

Chapter 2

Zusammenhänge

2.1 Eine Neuformulierung des Zweiteilchen-Operators

Auf den folgenden Seiten geht es um die Ableitung einer der zentralen Formeln der theoretischen Festkörperphysik. Wir folgen dabei im wesentlichen der Vorgangsweise in [5], S. 151ff.

Ausgangspunkt ist die Darstellung des Operators der Zweiteilchen-Wechselwirkung in der Form der zweiten Quantisierung (s. TF, Kap. 6.2):

$$\hat{V}^{II} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int \int d^3r d^3r' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Als erstes soll nun \hat{V} *in terms of the density operator*

$$\hat{\rho}^I(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

ausgedrückt werden, der in der zweiten Quantisierung die Form

$$\hat{\rho}^{II}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \int d^3r' \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}') = \sum_{\alpha} \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

hat. Bringt man nun den Operorteil von (2.1) unter Beachtung der Vertauschungsrelationen für die Fermion-Feldoperatoren $\hat{\psi}$ (s. TF, Kap. 6.2) in die Form

$$\sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\beta} \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\beta(\mathbf{r}') - \sum_{\alpha} \hat{\psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

so kann man unter Verwendung von (2.3) schreiben:

$$\hat{V}^{II} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (2.4)$$

Der Anteil der potentiellen Energie an der Grundzustandsenergie des Vielteilchensystems,

$$W = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle,$$

wobei Ψ_0 die *voll-wechselwirkende* Grundzustands-Wellenfunktion bedeutet, hat demnach die Form

$$W = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle] . \quad (2.5)$$

Es ist nun klar, daß der Erwartungswert von $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ bzgl. Ψ_0 für *homogene Systeme* stets die mittlere Teilchendichte, also

$$\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = n_0 = \frac{N}{\Omega}$$

ist, *gleichgültig wie kompliziert Ψ_0 auch sein mag!*

Definiert man weiters den *Dichte-Abweichungs-Operator* (*density deviation operator*)

$$\check{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \hat{\rho}(\mathbf{r}) - n_0 \quad \text{mit der Eigenschaft} \quad \langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = 0, \quad (2.6)$$

so ergibt sich aus (2.5) und (2.6):

$$W = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle + n_0^2 - n_0 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] . \quad (2.7)$$

Eine weitere Definition: Die sogenannte *zeitgeordnete Korrelationsfunktion* lautet

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} [\check{\rho}_H(x) \check{\rho}_H(x')] | \Psi_0 \rangle \quad (2.8)$$

mit $x \equiv \mathbf{r}t$ bzw. $x' \equiv \mathbf{r}'t'$. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine *Dichte-Dichte-Korrelation*, während die in (1.1) definierte Greenfunktion eine *Feldoperator-Feldoperator-Korrelation* beschreibt. Wie im Appendix 4 genauer ausgeführt wird, beschreibt eine solche Korrelationsfunktion (bis auf einen Faktor $i\hbar$) genau die im Abschnitt 1.5 dieses Skriptums erläuterte Polariationsfunktion Π , d.h. es gilt

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} [\check{\rho}_H(x) \check{\rho}_H(x')] | \Psi_0 \rangle \equiv i\hbar \Pi(x, x'). \quad (2.9)$$

Ähnlich wie in Abschnitt 1.8.2, ergibt sich daraus unter Berücksichtigung der Zeitordnung $t > t'$ der Zusammenhang

$$\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = i\hbar \lim_{(t-t') \rightarrow 0^+} \Pi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t'). \quad (2.10)$$

Der potentielle Anteil der Grundzustandsenergie läßt sich demnach unter Beachtung von (2.7) und (2.10) in der Form

$$W = \frac{1}{2} \lim_{(t-t') \rightarrow 0^+} \int \int d^3r d^3r' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [i\hbar \Pi(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') + n_0^2 - n_0 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]]$$

darstellen. Der Übergang vom $(\mathbf{r}t)$ -Raum in den $(\mathbf{k}\omega)$ -Raum ergibt

$$W = \frac{1}{2} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int \int d^3r d^3r' \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} V(\mathbf{k}) \times \left[i\hbar \frac{1}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \int d\omega e^{-i\omega\eta} \Pi(\mathbf{q}, \omega) + n_0^2 - n_0 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right]$$

und weiter

$$W = \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) \left[\frac{i\hbar}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega e^{-i\omega\eta} \Pi(\mathbf{q}, \omega) \underbrace{\int \int d^3r d^3r' e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}_{\Omega^2 \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},0}} + \right. \\ \left. + n_0^2 \underbrace{\int \int d^3r d^3r' e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}_{\Omega^2 \delta_{\mathbf{k},0}} - n_0 \underbrace{\int \int d^3r d^3r' e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}_{\Omega} \right]$$

bzw.

$$W = \frac{n_0^2 V(0)\Omega}{2} + \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{i\hbar}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\eta} V(\mathbf{q}) \Pi(\mathbf{q}, \omega) - \frac{n_0}{2} V(\mathbf{q}) \right]. \quad (2.11)$$

Der erste Term entspricht dabei offenbar der Hartree-Energie, die im *jellium model* wegen $V(0) = 0$ den Wert Null hat.

Es muß hier eindringlich betont werden, daß die in (2.11) auftretende Polarisationsfunktion Π die *vollständige Polarisationsfunktion* ist, d.h. inklusive aller Wiederholungen. Den Zusammenhang mit der *eigentlichen (proper) Polarisationsfunktion* Π^{pr} stellt bekanntlich die Dyson-ähnliche Entwicklung

$$\Pi \cdot V = \Pi^{pr} \cdot V + (\Pi^{pr} \cdot V)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \Pi^{pr} V} - 1$$

dar. Unter Verwendung des allgemeinen Zusammenhangs zwischen (*proper*) *polarisation function* und *dielectric function* [s. (1.56)] erhält man

$$\Pi^{\text{total}}(\mathbf{q}, \omega) V(\mathbf{q}) = \frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} - 1. \quad (2.12)$$

Einsetzen dieses Ergebnisses in (2.11) mit $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$ bzw. $V(0) = 0$ ergibt

$$W = - \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{2\pi n_0 e^2}{q^2} - \frac{i\hbar}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega\eta} \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} - 1 \right) \right].$$

Durch das Einsetzen der Glg. (1.80) erhält man

$$W = - \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{2\pi n_0 e^2}{q^2} - \frac{i\hbar}{4\pi^2} \int_0^\infty d\sigma \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \sigma)} \right) \right. \\ \left. \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega\eta} \left\{ -\frac{1}{\omega - \sigma + i\eta} + \frac{1}{\omega + \sigma - i\eta} \right\} \right],$$

und die darauf folgende Auswertung des ω -Integrals ergibt abschließend

$$W = - \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{2\pi n_0 e^2}{q^2} + \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\sigma \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \sigma)} \right) \right]. \quad (2.13)$$

2.2 Das Pauli-Hellmann-Feynman-Theorem

Es geht im Folgenden um die Berechnung der Grundzustandsenergie E_0 des voll-wechselwirkenden Elektronensystems:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle ,$$

wobei der zweite Term des Hamiltonoperators die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Elektronengases beschreibt.

Pauli und nach ihm andere Autoren haben darauf hingewiesen, daß die Größe e^2 auch als *Kopplungskonstante* für die Wechselwirkung angesehen werden kann ($e^2 = 0 \rightarrow$ keine Wechselwirkung; $e^2 = e^2 \rightarrow$ volle Wechselwirkung). Schreibt man deshalb für e^2 formal λ und verwendet

$$\hat{W}(\lambda) = \lambda \cdot \hat{W}_0 , \quad (2.14)$$

so erhält man

$$E_0(\lambda) = \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{T} + \lambda \hat{W}_0 | \Psi_0(\lambda) \rangle . \quad (2.15)$$

Die Ableitung dieses Ausdruckes nach λ ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0(\lambda)}{\partial \lambda} &= \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{W}_0 | \Psi_0(\lambda) \rangle + \langle \frac{\partial \Psi_0(\lambda)}{\partial \lambda} | \hat{H} | \Psi_0(\lambda) \rangle + \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{H} | \frac{\partial \Psi_0(\lambda)}{\partial \lambda} \rangle \\ &= \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{W}_0 | \Psi_0(\lambda) \rangle + E_0(\lambda) \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_0(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle}_{=0} . \end{aligned}$$

Man erhält somit unter Verwendung von (2.14)

$$\frac{\partial E_0(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{\lambda} \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{W}(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle . \quad (2.16)$$

Integriert man nun den obigen Ausdruck bzgl. λ , so ergibt sich

$$\int_{\lambda=0}^{e^2} d\lambda \frac{\partial E_0(\lambda)}{\partial \lambda} = E_0(\lambda = e^2) - E_0(\lambda = 0) ,$$

also die Differenz zwischen den Grundzustandsenergien des wechselwirkenden (E_0) und des nicht-wechselwirkenden Teilchenensembles (\tilde{E}_0). Mit (2.16) erhält man

$$E_0 = \tilde{E}_0 + \int_{\lambda=0}^{e^2} \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \Psi_0(\lambda) | \hat{W}(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle$$

bzw. unter Verwendung von (2.13)

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\mathbf{q}} \int_{\lambda=0}^{e^2} \frac{d\lambda}{\lambda} \left[\frac{2\pi n_0 \lambda}{q^2} + \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \Im \left(\frac{1}{\kappa_\lambda(\mathbf{q}, \omega)} \right) \right] . \quad (2.17)$$

Die Bedeutung dieser Formel ist gar nicht hoch genug einzuschätzen. Mit ihrer Hilfe gelangt man durch die Kenntnis der Dielektrizitätsfunktion unmittelbar zur Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Elektronengases.

2.3 Strukturfaktor und Paarkorrelationsfunktion

Die beiden Größen, um die es im folgenden geht, sind im Prinzip nur Umformulierungen bereits bekannter Größen (Dielektrizitätsfunktion, Polarisationsfunktion), d.h. sie enthalten keine neuen physikalischen Aussagen. Dennoch spielen sie in den weiteren Überlegungen eine wesentliche Rolle.

