

# Dispersion der Plasmafrequenzen und abgeschirmte Austauschenergie im supraleitenden Zustand

Von L. TEWORDT

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster i. W.

(Z. Naturforschg. 15 a, 490—502 [1960]; eingegangen am 9. Februar 1960)

Die Theorie der Supraleitung von BCS wird konsequent auf der Grundlage der kollektiven Beschreibung von BARDEEN und PINES weitergeführt. Für die BCS-quasi-Teilchenpaare erhält man die Gleichungen der Bewegung mit dem vollständigen Elektronen-HAMILTON-Operator (BCS-Basisanteil plus von BCS vernachlässigte Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren mit einem von 0 verschiedenen Gesamtimpuls und Gesamtspin 0) nach der verallgemeinerten „random phase approximation“, und mit ihrer Hilfe werden die Korrekturen der Matrixelemente der Dichteschwankungen gegenüber den Matrixelementen mit BCS-Anregungen bestimmt. Diese korrigierten Matrixelemente werden in die allgemeinen Ausdrücke für die longitudinale Dielektrizitätskonstante und die abgeschirmte Austauschenergie eingesetzt, wie sie sich nach der gewöhnlichen gut gesicherten random phase approximation in einer zu NOZIERES und PINES analogen Formulierung ergeben. Die entstehenden Summen lassen sich mit Hilfe von WENTZEL-Transformationen in Integrationen umformen und auswerten. Die Ergebnisse sind: Die Plasmafrequenzen sowie die Komponenten der abgeschirmten Austauschenergie zu kleinen Wellenzahlen werden durch den Übergang normal-supraleitend nicht beeinflusst. Das Ergebnis von BCS für die Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen bleiben somit auch unter Berücksichtigung der von der weitreichenden COULOMB-Wechselwirkung stammenden Energien im Rahmen der benutzten Approximationen richtig.

Die neuere Theorie der Supraleitung von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER<sup>1</sup> basiert auf dem von BARDEEN und PINES<sup>2</sup> in Verallgemeinerung der BOHM-PINESschen<sup>3</sup> kollektiven Methode gewonnenen HAMILTON-Operator für das System der miteinander in Wechselwirkung stehenden Elektronen, Phononen und Plasmonen. Die Plasmonen sind die Quanten der Plasmaschwingungen, das sind kollektive kombinierte Bewegungen der Elektronen und Gitterionen mit einer Frequenz nahe

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 N}{m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

( $N$  = Elektronendichte), die durch die COULOMB-Wechselwirkungen großer Reichweite hervorgerufen werden. Normalerweise sind sie nicht angeregt, da  $\hbar \omega_p \approx 15$  eV ist. Die bei Abseparation der Plasmaschwingungen aus dem ursprünglichen HAMILTON-Operator entstehenden Wechselwirkungen zwischen Elektronen, Phononen und Plasmonen können durch kanonische Transformationen eliminiert werden; das Ergebnis läßt sich schematisch durch

$$H = H_{el} + H_{feld} + H_{ph} \quad (2)$$

repräsentieren, wo

$$H_{el} = H_k + H_{sr} + H_v + H_{rp} \quad (3)$$

der neue HAMILTON-Operator für die Elektronenbewegung ist.  $H_{feld}$  besteht aus einer Kollektion von Plasmaoszillatoren mit Wellenzahlen  $Q$ , die kleiner als eine gewisse maximale Wellenzahl  $Q_c$  sind, und Frequenzen  $\omega_Q$ , die sich aus einer Dispersionsgleichung bestimmen.  $H_{ph}$  ist der HAMILTON-Operator für das Phononenfeld. Die einzelnen Bestandteile von  $H_{el}$  haben die folgende Bedeutung:  $H_k$  ist die Summe der BLOCH-Energien der Elektronen;  $H_{sr}$  ist die nicht in Plasmaschwingungen transformierte COULOMB-Wechselwirkung kurzer Reichweite der Elektronen untereinander;  $H_v$  und  $H_{rp}$  sind die durch virtuellen Austausch von Phononen bzw. Plasmonen hervorgerufenen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Die wesentlichste Approximation zur Gewinnung von  $H$  besteht in der sogenannten Approximation der statistischen Phase (*random phase approximation*). Die Theorie der Supraleitung von BCS beschäftigt sich ausschließlich mit dem Anteil

$$H_0 = H_k + H_{sr} + H_v \quad (4)$$

des Elektronenoperators  $H_{el}$ .

Das Ziel dieser Arbeit besteht nun darin, die Frage zu klären, ob die aus der COULOMB-Wechsel-

<sup>1</sup> J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957]. Diese Arbeit wird im folgenden mit BCS bezeichnet.

<sup>2</sup> J. BARDEEN u. D. PINES, Phys. Rev. **99**, 1140 [1955].

<sup>3</sup> D. BOHM u. D. PINES, Phys. Rev. **92**, 609 [1953].



wirkung großer Reichweite entstandenen Anteile  $H_{\text{feld}}$  und  $H_{\text{rp}}$  des Gesamt-HAMILTON-Operators  $H$  einen Beitrag zu der von BCS allein aus  $H_0$  gewonnenen Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes liefern. Mit anderen Worten: es soll die Differenz der Erwartungswerte von  $H_{\text{feld}}$  bzw.  $H_{\text{rp}}$  für den supraleitenden und den normalen Grundzustand des Systems berechnet werden. Dazu werden wir die von NOZIERES und PINES<sup>4</sup> gegebene Formulierung für das Plasmaproblem bei Abwesenheit von Gitterschwingungen zugrunde legen; im Vergleich zu dem HAMILTON-Operator  $H_0$  in I tritt hier zusätzlich das durch virtuellen Phononen-Austausch entstandene Glied  $H_v$  auf. Die Methode aus I läßt sich genau dann übertragen, wenn die sogenannte longitudinale Summenregel erfüllt ist, welche besagt, daß

$$\sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 \hbar \omega_{n0} = N (\hbar^2 Q^2 / 2m) \quad (5)$$

ist. Hierin bedeutet  $\varrho(\mathbf{Q})$  die Dichteschwankung, das ist die FOURIER-Komponente der Elektronendichte zur Wellenzahl  $\mathbf{Q}$ , und  $n$  und  $0$  sind die angeregten Zustände bzw. der Grundzustand des HAMILTON-Operators  $H_0$  mit Energiedifferenzen  $\hbar \omega_{n0}$ . Die Summenregel ergibt sich ganz allgemein, wenn der Kommutator von  $H_0$  mit  $\varrho(\mathbf{Q})$  gleich dem Kommutator von  $H_k$  mit  $\varrho(\mathbf{Q})$  ist. Das ist aber auch hier der Fall, da nach ANDERSON<sup>5</sup>

$$[H_v, \varrho(\mathbf{Q})] = 0 \quad (6)$$

gilt. Die Dispersionsgleichung für die Plasmafrequenzen  $\omega_Q$  stellt sich dann nach I in der Form

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega_Q) = 0 \quad (7)$$

dar, wo

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega) = 1 - \frac{8\pi e^2}{Q^2} \sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 \frac{\hbar \omega_{n0}}{(\hbar \Omega)^2 - (\hbar \omega_{n0})^2} \quad (8)$$

ist. Von NOZIERES und PINES<sup>6</sup> wurde gezeigt, daß  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  die longitudinale Dielektrizitätskonstante darstellt, welche die Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkungen in einer oszillierenden Testladung mit Wellenzahl  $\mathbf{Q}$  und Frequenz  $\Omega$  bestimmt. Die Dispersionsgleichung (7) ergibt sich danach schon aus einfachen elektrodynamischen Überlegungen, da eine longitudinale Welle nur dann fortschreiten

kann, wenn die longitudinale Dielektrizitätskonstante verschwindet. Der Erwartungswert von  $H_{\text{feld}}$  im Grundzustand, mit  $E_{\text{pl}}$  bezeichnet, ist nun gleich der Nullpunktsenergie des Plasmonenfeldes,

$$E_{\text{pl}} = \sum_{Q < Q_c} \frac{1}{2} \hbar \omega_Q, \quad (9)$$

und der Erwartungswert des durch virtuellen Plasmonenaustausch hervorgerufenen Wechselwirkungsgliedes  $H_{\text{rp}}$  im Grundzustand  $0$  von  $H_0$  ist nach I durch den Ausdruck

$$E_a = - \sum_{Q < Q_c} \frac{2\pi e^2}{Q^2} \sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 \frac{(\hbar \omega_{n0})^2}{(\hbar \omega_Q)^2 - (\hbar \omega_{n0})^2} \quad (10)$$

gegeben.  $E_a$  wird als abgeschirmte weitreichende Austauschenergie bezeichnet, wobei „abgeschirmt“ und „weitreichend“ besagen, daß die Summanden in (10) gegenüber den entsprechenden Gliedern in dem Ausdruck für die gewöhnliche Austauschenergie um den Faktor  $-\omega_{n0}^2/(\omega_Q^2 - \omega_{n0}^2)$  reduziert sind, bzw. daß in (10) nur Komponenten mit Wellenzahlen  $|\mathbf{Q}| < Q_c$  auftreten. Da sich beim Übergang normal-supraleitend die Eigenzustände  $n$  von  $H_0$  und damit auch die Energiedifferenzen  $\hbar \omega_{n0}$  und die Matrixelemente  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}$  ändern, werden sich eventuell auch  $E_{\text{pl}}$  und  $E_a$  ändern. Unsere Aufgabe besteht also darin, die Eigenzustände von  $H_0$  und die zugehörigen Matrixelemente der Dichteschwankungen zu ermitteln und dann die Summen (8) bzw. (10) auszuwerten.

