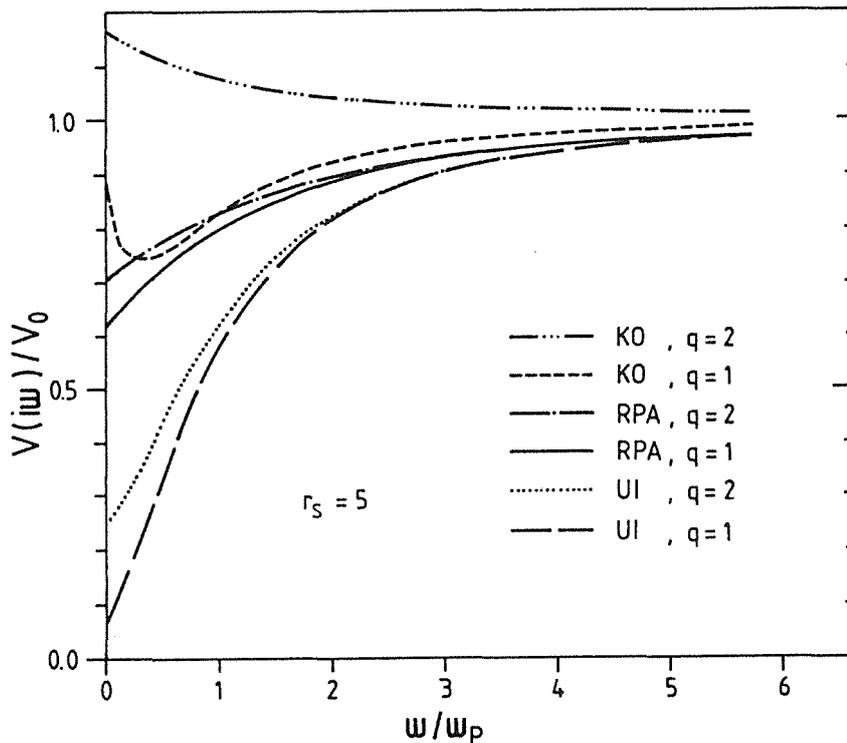


Abb. II.4.5: Kukkonen-Overhauser-Potentialverlauf auf der imaginären Achse

quente Peak spiegelt das Spinfluktuationsspektrum wider. Dieses Enhancement folgt aus der korrekten Beschreibung des Stonerenhancements und ist stark paarbrechend. Die Folge ist eine starke Anhebung der berechneten Werte für  $\mu^*$  (Abb. II.4.6), welche in KO2 für alle metallischen Dichten positiv sind und im Bereich von  $\mu^* \sim 0.05 - 0.1$  liegen (Anhang C).

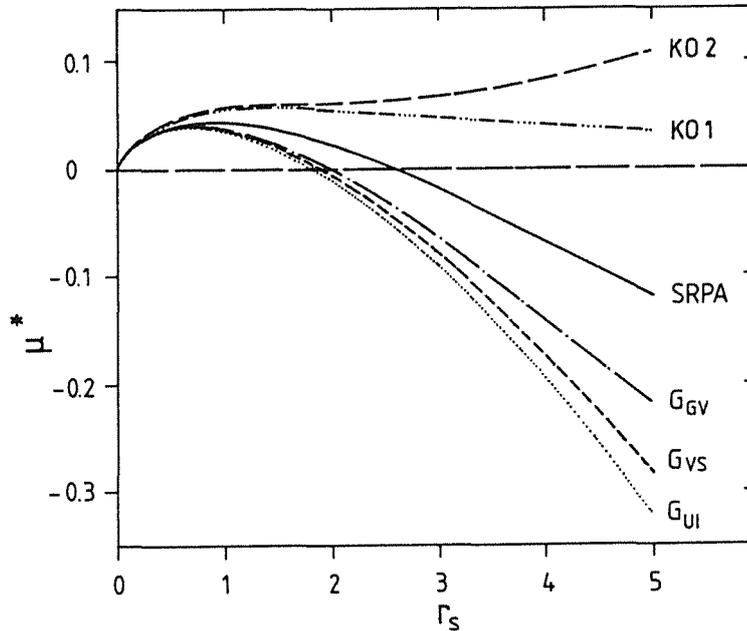


Abb. II.4.6: Coulombpseudopotential  $\mu^*$  für die Kukkonen-Overhauser-Wechselwirkung (KO1, KO2) im Vergleich mit RPA und  $V_{tt}$ .

Zusammen mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten von Natrium liefern diese Werte Übergangstemperaturen, die so klein sind, daß sie mit dem experimentellen Befund (keine Supraleitung im Natrium) kompatibel sind. Dieses Ergebnis ist nur auf die Berücksichtigung der Vertexkorrekturen zurückzuführen.

Weil für abnehmende Dichte Coulombeffekte immer stärkere Bedeutung erlangen, ist das Elektronengas bei sehr geringen Dichten ( $r_s > 6$ ) weit weniger gut erforscht als bei metallischen Dichten. Erst wenn die kinetische Energie ganz vernachlässigt werden kann, gibt es wieder zuverlässige Resultate über den Grundzustand des Elektronengases. In diesem Fall bilden die Elektronen nämlich einen Wigner-Kristall [20]. Ansonsten bleiben viele Fragen offen. Die meisten Theorien zeigen bei  $r_s \sim 5.2$  eine Divergenz in der Kompressibilität [20,26,38]. Die verschiedenen Theorien liefern aber völlig unterschiedliche Werte von  $r_s$  für den Wigner-Übergang ( $r_s = 6-100$ ). Die CA-Rechnungen sagen bei  $r_s = 70$  einen ferromagneti-

schen Übergang durch Austauscheffekte voraus. Einige lokale Feldkorrekturen [38] führen für  $r_s \sim 15$  zu einem SDW-Übergang.

Um die Anwendungsmöglichkeit des KO2-Modells für den Dichtebereich von  $r_s \sim 6$  bis  $r_s \sim 10$  auszutesten, habe ich bis  $r_s \sim 10$  aus den Computersimulationsdaten die Werte für  $\beta$  und  $q_c$  extrahiert und damit  $m^*/m$ ,  $\tilde{\xi}_c$  und  $\mu^*$  selbstkonsistent bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß der Ansatz für die lokale Feldkorrektur auch mögliche Phasenübergänge impliziert. Selbstenergierechnungen für den homogenen paramagnetischen Grundzustand sind jenseits dieser Phasenübergänge sinnlos. Die Selbstenergierechnungen beginnen bei  $r_s \sim 10$  aufgrund der starken Strukturierung des Potentials zu divergieren. Das liegt daran, daß die Dichte in der Nähe der von Utsumi und Ichimaru [26,38] mit lokalen Feldkorrekturen berechneten SDW-Instabilität liegt. Aus diesen Rechnungen lassen sich folgende qualitativen Schlüsse ziehen:

- Das Ansteigen des Stonerenhancements für  $r_s \rightarrow 10$  (siehe Anhang B,C) führt erwartungsgemäß zu einem Anstieg in  $\mu^*$  (Paarbrechung durch erhöhte Suszeptibilität).
- Eine zusätzliche künstliche Erhöhung des Stonerenhancements (Simulation von Spinfluktuationen) hat einen zusätzlichen Anstieg von  $\mu^*$  zur Folge ( $r_s = 5$ ,  $S = 10 \Rightarrow \mu^* = 0.17$ ). Im Gegensatz zu früheren Theorien [43,44] steigt die effektive Masse nicht logarithmisch mit  $S$  ( $m^* \sim \ell n S$ ), sondern langsamer an.
- Die effektive Masse steigt mit wachsendem  $r_s$  wieder an und wird für  $r_s \rightarrow 9$  größer als eins. Dies deckt sich mit Arbeiten, die direkt die Quasiteilchenstreuamplitude berechnen [40,41].

Die Aussage, daß  $\mu^*$  bei allen Rechnungen im KO2-Modell positiv ist und mit wachsendem  $r_s$  aufgrund von Korrelationen größer wird, bedeutet nicht, daß Supraleitung in diesem Dichtebereich ausgeschlossen ist. Die Gleichung II.2.2 läßt diese Aussage lediglich für die  $\ell=0$  Singlett-Paarung zu. Einen anderen Ansatzpunkt bieten die Arbeiten von Küchenhoff und Wölfle [40] und Ainsworth und Pines [41]. Dort wird aus der statischen Quasiteilchenwechselwirkung eine Kopplungskonstante extrahiert, mit der auch die Paarung von Elektronen mit höheren Drehimpulsen untersucht werden kann. Die Rechnungen haben einen qualitativen Charakter. Beide liefern supraleitende Übergänge bei Paarungen höherer Drehimpulse, jedoch bei verschiedenen Dichten. Bei metallischen Dichten, welche zur  $T_c$ -Berechnung von echten Systemen besonders wichtig sind, ergeben die Rechnungen in Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen keine  $\ell=0$ -Paarung. Aufgrund des statischen Ansatzes und der qualitativen Berechnung von  $T_c$  sind die Theorien jedoch weit davon entfernt, durch

Berücksichtigung der dynamischen Eigenschaften der abgeschirmten Coulombwechselwirkung quantitative Aussagen zu liefern.

In der vorliegenden Arbeit, deren Ergebnisse in kompakter Form auch in Ref. [45] veröffentlicht sind, gelingt es zum erstenmal, das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  für das homogene Elektronengas durch exakte numerische Lösung der Eliashberggleichungen quantitativ befriedigend zu berechnen. Außerdem ergibt sich eine sehr konsistente und mit exakten Ergebnissen gut übereinstimmende Beschreibung der Normalzustandsdaten, der Spin- und der Dichteantwort des Elektronengases. Ein Übergang von der phänomenologischen Beschreibung der Vertextr Korrekturen zu einer mikroskopischen Behandlung erscheint wegen der zu erwartenden technischen Schwierigkeiten und der nicht zu erwartenden qualitativen Verbesserung nicht sehr erstrebenswert. Für die angestrebte quantitative Berechnung der Sprungtemperatur "echter" Supraleiter ist die Berücksichtigung der Bandstruktur sehr viel wichtiger. Versuche, die in diese Richtung zielen, werden im vierten Teil dieser Arbeit durchgeführt.

### III. EINFLUSS VON VIELTEILCHENEFFEKTEN AUF DIE QUASITEILCHENDISPERSION VON Na

#### III.1 Einführung, Motivation

Obwohl die Alkalimetalle die einfachsten existierenden Metalle sind, gibt es noch einige ungeklärte Fragen bezüglich der elektronischen Struktur. So ergaben zum Beispiel EELS-Messungen an den schweren Alkalimetallen Rb und Cs [28] negative Plasmapdispersionskoeffizienten. Vielteilchentheorien des Elektronengases [28] liefern erst bei sehr viel geringeren Dichten entsprechende Werte. Selbst bei dem "Standardalkalimetall" Natrium sind die Einteilcheneigenschaften ungeklärt. In den vergangenen Jahren gab es eine Vielzahl verschiedener Messungen und theoretischer Ansätze zur Klärung des Anregungsspektrums, der effektiven Masse und der Bandbreite des Leitungsbandes von Na. Die Messungen selbst, wie auch die verschiedenen Theorien, waren Anlaß zu zahlreichen kontroversen Diskussionen.

Jensen und Plummer [46] erhielten durch winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen und durch Annahme eines parabolischen Bandverlaufs eine reduzierte Bandbreite und damit eine im Vergleich zum freien Elektronengas erhöhte effektive Masse ( $m^*_{UPS}/m \sim 1.18$ ) in  $[1,1,0]$ -Richtung. Optische Messungen [47] ergaben eine Masse von  $m^*_{opt}/m = 1.13$ . Röntgenabsorptionsmessungen [48] an der Na1S-Absorptionskante lieferten für die unbesetzten Zustände eine effektive Masse von  $m^*_{XAS}/m = 1.16$ . EELS-Messungen [49] führten durch die  $q$ -abhängige Bestimmung der Grenze des Teilchen-Loch-Kontinuums bei Messungen von Kollektivanregungen zu einer effektiven Masse von  $m^*_{ELS}/m \sim 1.105$  für die unbesetzten Zustände.

Die theoretischen Bemühungen konzentrieren sich auf zwei Schwerpunkte. Der erste (kontrovers diskutierte) Punkt ist die Erklärung der bei UPS-Messungen [46] aufgetretenen Zusatzintensität am Zonenrand in  $[1,1,0]$ -Richtung. Einige Gruppen zogen Oberflächenzustände als Erklärung für diese Zusatzintensität heran. Dies konnte von Rodach [50] in mikroskopischen Rechnungen jedoch nicht bestätigt werden. Overhauser [51] sieht die Ursache dieser Zusatzintensitäten in einer CDW-Verzerrung, welche durch das Gap am Zonenrand zu zusätzlichen Intensitäten führen soll. Mahan und Shung [52] dagegen erklären die auftretende Intensität im Rahmen der Theorie der Photoemission.

Den anderen Schwerpunkt bildet die Erklärung der in UPS gemessenen Bandverengung. LDA-Bandstrukturechnungen [53] ergeben eine leichte Verengung des besetzten Bandes gegenüber dem freien Elektronengas ( $m^*_{LDA}/m \sim 1.03$ ). Die

LDA-Bandstrukturrechnungen enthalten schon gewisse Vielteilcheneffekte im lokalen Austausch- und Korrelationspotential. Mehrere Gruppen [42,54,55] berechneten die Quasiteilchendisersion unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten mit Hilfe der Selbstenergie. Die Resultate sind kontrovers. Während manche Berechnungen [54,55] eine Bandverengung ergaben, lieferten andere eine Bänderweiterung [42]. Diese Unklarheiten möchte ich im folgenden durch Berechnung der Quasiteilchendisersion im Rahmen verschiedener Modelle der Wechselwirkung beseitigen.

Durch Lösung der Normalzustandsgleichungen II.2.b-e kann im Rahmen verschiedener Theorien der Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Selbstenergie auf der imaginären Achse selbstkonsistent und numerisch exakt berechnet werden. Da die Ergebnisse auf der imaginären Achse keine unmittelbare physikalische Bedeutung haben, muß die Selbstenergie zur Berechnung der Quasiteilchendisersion auf die reelle Achse fortgesetzt werden. Dadurch können Fragen zur Form und zur Breite des Leitungsbandes sowie zur effektiven Masse an der Fermikante geklärt werden.

In Kapitel III.2 wird das zur Fortsetzung der Selbstenergie auf die reelle Achse benutzte Verfahren beschrieben. Kapitel III.3 beschäftigt sich mit den Problemen und den Ergebnissen der Fortsetzung der Selbstenergie. In Kapitel III.4 erfolgt die Berechnung der Quasiteilcheneigenschaften und eine Diskussion.

### III.2 Ein Verfahren zur analytischen Fortsetzung der Selbstenergie auf die reelle Achse

Die Lösung der Gleichungen II.2b-e liefert die Selbstenergie  $\Sigma(k, i\omega_n)$  des homogenen Elektronengases bis zu einem Cutoff  $\omega_c$  an diskreten Frequenzpunkten auf der imaginären Achse, den Matsubarafrequenzen. Die Fortsetzung einer in der oberen Halbebene analytischen Funktion von der reellen auf die imaginäre Achse ist durch eine einfache Frequenzintegration möglich. Die Fortsetzung auf die reelle Achse ist dagegen ungleich komplizierter. Wäre man in der Lage, aus den gegebenen Funktionswerten auf der imaginären Achse die exakte analytische Form der Funktion  $f(i\omega_m)$  zu erraten, könnte die Funktion auf der reellen Achse einfach durch die Substitution  $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$  berechnet werden. Da dies im allgemeinen nicht möglich ist, muß man versuchen, den Funktionsverlauf möglichst genau zu approximieren. Dabei ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß eine kleine Abweichung der Funktion vom exakten Wert auf der imaginären Achse zu einer großen Abweichung auf der reellen Achse führt. Zur analytischen Fortsetzung der Gapfunktion auf die reelle Achse benutzten Vidberg und Serene

[56], später auch Kieselmann und Rietschel [57], die Padé-Approximation. Das Verfahren zeigte aber einige Schwachstellen. Da es wenige theoretische Anhaltspunkte über die Genauigkeit und die Konvergenz der Approximation gibt, mußte durch einfaches Ausprobieren die Genauigkeit getestet werden. In [56] wurden die Pole und die Nullstellen der Approximationspolynome untersucht. Dabei zog eine Erhöhung der Approximationsordnung nicht automatisch eine Verbesserung der Fitqualität nach sich. Es konnten im Gegenteil sogar Qualitätsverluste bei Erhöhung der Approximationsordnung beobachtet werden. Die Untersuchung der Nullstellen und der Pole der Approximation, die bei einer in der oberen Halbebene analytischen Funktion in der unteren Halbebene liegen müssen, zeigte, daß bei schlechten Fits ein Pol-Nullstellen-Paar in der Nähe der reellen Achse auftaucht. Bei guten Approximationen sind die Pol-Nullstellen-Paare weit von der reellen Achse entfernt. Eine Erhöhung der Ordnung kann dazu führen, daß ein Pol-Nullstellen-Paar bei der reellen Achse auftaucht und unerwartet die Fitqualität verdirbt. Diese sehr aufwendige Untersuchung der Pole und Nullstellen der Fitpolynome ist nur bei relativ niedrigen Ordnungen durchführbar. Kieselmann und Rietschel [57] benutzten daher ein einfaches empirisches Verfahren, um die Güte der Approximation nachzuweisen. Verändert sich die Funktion auf der reellen Achse in einer Reihe aufeinanderfolgender Approximationsordnungen nicht, wird der Fit als zuverlässig (in Bezug auf die Abwesenheit von Pol-Nullstellen-Paaren auf der reellen Achse) eingestuft. Dabei zeigte sich, daß die benutzte Computerwortlänge eine entscheidende Rolle spielt [57]. Diese Untersuchungen verdeutlichen, daß die Benutzung von Padé-Approximationen zur Fortsetzung der Selbstenergie auf die reelle Achse nicht unproblematisch ist. Vor allem bei der Auflösung von starken Strukturen müssen die Ergebnisse sehr sorgfältig überprüft werden.

Die Idee der Padé-Approximation besteht darin, eine Funktion, deren Taylorreihe langsam konvergiert, durch gebrochen-rationale Funktionen zu approximieren und so eine Konvergenzverbesserung zu erreichen. Eine spezielle Art der Padé-Approximation stellt das Anpassen einer an endlich vielen Punkten bekannten Funktion durch Kettenbrüche dar. Für den gegebenen Fall liegen die Punkte auf der imaginären Achse.

Gegeben sei die Funktion an den Punkten  $Z_i$ :

$$f(Z_i), \quad i=1,N \quad (Z=iY, Y \text{ reell}) \quad (\text{III.2.1 a})$$

Die Funktion wird approximiert durch:

$$C_{N(Z)} = \frac{a_1}{1 + \frac{a_2 \times (Z - Z_1)}{1 + \frac{a_3 (Z - Z_2)}{1 + \dots}}} \quad (\text{III.2.1 b})$$

Die Koeffizienten  $a_i$  werden durch die Bedingung

$$C_N(Z_i) = f(Z_i) \quad (\text{III.2.1 c})$$

bestimmt. Dies führt auf eine Rekursionsformel für die Koeffizienten:

$$a_i = g_i(Z_i) \quad g_1(Z_i) = f(Z_i) \quad i=1, N \quad (\text{III.2.1. d})$$

$$g_p(Z_i) = \frac{g_{p-1}(Z_{p-1}) - g_{p-1}(Z_i)}{(Z_i - Z_{p-1}) \times g_{p-1}(Z_i)} \quad p \geq 2 \quad (\text{III.2.1. e})$$

Die numerische Berechnung der Approximation  $C_{N(Z)}$  kann auf zwei Arten durchgeführt werden:

1. Direktes Einsetzen der Koeffizienten in Gl. III.2.1.b
2. Berechnung von zwei Polynomen der Ordnung  $N$ , deren Quotient ebenfalls die Padé-Approximation liefert:

$$C_{N(Z)} = \frac{A_{N(Z)}}{B_{N(Z)}} \quad (\text{III.2.2.a})$$

mit

$$A_{N+1(Z)} = A_{N(Z)} + (Z - Z_N) \times a_{N+1} \times A_{N-1(Z)} \quad (\text{III.2.2.b})$$

$$B_{N+1(Z)} = B_{N(Z)} + (Z - Z_N) \times a_{N+1} \times B_{N-1(Z)} \quad (\text{III.2.2.c})$$

$$A_0 = 0, \quad A_1 = a_1, \quad B_0 = B_1 = 1 \quad (\text{III.2.2.d})$$

Beide Methoden liefern dieselben Formeln, was sich bei niedrigen Ordnungen direkt verifizieren läßt. An den Stellen  $Z_i$  ist erkennbar, daß die Formeln die Funktionswerte reproduzieren. An den Polynomen  $A_N(Z)$  und  $B_N(Z)$  kann man folgende Asymptotik für die Padé-Approximation erkennen:

$$N_{\text{gerade}} \Rightarrow g_{(A_N)} = \frac{N-2}{2}, \quad g_{(B_N)} = \frac{N}{2} \Rightarrow C_{N(x \rightarrow \infty)} \sim \frac{K}{X}$$

$$N_{\text{ungerade}} \Rightarrow g_{(A_N)} = g_{(B_N)} = \frac{N}{2} \Rightarrow C_{N(x \rightarrow \infty)} \sim K, \quad g_{(A)}: \text{Grad des Polynoms}$$

Da man nicht im voraus sagen kann, welche der beiden Berechnungsmethoden für  $C_N(Z)$  numerisch genauer ist, habe ich zu Testzwecken beide Versionen implementiert. Um die erstellten Programme auszutesten und um ein Gefühl für die zur Fortsetzung erforderliche Genauigkeit zu bekommen, habe ich in einem ersten Schritt die Lindhardfunktion als Beispiel gewählt. Diese hat den Vorteil, daß sie sowohl auf der reellen als auch auf der imaginären Achse in analytischer Form vorliegt (Anhang A, [20]) und außerdem stark strukturiert ist. An einer Anzahl von Frequenzpunkten auf der imaginären Achse berechnete ich zunächst die dielektrische Funktion in RPA. Mit diesen Funktionswerten bestimmte ich die Koeffizienten der Padé-Approximation. Danach berechnete ich mit den beiden in Gl. III.2.1b und Gl. III.2.2 a beschriebenen Methoden die Padé-Approximante  $C_N(\omega)$  auf der reellen Achse. Die Ergebnisse verglich ich mit den auf der reellen Achse analytisch bekannten Werten (Abb. III.2.1-III.2.3).

Um die Fortsetzung der Funktion auf die reelle Achse mit genügend großer Genauigkeit durchführen zu können, sind folgende Punkte zu beachten:

1. Es ist eine große Anzahl von Frequenzpunkten auf der imaginären Achse und ein hoher Cutoff notwendig (hier:  $N > 100$ ,  $\omega_c \sim 10 E_f$ ). Um eventuell vorhandene Pol-Nullstellen-Paare in der Nähe der reellen Achse entdecken zu können, müssen die Rechnungen bei mehreren aufeinanderfolgenden Approximationsordnungen durchgeführt werden..
2. Wie schon in [57] beobachtet, sind große Computerwortlängen erforderlich (Abb. III.2.1). Dies liegt daran, daß bei Zwischenrechnungen sehr große und sehr kleine Zahlen auftreten können. Die Berechnung der Approximation mit Gleichung III.2.1.b ist nach meiner Erfahrung wesentlich unproblematischer als die Berechnung mit den Polynomen über Gl. III.2.2.a. Da die Polynome teilweise sehr groß werden, fallen Rundungsfehler größer aus. Es kommt sogar gelegentlich vor, daß die Zwischenrechnungen bei normalen Mantissenlängen (Complex \* 8) überlaufen. Die Erfahrung zeigt, daß bei nicht allzu großer Zahl

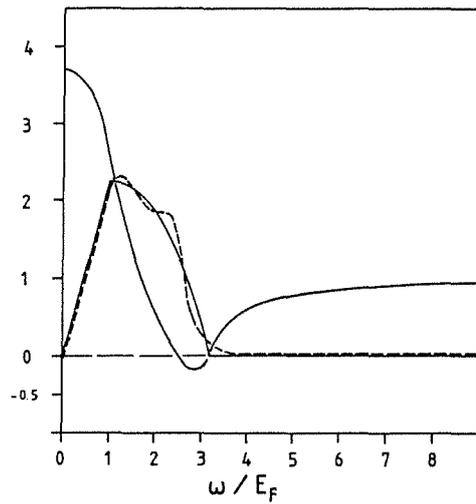


Abb. III.2.1: Vergleich der Fortsetzung der dielektrischen Funktion in RPA auf die reelle Achse mit Computerwortlänge Complex\*8

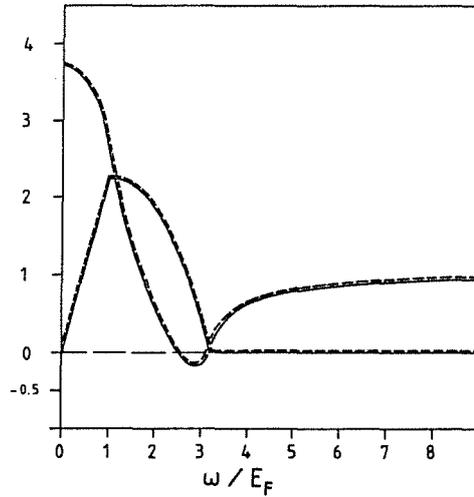


Abb. III.2.2: Vergleich der Fortsetzung der dielektrischen Funktion in RPA auf die reelle Achse mit Computerwortlänge Complex\*32

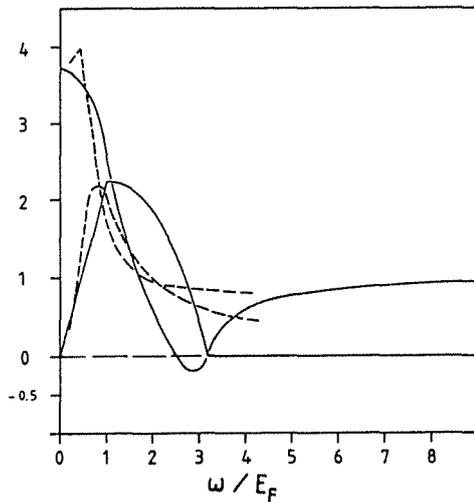


Abb. III.2.3: Vergleich der Fortsetzung der dielektrischen Funktion in RPA auf die reelle Achse mit 1% Rauschen auf der imaginären Achse

der Stützpunkte ( $N < 200$ ) die Benutzung von Wortlängen von 32 Byte für eine komplexe Zahl in der Gl. III.2.1e ausreicht (Abb. III.2.1). Diese Erfahrungswerte genügen für die vorliegenden Funktionen. Theoretisch fundierte Aussagen könnte man vielleicht durch Anwendung der neuerdings aufkommenden Intervallarithmetik treffen.