Hebt man aus der eckigen Klammer in (2.17) den ersten Term heraus, so ergibt sich

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\pi n_0 \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \int_0^{e^2} d\lambda \left[-1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \underbrace{\left(-\frac{\hbar q^2}{2\pi \lambda n_0} \right) \Im \left(\frac{1}{\kappa_\lambda(\mathbf{q}, \omega)} \right)}_{S_\lambda(\mathbf{q}, \omega)} \right],$$

wobei der Term $S(\mathbf{q}, \omega)$ mit $\lambda = e^2$ als der *dynamische Strukturfaktor* des homogenen Elektronengases $S(\mathbf{q}, \omega)$ bezeichnet wird:

$$S_{\lambda=e^2}(\mathbf{q}, \omega) \equiv S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{2\pi e^2 n_0} \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right). \quad (2.18)$$

Die herausragende Bedeutung dieser (reellwertigen) Funktion liegt darin, daß sie eine präzise experimentelle Bedeutung hat: sie beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte pro Volumen und Zeit, $P(\mathbf{q}, \omega)$, mit welcher ein einfallendes Teilchen einen Impuls $\hbar \mathbf{q}$ und eine Energie $\hbar \omega$ auf ein System überträgt; es gilt nämlich (in der Born'schen Näherung) die Beziehung

$$P(\mathbf{q}, \omega) = \frac{n_0}{\Omega} \left[\frac{v(\mathbf{q})}{\Omega} \right]^2 S(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.19)$$

wobei $v(\mathbf{q})$ die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials zwischen dem einfallenden Teilchen und den Systemteilchen beschreibt. Bei $T = 0$ K kann das System nur Energie von der Probe absorbieren. deshalb muß $S(\mathbf{q}, \omega)$ für negative Frequenzen verschwinden:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = 0 \quad \text{für } \omega < 0. \quad (2.20)$$

Der dynamische Strukturfaktor ermöglicht also wegen (2.18) mit Hilfe inelastischer Streuexperimente (*electron energy loss spectroscopy* EELS und *inelastic x ray scattering spectroscopy* IXSS) eine experimentelle Qualitätskontrolle von theoretisch erhaltenen dielektrischen Funktionen.

Aus Glg. (2.18) folgt durch ω -Integration der *statische Strukturfaktor*

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2 n_0} \int_0^\infty d\omega \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right), \quad (2.21)$$

sodaß die Gesamtenergie auch in der Form

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\pi n_0 \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \int_{\lambda=0}^{e^2} d\lambda [S_\lambda(\mathbf{q}) - 1]. \quad (2.22)$$

geschrieben werden kann.

Als nächstes soll eine Beziehung zwischen dem statischen Strukturfaktor und dem Erwartungswert des Dichte-Dichte-Korrelationsoperators hergeleitet werden: man startet wieder mit der Glg. (2.10), wobei man die Polarisationsfunktion $\Pi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ als Fourierintegral einsetzt:

$$\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i\hbar}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\eta} \Pi(\mathbf{q}, \omega).$$

Einsetzen von Glg. (2.12) mit $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$ ergibt

$$\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i\hbar}{2\pi\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega\eta} \frac{q^2}{4\pi e^2} \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} - 1 \right),$$

was wieder in der üblichen Weise [Einsetzen von Glg. (1.80) und ω -Integration] weiterbehandelt wird. Das Ergebnis lautet

$$\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left[-\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2} \int_0^\infty d\omega \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right) \right]$$

Vergleicht man nun diesen Ausdruck mit Glg. (2.21), so ergibt sich sofort

$$\frac{1}{n_0} \langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} [S(\mathbf{q})].$$

Es folgt somit aus diesen Überlegungen, daß die Größe $S(\mathbf{q})$ die Fouriertransformierte des (bzgl. n_0 normierten) Erwartungswertes des Dichte-Dichte-Operators ist. Daraus ergibt sich für die entsprechende Ortsfunktion

$$S(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{n_0} \langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle. \quad (2.23)$$

Nahe verwandt mit dem statischen Strukturfaktor ist auch die sogenannte *Paarkorrelations-Funktion*, die - per definitionem - als jene Wahrscheinlichkeit definiert ist, mit welcher ein Teilchen am Ort \mathbf{r} anzutreffen ist, wenn ein zweites Teilchen sich am Ort \mathbf{r}' befindet. Mathematisch kann diese Funktion mittels der Dichte-Operatoren $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ in der ersten Quantisierung wie folgt ausgedrückt werden:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \Psi_0 | \sum_{i,j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle}. \quad (2.24)$$

Der Operator im Zähler kann als

$$\left(\sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) \left(\sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right) - \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)$$

bzw. mittels der Gleichung (2.2) in der Form

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') - \hat{\rho}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

geschrieben werden. Da im *homogenen* Elektronengas bekanntlich

$$\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = n_0$$

gilt, hat die *pair correlation function* in diesem Fall die Form

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{n_0^2} - \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{n_0} \quad (2.25)$$

bzw. lautet unter Verwendung der in (2.6) eingeführten *Dichte-Abweichungs-Operatoren*

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1 + \frac{\langle \Psi_0 | \check{\rho}(\mathbf{r}) \check{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{n_0^2} - \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{n_0}. \quad (2.26)$$

Aus (2.26) und (2.23) erhält man ohne weitere Rechnung einen wichtigen Zusammenhang zwischen Paarkorrelations-Funktion und Strukturfaktor¹:

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1 + \frac{1}{n_0} [S(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')],$$

bzw.

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} [S(\mathbf{q}) - 1]. \quad (2.27)$$

Eine Kombination von (2.27) und (2.21) gibt schließlich

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left[\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2 n_0} \int_0^\infty d\omega \Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right) + 1 \right]. \quad (2.28)$$

Diese Gleichung bietet eine sehr wichtige Möglichkeit für eine *Qualitätskontrolle für die berechneten Approximationen der Dielektrizitätsfunktion*, denn die Paarkorrelations-Funktion muß als *Wahrscheinlichkeitsfunktion* natürlich die Bedingung

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \geq 0 \quad \text{für alle } \mathbf{r}, \mathbf{r}' \quad (2.29)$$

erfüllen. Eine zweite Bedingung lautet

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty \quad (2.30)$$

und ist ebenfalls physikalisch einfach interpretierbar: Die durch $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ beschriebene Reduktion der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens in bezug auf ein zweites Teilchen auf Grund von Exchange-Korrelationsprozessen findet natürlich nicht statt, wenn die Teilchen sehr weit voneinander entfernt sind.

¹Die Fourierkoeffizienten der Dirac'schen Deltafunktion sind allesamt 1.

2.3.1 Strukturfaktor und Paarkorrelations-Funktion in der RP-Näherung

Die Glg. (2.21) beschreibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem statischen Strukturfaktor und dem Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion. Die einfachste (und bisher einzige) Näherung für die Funktion $\kappa(\mathbf{q}, \omega)$, die ich Ihnen bereits vorgestellt habe, ist die *random phase approximation* κ^{RPA} . Es liegt also nahe, in der Gleichung für den Strukturfaktor die Näherung

$$\Im\left(\frac{1}{\kappa}\right) \approx \Im\left(\frac{1}{\kappa^{RPA}}\right)$$

zu verwenden.

Es geht jedoch noch einfacher, indem man nicht "die gesamte" inverse dielektrische Funktion in die Rechnung einbezieht, sondern nur die Terme bis einschließlich erster Ordnung in bezug auf die entsprechende irreduzible Polarisationsfunktion, d.h.:

$$\Im\left(\frac{1}{\kappa^{RPA}}\right) = \Im\left(\frac{1}{1 - V \Pi^{pr}(RPA)}\right) \approx \Im\left(1 + V \Pi^{pr}(RPA)\right) = V \Im \Pi^{pr}(RPA). \quad (2.31)$$

Daraus folgt unter Verwendung von Glg. (1.60)

$$\begin{aligned} \Im\left(\frac{1}{\kappa^{RPA}(\mathbf{q}, \omega)}\right) &\approx -\frac{2\pi}{\hbar(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right) \int d^3k \Theta(k_F - k) \Theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - k_F) \\ &\quad \times \left[\delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}}^0 - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0) + \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 + \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0)\right]. \end{aligned}$$

Dies in (2.21) eingesetzt ergibt wegen

$$\int_0^\infty d\omega \left[\delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}}^0 - \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0) + \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}^0 + \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0)\right] = 1$$

den Ausdruck

$$S^0(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^3 n_0} \int d^3k \Theta(k_F - k) \Theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - k_F). \quad (2.32)$$

Die analytische Auswertung dieses Integrals (s. Appendix 5) ergibt

$$S^0(\mathbf{q}) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{q}{2k_F} - \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 & \text{für } 0 < q \leq 2k_F, \\ 1 & \text{für } q \geq 2k_F. \end{cases} \quad (2.33)$$

Es sollen nun die entsprechende Gesamtenergie des Grundzustandes des wechselwirkenden Elektronengases gemäß (2.22) sowie die Paarkorrelationsfunktion gemäß (2.28) berechnet werden:

Beginnen wir mit der Gesamtenergie E_0 in der Form (2.22):

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2\pi n_0 \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \int_{\lambda=0}^{e^2} d\lambda [S_\lambda(\mathbf{q}) - 1].$$

Der erste Term rechts stellt die gesamte kinetische Energie des wechselwirkungsfreien Elektronengases dar und hat das Ergebnis

$$T_0 = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \dots = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \right)}_{=1Ry} \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} = \frac{2.21}{r_s^2} \text{ Ry}. \quad (2.34)$$

r_s ist der bekannte Elektronendichte-Parameter in Bohr'schen Längen ($a_B = 0.5292 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Um den zweiten Term rechts in (2.22) auszuwerten, setzt man in für $S(\mathbf{q}, \omega)$ den Ausdruck (2.33) ein; die Auswertung des q -Integrals [Transformation $x = q/(2k_F)$] ist kein Problem:

$$\int_{q=0}^{\infty} dq [S^0(q) - 1] = 2k_F \int_0^1 dx \left[\frac{3x}{2} - \frac{x^3}{2} - 1 \right] = -\frac{3k_F}{4}.$$

Man erhält insgesamt das Ergebnis

$$E_0 = T_0 - N \frac{3e^2 k_F}{4\pi} = N \left\{ \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} - \frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \right\} \text{ Ry} = N \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right) \text{ Ry}. \quad (2.35)$$

Vergleichen Sie diesen Ausdruck mit TF, Glg. (10.45). Wie Sie sehen, handelt es sich dabei exakt um das Ergebnis für das wechselwirkende Elektronengas *in der Hartree-Fock-Näherung!*

Nun soll noch gezeigt werden, daß die letzte Aussage auch für die Paarkorrelations-Funktion gilt: die der Strukturfaktor-Näherung S^0 (2.33) entsprechende Funktion g^0 lautet unter Verwendung von (2.27)

$$g^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1 + \frac{1}{N} \sum_{|\mathbf{q}| \leq 2k_F} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left[\frac{3}{2} \frac{q}{2k_F} - \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2k_F} \right)^3 - 1 \right]. \quad (2.36)$$

Die Auswertung dieses Ausdruckes führt nach einiger Rechenarbeit zum Ergebnis

$$g^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = g^0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^3} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \xi \equiv k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (2.37)$$

Wie ein Vergleich mit TF, Glg. (10.53), zeigt, beschreibt das obige Ergebnis das Austauschloch d.h. die verminderte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von spinparallelen Elektronen im Umkreis eines Elektrons.

