

Entscheidende Korrelationen

Die Beschreibung korrelierter Elektronen in Festkörpern ist ein faszinierendes und herausforderndes Gebiet der theoretischen Physik.

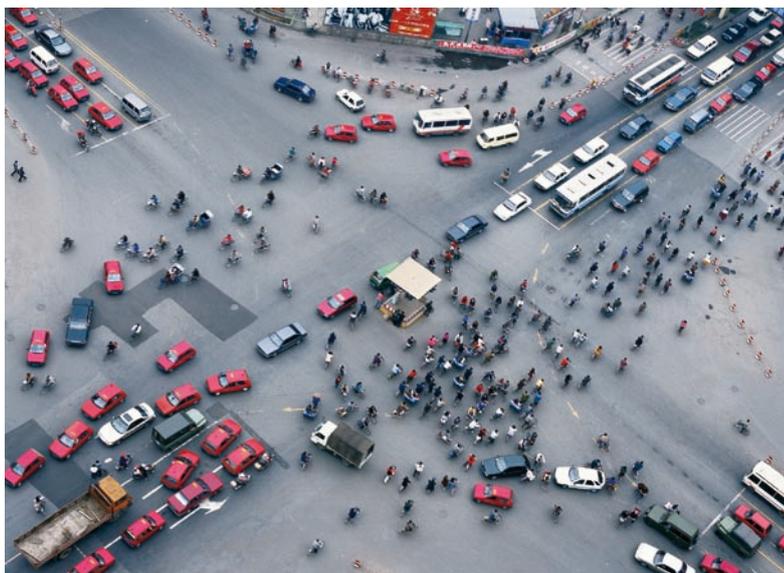
Peter Fulde

In einem Kubikzentimeter eines Festkörpers befinden sich typischerweise 10^{23} Elektronen. Da die Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen relativ stark ist, stellt sich die Frage, wie sich dieses Vielteilchensystem angemessen beschreiben lässt. Es zeigt sich, dass die starken elektronischen Korrelationen neue niedrige Energieskalen generieren und insbesondere eine entscheidende Rolle bei der Supraleitung spielen.

Bereits 1933 ist es Sommerfeld und Bethe mit der nach ihnen benannten Theorie gelungen, zahlreiche Eigenschaften von Metallen zu erklären. Allerdings bleibt der Grund für diesen Erfolg lange Zeit unverstanden, denn die Theorie berücksichtigt zwar das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass nicht mehrere Elektronen die gleichen vier Quantenzahlen haben können, ignoriert jedoch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen völlig. Erst das von Landau eingeführte Konzept der Quasiteilchen, hat – wie wir später sehen werden – diese Diskrepanz verständlicher gemacht.

Die einfachste Möglichkeit, die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander zu verstehen, besteht darin, diese nur im Mittel zu berücksichtigen. Die Bewegung eines Elektrons wird demnach nur dadurch beeinflusst, wo sich die anderen Elektronen im Mittel aufhalten und nicht, wo sie tatsächlich sind. Wenn diese gegenseitige Beeinflussung selbstkonsistent berechnet wird, dann spricht man von der Hartree-Fock-Näherung. In dieser Näherung bewegen sich die Elektronen unabhängig voneinander, da ein Bezug auf die tatsächlichen Positionen der Elektronen untereinander fehlt und elektronische Korrelationen somit nicht vorhanden sind. Bei Molekülen nennt man diese Näherung auch Molekülorbital-Theorie. Die einfachste Weise, den Effekt von Korrelationen zu veranschaulichen, ist mithilfe des Straßenverkehrs. Hier haben wir es auch mit einem Vielteilchensystem zu tun, nämlich den Autos. Auch diese wechselwirken miteinander, nämlich über ein abstoßendes „hard-core“-Potential. Wenn sich die Autos bei ihrer Bewegung im Verkehr danach richten würden, wo die anderen Autos im Mittel sind und nicht danach, wo sie sich tatsächlich befinden, dann wäre das Ergebnis eine zu hohe potentielle Energie, d. h. es gäbe zu viele Zusammenstöße.