Grundlegend für die Theorie von BCS sind die in  $H_v$  enthaltenen Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren mit Gesamtimpuls  $0$  und Gesamtspin  $0$ , die im Mittel anziehend (negativ) sind, wenn der energetische Abstand der beteiligten Paare von der FERMI-Kante kleiner als ein mittleres Phononenquant ist. Das erkennt man aus der in Gl. (20) gegebenen Gestalt des Matrixelementes dieser Wechselwirkung. Diesen Anziehungen wirken die durch die COULOMB-Wechselwirkung kurzer Reichweite  $H_{\text{sr}}$  hervorgerufenen Abstoßungen entgegen. Überwiegt im Mittel die Anziehung, so läßt sich nach BCS ein Grundzustand konstruieren, der eine niedrigere Energie als der normale Grundzustand, also der FERMI-See, besitzt. Dieser Zustand, mit  $\psi_{\text{BCS}}$  bezeichnet, ist gegeben durch

$$\psi_{\text{BCS}} = \prod_k (u_k + v_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^*) \psi_v. \quad (11)$$

$\psi_v$  bedeutet das Vakuum,  $c_{k\sigma}^*$  und  $c_{k\sigma}$  sind die Operatoren, die ein Elektron mit Wellenzahl  $\mathbf{k}$  und

<sup>4</sup> P. NOZIERES u. D. PINES, Phys. Rev. **109**, 741 [1958]. Diese Arbeit wird im folgenden mit I bezeichnet.

<sup>5</sup> P. W. ANDERSON, Phys. Rev. **112**, 1900 [1958].

<sup>6</sup> P. NOZIERES u. D. PINES, Phys. Rev. **109**, 762 [1958].

Spin  $\sigma$  erzeugen bzw. vernichten, und  $u_k$  und  $v_k$  sind Parameter, deren Quadratsumme gleich 1 ist. Für die  $u_k$ ,  $v_k$  gibt es zwei Lösungssätze, einmal den zum normalen Zustand gehörigen, gegeben durch

$$\begin{aligned} u_k &= 0, & v_k &= 1 & \text{für } k < k_F, \\ u_k &= 1, & v_k &= 0 & \text{für } k > k_F \end{aligned} \quad (12)$$

( $k_F$  = Wellenzahl der FERMI-Kante), und dann den des supraleitenden Zustandes, den wir später explizit angeben werden und der sich von „normalen“ nur in einer durch die „Energilücke“ gegebenen Umgebung der FERMI-Kante wesentlich unterscheidet. In der Theorie von BCS wird derjenige Anteil von ( $H_{sr} + H_v$ ), der zu Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren mit einem von 0 verschiedenen Gesamtimpuls Anlaß gibt, nicht berücksichtigt. Dieser Anteil soll im folgenden mit  $H_1$  bezeichnet werden, und der von BCS allein behandelte HAMILTON-Operator, wie dort, mit  $H_{red}$ , so daß

$$H_0 = H_{red} + H_1 \quad (13)$$

wird. Die angeregten Zustände von  $H_{red}$  gewinnt man aus dem Grundzustand  $\psi_{BCS}$  am einfachsten durch Anwendung der von BOGOLJUBOV<sup>7</sup> eingeführten Operatoren  $\gamma_{k0}^*$ ,  $\gamma_{k1}^*$ , die durch

$$\begin{aligned} \gamma_{k0} &= u_k c_{k\uparrow} - v_k c_{-k\downarrow}^*, \\ \gamma_{k1} &= u_k c_{-k\downarrow} + v_k c_{k\uparrow}^* \end{aligned} \quad (14)$$

definiert sind; sie bestehen also aus einer Art „Mischung“ von Elektron und Loch. Da die Anwendung der  $\gamma_{k0}$  und  $\gamma_{k1}$  auf  $\psi_{BCS}$  0 ergibt, kann man  $\psi_{BCS}$  als das Vakuum für die „quasi-Teilchen-Anregungen“  $\gamma_{k0}^* \psi_{BCS}$  und  $\gamma_{k1}^* \psi_{BCS}$  bezeichnen, die ihrerseits Eigenlösungen von  $H_{red}$  mit einer Energie

$$E_k = +(\varepsilon_k^2 + I_k^2)^{1/2} \quad (15)$$

darstellen.  $\varepsilon_k$  ist die zur Wellenzahl  $k$  eines (freien) Elektrons gehörige Energie, von der FERMI-Kante aus gerechnet, und  $I_k$  der später zu definierende Energilückenparameter. Zur Behandlung der Fragen der COULOMB-Wechselwirkung ist es zweckmäßig, an Stelle der Ein-Teilchen-Anregungen die Teilchenpaar-Anregungen

$$n' = \gamma_{k+Q0}^* \gamma_{k1}^* \psi_{BCS} \quad (16)$$

zu betrachten, deren Energie gleich

$$v_k(Q) = E_k + E_{k+Q} \quad (17)$$

und deren Impuls gleich  $\hbar Q$  ist. Diese  $n'$  sind ebenfalls Eigenlösungen zu  $H_{red}$  und bilden zusammen mit  $0' = \psi_{BCS}$  ein vollständiges System. Beim Übergang zum Normalzustand gehen sie in die Elektron-Loch-Paaranregungen des FERMI-Sees über.

Von BCS wurde mit Hilfe von Störungsrechnung gezeigt, daß der Wechselwirkungsanteil  $H_1$  von  $H_0$  im Vergleich zu dem Basisanteil  $H_{red}$  nur einen unbedeutenden Beitrag zur Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes liefert. Der Einfluß von  $H_1$  auf die Matrixelemente der Dichteschwankungen erweist sich dagegen als keineswegs vernachlässigbar klein. Allerdings ist es nach RICKAYZEN<sup>8</sup> in gewissen Fällen der Anwendung der Theorie richtig, an Stelle der Matrixelemente ( $\varrho(Q)$ )<sub>n0</sub> die ( $\varrho(Q)$ )<sub>n'0'</sub> zu nehmen; so ist z. B. auch die Berechnung des Verhältnisses der durch Phononen begrenzten Wärmeleitfähigkeit im supraleitenden und normalen Zustand in der Arbeit von BARDEEN, RICKAYZEN und TEWORDT<sup>9</sup> gerechtfertigt.

Um den Effekt von  $H_1$  zu bestimmen, werden wir in Analogie zu dem Verfahren bei BOGOLJUBOV<sup>7</sup> nur solche Glieder der Wechselwirkung  $H_1$  berücksichtigen, die entweder zu einer simultanen Anregung (Vernichtung) von zwei Teilchenpaaren  $n'$  mit entgegengesetzten Impulsen  $\hbar Q$  und  $-\hbar Q$  führen, oder aber zur Anregung eines Paares  $n'$  mit Impuls  $\hbar Q$  unter gleichzeitiger Vernichtung eines anderen Paares mit dem gleichen Impuls  $\hbar Q$ . Man betrachtet also nur Wechselwirkungen der Teilchenpaare mit dem BCS-Grundzustand, aber nicht Streuprozesse zwischen verschiedenen Teilchenpaaren, was wegen der geringen Anregungszahlen von Paaren bei tiefen Temperaturen sinnvoll ist. Dies entspricht der von BRUECKNER, GELL-MANN<sup>10</sup> und SAWADA<sup>11</sup> bei Berechnung der Korrelationsenergie des freien Elektronengases gemachten Approximation. Mit einem Ersatz-HAMILTON-Operator für  $H_0$ , dessen Wechselwirkungsanteil nur zu den oben beschriebenen Prozessen Anlaß gibt, werden nach der von SAWADA<sup>11</sup> entwickelten Methode die Gleichungen der Bewegung für die Teilchenpaar-Anregungen  $n'$  aufgestellt. Aus diesen

<sup>7</sup> Siehe den zusammenfassenden Artikel von N. N. BOGOLJUBOV, V. V. TOLMACHOV u. D. V. SHIRKOV in „Fortschritte der Physik“, Bd. VI, Heft 11/12, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

<sup>8</sup> G. RICKAYZEN, Phys. Rev. **115**, 795 [1959].

<sup>9</sup> J. BARDEEN, G. RICKAYZEN u. L. TEWORDT, Phys. Rev. **113**, 982 [1959].

<sup>10</sup> K. A. BRUECKNER u. M. GELL-MANN, Phys. Rev. **106**, 364 [1957].

<sup>11</sup> K. SAWADA, Phys. Rev. **106**, 372 [1957].

lassen sich dann in Analogie zu dem Verfahren von RICKAYZEN<sup>8</sup> die im Rahmen dieser Approximation korrekten Eigenzustände  $n$  von  $H_0$  und die Matrixelemente  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}$  der Dichteschwankungen ermitteln. Die bei Einsetzung der  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}$  in die Gl. (8) und (10) für Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  und abgeschirmte Austauschenergie  $E_a$  entstehenden Summen über  $n$  werden mit Hilfe einer Art WENTZEL-Transformation<sup>12</sup> umgeformt, so daß sie ausgewertet werden können.