Man bezeichnet daher das Ergebnis g^0 auch als die *Hartree-Fock-Näherung* der Paarkorrelations-Funktion (s. Abb. 2.1).

Der nächste Schritt besteht nun natürlich darin, anstelle der einfachen Näherung (2.31) den vollständigen RPA-Ausdruck in die Energiegleichung (2.17) einzusetzen:

$$E_0^{RPA} = 2 \sum_{|\mathbf{k}| \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sum_{\mathbf{q}} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda} \left[\frac{2\pi n_0 \lambda}{q^2} + \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \Im \left(\frac{1}{\kappa_{\lambda}^{RPA}(\mathbf{q}, \omega)} \right) \right]. \quad (2.38)$$

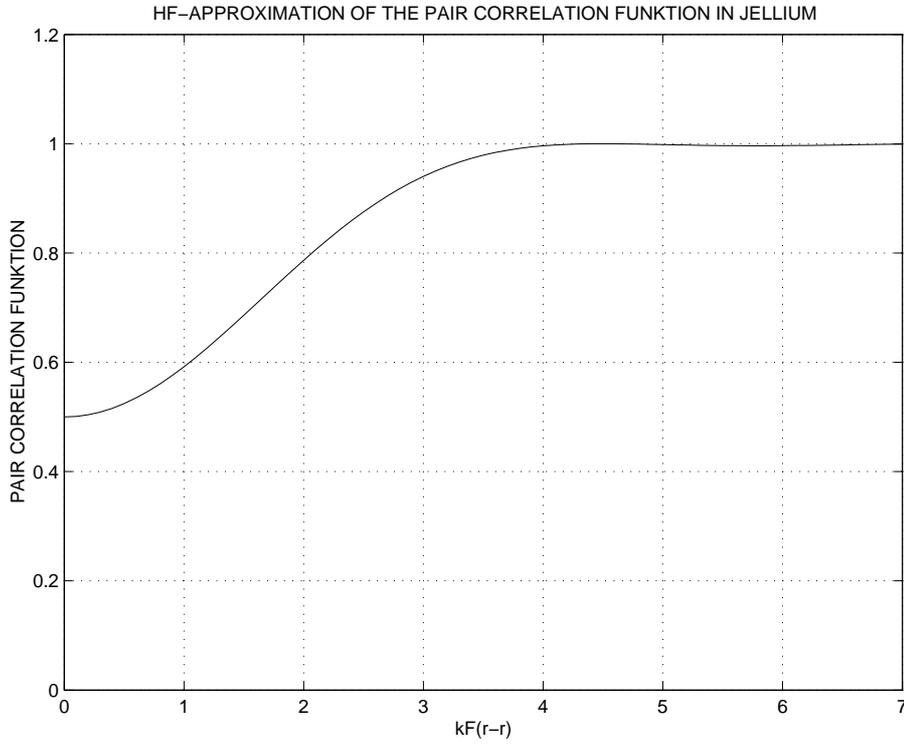


Figure 2.1: Die Hartree-Fock-Näherung der Paarkorrelations-Funktion.

Diese Rechnung wurde schon vor langer Zeit durchgeführt, u.a. von Macke², von Gell-Mann und Brueckner³ sowie von Onsager *et al*⁴. Neuere Arbeiten zu diesem Thema publizierten z. B. Bishop und Luhrmann⁵.

Die Ergebnisse liegen größtenteils tabellarisch vor, analytische Ausdrücke gibt es nur für den *high-density limit* $r_s \rightarrow 0$. In diesem Fall gilt

$$\lim_{r_s \rightarrow 0} \frac{E_0^{RPA}}{N} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.142 \text{ Ry} \quad (2.39)$$

(r_s in Bohr !), wobei der Koeffizient vor $\ln r_s$ dem Ausdruck: $2(1 - \ln 2)\pi^2$ entspricht. Aus dieser Gleichung ergibt sich sofort die entsprechende Korrelationsenergie zu

$$\lim_{r_s \rightarrow 0} \frac{E_{corr}^{RPA}}{N} = 0.0622 \ln r_s - 0.142 \text{ Ry}, \quad (2.40)$$

Im Folgenden wird ausführlich die Frage diskutiert werden: *”Wie gut ist die RPA?”* bzw. *”Wie testet man die Qualität der dielektrischen Funktion und von ihr abgeleiteten Größen in der RPA und in anderen Näherungen?”*

Was die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases betrifft, vergleicht man üblicherweise mit einem Experiment, allerdings nicht mit einem *realen*, sondern mit einem berühmten *Monte-Carlo-Experiment*, nämlich dem

²W. Macke, Z. Naturf. **5a**, 192 (1950).

³M. Gell-Mann and K. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1960).

⁴L. Onsager, L. Mittag, and M. J. Stephen, Ann. Physik (Leipzig) **18**, 71 (1966).

⁵R. F. Bishop and K. H. Lührmann, Phys. Rev. B **26**, 5523 (1982).

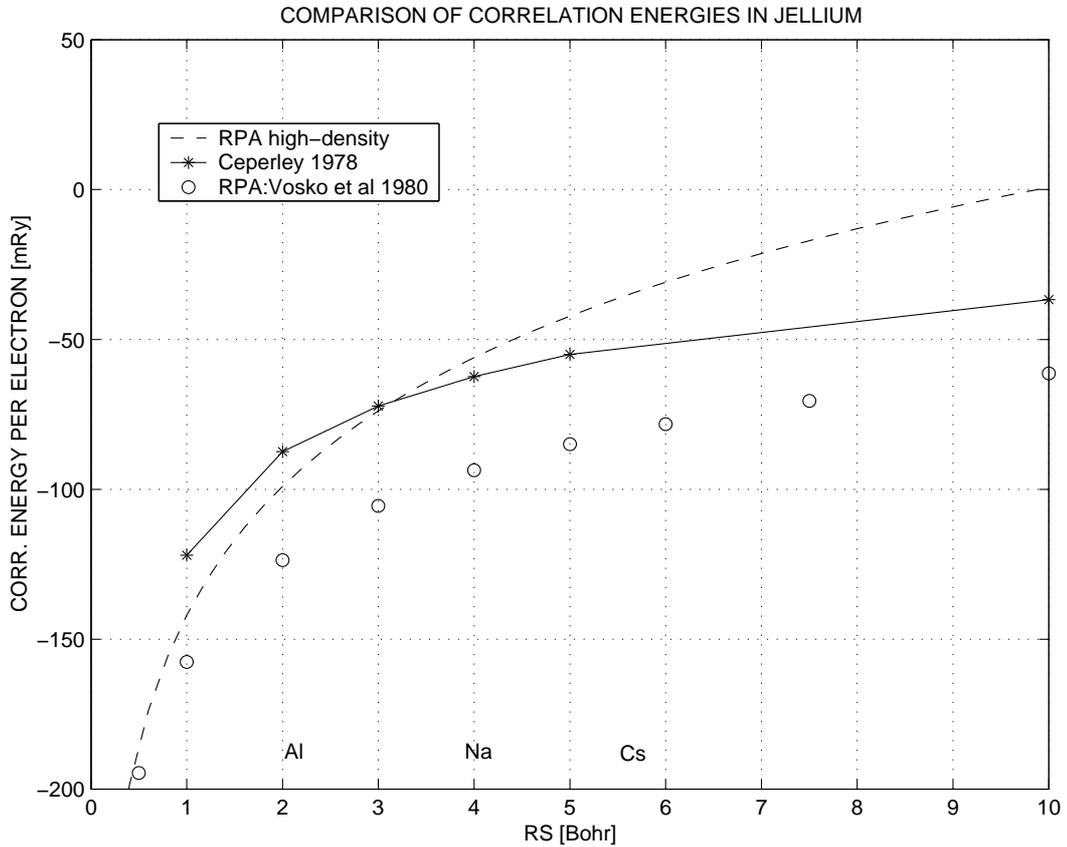


Figure 2.2: Vergleich verschiedener Näherungen fuer die Korrelationsenergie in Jellium. Erklärung s. Text.

von D. Ceperley und Mitarbeitern⁶ sowie anderen einschlägigen Arbeiten⁷. Die MC-Ergebnisse von Ceperley *et al* haben nach ihrer Veröffentlichung sehr rasch Referenzstatus erlangt (aus einem paper von P. Garcia-Gonzalez and R. W. Godby, Phys. Rev. B **63**, 075112 (2001): "*MC results are essentially exact ...*").

Die Abb. 2.2 zeigt einen Vergleich von Korrelationsenergien in jellium, und zwar die *high-density*-Kurve (2.40), numerische RPA-Werte von Vosko *et al*⁸, und die QMC-Resultate von Ceperley (1978). Die Energien sind als Funktionen von r_s dargestellt; beachten Sie besonders den r_s -Bereich für die realen Metalle von etwa 2 (Al) bis etwa 6 (schwere Alkalimetalle). Für diesen Bereich braucht man die Kurve (2.39) nicht zu diskutieren (*high-density limit*). Interessant sind hingegen die sehr signifikanten Differenzen zwischen den RPA-Resultaten und den QMC-Referenzwerten: es ist offensichtlich, daß die RPA nicht ausreicht, um die Korrelationsenergie richtig zu beschreiben!

Ein weiterer (theoretischer) Beweis für die Qualitätsdefizite der RPA sind Berechnungen der entsprechenden Paarkorrelationsfunktion gemäß Glg.

⁶D. M. Ceperley, Phys. Rev. **18**, 3126 (1978); D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Letters **45**, 566 (1980) etc.

⁷s. z.B.: G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B **50**, 1391 (1994); G. Ortiz, M. Harris, and P. Ballone, Phys. Rev. Letters **82**, 5317 (1999), etc.

⁸S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can J. Phys **58**, 1200 (1980).