Korrelierte Bewegung führt somit zu einer Energieerniedrigung. Um also Korrelationen zu berücksichtigen, muss das Korrelationsloch, welches ein Elektron



Die Verkehrsteilnehmer im dichten Straßenverkehr bewegen sich möglichst korreliert, um Abstoßungen zu minimieren. Das gleiche machen Elektronen in Festkörpern.

um sich herum bildet, hinreichend gut beschrieben werden (im Straßenverkehr ist das der notwendige Abstand zwischen den Autos). Anders ausgedrückt, gilt es zu berücksichtigen, dass Elektronen sich nicht zu nahe kommen sollten, da sonst die Coulomb-Abstoßung zu einer zu hohen Energie führen würde. Dabei liegt die Frage nach der räumlichen Ausdehnung des Korrelationslochs nahe. In einem Metall ist diese typischerweise von der Größe des mittleren Elektronenabstands, mit einer wichtigen Ausnahme. Die spezielle Paarkorrelation, welche zur Bildung von Cooper-Paaren und damit zur Supraleitung führt, hat eine viel größere Ausdeh-

KOMPAKT

- Zur Beschreibung korrelierter Elektronen existieren heute zwei ganz unterschiedliche Verfahren: die Dichtefunktionaltheorie und die Berechnung der Vielteilchen-Wellenfunktion mittels Kumulanten.
- Starke elektronische Korrelationen generieren neue niedrige Energieskalen und damit verbunden eine Vielzahl von Phänomenen wie den Kondo-Effekt.
- Auch die Supraleitung ist ein reiner Korrelationseffekt. Bereits in den 1960er-Jahren wurde ein supraleitender Grundzustand mit endlichem Paarimpuls (FFLO-Zustand) vorhergesagt, für dessen Existenz es seit wenigen Jahren starke Hinweise gibt.

Prof. Dr. Peter Fulde, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, 01187 Dresden, Asia Pacific Center for Theoretical Physics, Pohang, Korea – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Marian-Smoluchowski-Emil-Warburg-Preises 2011.

nung und erstreckt sich bei konventionellen Supraleitern über mehrere Hundert Gitterabstände. Dagegen ist in Isolatoren und Halbleitern die Ausdehnung eines Korrelationslochs wie in Metallen kurzreichweitig, solange wir uns auf den Grundzustand beschränken. Wird dem System jedoch ein zusätzliches Elektron hinzugefügt, dann hat dessen Korrelationsloch eine sehr große Ausdehnung. Das Teilchen erzeugt eine langreichweitige Polarisationswolke, mit der andere Teilchen auf Distanz gehalten werden.

Zur Beschreibung korrelierter Elektronen oder allgemein zur Berechnung elektronischer Strukturen haben sich zwei ganz unterschiedliche Verfahren herausgebildet. Das eine ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [1, 2]. Diese hat das Gebiet geradezu revolutioniert. Die Grundidee ist dabei, die Berechnung einer Vielelektronenwellenfunktion bewusst zu vermeiden und statt dessen Grundzustandseigenschaften wie die Dichte- oder Spindichteverteilung direkt zu berechnen. Das geschieht mithilfe eines Dichtefunktionals, für welches plausible Annahmen gemacht werden. Das Verfahren ist einfach, falls ein lokales Funktional (LDA) verwendet wird, und gibt, was den Grundzustand betrifft, erstaunlich gute Resultate. Das geht gut, solange die Korrelationen nicht zu stark sind. Dann werden nichtlokale oder orbitalabhängige Korrelationen unvermeidbar. Wendet man die Theorie auch zur Berechnung von Energiebändern an, erhält man insbesondere bei Metallen ebenfalls oft gute Ergebnisse, obwohl eine theoretische Basis dafür eigentlich fehlt. Dagegen bereitet z. B. die Berechnung der Energielücke eines Halbleiters prinzipielle Schwierigkeiten, und die gemachten Näherungen sind vollkommen unkontrolliert.