Es ist an dieser Stelle auf das Verhältnis der vorliegenden Arbeit zu den Arbeiten von ANDERSON<sup>5</sup> und RICKAYZEN<sup>8</sup> einzugehen. ANDERSON geht von einem HAMILTON-Operator aus, in dem die COULOMB-Wechselwirkung großer Reichweite nicht in Plasmaschwingungen umtransformiert ist, und gewinnt durch Linearisierung Gleichungen der Bewegung für gewisse „Infinitesimale erster Ordnung“, die später in Gl. (24) definiert werden. Diese Approximation der Linearisierung wird von ANDERSON als *verallgemeinerte random phase approximation* bezeichnet. Unbefriedigend ist seine Annahme, daß in den zur Supraleitung führenden Wechselwirkungsgliedern der COULOMB-Anteil abgeschirmt auftritt; dies wird damit begründet, daß die Gleichungen der Bewegung als zweiter Schritt in einer „self-consistent“-Rechnung aufgefaßt werden. RICKAYZEN hat versucht, diese Annahme in einem recht kompliziert verlaufenden Beweisgang zu rechtfertigen; dabei wird eine nachträgliche Abseparation der Plasmafreiheitsgrade benutzt. RICKAYZEN schreibt dann die ANDERSONSchen Gleichungen der Bewegung in die Form von BOGOLJUBOV-Operatoren um. Aus diesen gewinnt er direkt unter Verwendung einer Methode von NOZIERES und PINES<sup>13</sup> (die verschieden ist von der in NOZIERES und PINES<sup>6</sup>) die longitudinale Dielektrizitätskonstante.

Demgegenüber gehen wir in der vorliegenden Arbeit von einem HAMILTON-Operator aus, in dem die Plasmafreiheitsgrade absepariert sind. Dielektrizitätskonstante und abgeschirmte Austauschenergie ergeben sich, in einer Darstellung mit Zuständen  $n, 0$  von  $H_0$ , nach der gewöhnlichen random phase approximation, die insbesondere nach der diagrammatischen Methode von BRUECKNER und GELL-MANN<sup>10</sup> für ein *dichtes* Elektronengas völlig gesichert ist. Erst bei der Bestimmung des Effektes des Wechsel-

wirkungsoperators  $H_1$  in  $H_0$  auf die Matrixelemente der Dichteschwankungen machen wir von der „Approximation der Linearisierung der Gleichungen der Bewegung“ für die Teilchenpaar-Anregungen  $n'$  Gebrauch. Da diese Approximation keineswegs so gut gesichert ist wie die gewöhnliche random phase approximation, erscheint es als befriedigender, daß die beiden random phase Approximationen hier in zwei wohl voneinander getrennten Schritten und nicht wie bei ANDERSON miteinander vermischt angewendet werden. Der entscheidende Vorteil der in dieser Arbeit entwickelten Methode besteht aber darin, daß die Gleichungen der Bewegung direkt für die Paar-anregungen  $n'$  aufgestellt werden und daß sie sich auf sehr viel einfachere und übersichtlichere Weise als bei RICKAYZEN-ANDERSON ergeben; insbesondere erhält man automatisch die Abschirmung des COULOMB-Anteils in den zur Supraleitung führenden Wechselwirkungsgliedern, so wie es der ursprünglichen Idee von BCS entspricht. Die konsequente Durchführung der Theorie auf dem Boden des BARDEEN-PINESSchen HAMILTON-Operators in der NOZIERE-PINESSchen Formulierung wird durch die Anwendung von WENTZEL-Transformationen ermöglicht. Im Ergebnis stimmen die beiden Methoden im wesentlichen miteinander überein. Unsere Gleichungen der Bewegung erweisen sich als identisch zu denjenigen von RICKAYZEN, abgesehen von dem Glied mit der „direkten“ COULOMB-Wechselwirkung, welches hier fehlt. Dies rührt daher, daß der Elektronen-HAMILTON-Operator von ANDERSON-RICKAYZEN die volle COULOMB-Wechselwirkung enthält, während in  $H_0$  nur die COULOMB-Wechselwirkung kurzer Reichweite  $H_{sr}$  erscheint; dementsprechend sind die RICKAYZENSchen Matrixelemente der Dichteschwankungen im Vergleich zu unseren „abgeschirmt“. Auch die nach den zwei Methoden gewonnenen Sätze von Integralgleichungen für die Dielektrizitätskonstante sind äquivalent.

Von RICKAYZEN wird  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  im Grenzfall hoher Frequenzen  $\Omega$  explizit berechnet, mit dem Ergebnis:  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega) = 1 - \omega_p^2/\Omega^2$ . Dies ist nichts anderes als ein impliziter Nachweis der Gültigkeit der Summenregel Gl. (5) für die korrigierten Matrixelemente der Dichteschwankungen und damit ein Zeichen für die Güte der Approximation der Linearisierung der Bewegungsgleichungen; denn die obige Form für  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  erhält man aus dem allgemeinen Ausdruck (8) durch Entwicklung bis zum ersten Glied in  $1/\Omega^2$  und Anwendung eben dieser Summenregel (5).

<sup>12</sup> Vergleiche K. SAWADA, K. A. BRUECKNER, N. FUKUDA u. R. BROUT, Phys. Rev. **103**, 507 [1957].

<sup>13</sup> P. NOZIERES u. D. PINES, Nuovo Cim. **9**, 470 [1958].



Mit Hilfe der Dispersionsgleichung (7) ergibt sich dann  $\omega_Q = \omega_p$ . Darüber hinausgehend werden wir hier auch das Glied zweiter Ordnung in  $1/\Omega^2$  explizit berechnen und auf diese Weise die *Dispersion* der Plasmafrequenzen  $\omega_Q$  für kleine Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  in erster Näherung gewinnen. Neu ist ferner die Berechnung der abgeschirmten weitreichenden Austauschenergie  $E_a$ .

Der Plan der Darstellung ist folgender. In Abschnitt I werden die Gleichungen der Bewegung aufgestellt und aus ihnen die korrigierten Matrixelemente der Dichteschwankungen gewonnen. Im Abschnitt II wird die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  mit Hilfe der WENTZEL-Transformation bestimmt. Abschnitt III bringt die explizite Berechnung der Plasmafrequenzen  $\omega_Q$  und damit der Nullpunktsenergie  $E_{pl}$  des

Plasmafeldes für den supraleitenden wie den normalen Zustand. Im Abschnitt IV schließlich wird der allgemeine Ausdruck für die abgeschirmte Austauschenergie  $E_a$  mit Hilfe von WENTZEL-Transformation umgeformt; es zeigt sich dann, daß dieser Energiebeitrag durch die Werte von  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  zu allen Frequenzen und Wellenzahlen gegeben ist. Die Differenz der Werte von  $E_a$  im supraleitenden und im normalen Zustand wird explizit berechnet.

## I. Gleichungen der Bewegung und Matrixelemente der Dichteschwankungen

Faßt man die Wechselwirkungsglieder  $H_{sr}$  und  $H_v$  in dem HAMILTON-Operator  $H_0$  der Gl. (4) zusammen, so erhält man für  $H_0$  explizit

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', q \\ \sigma, \sigma'}} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}'\sigma'}^* c_{-\mathbf{k}'+q\sigma}^* c_{-\mathbf{k}+q\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (18)$$

mit

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = v(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} f(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (19)$$

und

$$v(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \hbar^2 |v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 / [(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^2)]. \quad (20)$$

$v_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$  ist das abgeschirmte Matrixelement der Elektron-Phonon-Wechselwirkung,  $\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$  die Phononenfrequenz, und  $f(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  der Abschirmfaktor für die COULOMB-Wechselwirkung, der für  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| < Q_c$  gleich 0 und sonst gleich 1 wird. Der Wechselwirkungsanteil des BCS-Operators  $H_{red}$  ist durch die Glieder mit  $\sigma' = -\sigma$  und  $\mathbf{q} = 0$  aus (18) gegeben, und  $H_1$  durch die Glieder  $\sigma' = -\sigma$  und  $\mathbf{q} \neq 0$ . Schreibt man  $H_{red}$  in die Form von  $\gamma$ -Operatoren um, so erhält man u. a. Glieder mit  $\gamma_{k0}^* \gamma_{k1}$ , die zu einer simultanen Erzeugung von zwei quasi-Teilchen mit Gesamtimpuls 0 aus dem Vakuum (hier der Grundzustand  $\psi_{BCS}$ ) führen und damit bei Störungsrechnung zu „gefährlichen“ Energienennern Anlaß geben. Nach BOGOLJUBOV<sup>7</sup> wählt man deshalb die „Mischungsparameter“  $u_k$  und  $v_k$  für die neuen FERMİ-Amplituden  $\gamma$  [siehe Gl. (14)] so, daß die Koeffizienten dieser Glieder verschwinden. Auf diese Weise gewinnt man eine Integralgleichung für diese Parameter, deren triviale Lösung dem normalen Zustand entspricht und durch (12) gegeben ist und deren nichttriviale dem supraleitenden Zustand entsprechende Lösung durch

$$u_k^2 = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_k/E_k), \quad v_k^2 = \frac{1}{2}(1 - \varepsilon_k/E_k) \quad (21)$$

gegeben ist, mit  $E_k$  aus Gl. (15) und dem Energie-

lückenparameter  $I_K$  gleich

$$I_K = - \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) \frac{I_k}{2 E_k}. \quad (22)$$

Dann entsteht für  $H_{red}$

$$H_{red} = W_0 + \sum_{\mathbf{k}} E_k (\gamma_{k0}^* \gamma_{k0} + \gamma_{k1}^* \gamma_{k1}), \quad (23)$$

wo  $W_0$  die Energie von  $\psi_{BCS}$  darstellt.