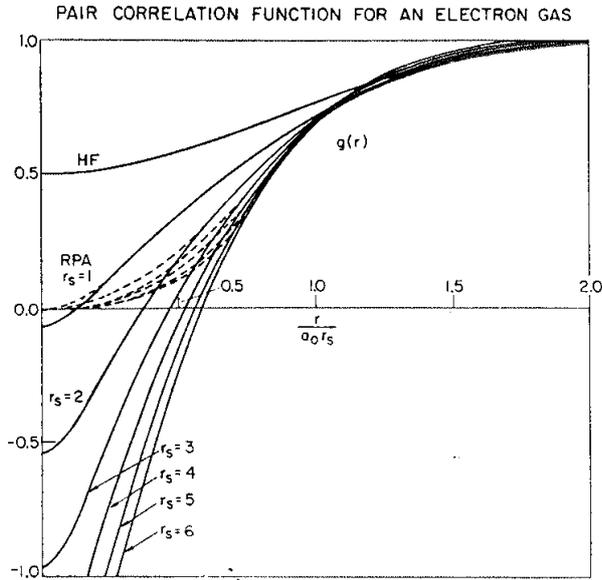


Figure 2.3: Die RP-Näherung der Paarkorrelations-Funktion für r_s von 1 – 6 [aus: L. Hedin, PR **139**, A805 (1965)].

(2.28) mit

$$\kappa(q, \omega) \approx \kappa^{RPA}(q, \omega).$$

Ergebnisse dieser Rechnung sind in der Abb. 2.3 zusammengefaßt. Auch hier ist das Versagen der RPA offensichtlich: man sieht, daß die Werte von $g^{RPA}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ mit steigendem r_s die Bedingung (2.29) für $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow 0$ immer massiver verletzen.

Weitere wichtige Testmöglichkeiten für dielektrische Funktionen stellen die sogenannten Summenregeln dar, die hier aus Zeit- und Raumgründen nur sehr cursorisch behandelt werden.

2.3.2 Summenregeln für die dielektrische Funktion

Das folgende aus dem Buch von Ziesche und Lehmann⁹:

Für $\kappa(q, \omega)$ gelten in Strenge Summenregeln (SR). Diese sind wichtig, weil sie es gestatten, Näherungen auf ihre Konsistenz zu testen ... Genauere Darstellungen und Ableitungen s. B. bei Pines und Nozieres sowie bei Sjölander¹⁰:

- f -SR:

$$\int \frac{d\omega}{\pi} \Im \left(\frac{1}{\kappa(q, \omega)} \right) \omega = -\omega_p^2. \quad (2.41)$$

- Leitfähigkeits-SR:

$$\int \frac{d\omega}{\pi} \Im (\kappa(q, \omega)) \omega = \omega_p^2, \quad (2.42)$$

⁹P. Ziesche und G. Lehmann, *Elektronentheorie der Metalle*, Springer, Berlin, 1983, S. 30f.

¹⁰D. Pines and P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids*, Benjamin, New York, 1966; A. Sjölander, *Nuovo Cimento* **23B**, 124 (1974).

- Kompressibilitäts-SR:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \int \frac{d\omega}{\pi} \Im(\kappa(q, \omega)) \frac{1}{\omega} = \lim_{q \rightarrow 0} K n_0 M \frac{\omega_p^2}{q^2}, \quad (2.43)$$

- Abschirmungs-SR:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \int \frac{d\omega}{\pi} \Im\left(\frac{1}{\kappa(q, \omega)}\right) \frac{1}{\omega} = -1 + \lim_{q \rightarrow 0} \frac{q^2}{K n_0 m \omega_p^2}. \quad (2.44)$$

Dazu kommen noch die folgenden Relationen, welche eine Aussage über das Hochfrequenz-Verhalten von κ gestatten:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{\kappa(q, \omega)} = 1 + \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{und} \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \kappa(q, \omega) = 1 - \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.45)$$

Weiters gelten die *Kompressibilitätstheoreme*

$$\lim_{q \rightarrow 0} \kappa(q, 0) = 1 + K n_0 m \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_p^2}{q^2} \quad \text{und} \quad \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\kappa(q, 0)} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{q^2}{K n_0 m \omega_p^2}. \quad (2.46)$$

In den Gleichungen (2.41-2.46) kommen die folgenden Größen vor: ω_p ist die in (1.69) definierte Plasmafrequenz, n_0 und m sind die Elektronendichte und die Elektronenmasse, und K ist die durch

$$K = \Omega \frac{\partial^2 E}{\partial \Omega^2}$$

definierte *Kompressibilität* des Elektronengases. Diese Größe kann aus der Korrelationsenergie pro Teilchen ($\epsilon_{corr} = E_{corr}/N$) mittels der Formel

$$\frac{K_0}{K} = 1 - \frac{\alpha^3}{\pi} r_s + \frac{\alpha^3}{6} r_s^4 \left[\frac{d^2 \epsilon_{corr}}{dr_s^2} - \frac{2}{r_s} \frac{d\epsilon_{corr}}{dr_s} \right] \quad (2.47)$$

mit

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3}$$

und K_0 als der Kompressibilität des freien Elektronengases:

$$K_0 = \frac{3}{2n_0 \epsilon_F^0}.$$

Appendix 4: Beweis von Gleichung (2.9)

Der einfache Zusammenhang

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} [\check{\rho}_H(x) \check{\rho}_H(x')] | \Psi_0 \rangle = i\hbar \Pi(x, x')$$

zwischen der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion und der Polarisationsfunktion wird im folgenden nur für die nullte Ordnung bzgl. des Wechselwirkungspotentials gezeigt; diese Identität gilt jedoch für alle Ordnungen.

Nach der Literatur (z.B. [5]. Glg. 8.8) kann ein Matrixelement eines zeitgeordneten Operatorpaares in der Heisenbergdarstellung bzgl. des vollwechselwirkenden Vielteilchen-Grundzustandes in folgender Weise entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{T} [\hat{O}_H(t) \hat{O}_H(t')] | \Psi_0 \rangle &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^{\nu} \frac{1}{\nu!} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dt_{\nu} \\ &\times \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{H}_I(t_1) \cdots \hat{H}_I(t_{\nu}) \hat{O}_I(t) \hat{O}_I(t')] | \Phi_0 \rangle, \end{aligned}$$

wobei Φ_0 den nicht-wechselwirkenden Vielteilchenzustand bezeichnet, und \hat{H}_I den Wechselwirkungsoperator in der *Interaction Darstellung* bedeutet. Der Entwicklungsterm nullter Ordnung ($\nu = 0$) lautet demnach

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} [\hat{O}_H(t) \hat{O}_H(t')] | \Psi_0 \rangle^{(0)} = \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{O}_I(t) \hat{O}_I(t')] | \Phi_0 \rangle.$$

Setzt man nun für die allgemeinen Operatoren \hat{O} die Operatoren $\check{\rho}$ (2.6) ein, so ergibt sich mit (2.9)

$$i\hbar \Pi^{(0)}(x, x') = \langle \Phi_0 | \hat{T} [\check{\rho}_I(t) \check{\rho}_I(t')] | \Phi_0 \rangle$$

bzw. mit (2.6)

$$\begin{aligned} iD^{(0)}(x, x') &= \langle \Phi_0 | \hat{T} [(\hat{\rho}_I(x) - n_0)(\hat{\rho}_I(x') - n_0)] | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\rho}_I(x) \hat{\rho}_I(x')] | \Phi_0 \rangle - n_0^2. \end{aligned}$$

Mit (2.3) erhält man schließlich

$$i\hbar \Pi^{(0)}(x, x') = \sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\psi}_{\alpha I}^{\dagger}(x) \hat{\psi}_{\alpha I}(x) \hat{\psi}_{\beta I}^{\dagger}(x') \hat{\psi}_{\beta I}(x')] | \Phi_0 \rangle - n_0^2.$$

Die Auswertung dieses zeitgeordneten Produktes von Feldoperatoren erfolgt am ökonomischsten mit Hilfe des *Wick'schen Theorems* (s. z.B. [5], S. 83ff), das im wesentlichen das folgende besagt:

Man bringt die Feldoperatoren in alle möglichen Reihenfolgen, bei denen diese *paarweise* in der Form $\hat{\psi} \hat{\psi}^{\dagger}$ vorkommen, wobei jede dazu nötige Vertauschung der Feldoperatoren einen Faktor (-1) bringt. Im konkreten Fall bedeutet das

$$\begin{aligned} i\hbar \Pi^{(0)}(x, x') &= (-1)^3 \sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\psi}_{\alpha I}(x) \hat{\psi}_{\beta I}^{\dagger}(x')] | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\psi}_{\beta I}(x') \hat{\psi}_{\alpha I}^{\dagger}(x)] | \Phi_0 \rangle + \\ &+ (-1)^2 \sum_{\alpha\beta} \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\psi}_{\alpha I}(x) \hat{\psi}_{\alpha I}^{\dagger}(x)] | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{\psi}_{\beta I}(x') \hat{\psi}_{\beta I}^{\dagger}(x')] | \Phi_0 \rangle - \\ &- n_0^2. \end{aligned}$$

Die beiden Matrixelemente im ersten Term der obigen Gleichung entsprechen (bis auf einen Faktor i) genau der Definition einer wechselwirkungsfreien Greenfunktion (1.10). Die beiden Matrixelemente im zweiten Term haben jeweils einfach den Wert $-n_0$ ¹¹

Es ergibt sich also zusammenfassend

$$i\hbar\Pi^{(0)}(x, x') = \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^0(x, x')G_{\beta\alpha}^0(x', x).$$

Transformiert man nun die obige Gleichung in den Fourier-Raum, so ergibt sich

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{1}{(2\pi)^4} \int d^4q e^{iq(x-x')} \Pi^{(0)}(q) &= \\ \underbrace{\left(\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \delta_{\alpha,\beta} \right)}_{=2} \frac{1}{(2\pi)^8} \int d^4q_1 e^{iq_1(x-x')} G^0(q_1) \int d^4q_2 e^{iq_2(x'-x)} G^0(q_2) &= \\ = \frac{2}{(2\pi)^8} \int d^4q_1 d^4q_2 e^{i(q_1-q_2)(x-x')} G^0(q_1)G^0(q_2). \end{aligned}$$

Mit der Variablen-Transformation $q_1 - q_2 = q$ ergibt sich weiter

$$i\hbar\frac{1}{(2\pi)^4} \int d^4q e^{iq(x-x')} \Pi^{(0)}(q) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^4q e^{iq(x-x')} \frac{2}{(2\pi^4)} \int d^4q_1 G^0(q_1)G^0(q_1-q).$$

Daraus folgt sofort durch Vergleich der linken und rechten Seite

$$\Pi^0(q) = -\frac{2i}{(2\pi)^4\hbar} \int d^4q_1 G^0(q_1)G^0(q_1 - q)$$

bzw., mit $q \equiv (\mathbf{q}, \omega)$ sowie $q_1 \equiv (\mathbf{q}_1, \omega_1)$

$$\Pi^0(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2i}{(2\pi)^4\hbar} \int d^3q_1 d\omega_1 G^0(\mathbf{q}_1, \omega_1)G^0(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}, \omega_1 - \omega).$$

Dieser Ausdruck entspricht genau der ersten Gleichung im Appendix 3 - was zu beweisen war.