Das zweite, alternative Verfahren besteht darin, doch Vielelektronen-Wellenfunktionen auszurechnen [3]. Hier stellt sich sofort die Frage, wie man solch eine Funktion für einen unendlichen Festkörper überhaupt formulieren kann, denn die Korrekturen zu einer Hartree-Fock-Wellenfunktion finden überall im Raum statt und müssen deshalb im gesamten Raum vorgenommen werden. Mithilfe von Kumulanten ist das jedoch auf relativ einfache Weise möglich. Die Kumulante eines Matrixelements von Operatorprodukten erhält man, wenn man von diesen alle diejenigen Terme abzieht, die sich als Produkte von Matrixelementen schreiben lassen. Das spielt bei Clusterentwicklungen, z. B. der freien Energie, eine große Rolle. Rechnungen dieser Art sind aufwändiger als solche, die auf DFT basieren. Sie haben jedoch den Vorteil, dass hier alle Näherungen kontrolliert sind. Dabei wird stark der lokale Charakter des Korrelationslochs benutzt. Schwierigkeiten gibt es zum Teil bei Metallen, bei denen die LDA gerade besonders gut ist. Der Grund ist, dass sich dort lokale Funktionen (z. B. Wannier-Orbitale) schlecht definieren lassen, die man zur Modellierung des Korrelationslochs braucht. Energiebänder für Quasiteilchen lassen sich ebenfalls berechnen, z. B. auch Energielücken von Halbleitern. Unter einem Quasiteilchen verstehen wir das Elektron (oder Loch) mit seiner korrelierten Umgebung (Korrelationsloch).

Beide bewegen sich in der Quasiteilchennäherung zusammen als Einheit durch das System. Das Korrelationsloch hat jedoch innere Freiheitsgrade, die angeregt werden können und zu Satellitenstrukturen in der Zustandsdichte führen. Ein Beispiel ist die Struktur 6 eV unterhalb der Fermi-Energie in Ni-Metall. Diese mit wellenfunktionsbasierten Verfahren zu berechnen ist eine sehr interessante Aufgabe, die noch in den Kinderschuhen steckt. Projektionsoperatoren, welche diese gedämpften Anregungen herausfiltern, sind hier von Nutzen. Zusammenfassend kann man feststellen, dass neben DFT auch wellenfunktionsbasierte Verfahren unbedingt parallel weiterentwickelt werden sollten. Für ein detailliertes Verständnis elektronischer Korrelationen muss man einfach die Wellenfunktionen kennen.

Schwergewicht auf Quasiteilchen

Starke elektronische Korrelationen haben die Eigenschaft, neue niedrige Energieskalen zu generieren. Die normale Energieskala in einem Metall ist durch die Fermi-Energie ϵ_f mit einigen eV vorgegeben. In Isolatoren ist sie typisch gegeben durch die Breite des Valenz- oder Leitungsbands. In Verbindungen der Seltenen Erden sind die 4f-Elektronen in den teilgefüllten 4f-Schalen stark korreliert und als Folge lokalisiert. Ihr Grundzustand wird durch die Hundschen Korrelationen festgelegt. Anregungen im Kristallfeld der Umgebung sind hier von der Ordnung 1 bis 50 meV, d. h. wir haben es mit einer kleinen Energieskala zu tun. Ebenso führen interatomare Wechselwirkungen zu niederenergetischen Spinanregungen. Spin- und Ladungsfreiheitsgrade sind in diesem Fall, z. B. beim Gd, getrennt, denn eine Spinwellenanregung in Gd beeinflusst die Ladungsfreiheitsgrade nicht. In Ce- oder Yb-Verbindungen sind die 4f-Elektronen nicht ganz so stark korreliert wie beim Gd. Dann sind die Spin- und Ladungsfreiheitsgrade schwach miteinander gekoppelt.

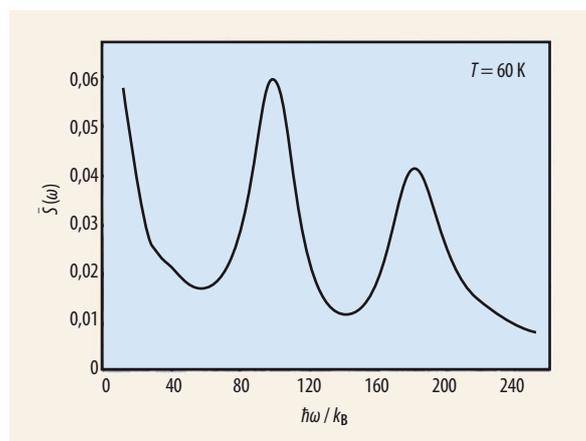


Abb. 1 In der mit Neutronen beobachteten Kristallfeld-Aufspaltung (CEF) von CeAl_2 beobachtet man statt einer einzigen CEF-Anregung mit $\Delta/k_B \cong 100 \text{ K}$ zwei Resonanzen, die sich als bindender und antibindender Zustand eines gekoppelten Systems bestehend aus einer CEF-Anregung und eines optischen Phonons vergleichbarer Energie verstehen lassen. $\tilde{S}(\omega)$ ist die Spektralfunktion (aus [7]).