3. Eine systematische kleine Abweichung der Funktionswerte auf der imaginären Achse hat bei der Fortsetzung auf die reelle Achse eine kleine Abweichung zur Folge. Die Form der Kurve und die Qualität der Anpassung ändert sich nur unwesentlich. Dagegen verändern zufällige Abweichungen (Rauschen) der Funktionswerte die Funktion auf der reellen Achse drastisch. Ein aufgezwungenes Rauschen von 1% bei den diskreten Funktionswerten liefert auf der reellen Achse einen Funktionsverlauf, der überhaupt nichts mehr mit der Lindhardfunktion gemein hat (Abb. III.2.1). Das liegt daran, daß die Padé-Approximation eine auf der imaginären Achse scheinbar stärker strukturierte Funktion fittet.

Die Untersuchungen bestätigen die in [56] und [57] gewonnenen Erkenntnisse. Eine analytische Fortsetzung einer stark strukturierten Funktion auf die reelle Achse mittels Padé-Approximation ist recht problematisch. Bei der Berechnung der Funktionswerte auf der imaginären Achse muß sorgfältig vorgegangen werden. Vor allem darf die analytische Fortsetzung nicht "blind" durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind durch Fits verschiedener Ordnungen sehr kritisch zu analysieren.

### III.3 Analytische Fortsetzung der Normalzustandsselbstenergie

Die im letzten Kapitel erwähnten Untersuchungen verdeutlichen, daß die Normalzustandsgleichungen (II.2.b - e) mit viel größerer Frequenzauflösung als bisher gelöst werden müssen. Nach ausführlichen Tests habe ich die Rechnungen bei einer Temperatur von  $T = 0.0095 \times E_f$ , was einer Stützstellenzahl von  $N_c \sim 160$  Matsubarafrequenzen entspricht, durchgeführt. Es zeigte sich, daß der Frequenzcutoff nicht verändert werden muß ( $\omega_c \sim 5, \omega_p \sim 10 E_f$ ), da die wesentlichen Strukturen der Selbstenergie in diesem Frequenzbereich enthalten sind. Die Verfeinerung des Frequenzrasters führt zu einer starken Erhöhung des Bedarfs an Speicherplatz und Rechenzeit. Die berechneten Werte für die effektive Masse und den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential unterscheiden sich von den in Teil II angegebenen Werten nur unwesentlich ( $\sim 1\%$ ). Dies dokumentiert die Genauigkeit der Berechnungen.

Die aus den Rechnungen erhaltenen geraden und ungeraden Anteile der Selbstenergie habe ich nach dem im letzten Kapitel (III.2) beschriebenen Verfahren auf die reelle Achse fortgesetzt. Dabei traten wie erwartet öfters Probleme mit an der reellen Achse auftretenden Pol-Nullstellen-Paaren auf. Durch Wahl einer anderen Ordnung der Padé-Approximation konnten diese jedoch beseitigt werden. In Abb. III.3.1 ist bei einem festen  $k$ -Wert die Selbstenergie auf der imaginären Achse, in Abb. III.3.2 a die durch Fortsetzung

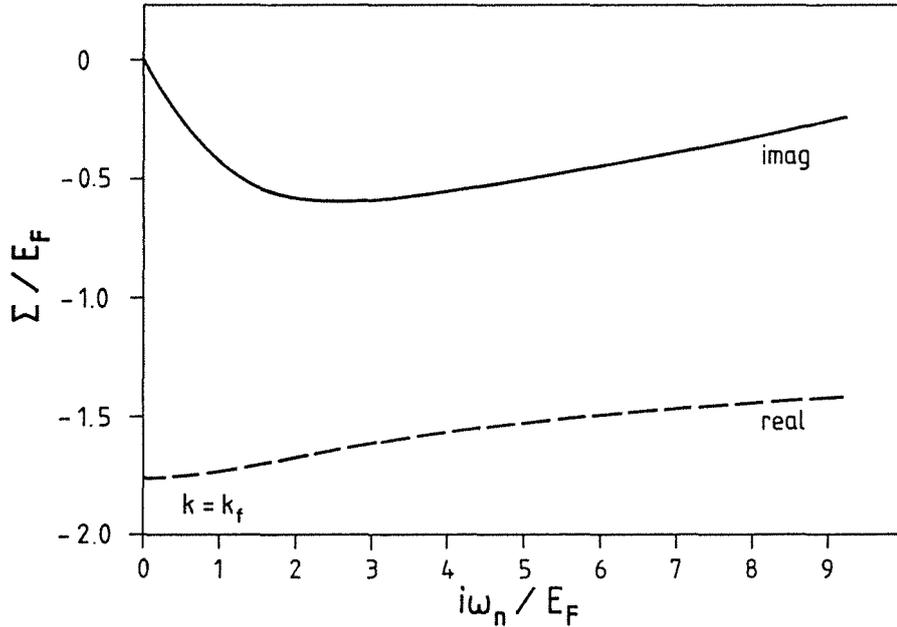


Abb. III.3.1: Selbstenergie auf der imaginären Achse in RPA ( $r_s = 4$ )

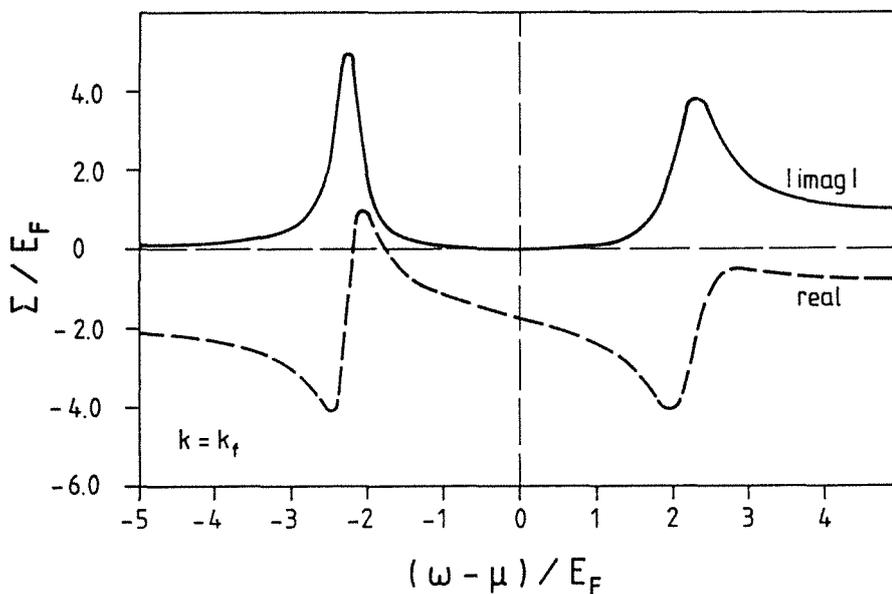


Abb. III.3.2 a: Durch Padé-Approximation bestimmte Selbstenergie auf der reellen Achse in RPA ( $r_s = 4$ )

gewonnene retardierte Selbstenergie auf der reellen Achse dargestellt. Abb. III.3.2 b zeigt zum Vergleich eine fehlerhaft durchgeführte Fortsetzung.

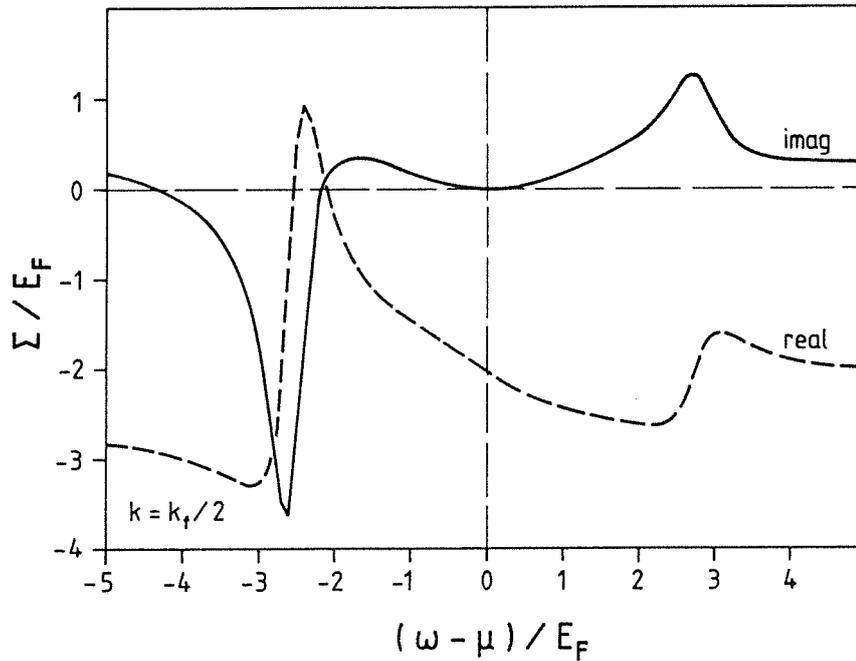


Abb. III.3.2 b: Fortsetzung der Selbstenergie bei zu nahe an der reellen Achse liegendem Pol-Nullstellenpaar.

Die Funktion ist auf der reellen Achse viel stärker strukturiert, was ein Grund dafür ist, daß die Berechnung von Selbstenergien bevorzugt auf der imaginären Achse durchgeführt wird. Außerdem demonstriert dies die Leistungsfähigkeit der Padé-Approximation. Durch Anpassung einer auf der imaginären Achse glatten Funktion wird der auf der reellen Achse stark strukturierte Frequenzverlauf reproduziert.

Die Strukturen der Selbstenergie auf der reellen Achse in RPA können mit früheren Arbeiten von Hedin und Lundqvist [58-60] verglichen werden. Dabei ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung. Es ist jedoch zu beachten, daß ein Teil der Rechnungen [59] auf Plasmapolapproximationen beruht. Aus der Selbstenergie kann die Spektralfunktion

$$A(k, \omega) = \frac{|Im \Sigma(k, \omega)|}{(\omega - \epsilon_k - Re \Sigma(k, \omega))^2 + (Im \Sigma(k, \omega))^2} \quad (III.3.1)$$

berechnet werden. Die Peaks dieser Funktion ergeben die Anregungsenergien, die Peakbreite die Lebensdauer der Anregungen [20]. In Abb. III.3.3 ist die

Selbstenergie in RPA, in Abb. III.3.4 die entsprechenden Spektralfunktionen für Natrium bei ausgewählten  $k$ -Punkten dargestellt. Für  $k < k_f$  hat die Selbstenergie bei Energien unter dem chemischen Potential starke Strukturen, während die Strukturen bei  $k > k_f$  oberhalb des chemischen Potentials liegen. Die Spektralfunktion (Abb. III.3.4) weist bei  $k = k_f$  für  $\omega = \mu$  einen  $\delta$ -Peak auf. Dies zeigt den an der Fermikante unendlich scharfen Quasiteilchenpeak an. Die rechts und links liegenden Nebenintensitäten sind aus Normierungsgründen für das Absinken des spektralen Gewichts der  $\delta$ -Funktion verantwortlich und spiegeln das Absinken des Sprungs der Besetzungsfunktion an der Fermikante durch die Wechselwirkung der Elektronen wider [20]. Bei  $k = k_f/2$  liefert die Padé-Approximation in RPA unterhalb des Ferminiveaus zwei Peaks, deren Lage genau mit den Resultaten von Hedin und Lundqvist [53] übereinstimmt. Der obere Peak stellt den Quasiteilchenpeak dar, der untere wird in Ref. [60] als Plasmaron (gekoppeltes Loch an Plasmonen verschiedener Wellenlängen) bezeichnet. Für  $k > k_f$  erhält man in Übereinstimmung mit Ref. [60] den Quasiteilchenpeak und eine breite Schulter. Es ist zu beachten, daß für  $k = k_f$  die Strukturen im Vergleich zu  $k \neq k_f$  stark überhöht dargestellt sind. Die beiden Peaks bei  $\omega = \pm 3 E_f$  besitzen also ein viel geringeres Gewicht als die Quasiteilchenpeaks bei  $k \neq k_f$ . Die exakte Höhe der Peaks könnte man durch einen Fit der Peakform extrapolieren. Im Gegensatz zur Lage und der Breite der Quasiteilchenpeaks ist die Höhe hier aber nicht von besonderem Interesse.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die Rechnungen auf der imaginären Achse ebenso wie die analytische Fortsetzung mit genügend großer Genauigkeit durchgeführt werden können. Am Frequenzverlauf auf der reellen Achse können fehlerhafte Approximationen durch nahe Pol-Nullstellen-Paare leicht ausgesondert werden. Die Selbstenergie und die Spektralfunktion in RPA stimmen gut mit den Resultaten von Ref. [60] überein.

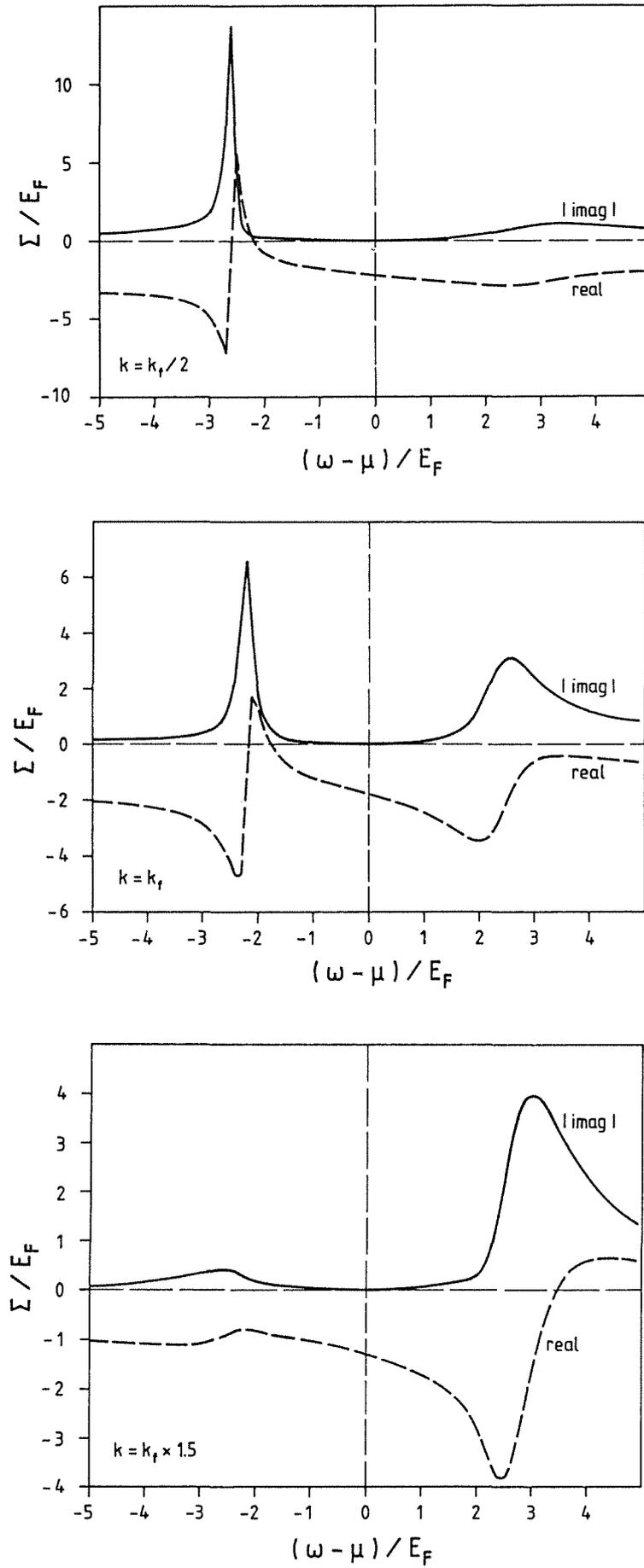


Abb. III.3.3: Selbstenergie in RPA auf der reellen Achse für verschiedene Impulse ( $r_s = 4$ )

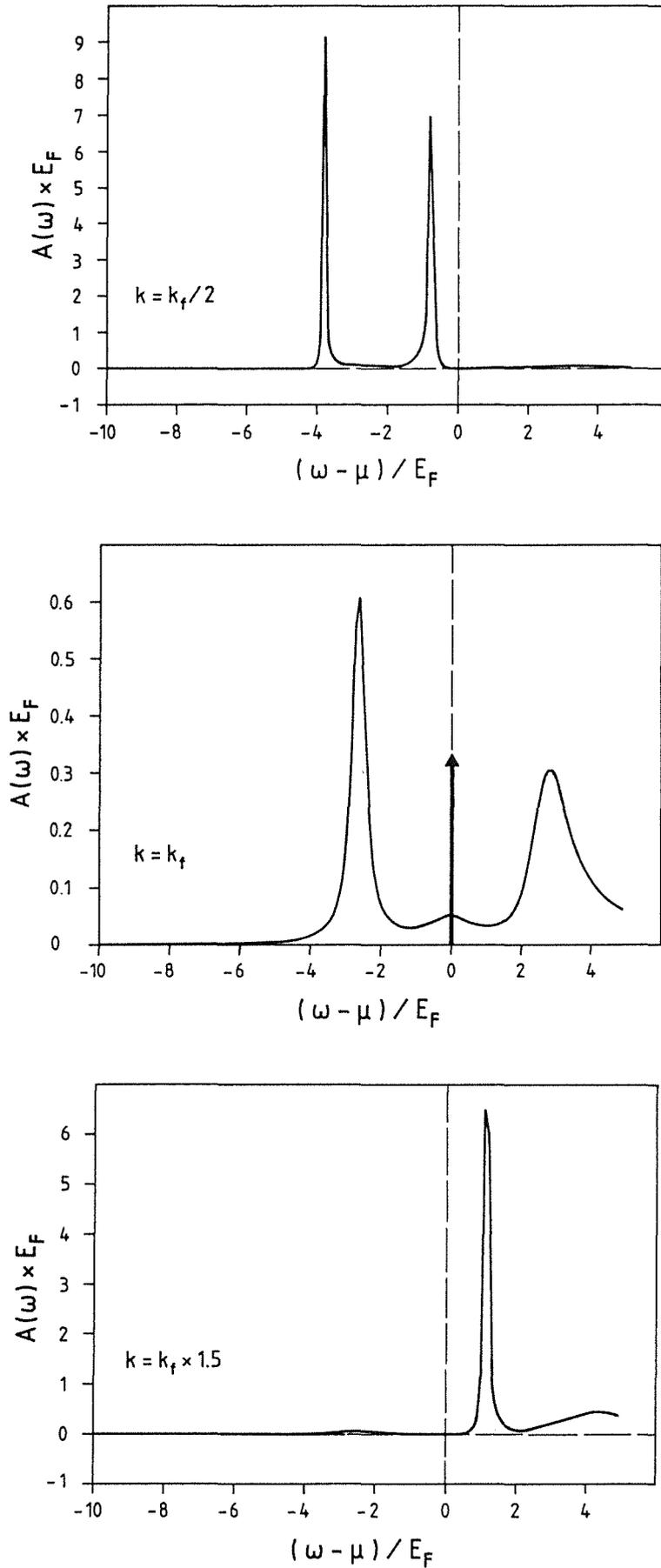


Abb. III.3.4: Spektralfunktion in RPA für verschiedene Impulse ( $r_s = 4$ )

### III.4 Bestimmung der Quasiteilchendisersion für verschiedene Wechselwirkungsmodelle

Die vorigen zwei Abschnitte stellen die Vorarbeiten zur eigentlichen Aufgabe, der Berechnung der Quasiteilcheneigenschaften dar. Um möglichst weitreichende Aussagen über den Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Quasiteilcheneigenschaften von Natrium machen zu können, habe ich die Berechnungen für eine Vielzahl von Modellen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen durchgeführt:

1. RPA: Benutzung von  $\epsilon_{\text{RPA}}$  (II.2), einmalige Iteration der NZG (Normalzustandsgleichung)
2. SRPA: Benutzung von  $\epsilon_{\text{RPA}}$ , selbstkonsistente Lösung der NZG
3.  $G_{\text{UI}}$ : Benutzung von  $\epsilon_{\text{tt}}$  (II.3) mit  $G_{\text{UI}}$ , einmalige Iteration der NZG
4.  $SG_{\text{UI}}$ : Benutzung von  $\epsilon_{\text{tt}}$  (II.3) mit  $G_{\text{UI}}$ , selbstkonsistente Lösung der NZG
5. KO: Benutzung von  $V_{\text{ee}}$ , (II.4), einmalige Iteration der NZG
6. SKO: Benutzung von  $V_{\text{ee}}$ , (II.4), selbstkonsistente Lösung der NZG

Die benutzten Potentiale reichen also von der einfachen RPA über Testladungs-Testladungswechselwirkungen bis hin zu Potentialen, die Vertexkorrekturen berücksichtigen. Für alle diese Modelle habe ich die Normalzustandsgleichungen auf der imaginären Achse mit der hohen Frequenzauflösung gelöst. Die Ergebnisse wurden für alle betrachteten  $k$ -Punkte von  $k \sim 0$  bis  $2k_f$  auf die reelle Achse fortgesetzt und fehlerhafte Padé-Approximationen ausgesondert. Mit den Resultaten habe ich die Quasiteilchengleichungen

$$\hbar\omega = E_k - i\Gamma_k \quad (\text{III.4.1a})$$

$$E_k = \epsilon_k - E_f + \text{Re} \Sigma_R(k, \omega) - \text{Re} \Sigma_R(k_f, 0), \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{III.4.1b})$$

$$\Gamma_k = -\text{Im} \Sigma_R(k, \omega) \quad (\text{III.4.1c})$$

gelöst. Dabei wird zuerst für  $\Gamma=0$  und  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  unter Zuhilfenahme von Gl. III.4.1a die Gl. III.4.1b numerisch gelöst und mit Gleichung c die Dämpfung  $\Gamma$

bestimmt. Mit Hilfe der so erhaltenen Werte kann man wieder Gleichung (a) lösen. Diese Iterationskette wird bis zur Konvergenz wiederholt durchlaufen. Dadurch erhält man für jeden k-Punkt die Quasiteilchenanregungsenergie und die Quasiteilchendämpfung.

Als ersten Test für die Genauigkeit der so bestimmten Quasiteilchenenergien habe ich in RPA die effektive Masse

$$\frac{m^*}{m} = \frac{2}{\left. \frac{\partial E(k)}{\partial k} \right|_{k=1}} \quad (E \text{ in } E_f, k \text{ in } k_f) \quad (\text{III.4.2})$$

berechnet und mit dem Wert, den man aus der direkten Berechnung auf der imaginären Achse durch Gl. II.2.9 erhält, verglichen. Die Übereinstimmung ist hervorragend, die Werte unterscheiden sich nur um 1 ‰ ( $m^*/m(\text{im}) = 1.0367$ ,  $m^*/m(\text{real}) = 1.0356$ ). Die kleinen Abweichungen (1%) von früher veröffentlichten Daten [5,19] kommen, wie erwähnt, von der starken Erhöhung der Anzahl der Frequenzpunkte und sind unbedeutend.

In Abb. III.4.1.a ist der Imaginärteil der Quasiteilchenenergie  $\Gamma_k$  und in Abb. III.4.1 b die daraus resultierende freie Weglänge in RPA

$$\ell_k = v_k \times \tau_k, \quad \frac{\hbar}{\tau_k} = 2 \times \Gamma_k \quad (\text{III.4.3})$$

angegeben. Es ist gut sichtbar, daß die Lebensdauer für Teilchen an der Fermikante unendlich groß wird. Die Abbildung III.4.1.b zeigt die freie Weglänge der Quasiteilchen in Natrium bis zu einer Energie von etwa 5 eV über der Fermikante. Sie stellt den niederenergetischen Bereich der in der Literatur gerne benutzten "Universalkurve" für die freie Weglänge von Quasiteilchen in einfachen Metallen dar [z.B. 20]. Diese Kurve zeigt bei  $E \sim 50$  eV über der Fermienergie ein Minimum der freien Weglänge. Der exakte Verlauf der Kurve variiert natürlich für verschiedene Metalle. Das von mir benutzte Verfahren zur Berechnung der Weglänge kann nur für relativ kleine Energien benutzt werden, so daß nicht der ganze Verlauf der Kurve bis in den keV-Bereich verfolgt werden kann. Dagegen kann der steile Anstieg der freien Weglänge für sehr kleine Energien sehr gut extrahiert werden.

