

KfK 3323

Mai 1982

Eine Ortsraummethode zur Berechnung der orbitalen Suszeptibilität für einfache Metalle und Übergangsmetalle

J. Benkowitsch

Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3323

Eine Ortsraummethode zur Berechnung
der orbitalen Suszeptibilität für ein-
fache Metalle und Übergangsmetalle

J. Benkowitsch

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

A b s t r a c t

BENKOWITSCH, JOHANN:

EINE ORTSRAUMMETHODE ZUR BERECHNUNG DER ORBITALEN SUSZEPTIBILITÄT FÜR EINFACHE METALLE UND ÜBERGANGSMETALLE

Thema dieser Arbeit ist die magnetische Suszeptibilität von Metallelektronen, die durch ihre Bahnbewegung im Festkörper verursacht wird. Diese sogenannte orbitale Suszeptibilität hat große Bedeutung für die Übergangsmetalle, wo sie in manchen Fällen die durch die Elektronenspins bedingte Suszeptibilität übersteigt. Die gesamte orbitale Suszeptibilität wird zerlegt in drei Bestandteile, die zu den folgenden geläufigeren Suszeptibilitäten in enger Analogie stehen. Diese sind der Langevin Diamagnetismus von Atomen, der Van Vleck Paramagnetismus und der Landau Diamagnetismus des freien Elektronengases.

Ausgehend von der Störungstheorie erster Ordnung für den Einfluß eines schwachen, räumlich und zeitlich konstanten Magnetfeldes auf das Magnetische Moment des Elektronenstromes wird die orbitale Suszeptibilität berechnet und mit Hilfe von Greenschen Funktionen im Ortsraum ausgedrückt. Die Daten der Elektronenstruktur werden mit Hilfe von Clusterrechnungen für periodische Festkörper nach Ries und Winter bestimmt. Die Methode wird am freien Elektronengas getestet und dann auf das einfache Metall Aluminium und das Übergangsmetall Niob angewandt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist gut. Insbesondere gelingt es zum ersten Mal, den Landau Beitrag zur orbitalen Suszeptibilität für Übergangsmetalle separat zu berechnen. Entgegen den üblichen Vorstellungen ist er paramagnetisch und betragsmäßig etwa fünf mal größer als erwartet.

Neben den Ergebnissen zur orbitalen Suszeptibilität zeigt diese Arbeit, daß die Berechnung von Materialeigenschaften mit Hilfe von Greenschen Funktionen in Ortsraumdarstellung eine echte Alternative zu den üblichen Methoden ist, die von der Impulsdarstellung ausgehen.

A b s t r a c t

BENKOWITSCH, JOHANN:

A REAL SPACE METHOD FOR THE CALCULATION OF THE ORBITAL SUSCEPTIBILITY OF SIMPLE METALS AND TRANSITION METALS

This work is concerned with the magnetic susceptibility of electrons in metals caused by the orbital motion in the solid. This so called orbital susceptibility is important especially for transition metals where it is often bigger than the spin paramagnetism. The whole orbital susceptibility is decomposed into three contributions which stand in close analogy to the following more familiar susceptibilities. These are the Langevin Diamagnetism, the Van Vleck Paramagnetism and the Landau Diamagnetism of the free electron gas.

Starting from first order perturbation of a weak magnetic field, constant in space and time, the induced orbital magnetic moment is calculated. From the magnetic moment, the susceptibility is calculated and expressed by means of Greens functions in real space representation. The electronic properties of the solid are calculated by means of large cluster calculations after Ries and Winter.

The method is tested with the model of a free electron gas and then applicated for the calculation of the simple metal aluminum and the transition metal niobium. The agreement between experiment and theory is good. In this work the Landau contribution for transition metals is calculated for the first time separately. In contrary to the usual opinion it is paramagnetic and five times stronger than expected.