Für das folgende ist es zweckmäßig, einige von ANDERSON und RICKAYZEN eingeführte Definitionen zu benutzen. Die „Infinitesimale erster Ordnung“, für die ANDERSON seine Gleichungen der Bewegung aufgestellt hat, lauten

$$\begin{aligned} Q_k^Q &= c_{k+Q\downarrow}^* c_{k\downarrow}, & \bar{Q}_k^Q &= c_{-k\downarrow}^* c_{-k-Q\downarrow}, \\ b_k^Q &= c_{-k-Q\downarrow} c_{k\downarrow}, & \bar{b}_k^Q &= c_{k+Q\downarrow}^* c_{-k\downarrow}^*. \end{aligned} \quad (24)$$

RICKAYZEN definiert die vier „Kohärenz-Faktoren“

$$\begin{aligned} l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \\ n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \\ m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \\ p(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}, \end{aligned} \quad (25)$$

und ferner die drei „kollektiven“ Variablen

$$\begin{aligned}\varrho(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{k}} (\varrho_{\mathbf{k}}^Q + \bar{\varrho}_{\mathbf{k}}^Q), \\ B_{\mathbf{K}}(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) (b_{\mathbf{k}}^Q + \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q), \\ A_{\mathbf{K}}(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) (b_{\mathbf{k}}^Q - \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q).\end{aligned}\quad (26)$$

Die Konstruktion eines Ersatz-HAMILTON-Operators für  $H_0 = H_{\text{red}} + H_1$ , dessen Wechselwirkungsanteil  $H_1$  also nur zu den Prozessen der simultanen Erzeugung (Vernichtung) oder der Erzeugung unter gleichzeitiger Vernichtung je zweier Paar-Anregungen  $n'$  [siehe Gl. (16)] führen soll, läuft nach BOGOLJUBOV darauf hinaus, die Produkte der FERMI-Amplituden  $\gamma$ ,

$$\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) = \gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}0}^* \gamma_{\mathbf{k}1}^*, \quad \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q}) = \gamma_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}1} \gamma_{\mathbf{k}0}, \quad (27)$$

als einheitliche BOSE-Amplituden zu behandeln und in der Wechselwirkung nur solche Glieder beizubehalten, die in einer der drei Formen

$$\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}'}^*(-\mathbf{Q}), \beta_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}'}(-\mathbf{Q}), \beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}'}(\mathbf{Q}), \quad (28)$$

geschrieben werden können. Um diese Glieder zu gewinnen, formen wir  $H_1$  wie folgt um

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{Q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}} \{ (b_{\mathbf{k}}^Q + \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q)^* B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) + (b_{\mathbf{k}}^Q - \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q)^* A_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \}. \quad (29)$$

Schreibt man nun die in (29) enthaltenen Operatoren in die Form von  $\gamma$ -Operatoren um und behält in ihnen nur die Produkte von  $\gamma$ -s der Gestalt (27) bei, so schreiben sich diese in der Form

$$\begin{aligned}B_{\mathbf{K}}(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) [\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) + \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})], \\ A_{\mathbf{K}}(\mathbf{Q}) &= - \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{K}, \mathbf{k}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) [\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) - \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})],\end{aligned}\quad (30)$$

$$b_{\mathbf{k}}^Q + \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q = n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) [\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) + \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})]$$

$$b_{\mathbf{k}}^Q - \bar{b}_{\mathbf{k}}^Q = -l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) [\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) - \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})].$$

Beim Einsetzen von (30) in (29) entstehen dann offenbar nur Glieder der Gestalt (28). Der Ersatz-HAMILTON-Operator für  $H_{\text{red}}$  in (23) ist durch

$$H_{\text{red}} = W_0 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{Q}} \nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \quad (31)$$

gegeben, da er die richtige Selbstenergie  $\nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q})$

[siehe Gl. (17)] der Teilchenpaar-Anregungen  $n'$  liefert. Die Gleichungen der Bewegung für die BOSE-Amplituden (27) mit dem oben gewonnenen Ersatz-HAMILTON-Operator für  $H_0$  ergeben sich im Falle so kleiner Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$ , für die der Unterschied zwischen  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  und  $V(\mathbf{k}+\mathbf{Q}, \mathbf{k}'+\mathbf{Q})$  vernachlässigbar klein wird, zu

$$\begin{aligned}[H_0, \beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q})] &= \nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}) + \frac{1}{2} n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) A_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}), \\ [H_0, \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})] &= -\nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) B_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) A_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}).\end{aligned}\quad (32)$$

Genau genommen treten auf der rechten Seite von (32) noch mit  $\varrho(\mathbf{Q})$  behaftete Glieder hinzu, die den RICKAYZENSchen „direkten“ COULOMB-Gliedern entsprechen. Sie entstehen, wenn man in den vierfachen Produkten von FERMI-Amplituden  $c$  in  $H_1$  je zwei nach den  $\varrho_{\mathbf{k}}^Q$  und  $\bar{\varrho}_{\mathbf{k}}^Q$  der Definition (24) zusammenfaßt, statt wie oben nach den  $b_{\mathbf{k}}^Q$  und  $\bar{b}_{\mathbf{k}}^Q$ , und jetzt in diesen Kombinationen nur Bestandteile mit BOSE-Amplituden (27) beibehält. Da solche Glieder hier, im Unterschied zu RICKAYZEN, lediglich aus  $H_v$  entstehen und  $H_{sr}$  keinen Beitrag liefert, können wir sie für den betrachteten Fall sehr kleiner Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  vernachlässigen.

Die korrekten individuellen Teilchenanregungen

des Systems, die den  $\beta_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q})$  und  $\beta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})$  entsprechen und im folgenden mit  $\mu_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q})$  und  $\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})$  bezeichnet werden sollen, genügen den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned}[H_0, \mu_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q})] &= \nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \mu_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{Q}); \\ [H_0, \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q})] &= -\nu_{\mathbf{k}}(\mathbf{Q}) \mu_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q}).\end{aligned}\quad (33)$$

Der „wahre“ Grundzustand des Systems, mit  $\psi_0$  bezeichnet, ist dementsprechend durch die Bedingungen

$$\mu_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(-\mathbf{Q}) \psi_0 = 0 \quad (34)$$

definiert. Entwickelt man nun nach dem Verfahren von RICKAYZEN alle in den Bewegungsgleichungen

(32) vorkommenden Operatoren nach den  $\mu_k^*(\mathbf{Q})$ ,  $\mu_{k+Q}(-\mathbf{Q})$ , und setzt man diese Entwicklungen in (32) ein, so erhält man unter Benutzung von (33)

$$\begin{aligned}\alpha_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q}) &= \delta_{k, k'} + \frac{1}{2} [n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) N_{kk'} + l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) L_{kk'}] / [\nu_{k'}(\mathbf{Q}) + i\eta - \nu_k(\mathbf{Q})], \\ \beta_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q}) &= -\frac{1}{2} [n(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) N_{kk'} - l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) L_{kk'}] / [\nu_{k'}(\mathbf{Q}) + i\eta + \nu_k(\mathbf{Q})].\end{aligned}\quad (35)$$

$N_{kk'}$  und  $-L_{kk'}$  sind hierin die Entwicklungskoeffizienten der kollektiven Variablen  $B_k(\mathbf{Q})$  bzw.  $A_k(\mathbf{Q})$  nach den Operatoren  $\mu_k^*(\mathbf{Q})$ .  $\eta$  ist eine kleine Größe, die am Schluß der Rechnungen gleich 0 ge-

für die Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q})$  und  $\beta_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{Q})$  der Operatoren  $\beta_k^*(\mathbf{Q})$  bzw.  $\beta_{k+Q}(-\mathbf{Q})$  nach den Operatoren  $\mu_k^*(\mathbf{Q})$ :

setzt wird. Für die Koeffizienten  $N_{kk'}$  und  $L_{kk'}$  gewinnt man einen Satz zweier simultaner Integralgleichungen, wenn man  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  in die aus (30) entstehenden Gleichungen

$$\begin{aligned}N_{k'k} &= \sum_{k''} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') n(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) [\alpha_1(\mathbf{k}'', \mathbf{k}, \mathbf{Q}) + \beta_1(\mathbf{k}'', \mathbf{k}, \mathbf{Q})], \\ L_{k'k} &= \sum_{k''} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') l(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) [\alpha_1(\mathbf{k}'', \mathbf{k}, \mathbf{Q}) - \beta_1(\mathbf{k}'', \mathbf{k}, \mathbf{Q})],\end{aligned}\quad (36)$$

einsetzt. Das uns vor allem interessierende Matrixelement der Dichteschwankung  $\varrho(\mathbf{Q})$  mit den Zuständen  $0 = \psi_0$  und  $n = \mu_k^*(\mathbf{Q}) \psi_0$  sei mit  $M_k$  bezeichnet; es ist gegeben durch

$$M_k = \sum_{k'} m(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) [\alpha_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \mathbf{Q}) + \beta_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \mathbf{Q})]. \quad (37)$$