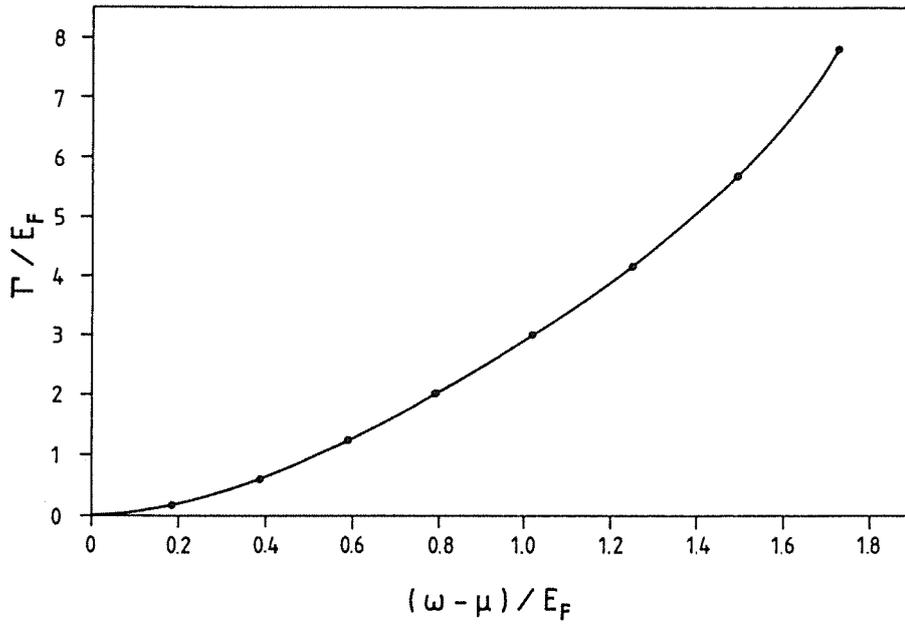


Abb. III.4.1a: Quasiteilchenlebensdauer in SRPA ( $r_s = 4$ )

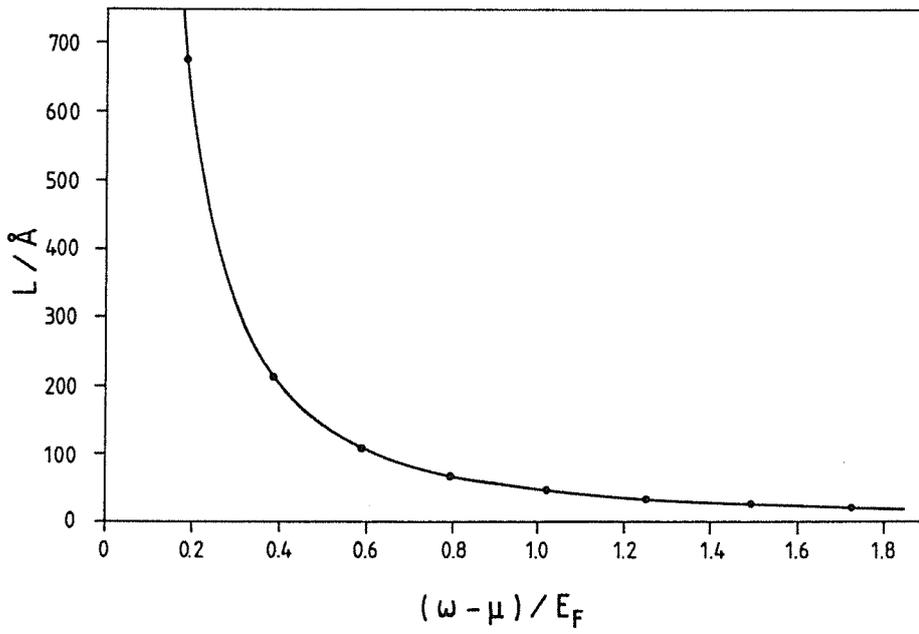


Abb. III.4.1b: Freie Weglänge der Quasiteilchen in SRPA ( $r_s = 4$ )

In Abb. III.4.2 ist das Quasiteilchenspektrum in RPA und SRPA im Vergleich zur freien Elektronenparabel dargestellt. Die Bandbreite des besetzten Bandes wurde durch Anpassung der Daten an ein Polynom zweiter Ordnung bestimmt. In RPA erhielt ich

$$E(k) = -0.916 (\pm 2 \times 10^{-3}) - 0.074 (\pm 6 \times 10^{-3}) \times k + 0.9929 (\pm 4 \times 10^{-3}) \times k^2$$

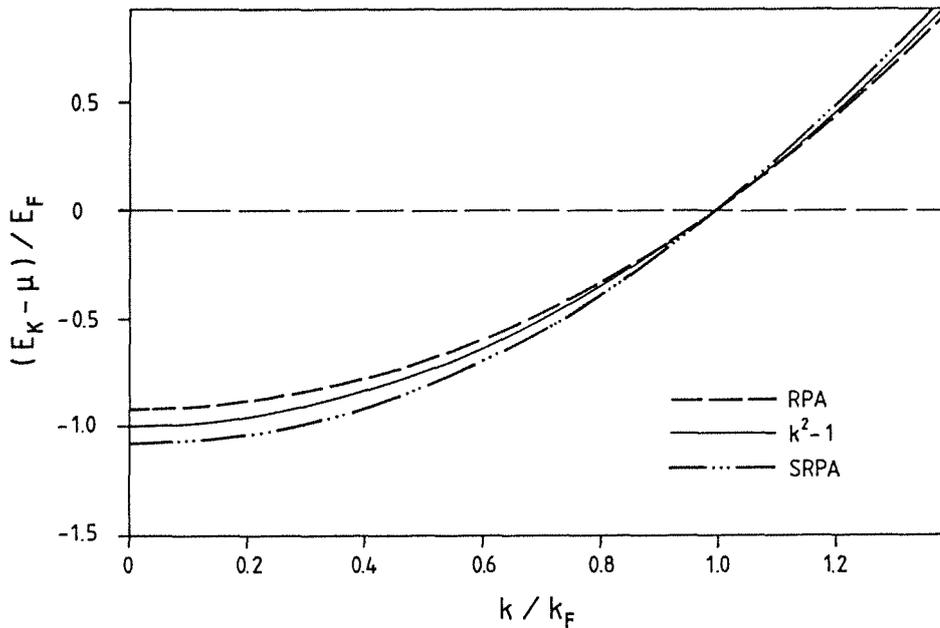


Abb. III.4.2: Quasiteilchendisersion in RPA und SRPA im Vergleich zu freien Teilchen.

Den daraus resultierenden Wert für die Bandverengung gegenüber der freien Elektronenparabel habe ich mit verschiedenen anderen RPA-Rechnungen verglichen (Tabelle III.4.1) [54,55,60]:

	vor- liegende Arbeit	Hedin [58]	Lundqvist [59]	Northrup [55]	Mahan [54]
$\Delta W$ (eV)	0.263	0.27	0.17	0.31	0.365
Abweichung (%)		2.7	35.4	17.9	38.8

Tabelle III.4.1: Vergleich einiger Rechnungen zur Bandverengung in Natrium in RPA

Die wichtigste dieser Vergleichsrechnungen ist sicher die klassische, sehr sorgfältig durchgeführte Arbeit von Hedin. Die Übereinstimmung mit den Hedin-Resultaten ist sehr gut. Die Abweichungen liegen im Prozentbereich und außerdem im Fehlerbereich der Fitparabel. Die Arbeit von Lundqvist basiert auf einer Plasmapolapproximation, die zwar recht gute Näherungen für die Absolutwerte der Quasiteilchenenergie liefert, die aber bei der Bestimmung von kleinen Bandverengungen zwangsläufig ungenau ist. Die Arbeit von Northrup et al. [55] beinhaltet zusätzlich noch Bandstruktureffekte. Die Ergebnisse können deshalb durchaus von meinen abweichen. Dagegen sollte die Arbeit von Mahan et al. [54] exakt dieselben Ergebnisse wie meine Rechnungen oder die Arbeit von Hedin liefern. Die starken Abweichungen der Ergebnisse von Mahan resultieren wahrscheinlich aus der groben Berechnung der Bandverengung, welche durch die Unterschiede des Realteils der Selbstenergie bei  $k=0$  und  $k=k_f$  ( $\Delta W = \text{Re}\Sigma(k_f, 0) - \text{Re}\Sigma(0, -E_f)$ ) abgeschätzt wird. Dieses Verfahren entspricht dem Ergebnis der ersten Iteration von Gl. III.4.1.b. Die Behauptung in [54], daß die Hedin-Resultate reproduziert würden, bezieht sich demnach wohl weniger auf die Bandverengung als auf den Unterschied der Selbstenergie bei  $k=k_f$  und  $k=0$ . Die Vergleiche zeigen, daß meine Rechnungen die einzigen sind, die in RPA auch quantitativ eine gute Übereinstimmung mit den Hedin-Resultaten liefern. Da die Normalzustandsgleichungen exakt gelöst werden und auch die analytische Fortsetzung auf die reelle Achse gut gelungen ist, war das auch zu erwarten.

Vergleicht man den von mir berechneten Wert für die Bandverengung in RPA mit der effektiven Masse an der Fermikante, so ist erkennbar, daß die Ergebnisse leicht von einer Parabel abweichen. Eine Parabel mit der berechneten Bandverengung hätte eine effektive Masse von  $m^*/m \sim 1.09$  gegenüber den Werten  $m^*/m \sim 1.035$  und  $m^*/m \sim 1.04$ , die durch Ableitung der Quasiteilchendisersion bzw. des Fitpolynoms an der Fermikante bestimmt wurden. Da die Ergebnisse leicht von einer Parabel abweichen, gebe ich für alle Rechnungen sowohl die Bandverengung als auch die effektive Masse an der Fermikante an.

Die Differenzen sind aber nicht so bedeutend, daß sie zu qualitativen Unterschieden führen. In allen Rechnungen bedeutet eine Bandverengung auch eine Vergrößerung der effektiven Masse an der Fermikante. Die Ergebnisse für die Bandverengung  $\Delta W$  und für die effektive Masse  $m^*/m$  sind in Tabelle III.4.2 dargestellt.

Wechselwirkung	RPA	SRPA	GUI	SGUI	KO	SKO
$\Delta W$ (eV)	0.263	-0.282	0.5	-0.05	0.08	-0.23
$m^*/m$	1.037	0.9	1.11	0.96	1.02	0.88

Tabelle III.4.2: Bandverengung und effektive Masse für verschiedene Modelle der Wechselwirkung

Es zeigt sich, daß für alle benutzten Modelle der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Lösung der Normalzustandsgleichung mit der nackten Greensfunktion (eine Iteration der Integralgleichung) das Leitungsband verengt und die effektive Masse erhöht wird. Löst man die Normalzustandsgleichungen selbstkonsistent ( $\hat{=}$  Benutzung einer voll renormierten Greensfunktion), liefern alle Ansätze eine Banderweiterung und eine Verringerung der effektiven Masse. Die von einigen Gruppen vorgeschlagene Erklärung, daß Vielteilcheneffekte die in UPS-Messungen beobachtete Bandverengung verursachen, ist also offensichtlich nicht richtig. Die Ergebnisse von Mahan et al. [54] lassen sich aufgrund der ungenauen Berechnung der Bandverengung nicht quantitativ mit meinen Rechnungen vergleichen. Es ergibt sich jedoch bei der Berücksichtigung von lokalen Feldkorrekturen ebenso wie bei meinen nichtselbstkonsistenten Rechnungen eine deutlich stärkere Bandverengung als in RPA. Die approximative Berücksichtigung von Vertexkorrekturen im Rahmen einer Elektron-Testladungswechselwirkung liefert wie bei meinen nichtselbstkonsistenten Rechnungen mit dem spinabhängigen KO-Potential eine geringere Bandverengung als die RPA.

Sobald das Gleichungssystem aber selbstkonsistent gelöst wird (was in [54] nicht getan wird), wird für alle benutzten Modelle der Wechselwirkung die effektive Masse abgesenkt und das Band (im Vergleich zum freien Elektronengas) verbreitert. Es ist zwar nicht prinzipiell auszuschließen, daß eine Berücksichtigung von Graphen höherer Ordnung wieder zu einer Bandverengung führt. Man sollte jedoch beachten, daß die von mir benutzte KO-Wechselwirkung nicht nur die Dichte- und Spinantwort des Elektronengases gut beschreibt, sondern in einem phänomenologischen Rahmen auch Vertexkorrekturen beliebig hoher Ordnung enthält.

Während die meisten Arbeiten, die aus der Selbstenergie die Veränderung der Bandbreite berechnen, aufgrund der nichtselbstkonsistenten Lösung der NZG eine Bandverengung erhalten (Tabelle III.4.1), gibt es einige Arbeiten, die auf völlig andere Weise die effektive Masse berechnen und dabei im Vergleich zur freien

Elektronenmasse verringerte Werte finden. Dies entspricht einer Bänderweiterung (Tabelle III.4.2), wie es auch meine selbstkonsistenten Rechnungen ergeben. Ainsworth und Pines [41] erhielten durch Lösung einer statischen Integralgleichung, Yasuhara et al. [61] aus Anpassung der Computersimulationsdaten direkt die statische Quasiteilchenwechselwirkung an der Fermikante. Die damit berechneten Werte für die effektive Masse der Quasiteilchen stimmt gut mit meinen selbstkonsistenten Rechnungen überein. Ein ähnliches Verfahren führt in der Arbeit von Küchenhoff und Wölfle [40] zu einer effektiven Masse, die für Na bei  $m^*/m \sim 1$  liegt. Einen völlig anderen Weg gehen Nakano und Ichimaru [41], indem sie den dynamischen Strukturfaktor durch eine Vielzahl von Parametern an experimentelle und exakt bekannte Daten anpassen. Durch eine weitere Fitprozedur wird daraus ein Ausdruck für die Quasiteilchenspektralfunktion hergeleitet, aus deren Peaks dann die Anregungsenergien extrahiert werden. Darin sind zwar keine Vertexkorrekturen enthalten, aber dadurch, daß die aus der Spektralfunktion extrahierten Anregungsenergien wieder zur neuerlichen Bestimmung des Strukturfaktors herangezogen werden, wird das Integralgleichungssystem zwar approximativ aber *selbstkonsistent* bestimmt. Auch hier liefert die selbstkonsistente Lösung der Selbstenergiegleichung in Übereinstimmung mit meinen Aussagen eine Bänderweiterung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Selbstenergieeffekte der abgeschirmten Coulombwechselwirkung bei selbstkonsistenter Lösung der Selbstenergiegleichungen zu einer Erweiterung des Leitungsbandes und damit zu einer Verminderung der effektiven Masse führen. Arbeiten, die die experimentell ermittelte Bandverengung durch solche Effekte erklären wollen, beruhen meistens auf nichtselbstkonsistent durchgeführten Rechnungen. Andere Möglichkeiten, die UPS-Ergebnisse zu erklären, könnten die Auswertung der Meßergebnisse und der Meßprozeß selbst darstellen. Da die Messungen nur die Übergangsenergien liefern, wird die Dispersion des Leitungsbandes durch die Annahme eines parabolischen Leitungsbandes gefittet. Es könnte durchaus möglich sein, daß die über dem Fermi-niveau liegenden Zustände durch Bandeffekte oder auch Selbstenergieeffekte verändert werden. Die Annahme eines parabolischen Bandes könnte bei der Auswertung zu falschen Schlüssen bezüglich der Breite des Leitungsbandes führen. Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß das durch ein Photon angeregte Photoelektron mit dem Loch, das im Leitungsband entsteht, wechselwirkt und so zu einer Erhöhung der effektiven Masse führt. Nakano und Ichimaru schlagen eine Erklärung durch Relaxationseffekte vor. Sie schätzen die Lebensdauer des angeregten Elektrons ab und erhalten dabei kleinere Werte als die Plasma- und die Fermizeit ( $\tau \sim 10^{-15}$  s). Daraus schließen sie, daß keine Zeit für eine

Abschirmung durch Plasmaantwort oder Teilchen-Loch-Anregung vorhanden ist. In ihrem Formalismus führt dies zu einem Verschwinden einiger Teile der Spektralfunktion. Die so durchgeführten Rechnungen führen zu einer Bandverengung [42].

Alle diese Möglichkeiten müssen entweder bei der Auswertung der Meßergebnisse oder bei einer theoretischen Erklärung der Emissionsspektren [52] berücksichtigt werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem Einfluß von Vielteilcheneffekten auf das Leitungsband von Natrium. Das angeregte Photoelektron kann nicht berücksichtigt werden, da die Energien über dem in diesen Rechnungen zugänglichen Bereich liegen. Das einfache Alkalimetall Natrium gibt also noch einige Rätsel auf und bleibt immer noch ein interessantes und aktuelles Forschungsobjekt.

## IV. FORMALISMUS ZUR LÖSUNG DES COULOMBTEILS DER ELIASHBERGGLEICHUNGEN FÜR KRISTALLELEKTRONEN AM BEISPIEL VON VANADIUM

### IV.1 Einführung

Die in den Teilen II und III durchgeführten Untersuchungen behandeln ausschließlich den Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Eigenschaften des homogenen Elektronengases. Die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen in der Spin- und Dichteantwort und in der Selbstenergie führten zu konsistenten und befriedigenden Ergebnissen. Die berechneten Werte für die effektive Masse und das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  können aber höchstens auf Alkalimetalle, deren Fermiflächen in guter Näherung sphärisch und deren Bänder bei nicht zu hohen Energien parabolisch sind, übertragen werden. Supraleiter weisen eine viel kompliziertere elektronische Struktur als das Elektronengas auf. Um eine mikroskopische Theorie der Supraleitung erstellen zu können, muß diese Bandstruktur berücksichtigt werden. Dadurch werden die zu lösenden Gleichungen aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz viel komplizierter als die Gleichungen des homogenen Elektronengases.

In diesem Teil der Arbeit soll der in Teil II dargestellte Formalismus zur Berechnung von  $\mu^*$  auf Kristallelektronen erweitert werden. Als Modell für die abgeschirmte Coulombwechselwirkung wird die RPA benutzt. Aus mehreren Gründen ist es sinnvoll, die Rechnungen zuerst an dem Übergangsmetall Vanadium durchzuführen. Es handelt sich dabei um ein einkomponentiges System, dessen Bandstruktur durch die d-Elektronen stark von der des freien Elektronengases abweicht. Die Zustandsdichte an der Fermienergie wird durch d-Bänder dominiert, so daß eine völlig andere Elektronenstruktur als im Elektronengas vorliegt. Die Lösung des Phononteils der Eliashberggleichungen [8] führt mit  $\mu^*=0.13$  zu einer grob falschen Übergangstemperatur. Während die Theorie für diesen stark koppelnden ( $\lambda_{\text{PH}}\sim 1.05$ ) Supraleiter  $T_c\sim 19.5$  K ergibt, liegt der experimentelle Wert bei  $T_c\sim 5.4$  K. Diese Diskrepanz wurde in einigen Arbeiten [8,44] auf die sogenannten Spinfluktuationen zurückgeführt. Spinfluktuationen entstehen durch das Zusammenspiel von Coulomb- und Austauschwechselwirkung (sollten also in einer vollständigen Theorie der abgeschirmten Coulombwechselwirkung enthalten sein) und sorgen für eine Erhöhung der Pauliususzeptibilität (Stonerenhancement). Die Ursache des Enhancements ist in Kapitel II.4 erläutert. Das Stonerenhancement ist in d-Übergangsmetallen besonders groß [12,43]. Spinfluktuationen wirken wegen ihrer Tendenz zu ferromagnetischer Ordnung stark paarbrechend. Durch ihre Berücksichtigung

erhoffte man sich deshalb in Übergangsmetallen eine starke Absenkung der berechneten Sprungtemperatur [8,44]. Um den Einfluß zu quantifizieren, wurde in den früheren Arbeiten [44] der Spinfluktuationsanteil der Kopplung zusätzlich zum üblichen  $\mu^*$  in die Eliashberggleichungen gesteckt. Diese Vorgehensweise ist in einer vollständigen mikroskopischen Theorie von  $\mu^*$  nicht grundsätzlich erlaubt. Wegen des Unterschieds zwischen typischer Spinfluktuationsfrequenz und Plasmafrequenz scheint jedoch in den Übergangsmetallen eine separate Behandlung der zum Stonerenhancement führenden Spinfluktuationen vorteilhaft. Deshalb wurden parameterbehaftete Modellrechnungen im Jellium durchgeführt, die Wechselwirkung in den engen d-Bändern wurde durch Kontaktwechselwirkungen modelliert. Die Lösung der Eliashberggleichungen lieferte (zusammen mit  $\mu^*=0.13$ ) eine starke Absenkung der Übergangstemperatur [44]. Das Modell weist jedoch außer den freien Parametern noch andere Mängel auf. Die berechneten Massenerhöhungen durch Spinfluktuationen ( $\lambda_{sp}$ ) sind vor allem in Palladium [12] nicht mit den experimentellen Werten kompatibel. Sie sind viel zu groß, die Masse skaliert logarithmisch mit dem Stonerenhancement [43].

Später wurde von Stenzel und Winter [12] auf der Basis von KKR-Bandstrukturechnungen sowohl die Pauli- als auch die wechselwirkende Spinsuszeptibilität für Vanadium und Palladium mikroskopisch berechnet. Die Rechnung lieferte ohne freie Parameter mit dem Experiment kompatible Werte für das Stonerenhancement ( $S_{Pd} \sim 10, S_V \sim 3$ ). Auch die Erhöhung der effektiven Masse durch Spinfluktuationen lag im Bereich der experimentellen Werte ( $\lambda_V \sim 0.2, \lambda_{Pd} \sim 0.3$ ). In einer nachfolgenden Arbeit untersuchten Zehder und Winter [8] in diesem Rahmen den Einfluß des Spinfluktuationsspektrums auf die Übergangstemperatur. Die Lösung des Phononteils und des Spinfluktuationsteils der Eliashberggleichungen ergab für  $\mu^*=0.13$  eine kritische Temperatur von  $T_c \sim 9.5$  K. Die abgeschirmte Coulombwechselwirkung wurde dabei in den Spin- und Dichtefluktuationsanteil aufgeteilt. Der Dichtefluktuationsanteil der Anregungen wurde wie üblich mit dem Parameter  $\mu^*=0.13$  berücksichtigt. Das Spinfluktuationsspektrum wurde als der für Übergangsmetalle charakteristische Zusatzbeitrag explizit bei der Lösung der Gapgleichung benutzt. Die so errechnete Übergangstemperatur ist trotz der starken Absenkung immer noch fast um einen Faktor zwei zu hoch. Um den experimentellen Wert für  $T_c$  zu erhalten, muß das Coulombpseudopotential auf  $\mu^* \sim 0.27$  festgelegt werden.

Der Parameter  $\mu^*$  kann also nur durch explizite Lösung der Gapgleichung für die abgeschirmte Coulombwechselwirkung mikroskopisch bestimmt werden. Die RPA entspricht den Rechnungen, die Rietschel und Sham [5] für das Elektronen-

gas durchgeführt haben und stellt einen sinnvollen Ausgangspunkt dar. Einerseits ist sie die einfachste aller Näherungen für die Dichteantwort, andererseits ist man bei der Trennung der effektiven Wechselwirkung in Spin- und Dichteantwort nicht auf komplizierte Modelle für die Wechselwirkung angewiesen. Dies liegt daran, daß die Spinantwort implizit wichtige Vertexkorrekturen enthält, die im Elektronengas (Kapitel II.4) nachträglich phänomenologisch eingebaut wurden. Die in LSDA benutzten Kopplungspotentiale der Spinfluktuationen an die Elektronen sind lokale Näherungen von Graphen mit Vertexkorrekturen. Dies wird dadurch verdeutlicht, daß die Kopplung der Spinfluktuationen in LSDA zum Stonerenhancement führt. Dieses Enhancement wird von Vertexkorrekturen verursacht. Wenn die Aufteilung der Coulombwechselwirkung in Dichte- und Spinantwort zu keinem befriedigenden Ergebnis führt, ist es notwendig, eine effektive Wechselwirkung zu benutzen, die Vertexkorrekturen im Rahmen des Kukkonen-Overhauser-Ansatzes enthält. Damit wird die aus praktischen Gründen eingeführte Abspaltung der Spinfluktuation aufgegeben.

Im folgenden wird der von Rietschel und Sham benutzte Formalismus für die Bestimmung von  $\mu^*$  auf Kristallelektronen erweitert. In Kapitel IV.2 erfolgt eine kurze Beschreibung der Bandstruktur und der Pauliususzeptibilität von Vanadium. Kapitel IV.3 beschäftigt sich mit dem Formalismus zur Lösung der Normalzustands- und Gapgleichung. In diesem Zusammenhang wurden Testrechnungen durchgeführt. In Kapitel IV.4 wird die Berechnung der Dichteantwort in RPA besprochen. Es folgt eine Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.

## IV.2 Bandstruktur und Pauliususzeptibilität von Vanadium

Vanadium ist ein Übergangsmetall mit der Atomkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ . Bei  $T = 2163 \text{ K}$  kristallisiert es in ein bcc-Gitter. Die Brillouin-Zone des bcc-Gitters ist zur Festlegung der Bezeichnungen in Abb. IV.2.1 abgebildet.

Die von Stenzel und Winter [12] zur Berechnung der Pauliususzeptibilität benutzten Bänder und Wellenfunktionen stammen aus KKR-Bandstrukturrechnungen. Die KKR ist eine von Korringa, Kohn und Rostoker [62] eingeführte Methode, mit der unter Benutzung von Greenschen Funktionen die Blochzustände und Energieeigenwerte in periodischen Gittern berechnet werden können. Dazu wird die sogenannte Muffin-tin-Näherung benutzt. Dabei wird das Potential innerhalb der größten, nicht zu Überlappungen führenden Kugel (Muffin-tin-Kugel) als kugelsymmetrisch angenommen. Außerhalb der Muffin-tin-Kugel wird das Potential gemittelt und der Energienullpunkt so verschoben, daß das Potential verschwindet.

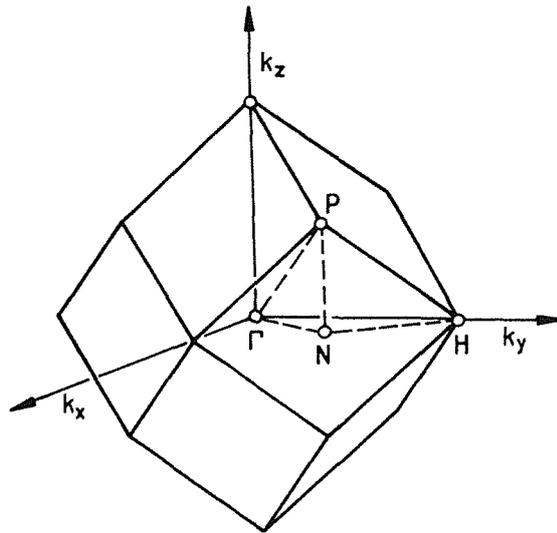


Abb. IV.2.1: BCC-Brillouinzone

Das Potential hat die Form

$$V(\mathbf{r}) = -2 \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} + 2 \int \frac{\langle n(\mathbf{r}')^{core} \rangle d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + 2 \int \frac{\langle n^v(\mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\{n(\mathbf{r})\}) \quad (\text{IV.2.1})$$

Die Rechnungen werden mit einer Ladungsdichte, die durch Überlagerung atomarer Ladungsdichte gewonnen wird, begonnen. Durch Lösung der Schrödingergleichung wird eine neue Ladungsverteilung berechnet, die durch Beimischung zu einer neuen Ladungsverteilung führt. Das Potential kann dadurch selbstkonsistent bestimmt werden.