In addition to the results of the orbital susceptibility this work shows, that the calculation of material properties by means of Greens functions in real space is a valuable alternative to the usual used momentum space methods.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Formulierung	8
3. Berechnung der Greenschen Funktion über den. Streuformalismus	16
4. Das freie Elektronengas - Test des Formalismus und der Numerik	21
4.1 χ_{Orb} für das freie Elektronengas	21
4.2 Freies Elektronengas im fcc-Gitter von Alu- minium mit einer Elektronendichte von 3 Elek- tronen pro Gitterpunkt	23
4.3 Freies Elektronengas im bcc-Gitter von Niob mit einer Elektronendichte von 5 Elektronen pro Gitterpunkt	27
5. Reale Metalle	30
5.1 Beispiel für ein einfaches Metall: Aluminium	31
5.11 Vergleich der Resultate mit denen des freien Elektronengases	31
5.12 Vergleich mit dem Experiment	35
5.13 Vergleich mit theoretischen Resultaten anderer Autoren	36
5.2 Beispiel für ein Übergangsmetall: Niob	37
5.21 Vergleich der Resultate mit denen des freien Elektronengases	37
5.22 Vergleich mit dem Experiment	43
5.23 Vergleich mit den theoretischen Resultaten anderer Autoren	49
5.3 Diskussion der Ergebnisse	51
6. Zusammenfassung	53

Anhang

	Seite
A : Beweis zu Kapitel 2	54
B : Zerlegung der orbitalen Suszeptibilität in die Bestandteile χ_{dia} , χ_{vv} und χ_{L}	56
C : Berechnung der Greenschen Funktion mit Hilfe der Clustermethode	62
D : Analytische Berechnung von χ_{orb} für das freie Elektronengas	65
E : Extrapolation der Elektronenstrukturdaten für höhere Drehimpulse	68
Literaturverzeichnis	71
Symboltabelle	75
Danksagung	78

1. Einleitung

Ein wichtiges Ziel der modernen Festkörperphysik ist es, Stoffeigenschaften ausgehend von den Eigenschaften der Atome und deren spezieller Anordnung Stoffeigenschaften "from first principles" zu berechnen.

Im Blickpunkt dieser Arbeit steht die magnetische Suszeptibilität in räumlich und zeitlich konstantem Magnetfeld. Sie befaßt sich mit Stoffen ohne "Inneren Magnetismus" wie z.B. Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus. Auch der Einfluß von Spinwellen soll hier nicht betrachtet werden. Unter Vernachlässigung der Spinbahnkopplung besteht die Suszeptibilität aus dem Beitrag der Elektronenspins und einem Anteil, der von der Bahnbewegung der Elektronen herrührt und hier mit "orbitaler Suszeptibilität" bezeichnet wird.

$$\chi_{\text{ges}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} \quad (1)$$

Für die Spinsuszeptibilität hat bereits Stoner /1/ theoretische Vorstellungen entwickelt, die mit den von Vosko und Perdew /2/ sowie von Gunnarson /3/ eingeführten Erweiterungen mit Erfolg zur Berechnung dieser Größe verwendet werden.

Deshalb liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Berechnung der orbitalen Beiträge. Hier besteht keine einheitliche Begriffsbildung. In vielen Arbeiten ist vom Diamagnetismus der Leitungselektronen oder vom orbitalen Paramagnetismus oder vom Bandparamagnetismus der Valenzelektronen die Rede. Die Autoren berechnen in vielen Fällen nur Teilbeiträge zur orbitalen Suszeptibilität oder suggerieren unberechtigter Weise ein bestimmtes Vorzeichen des orbitalen Beitrages. Die im formellen Teil dieser Arbeit

durchgeführte Zerlegung der gesamten, durch die Bahnbewegung der Elektronen verursachte Suszeptibilität in physikalisch sinnvolle Bestandteile bringt eine Klärung der Begriffe. Diese Bestandteile der orbitalen Suszeptibilität sind:

χ_{dia} : der atomare Diamagnetismus der Rumpfelektronen mit einem analogen Anteil für die Valenzelektronen

χ_{VV} : der Van Vleck Paramagnetismus für Elektronen auf inneren, nicht voll besetzten Schalen und für die Valenzelektronen

χ_{L} : der für nicht freie Elektronen verallgemeinerte Landau Diamagnetismus, der für kompliziertere Stoffe keiner Vorzeichenbeschränkung unterliegt, wie später am Beispiel von Niob deutlich wird.

$$\chi_{\text{orb}} = \chi_{\text{VV}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{L}} \quad (2)$$

Berechnungen zur Bestimmung von χ_{orb} haben eine lange, interessante Vorgeschichte. Ausgehend von Überlegungen an klassischen Systemen war man vor 1930 der Meinung, die orbitale Suszeptibilität des freien Elektronengases würde verschwinden. Van Leuven /4/ zeigte dies auch bei halbklassischer Behandlung der Quanteneffekte mit Hilfe allgemeiner thermodynamischer Überlegungen. Im Jahre 1930 berechnete Landau für das freie, entartete Elektronengas seinen berühmten Diamagnetismus /5/.