Bei Einsetzung von  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  aus (35) in die Gln. (36) und (37) für  $L_{k'k}$  und  $M_k$  entstehen Summen über  $L_{k''k}$  und  $N_{k''k}$ , von denen die letzteren Kopplungskoeffizienten mit Faktoren

$$l(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) n(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_{k''}}{E_{k''}} + \frac{\varepsilon_{k''} + Q}{E_{k''} + Q} \right) \quad (38)$$

bzw.

$$m(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) n(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) = \frac{1}{2 E_{k''} E_{k''} + Q} (I_{k''+Q} \varepsilon_{k''} + I_{k''} \varepsilon_{k''+Q})$$

enthalten. Es läßt sich zeigen, daß im Falle des BCS-Modells für  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  [siehe Definition (60)] die Summen über  $N_{k''k}$  wegen der in den Faktoren (38) enthaltenen zur FERMI-Kante antisymmetrischen BLOCH-Energien  $\varepsilon_{k''}$  verschwinden. Da wir später dieses BCS-Modell verwenden werden, lassen wir diese Summen im folgenden der Einfachheit halber aus; die weitere Rechnung läßt sich ohne Schwierigkeit auf den allgemeineren Fall übertragen. Man erhält dann

$$L_{k'k} = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) + \sum_{k''} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') g_{k''}(\nu_k + i\eta) L_{k''k}, \quad M_k = m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) + \sum_{k'} h_{k'}(\nu_k + i\eta) L_{k'k}. \quad (39)$$

Hier haben wir  $\nu_k$  an Stelle von  $\nu_k(\mathbf{Q})$  geschrieben, da wir im folgenden immer dasselbe  $\mathbf{Q}$  betrachten, und die Abkürzungen

$$\begin{aligned}g_k(\nu + i\eta) &= \frac{1}{2} l^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \left( \frac{1}{\nu + i\eta - \nu_k} - \frac{1}{\nu + i\eta + \nu_k} \right), \\ h_k(\nu + i\eta) &= \frac{1}{2} m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \left( \frac{1}{\nu + i\eta - \nu_k} + \frac{1}{\nu + i\eta + \nu_k} \right)\end{aligned}\quad (40)$$

benutzt. Es ist nützlich, im weiteren  $L_{k'k}$  als Funktion von  $(\nu + i\eta)$  mit beliebigem  $\nu$  an Stelle von  $\nu = \nu_k$  zu betrachten. Wir machen den Ansatz

$$L_{k'k}(\nu + i\eta) = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \alpha_{k'k}(\nu + i\eta), \quad (41)$$

so daß die neu eingeführte Größe  $\alpha_{k'k}(\nu + i\eta)$  sich aus der Integralgleichung

$$\alpha_{k'k}(\nu + i\eta) = 1 + \sum_{k''} \frac{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}'') V(\mathbf{k}'', \mathbf{k}')}{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')} g_{k''}(\nu + i\eta) \alpha_{k''k}(\nu + i\eta) \quad (42)$$

bestimmt. Aus (42) entnimmt man, daß  $\alpha_{k'k}$  symmetrisch in  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  ist; denn durch Iteration gewinnt man für die  $n$ -te Näherungslösung

$$\alpha_{k'k}^{(n)} = 1 + \dots + \sum_{k_1, \dots, k_n} \frac{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \dots V(\mathbf{k}_n, \mathbf{k}')}{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')} g_{k_1} \dots g_{k_n}, \quad (43)$$

und  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  ist symmetrisch in  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$ . Daher muß  $\alpha_{k'k}$  auch der Integralgleichung

$$\alpha_{k'k} = 1 + \sum_{k''} \frac{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}'') V(\mathbf{k}'', \mathbf{k}')}{V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')} g_{k''} \alpha_{k'k''} \quad (44)$$

genügen. Mit dem Ansatz (41) erhält man für  $M_k$  aus (39)

$$M_k = m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) + l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \beta_k(\nu_k + i\eta), \quad (45)$$

wo  $\beta_k(\nu + i\eta)$  durch die Gleichung

$$\beta_k(\nu + i\eta) = \sum_{k'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') h_{k'}(\nu + i\eta) \alpha_{k'k}(\nu + i\eta) \quad (46)$$

definiert ist. Ersetzt man in (46)  $\alpha_{k'k}$  mit Hilfe von (44), so entsteht für  $\beta_k$  die Integralgleichung

$$\beta_k(\nu + i\eta) = \sum_{k'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (h_{k'}(\nu + i\eta) + g_{k'}(\nu + i\eta) \beta_{k'}(\nu + i\eta)). \quad (47)$$

Der Unterschied des Matrixelementes mit „korrekten“ Eigenzuständen  $n, 0, (\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}$ , gegenüber demjenigen mit BCS-Zuständen,  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n'0'}$ , beträgt also nach Gl. (45)  $l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \cdot \beta_k(\nu_k + i\eta)$ , wo  $\beta_k$  sich aus der Integralgl. (47) bestimmt.

$$\begin{aligned} \sum_k |M_k|^2 \frac{\nu_k}{(\hbar \Omega)^2 - \nu_k^2} &= -\frac{2}{\pi} \int_{\text{Min}(\nu_k)}^{\text{Max}(\nu_k)} d\nu \Im \left\{ \frac{\nu}{(\hbar \Omega)^2 - \nu^2} \left[ \frac{1}{2} \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \left( \frac{1}{\nu + i\eta - \nu_k} - \frac{1}{\nu + i\eta + \nu_k} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_k h_k(\nu + i\eta) \left( \beta_k(\nu + i\eta) + (\beta_k(\nu + i\eta))^* \right) + \sum_k g_k(\nu + i\eta) |\beta_k(\nu + i\eta)|^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (50)$$

Dabei haben wir die Definitionen (40) für  $g_k$  und  $h_k$  benutzt.  $\Im$  bedeutet den Imaginärteil. Das Integral erstreckt sich über das Intervall  $< \text{Min}(\nu_k)$ ;  $\text{Max}(\nu_k) >$  der reellen  $\nu$ -Achse, welches genau diejenigen Werte von  $\nu_k$  umfaßt, für die  $M_k$  verschieden von 0 ist. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß  $\text{Min}(\nu_k) = 2\varepsilon_0$  ist, wo  $\varepsilon_0$  die konstante Energielücke von BCS [siehe Definition (61)] darstellt, und daß  $\text{Max}(\nu_k)$  für große Werte von  $\mathbf{Q}$  in das  $\hbar \omega_{\text{max}} = \hbar^2(2k_F Q + Q^2)/2m$  des normalen Zustandes<sup>12</sup> übergeht. Da wir im folgenden kleine Werte von  $\mathbf{Q}$  (wo  $\hbar k_F Q/m \ll \omega_{\text{ph}}$ ) und große Werte von  $\Omega$  (wo  $\Omega \approx \omega_p$ ) betrachten werden, so daß  $\Omega$  weit größer als  $\text{Max}(\nu_k)$  ist, läßt sich das  $\nu$  in dem Faktor  $\nu/[(\hbar \Omega)^2 - \nu^2]$  des Integranden von (50) durch  $(\nu + i\eta)$  ersetzen; denn der Imaginärteil des entste-

## II. Longitudinale Dielektrizitätskonstante

Die Berechnung der longitudinalen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  nach der allgemeinen Formel (8) der Einleitung erfordert die Auswertung der Summe

$$\begin{aligned} \sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 \frac{\hbar \omega_{n0}}{(\hbar \Omega)^2 - (\hbar \omega_{n0})^2} \\ = \sum_k |M_k|^2 \frac{\nu_k}{(\hbar \Omega)^2 - \nu_k^2} \end{aligned} \quad (48)$$

Die bei Einsetzung von  $M_k$  aus Gl. (45) sich hieraus ergebenden Summen über  $\mathbf{k}$  lassen sich mit Hilfe der Beziehung

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\eta} = \frac{P}{x} - i\pi \delta(x) \quad (49)$$

( $P$  bedeutet den Hauptwert und  $\delta$  die  $\delta$ -Funktion) in Integrationen umformen, was man als WENTZEL-Transformation bezeichnen kann:

henden Ausdrucks liefert dann wegen (49) keinen Beitrag, und der Realteil ist gleich dem ursprünglichen Ausdruck.

Zunächst zeigen wir, daß die in (50) unter dem Imaginärteil-Zeichen  $\Im$  auftretenden letzten beiden Summen

$$X = \sum_k h_k \beta_k^* + \sum_k g_k |\beta_k|^2 \quad (51)$$

zusammen genommen reell sind und demnach keinen Beitrag liefern. Ersetzt man in (51) das  $\beta_k^*$  in der ersten und zweiten Summe mit Hilfe der Integralgl. (47) für  $\beta_k$ , so entsteht

$$\begin{aligned} X &= \sum_{k, k'} h_k V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (h_{k'}^* + g_{k'}^* \beta_{k'}^*) \\ &\quad + \sum_{k, k'} g_k \beta_k V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (h_{k'}^* + g_{k'}^* \beta_{k'}^*), \end{aligned} \quad (52)$$



und man erkennt nun ohne weiteres, daß  $X$  reell ist.