Es ist vorteilhaft, die Blochzustände, welche die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{V_{ws}} d^3\rho \Psi_{\mathbf{k}n}(\rho) \Psi_{\mathbf{k}'n'}^*(\rho) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \times \delta_{n,n'} \quad (\text{IV.2.2 a})$$

erfüllen müssen, nach Kugelfunktionen zu entwickeln:

$$\Psi_{\mathbf{k}n}(\rho) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\mathbf{k}n}^{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{\rho}) \times R_{\ell}(\rho, \epsilon_{\mathbf{k}n}) \quad (\text{IV.2.2 b})$$

Wegen der Einteilung des Kristalls in Zellen reicht in den meisten Fällen ein Cutoff von  $\ell_{\max}=3$ . Die Radialfunktionen  $R_{\ell(\rho,E)}$  erfüllen die Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + V_{(\rho)}^{MT} - E \right) R_{\ell(\rho,E)} = 0, \quad R_{\ell(\rho=0)} = K < \infty. \quad (\text{IV.2.3})$$

Die  $Y_{\ell m}$  sind die reellen Kugelfunktionen, die Entwicklungskoeffizienten  $C_{kn}^{\ell m}$  werden als Blochkoeffizienten bezeichnet. Zur Berechnung der Bandstruktur muß die Greensche Funktion des Problems berechnet werden. Diese Greensche Funktion muß wegen der Periodizität des Gitters am Rand der WS-Zelle dieselben Randbedingungen wie die Wellenfunktion erfüllen (Gl. IV.2.4.a).

$$\Psi(\mathbf{r}_c + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi(\mathbf{r}_c), \quad \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_c + \mathbf{R})}{\partial \mathbf{n}} = -e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_c)}{\partial \mathbf{n}_c} \quad (\text{IV.2.4 a})$$

$\mathbf{r}_c$ : Punkt auf dem Rand der WS-Zelle

$\mathbf{R}$ : Gittervektor

Mit Hilfe der Greenschen Funktion läßt sich die Wellenfunktion aus der Integralgleichung

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\rho) = \int G_{\mathbf{k}}(\rho, \rho') V(\rho') \Psi_{\mathbf{k}}(\rho') d\rho' \quad (\text{IV.2.4 b})$$

berechnen. Diese Integralgleichung ist auch in ein äquivalentes Variationsprinzip überführbar. Durch Variation kann man die Bandenergien und die Wellenfunktionen bestimmen. Die Benutzung der entwickelten Wellenfunktion in Gl. IV.2.2.b führt zu einer KKR-Gleichung der Form

$$\sum_{\ell' m'} A_{(\mathbf{k}, \varepsilon)}^{\ell m', \ell' m'} \times C_{\mathbf{k}}^{\ell' m'} = 0. \quad (\text{IV.2.5})$$

Die Lösungen erhält man dadurch, daß für jedes  $\mathbf{k}$  die Energie solange variiert wird, bis die Determinante der KKR-Matrix verschwindet. Die so gefundenen Lösungen werden nach steigenden Energien durchnumeriert. Nähere Einzelheiten sind z.B. in [62,63] beschrieben und sollen hier nicht aufgeführt werden. Ebenso existieren in der Literatur sehr ausführliche Angaben [8,12,64] zur Bandstruktur von Vanadium, so daß hier auf eine Wiederholung verzichtet werden kann. Zur Veranschaulichung sind die untersten Bänder in verschiedene Richtungen der

Brillouinzone (Abb. IV.2.2) und die Fermifläche von Vanadium (Abb. IV.2.3) dargestellt.

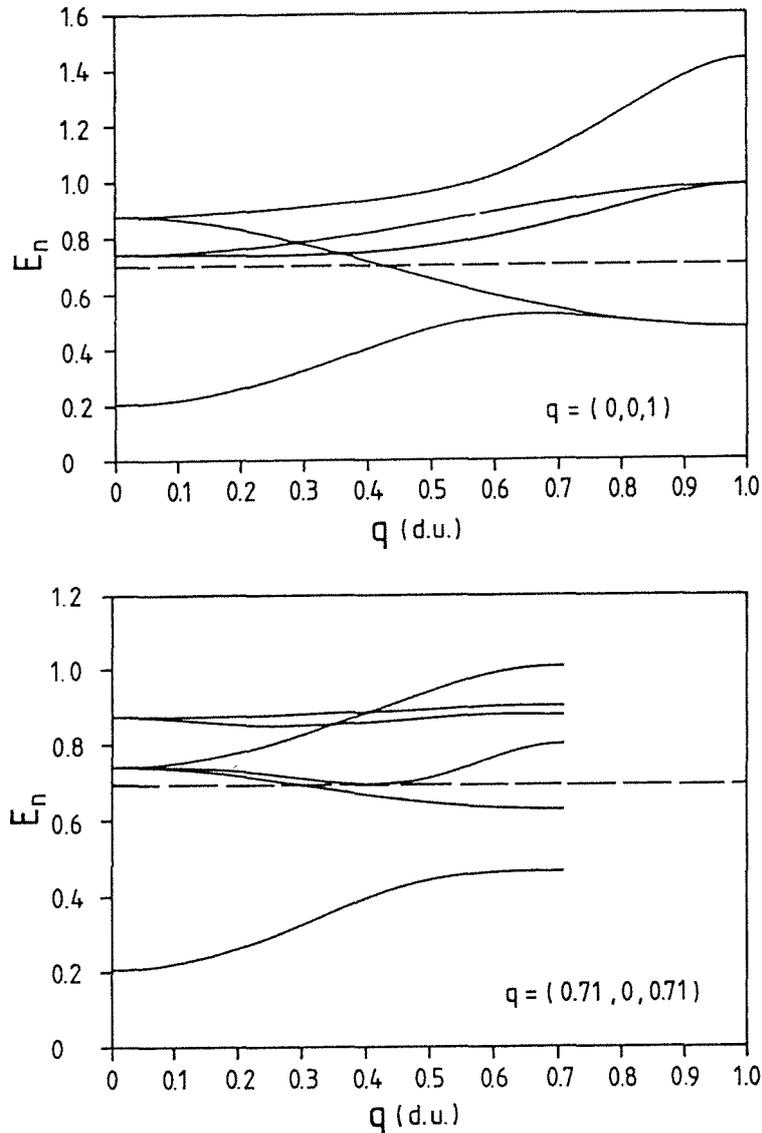


Abb. IV.2.2: Die untersten 6 Bänder von Vanadium in verschiedene Richtungen

Die Zustandsdichte (Abb. IV.2.4) erhält ihre Hauptbeiträge bei den meisten Energien durch p- und d-Zustände. Nur bei sehr kleinen Energien dominiert die s-Zustandsdichte. Der f-Anteil ist bis  $E \sim 1.3$  Ryd fast vernachlässigbar. Charakteristisch ist der schmale Doppelpeak zwischen  $E = 0.6$  und  $E = 0.72$  Ryd. Dieser Doppelpeak hat hauptsächlich d-Charakter und ist für die hohe Zustandsdichte an der Fermienergie ( $E_f = 0.69$  Ryd) verantwortlich. Ein weiterer Peak bei  $E \sim 0.9$  Ryd stammt von antibindenden d-Bändern. Außer zu einem Peak bei  $E \sim 1.4$  Ryd führen die Bänder 7-12 durch ihren steilen Verlauf zu flachen Zustandsdichten, die bis in den Bereich von etwa 3 Ryd reichen.

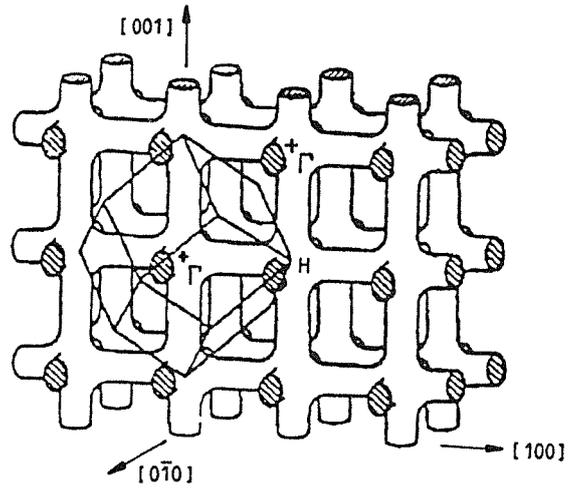
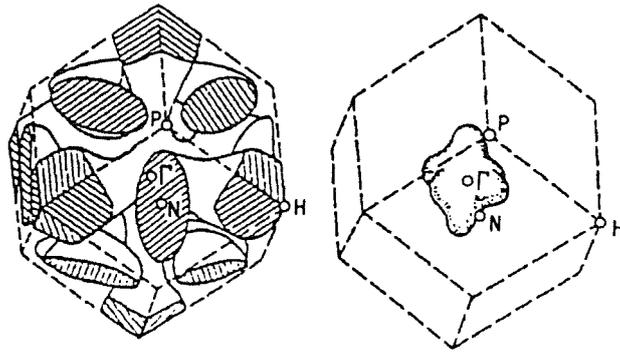


Abb. IV.2.3: Fermiflächen von Vanadium

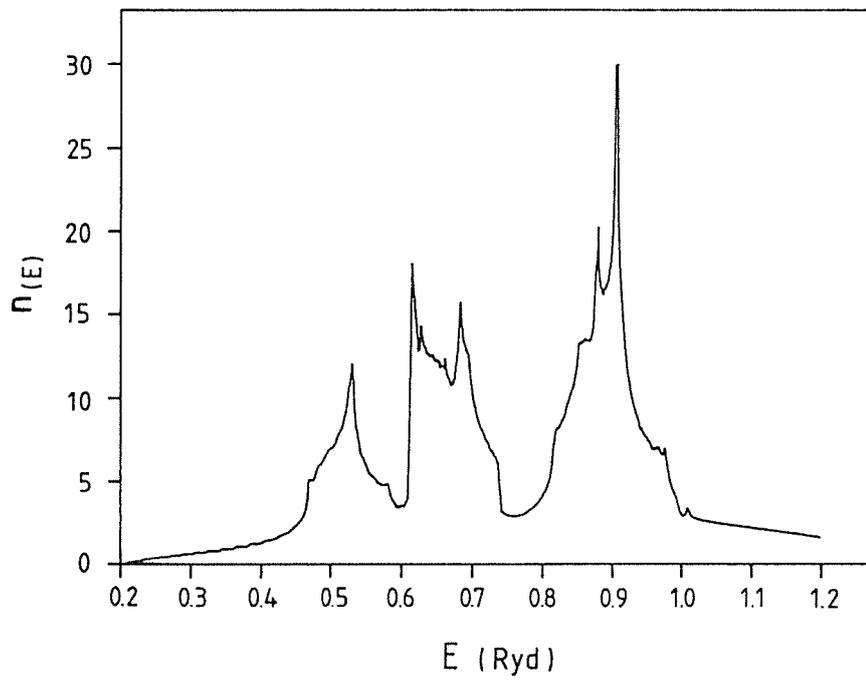


Abb. IV.2.4: Zustandsdichte von Vanadium für Energien bis 1.2 Ryd

Auf der Basis dieser Bandstrukturrechnungen gelang es Stenzel und Winter [12], die Pauli-suszeptibilität und die wechselwirkende Suszeptibilität für Palladium und für Vanadium zu berechnen. Der in [12] benutzte Formalismus wird im folgenden kurz skizziert. Um die Periodizität des Kristalls auszunutzen, ist es zur Berechnung der Suszeptibilitäten und der Selbstenergie sinnvoll, die Blochfouriertransformation zu benutzen. Die transformierten Größen enthalten sowohl Orts- als auch Impulsvariablen, die aber auf die erste Brillouinzone bzw. eine Einheitszelle beschränkt sind.

Die Greensche Funktion ebenso wie Antwortfunktionen haben im Kristall die Periodizität

$$f(\boldsymbol{\rho} + \mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}' + \mathbf{R}_i) = f(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}'),$$

wobei  $\mathbf{R}_i$  ein beliebiger Gittervektor und  $\boldsymbol{\rho}$  ein Vektor in der Einheitszelle ist. Die Blochfouriertransformierte dieser Funktion wird definiert durch

$$f_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \sum_{\mathbf{R}_j} f(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}' + \mathbf{R}_j) \times e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \quad (\text{IV.2.6a})$$

$$f(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}' + \mathbf{R}_j) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} d^3\mathbf{q} f_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \times e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \quad (\text{IV.2.6b})$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Blochfouriertransformierte der Bandstrukturgreensfunktion

$$G^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_m) = \frac{1}{N} \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{\Psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}')}{i\omega_m - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (\text{IV.2.6c})$$

durch

$$G_{\mathbf{q}}^0(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}'; i\omega_n) = \sum_n \frac{\Psi_{\mathbf{q}n}(\boldsymbol{\rho})\Psi_{\mathbf{q}n}^*(\boldsymbol{\rho}')}{i\omega_n - \varepsilon_n(\mathbf{q})} \quad (\text{IV.2.6d})$$

gegeben ist.

Die Pauli-suszeptibilität muß durch Berechnung der Paarblase bestimmt werden. Dies geschieht am einfachsten in der Matsubaradarstellung. Durch die verletzte Translationsinvarianz ist zunächst eine Ortsdarstellung angebracht:

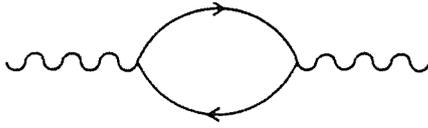


Abb. IV.2.5:  
Diagramm zur Berechnung der  
Paulisuszeptibilität

$$\chi^P(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; i\nu_n) = \frac{2}{\beta} \sum_n G^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; i\omega_n + i\nu_n) \times G^0(\mathbf{x}', \mathbf{x}; i\omega_n)$$

(Dies führt im homogenen Elektronengas zu den in Anhang A dargestellten Ausdrücken). Durch Blochfouriertransformation dieser Gleichung und durch direkte Berechnung der Matsubarasummation (Anhang A) läßt sich nach Fortsetzung auf die reelle Achse der Imaginärteil der Paulisuszeptibilität darstellen durch die Formel

$$\chi^{P''}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \omega) = -2\pi \sum_{\nu, \nu'} \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_{BZ}} (n_{F, \nu}(\mathbf{k}) - n_{F, \nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \times \tag{IV.2.7}$$

$$\Psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{p}) \times \Psi_{\mathbf{k}\nu}^*(\mathbf{p}') \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \nu'}(\mathbf{p}') \times \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \nu'}^*(\mathbf{p}) \times \delta(\omega + \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) .$$

Die hier auftretenden Wellenfunktionen werden durch die Entwicklung in Gl. IV.2.2 b ersetzt. Um die Ortsabhängigkeit von der Impulsabhängigkeit zu trennen, haben Stenzel und Winter die Radialwellenfunktionen nach der Formel

$$R_{\ell}(\rho, \varepsilon) = \sum_{\kappa=1}^{\kappa_{max}} R_{\ell\kappa}(\rho) \times \varepsilon^{\kappa-1} \tag{IV.2.8}$$

entwickelt. Man erhält für den Imaginärteil der Blochfouriertransformierten einen Ausdruck mit der Form

$$\chi_{\mathbf{q}}^{P''}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \omega) = \sum_{M, M'} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{p}}) R_{\ell_1 \kappa_1}(\rho) R_{\ell_2 \kappa_2}(\rho) \chi_{\mathbf{q}}^{P''}(\omega; M, M') Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{p}}') R_{\ell_1 \kappa_1}(\rho') R_{\ell_2 \kappa_2}(\rho') \tag{IV.2.9 a}$$

mit  $M = (\ell, m, \ell_1, \kappa_1, \ell_2, \kappa_2)$  .

Die Ortsabhängigkeit tritt nur in den energieentwickelten Radialfunktionen auf, die ortsunabhängige Matrix  $\chi^{p''}$  lautet

$$\chi_{\mathbf{q}}^{p''}(\omega) = -2\pi \sum_{\nu'} \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_{BZ}} \times \left( n_{F'}(\varepsilon_{\mathbf{k},\nu}) - n_{F'}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\nu'}) \right) \times \delta(\omega + \varepsilon_{\nu'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\nu'}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \times$$

$$C_{\ell_1 m_1}^{+\nu\mathbf{k}} \times C_{\ell_2 m_2}^{\nu\mathbf{k}} \times C_{\ell_1' m_1'}^{\nu'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \times C_{\ell_2' m_2'}^{\nu'\mathbf{k}+\mathbf{q}} \times \varepsilon_{\mathbf{k},\nu}^{k_1} \times \varepsilon_{\mathbf{k},\nu}^{k_2} \times \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\nu'}^{k_1} \times \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\nu'}^{k_2} \times G_{L,L_1,L_2} \times G_{L',L_1',L_2'} \quad (\text{IV.2.9 b})$$

mit den Gauntkoeffizienten

$$G_{L,L_1,L_2} = \int_{\omega_s} d\hat{p} Y_L(\hat{p}) \times Y_{L_1}(\hat{p}) \times Y_{L_2}(\hat{p}), \quad L = (\ell, m) \quad (\text{IV.2.9 c})$$

Um die Brillouinonenintegration durchführen zu können, haben Stenzel und Winter [12] die irreduzible Brillouinzone durch 136 Strahlen, die vom  $\Gamma$ -Punkt bis zur BZ-Grenze reichen und durch 40 auf diesen Strahlen senkrecht stehenden Flächen in kleine Tetraederstümpfe aufgeteilt (Abb. IV.2.6).

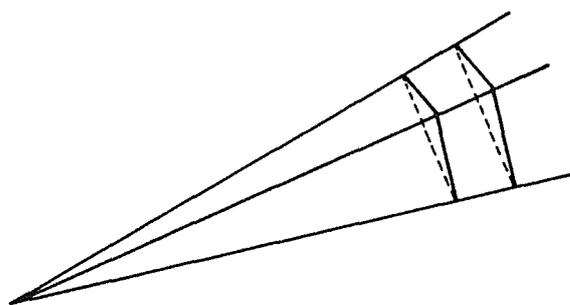


Abb. IV.2.6: Aufteilung der Tetraeder in der irreduziblen Brillouinzone

Das Integral wird in eine Radial- und in eine Winkelintegration aufgeteilt. Die Ausführung der Radialintegration über die  $\delta$ -Funktion liefert einen Nenner, der den Gradient der  $q$ -abhängigen Teile der  $\delta$ -Funktion enthält (z.B. [12,64]). Damit die  $\delta$ -Funktion einen Beitrag liefert, muß die Energie  $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})$  für positive Frequenzen  $\omega$  größer als  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  sein. Die Differenz muß genau der Frequenz  $\omega$  entsprechen. Mit dieser Bedingung werden die Eckpunkte der einzelnen Tetraederstümpfe daraufhin abgesucht, ob die Fermikriterien erfüllt sind ( $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) > \varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) < k_f$ ). Ist dies der Fall, wird die Winkelintegration über den entsprechenden Tetraederstumpf nach linearer Interpolation der Energiebänder in den zwei zu den Strahlen senkrechten Richtungen analytisch durchgeführt. Sind nicht im ganzen Tetraederstumpf Übergänge möglich, wird er weiter unterteilt (genaue Beschreibung

z.B. in [8,64]). Die Blochkoeffizienten werden wegen ihrer langsamen Winkelabhängigkeit durch ihre Werte an den Eckpunkten approximiert. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Beschränkung der Integration auf die irreduzible Brillouinzone eine Summation über alle den  $\mathbf{k}$ -Vektor verändernden Punktsymmetrioperationen zur Folge hat. Deshalb müssen die Bandenergien und die Blochkoeffizienten auch außerhalb der irreduziblen Brillouinzone bekannt sein. Das erreicht man durch Ausnützung ihrer Symmetrieeigenschaften. Zur Berechnung der Energien wird der betrachtete Vektor durch eine Punktsymmetrioperation und gegebenenfalls durch die Addition eines reziproken Gittervektors in die betrachtete irreduzible Brillouinzone überführt, die Blochkoeffizienten werden gedreht. Die technischen Einzelheiten sind ausführlich in [12] beschrieben.

Durch die doppelte Fouriertransformation

$$X^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega) = \int_{w_s} d\mathbf{p} d\mathbf{p}' e^{-i\mathbf{q}\mathbf{p}} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{p}'} \times X_Q^P(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \omega)$$

(IV.2.10)

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q} + \mathbf{G}_1, \mathbf{q}' = \mathbf{Q} + \mathbf{G}_2, \quad \mathbf{Q} \in 1\text{BZ}, \quad \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2: \text{reziproke Gittervektoren}$$

erhält man aus der Blochfouriertransformierten die  $\mathbf{q}$ -abhängige Suszeptibilitätsfunktion. Die Vektoren  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  können sich aufgrund der Periodizität (Gl. IV.2.6) der Suszeptibilität nur um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Am interessantesten ist der in Experimenten direkt meßbare Diagonalterm  $X(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ . Seine Berechnung erfolgt mit Hilfe der Entwicklung der in Gl. IV.2.10 auftretenden ebenen Wellen nach Kugelfunktionen. Zusammen mit der Gl. IV.2.9.a ermöglicht dies eine sehr praktische Durchführung der Ortsintegration in gesonderten Programmen, so daß letztlich nur noch eine Matrixmultiplikation mit der ortsunabhängigen Matrix  $\hat{X}_{\mathbf{q}(\omega)}^P$  übrigbleibt. Die Integration über die Wigner-Seitz-Zelle wird in sphärischer Näherung berechnet. Dabei wird die WS-Zelle durch eine Kugel gleichen Volumens ersetzt und die Wellenfunktion im interstitiellen Bereich durch Extrapolation der Radialwellenfunktion in Gl. IV.2.2b bestimmt. Dadurch zerfällt die WS-Integration in eine analytisch durchführbare Winkelintegration und eine Radialintegration. Der Realteil der Suszeptibilität, der bei der Berechnung der wechselwirkenden Suszeptibilität und im folgenden zur Berechnung der Dichteantwort benötigt wird, läßt sich aus dem Imaginärteil mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung bestimmen.

Der Formalismus und die Programme zur Berechnung der Paulisuszeptibilität wurden von Stenzel und Winter ausgearbeitet. Zur Berechnung der im folgenden benötigten Werte für die Paulisuszeptibilität wurden diese Programme verwendet. Die Ergebnisse des Imaginärteils der diagonalen  $q$ -abhängigen Paulisuszeptibilität von Vanadium sind für  $q$  in  $(0,0,1)$ -Richtung in Abb. IV.2.7 dargestellt.

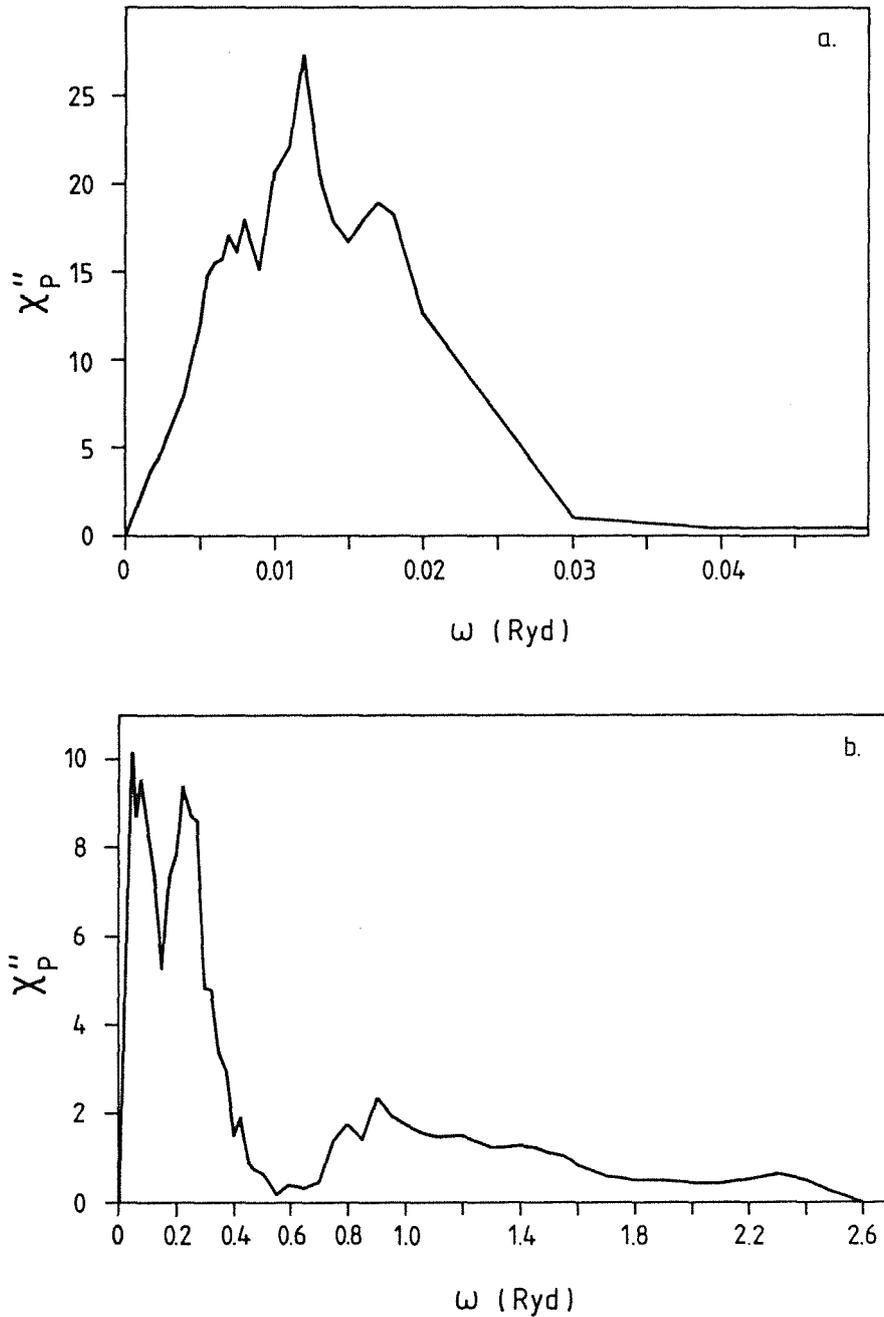


Abb. IV.2.7: Imaginärteil der Paulisuszeptibilität von Vanadium  
a.  $q=0.05$  (d.u.)  
b.  $q=0.3$  (d.u.)