$$\chi_{\text{orb}}^{\text{freie El.}} = \chi_{\text{L}}^{\text{freie El.}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{spin}}^{\text{Pauli}} \quad (3)$$

Er berechnete die Einelektronenzustände im Magnetfeld H , bildete daraus die große Zustandssumme und berechnete über die freie Energie F die Bahnsuszeptibilität nach:

$$\chi_{\text{orb}} = -\frac{1}{H} \frac{\delta F(H)}{\delta H} \quad (4)$$

Die Landaususzeptibilität ist ein reiner Quanteneffekt. Um eine anschauliche Vorstellung des zugrunde liegenden Mechanismus zu bekommen, hat Teller /6/ χ_L im Ortsraum berechnet. In seiner Formulierung wird χ_L durch χ_L^{frei} Oberflächenströme verursacht, die für den Grenzfall unendlich großen Volumens einen endlichen Beitrag liefern, der nicht von den speziellen Eigenschaften der Oberfläche abhängt. 1932 versuchte Peierls /7/ das Resultat für freie Elektronen von Landau auf Elektronen im periodischen Potential zu verallgemeinern. Er erhielt neben weiteren Termen den berühmten Landau-Peierls Term.

$$\chi_{LP} = - \frac{\mu_b^2 \cdot 2m^2}{3(2\pi)^3 h^4} \int \frac{ds}{|\nabla_k E(k)|} \cdot \left\{ \frac{\delta^2 E(k)}{\delta k_x^2} \frac{\delta^2 E(k)}{\delta k_y^2} - \left(\frac{\delta^2 E(k)}{\delta k_x \delta k_y} \right)^2 \right\} \quad (5)$$

Die Beziehung stellt ein Integral über die Krümmungen der Fermifläche im Impulsraum dar. Für freie Elektronen ist χ_{LP} identisch mit χ_L . Unter der Annahme einer parabolischen Energie-Impuls Zusammenhanges erhielt er die folgende Näherung:

$$\chi_{LP} = \chi_L^{\text{frei}} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_F^{\text{Metall}}}{\epsilon_F^{\text{frei}}}} \quad (6)$$

Sie wird sehr häufig für die Abschätzung dieses Beitrages auch bei komplizierteren Metallen verwendet. Schon Peierls hat in seiner Arbeit /7/ erwähnt, daß man für kompliziertere Metalle weder über das Vorzeichen, noch über den Betrag dieses Teiles der orbitalen Suszeptibilität bestimmte Aussagen machen kann. In den folgenden Jahren bis 1960 befaßten sich besonders Wilson und Sondheimer /8,9,10,11,12/ mit der Verallgemeinerung des Landauschen Resultates. Sie fanden zusätzliche Terme zur orbi-

talen Suszeptibilität, die dem Landau Peierls Term ähnlich sind, die aber, da sie Interbandbeiträge sind für das freie Elektronengas verschwinden. Wegen des Fehlens dieser Interbandbeiträge ist die oben angegebene Näherungsformel (6) von Peierls selbst für einfache Metalle unbrauchbar /13/. Kubo und Ubata /14/ wiesen 1956 auf einen weiteren, bisher unberücksichtigten, zum Van Vleck Paramagnetismus /15/ analogen Beitrag hin.

$$\chi_{VV} = \mu^2 \cdot \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \frac{f(E_n(k)) - f(E_{n'}(k))}{E_{n'}(k) - E_n(k)} |\langle n,k | L_z | n',k \rangle|^2 \quad (7)$$

Wegen der Monotonie der Fermifunktion $f(\epsilon)$ ist dieser Beitrag paramagnetisch. Er wird oft auch mit Bandparamagnetismus bezeichnet und übersteigt bei vielen Übergangsmetallen sogar die Spinsuszeptibilität. Erst 1959 (Hebborn u. Sondheimer) /11/ und 1964 (Hebborn, Luttinger, Sondheimer u. Stiles) /16/ gelang es, eine Beziehung für die vollständige orbitale Suszeptibilität anzugeben.

Bei dieser Berechnung ging man von einem räumlich variierenden Magnetfeld aus; am Ende der Rechnung läßt man dann die Periode gegen unendlich gehen. Die Auswertung dieser Formeln erwies sich allerdings als sehr schwierig. Für reale Substanzen wurden sie niemals vollständig berechnet.