Das Integral über die verbleibenden beiden Summen läßt sich mit Hilfe der Beziehung

$$\Im m(z) = (z - z^*)/2i$$

in das Umlaufintegral über  $C_1$  (siehe Abb. 1) verwandeln, da bei der Bildung des konjugiert Komplexen sich lediglich alle Argumente  $(\nu + i\eta)$  in  $(\nu - i\eta)$  verwandeln. Vor das Integral über  $C_1$  tritt dann der Faktor  $\frac{1}{2}i$ , und an Stelle von  $(\nu + i\eta)$  ist die komplexe Variable  $\nu$  zu setzen. Das Umlaufintegral über  $C_1$  ist gleich der Differenz der Integrale über  $C_3$  und  $C_2$ ; dabei führt  $C_3$  über die imaginäre Achse, und  $C_2$  ist der Umlauf um den Frequenz-Pol bei  $\hbar\Omega$  (siehe Abb. 1). Das Integral über die imaginäre Achse verschwindet aber wegen des Faktors  $\nu$  im Integranden, da alle anderen Größen nur von  $\nu^2$  abhängen, wie man aus (50), (47) und (40)

wird demnach gleich

$$\begin{aligned} \sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 \frac{\hbar \omega_{n0}}{(\hbar \Omega)^2 - (\hbar \omega_{n0})^2} &= -\frac{1}{\pi i} \int_{C_1} d\nu \frac{\nu}{(\hbar \Omega)^2 - \nu^2} \left\{ \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \frac{\nu_k}{\nu^2 - \nu_k^2} + \sum_k h_k(\nu) \beta_k(\nu) \right\} \\ &= \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \frac{\nu_k}{(\hbar \Omega)^2 - \nu_k^2} + \sum_k h_k(\hbar \Omega) \beta_k(\hbar \Omega). \end{aligned} \quad (53)$$

Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  ergibt sich, wenn man Gl. (53) in Gl. (8) einsetzt. Die Größen  $h_k$  und  $g_k$  sind dabei durch die Definitionen (40) gegeben, und  $\beta_k$  bestimmt sich aus der Integralgl. (47). Die erste Summe auf der rechten Seite von (53) entsteht, wenn an Stelle der  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}$  die Matrixelemente mit BCS-Zuständen,  $(\varrho(\mathbf{Q}))_{n'0'}$ , auf der linken Seite von (53) genommen werden; demnach stellt die zweite Summe auf der rechten Seite gerade die durch Berücksichtigung des Wechselwirkungsanteils  $H_1$  in  $H_0$  verursachte Korrektur dar.

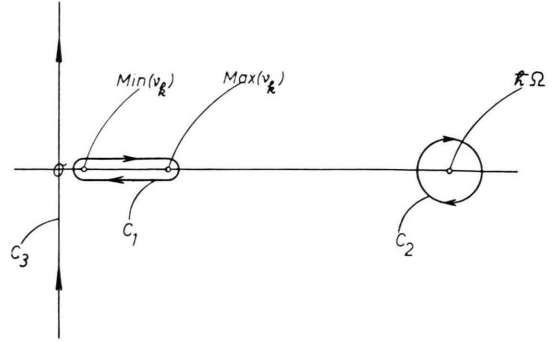


Abb. 1. Integrationswege  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  in der komplexen  $\nu$ -Ebene.

entnimmt. Das Umlaufintegral über  $C_2$  läßt sich nach der Residuenmethode auswerten. Das Ergebnis der Summation über die Zustände  $n$  in (48), (50)

### III. Dispersion der Plasmafrequenzen

In der Einleitung haben wir gesehen, daß die Bestimmung der *Dispersion* der Plasmafrequenzen  $\omega_Q$  für kleine Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  bis zu Gliedern zweiter Ordnung in  $1/\Omega^2$  erfordert. Um diese Glieder zu erhalten, entwickeln wir sämtliche von  $\Omega$  abhängigen Größen auf der rechten Seite von Gl. (53) nach Potenzen von  $1/\Omega^2$ , wobei wir die Definitionen (40) für  $g_k$ ,  $h_k$  sowie die Integralgl. (47) für  $\beta_k$  benutzen. Dann entsteht für den Koeffizienten des Gliedes mit  $1/(\hbar \Omega)^2$  der Summe (53), den wir mit  $A_1$  bezeichnen wollen,

$$A_1 = \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \nu_k + \sum_k m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \sum_{k'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') m(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) \quad (54)$$

Setzen wir nun wie bei Ableitung der Gleichungen der Bewegung so kleine Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  voraus, daß  $V(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{k}' + \mathbf{Q}) = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  gesetzt werden kann, so läßt sich mit Hilfe der Beziehung (22) für den Energielückenparameter und der Identitäten

$$\begin{aligned} \nu_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_{k+Q}}{E_{k+Q}} - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) (\varepsilon_{k+Q} - \varepsilon_k) + (I_k + I_{k+Q}) \left( \frac{I_k}{2E_k} + \frac{I_{k+Q}}{2E_{k+Q}} \right), \\ m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) &= \frac{1}{2} \left( \frac{I_k}{E_k} + \frac{I_{k+Q}}{E_{k+Q}} \right) \end{aligned} \quad (55)$$

$$\text{der Ausdruck (54) in die Gestalt bringen} \quad A_1 = \sum_k \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_{k+Q}}{E_{k+Q}} - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) (\varepsilon_{k+Q} - \varepsilon_k). \quad (56)$$

Für den Koeffizienten des Gliedes mit  $1/(\hbar \Omega)^4$  der Summe (53), mit  $A_2$  bezeichnet, erhält man

$$A_2 = \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \nu_k^3 + \sum_{k, k'} m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') m(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) (\nu_k^2 + \nu_{k'}^2) \\ + \sum_{k, k', k''} m(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') l^2(\mathbf{k}', \mathbf{Q}) \nu_{k'} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') m(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}) l(\mathbf{k}'', \mathbf{Q}). \quad (57)$$

Benutzt man wieder (22) und  $V(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{k}' + \mathbf{Q}) = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  sowie (55), so entsteht daraus (die ungestrichenen Größen bedeuten Werte zur Wellenzahl  $\mathbf{k}$  und die gestrichenen Werte zur Wellenzahl  $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ )

$$A_2 = \sum_k \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon'}{E'} - \frac{\varepsilon}{E} \right) (\varepsilon' - \varepsilon)^3 + \sum_k \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon'}{E'} - \frac{\varepsilon}{E} \right) (\varepsilon' - \varepsilon) [(E + E')^2 - (\varepsilon' - \varepsilon)^2] \\ - \sum_k (I + I') \left( \frac{I}{2E} + \frac{I'}{2E'} \right) (E + E')^2 + \sum_k (I + I')^2 \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon \varepsilon' + I I'}{E E'} \right) (E + E'). \quad (58)$$

Dieser Ausdruck läßt sich durch einige Umformungen, die wir aus Mangel an Raum hier nicht bringen können, beträchtlich vereinfachen, mit dem Ergebnis

$$A_2 = \sum_k \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_{k+Q}}{E_{k+Q}} - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) (\varepsilon_{k+Q} - \varepsilon_k)^3 + \sum_k \frac{1}{2} \left( \frac{I_{k+Q}}{E_{k+Q}} - \frac{I_k}{E_k} \right) (I_{k+Q} - I_k) (\varepsilon_{k+Q} - \varepsilon_k)^2. \quad (59)$$

Soweit haben wir alle Rechnungen ganz allgemein, mit beliebigem Matrixelement  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , durchgeführt. Der Einfachheit halber legen wir von nun an das Modell von BCS für  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  zugrunde, wonach

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V \text{ für } |\varepsilon_k|, |\varepsilon_{k'}| < \hbar \omega_{ph} \quad (60)$$

und sonst gleich 0 ist.  $-V$  ist das gemittelte Matrixelement  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , und  $\omega_{ph}$  ist eine mittlere Phononenfrequenz. Aus der Beziehung (22) für den Energielückenparameter  $I_k$  entnimmt man dann, daß

$$I_k = \text{const} = \varepsilon_0 \text{ für } |\varepsilon_k| < \hbar \omega_{ph} \quad (61)$$

und sonst gleich 0 wird.  $\varepsilon_0$  ist die von BCS eingeführte konstante Energielücke. Wegen (61) verschwindet die zweite Summe in Gl. (59). Die verbleibenden Summationen in (56) und (59) über die Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  verwandeln wir in Integrationen über  $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  mit  $\mathbf{Q}$  als Polarachse und über  $d\varepsilon_k$ , wo