¹¹s. [5], Glg. 7.8.

Appendix 5: Analytische Auswertung des Strukturfaktors $S^0(\mathbf{q})$

Ausgangspunkt ist die Gleichung (2.32)

$$S^0(\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^3 n_0} \int d^3k \Theta(k_F - k) \Theta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - k_F).$$

Aufspaltung dieses Dreifachintegrals führt zu

$$S^0(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi^2 n_0} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d\eta \Theta(k^2 + q^2 + 2kq\eta - k_F^2).$$

Die Analyse der Theta-Funktion ist in der Abbildung dargestellt, wobei die schraffierten Bereiche die Integrationsgebiete bedeuten. Die Kurve im $(\eta|k)$ -Raum ist

$$\eta_1(k, q) = \frac{k_F^2 - k^2 - q^2}{2kq},$$

und man erhält unter Berücksichtigung der Identität $k_F^3 = 3\pi^2 n_0$:

- $0 < |\mathbf{q}| \leq k_F$:

$$S^0(q) = \frac{1}{2\pi^2 n_0} \int_{k_F - q}^{k_F} dk k^2 \int_{\eta_1(k, q)}^{+1} d\eta = \frac{3}{4k_F^3} \frac{1}{q} \int_{k_F - q}^{k_F} dk k [(k + q)^2 - k_F^2].$$

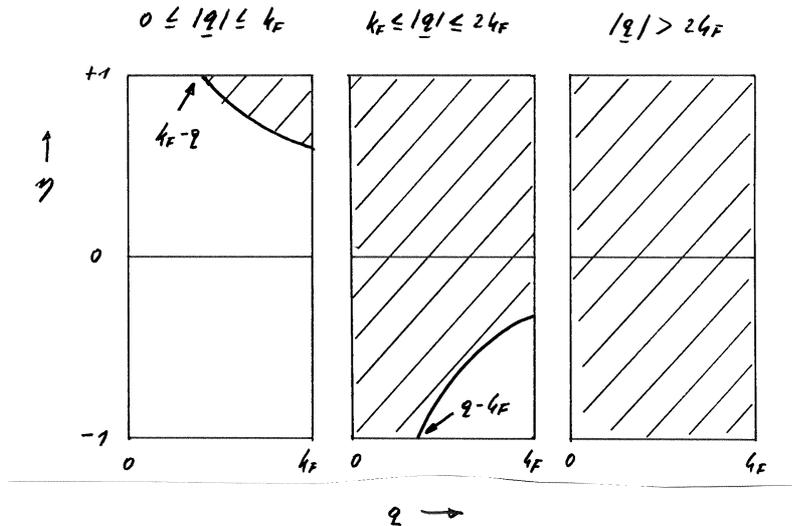
- $k_F < |\mathbf{q}| \leq 2k_F$:

$$\begin{aligned} S^0(q) &= \frac{1}{2\pi^2 n_0} \left\{ \int_0^{q - k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d\eta + \int_{q - k_F}^{k_F} dk k^2 \int_{\eta_1(k, q)}^{+1} d\eta \right\} \\ &= \frac{3}{2k_F^3} \left\{ \frac{2}{3} (q - k_F)^3 + \frac{1}{2q} \int_{q - k_F}^{k_F} dk k^2 [(k + q)^2 - k_F^2] \right\}. \end{aligned}$$

- $|\mathbf{q}| > 2k_F$:

$$S^0(q) = \frac{3}{2k_F^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d\eta = 1.$$

Die Auswertung der obigen Einfachintegrale ist elementar, und man erhält als Ergebnis die Gleichungen (2.33).



2.4 Vergleich Experiment - Theorie

Die bisherigen Ergebnisse (Korrelationsenergie, Paarkorrelationsfunktion), die auf der RPA für die dielektrische Funktion des Elektronengases beruhten, konnten keineswegs überzeugen: bei E_{corr} waren signifikante Abweichungen vom "Standard" QMC zu beobachten, bei der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ gab es – vor allem für größere Werte von r_s – negative Werte für $\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow 0} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

Es soll nochmals daran erinnert werden, auf welchen Grundlagen die bisherigen Rechnungen beruhen:

- Verwendung eines trivialisierten externen Potentials \rightarrow *jellium*,
- Verwendung der einfachsten Näherung für die Polarisation des Elektronengases \rightarrow RPA.

Es ergeben sich nun zwei Fragen:

- Welche Rolle spielen *beyond-RPA*-Effekte?
- Welche Rolle spielen *beyond-jellium*-Effekte (Bandstruktureffekte)?

In welcher Richtung ist es sinnvoller, Arbeit und Computerpower zu investieren?

Die Antwort darauf ist keineswegs einfach und kann nur durch Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Resultaten erhalten werden. Im folgenden sollen daher die wichtigsten Experimente kurz beschrieben werden, welche Informationen über die dielektrische Funktion κ liefern.

- **Electron Energy Loss Spectroscopy EELS:**

In der Abb. 2.4 ist ein *energy loss spectrograph* schematisch dargestellt: ein monoenergetischer Elektronenstrahl ($E > 30$ keV) durchsetzt eine dünne Materialschicht. Die einfallenden Teilchen erfahren inelastische Streuprozesse an den Elektronen des Materials (Elektron-Loch-Anregungen, Plasmonen-Anregungen), was zu Impuls- und Energietransfers führt. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse (= die Intensitätsverteilung der Streustrahlung) ist dem dynamischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, \omega)$ und damit gemäß Glg. (2.18) dem Kehrwert der dielektrischen Funktion proportional. Die Funktion

$$\Im \left(\frac{1}{\kappa(\mathbf{q}, \omega)} \right)$$

wird deshalb auch *loss function* genannt. Der gemessene Streuwinkel Θ (0.1 bis einige 10 mrad) und der gemessene Energieverlust entsprechen den Werten für \mathbf{q} und ω .

EELS wird hauptsächlich für den Impulsbereich $|\mathbf{q}| < q_c$ verwendet.

Ein Übersichtsartikel zum Thema EELS s. H. Raether, *Springer tracts in modern physics*, Springer, Berlin, 1980, Vol. 88.

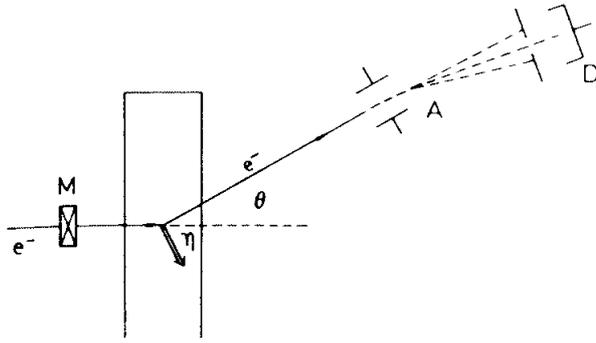


Figure 2.4: Schema eines EELS-Spektrometers (nach H. Raether). Der Energieverlust ΔE der Elektronen, die unter dem Winkel Θ gestreut werden, wird mittels dem Energie-Analysator (A) und dem Detektor (D) gemessen. M ist ein Monochromator.

- **Inelastic X-ray Scattering Spectroscopy IXSS:**

Messung der Energie- und Impulsverteilung von Röntgenstrahlen, die inelastisch mit den Systemelektronen streuen (Compton-Streuung), wobei in ein Winkelement $d\Omega$ hineingestreut wird. Das Experiment ergibt Röntgenintensitäten, die gemäß dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d^2\sigma/(d\Omega d\omega_2)$ verteilt sind. Auch hier gilt, wie bereits Nozieres und Pines¹² zeigen konnten, der Zusammenhang

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} \propto \frac{\omega_2}{\omega_1} S(\mathbf{q}, \omega),$$

mit $\hbar\omega = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$ und $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$, wobei ω_1 , ω_2 und \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 die Energien und Impulse der ein- und auslaufenden Röntgenstrahlen bedeuten.

Das Schema einer IXSS-Apparatur (Abb. 2.5) stammt aus einem *review* von Schülke¹³, in dem man auch viele grundsätzliche Informationen über *inelastic X-ray scattering* findet¹⁴

- **Compton Scattering CS:**

Diese CS-Methode ist mit IXSS nahe verwandt. Die schematische Experimentier-Anordnung finden Sie ebenfalls bei Schülke (1989). Der wesentliche Unterschied zu IXSS besteht darin, daß bei diesem Experiment der folgende Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnitt und

¹²P. Nozieres and D. Pines, Phys. Rev. **113**, 1254 (1959).

¹³W. Schülke, Nucl. Inst. and Methods **A280**, 338 (1989).

¹⁴Weitere zusammenfassende Arbeiten zum Thema IXSS: W. Schülke, H. Schulte-Schrepping, and J. R. Schmitz, Phys. Rev. **47**, 12426 (1993); A. G. Eguiluz, A. Fleszar, J. A. Gaspar, Nucl. Inst. and Methods **B96**, 550 (1995); A. G. Eguiluz, Int. J. Quantum Chemistry **30**, 1457 (1996); A. G. Eguiluz, W. Ku, J. M. Sullivan, J. Phys. Chem. of Solids **61**, 383 (2000).

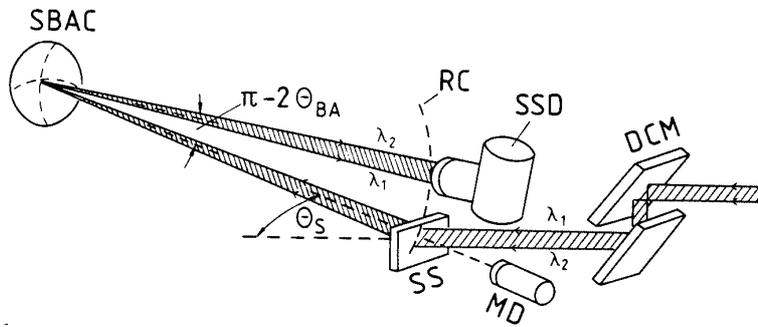


Figure 2.5: Schema eines IXSS-Spektrometers (nach W. Schülke). DCM = double-crystal monochromator, SS = scattering sample, SBC = spherically bent analyzing crystal, SSD = solid-state detector, RC = Rowland circle.