In den folgenden Jahren waren viele Autoren bemüht, für spezielle Beispiele von einfachen Metallen und Übergangsmetallen einen vereinfachten Formalismus der orbitalen Suszeptibilität anzuwenden. Ein Beispiel dafür ist die Anwendung des Pseudopotentialformalismus auf die Alkali-Metalle und Aluminium von Misra und Roth /18/. Mori berechnete mit den Resultaten früherer Band-Strukturrech-

nungen /40,41/ χ_{spin} und χ_{VV} für einige Übergangsmetalle /42/ und untersuchte den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung und der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Suszeptibilität der Übergangsmetalle. Place und Rhodes berechneten 1971 mit extremen "tight binding" Näherungen obere Schranken für χ_{VV} von Übergangsmetallen. Oh, Harmon, Liu und Sinha berechneten ($\chi_{\text{VV}} + \chi_{\text{dia}}$) und magnetische Formfaktoren für Chrom. Für die Diskrepanz von ca. 26 % machten sie die bei der Rechnung vernachlässigten Terme (χ_{L}) verantwortlich. Große Anstrengungen bei der Berechnung der orbitalen Suszeptibilität haben auch Shimizu et. al. /21/ unternommen. 1979 gelang es ihnen, die gesamte orbitale Suszeptibilität in einheitlicher Weise für alle Substanzen zu berechnen. Wegen der großen numerischen Schwierigkeiten beschränkten sie sich auf räumlich und zeitlich konstante Magnetfelder. Sie verwendeten die Beziehung von Hebborn und March /22/ für die q-abhängige Suszeptibilität.

$$\begin{aligned} \chi_{\text{orb}}(q) = & - \frac{2e^2}{mc^2 \cdot q^2} \sum_{k,n} f(E_{k,n}) \\ & - \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 q^2} \sum_{k,k'} \sum_{n,n'} \frac{[f(E_{k,n}) - f(E_{k',n'})]}{E_{k',n'} - E_{k,n} + i\delta\hbar} \\ & \langle k,n | e^{iqY} \frac{\delta}{\delta X} | k',n' \rangle \langle k',n' | e^{-iqY} \frac{\delta}{\delta X} | k,n \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

Den Grenzübergang $q \rightarrow 0$ führten sie numerisch durch. Die numerischen Schwierigkeiten sind jedoch beträchtlich. Divergente Terme müssen mit Hilfe von numerischen ad hoc Annahmen separiert werden. Dennoch sind die Ergebnisse für Chrom recht befriedigend ($\chi_{\text{theoret}} = 137 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$, $\chi_{\text{exp}} = 160 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$). In der vorliegenden Arbeit wird eine alternative, numerisch handhabbare Methode angegeben, die

gesamte orbitale Suszeptibilität sowohl für einfache Metalle als auch für Übergangsmetalle in einheitlicher Weise zu berechnen.

Wie bei Ichimaru /23/ ist der Ausgangspunkt nicht die freie Energie im Magnetfeld, sondern der in linearer Näherung berechnete Magnetisierungsstrom, welcher vom Magnetfeld im Metall induziert wird. Zur Formulierung werden Greensche Funktionen in Ortsraumdarstellung verwendet. Für die q -abhängige Suszeptibilität wird zunächst eine zu (8) analoge Beziehung abgeleitet für die der Grenzübergang $q \rightarrow 0$ analytisch durchgeführt wird. Die oben genannten Beiträge χ_{VV} , χ_{dia} , χ_L können separat angegeben und berechnet werden, wodurch ein besseres physikalisches Verständnis des Phänomens möglich ist. Insbesondere ist es damit zum ersten Mal möglich, den Landau Term separat zu berechnen und seine Werte mit häufig in der Literatur gemachten Annahmen zu vergleichen. Ein weiterer Vorteil der hier beschriebenen Methode besteht darin, daß man die effektive Reichweite der mit der Suszeptibilität verknüpften Korrelationsfunktionen im Ortsraum studieren kann.