Für kleine  $q$ -Werte sind bei niedrigen Frequenzen Doppelpeaks, die von Intra-bandübergängen herrühren, zu finden. Interbandübergänge spielen bei niedrigen Frequenzen eine untergeordnete Rolle. Mit wachsendem Impuls wird der Peak breiter und die Gesamthöhe kleiner. Bei großen Impulsen werden im Bereich von  $\omega \sim 3$  eV die Interbandübergänge immer wichtiger. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse ist in [12] zu finden.

### IV.3 Beschreibung des Formalismus, Realisierung, Testrechnungen

#### a. *Die Normalzustandsselbstenergie*

Beim homogenen Elektronengas erfordert die Lösung des Coulombteils der Gapgleichung die Berücksichtigung von Selbstenergiekorrekturen (Kapitel II.2). Es ist deshalb zu erwarten, daß dies auch für Kristallelektronen der Fall ist. Die Berechnung der Selbstenergie ermöglicht außerdem Aussagen über die Erhöhung der effektiven Masse durch die abgeschirmte Coulombwechselwirkung. Sie kann aber auch dazu dienen, mit Hilfe des Imaginärteils Lebensdauerereffekte in die Pauliususzeptibilität einzubauen. Die Rechnungen können jedoch nicht mit denselben Feynmangraphen wie im homogenen Elektronengas durchgeführt werden. Der Austauschgraph der nackten Coulombwechselwirkung sollte bei der Selbstenergierechnung für Kristallelektronen ausgeklammert werden. Im homogenen Elektronengas führt er zu einem statischen Teil der Selbstenergie, der Austauschenergie. In den aus Bandstrukturechnungen erhaltenen LDA-Einteilchenenergien ist dieser Term aber aufgrund der Berücksichtigung eines statischen Austausch- und Korrelationspotentials bereits enthalten. Das Korrelationspotential enthält prinzipiell auch Terme höherer Ordnung. Es ist aber nicht zu erwarten, daß diese statischen Ansätze die dynamischen Korrekturen adäquat berücksichtigen. Außerdem beschreiben diese statischen Potentiale auch keine Lebensdauerereffekte.

Im folgenden Kapitel wird der zur Lösung der Normalzustandsgleichungen für Kristallelektronen nötige Formalismus kurz dargelegt. Die zur Realisierung notwendigen Programme wurden erstellt, so daß nun die Normalzustandsselbstenergie für jede beliebige Näherung der Dichteantwort berechnet werden kann. Die betrachtete Näherung für die Dichteantwort muß in der Form IV.2.9 a vorliegen.

Der zu berechnende Feynmangraph hat in Systemen mit gebrochener Translationsinvarianz im Matsubaraformalismus die Form

$$\begin{aligned} \sum (\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau - \tau') = & -G_{(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau - \tau')} \times \int d^3 r_1 d^3 r_2 \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \times V^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \times \delta(\tau_1 - \tau) \\ & \times X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau_2 - \tau_1) \times V^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \times \delta(\tau' - \tau_2) \end{aligned} \quad (\text{IV.3.1. a})$$

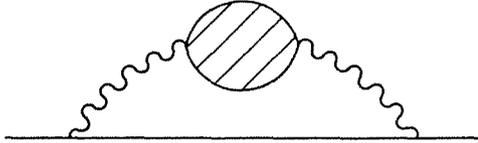


Abb. IV.3.1  
Diagramm zur Berechnung der  
Normalzustandsselbstenergie in  
RPA

Dabei bedeutet  $V^0$  das nackte Coulombpotential in atomaren Einheiten:

$$V^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{IV.3.1 b})$$

Diese Gleichung wird auf imaginäre Frequenzen transformiert und zusätzlich nach Gl. IV.2.6 a blochfouriertransformiert. Zur Lösung der Selbstenergiegleichung ist es günstig, die Ortsabhängigkeit der Blochfouriertransformierten durch die Transformation

$$\sum (\mathbf{q}, \nu; \omega_n) = \int_{w_s} d^3 \rho d^3 \rho' \Psi_{\mathbf{q}\nu}^*(\rho) \sum_q (\rho, \rho'; \omega_n) \Psi_{\mathbf{q}\nu}(\rho') \quad (\text{IV.3.2})$$

zu eliminieren. Im folgenden werden die Formeln für die Benutzung der nackten Greenschen Funktion beschrieben. Eine Erweiterung auf selbstkonsistente Rechnungen (Benutzung von renormierten Greenschen Funktionen) stellt kein prinzipielles Problem dar. Es ist jedoch zu beachten, daß der numerische Aufwand schon für nicht selbstkonsistent durchgeführte Rechnungen sehr groß ist. Mit der Blochfouriertransformierten der nackten Greenschen Funktion (Gl. IV.2.6 d) erhält man

$$\begin{aligned} \sum (\mathbf{q}, \nu; \omega_n) = & -\frac{1}{\beta} \sum_{n, \omega_\ell} \int_{BZ} \frac{d^3 p}{V_{BZ}} \int d^3 \rho_1 d^3 \rho_2 d^3 \rho d^3 \rho' \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, n}^*(\rho) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, n}^*(\rho) \\ & \times \Psi_{\mathbf{q}, \nu}^*(\rho) \Psi_{\mathbf{q}, \nu}(\rho') \frac{1}{i\omega_\ell - \varepsilon_n(\mathbf{p} + \mathbf{q})} \times V_{\mathbf{p}}^0(\rho, \rho_1) \times X_{\mathbf{p}}(\rho_1, \rho_1; \omega_\ell - \omega_n) \times V_{\mathbf{p}}^0(\rho_2, \rho') \end{aligned} \quad (\text{IV.3.3})$$

mit

$$\omega_{\ell} = \frac{(2\ell+1)}{\beta}, \quad \beta = k \times T.$$

Die Blochfouriertransformierte der Dichteantwort hat die Form IV.2.9 a, die Blochfouriertransformierte der nackten Coulombwechselwirkung lautet mit einer ortsunabhängigen Matrix  $B_q^{LL'}$ :

$$V_q^0(\rho, \rho_1) = \sum_{\ell m} \frac{8\pi}{2\ell+1} Y_{\ell m}(\hat{\rho}) Y_{\ell m}(\hat{\rho}_1) \left( \frac{\rho^{\ell}}{\rho_1^{\ell+1}} \Theta(\rho_1 - \rho) + \frac{\rho_1^{\ell}}{\rho^{\ell+1}} \Theta(\rho - \rho_1) \right) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \\ + Y_{\ell m}(\hat{\rho}) Y_{\ell' m'}(\hat{\rho}_1) \times \rho^{\ell} \rho_1^{\ell'} \times B_q^{\ell m' \ell' m'} \quad (IV.3.4)$$

Die Formel wird mit Hilfe einer Ewaldsummation hergeleitet [65]. Die korrekte Implementierung der Gl. IV.3.4 kann durch die aus der doppelten Fouriertransformation resultierenden Beziehung

$$\int d^3\rho d^3\rho' e^{iq(\rho - \rho')} \times V_q^0(\rho, \rho') = \frac{8\pi V_{ws}}{q^2} \quad (IV.3.5)$$

und mit der Entwicklung der ebenen Wellen gemäß

$$e^{iq\rho} = 4\pi \sum_{\ell_1 m_1} i^{\ell_1} j_{\ell_1}(q\rho) \times Y_{\ell_1 m_1}(\hat{q}) Y_{\ell_1 m_1}(\hat{\rho}) \quad (IV.3.6)$$

(z.B. [25]) überprüft werden.

Da die Fermiflächen von Übergangsmetallen sehr stark anisotrop sind (Abb. IV.2.4), ist die Einführung eines winkelunabhängigen Impulses zur Festlegung der betrachteten Energie, wie dies z.B. im Elektronengas geschieht, nicht möglich. Um dennoch die drei Impulsvariablen zur Festlegung der Energie auf eine eindimensionale Größe zu reduzieren, führt man sinnvollerweise eine Mittelung über Flächen konstanter Energie nach

$$\sum_{(x, i\omega_n)} = \sum_v \int \frac{d^3q}{V_{BZ}} \times \delta(x - \epsilon_{v,q}) \times \sum_q (v, i\omega_n) \times \frac{1}{n(x)} \quad (IV.3.7)$$

durch. Dabei ist  $n(x)$  die Zustandsdichte an der Energie  $x$ . Die auftretenden Wellenfunktionen werden nach Gl. IV.2.2b, die Radialfunktionen nach Gl. IV.2.8 entwickelt. Da der Matsubaraformalismus benutzt wird, muß die Dichteantwort, die nach Kapitel IV.2 für reelle Frequenzen berechnet wird, durch eine einfache Integration [20]

$$X_{\mathbf{p}}(\omega_n) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega' \times \omega'}{\omega'^2 + \omega_n^2} \times X_{\mathbf{p}}^n(\omega) \quad (\text{IV.3.8})$$

auf die imaginäre Achse fortgesetzt werden. Die in Gl. IV.3.3 durchzuführende Matsubarasummation wird analytisch ausgeführt. Dies ist möglich, weil die Matsubarafrequenzen nur in der nackten Greenschen Funktion und in Gl. IV.3.8 auftreten. Das Frequenzintegral in Gl. IV.3.8 wird erst nachträglich berechnet. Durch einfache Rechnungen erhält man

$$\frac{2}{\pi} \times \frac{\omega}{\beta} \times \sum_{\ell} \left( \frac{\omega}{(i\omega_{\ell} - \varepsilon) \times (\omega^2 + (\omega_{\ell} - \omega_n)^2)} \right) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\Theta(-\varepsilon)}{i\omega_n - \omega - \varepsilon} + \frac{\Theta(\varepsilon)}{i\omega_n + \omega - \varepsilon} \right) \quad (\text{IV.3.9})$$

Die endgültige Form der zu lösenden Gleichung für die Selbstenergie lautet

$$\begin{aligned} \sum(x, i\omega_n) = & - \frac{1}{\pi n(x)} \times \sum_{n,v} \int_0^{\infty} d\omega \int_{B_Z} \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{V_{BZ}^2} \times \left( \frac{\Theta(-\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v})}{i\omega_n - \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}} + \frac{\Theta(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v})}{i\omega_n + \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}} \right) \\ & \times \int d^3 \rho_1 d^3 \rho_2 d^3 \rho_3 d^3 \rho_4 \delta(x - \varepsilon_{\mathbf{q},n}) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}(\rho) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}^*(\rho') \times \Psi_{\mathbf{q},n}^*(\rho) \times \Psi_{\mathbf{q},n}(\rho') \\ & \times V_{\mathbf{p}}^0(\rho, \rho_1) \times X_{\mathbf{p}}^n(\rho_1, \rho_2; \omega) \times V_{\mathbf{p}}^0(\rho_2, \rho') . \end{aligned} \quad (\text{IV.3.10})$$

Zur praktischen Lösung des Problems ist es sinnvoll, eine Kopplungsfunktion zu definieren, die die Brillouinzoneintegration enthält. Dieses Verfahren wurde schon bei der Berechnung des Einflusses der Spinfluktuationen auf die effektive Masse benutzt [12]. In [8] wird ein anderes, ineffizienteres Verfahren angewandt. Dieses ist für die Dichteantwort aufgrund zu großer Anforderungen an die Rechenleistung nicht realisierbar. Die Kopplungsfunktion hat die Form

$$\Pi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \omega) = \sum_{n, \nu} -\frac{1}{\pi} \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{q}}{V_{BZ}} \left( \frac{\Theta_{(-\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu})}}{i\omega_n - \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu}} + \frac{\Theta_{(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu})}}{i\omega_n + \omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu}} \right)$$

(IV.3.11)

$$\times \delta(x - \varepsilon_{\mathbf{q}n}) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu}(\boldsymbol{\rho}) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \nu}^*(\boldsymbol{\rho}') \times \Psi_{\mathbf{q}, n}^*(\boldsymbol{\rho}) \times \Psi_{\mathbf{q}, n}(\boldsymbol{\rho}')$$

Die Brillouinonenintegration wird nach dem in Kapitel IV.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei müssen lediglich die geänderten Besetzungsfaktoren und die entsprechenden Energienenner in Betracht gezogen werden. Durch die Energieentwicklung der in den Blochfunktionen auftretenden Radialfunktionen separieren die Orts- und die Impulsabhängigkeit. Man erhält eine Größe, die sich gemäß Gl. IV.2.9 a mit einer ortsunabhängigen Matrix  $\hat{n}_{\mathbf{p}}(\omega)$  darstellen läßt. Da sowohl die Kopplungsfunktion  $\hat{n}$  als auch die Dichteantwort  $X$  in der Form IV.2.9 a vorliegen, läßt sich die zur Berechnung der Selbstenergie nötige Ortsintegration getrennt durchführen. Dabei integriert man über die Blochfouriertransformierte der Coulombwechselwirkung und über die in Gl. IV.2.9 a auftretenden Ortswellenfunktionen:

$$W_{L, \ell_1 K_1}^{\mathbf{q}} \quad L', \ell_1 K_1' \quad = \int_{w_s} d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{p}_1 Y_{L, \ell_1}(\hat{\mathbf{p}}) R_{\ell_1 K_1}(\boldsymbol{\rho}) R_{\ell_2 K_2}(\boldsymbol{\rho}) \times V_{\mathbf{p}}^0(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$$

$$\times Y_{L', \ell_1'}(\hat{\mathbf{p}}_1) \times R_{\ell_1' K_1'}(\boldsymbol{\rho}_1) R_{\ell_2' K_2'}(\boldsymbol{\rho}_1) \quad (IV.3.12)$$

Die Integration wird in sphärischer Näherung durchgeführt, die Radialwellenfunktionen werden im interstitiellen Bereich, wie in Abschnitt IV.2 erwähnt, extrapoliert. Durch eine Matrixmultiplikation der ortsunabhängigen Matrizen erhält man so die Selbstenergie:

$$\sum (x, i\omega_n) = \frac{1}{n(x)} \int_0^{\infty} d\omega \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{p}}{V_{BZ}} SP \left( \Pi_{\mathbf{p}}(\omega, \omega_n, x) \times \hat{W}_{\mathbf{p}} \times \hat{X}_{\mathbf{p}}''(\omega) \times \hat{W}_{\mathbf{p}} \right) \quad (IV.3.13)$$

Die Frequenzintegration ist leicht durchzuführen. Eine Möglichkeit, den numerischen Aufwand bei der Integration über die Brillouinzone zu reduzieren, besteht

in der Benutzung der isotropen Näherung. Dabei wird die Kopplungsfunktion und die Dichteantwort an einigen Punkten in einer hochsymmetrischen Richtung berechnet. Eine hochsymmetrische Richtung hat den Vorteil, daß der Rechenaufwand wegen der durchzuführenden Summation über alle nichtäquivalenten Punktoperationen geringer ist als bei beliebigen Richtungen. Die Berechnung der Kopplungsfunktion und der Dichteantwort muß für jeden Wert von  $\mathbf{x}$ ,  $\omega_n$ ,  $\omega$ ,  $\mathbf{p}$  getrennt durchgeführt werden, wobei jede einzelne Rechnung sehr viel Rechenzeit und Speicherplatz benötigt. Zur Durchführung der Frequenzintegration wird der Integrand wegen der schnellen Veränderlichkeit der Antwortfunktion an etwa 50 Stützstellen benötigt. Deshalb wird man sich in der Praxis bei der Impulsintegration mit etwa 4-5 Punkten in der (0,0,1)-Richtung begnügen und das Integral durch

$$\int d^3 p f(\mathbf{p}) \approx \int d\Omega \times p^2 dp \times f(0,0,p) \quad (\text{IV.3.14})$$

approximieren. Die effektive Masse erhält man, indem die Selbstenergie an der Fermikante für einige Matsubarafrequenzen berechnet und numerisch differenziert wird (vgl. [8]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zur Berechnung der Selbstenergie erforderlichen Programmketten erstellt und die von der Dichteantwort unabhängige Kopplungsfunktion für Vanadium berechnet. Damit kann die Berechnung der Selbstenergie und der effektiven Masse für beliebige Näherungen der Dichteantwort mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden. Da die Massenrenormierung durch Phononen und Spinfluktuationen in Vanadium ( $\lambda_{\text{ph}} \sim 1.05$ ,  $\lambda_{\text{sp}} \sim 0.11$ , vgl. [8]) mit dem Experiment kompatibel (spezifische Wärme) und die statische Austauschenergie bereits in den LDA-Einteilchenzuständen enthalten ist, kann kein allzu großer Effekt durch die Dichteantwort erwartet werden.

#### b) Die Gapgleichung

Auch die Gapgleichung für die abgeschirmte Coulombwechselwirkung ist für Kristallelektronen wegen der gebrochenen Translationsinvarianz viel komplizierter als im homogenen Elektronengas. Im Gegensatz zur Normalzustandsselbstenergie muß bei der Lösung der Gapgleichung der Austauschgraph mit der nackten Coulombwechselwirkung berücksichtigt werden. Anstatt der Dichteantwort benutzt man also die dielektrische Funktion. Im Ortsraum hat die Gleichung im Matsubaraformalismus die Form

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{i\nu_\ell} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \bar{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega_n + \nu_\ell) \times G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; \omega_n + \nu_\ell) \times \tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \nu_\ell) \quad (\text{IV.3.15 a})$$

mit dem effektiven Potential

$$\tilde{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \nu_\ell) = V^0 + \int d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 V^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_3) X(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \nu_\ell) \times V^0(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}') \quad (\text{IV.3.15 b})$$

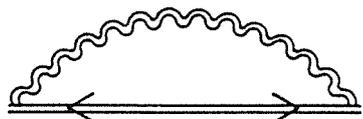


Abb. IV.3.2  
Diagramm zur Lösung der  
Gapgleichung in RPA

Wie schon die Normalzustandsselbstenergie, wird auch diese Gleichung blochfouriertransformiert und die Ortsabhängigkeit durch die gegenüber dem Normalzustand etwas abgewandelte Transformation

$$F(\mathbf{q}, n, \omega_n) = \int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' \Psi_{-\mathbf{q}, n}^*(\mathbf{p}) F_{\mathbf{q}}(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \omega_n) \Psi_{\mathbf{q}, n}(\mathbf{p}) \quad (\text{IV.3.16})$$

beseitigt. Durch Mittelung über Flächen konstanter Energie erhält man nach Gl. IV.3.7 die Gapgleichung als Funktion von zwei Veränderlichen ( $F(\mathbf{x}, \omega_n)$ ). Die Studien am homogenen Elektronengas haben gezeigt, daß bei der Lösung der Gapgleichung Selbstenergiekorrekturen berücksichtigt werden müssen. Da im Formalismus für Kristallelektronen die Berechnung der Selbstenergie nach Gl. IV.3.13 nur die über Energieflächen gemittelte Größe liefert, wird die Greensche Funktion ersetzt durch

$$\frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \Sigma(\mathbf{p})} \rightsquigarrow \int dy \delta(y - \varepsilon_{\mathbf{p}}) \times \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \Sigma(y)} \quad (\text{IV.3.17})$$

Die Mittelung über Flächen konstanter Energie kann in diesem Zusammenhang als Verallgemeinerung der Dirty-Limit-Näherung betrachtet werden. Diese Näherung ist gerechtfertigt, weil, wie in [66] gezeigt wurde, die Anisotropien der Fermiflächen in Übergangsmetallen nur einen kleinen Einfluß auf die Übergangstemperatur haben. Die Gapgleichung nimmt so die Form

$$\begin{aligned}
 F(x, i\omega_n) = & - \frac{1}{\beta \times n(x)} \sum_{i\omega_m} \int dy \int_{B_Z} \frac{d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{q}}{V_{B_Z}^2} \int_{WS} d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{p}' \delta(x - \varepsilon_{\mathbf{q},n}) \delta(y - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}) \\
 & \times \Psi_{-\mathbf{q},n}^*(\mathbf{p}) \Psi_{-\mathbf{p}-\mathbf{q},v}(\mathbf{p}) \times \Psi_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v}^*(\mathbf{p}') \Psi_{\mathbf{q},n}(\mathbf{p}') \times F(y, \omega_m) \\
 & \times \tilde{V}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \omega_m - \omega_n} \times \frac{1}{\left[ \omega_m - \Sigma''(y, \omega_m) \right]^2 + \left[ \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q},v} + \Sigma'(y, \omega_m) \right]^2}
 \end{aligned} \tag{IV.3.18}$$

an.

Die Energievariable  $x$  tritt im Phononenteil der Gapgleichung nicht auf, sie ist eine Folge der hohen Energie des Dichteantwortspektrums ( $\omega \sim \omega_p$ ). Im Gegensatz zu Phononen kann die abgeschirmte Coulombwechselwirkung die Elektronen auch weit von der Fermikante wegstreuen. Der aus Energiemittelung entstandenen Variablen  $x$  entspricht im homogenen Elektronengas die eindimensionale Impulsvariable. Aus den Jellium-Rechnungen ist bekannt, daß die Frequenzabhängigkeit ( $i\omega_n$ ) der Gapgleichung bei der Berechnung der Übergangstemperatur eine entscheidende Rolle spielt.

Die Integration über die Energievariable  $y$  wird durch Aufteilung des Integrationsbereiches und durch Mittelung der Größen auf eine Matrixgleichung reduziert:

$$\Delta(x_i, i\omega_n) = \frac{1}{2\Delta} \int_{x_i - \Delta}^{x_i + \Delta} dx F(x, i\omega_n) \tag{IV.3.19 a}$$

In den Nenner des Kerns der Gapgleichung geht die Zustandsdichte ein. Deshalb ist zu erwarten, daß der Kern trotz der Brillouinzoneintegration über  $\mathbf{q}$  (die ohne Matrixelemente gerade die Zustandsdichte ergibt) nur schwach von der Energie  $x$  abhängt. Die Mittelung vereinfacht sich dadurch zu:

$$K(x_i, y_j, i\omega_n, i\omega_m) = \frac{1}{2\Delta} \int_{y_j - \Delta}^{y_j + \Delta} dy K_{(x_i, y, i\omega_n, i\omega_m)} \tag{IV.3.19 b}$$

Damit lautet die Gapgleichung

$$\Delta(x_i, i\omega_n) = - \frac{1}{\beta} \times \sum_{\substack{i\omega_m \\ y_j}} K(x_i, y_j, i\omega_n, i\omega_m) \times \Delta(y_j, i\omega_m) . \tag{IV.3.20}$$

Das ist genau dieselbe Form wie im homogenen Elektronengas. Hat man einmal den Kern der Gapgleichung bestimmt, läßt sich  $\mu^*$  mit den gleichen Methoden wie im Elektronengas berechnen. Ein Unterschied besteht lediglich darin, daß die Energievariable  $x_i$  sehr viel gröber gerastert wird als die Variable  $k_i$  im Elektronengas. In der Praxis wird man sich darauf beschränken, auf der linken Seite der Gleichung die Variable  $x_i$  auf die Fermikante zu fixieren und den Kern für  $y_i$  auf der rechten Seite auf den um die Fermikante liegenden Bereich einzuschränken. Im homogenen Elektronengas wirkt die Greensche Funktion wie eine  $\delta$ -Funktion für  $k = k_f$ . Deshalb ist zu erwarten, daß die  $y$ -Summation auch bei Kristallelektronen auf den um die Fermikante liegenden Bereich beschränkt werden kann. Ist dies nicht der Fall, nimmt man einen weiteren Bereich hinzu. Untersuchungen am Spinfluktuationsspektrum von Vanadium [8] rechtfertigen diese Näherung. Wegen der im  $\mu^*$ -Formalismus auftretenden Beschränkung der Frequenzsummation müssen dann mehrere konstante Komponenten des Gaps bestimmt werden. Die Lösung der Gapgleichung erhält man wie in einem einfachen Zweistufenmodell [19] durch Lösung einer Matrixgleichung. Die Frequenzsummation wird, wie im  $\mu^*$ -Formalismus üblich, in zwei Bereiche aufgeteilt. Die Gleichungen werden so umgeschrieben, daß nur eine Summation über niedrige Frequenzen übrigbleibt (Kapitel II.2). Falls eine Lösung existiert, läßt sich die Sprungtemperatur mit Gl. II.2.14 a bestimmen.