Das führt zum Kondo-Effekt, bei dem es zu einer Singulettbildung zwischen den 4f-Elektronen von Ce und den Leitungselektronen kommt. Diese Singulettzustände sind meist mit einer Energie von wenigen meV aufzubrechen. Die dabei entstehenden fermionischen Anregungen führen zu schweren Quasiteilchen mit einer effektiven Masse, die bis zur tausendfachen Masse freier Elektronen reichen kann. Metalle mit schweren Quasiteilchen, die zum ersten Mal in CeAl_3 beobachtet wurden, sind weiter verbreitet als lange Zeit vermutet worden ist. Während früher die Meinung vorherrschte, dass der Kondo-Effekt die alleinige Ursache für die Entstehung schwerer Quasiteilchen sei, weiß man inzwischen, dass es eine Reihe verschiedener Ursachen dafür gibt [4]. So können auch Ladungsordnung wie z. B. beim Yb_4As_3 die Ursache sein. Andere Beispiele sind das duale, d. h. lokalisierte wie itinerante Verhalten von 5f-Elektronen in verschiedenen Orbitalen (UPt_3 , UPd_2Al_3), der Zeeman-Effekt ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$) oder Elektronen in sogenannten frustrierten Gitterstrukturen (LiV_2O_4), die ebenfalls zu schweren Quasiteilchen führen. Auch in der Nähe magnetischer Phasenübergänge (YMn_2) können schwere Quasiteilchen auftreten.

Die niederenergetischen Kristallfeldanregungen in 4f-Systemen wechselwirken allgemein sowohl mit Leitungselektronen als auch mit Gitterschwingungen, d. h. Phononen. Eine Vielzahl physikalischer Effekte resultiert aus diesen Wechselwirkungen [5]. Stellvertretend seien genannt eine Vergrößerung der effektiven Masse der Leitungselektronen (bei Pr-Metall um einen Faktor fünf), ein anomales Verhalten der Thermokraft bei tiefen Temperaturen (PrPb_3) sowie ein charakteristischer Temperaturverlauf des Widerstands $\rho(T)$ sowie der Linienbreiten von Kristallfeldanregungen. Die Wechselwirkung mit Phononen führt u. a. zu einer Magnetfeldabhängigkeit der Phononen, da das Feld an den Kristallfeldniveaus angreift und somit über die Wechselwirkung auch an den Phononen, oder zu einer feldinduzierten akustischen Doppelbrechung. Auch ein gebundener Zustand zwischen einer Kristallfeldanregung und Phononen konnte in CeAl_2 nachgewiesen werden [6, 7] (Abb. 1).

Korrelationen und Supraleitung

Das berühmteste Beispiel eines reinen Korrelationseffekts ist jedoch das Phänomen der Supraleitung. Nachdem mehrere frühere Versuche fehlgeschlagen waren, gelang 1957 Bardeen, Cooper und Schrieffer eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen. Die wesentliche Erkenntnis ist, dass es beim Supraleiter zur Bildung von Elektronenpaaren kommt, wobei der mittlere Durchmesser dieser Paare sehr viel größer ist als der mittlere Elektronenabstand. Dabei wird angenommen, dass die zu paarenden Objekte, hier Elektronen mit entgegengesetzten Spins, das gleiche chemische Potential haben, d. h. dass sie in gleicher Anzahl vorhanden sind. Aber was passiert, wenn eine Differenz

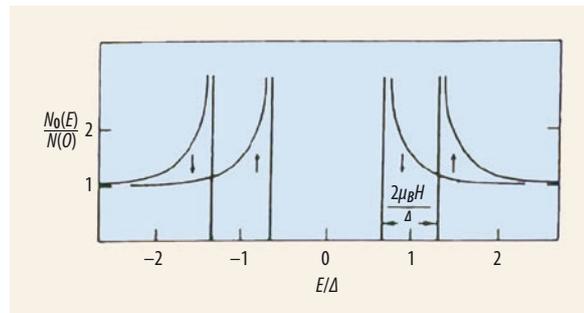


Abb. 2 Die Zeeman-Aufspaltung der Quasiteilchen-Zustandsdichte eines BCS-Supraleiters (hier schematisch gezeigt) wurde 1970 zum ersten Mal von Meservey et al. [8] beobachtet.