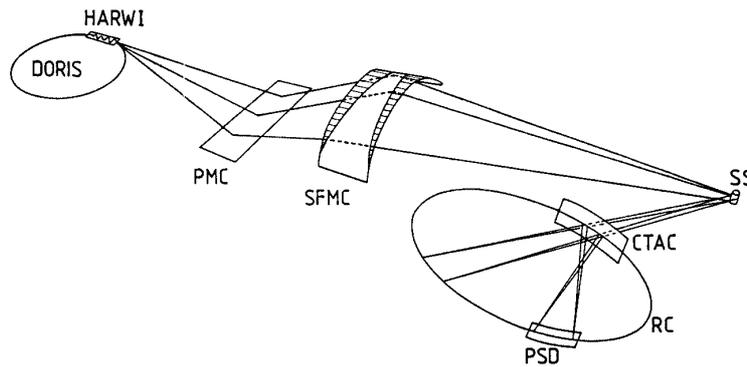


Figure 2.6: Schema des Compton-Spektrometers, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (nach W. Schülke). PMC = plane monochromator crystal, SFMC = sagittal focusing monochromator crystal, SS = scattering sample, CTAC = Cauchois-type analyzer crystal, PSD = position-sensitive detector, RC = Rowland circle.

Impulsdichte der Elektronen im Festkörper (s. Abschnitt 1.9.2) besteht:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \int d^3p n(\mathbf{p}) \delta\left(\omega - \frac{\hbar q^2}{2m} - \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{m}\right).$$

Aus dieser Gleichung geht allerdings hervor, daß man mittels solcher Experimente nicht die "dreidimensionale" Impulsverteilung $n(\mathbf{p}) = n(p_x, p_y, p_z)$ erhält, sondern nur ein entlang der Impulsrichtung \mathbf{q} eindimensionales Dichteprofil (*Compton profile*).

Von Compton-Profilen wird in späteren Kapiteln dieses Skriptums noch die Rede sein.

Noch eine wichtige Anmerkung zu den Methoden IXSS und CS, die auf dem Comptoneffekt beruhen: Voraussetzung für eine gute Impuls- und Energieauflösung der erhaltenen Spektren sind sehr intensive Röntgenquellen. Solche stehen seit etwa 1990 den Festkörperphysikern in Form von Synchrotronstrahlung zur Verfügung. Derartige Strahlenquellen, die es in Europa z.B. in Hamburg, Triest, Grenoble, aber auch in USA (Brookhaven) und in

Japan ("photon factory") gibt, haben zu einer wesentlichen Verbesserung der Auflösung geführt (*high-resolution Compton experiments*). Durch diese Entwicklung ist z.B. die Messung von Compton-Profilen zur Fermiflächenbestimmung eine ernstzunehmende Konkurrenz zu einer anderen Methode geworden, die die Messung von Impulsverteilungen gestattet: die *Positron-Annihilationsmethode*.

2.5 Vergleich für einfache Metalle

Beginnen wir mit dem Vergleich Theorie-Experiment mit Aluminium. Es herrscht weitgehend Übereinstimmung darüber, daß dieses *fcc*-Metall, was seine Valenzelektronen betrifft, weitgehend *jellium-like* ist. D. h., man kann vermuten, daß Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten dynamischen Strukturfaktoren hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß die theoretischen Ergebnisse die auftretenden Vielteilchen-Korrelationen nicht korrekt beschreiben können. Bandstruktureffekte sollten dabei eine nur untergeordnete Rolle spielen.

Die ersten hochaufgelösten IXSS-Messungen von $S(\mathbf{q}, \omega)$ in Al stammen von Platzman *et al*¹⁵. Die Abb. 2.7 zeigt den dynamischen Strukturfaktor als Funktion der Energie $\hbar\omega$ für den Wellenzahl-Wert $q/k_F = 1.7$. Dieser Wert liegt weit über der "kritischen Wellenzahl", die im Kap. 1 diskutiert wurde (vgl. Abb. 1.4). Wir sind also im einem Bereich, der weitgehend von *electron-hole scatterings* dominiert wird. Links in der Abb. sieht man den sogenannten "elastischen peak", der Information über die Energie-Auflösung gibt (in konkreten Fall 1.5 eV). Die Kreise bedeuten die Meßwerte, und die gestrichelte Kurve gibt das *jellium-RPA*-Resultat.

Wieder zeigt die *jellium-RPA*-Kurve starke Abweichungen vom experimentellen Befund, und dies in drei Aspekten: (1) die RPA-Kurve hat ihr Maximum bei deutlich höheren Energien als die gemessene Kurve, (2) die RPA-Kurve bricht bei einer bestimmten Energie ab, während die Meßkurve einen *tail* aufweist, und (3) ist die RPA-Rechnung nicht in der Lage, die Feinstruktur der Meßkurve zu beschreiben, insbesondere deren Doppel-Peak-Struktur.

Platzman *et al* behaupten nun, daß eine starke Verbesserung der Situation erreicht werden kann, wenn man eine *jellium*-Theorie *beyond RPA*, also unter Einbeziehung von Austausch- und Korrelationseffekten anwendet, wie es etwa die Theorie von Mukhopadhyay *et al*¹⁶ mit ihren *two-particle-hole pairs* ist. In der Tat paßt diese Theorie viel besser zu den experimentellen Daten (durchgezogene Linie in der Abb. 2.7).

Aus diesen und anderen Ergebnissen ziehen Platzman *et al* den folgenden Schluß: (*The Al*) *measurements confirm the existence of strong non-random-phase-approximation-like correlations in an electron liquid where bandstructure effects are unimportant.*

¹⁵P. M. Platzman, E. D. Isaacs, H. Williams, P. Zschack, and G. E. Ice, Phys. Rev. B **46**, 12943 (1992).

¹⁶G. Mukhopadhyay, R. K. Kalia, and K. S. Singwi, Phys. Rev. Lett. **34**, 950 (1975).

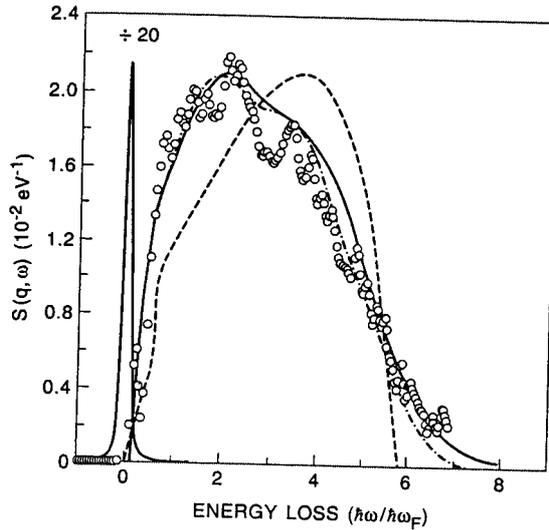


Figure 2.7: $S(\mathbf{q}, \omega)$ for $q/k_F=1.7$ (open circles) compared with the two particle-hole theory due to Mukhopadhyay *et al* (solid line) for $q/k_F=1.6$. RPA theory (dashed line).

Es ist interessant, daß nicht einmal bei einem relativ einfachen System wie Al Einhelligkeit unter den Experten herrscht. In einer Arbeit aus 1995 kommen Fleszar *et al*¹⁷ zu einem anderen Schluß. Ich zitiere das Abstract:

For many years, efforts to explain a double peak observed in the dynamical structure factor $S(\mathbf{q}; \omega)$ of aluminum – an archetype of jellium electronic behavior – via inelastic x-ray scattering have concentrated on many-body mechanisms for the uniform electron liquid. On the basis of a first-principles evaluation of $S(\mathbf{q}; \omega)$ for Al crystal we show that the double peak is an intrinsic feature of the response of noninteracting electron-hole pairs. Many-electron effects, in the form of a vertex correction for the irreducible polarizability, are found to substantially improve the agreement with experiment of the calculated loss intensities.

Diese Aussage wird durch die folgenden Bilder untermauert: Abb. 2.8 zeigt für $q/k_F = 1.7$ (\mathbf{q} in [130]-Richtung) neben den experimentellen Daten von Platzman *et al* die berechneten $S(\mathbf{q}, \omega)$ -Profile für RPA-jellium. "Crystal" zeigt eine theoretische $S(\mathbf{q}, \omega)$ -Kurve in der RPA, deren Berechnung nicht mehr auf freien Elektronenzuständen, sondern auf Blochfunktionen beruht. Die in der Formel (2.18) vorkommende Größe

$$\Im \left(\frac{1}{\kappa^{RPA}(\mathbf{q}, \omega)} \right)$$

wird hier allerdings durch die einfache Näherung (2.31) ersetzt. Dennoch stimmt diese Kurve bemerkenswert gut mit dem Experiment überein: nicht nur der "Doppel-Peak" (bei ca. 25 und 40 eV) wird erstaunlich gut getroffen, sondern sogar der kleinere Peak bei ca. 55 eV. Sehr unbefriedigend ist jedoch die schlechte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im

¹⁷A. Fleszar, A. A. Quong, and A. G. Eguiluz, Phys. Rev. Lett. **74**, 590 (1995).

niederen Energiebereich bis ca. 15 eV. Dennoch scheint dieses Ergebnis die Aussage der Autoren Fleszar, Quong und Eguiluz (1995) zu stützen, wonach allein der Übergang von einer *jellium*- zu einer *crystal*-Rechnung eine quantitative theoretische Beschreibung des Al-Röntgenprofils erlaubt - und dies sogar bei einer ausgesprochenen *low-level*-Näherung für die Funktion $1/\kappa$.

In der Abb. 2.9 werden nun denselben experimentellen Punkten theoretische Ergebnisse gegenübergestellt, die ebenfalls alle auf *non-jellium*-Theorien beruhen. Man kann mit einiger Hoffnung auf eine weitere Verbesserung der Ergebnisse darangehen, die simple RP-Approximation (2.31) durch die vollständige RPA zu ersetzen. Die entsprechende Kurve in Abb. 2.9 heißt "RPA" und ist eine komplette Enttäuschung: diese Kurve zeigt zwar ebenfalls die "2-Peak"- (oder sogar "3-Peak"-)Form, liegt aber insgesamt viel weiter von den Meßpunkten entfernt als die Kurve "crystal" in der Abb. 2.8.