Es stellt sich heraus, daß die orbitale Suszeptibilität ein relativ lokales Phänomen ist, bei dem Entfernungen von ein bis zwei Gitterkonstanten eine Rolle spielen. Es gehen auch in die Berechnung der Suszeptibilität über Magnetisierungsströme nur Eigenschaften des unendlich ausgedehnten Mediums ein, während die Oberfläche des Materials außer Betracht bleiben kann. Das ist, wenn man sich die oben zitierten Überlegungen Tellers vergegenwärtigt, nicht von vorneherein klar.

Das folgende Kapitel 2 enthält den formalen Teil der Arbeit. Die Auswertung der Formeln geschieht mit Hilfe der von Ries und Winter /24/ entwickelten Clustermethode, die es im Rahmen der Streutheorie /25,26,27/ gestattet, die Greensche Funktion

im Ortsraum über die Matrixelemente des Streuwegoperators zu berechnen. Zu diesem Zweck werden die Formeln in Kapitel 3 mit Hilfe der Matrixelemente des Streuwegoperators ausgedrückt. Wie aus der Geschichte klar wird, liegt ein wesentliches Problem bei der Berechnung der orbitalen Suszeptibilität in der numerischen Auswertung. Deshalb werden in Kapitel 4 die Numerik und das Konvergenzverhalten, sowie die Reichweite der Korrelationsfunktion im Ortsraum am analytisch berechenbaren Beispiel des freien Elektronengases untersucht. In Kapitel 5 wird die Methode auf reale Metalle angewandt. Als Beispiel für ein einfaches Metall wird Aluminium und als Beispiel für ein Übergangsmetall wird Niob ausgewählt. Die Resultate werden mit den experimentellen Werten und den Resultaten anderer Autoren verglichen. In Kapitel 6 werden die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

2. Formulierung

Dieses Kapitel enthält die Ableitung der Formeln für die orbitale Suszeptibilität. Es werden atomare Einheiten verwendet ($\hbar = 1$).

Entsprechend dem Vorbild von Hebborn, Sondheimer et. al. /16/ wird die orbitale Suszeptibilität für ein örtlich variables, zeitlich konstantes Magnetfeld berechnet.

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (9)$$

Am Ende der Rechnung wird das Resultat für ein räumlich konstantes Magnetfeld durch die Grenzwertbildung $|\vec{q}| \rightarrow 0$ gewonnen. Der von einem Vektorpotential induzierte Strom der Elektronen wird durch die folgende nichtlokale Beziehung beschrieben.

$$\vec{j}_\alpha(\vec{r}) = \int d^3r' D_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot A_\beta(\vec{r}') \quad (10)$$

Der Tensor 2. Stufe $D_{\alpha\beta}$ steht für die Korrelationsfunktion, die im Falle der linearen Näherung nicht von \vec{A} abhängt. Im folgenden wird eine vektorielle Schreibweise gewählt.

$$\vec{j}(\vec{r}) = \int d^3r' \vec{D}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \vec{A}(\vec{r}') \quad (10)$$

Die zugehörige Magnetisierungsdichte erhält man über die Maxwellgleichung.

$$\text{rot } \vec{M} = \frac{1}{c} \vec{j} \quad (11)$$

Durch die Fouriertransformation von

$$\text{rot } \vec{A} = \vec{H} \quad (12)$$

$$\text{erhält man } i\vec{q} \times \vec{A}(\vec{q}) = \vec{H}_0 \quad (13)$$

$$\text{und mit der Eichung } \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \text{ oder } \vec{q} \cdot \vec{A} = 0 \quad (14)$$

ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen externem Magnetfeld und Vektorpotential.

$$\vec{A}(\vec{q}) = \frac{i\vec{q} \times \vec{H}_0}{q^2} \quad (15)$$

Somit erhält man aus (15) und (10) eine Beziehung zwischen Magnetfeld und magnetischem Moment im Ortsraum.

$$\text{rot } \vec{M}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3r' \overleftrightarrow{D}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \frac{\vec{q} \times \vec{H}_0}{q^2} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}'}$$

und im q-Raum:

$$-i\vec{q} \times \vec{M}(\vec{q}) = i \frac{1}{c} \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{i\vec{q}\vec{r}'} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot \overleftrightarrow{D}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \frac{\vec{q} \times \vec{H}_0}{q^2} \quad (16)$$

Unter Verwendung von $\vec{M} \cdot \vec{q} = 0$ gelingt es, (16) nach der Magnetisierung aufzulösen.

$$M(q) = \frac{1}{c \cdot q^2} \cdot \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot [\vec{q} \times \overleftrightarrow{D}(\vec{r}, \vec{r}')]. \quad (17)$$

$$[\vec{q} \times \vec{H}_0] \cdot \frac{1}{q^2} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}'}$$

Im Vektorprodukt $\vec{q} \times \overleftrightarrow{D}$ wird \overleftrightarrow{D} bei festgehaltenem zweiten Index als Spaltenvektor im ersten Index verstanden.