Das im Vergleich zum Elektronengas unterschiedliche Problem ist die Bestimmung des Kerns der Gapgleichung. Dazu werden wie bei der Berechnung der Normalzustandsselbstenergie die Wellenfunktionen in Gl. IV.3.18 nach Gl. IV.2.2b und Gl. IV.2.8 entwickelt. Man definiert wie in Kap. IV.3a eine Kopplungsfunktion, welche die Brillouinzoneintegration über  $q$  enthält. Die Brillouinzoneintegration wird nach dem in Kap. IV.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Es ist allerdings ein anderer Energienenner zu benutzen. Es muß beachtet werden, daß die einzelnen Beiträge (aufgrund der Integration über die  $\delta$ -Funktion der Energievariablen  $y$ ) jeweils in die zugehörigen Energiebereiche eingeordnet werden. Dies geschieht durch die in Gl. IV.3.21 auftretenden  $\Theta$ -Funktionen. Durch die Energieentwicklung der Radialwellenfunktionen separieren die Orts- und die Impulsabhängigkeit der Kopplungsfunktion. Wie gewohnt hat man die Form (IV.2.9 a). Die ortsunabhängige Matrix lautet

$$\begin{aligned}
 \hat{\Pi}_{\mathbf{p}}(x_i, y_j; \omega_m) = & \sum_{n, \nu} \int_{BZ} \frac{d^3 q}{V_{BZ}} \delta(x_i - \varepsilon_{\mathbf{qn}}) \times \Theta_{(y_j + \Delta - \varepsilon_{\mathbf{p+q, \nu}})} \\
 & m_1, m'_1, m_2, m'_2 \\
 & \times \Theta_{(\varepsilon_{\mathbf{p+q, \nu} + \Delta - y_j})} \times G_{L, L_1, L_2} \times G_{L', L'_1, L'_2} \times C_{-\mathbf{qn}}^{*L_1} \times C_{-\mathbf{q-p, \nu}}^{L_2} \\
 & \times C_{\mathbf{p+q, \nu}}^{*L'_1} \times C_{\mathbf{qn}}^{L'_2} \times \varepsilon_{\mathbf{qn}}^{\kappa_1 - 1} \times \varepsilon_{\mathbf{p+q, \nu}}^{\kappa_2 - 1} \times \varepsilon_{\mathbf{p+q, \nu}}^{K_1 - 1} \times \varepsilon_{\mathbf{q, n}}^{K_2 - 1} \\
 & \times \frac{1}{\left[ \omega_m - \Sigma''(y_j, \omega_m) \right]^2 + \left[ \varepsilon_{\mathbf{p+q, \nu}} + \Sigma'(y_j, \omega_m) \right]^2}.
 \end{aligned} \tag{IV.3.21}$$

Durch die Darstellung der Kopplungsfunktion und der Dichteantwort nach Gl. IV.2.9 a kann die Ortsintegration mit Hilfe von Gl. IV.3.12 durchgeführt werden. Dadurch reduziert sich die Berechnung des Kerns, wie schon bei der Normalzustandsselbstenergie, zu einer Matrixmultiplikation. Man erhält:

$$\begin{aligned}
 K_{(x_i, y_j; \omega_n, \omega_m)} = & \frac{1}{2\Delta \times n(x) \times V_{BZ}} \int_{BZ} d^3 \mathbf{p} S_{\mathbf{p}} (\hat{\Pi}_{\mathbf{p}}(x_i, y_j, \omega_m) \\
 & \times (\hat{W}_{\mathbf{p}} + \hat{W}_{\mathbf{p}} \times \hat{X}_{\mathbf{p}}(i\omega_m - i\omega_n) \times \hat{W}_{\mathbf{p}}))
 \end{aligned} \tag{IV.3.21}$$

Die Brillouinonenintegration über  $\mathbf{p}$  wird aus praktischen Gründen in isotroper Näherung durchgeführt. Der Vorteil einer Formulierung der Theorie mit Hilfe der Kopplungsfunktion besteht darin, daß die Kopplungsfunktion unabhängig von der abgeschirmten Coulombwechselwirkung ist. Die sehr aufwendigen Berechnungen dieser Kopplungsfunktion brauchen deshalb für das jeweils betrachtete Material nur einmal ausgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zur Berechnung des Kerns notwendigen Programme erstellt. Die Kopplungsfunktion von Vanadium wurde für einige Punkte in (0,0,1)-Richtung an einer Reihe von Matusubarafrequenzen berechnet. Vor der Berechnung des Kerns in RPA wurde als erste Testrechnung die Gapgleichung für die nackte Coulombwechselwirkung gelöst. Da die LDA-Einteilchenenergien den Beitrag des statischen, nicht abgeschirmten Austauschgraphen bereits enthalten, können Normalzustandsselbstenergiekorrekturen vernachlässigt werden. Als weitere Näherung wurde der Kern der Gapgleichung auf einen um die Fermienergie zentrierten Energiebereich beschränkt. Es zeigte sich, daß die Kopplungsfunktion bei höheren Energien um mindestens eine Größenordnung

kleiner ist, so daß dieser Bereich bei Testrechnungen vernachlässigt werden kann. Mit der bereits berechneten Kopplungsfunktion habe ich mittels Gl. IV.3.22 den Kern der Gapgleichung für eine Reihe von Matusubarafrequenzen mit variabler Punktdichte (höhere Dichte bei kleinen Frequenzen) berechnet.

Aus praktischen Gründen wird die Frequenzsummation in der Gapgleichung aufgeteilt und ein Faktor abgespalten:

$$\Delta(\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_m=0}^{\infty} (\tilde{K}_{nm}^1 + \tilde{K}_{nm}^2) \frac{2\pi}{\omega_m} \times \Delta(\omega_m) \quad (\text{IV.3.23})$$

mit

$$\tilde{K}_{nm}^2 = \frac{\omega_m}{\pi} \times K_{nm} \times \Theta(-m + m_0)$$

und

$$\tilde{K}_{nm}^2 = \frac{\omega_m}{\pi} \times K_{nm} \times \Theta(m - m_0) .$$

Durch Umformung (vgl. Kapitel II.2) erhält man

$$\Delta(\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{m=0}^{m_0} \mu^* \times \frac{2\pi}{\omega_m} \times \Delta(\omega_m) \quad (\text{IV.3.24})$$

mit

$$\mu^* = + \left[ \left( \hat{1} + \frac{2}{\beta} \tilde{K}^2 \right)^{-1} \times \tilde{K}^1 \right]_{00} .$$

Da das Gap für Frequenzen  $\omega < \omega_0$  als konstant angesehen werden kann, wird die Gl. IV.3.24 durch

$$T_c = 1.13 \omega_0 \times e^{\frac{1}{\mu^*}}$$

gelöst. An Gl. IV.3.24 ist zu sehen, daß nur für  $\mu^* < 0$  eine Lösung der Gapgleichung, also ein supraleitender Übergang durch die Coulombwechselwirkung existiert.

Für die statische Coulombwechselwirkung ist die Gleichung IV.3.23 besonders leicht zu lösen, da der Kern nur von der Frequenz  $\omega_m$  abhängt. Für kleine Frequenzen ist K nur schwach frequenzabhängig (Abb. IV.3.3).

Deshalb habe ich bis zu der Cutoff-Frequenz  $\omega_3$  den Kern als Konstante betrachtet und die in diesem Bereich berechneten Werte gemittelt. Für die Frequenzen oberhalb des Cutoffs habe ich die Summation exakt durchgeführt. Da der Kern wegen der aufwendigen Berechnung der Kopplungsfunktion nur an einer eingeschränkten Anzahl von Frequenzpunkten verfügbar ist, (es wurden

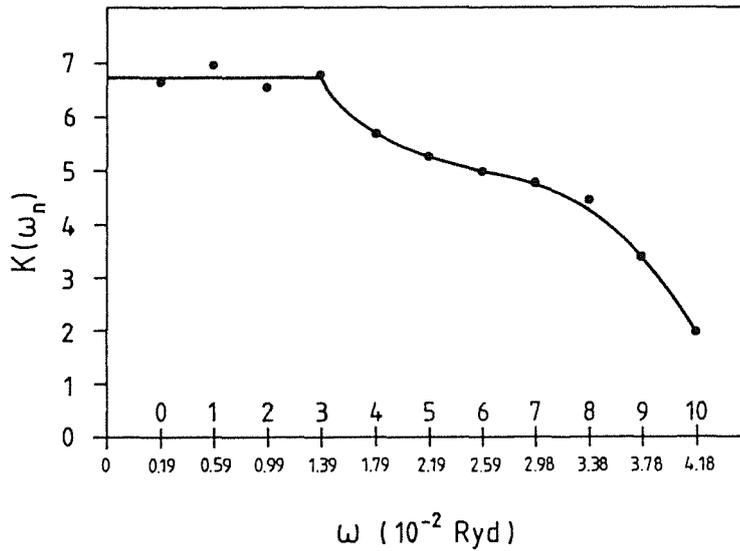


Abb. IV.3.3 Frequenzabhängigkeit des Kerns der Gapgleichung für die statische Coulombwechselwirkung

etwa 30 Punkte mit der maximalen Frequenz  $\omega \sim 4$  Ryd benutzt), wurde die Kopplungsfunktion an den Zwischenfrequenzen interpoliert. Der damit berechnete Wert von  $\mu^*$ , das für den gegebenen statischen Fall die Form

$$\mu^* = \frac{\tilde{K}_0^1}{1 + \frac{2}{\beta} \sum_{m>m_0} K(\omega_m)}$$

annimmt, wird mit Gl. II.14 b auf  $\omega_c = 1000$  K skaliert. Die statische Coulombwechselwirkung führt in Vanadium zu  $\mu^*(1000 \text{ K}) = 0.33$ . Dieser große Wert, der stark von dem üblicherweise benutzten  $\mu^* = 0.13$  abweicht, zeigt die stark paarbrechende Wirkung der statischen Coulombwechselwirkung. Die mikroskopischen  $T_c$ -Rechnungen von Zehder und Winter [8] erfordern zur Reproduktion der experimentellen Übergangstemperatur von Vanadium einen Wert von  $\mu^* \sim 0.27$ . Es gibt zwei Möglichkeiten, diesen Wert bei Berücksichtigung der Dichteantwort zu erhalten. Es kann sein, daß die Dichtefluktuationen das statische Coulombpseudopotential nur schwach absinken. Senkt die Dichteantwort das statische  $\mu^*$  jedoch zu stark ab, müssen solche Vertexkorrekturen, die nicht in dem von Zehder und Winter betrachteten Spinfluktuationsanteil enthalten sind, in die Rechnung einbezogen werden. Sollte dies nicht möglich sein, muß die Abspaltung der Spinfluktuationen vom Rest der abgeschirmten Coulombwechselwirkung aufgegeben werden. Ähnlich wie beim Elektronengas sollten dann Vertexkorrekturen im Rah-

men einer phänomenologischen Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung eingeführt werden. Die Testrechnungen zeigen, daß der Formalismus zur Bestimmung von  $\mu^*$  in Kristallelektronen durchführbar ist, falls eine geeignete Näherung für das Dichtefluktuationsspektrum zur Verfügung steht.

#### IV.4 Die Dichteantwort von Vanadium in RPA

In der Ortsdarstellung erfordert die Berechnung der Dichteantwort in RPA die Lösung der Integralgleichung

$$X(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \int d^3 r_1 d^3 r_2 X^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) \times V^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times X(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; \omega). \quad (\text{IV.4.1})$$

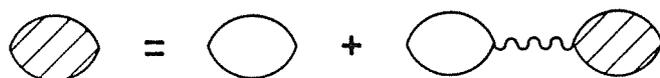


Abb. IV.4.1: Diagramme zur Berechnung der Dichteantwort in RPA.

Nach Durchführung der Blochfouriertransformation (Gl. IV.2.6) erhält man

$$X_{\mathbf{q}}(\rho, \rho'; \omega) = \chi_{\mathbf{q}}^P(\rho, \rho'; \omega) + \int_{ws} d^3 \rho_1 d^3 \rho_2 X_{\mathbf{q}}^P(\rho, \rho_1; \omega) \times V_{\mathbf{q}}^0(\rho_1, \rho_2) \times X_{\mathbf{q}}(\rho_2, \rho'; \omega) \quad (\text{IV.4.2})$$

mit  $X_{\mathbf{q}}^P(\rho_1, \rho_2; \omega)$  aus Gl. IV.2.9 und  $V_{\mathbf{q}}^0(\rho_1, \rho_2)$  aus Gl. IV.3.4.

Die von Stenzel und Winter [12] eingeführte Form der Paulisuszeptibilität mit der Separation von Impuls- und Ortskoordinaten führt zur gleichen Darstellung (IV.2.9 a) der Dichteantwort. Wie schon mehrfach in Kap. IV.3 erwähnt, werden die zur Lösung von Gl. IV.4.2 notwendigen Ortsintegrationen in sphärischer Näherung durchgeführt und die dabei auftretenden Radialwellenfunktionen im interstitiellen Bereich extrapoliert. Dadurch erhält man die in Gl. IV.3.12 dargestellten Matrizen. Das Problem reduziert sich somit auf die Lösung der Matrizen-gleichung

$$\hat{X}(\mathbf{q}, \omega) = \left[ \hat{1} - \hat{X}^P(\mathbf{q}, \omega) \times \hat{W}^0(\mathbf{q}) \right]^{-1} \times \hat{X}^P(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{IV.4.3})$$

Mit der in dieser Arbeit benutzten Drehimpulsentwicklung ( $l=0-4$ ;  $l_i=0-3$ ;  $\kappa_i=1-3$ ) haben die Matrizen die Dimension  $d=663$ . Der durch Lösung von Gl. IV.4.3 erhaltene ortsunabhängige Teil der Blochfouriertransformierten der Dichteantwort kann zur Berechnung der Selbstenergie, zur Lösung der Gapgleichung oder zur Berechnung der doppelt Fouriertransformierten der Dichteantwort nach Gl. IV.2.10 benutzt werden. Der Imaginärteil der doppelt Fouriertransformierten ist direkt mit experimentellen EELS-Spektren vergleichbar [25]. Das von Misell und Atkins [67] in Transmission gemessene Verlustspektrum von Vanadium ist in Abb. IV.4.2 dargestellt. Der Vorteil dieser Messung besteht darin, daß die eingeschossenen Elektronen hochenergetisch sind (60 keV). Das bedeutet, daß die freie Weglänge der gestreuten Elektronen viel größer als die der langsameren in Reflexionsexperimenten benutzten Elektronen ist. Die schwer interpretierbaren Peaks, die bei Reflexionsexperimenten durch Oberflächenplasmonen oder Oberflächenverunreinigungen auftreten, entfallen bei Transmissionsmessungen. Außerdem können hochenergetische Elektronen in der Störungsrechnung als "externe Elektronen" betrachtet werden. Dadurch kann der Wirkungsquerschnitt unter Vernachlässigung der Austausch- und Korrelationseffekte berechnet werden.

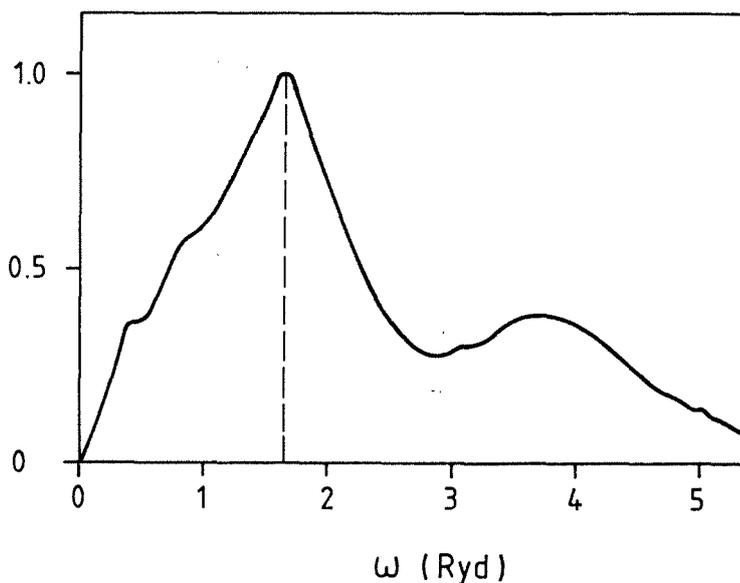


Abb. IV.4.2: Experimentelles Energieverlustspektrum von Vanadium nach [62]

Die Messungen in [67] wurden für  $q=0$  durchgeführt. Man erkennt einen breiten Peak bei  $\omega \sim 1.62$  Ryd, der als Plasmonanregung interpretiert wird. Der flache Peak bei  $\omega \approx 3.7$  Ryd wird in [68] Anregungen von p-Core-Elektronen, die auch in

Röntgenabsorptionsmessungen gesehen wurden, zugeordnet. Der Peak bei 1.62 Ryd stimmt mit der erwarteten Lage gut überein. Vanadium hat 5 Leitungselektronen pro Wigner-Seitz-Zelle. Zusammen mit der Gitterkonstanten  $a = 5.709 a_0$  erhält man für den mittleren Elektronenabstand den Wert  $r_s = 1.64$  und damit im Rahmen des Elektronengases eine Plasmafrequenz von  $\omega_p = 1.64$  Ryd.

Die durch Lösung der Gleichungen IV.4.2 und IV.2.10 für Vanadium berechneten Spektren des Imaginärteils der Dichteantwort sind in Abb. IV.4.3 für verschiedene Werte von  $q$  in (0,0,1)-Richtung dargestellt. Bei der Rechnung wurden die untersten 12 Bänder, die den Energiebereich von  $\omega = 0$  bis  $\omega \sim 2.7$  Ryd abdecken, berücksichtigt. Das Spektrum bei sehr kleinen Impulsüberträgen ( $q = 0.05$  d.u.) sollte mit dem Experiment vergleichbar sein. Die Struktur unterscheidet sich aber sehr stark von den Meßergebnissen.

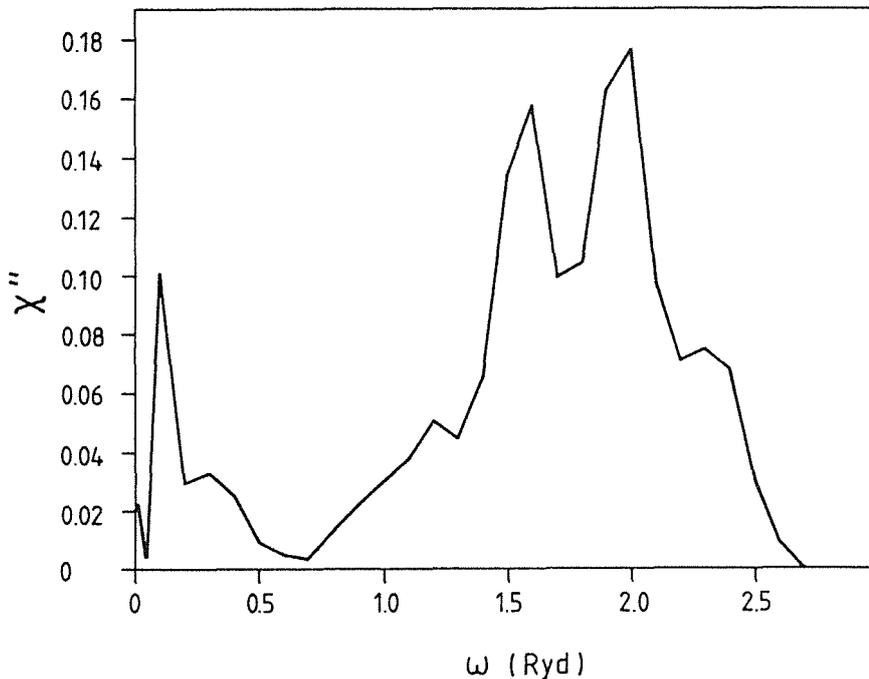


Abb. IV.4.3: Imaginärteil der Dichteantwort von Vanadium in RPA berechnet mit 12 Bändern ( $q = 0.05$  d.u.)

Bei kleinen Frequenzen taucht ein schmaler Peak auf, bei  $\omega \approx 1.5$  und 2 Ryd liefern die Rechnungen eine breite Doppelpeakstruktur. Die breite flache Schulter, die in den Rechnungen zwischen  $\omega \sim 0-0.05$  Ryd auftaucht, ist im Experiment nicht zu sehen. Dies stellt jedoch keinen Widerspruch dar, weil bei endlichen Werten für  $q$  Intradband-Teilchen-Loch-Anregungen möglich sind, die bei  $q = 0$  nicht auftauchen. Der schmale, hohe Peak bei  $\omega \sim 0.05$  Ryd ist wahrscheinlich ein Artefakt der Rechnung. Durch die Verbreiterung der Einteilchenzustände (Lebensdauereffekte) bei der Berechnung der Paulisuszeptibilität läßt sich dieses vermutlich beseiti-

gen. Ein Unterschied zum Experiment besteht darin, daß anstelle des Einzelpeaks ein breiter Doppelpeak auftaucht. Bei einer weiteren Untersuchung dieses Ergebnisses tauchen folgende Unstimmigkeiten auf: Die aus dem Imaginärteil der Dichteantwort mit der Kramers-Kronig-Relation berechneten Werte für den Realteil stimmen nicht mit den direkt ermittelten Werten überein (Gl. IV.4.3, Abb. IV.4.4). Außerdem weist der direkt berechnete Realteil der Dichteantwort im betrachteten Frequenzbereich keinen Nulldurchgang auf.

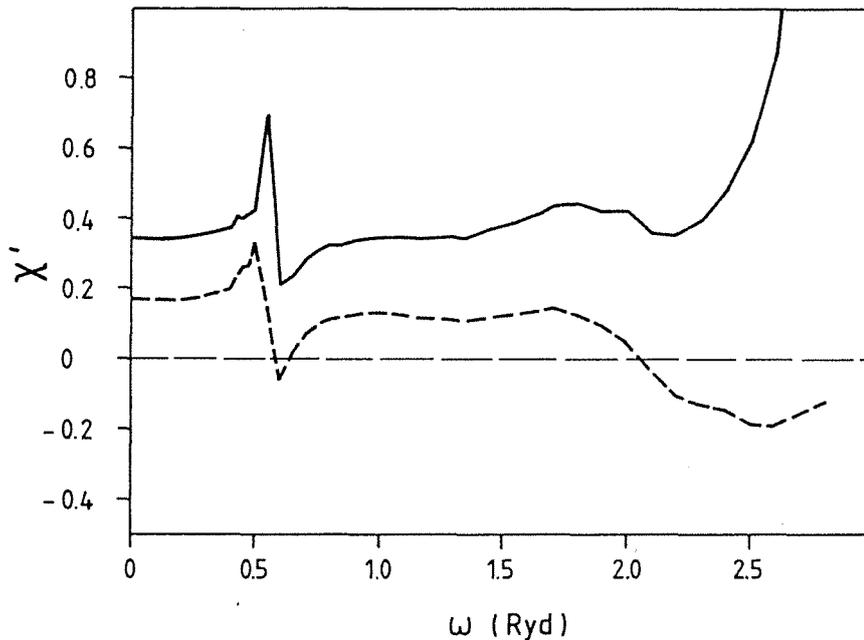


Abb. IV.4.4: Vergleich des durch Kramers-Kronig-Relation berechneten Realteils der Dichteantwort (---) mit den direkt berechneten Werten.

Diese Unstimmigkeiten lassen sich durch einfache Überlegungen erklären: Geht man davon aus, daß der Imaginärteil der Dichteantwort positiv ist und oberhalb einer bestimmten Frequenz  $\omega_{\max}$  keine Anregungen mehr zu finden sind (z.B. Im  $1/\epsilon_{\text{RPA}}$  in Anhang A, [20]), so kann man an der Kramers-Kronig-Formel

$$\chi'(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega' \omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega_0^2} \quad (\text{IV.4.4})$$

ablesen, daß der Realteil für sehr kleine Frequenzen  $\omega_0$  positiv, für Frequenzen  $\omega_0 > \omega_{\max}$  dagegen negativ sein muß (z.B. Anhang A). Für  $\omega_0 \rightarrow \infty$  strebt der Realteil gegen Null. Der Frequenzverlauf des nach Gl. IV.4.3 berechneten Realteils von Vanadium (im folgenden als direkte Rechnung bezeichnet) deutet demnach darauf hin, daß der Imaginärteil der Dichteantwort noch weitere, höherliegende Anregungen enthält, die nicht im bisher betrachteten Frequenzbereich liegen

(Abb. IV.4.4). Durch Analyse der Matrix  $\text{Re}(\hat{1}-\hat{X}^0\hat{W}^0)$  konnten diese Anregungen gefunden werden. Bei  $\omega \sim 4$  Ryd weist die Determinante eine Nullstelle auf und führt dadurch zu einem Pol im Imaginärteil der Dichteantwort. Die Ergebnisse werden sofort verständlich: Bei der Berechnung des Realteils der Dichteantwort durch Gl. IV.4.4 blieb dieser Pol unberücksichtigt. Die Integration ist deshalb unvollständig, die Werte weichen von den direkt berechneten (Gl. IV.4.3) ab. Der hochfrequente Pol im Imaginärteil der Dichteantwort ist auch eine Erklärung dafür, daß der direkt berechnete Realteil im betrachteten Energiebereich sein Vorzeichen nicht wechselt. Erst im Bereich der Polfrequenz wird der Realteil negative Werte annehmen.

Der Pol bei  $\omega \sim 4$  Ryd erklärt zwar die Unstimmigkeiten im Realteil der Dichteantwort, der Pol im Imaginärteil ist jedoch unphysikalisch. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts werden im folgenden hauptsächlich kleine Impulse betrachtet. Aufgrund der Dominanz des  $1/q^2$ -Terms in der Coulombwechselwirkung kann man bei kleinen Impulsen die Dichteantwort in guter Näherung dadurch berechnen, daß man die Coulombmatrix durch die skalare Größe  $1/q^2$  ersetzt. Damit wird die Dichteantwort aus der doppelt Fouriertransformierten der Pauliususzeptibilität und der Fouriertransformierten der Coulombwechselwirkung über die Beziehung

$$X(q, \omega) = \frac{X^o(q, \omega)}{1 - V^o(q) \times X^o(q, \omega)} \quad \text{(IV.4.5)}$$

bestimmt. Die Berechnung gestaltet sich wesentlich einfacher als die doppelte Fouriertransformation der aus Gl. IV.4.3 berechneten Matrix. Die Ergebnisse stimmen (bei kleinen  $q$ ) gut mit den exakten Werten aus Gl. IV.4.3 überein.

Um den unphysikalischen Pol bei  $\omega \sim 4$  Ryd zu vermeiden, ist es notwendig, den Imaginärteil der Pauliususzeptibilität in diesem Frequenzbereich zu berechnen. Dadurch wird bei der Berechnung der Dichteantwort (Gl. IV.4.5) der Pol vermieden. Weil die in Kapitel IV.2 benutzten Bänder 1-12 von Vanadium nur bis zu etwa  $\omega \sim 3$  Ryd reichen, muß die Rechnung mit einer größeren Anzahl von Bändern wiederholt werden. Um dies zu ermöglichen, wurden mit der KKR die Bänder 13-24 und die dazugehörigen Blochkoeffizienten in der irreduziblen Brillouinzone berechnet. Diese zwölf Bänder liegen im Bereich zwischen  $\omega = 2.7$  Ryd und  $\omega = 5.5$  Ryd, also in dem Bereich, in dem der Pol auftritt. Die aus den Bändern 13-24 resultierende Zustandsdichte ist in Abb. IV.4.5 dargestellt.