Wie ist das möglich? Wieso kann eine offensichtliche (?) Verbesserung der Theorie zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führen? Die Antwort darauf geben die weiteren theoretischen Ergebnisse in Abb. 2.9, die mit den Kürzeln TDLDA¹⁸ und TDHF¹⁹ bezeichnet sind. Es handelt sich dabei um Näherungen der Polarisationsfunktion $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$ bzw. der entsprechenden dielektrischen Funktion $\kappa(\mathbf{q}, \omega)$ *beyond RPA*, also Weiterentwicklungen, die über die *random-phase approximation* hinausgehen (s. Abschnitt 2.6 dieses Skriptums) und Korrelationseffekte im Elektronengas mitberücksichtigen. Daß die Kurven TDLDA und TDHF viel näher bei den Meßpunkten liegen als die *vollständige* RPA-Kurve, kann man sich so erklären, daß TDLDA und TDHF bei der RPA auftretende Fehler kompensieren bzw. überkompensieren (s. dazu das Ende des Abschnittes 2.7).

Zum Abschluß dieses Abschnitts noch ein $S(\mathbf{q}, \omega)$ -Diagramm für Al, diesmal jedoch für die kleinere Wellenzahl $q/k_F = 0.71$ (in Richtung [100])²⁰. Beide theoretischen $S(\mathbf{q}, \omega)$ -Profile basieren auf Blochwellen, $f_{xc}=0$ bedeutet eine RPA, und f_{xc}^{LDA} bedeutet *beyond RPA* unter Einbeziehung bestimmter *exchange-correlation terms*.

Resumee:

Die Konsequenz all dieser Beobachtungen ist, daß es für eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung erforderlich ist, *sowohl Bandstruktur-Effekte als auch Korrelationseffekte* in die Berechnung von $S(\mathbf{q}, \omega)$ einzubeziehen. Dies gilt bereits für *jellium*-ähnliche Metalle wie Aluminium und umso mehr für *non-jellium-like metals*.

¹⁸ *Time-dependent Local Density Approximation.*

¹⁹ *Time-dependent Hartree-Fock*

²⁰ Experiment: B. C. Larson *et al*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1346 (1996); Theorie: A. G. Eguiluz *et al*, J. Phys. Chem. of Solids **61**, 383 (2000).

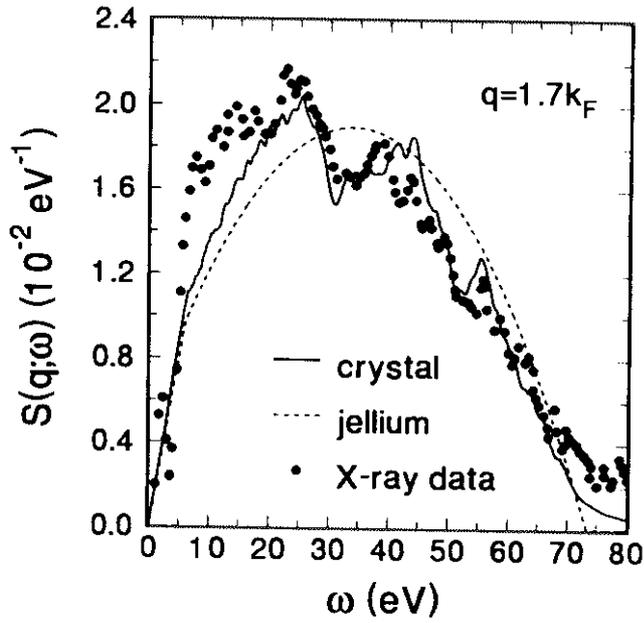


Figure 2.8: $S(\mathbf{q}, \omega)$ for noninteracting electron-hole pairs, and its comparison with the x-ray data for Al by Platzman *et al* (1992). The solid curve incorporates the band structure of real Al; the dashed curve is for jellium ($r_s=2.07$). The wave vector transfer \mathbf{q} is along the $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0)$ direction; its magnitude equals $1.7k_F$.

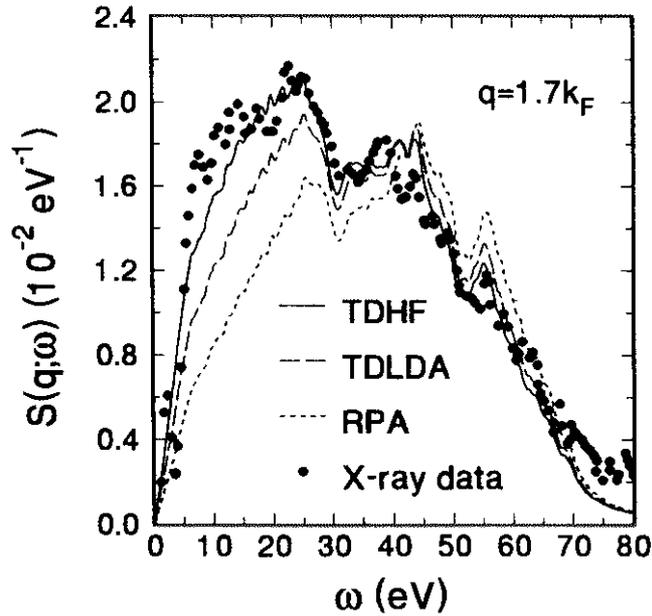


Figure 2.9: Comparison of the calculated $S(\mathbf{q}, \omega)$ for Al and the x-ray data of Platzman *et al* (1992). The wave vector \mathbf{q} is the same as in Fig. 2.8. The theoretical curves correspond to three different choices for the vertex or local field factor $G(\mathbf{q})$. Intensities are in absolute units.

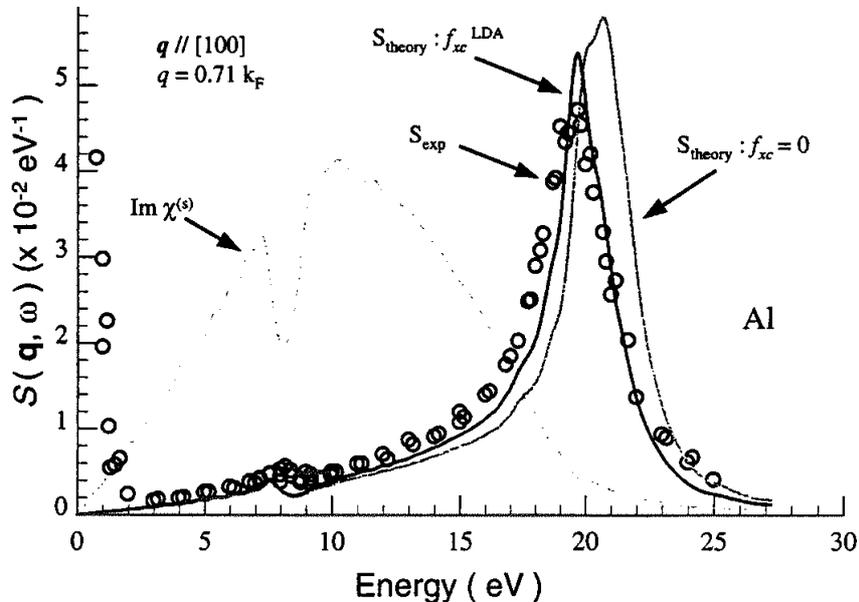


Figure 2.10: Comparison of measured IXSS spectrum of Al (Larson *et al*, 1996, empty circles) for a wave vector transfer $|\mathbf{q}|=0.71k_F$ (\mathbf{q} is along the (100) direction) with calculations of the Bloch-based dielectric matrix for $f_{xc}=0$ (no dynamical correlation effects), and f_{xc} evaluated in the LDA.

2.6 Beyond RPA by introducing a local-field factor

In Fig. 2.9, one finds three theoretical curves showing the dynamical structure factor $S(q, \omega)$ for Al which also incorporate bandstructure effects. These curves are indicated RPA, TDLDA, and TDHF. What do these abbreviations mean?

As it is expressed in the caption of Fig. 2.9, these theoretical results belong to three different choices for the so-called *local-field factor* $G(q, \omega)$ which appears in a general (prompt) polarization function $\Pi^{pr}(q, \omega)$ as

$$\Pi^{pr}(q, \omega) = \frac{\Pi^{pr,RPA}(q, \omega)}{1 + V(q)G(q, \omega)\Pi^{pr,RPA}(q, \omega)}. \quad (2.48)$$

As one can easily see, for $G(q, \omega) = 0$, one gets the well-known *random-phase approximation* (RPA) for the proper polarization function.

Hubbard²¹ was the first who showed that polarization terms *beyond the RPA* can be (at least approximately) described by the inclusion of a non-zero *local-field factor* $G(q, \omega)$ into the above equation which takes into account the so-called *vertex corrections* to the RPA: that means, in terms of Feynman diagrams, that polarization graphs beyond the simple non-interacting particle-hole *ring insertion* are taken into account.

²¹J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A 240**, 539 (1957); **A 243**, 336 (1957).

Hubbard showed that, for example, the infinite sum of polarization graphs (including so-called *ladder corrections* to the RPA which describe Coulomb interactions between the electron-hole pair)

can be approximately described by the static local-field factor

$$G^H(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_F^2)},$$

leading to the *Hubbard approximation* of the polarization function which reads

$$\Pi^{pr,H}(q, \omega) = \frac{\Pi^{pr,RPA}(q, \omega)}{1 + V(q)G^H(q)\Pi^{pr,RPA}(q, \omega)}. \quad (2.49)$$

Now back to Fig. 2.9: the abbreviations TDLDA (*time-dependent local-density approximation*) and TDHF (*time-dependent Hartree-Fock approximation*) mean two popular theoretical approaches to the static local-field factor $G(q)$. The first one refers to²²

$$G^{TDLDA}(\mathbf{q}) = -V(q) \int d^3x e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \frac{dV_{xc}(\mathbf{x})}{dn(\mathbf{x})},$$

where $V_{xc}(\mathbf{x})$ means the LDA to the exchange-correlation potential in the crystal potential. The second approach $G^{TDHF}(q)$ mentioned in Fig. 2.9 is described in detail in a paper of Brosens et al (1980)²³.