Mit der Definition

$$\overleftrightarrow{X}(\vec{q}) = \lim_{|\vec{H}_0| \rightarrow 0} \frac{M(q)}{|\vec{H}_0|} \quad (18)$$

erhält man für den Tensor der Suszeptibilität:

$$\overleftrightarrow{X}(\vec{q}) = \frac{1}{Cq^2} \cdot \frac{1}{V} \int d^3r d^3r' e^{-i\vec{q}\vec{r}} [\vec{q} \times \overleftrightarrow{D}(\vec{r}, \vec{r}')]. \quad (19)$$

$$[\vec{q} \times \vec{H}_0] \cdot \frac{1}{q^2} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}'}$$

Der erste Index im Suszeptibilitätstensor steht für die Richtung der beobachteten Magnetisierung, der zweite für die Richtung des angelegten Feldes.

Im folgenden soll die Richtung des Magnetfeldes $\vec{H}_0 = (0, 0, H_z)$ sein. Das entsprechende Vektorpotential lautet $\vec{A} = (-H_z \cdot y, 0, 0)$. Eine mit der Eichung $\vec{q} \cdot \vec{A} = 0$ verträgliche Richtung von \vec{q} ist:

$$(0, q, 0)$$

$$\begin{pmatrix} X_{xz} \\ X_{yz} \\ X_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{Cq^2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \int d^3r d^3r' e^{iq(y'-y)} \cdot \begin{pmatrix} D_{zx} \\ 0 \\ -D_{xx} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Um die Korrelationsfunktion \overleftrightarrow{D} durch mikroskopische Größen auszudrücken wird der vom Vektorpotential induzierte Strom mit Hilfe der linearen Antwort Theorie /28/ berechnet.

Für den Stromoperator j_M gilt in atomaren cgs Einheiten und

2. Quantisierung:

$$\vec{j}_M = \frac{e}{m} \psi^\dagger \left(\vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \psi \quad (21)$$

ψ ist der Feldoperator der Elektronen. Der lineare Term der Störung des Hamiltonoperators durch das Magnetfeld lautet:

$$H_{\text{stör}} = - \frac{e}{mci} (\psi^\dagger (\vec{\nabla} \psi) \cdot \vec{A}) \quad (22)$$

Für den Erwartungswert des induzierten Stromes erhält man in linearer Näherung:

$$\begin{aligned} \vec{j}_M(\vec{r}, t) &= - \frac{2e^2}{mc} \cdot n(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &\quad - 2i \int \langle [\frac{e}{m} \psi^\dagger(\vec{r}, t) \vec{\nabla}_r \psi(\vec{r}, t), \frac{e}{m} \psi^\dagger(\vec{r}', t') (\vec{\nabla}_{r'} \psi(\vec{r}', t')) \cdot \vec{A}(\vec{r}', t')] \rangle \cdot \theta(t-t') d^3r' \end{aligned} \quad (23)$$

Der Erwartungswert auf der rechten Seite von (23) bezieht sich auf das thermodynamische Gleichgewicht des ungestörten Systems. Die Theta-Funktion trägt der Kausalität des Vorganges Rechnung.

Der Faktor 2 berücksichtigt beide Spinrichtungen.

Durch den direkten Vergleich von (23) und (10) findet man für die Korrelationsfunktion $\overleftrightarrow{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\overleftrightarrow{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \frac{2e^2}{mc} \left[n(\mathbf{r}) \cdot \overleftrightarrow{I} + \frac{i}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \cdot \langle [\psi(\mathbf{r}, t) (\overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t)), \psi^\dagger(\mathbf{r}', t') (\overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'} \psi(\mathbf{r}', t'))] \rangle \cdot \theta(t-t') \right]$$

Im folgenden wird die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen nur pauschal in Form eines lokalen Einteilchen-Austausch und Korrelationspotentials im Rahmen des lokalen Dichtefunktionalformalismus berücksichtigt. Die Darstellung \overleftrightarrow{D} durch Greensche Funktionen lautet nach analytischer Fortsetzung der Summation über Matsubarafrequenzen /29/.