Die Zustandsdichte ist deutlich unstrukturierter und niedriger als bei kleinen Frequenzen ( $\sim E_f$ ). Bis zu  $\omega \sim 4$  Ryd dominieren die f-Zustände, für höhere Frequenzen hat die d-Zustandsdichte fast wieder das gleiche Gewicht. Mit Hilfe der Bänder

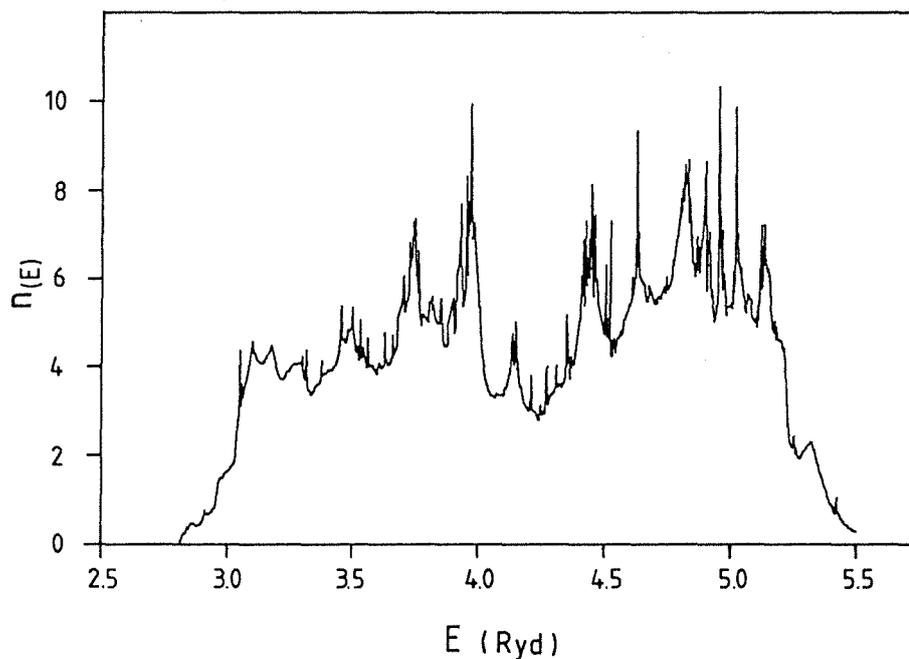


Abb. IV.4.5: Beitrag der Bänder 13-24 zur Zustandsdichte von Vanadium

13-24 wurde nun durch Brillouinonenintegration der Imaginärteil der Paulisuszeptibilität nach Gl. IV.2.7 für Frequenzen bis zu  $\omega \sim 5$  Ryd berechnet (Abb. IV.4.6 a + b).

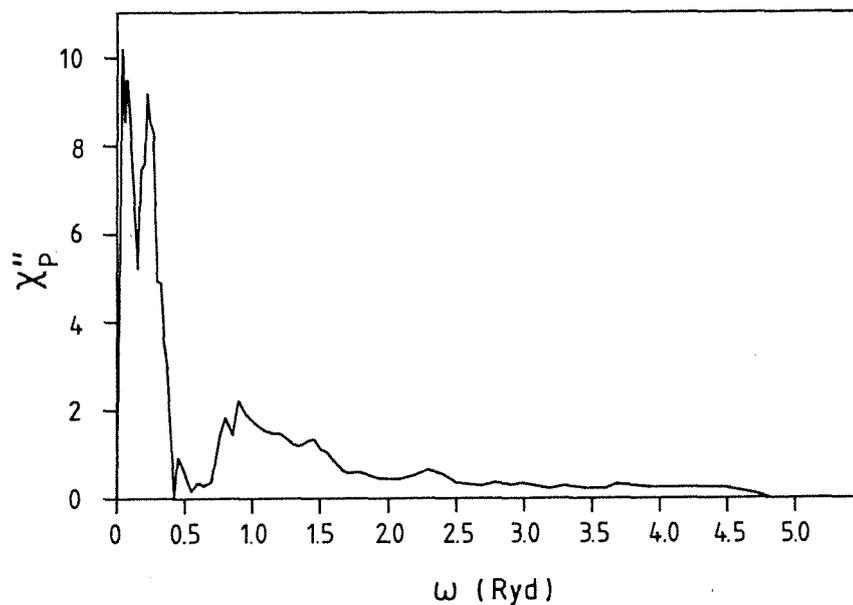


Abb. IV.4.6 a: Imaginärteil der Paulisuszeptibilität von Vanadium berechnet mit 24 Bändern ( $q=0.3$ )

Wie erwartet liefern die zusätzlichen Bänder bis  $\omega \sim 5$  Ryd endliche Werte für den Imaginärteil der Paulisuszeptibilität. Ab  $\omega \sim 4.5$  Ryd strebt die Kurve gegen

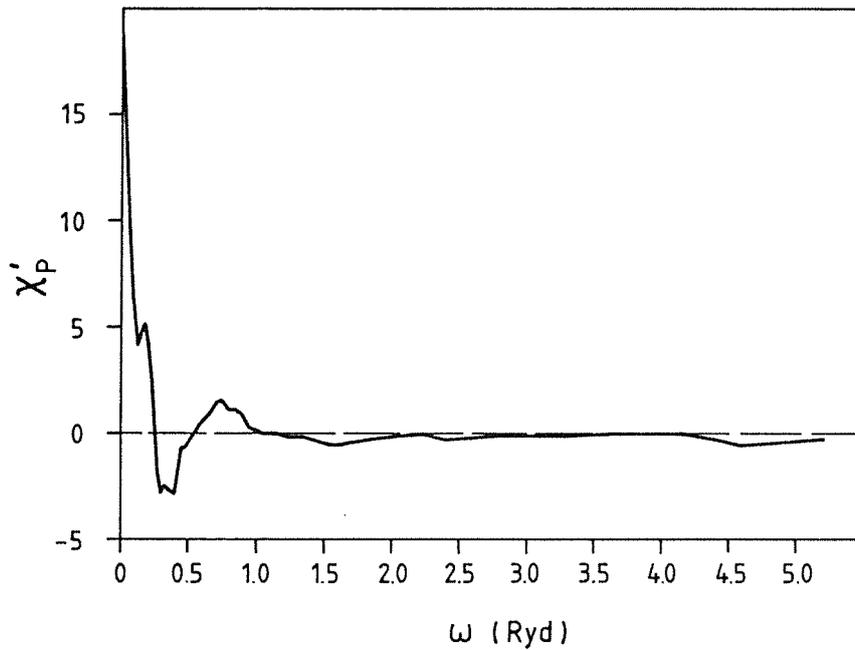


Abb. IV.4.6 b: Realteil der Paulisuszeptibilität von Vanadium berechnet mit 24 Bändern ( $q=0.3$ )

Null, weil die Bänder 1-24 für höhere Frequenzen keine Beiträge mehr liefern. Berechnet man die Dichteantwort in RPA (Gl. IV.4.5) mit 24 Bändern, ist zwar der Pol im Imaginärteil verschwunden, es bleibt jedoch eine starke Peakstruktur (Abb. IV.4.7).

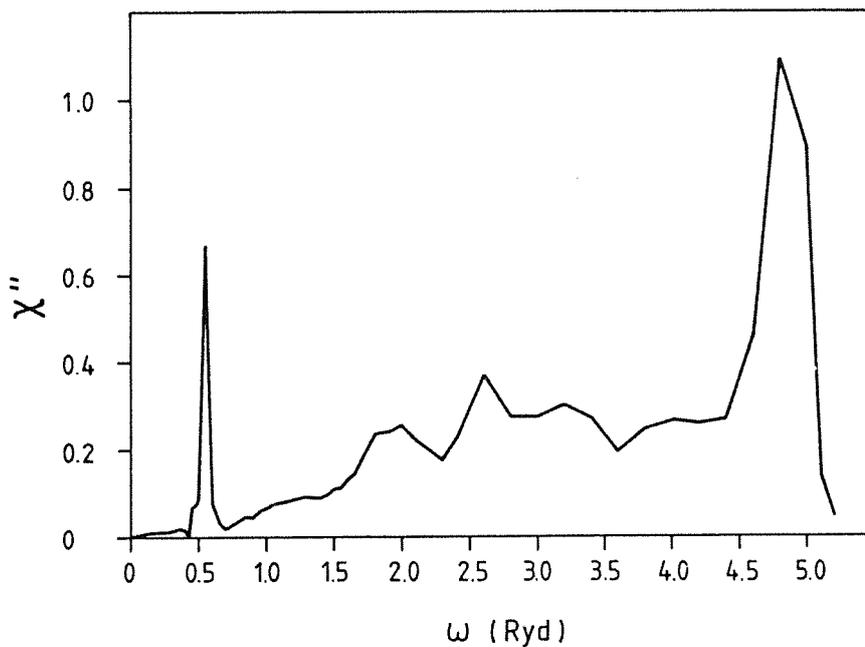


Abb. IV.4.7: Imaginärteil der Dichteantwort von Vanadium in RPA berechnet mit 24 Bändern ( $q=0.3$ )

Die mit der Kramers-Kronig-Beziehung berechneten Werte für den Realteil der Dichteantwort stimmen bei Berücksichtigung von 24 Bändern viel besser als bisher mit den direkt berechneten Werten überein (Abb. IV.4.8). Die noch bestehenden Diskrepanzen sind auf Ungenauigkeiten bei der Integration im Bereich des Peaks zurückzuführen. Für  $\omega_0 \rightarrow 0$  haben diese Ungenauigkeiten keine Bedeutung, die Werte stimmen also mit den direkt berechneten sehr gut überein. Der Realteil der Dichteantwort weist bei Berücksichtigung von 24 Bändern wie erwartet in der Nähe des hochfrequenten Peaks des Imaginärteils ( $\omega \sim 4.5$  Ryd) einen Nulldurchgang auf. Dies deutet darauf hin, daß bei der Berechnung des Imaginärteils der Paulisuszeptibilität keine wichtigen Beiträge vernachlässigt wurden.

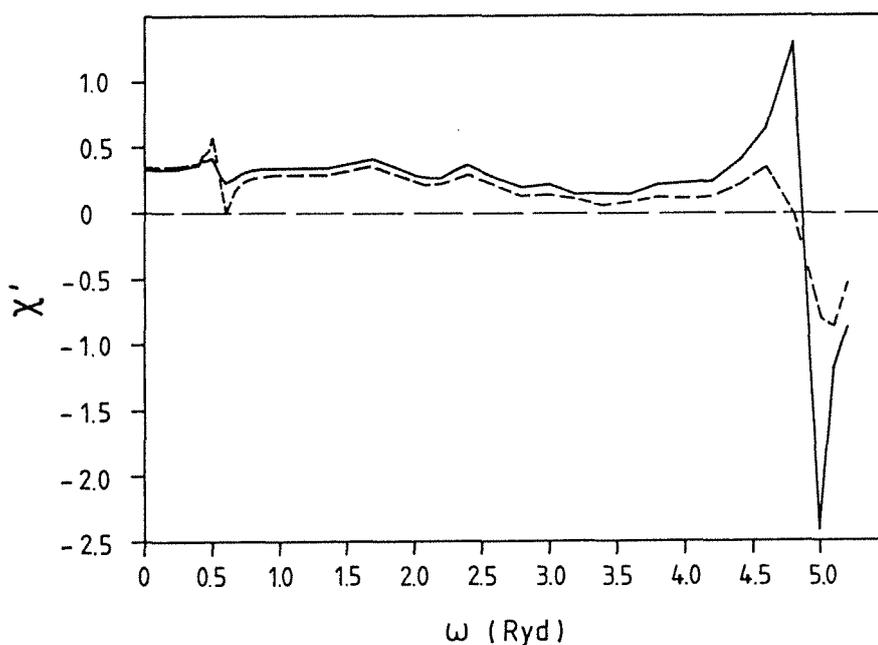


Abb. IV.4.8: Vergleich des durch die Kramers-Kronig-Relation berechneten Realteils der Dichteantwort mit 24 Bändern mit den direkt berechneten Werten.

Zwar sind die Ergebnisse durch die Erweiterung auf 24 Bänder bzgl. der Kramers-Kronig-Relation konsistent, die berechnete Kurve für den Imaginärteil der Dichteantwort weicht aber vom Experiment ab (Abb. IV.4.2). Während im berechneten Spektrum der dominante Peak bei  $\omega \sim 4.5$  Ryd liegt, findet man den experimentellen Peak bei  $\omega \sim 1.6$  Ryd. Die Gründe für die Abweichung werden im folgenden mit Hilfe der Gl. IV.4.5 untersucht. Die Analyse ergab, daß der Imaginärteil der Paulisuszeptibilität bis  $\omega \sim 4.5$  Ryd konstant ist, dann aber bis  $\omega \sim 5$  Ryd auf Null abfällt (Abb. IV.4.6). Dies führt (Kramers-Kronig-Relation) im Realteil der Paulisuszeptibilität dazu, daß der bei  $\omega \sim 4$  Ryd schon kleine Realteil nach unten durchschwingt und die Größe  $\text{Re}(1 - V_0 \times \chi^0)$  sehr klein wird. Dadurch

entsteht im Imaginärteil der Dichteantwort wegen Gl. IV.4.5 ein Peak. Dieser ist also darauf zurückzuführen, daß die obere Grenzenergie der in die Rechnung eingehenden Bänder erreicht ist. Man muß also zur Berechnung der Dichteantwort entweder noch mehr Bänder berücksichtigen oder bei der Berechnung der Pauliususzeptibilität eine geeignete Asymptotik einführen. Die Fortsetzung der Pauliususzeptibilität führte in Testrechnungen zum Verschwinden des Peaks in der Dichteantwort. Dadurch werden die Diskrepanzen zum Experiment jedoch nicht beseitigt. Durch die Berücksichtigung von 24 Bändern wird der Frequenzbereich der Dichteantwort stark verbreitert. Dieser Effekt würde sich bei der Berücksichtigung von noch mehr Bändern verstärken. Das führte zur Vermutung, daß die Rechnung den Imaginärteil der Pauliususzeptibilität in einigen Frequenzbereichen überschätzt. Deshalb wurde die Erfüllung der f-Summenregel überprüft.

Die f-Summenregel verknüpft das erste Moment des Imaginärteils der Dichteantwort mit der Plasmafrequenz des Systems. Sie kann durch Berechnung des doppelten Kommutators des Dichteoperators mit dem Hamiltonian hergeleitet werden [13]. Die f-Summenregel für das homogene Elektronengas ist in Gl. II.3.2 dargestellt. Sowohl die RPA als auch die HF-Näherung erfüllen diese Summenregel, wie sich leicht nachrechnen läßt, exakt. Die f-Summenregel gilt auch für Kristallelektronen. Unter Benutzung der Vollständigkeit der Blochzustände lautet sie für die doppelt Fouriertransformierte der Dichteantwort in atomaren Einheiten

$$\int_0^{\infty} d\omega \times \omega \times \chi''(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = \pi \times q^2 \times N_{ws} = \alpha k^2 \quad (\text{IV.4.6})$$

$k$ : Impuls in dimensionslosen Einheiten,  $N_{ws}$ : Zahl der Elektronen pro WS-Zelle.

Für Vanadium erhält man  $\alpha = 19.03$ . Die numerische Berechnung der f-Summe aus der doppelt Fouriertransformierten (Gl. IV.2.10) ergab, daß weder der Imaginärteil der Pauliususzeptibilität (Abb. IV.4.6) noch die Dichteantwort (Abb. IV.4.7) die f-Summenregel erfüllt. Die Abweichungen sind drastisch. Bei  $q = 0.05$  erhält man beispielsweise bei der Pauliususzeptibilität bis  $\omega = 2.7$  Ryd (Bereich der ersten 12 Bänder) einen Wert von  $\alpha = 104$  und bis  $\omega \sim 4.5$  Ryd (Bereich der ersten 24 Bänder) einen Wert von  $\alpha > 200$ . Bei den 24-Band-Rechnungen haben Dichteantwort und Pauliususzeptibilität dieselbe f-Summe. Die Pauliususzeptibilität erreicht bereits bei  $\omega \sim 0.7$  Ryd die in Vanadium erforderliche f-Summe von  $\alpha = 19$ . Es kann ausgeschlossen werden, daß das Fehlverhalten durch Überschätzung der Pauliususzeptibilität bei niederen Frequenzen verursacht wird, weil, wie schon von Stenzel und Winter [12] gezeigt, der Imaginärteil der Pauliususzeptibilität die Beziehung

$$\int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \times X''(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = n(e_f) \quad (\text{IV.4.7})$$

erfüllt. Da diese Summenregel im Gegensatz zur f-Summenregel die tiefliegenden Frequenzen betont, liegt das Problem offensichtlich bei den Werten der Paulisuszeptibilität im oberen Frequenzbereich ( $\omega > 3$  eV). Obwohl die Amplitude bei großen Frequenzen viel kleiner als bei niedrigen Frequenzen ist, liefern die großen Frequenzen aufgrund der  $\omega$ -Wichtung in Gl. IV.4.6 den Hauptbeitrag zur f-Summe.

Um die Genauigkeit des berechneten Imaginärteils der Paulisuszeptibilität zu überprüfen, wurde dieser noch einmal nach der Gl. IV.4.8 berechnet. Zielt man auf die Berechnung der Selbstenergie oder der wechselwirkenden Suszeptibilität ab, so ist die Darstellung in Gl. IV.2.9 a sehr nützlich. Die doppelt Fouriertransformierte der Paulisuszeptibilität kann aber, mit Gl. IV.4.8 viel einfacher berechnet werden.

$$X''^p(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = \sum_{\substack{\mathbf{v}, \mathbf{v}' \\ \mathbf{k}}} \left| \int d^3 \rho e^{i\mathbf{q}\rho} \Psi_{\mathbf{k}\mathbf{v}}^*(\rho) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{v}'}(\rho) \right|^2 \times S(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega, \mathbf{v}, \mathbf{v}') \quad (\text{IV.4.8})$$

Dabei enthält S die aus der Brillouinonenintegration berechneten Beiträge der  $\delta$ -Funktion. In Gl. IV.4.8 wurde die zur Berechnung der Matrixelemente notwendige Ortsintegration ohne Energieentwicklung durchgeführt. Die mit dieser Methode berechneten Werte weichen nicht von den bisherigen Ergebnissen ab. Die Energieentwicklung der Radialwellenfunktionen führt also zu keinen signifikanten Fehlern.

Um den Einfluß des Verhaltens des Imaginärteils der Paulisuszeptibilität bei hohen Frequenzen auf die Dichteantwort abschätzen zu können, habe ich die Werte bei hohen Frequenzen durch eine Hüllkurve abgeschwächt. Die Werte bei niedrigen Frequenzen blieben unverändert. Ab etwa  $\omega \sim 0.7$  Ryd wurden sie leicht abgesenkt, so daß bei  $\omega \sim 1.5$  Ryd etwa 1/5 des ursprünglichen Wertes erreicht wurde. Für höhere Frequenzen wurde die Kurve sanft auf Null abgeschwächt (Abb. IV.4.9). Die Struktur der Kurve verändert sich dadurch nicht. Die f-Summe wird jedoch drastisch abgesenkt und erreicht mit  $\alpha \sim 18.7$  den erforderlichen Wert. Mit der so modifizierten Paulisuszeptibilität berechnete ich nach Gl. IV.4.5 die Dichteantwort in RPA. Der Imaginärteil (Abb. IV.4.10) ist gegenüber den ursprünglichen Daten *drastisch* verändert. Die vielen hochfrequenten Strukturen

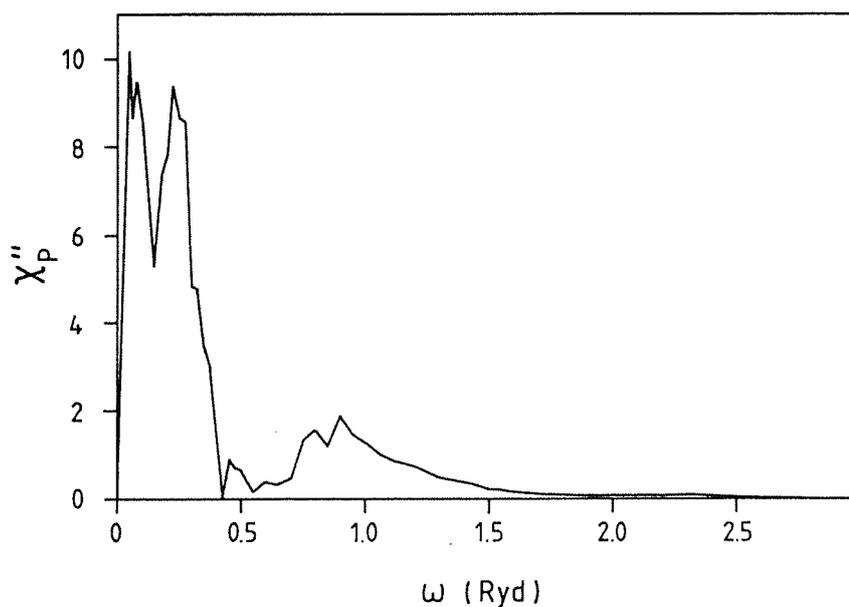


Abb. IV.4.9: Imaginärteil der Pauliuszeptibilität mit Hüllkurve, die f-Summenregel wird erfüllt ( $q = 0.3$ )

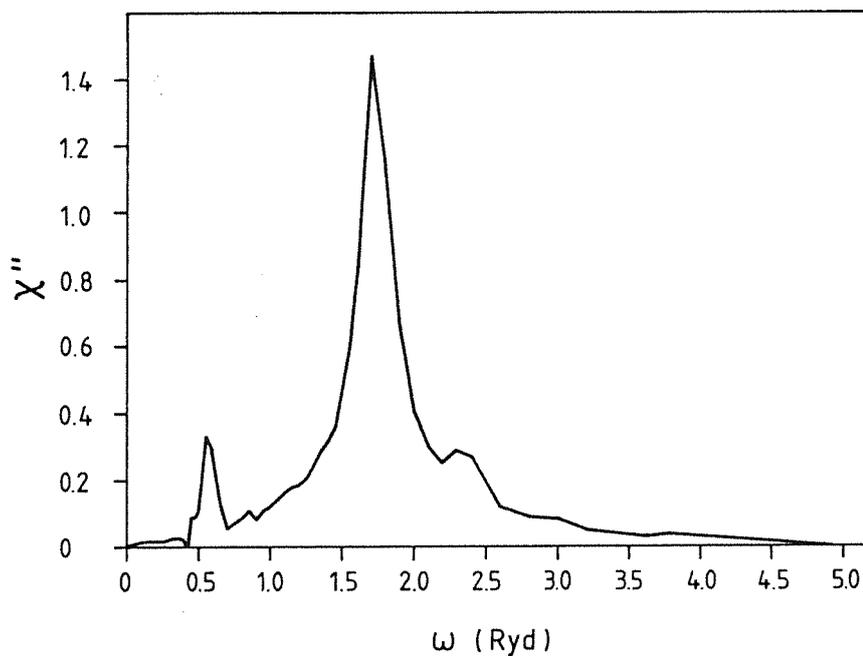


Abb. IV.4.10: Imaginärteil der Dichteantwort in RPA mit Hüllkurve, die f-Summenregel wird erfüllt

sind verschwunden, bei  $E \sim 1.7$  Ryd ist ein Peak zu sehen. Diese Form des Imaginärteils der Dichteantwort deckt sich gut mit der experimentellen und der theoretisch erwarteten Form und erfüllt außerdem die f-Summenregel. Zusammenfassend kann man also sagen, daß leichte Korrekturen am

Imaginärteil der Pauliuszeptibilität sowohl die  $f$ -Summenregel als auch die Dichteantwort korrigieren können.

Die Analyse der mit Gl. IV.4.8 durchgeführten Berechnungen des Imaginärteils der Pauliuszeptibilität bei kleinen Impulsüberträgen zeigt, daß bei kleinen Frequenzen nur wenige Beiträge der Brillouinzoneintegration zu finden sind. Es dominieren Intra-bandübergänge. Die großen Werte für den Imaginärteil der Pauliuszeptibilität resultieren aus den großen Matrixelementen der Wellenfunktionen (Blochzustände sind orthogonal!). Bei größeren Frequenzen dominieren dagegen Inter-bandübergänge. Es gibt sehr viele Beiträge, aber die Matrixelemente sind, da sie mit Blochfunktionen aus verschiedenen Bändern gebildet werden müssen, sehr klein. Das ist ein kritischer Punkt. Kleine Approximationen bei der Berechnung der Matrixelemente können bei großen Frequenzen aufgrund der geringen absoluten Größe und der großen Anzahl der zu berücksichtigenden Matrixelemente die Pauliuszeptibilität verfälschen. Solche Approximationen könnten z.B. in der sphärischen Näherung der zur Bildung der Matrixelemente notwendigen Ortsintegration bestehen. Um dies zu überprüfen, wurde bei der Berechnung der Matrixelemente in Gl. IV.4.8 die sphärische Näherung fallengelassen und die Ortsintegration über die Wigner-Seitz-Zelle anstelle der WS-Kugel durchgeführt. Dazu wurden die Radialwellenfunktionen im interstitiellen Bereich durch Extrapolation bestimmt. Es zeigte sich, daß einzelne Matrixelemente zwar drastisch verkleinert wurden, die Pauliuszeptibilität jedoch unverändert blieb. Das liegt daran, daß die Veränderungen bei den meisten Matrixelementen klein sind und sich insgesamt wieder wegmitteln.

Bei der anschließenden Überprüfung der Ortsintegration wurde eine Fehlerquelle entdeckt: Die aus der Bandstrukturrechnung erhaltenen Blochzustände erfüllen demnach die geforderte Orthogonalität nicht genau genug, um bei hohen Frequenzen den Imaginärteil der Pauliuszeptibilität berechnen zu können. Deshalb kann weder die  $f$ -Summe noch die Dichteantwort in RPA zuverlässig bestimmt werden.

Der nächste Schritt zur Lösung des Problems besteht also in der Verwendung von Blochzuständen, welche die Orthogonalitätsrelation besser erfüllen. Für die früheren Anwendungen der Bandstrukturrechnungen war dieser Aspekt von untergeordneter Bedeutung. Selbst die Berechnung der Pauliuszeptibilität von Stenzel und Winter funktionierte (da nur Energien im Bereich einiger eV zur Beschreibung des Spinfluktuationsspektrums benötigt wurden) problemlos. Die Berechnung der Dichteantwort stellt jedoch höchste Anforderungen an die Genauig-

keit der hochangeregten Blochzustände. In der KKR kann man versuchen, durch Benutzung der Greenschen Funktion die Wellenfunktion im interstitiellen Raum direkt, ohne Benutzung der Darstellung IV.2.2b zu berechnen [63]. Dadurch kann die zu Fehlern führende Extrapolation der Radialwellenfunktion in den interstitiellen Raum vermieden werden. Die so berechneten Blochzustände erfüllen automatisch die Randbedingungen in Gl. IV.2.4. Um dieses Verfahren realisieren zu können, wurde die Wigner-Seitz-Zelle in ein Raster von Strahlen (wie bei der Brillouinonenintegration in Kapitel IV.2.) aufgeteilt. Die Wellenfunktion wurde mit Hilfe der Greenschen Funktion punktweise im interstitiellen Raum berechnet. Anschließend wurde die Wigner-Seitz-Integration durchgeführt. Dadurch wird die Orthogonalität der Blochzustände hergestellt. Das ganze Verfahren ist aber sehr aufwendig und deshalb beim bisherigen Stand aus zeitlichen Gründen noch nicht für ein dichtes Raster von  $k$ -Punkten durchführbar. Es ist zu erwarten, daß die Benutzung der so berechneten Blochzustände zu einer Absenkung der Paulisuszeptibilität bei hohen Frequenzen führt.