Another quantity which can be observed by experiment is the q -dependence (*dispersion*) of the plasmon energy in a metal. The following diagram (Fig. 2.11)²⁴ shows the plasmon dispersion relation in Al, and a comparison between the experimental and theoretical results leads (as Fig. 2.9 in this scriptum) to the following conclusion: starting from the *jellium*-RPA result, the most significant step towards the experimental data happens if *bandstructure effects* are included into the RPA theory (crystal-RPA); developments of the theory *beyond RPA* further reduce the differences between theory and experiment, but are not as important as this first step:

Nevertheless, the improvement of the theoretical description of the polarisation function $\Pi(q, \omega)$ by the use of a local-field factor $G(q)$ has become the most successful and practicably feasible step *beyond* the RPA. In this lecture, I have no chance to present an extended overview about all the important proposals for a proper definition of G . In the following, I shall give only a few remarks to this subject.

²²see, e. g., J. J. Deitz, A. G. Eguiluz, and W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1993).

²³F. Brosens, J. T. Devreese, and L. F. Lemmens, Phys. Rev. B **21**, 1363 (1980).

²⁴Fig. 2 from A. G. Eguiluz, A. Fleszar, and J. A. Gaspar, Nucl. Inst. and Meth. B **96**, 550 (1995).

Plasmon dispersion in Al

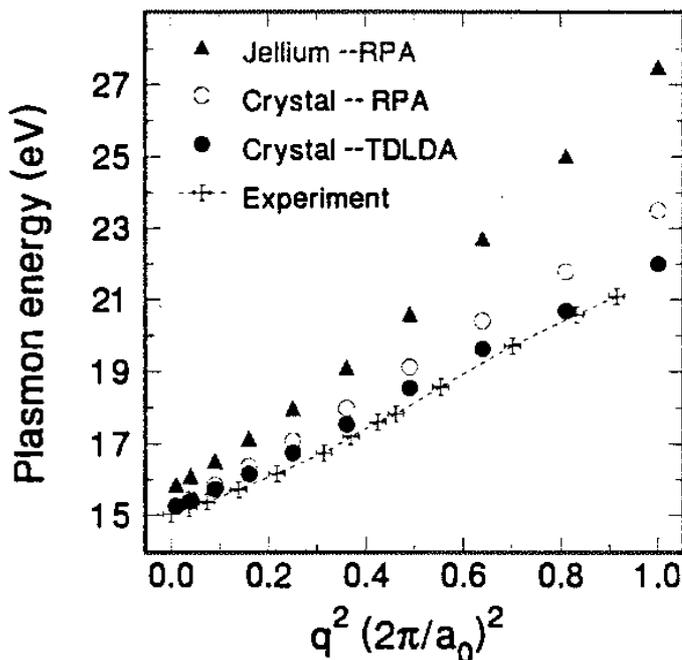


Figure 2.11: Plasmon dispersion relation in Al. The figure shows calculated RPA and TDLDA dispersion curves for Al crystal, and the RPA curve for jellium with $r_s=2.07$ Bohr units. The experimental data are from Sprösser-Prou et al., PRB **40**, 5799 (1989). Plasmon propagation is along the (100) direction.

As it is expressed in section 2.3 of this scriptum, an important possibility to check the theoretical quality of an approximation to the polarisation $\Pi(q, \omega)$ and the corresponding dielectric function $\kappa(q, \omega)$ is the pair correlation function $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ Eq. (2.28). As you remember, one of the main qualities of $g(r)$ is its positive-definiteness which is, however, significantly violated by the RPA (see Fig. 2.3). In the diagram 2.12, you can see the pair correlation function of jellium for $r_s = 3$ and 4 for a number of different theoretical approaches for $G(q)$ used in the polarisation function (2.48).

Note that only one of the above theoretical approaches, namely, the Singwi-Tosi-Land-Sjölander (STLS) approximation²⁵, leads to the desired positive-definite behavior of $g(r)$. Fig. 2.13 shows results of $g(r)$ according to the so-called Fermi hypernetted-chain theory (FHNC)²⁶ in comparison to the Monte-Carlo results by D. Ceperley (unpublished) which, again, can be interpreted as a *standard* for all these calculations.

During the last decades, the calculation of effective local-field factors has become a very interesting aspect in Theoretical Solid State Physics, and a lot of (partly very different) proposals have been made, as it is shown in Fig. 2.14 which is taken from a paper of Iwamoto and Pines from 1984.

²⁵K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, and A. Sjölander, Phys. Rev. **176**, 589 (1968).

²⁶L. J. Lantto, Phys. Rev. B **22**, 1380 (1980).

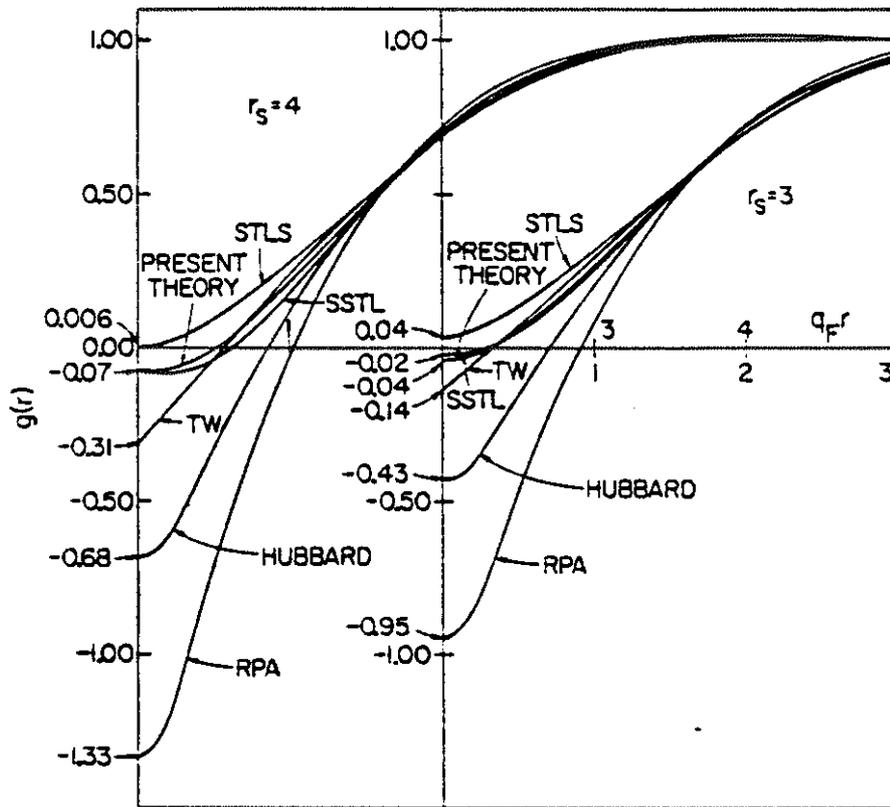


Figure 2.12: Pair correlation $g(r)$ for $r_s = 3$ and 4 Bohr units for various theoretical descriptions of $\Pi(q, \omega)$ and $\kappa(q, \omega)$ [Vashishta and Singwi, PRB **6**, 875 (1972)]: RPA = *random phase approximation*; HUBBARD 1957; STLS = Singwi, Tosi, Land, Sjölander 1968; SSSL = Singwi, Sjölander, Tosi, Land 1970; TW = Toigo, Woodruff 1971; PRESENT WORK = Vashishta, Singwi 1972.

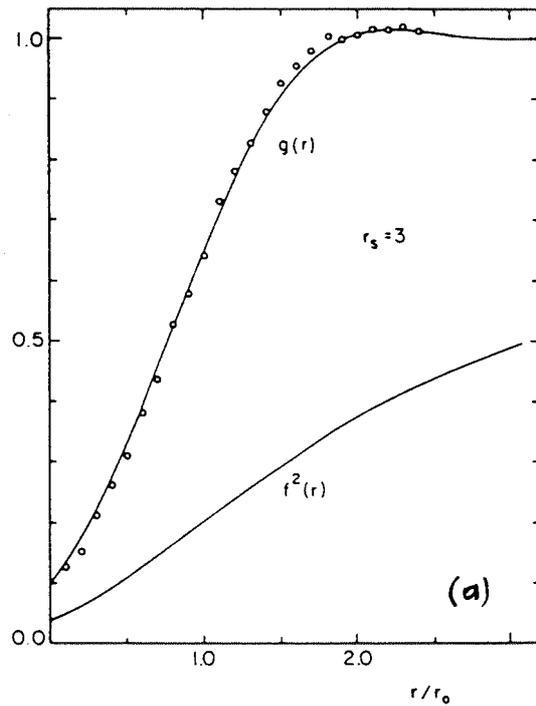


Figure 2.13: The pair-correlation function $g(r)$ for $r_s = 3$ Bohr units: (solid line) FHNC, Lantto 1980; (dots) QMC, Ceperley.

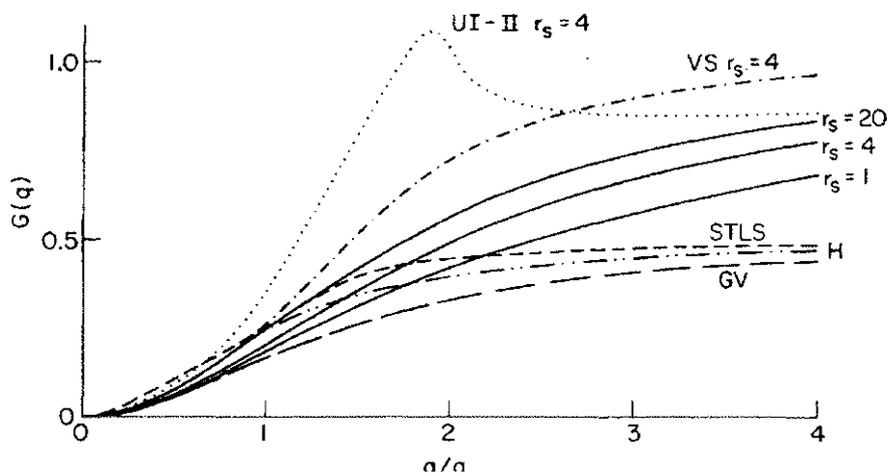


Figure 2.14: Comparison of local-field factors [Iwamoto and Pines, PRB **29**, 3924 (1984)]:

Solid lines = Iwamoto-Singwi (1984); H = Hubbard (1957); STLS = Singwi-Tosi-Land-Sjölander (1968); GV = Geldart-Vosko (1966); VS = Vashishta-Singwi (1972); UI-II = Utsumi-Ichimara (1980).