$\delta\mu$ im chemischen Potential vorhanden ist, d. h. wenn die Anzahl der beiden Teilchensorten verschieden ist? Die Antwort ist nicht nur für Supraleiter von Interesse, wo eine Differenz $\delta\mu$ durch einen Zeeman-Term μH bei angelegtem Magnetfeld oder Austauschfeld entstehen kann. Auch bei der Paarbildung von down- und up-Quarks in dichter Materie, wie sie in Neutronensternen vorhanden ist, oder bei ultrakalten Atomen ist die Frage von Relevanz. So trifft z. B. bei der Paarung von u- und d-quarks (colour superconductivity) eine Differenz der Potentiale $\mu_d - \mu_u = \mu_c$ auf, wo μ_c das Potential der Elektronen bezeichnet. Solange die Zeeman-Energie von Elektronen hinreichend klein gegenüber der Energielücke, d. h. der Bindungsenergie eines Cooper-Paares ist, kommt es einfach zu einer Zeeman-Aufspaltung der BCS-Zustandsdichte. Diese ließ sich erstmals an Al-Tunnelkontakten im parallelen Magnetfeld beobachten [8] (Abb. 2). Im Folgenden wurde diese Aufspaltung sehr erfolgreich für spinpolarisiertes Tunneln eingesetzt [9]. Wenn $\delta\mu$ weiter anwächst, dann gibt es einen von der Temperatur T abhängigen Bereich, in dem ein supraleitender Zustand mit einem endlichen Paarimpuls die niedrigste Energie hat. Der Bereich dieses inhomogenen supraleitenden Zustands hängt stark von der Dimension ab sowie vom Landau-Parameter F_0^* . Letzterer beschreibt einen antisymmetrischen Anteil der Quasiteilchenwechselwirkung. Während der Bereich in drei Dimensionen (3D) relativ klein ist, wächst er in 2D stark an und ist in 1D unbeschränkt. Ist der Ordnungsparameter klein (Ginzburg-Landau-Bereich), dann hat in 3D der energetisch günstigste inhomogene Zustand einen Ordnungsparameter, welcher auf einem fcc-Gitter verschwindet. Die Gitterkonstante ist dabei von der Größe der Kohärenzlänge des Supraleiters. Ein supraleitender Grundzustand mit einem endlichen Paarimpuls wird allgemein als FFLO-Zustand bezeichnet [10 – 12]. Die Suche nach solch einem inhomogenen Zustand war lange Zeit wenig erfolgreich. Das lag vermutlich daran, dass zwei recht stringente Voraussetzungen für das Auftreten dieses Zustandes erfüllt sein müssen: Die freie Weglänge muss groß sein im Vergleich zur Kohärenzlänge, und der Effekt des Magnetfeldes auf die Elektronenbahn über $(1/2m) (\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A})^2$ muss klein sein, verglichen mit dem Effekt auf den Spin, d. h. dem Zeeman-Term. Übrigens entfallen diese Bedingungen bei den Quarks.

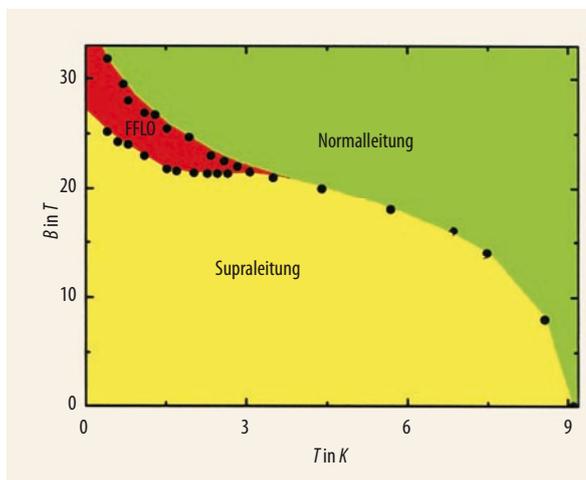


Abb. 3 Im Phasendiagramm des organischen Supraleiters κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ findet man bei tiefen Temperaturen die FFLO (Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov)-Phase.