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_F^2) \quad (62)$$

die BLOCH-Energie eines freien Elektrons der Wellen-

zahl  $\mathbf{k}$  relativ zur FERMI-Kante ist. Vor dem Integral tritt dann der Faktor  $N(0)/4\pi$  auf, wenn  $N(0)$  die Zustandsdichte pro Energieeinheit an der FERMI-Kante bedeutet. Da wir nur Werte von  $\mathbf{Q}$  betrachten, die sehr viel kleiner als  $k_F$  sind, gilt angenähert

$$\varepsilon_{k+Q} = \varepsilon_k + w(\vartheta) \quad (63)$$

$$\text{mit} \quad w(\vartheta) = \hbar v_F Q \cos \vartheta; \quad (64)$$

$v_F$  bedeutet die Elektronengeschwindigkeit an der FERMI-Kante. Man erkennt nun leicht, daß bei gegebenem (positivem)  $w(\vartheta)$  der Faktor  $(\varepsilon_{k+Q}/E_{k+Q} - \varepsilon_k/E_k)$  in den Summanden von (56) und (59) nur dann von 0 verschieden ist, wenn  $\varepsilon_k$  in dem Intervall  $< -w(\vartheta) - \hbar \omega_{ph}$ ;  $\hbar \omega_{ph} >$  liegt; denn außerhalb dieses Intervalls werden nach (61)  $I_k$  und  $I_{k+Q}$ , beide gleich 0, also wird

$$|\varepsilon_k/E_k| = |\varepsilon_{k+Q}/E_{k+Q}| = 1,$$

und  $\varepsilon_k/E_k$  und  $\varepsilon_{k+Q}/E_{k+Q}$  erhalten gleiches Vorzeichen. Damit entsteht für  $A_1$  nach Gl. (56)

$$A_1 = \frac{N(0)}{2} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta w(\vartheta) \int_{-w(\vartheta) - \hbar \omega_{ph}}^{\hbar \omega_{ph}} d\varepsilon_k \left( \frac{\varepsilon_{k+Q}}{E_{k+Q}} - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) = N(0) \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta w^2(\vartheta) = \frac{N \hbar^2 Q^2}{2m}. \quad (65)$$

Hier haben wir von der Beziehung

$$N(0) = 3 N / 2 m v_F^2 \quad (66)$$

zwischen Zustandsdichte  $N(0)$  und Elektronendichte  $N$  Gebrauch gemacht. In analoger Weise läßt sich die erste Summe in Gl. (59) auswerten; man hat

lediglich das  $w(\vartheta)$  des ersten Integranden in (65) durch  $w^3(\vartheta)$  zu ersetzen. Das Ergebnis lautet

$$A_2 = \frac{3}{8} (\hbar v_F Q)^2 N \hbar^2 Q^2 / 2m. \quad (67)$$

Aus den Gln. (8), (53), (65) und (67) erhält man dann für die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega) = 1 - \omega_p^2 / \Omega^2 - \frac{3}{5} v_F^2 Q^2 \omega_p^2 / \Omega^4 \dots \quad (68)$$

Die Punkte deuten Glieder höherer Ordnung in Potenzen von  $1/\Omega^2$  an.

Die Werte der Koeffizienten  $A_1$  und  $A_2$  für den Normalzustand ergeben sich, wenn man die Energielückenparameter  $I_k$  und  $I_{k+Q}$  in (56) und (59) und dementsprechend in (65) gleich 0 setzt. [Für den im Normalzustand gültigen Lösungssatz (12) der „Mischungsparameter“  $u_k$  und  $v_k$  wird ja nach Gl. (22)  $I_k$  gleich 0.] Offenbar werden aber dadurch die Werte von  $A_1$  und  $A_2$  und damit die Entwicklung (68) für  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  nicht geändert. Es sei bemerkt, daß (68) mit der Entwicklung des von HUBBARD<sup>14</sup> explizit angegebenen Ausdrucks für den Realteil der Dielektrizitätskonstanten des freien Elektronengases übereinstimmt. Aus der Dispersionsgleichung (7) erhält man durch Einsetzung von (68) für die Plasmafrequenz  $\omega_Q$  zu kleinen Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  in erster Näherung

$$\omega_Q^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} v_F^2 Q^2. \quad (69)$$

Dieser Wert der Plasmafrequenz wird also durch den Übergang normal-supraleitend nicht beeinflußt.

#### IV. Abgeschirmte Austauschenergie

In diesem Abschnitt soll die Änderung der abgeschirmten weitreichenden Austauschenergie  $E_a$  beim Übergang vom normalen zum supraleitenden Zustand bestimmt werden. Die in Gl. (10) für  $E_a$  enthaltene Summe über die Zustände  $n$  unterscheidet sich von derjenigen in Gl. (8) für  $\varepsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  durch einen zusätzlichen Faktor  $\hbar \omega_{n0}$  im Summanden. Daher tritt bei der Umformung dieser Summe mit Hilfe von WENTZEL-Transformation an Stelle des Faktors  $\nu$  unter dem Integral in Gl. (50) ein Faktor  $\nu^2$  auf (ferner ist das  $\Omega$  durch  $\omega_Q$  zu ersetzen), und alle weiteren Überlegungen gelten unverändert wie in Abschnitt II, bis auf einen wichtigen Unterschied. Stellt man nämlich das hieraus entstehende Umlaufintegral über  $C_1$  wieder als Differenz der Integrale

über  $C_3$  und  $C_2$  (siehe Abb. 1) dar, so verschwindet das Integral über  $C_3$  wegen des Faktors  $\nu^2$  an Stelle von  $\nu$  jetzt nicht. Formt man die Integration über  $C_3$  durch die Substitution  $\nu = i v$  ( $v$  reell) in eine solche über die reelle Achse um, und wertet man das Integral über  $C_2$  um den Plasmapol bei  $\nu = \hbar \omega_Q$  mit Hilfe des Residuensatzes aus, so erhält man

$$\sum_n |(\varrho(\mathbf{Q}))_{n0}|^2 (\hbar \omega_{n0})^2 / [(\hbar \omega_Q)^2 - (\hbar \omega_{n0})^2] \\ = \frac{Q^2}{8\pi e^2} \hbar \omega_Q - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dv \frac{v^2}{(\hbar \omega_Q)^2 + v^2} \varphi(v), \quad (70)$$

wo  $\varphi(v)$  durch

$$\varphi(v) = \frac{Q^2}{8\pi e^2} [\varepsilon(\mathbf{Q}, i v) - 1] \\ = \sum_k m^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \frac{\nu_k}{v^2 + \nu_k^2} - \sum_k h_k(i v) \beta_k(i v) \quad (71)$$

definiert ist. Da hier lediglich der Unterschied zwischen  $E_a$  im supraleitenden und im normalen Zustand interessiert und, wie wir im vergangenen Abschnitt gesehen haben, die Plasmafrequenz  $\omega_Q$  durch den Übergang nicht berührt wird, kommt es nur mehr darauf an, die Änderung von  $\varphi(v)$  für alle Werte von  $v$  zu berechnen.

Nimmt man wieder die Gültigkeit des BCS-Modells (60) für die Wechselwirkung  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  an, so wird aus der Integralgl. (47) eine lineare algebraische Bestimmungsgleichung für  $\beta_k$ . Man erhält dann für die zweite Summe auf der rechten Seite von Gl. (71)

$$- \sum_k h_k(i v) \beta_k(i v) = \frac{V \left[ \sum_{k \in B} h_k(i v) \right]}{1 + V \sum_{k \in B} g_k(i v)}. \quad (72)$$

$k \in B$  bedeutet:  $\mathbf{k}$  liegt in dem durch die Bedingung  $|\varepsilon_k| < \hbar \omega_{ph}$  gegebenen Bereich  $B$  des  $\mathbf{k}$ -Raums.  $-V$  ist das konstante und nur für innerhalb des Bereiches  $B$  gelegene Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  von 0 verschiedene Matrixelement  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Führen wir die in (40) definierten Größen  $h_k$  und  $g_k$  in (72) ein und formen die erste Summe in (71) mit Hilfe der Beziehung (55) um, so ergibt sich für  $\varphi(v)$

$$\varphi(v) = \sum_k \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon' - \varepsilon) \left( \frac{\varepsilon'}{E'} - \frac{\varepsilon}{E} \right)}{v^2 + (\varepsilon' - \varepsilon)^2} + \sum_k' \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon' - \varepsilon) \left( \frac{\varepsilon'}{E'} - \frac{\varepsilon}{E} \right) [(\varepsilon' - \varepsilon)^2 - (E + E')^2]}{[v^2 + (E + E')^2][v^2 + (\varepsilon' - \varepsilon)^2]} \\ + \sum_k' \frac{\varepsilon_0^2 \left( \frac{1}{E} + \frac{1}{E'} \right)}{v^2 + (E + E')^2} - v^2 \varepsilon_0^2 V \left[ \sum_k' \frac{E + E'}{2 E E' [v^2 + (E + E')^2]} \right]^2 \cdot \left\{ 1 - V \sum_k' \frac{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon \varepsilon' + \varepsilon_0^2}{E E'} \right) (E + E')}{v^2 + (E + E')^2} \right\}^{-1} \quad (73)$$

<sup>14</sup> J. HUBBARD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **243**, 336 [1958].