Diese Vermutung wird durch Veränderung der Beiträge des interstitiellen Bereichs zum Matrixelement gestützt. Typische Matrixelemente sind bei großen Frequenzen sehr klein. Das liegt daran, daß sich die Beiträge der Muffin-tin-Kugel (z.B.  $S_{MT}=0.3$ ) und des interstitiellen Bereichs (z.B.  $S_{IB}\sim-0.3$ ) kompensieren. Bei Benutzung der entwickelten Blochzustände ist die Kompensation nicht vollständig ( $S_{IB}\sim-0.27$ ), wodurch das Matrixelement überschätzt wird.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Werten für die Dichteantwort in RPA darauf zurückzuführen sind, daß die Blochzustände die geforderte Orthogonalität nicht genau genug erfüllen. Durch direkte Berechnung der Blochzustände im interstitiellen Bereich mit Hilfe der Greenschen Funktion können diese Probleme beseitigt werden. Dies stellt kein prinzipielles Problem dar. Die praktische Durchführung ist allerdings sehr aufwendig und erfordert noch einige Untersuchungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden können. Sind diese Aufgaben jedoch gelöst, stehen die zur Berechnung der Normalzustandsselbstenergie und zur Lösung der Gapgleichung nötigen Programme zur Verfügung.

## V. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der mikroskopischen Lösung des Coulombteils der Eliashberggleichungen.

Im ersten Teil wird das Coulombpseudopotential  $\mu^*$  für das homogene Elektronengas berechnet. Der Ausgangspunkt ist die von Rietschel und Sham durchgeführte exakte Lösung der Eliashberggleichungen in RPA, die für  $r_s \geq 2.5$  zu negativen Werten von  $\mu^*$  und damit zu Supraleitung durch den Austausch virtueller Plasmonen führt. Diese Werte ergeben zusammen mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten, im Widerspruch zum Experiment, in Natrium eine Sprungtemperatur von  $T_c \sim 2$  K. Ziel meiner Arbeit ist die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen bei der mikroskopischen Berechnung von  $\mu^*$ , um in Alkalimetallen mit dem Experiment kompatible Sprungtemperaturen berechnen zu können. In einem ersten Schritt habe ich die zur Abschirmung benötigte Dichteantwort durch lokale Feldkorrekturen renormiert. Dies bedeutet, daß Vertexkorrekturen in der Dichteantwort, nicht aber in der Selbstenergie berücksichtigt werden. Die Ergebnisse für den Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential und für  $\mu^*$  waren jedoch noch schlechter als in RPA. Das zeigt, daß die Vertexkorrekturen explizit in der Selbstenergie enthalten sein müssen. Der zweite Schritt bestand darin, Vertexkorrekturen in der Selbstenergie mit Hilfe eines phänomenologischen, spinabhängigen, von Kukkonen und Overhauser vorgeschlagenen Modells der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Dabei wurden die freien Parameter so angepaßt, daß die Spinantwort des Systems die aus Computersimulationen bekannten exakten Werte für das Stonerenhancement lieferte und die Selbstenergie zum exakten (ebenfalls aus Computersimulationen bekannten) Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential führte. Dadurch ist gewährleistet, daß sowohl aus der Selbstenergie als auch aus der Dichteantwort dieselben Werte für die Grundzustandsenergie berechnet werden können. Dies bedeutet, daß die Vertexkorrekturen bezüglich Grundzustandsenergie in der Selbstenergie vollständig enthalten sind. Die mit diesem Formalismus berechneten Werte für  $\mu^*$  sind für alle metallischen Dichten positiv. Zusammen mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten von Na führt dies zu Übergangstemperaturen, die so klein sind, daß sie mit dem experimentellen Befund (keine Supraleitung in Na) kompatibel sind.

Im zweiten Teil der Arbeit habe ich Untersuchungen über den Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Quasiteilchendisersion im homogenen Elektronengas durchgeführt. Der Grund dafür war die aus Photoemissionsexperimenten extrahierte Bandverengung ( $m^*/m = 1.18$ ) in Natrium. Diese Messungen führten zu

widersprüchlichen Aussagen über den Einfluß der Vielteilcheneffekte auf die Bandbreite. Während manche Autoren eine Bandverengung erhalten, liefern andere Rechnungen eine Bänderweiterung. Um diese Widersprüche zu klären, habe ich die Normalzustandsgleichungen für verschiedene Modelle der abgeschirmten Coulombwechselwirkung mit sehr hoher Rechengenauigkeit gelöst. Durch Padé-Approximationen setzte ich die Selbstenergie auf die reelle Achse fort. Die Quasiteilchendisersion erhielt ich durch Lösung der Quasiteilchengleichung. Dadurch konnte ich die Form und die Breite des Leitungsbandes, die Lebensdauer und die effektive Masse an der Fermikante bestimmen. Für alle verwendeten Modelle der Wechselwirkung erhielt ich fast parabolische Bänder, die Bandverengung stimmt mit der effektiven Masse überein. Die Rechnungen zeigten, daß nichtselbstkonsistent durchgeführte Rechnungen zu einer Bandverengung (Erhöhung der effektiven Masse) führen. Die Iteration der Selbstenergiegleichungen bis zur Selbstkonsistenz senkte die effektive Masse unter eins ab, es kam zu einer Bänderweiterung bei allen benutzten Modellen der Wechselwirkung. Arbeiten, die die Photoemissionsexperimente durch Selbstenergieeffekte erklären wollen, beruhen auf nicht selbstkonsistent und damit unvollständig gelösten Selbstenergiegleichungen.

Der dritte Teil der Arbeit befaßt sich mit der Erweiterung des Formalismus zur mikroskopischen Berechnung des Coulombpseudopotentials  $\mu^*$  für Kristallelektronen am Beispiel des Übergangsmetalls Vanadium. Es wurden Methoden und Programme entwickelt, um die aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz sehr komplizierten Eliashberggleichungen zu lösen. Testrechnungen mit der statischen Coulombwechselwirkung ergaben für Vanadium  $\mu^* \sim 0.33$ . Die zur Berechnung von  $\mu^*$  erforderliche Bestimmung der Dichteantwort in RPA erwies sich mit den vorhandenen Blochzuständen als nicht durchführbar.

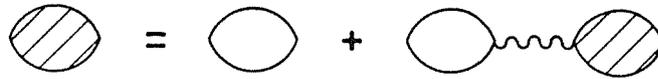
## ANHANG A

### DIE DIELEKTRISCHE FUNKTION IN RPA

Das effektive Potential zwischen zwei Elektronen hat unter Benutzung einer dielektrischen Funktion die Form

$$V_{eff}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V_0(q)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} \quad , \quad \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + V_0(q) \times X(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{A.1})$$

X stellt dabei die Dichteantwortfunktion dar. Die RPA benutzt als irreduzible Dichteantwort die nackte Paarblase. Durch Aufsummation bis zu unendlicher Ordnung erhält man die renormierte Dichteantwort:



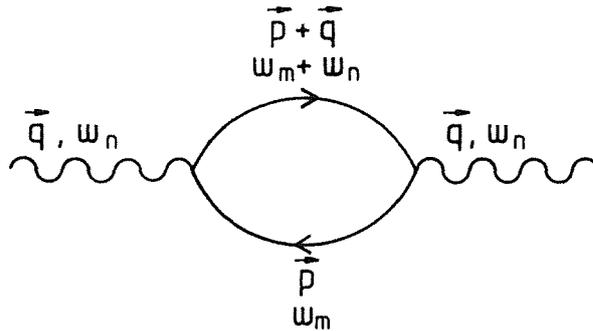
Damit hat die dielektrische Funktion in RPA die Form

$$\epsilon_{RPA} = 1 - V_0(q) \times X^0(q, \omega) \quad . \quad (\text{A.2})$$

$X^0(q, \omega)$  wird im Matsubaraformalismus wie folgt berechnet:

$$X^0(q, i\nu_n) = \frac{2}{V\beta} \times \sum_{i\omega_n} G^0(\mathbf{p}, i\omega_n) \times G^0(\mathbf{p} + \mathbf{q}, i\omega_n + i\nu_m) = \frac{2}{V\beta} \times \sum_{i\omega_n} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{i\omega_n - \xi_{\mathbf{p}}} \times \frac{1}{i\omega_n + i\nu_m - \xi_{\mathbf{p} + \mathbf{q}}}$$

Die Frequenzsummation lässt sich einfach [20] durchführen. Man erhält



$$X^o(\mathbf{q}, i\omega_n) = \sum_{\mathbf{p}} \frac{2}{V} \times \frac{n_F(\xi_{\mathbf{p}}) - n_F(\xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})}{i\omega_n + \xi_{\mathbf{p}} - \xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}$$

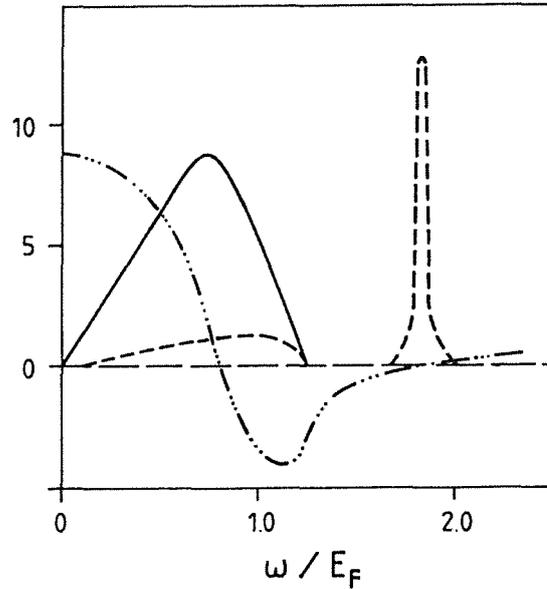
Für tiefe Temperaturen wird die Fermifunktion durch  $\Theta$ -Funktionen approximiert. Nach Durchführung der Winkelintegration bleibt eine eindimensionale Integration übrig ( $k$  in  $k_f$ ,  $E$  in  $E_f$ ):

$$X^o(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{1}{4\pi^2 q} \times \int_0^1 k dk \times \ell n \left| \frac{\omega_n^2 + (q^2 + 2kq)^2}{\omega_n^2 + (q^2 - 2kq)^2} \right|$$

Dieser Form ist in Kapitel II.2 angegeben. Der Ausdruck läßt sich elementar integrieren. Die dielektrische Funktion lautet damit in RPA auf der imaginären Achse:

$$\epsilon_{RPA}(q, i\omega_n) = 1 + \frac{r_s}{3.015 \times q^2} \times \left( 1 + \left( \frac{\omega_n^2}{8q^2} + \frac{1}{2q} - \frac{q}{8} \right) \times \ell n \left| \frac{\omega_n^2 + (2q + q^2)^2}{\omega_n^2 + (2q - q^2)^2} \right| \right. \\ \left. - \frac{\omega_n}{2q} \left( \text{atan} \left( \frac{2q - q^2}{\omega_n} \right) + \text{atan} \left( \frac{2q + q^2}{\omega_n} \right) \right) \right) \quad (\text{A.3})$$

Der Frequenzverlauf des effektiven Potentials für Matsubarafrequenzen ist in Abb. II. 2.3 dargestellt. Die folgende Skizze stellt Real-, Imaginärteil und  $\text{Im } 1/\epsilon$  in RPA auf der reellen Achse dar.



Die RPA benutzt also die einfachste überhaupt denkbare Näherung für die irreduzible Dichteantwort. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß die langreichweitigen Screening-Eigenschaften gut beschrieben werden. Deshalb werden z.B. die Plasmafrequenz und die f-Summenregel exakt wiedergegeben. Mit kurzreichweitigen Korrelationen hat die RPA jedoch Probleme: Größen wie die Kompressibilität, Stonerenhancement, Paarverteilungsfunktion, Grundzustandsenergie und Plasmadispersion werden in der RPA falsch beschrieben.

Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften der Dichteantwort in RPA ist in [20,26] zu finden.

## ANHANG B

### HERLEITUNG DER ZUR BERECHNUNG DER EFFEKTIVEN WECHSELWIRKUNG BENUTZTEN PARAMETER

Vosko et al. [22] approximieren die Ableitung der von Ceperley und Alder [23] durch Computersimulationen berechneten Werte für die Korrelationsenergie im Elektronengas durch

$$r_s \times \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} = A \times \frac{1 + \ell_1 x}{1 + \ell_1 x + \ell_2 x^2 + \ell_3 x^3} \quad (\text{B.1})$$

$$A = 0.0621814, \quad \ell_1 = 9.81379 ,$$

$$\ell_2 = 2.82224, \quad \ell_3 = 0.7364 , \quad x = \sqrt{r_s}$$

Aus der Selbstkonsistenzbedingung für die Kompressibilität [26] kann man mit Gl. B.1 den zur Berechnung der lokalen Feldkorrektur  $G_{UI}$  benötigten Parameter  $Y_0$  durch

$$Y_0(r_s) = \frac{1}{4} - \frac{\pi \times \lambda}{24} \left( r_s^3 \times \frac{d^2 E_c(r_s)}{dr_s^2} - 2 r_s^2 \times \frac{dE_c(r_s)}{dr_s} \right) \quad (\text{B.2})$$

berechnen [26].

Außerdem wird zur Berechnung der lokalen Feldkorrektur in Gl. II.3.7 die Paarverteilungsfunktion  $g(0)$  benötigt. Ichimaru [26] schlägt dazu die von Yasuhara hergeleiteten Werte [32] vor. Die analytische Form lautet

$$g(0) = 0.331718 \times r_s \times \frac{1}{I_1^2(Z)} , \quad Z = 1.629032 \times \sqrt{r_s} \quad (\text{B.3})$$

$$I_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n+1} \frac{1}{n!(n+1)!}$$

Das zur Aufteilung der Coulombkorrelationen benötigte Stonerenhancement wird von Iwamoto und Pines [39] und Ichimaru [38] durch die VWN-Parametrisierung für spinabhängige Computersimulationsrechnungen von Ceperley und Alder berechnet:

$$\frac{X_p(0,0)}{X(0,0)} = 1 - \frac{ar_s}{\pi} - \frac{a^2 r_s^2}{2\pi^2} \left[ \ell n \frac{x^2}{K(x)} + \frac{2b}{Q} \times \text{atan} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{K(x_0)} \right] \quad (\text{B.4})$$

$$\times \left[ \ln \frac{(x-x_o)^2}{K(x)} + \frac{2(b+2x_o)}{Q} \times \operatorname{atan} \frac{Q}{2x+b} \right] \Bigg|$$

$$x = \sqrt{r_s}, \quad K(x) = x^2 + bx + c, \quad Q = \sqrt{4c - b^2}$$

$$x_o = -0.0047584, \quad b = 1.13107, \quad c = 13.0045$$

Damit kann der Parameter  $\beta$  durch

$$\beta = \frac{\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1.5073}{r_s} \left( 1 - \frac{1}{S} \right) + Y_o \right) - \frac{1}{4} \right]}{Y_o - \frac{1}{4}} \quad (\text{B.5})$$

bestimmt werden.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Parameter sind:

$r_s$	$g(0)$	S	$\beta$	$Y_o$	Y-	$Y_{\uparrow\uparrow}$	$Y_{\uparrow\downarrow}$
0	0.5	1	-	0.25	0.25	0.25	0
1	0.266	1.154	-1.915	0.26	0.201	0.231	0.029
2	0.15	1.305	-1.547	0.268	0.176	0.222	0.046
3	0.088	1.460	-1.349	0.275	0.158	0.217	0.058
4	0.053	1.622	-1.218	0.281	0.145	0.213	0.068
5	0.033	1.793	-1.122	0.286	0.133	0.210	0.076
6	0.022	1.974	-1.047	0.291	0.124	0.207	0.083
7	0.014	2.166	-0.987	0.295	0.116	0.206	0.090
8	0.009	2.372	-0.936	0.299	0.109	0.204	0.095
9	$6.2 \times 10^{-3}$	2.593	-0.893	0.303	0.103	0.203	0.1
10	$4.2 \times 10^{-3}$	2.831	-0.856	0.306	0.098	0.202	0.104
11	$2.9 \times 10^{-3}$	3.088	-0.823	0.309	0.093	0.201	0.108
12	$2.1 \times 10^{-3}$	3.366	-0.795	0.312	0.088	0.2	0.112

## ANHANG C

### EINIGE WERTE FÜR DIE IM HOMOGENEN ELEKTRONENGAS BERECHNETEN NORMALZUSTANDSDATEN UND FÜR $\mu^*$

#### a. effektive Masse $m^*/m$

$r_s =$	1	2	3	4	5	6	7	8
RPA	0.963	0.98	1	1.02	1.033	-	-	-
SRPA	0.946	0.929	0.91	0.89	0.874	0.865	0.85	0.835
$G_{UI}$	0.953	0.951	0.951	0.951	0.95	0.95	0.951	0.953
$G_{VS}$	0.951	0.951	0.945	0.942	0.939	-	-	-
KOI	0.933	0.904	0.878	0.854	0.832	0.818	0.805	0.799
KOII	0.934	0.934	0.910	0.897	0.894	0.93	1.05	1.22

Dabei bedeuten  $G_{UI}$  und  $G_{VS}$  die mit Gl. II.3.1 berechneten Werte. Die Bedeutung von KOI und KOII sind in Kapitel II.4 erläutert. Die Werte beruhen auf selbstkonsistent gelösten Normalzustandsgleichungen (außer RPA).

#### b. Korrelationsbeitrag zum chemischen Potential $\tilde{\xi}_c$

$r_s =$	1	2	3	4	5	6	7	8
RPA	-0.042	-0.139	-0.272	-0.434	-0.623	-	-	-
SRPA	-0.043	-0.130	-0.267	-0.42	-0.59	-0.743	-0.931	-1.08
$G_{UI}$	-0.045	-0.153	-0.305	-0.493	-0.712	-0.931	-1.16	-1.42
$G_{VS}$	-0.044	-0.152	-0.3	-0.475	-0.683	-	-	-
KOI	-0.027	-0.082	-0.151	-0.231	-0.320	-0.47	-0.65	-0.89
KOII	-0.03	-0.09	-0.189	-0.305	-0.444	-0.61	-0.79	-1.02
CA	-0.03	-0.094	-0.21	-0.32	-0.45	-	-	-

Hierbei sind CA die aus exakten Computersimulationen extrahierten Werte. Weitere Daten sind in [ 19 ] zu finden.

c. Das Coulombpseudopotential  $\mu^*$

$r_s =$	1	2	3	4	5	6	7	8
RPA	0.046	0.022	-0.019	-0.068	-0.122	-	-	-
SRPA	0.046	0.022	-0.018	-0.067	-0.118	-0.17	-0.22	-0.26
$G_{UI}$	0.037	-0.009	-0.09	-0.197	-0.321	-0.44	-0.58	-0.69
$G_{VS}$	0.038	-0.005	-0.078	-0.173	-0.284	-	-	-
KOI	0.056	0.055	0.048	0.041	0.035	0.033	0.035	0.041
<b>KOII</b>	<b>0.057</b>	<b>0.061</b>	<b>0.067</b>	<b>0.081</b>	<b>0.107</b>	<b>0.151</b>	<b>0.222</b>	<b>0.347</b>

Ein Teil dieser Daten ist in Abb. II.4.6 dargestellt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Rainer, *Physica B* **109 / 110**, 1671 (1982)
- [2] D.J. Scalapino, in *Superconductivity*, R.D. Parks (Ed.), (Dekker, New York), **1**, 449 (1969)
- [3] D.A. Papaconstantopoulos, L.L. Boyer, B.M. Klein, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, J.R. Janak, *Phys. Rev. B* **15**, 4221 (1977)
- [4] D. Glötzel, D. Rainer, H. Schober, *Z. Phys. B* **35**, 317 (1979)
- [5] H. Rietschel, L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **28**, 5100 (1983)
- [6] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- [7] W.L. McMillan, J.M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 108 (1965)
- [8] R.C. Zehder und H. Winter, *J. Phys. Cond. Matt.* **2**, 7479 (1990)  
R.C. Zehder, Diplomarbeit Karlsruhe (1988)
- [9] F. Heiniger, E. Bucher, J. Müller, *Physik Kondensierten Materie* **5**, 243 (1966)
- [10] V.Z. Kresin, H. Morawitz, *Phys. Rev. B* **37**, 7854 (1988)  
G.D. Mahan, J.W. Wu, *Phys. Rev. B* **39**, 265 (1989)
- [11] C.A. Kukkonen, A.W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **20**, 550 (1979)
- [12] E. Stenzel, H. Winter, Z. Szotek, W.M. Temmerman, *Z. Phys. B* **70**, 173 (1988)  
E. Stenzel, H. Winter, *J. Phys. F* **15**, 1571 (1985)  
E. Stenzel, H. Winter, *J. Phys. F* **16**, 1789 (1986)  
E. Stenzel, Dissertation, Karlsruhe (1988)
- [13] D.A. Kirzhuits, E.G. Maksimov und D.I. Khomskii, *J. Low Temp. Phys.* **10**, 79 (1973)
- [14] Y. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 786 (1978)
- [15] M. Grabowski und L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **29**, 6132 (1989)  
M. Grabowski und L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 3726 (1988)
- [16] G.S. Canright, G. Vignale, *Phys. Rev. B* **39**, 2740 (1989)  
G. Vignale, K.S. Singwi, *Phys. Rev. B* **32**, 2156 (1985)  
G. Vignale, K.S. Singwi, *Phys. Rev. B* **31**, 2729 (1985)
- [17] Y. Nambu, *Phys. Rev.* **117**, 648 (1968)
- [18] P.B. Allen und B. Mitrovic, in *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Ed.), (Academic Press, New York) **37**, 1 (1982)
- [19] T. Büche, Diplomarbeit Karlsruhe (1987)

- [20] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York, Kap. 5 (1990)
- [21] D.F. Dubois, *Am. Phys.* **7**, 174 (1959)
- [22] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
- [23] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [24] D. Pines, P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, Reading, Mass. (1966)
- [25] P. Ziesche, G. Lehmann, *Elektronentheorie der Metalle*, Springer (1983)
- [26] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1017 (1982)
- [27] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 336 (1957)
- [28] A.v. Felde, J. Fink, T. Büche, B. Scheerer, N. Nücker, *Europhysics Letters* **4**, 1037 (1987)
- [29] D.J.W. Geldart, S.H. Vosko, *Can. J. Phys.* **44**, 2137 (1966)
- [30] P. Vashishta, K.S. Singwi, *Phys. Rev. B* **6**, 875 (1972)
- [31] K. Utsumi, S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **22**, 5203 (1980)
- [32] H. Yasuhara, *Solid State Comm.* **11**, 1481 (1972)
- [33] J.W. Negele, H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems*, Addison-Wesley (1988)
- [34] J.J. Shirron, J. Ruvalds, *Phys. Rev. B* **34**, 7596 (1986)
- [35] P.B. Allen, M.L. Cohen and D.R. Penn, *Phys. Rev. B* **38**, 2513 (1988)
- [36] S. Yarlogadda, G. Guiliani, *Solid State Comm.* **69**, 677 (1989)
- [37] D.R. Penn, *Phys. Rev. B* **22**, 2677 (1980)
- [38] K. Utsumi, S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **28**, 1792 (1983)
- [39] N. Iwamoto and D. Pines, *Phys. Rev. B* **29**, 3924 (1984)
- [40] S. Küchenhoff, P. Wölfle, *Phys. Rev. B* **38**, 935 (1988)
- [41] T.L. Ainsworth, F. Green, D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 9978 (1990)
- [42] A. Nakano, S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **39**, 4938 (1989)
- [43] N.F. Berk, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433 (1966)  
S. Doniach, S. Engelsberg, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 750 (1966)  
W.F. Brinkman, S. Engelsberg, *Phys. Rev.* **169**, 417 (1968)  
G. Gladstone, M.A. Jensen, J.R. Schrieffer, in *Superconductivity*, R.D. Parks (Ed.) (Dekker, New York, 1969)
- [44] H. Rietschel und H. Winter, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1256 (1979)
- [45] T. Büche, H. Rietschel, *Phys. Rev. B* **41**, 8691 (1990)
- [46] E. Jensen, E.W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1912 (1985)
- [47] N.V. Smith, *Phys. Rev.* **183**, 634 (1969)
- [48] P.H. Citrin et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1021 (1988)

- [49] J. Fink, Topics in Applied Physics, Springer, zur Veröffentlichung eingereicht
- [50] T. Rodach, Diplomarbeit, Karlsruhe (1987)
- [51] A.W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. **55**, 1916 (1985)
- [52] K.W.K. Shung, G.D. Mahan, Phys. Rev. Lett. **57**, 1076 (1986)
- [53] W. Götz, private Mitteilung
- [54] G.D. Mahan, B.E. Sernelius, Phys. Rev. Lett. **62**, 2718 (1989)
- [55] J.E. Northrup, M.S. Hybertsen, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **59**, 819 (1987)
- [56] Vidberg, Serene, Journal of Low Temp. Phys. **29**, 179 (1977)
- [57] G. Kieselmann, H. Rietschel, Journal of Low Temp. Phys. **46**, 27 (1982)
- [58] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A 796 (1965)
- [59] B.I. Lundqvist, Physik Kondensierte Materie **6**, 193 (1967)
- [60] L. Hedin, S. Lundqvist, Solid State Phys. **23**, Academic Press (1969)
- [61] H. Yasuhara, Y. Ousaka, Solid State Comm. **64**, 673 (1987)
- [62] J. Korrynga, Physica **13**, 392 (1947)  
W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954)
- [63] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961)
- [64] W. Götz, H. Winter, Solid State Comm. **72**, 739 (1989)  
W. Götz, Diplomarbeit, Karlsruhe (1989)
- [65] H. Winter, private Mitteilung
- [66] M. Peter et al., Superconductivity in d- and f-Band Metals, W. Buckel and W. Weber (Ed.), Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 515 (1982)
- [67] D.L. Misell, A.J. Atkins, Proc. Phys. Soc. **95**, 93 (1972)
- [68] M.V. Zharnikov, V.D. Gorobchenko, I.L. Serpuchenko, Sov. Phys. JETP **65**, 128 (1987)