$$\overleftrightarrow{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \frac{2e^2}{mc} n(\vec{\mathbf{r}}) \cdot \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \cdot \overleftrightarrow{I} - \frac{2e^2}{m^2 c} \cdot i \int d^2 \mathbf{r}' \int \frac{d\varepsilon}{4\pi} (1 - 2 f(\varepsilon)) \cdot \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}}(g^{\mathbf{r}} - g^{\mathbf{a}}) \cdot \overleftrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}'}(g^{\mathbf{r}} + g^{\mathbf{a}}) \quad (24)$$

$g^{\mathbf{r}}$ bedeutet die retardierte, $g^{\mathbf{a}}$ die avancierte Greensche Funktion.

Im zweiten Term von (24) verschwindet der Summand der die Fermifunktion $f(\varepsilon)$ nicht als Faktor enthält. Dies wird in Anhang A gezeigt. Die Energieintegration ist somit auf die besetzten Zustände beschränkt.

Mit Hilfe folgender Relationen kann (24) nur durch die retardierte Greensfunktion alleine ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} g^{\mathbf{r}} &= \text{Real}(g^{\mathbf{r}}) + \text{Im}(g^{\mathbf{r}}) \\ g^{\mathbf{a}} &= \text{Real}(g^{\mathbf{r}}) - \text{Im}(g^{\mathbf{r}}) \end{aligned}$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \frac{2e^2}{mc} \int n(\mathbf{r}, \epsilon) \cdot \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') f(\epsilon) d\epsilon \quad (25)$$

$$- \frac{2e^2}{m^2 c^2 \pi} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \operatorname{Im} \{ \nabla_{\mathbf{r}_\alpha} g^{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}', \epsilon) \nabla_{\mathbf{r}_\beta} g^{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}', \epsilon) \}$$

Mit Hilfe von (20) ergibt sich für $X_{ZZ}(\mathbf{q})$:

$$X_{ZZ}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{c \cdot q^2} \int d^3 r d^3 r' \int d\epsilon f(\epsilon) \cdot \left[\frac{2e^2}{mc} n(\vec{\mathbf{r}}, \epsilon) \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \right. \quad (26)$$

$$\left. + \frac{2e^2}{\pi m^2 c} \operatorname{Im} \{ \nabla_{\mathbf{x}} g^{\mathbf{r}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}', \epsilon) \} \cdot e^{i\mathbf{q}(\mathbf{y}' - \mathbf{y})} \right]$$

Für die übrigen Komponenten von \vec{X} ist der Formalismus analog. X_{XZ} verschwindet für kubische Systeme und soll hier nicht betrachtet werden. Die Beziehung (26) ist analog zur Formel (8) für die q -abhängige Suszeptibilität.

Bei Berücksichtigung der Blochsymmetrie kann die $\vec{\mathbf{r}}$ -Integration auf eine Wigner-Seitz-Zelle beschränkt bleiben.

Mit $\vec{\mathbf{r}} = \vec{\rho} + \vec{\mathbf{R}}_f$; $\vec{\rho}, \vec{\rho}'$ Ortsvektoren beschränkt auf Wigner-Seitz Volumen

$\vec{\mathbf{r}}' = \vec{\rho}' + \vec{\mathbf{R}}_f'$; $\vec{\mathbf{R}}_f, \vec{\mathbf{R}}_f'$ Positionsvektoren der Atome

erhält man aus (26):

$$X_{ZZ}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_{WS}} \frac{2}{c \cdot q^2} \int d^3 \rho f(\epsilon) d\epsilon \left[\frac{e^2}{mc} n(\mathbf{r}, \epsilon) + \right. \quad (27)$$

$$\left. \int d^3 r' \frac{e}{m^2 c \pi} \cdot \operatorname{Im} \{ (\nabla_{\mathbf{x}} g^{\mathbf{r}}) (\nabla_{\mathbf{x}'} g^{\mathbf{r}}) \} \cdot e^{i(\mathbf{y}' - \mathbf{y})\mathbf{q}} \right]$$

Um die Suszeptibilität für ein zeitlich konstantes Magnetfeld zu bekommen wird in (27) der Grenzwert $q \rightarrow 0$ gebildet.