Dabei haben wir benutzt, daß alle bisherigen Ergebnisse unter der Voraussetzung so kleiner Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  abgeleitet wurden, für die angenähert  $V(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{k}' + \mathbf{Q}) = V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  gilt. Dies bedeutet aber im Falle des BCS-Modells Gl. (60) für  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , daß der durch die Bedingung  $|\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}}| < \hbar \omega_{\text{ph}}$  bestimmte Bereich  $B'$  des  $\mathbf{k}$ -Raums praktisch mit  $B$  zusammenfallen muß. Aus diesem Grunde ist es erlaubt, in den letzten drei Korrekturgliedern von (73) nur über Wellenzahlen  $\mathbf{k}$  aus dem Durchschnitt der

Bereiche  $B$  und  $B'$  zu summieren, was durch Striche an den betreffenden Summenzeichen angedeutet wird, und dementsprechend  $I_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} = I_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0$  zu setzen. Die ungestrichenen Größen in (73) bedeuten Werte zur Wellenzahl  $\mathbf{k}$  und die gestrichenen Werte zur Wellenzahl  $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ . Durch eine Reihe von Umformungen unter wesentlicher Verwendung der Beziehung (22), die wir der Kürze halber auslassen müssen, gewinnt man aus Gl. (73) mit der Abkürzung

$$w_k = \frac{E_k + E_{k+Q}}{E_k E_{k+Q} [v^2 + (E_k + E_{k+Q})^2]} \quad (74)$$

den Ausdruck

$$\varphi(v) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}}}{E_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}}} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{v^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2} - \varepsilon_0^2 \sum_{\mathbf{k}}' w_k \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2}{v^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2} + \varepsilon_0^2 \frac{(\sum_{\mathbf{k}}' w_k) (\sum_{\mathbf{k}}' w_k (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2)}{w_k \sum_{\mathbf{k}}' w_k (v^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2)} \quad (75)$$

Setzt man in den beiden letzten Korrekturgliedern von (75) Mittelwerte  $1/3 (\hbar v_F Q)^2$  für  $(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{Q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2$  ein, so heben sich diese Glieder gegenseitig auf. Die erste Summe über  $\mathbf{k}$  in (75) läßt sich ebenso wie die Summen (56) und (59) durch Integration auswerten. Da beim Übergang zum normalen Zustand durch Nullsetzen der Energielücke  $\varepsilon_0$  der Wert dieser Summe sich nicht ändert, haben wir das abschließende Ergebnis: die Werte von  $\varphi(v)$  im supraleitenden und im normalen Zustand sind miteinander identisch, und das gleiche gilt damit nach den Gln. (10) und (70) auch für die zur betrachteten Wellenzahl  $\mathbf{Q}$  gehörige Komponente der abgeschirmten weitreichenden Austauschenergie  $E_a$ .

## V. Diskussion

Wir haben gesehen, daß man die Effekte der COULOMB-Wechselwirkung großer Reichweite bei der Supraleitung in sehr einfacher und übersichtlicher Weise auf der Basis der *kollektiven Methode* bestimmen kann. Dies entspricht den physikalischen Grundlagen dieser Methode, die ja darin bestehen, daß normalerweise die durch die COULOMB-Wechselwirkungen großer Reichweite hervorgerufenen Plasmawingungen eingefroren sind und zwischen den Elektronen fast nur COULOMB-Wechselwirkungen kurzer Reichweite effektiv wirksam werden. Die Ergebnisse sind: die Plasmafrequenzen und die Komponenten der abgeschirmten Austauschenergie zu kleinen Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  (mit  $v_F Q \ll \omega_{\text{ph}}$ ) werden durch den Übergang normal-supraleitend nicht beeinflusst.

Es ist anzunehmen, daß dies um so mehr für große Wellenzahlen  $\mathbf{Q}$  richtig ist, da ja dann die überwiegende Mehrheit der Paareregungen im supraleitenden und normalen Zustand miteinander identisch werden. Die Berücksichtigung der Nullpunktsenergie des Plasmonenfeldes und der abgeschirmten weitreichenden Austauschenergie ändert also nichts an dem Ergebnis von BCS für die Kondensationsenergie des supraleitenden Zustandes beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, und die aus dem BCS-Resultat gezogenen Schlußfolgerungen bleiben richtig; insbesondere ist hiermit das „Gesetz der korrespondierenden Zustände“  $\gamma T_c^2/H_0^2 = 0,170$  gemeint ( $T_c$  = Sprungtemperatur,  $H_0$  = kritische Feldstärke bei 0 °K,  $C_{\text{en}} = \gamma T$  = spezifische elektronische Wärmekapazität im Normalzustand). Es sei betont, daß unser Ergebnis keineswegs selbstverständlich ist. Die beobachtete Kondensationsenergie ist von der Größenordnung  $10^{-8}$  eV/Elektron, während die hier behandelte weitreichende COULOMB-Korrelationsenergie absolut genommen von der Größenordnung  $10^{-1}$  eV/Elektron ist, und es wäre durchaus möglich, daß der Übergang normal-supraleitend zu einer so kleinen Differenz in der betrachteten Korrelationsenergie Anlaß gibt, wie sie der Kondensationsenergie entspricht. In der Tat basiert der frühere Versuch einer mikroskopischen Theorie der Supraleitung von HEISENBERG<sup>15</sup> und KOPPE<sup>16</sup> gerade auf den langwelligen Komponenten der COULOMB-

<sup>15</sup> W. HEISENBERG, Two Lectures, Cambridge Univ. Press 1948.

<sup>16</sup> H. KOPPE, Ergebn. exakt. Naturw. **23**, 283 [1950]; Z. Phys. **148**, 135 [1957].



Wechselwirkung. Es sei hier noch auf einen physikalischen Gesichtspunkt bei der Interpretation unserer Ergebnisse hingewiesen: die Gleichheit der Plasmafrequenzen im normalen und supraleitenden Zustand besagt offenbar, daß die besondere Art der weitreichenden Ordnung der Elektronen im supraleitenden Zustand (mit einer Korrelationsreichweite in der Größenordnung von  $10^{-4}$  cm) keinen Einfluß auf die davon völlig verschiedene weitreichende Ordnung der Elektronen im Plasmaeffekt hat.

Die vorgenommenen Approximationen betreffen allein den HAMILTON-Operator

$$H_{el} = H_k + H_{sr} + H_v + H_{rp}$$

der Elektronenbewegung, wenn man absieht von der grundlegenden „*random phase approximation*“, die aber für ein dichtes Elektronengas völlig gesichert ist. Es ist wichtig, sich über diese Approximationen Rechenschaft abzulegen; darum seien sie im folgenden zusammengestellt. Zunächst läßt man das periodische Gitterpotential außer acht, so daß  $H_k$  die Summe der Energien *freier* Elektronen darstellt. Ferner vernachlässigt man vollständig die durch virtuellen Plasmonen-Austausch entstehenden abgeschirmten Austausch- und Korrelationspotentiale  $H_{rp}$ ; allerdings wird in dieser Arbeit der *Erwartungswert* von  $H_{rp}$  im Grundzustand von

$$H_0 = H_k + H_{sr} + H_v,$$

also die abgeschirmte weitreichende Austauschenergie, berechnet. Weiter beschreibt man die COULOMB-Wechselwirkung kurzer Reichweite  $H_{sr}$  und die durch virtuellen Phononen-Austausch hervorgerufene Wechselwirkung  $H_v$  durch ein gemeinsames Matrixelement  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  und berücksichtigt hiervon lediglich die Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren mit Gesamtspin 0. Während die longitudinale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\mathbf{Q}, \Omega)$  zu hohen Frequenzen  $\Omega$  und somit die Dispersion der Plasmafrequenzen im wesentlichen mit allgemeinem Matrixelement  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  berechnet wird, legen wir bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstanten zu *sämtlichen* rein imaginären Frequenzen  $\Omega = i\nu$  ( $\nu$  reell)

und damit der abgeschirmten Austauschenergie das BCS-Modell eines konstanten und „abgeschnittenen“ Matrixelementes zugrunde. Entscheidend wichtig ist die „Approximation der Linearisierung der Gleichungen der Bewegung“, mit deren Hilfe der Effekt der von BCS vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren mit einem von 0 verschiedenen Gesamtimpuls in Rechnung gesetzt wird.

Wie weitgehend die obigen Approximationen sind, wird ersichtlich, wenn man zum Normalzustand übergeht: dann entstehen aus den BCS-Paaranregungen wie auch aus den korrigierten Eigenlösungen zu  $H_0$  gewöhnliche SLATER-Determinanten mit Wellenfunktionen freier Elektronen. In Wirklichkeit werden im allgemeinen die Wellenfunktionen des normalen Zustandes, und natürlich auch die des supraleitenden Zustandes, erheblich durch Gitterpotential,  $H_{sr}$  und  $H_{rp}$  beeinflusst. Da aber hier lediglich nach den *Differenzen* der Plasmafrequenzen bzw. der abgeschirmten Austauschenergie für normalen und supraleitenden Zustand gefragt ist, darf man hoffen, daß sich hierfür im wesentlichen dasselbe ergeben würde, wenn man an Stelle des oben beschriebenen Modells einen realistischeren HAMILTON-Operator der Elektronenbewegung zugrunde legt.

Der entscheidendste Schritt zu einer Verbesserung bestünde darin, die COULOMB-Wechselwirkung kurzer Reichweite richtig zu erfassen. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe würde, zusammen mit der Berücksichtigung des Gitterpotentials, insbesondere zu einem befriedigenderen Kriterium für Supraleitung als demjenigen von BCS führen. Der Einfluß der von der weitreichenden COULOMB-Wechselwirkung stammenden Austausch- und Korrelationspotentiale  $H_{rp}$  auf die Elektronenbewegung darf daneben wohl zunächst vernachlässigt werden, da diese Potentiale wegen der Abseparation der Plasmafreiheitsgrade stark abgeschirmt sind.

An dieser Stelle möchte ich den Herren Professoren J. BARDEEN (Urbana, Illinois) und W. FRANZ (Hamburg) sowie Herrn Dr. G. RICKAYZEN (Liverpool) für wertvolle Anregungen und Diskussionen danken. Dr. RICKAYZEN stellte mir ein Manuskript seiner Arbeit vor der Veröffentlichung zur Verfügung.