In den letzten Jahren sind jedoch starke Hinweise für das Auftreten von FFLO-Zuständen gefunden worden. Die intermetallische Verbindung CeCoIn $_5$ erfüllt die oben genannten Voraussetzungen in idealer Weise wegen einer quasi-2D-Gitterstruktur und dem Auftreten von schweren Quasiteilchen (d. h. kleiner Magnetfeldeffekt auf die Elektronenbahnen). Man findet, dass in hohen Feldern gleichzeitig mit einer neuen supraleitenden Phase ein induzierter Antiferromagnetismus auftritt, was mit einer Modenkopplung gut zu verstehen ist. Auch in dem 2D-System κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ ist in hohen Magnetfeldern parallel zu den Schichten ein neuer supraleitender Zustand klar identifizierbar (Abb. 3). Andere 2D-Systeme wie λ -(BETS) $_2$ Ga(Fe)Cl $_4$ und (TMTSF) $_2$ ClO $_4$ zeigen ebenfalls Anzeichen für einen Übergang in einen inhomogenen Zustand, wenn das Magnetfeld hinreichend groß ist. Eine Zusammenfassung findet man in [13].

Das vermutlich wichtigste Beispiel für das Auftreten eines FFLO-artigen Zustands sind sogenannte π -Kontakte. Sie bestehen aus Nb-Cu/Ni-Nb-Schichten und haben die Eigenschaft, dass bei geeigneter Dicke der ferromagnetischen Cu/Ni-Schicht der supraleitende Ordnungsparameter von einer Seite zur anderen sein Vorzeichen ändert. Das ist gleichbedeutend mit einer Phasenänderung um π (Bulaevskii, Buzdin, Ryzanov u. a., siehe z. B. [14]). Eine solche Phasenverschiebung bedeutet, dass ein supraleitender Ring mit einem π -Kontakt im Grundzustand einen Strom tragen muss, der die Phase π kompensiert. Da der Strom in beide

Richtungen fließen kann, ist der Grundzustand zweifach entartet. Heute ist es möglich, robuste π -Kontakte zu produzieren, die sich als Phasenschieber oder Frequenzvervielfältiger eignen. Auch Qubits lassen sich damit erzeugen. Sie sind ein Beispiel dafür, wie eine ursprünglich nur auf Erkenntnisgewinn ausgerichtete Forschung nach vielen Jahren zu einer sehr nützlichen Anwendung führen kann.

Danksagung

Mein Dank gilt einer großen Zahl von Mitarbeitern, mit denen ich das Privileg hatte zusammenzuarbeiten. Während der letzten Jahre waren das insbesondere P. Thalmeier, G. Zwicknagl, H. Stoll, I. Eremin, F. Pollmann und L. Hozoi – um nur einige zu nennen.

Literatur

- [1] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)
- [2] W. Kohn und L. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [3] P. Fulde, Adv. Physics **51**, 909 (2002)
- [4] P. Fulde, P. Thalmeier und G. Zwicknagl, in: H. Ehrenreich und N. Sneddon (Hrsg.), Solid State Physics **60**, Elsevier (2006)
- [5] P. Fulde, in: K. A. Gschneidner und L. Eyring (Hrsg.), Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth, Bd. 2, North-Holland, Amsterdam (1979)
- [6] M. Löwenhaupt, B. D. Rainford und F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **42**, 1709 (1979)
- [7] P. Thalmeier und P. Fulde, Phys. Rev. Lett. **49**, 1588 (1982)
- [8] R. Meservey, P. M. Tedrow und P. Fulde, Phys. Rev. Lett. **25**, 1270 (1970)
- [9] R. Meservey und P. M. Tedrow, Phys. Reports **238**, 173 (1994)
- [10] P. Fulde und R. A. Ferrell, Phys. Rev. **135**, A550 (1964)
- [11] A. I. Larkin und Y. N. Ovchinnikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47**, 1136, (1964), engl. Übersetzung: Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965)
- [12] M. Eschrig, Physics Today, Januar 2011, S. 43
- [13] G. Zwicknagl und J. Wosnitza, in: L. N. Cooper und D. Feldman (Hrsg.), 50 Years of BSC Theory, World Scientific, Singapur (2011)
- [14] A. I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005)

DER AUTOR

Peter Fulde war Gründungsdirektor des MPI für Physik komplexer Systeme. Er ist bekannt durch eine Reihe von wichtigen Beiträgen auf dem Gebiet der Festkörperphysik und der Quantenchemie, darunter die Entdeckung des inhomogenen supraleitenden FFLO-Zustands. Fulde hat herausragende Beiträge zur Theorie korrelierter Elektronen geleistet. Seit 2007 ist er Präsident des „Asia Pacific Center for Theoretical Physics“ in Pohang und Professor an der Technischen Universität von Pohang (POSTECH) in Korea.