Hierzu wird die Exponentialfunktion nach Potenzen von q entwickelt.

$$\frac{1}{q^2} e^{iq(y' - \rho_y)} = \left(\frac{1}{q^2} + \frac{i}{q} (y' - \rho_y) - \frac{1}{2} (y' - \rho_y)^2 \right) \quad (28)$$

Die Summanden proportional zu q^{-2} in (27) heben sich für $q \rightarrow 0$ weg wie Oh, Harmon, Lin und Sinha /20/ in Anhang A ihrer Arbeit für die analoge Formel (8) gezeigt haben. Die Summanden proportional zu q^{-1} liefern aus Symmetriegründen null. Einen endlichen Beitrag bringt im Grenzfall $q \rightarrow 0$ nur der Term $\sim q^0$:

$$\begin{aligned} \chi_{zz} = \frac{1}{V_{ws}} \frac{2e^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\pi} \sum_j \int_{V_{ws}} d^3 \rho \int_{V_{ws}} d^3 \rho' \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon \cdot \\ \text{Im}\{(\delta_x g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \epsilon)) (\delta_x g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \epsilon))\} \\ \cdot \frac{1}{2} (y' - \rho_y)^2 \end{aligned} \quad (29)$$

Zur Identifikation der Beiträge

$$\chi_{orb} = \chi_{vv} + \chi_{dia} + \chi_L \quad (2)$$

sind einige Umformungen nötig, die in Anhang B ausgeführt sind. Das Ergebnis ist:

$$\begin{aligned} \chi_{vv} = \sum_j \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \int_{V_{ws}} d^3 \rho' \int_{V_{ws}} d^3 \rho \text{Im}\{L_z g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \epsilon) (L_z g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \epsilon))\} \\ \cdot \frac{e^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \cdot \frac{1}{\pi} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \chi_{dia} = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon \int_{V_{ws}} d^3 \rho \text{Im}\{g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \epsilon)\} \cdot (\rho_y^2 + \rho_x^2) \\ = \frac{e^2}{6mc^2} \cdot N \cdot \left(-\sum \langle r^2 \rangle \right) \text{ bei kubischer Symmetrie Elektronen} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \chi_L = & \sum_j \int d\varepsilon f(\varepsilon) \int d^3\rho \int d^3\rho' \operatorname{Im} \{ 2 (\nabla_{\mathbf{x}} g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \varepsilon)) (\nabla_{\mathbf{x}'} g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \varepsilon)) Y_j^2 \\ & - 4 (\rho_Y \nabla_{\mathbf{x}} g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \varepsilon)) (\nabla_{\mathbf{x}'} g^r(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}'^j, \varepsilon)) Y_j \} \\ & \cdot \frac{e^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \cdot \frac{1}{\pi} \end{aligned} \quad (32)$$

Über die Darstellung der Greenschen Funktion durch Blockvektoren

$$g^r(k_n, k'_n, \varepsilon) = \frac{|k, n\rangle \langle k', n'|}{E_n(k) - E_{n'}(k') + i\delta} \quad (33)$$

kann (30) leicht mit der von Kubo und Obata angegebenen Form von χ_{VV} (7) identifiziert werden. Wegen der komplizierten Struktur der Flächen konstanter Energie im k -Raum ist ihre Auswertung im k -Raum nicht einfach. In (30) geht die Greensche Funktion in Ortsdarstellung ein, und eine genaue Kenntnis des $E(k)$ Zusammenhanges ist unnötig. In (31) erkennt man den Langevin Diamagnetismus der hier für Core und Valenzelektronen gleichermaßen berechnet wird. Es geht im wesentlichen der Erwartungswert von $\langle r^2 \rangle$ in einer Wigner-Seitz-Zelle ein. Dieser Beitrag hat völlig lokalen Charakter. Die Identifikation der beiden ersten Terme in (2) mit (30) und (31) legt nahe, den dritten Term als Landauschen Diamagnetismus zu interpretieren. In der Tat wird in Kapitel 4 und Anhang D gezeigt, daß er im Grenzfall freier Elektronen das landausche Resultat liefert. Diese Formulierung von χ_L ist meines Wissens die erste, die im Ortsraum ohne Oberflächeneigenschaften auskommt. Mit (31) wird es möglich, χ_L auch für Übergangsmetalle separat zu berechnen. Wie am Beispiel von Niob in Kapitel 5 gezeigt wird, kann dieser Beitrag auch paramagnetisch sein.

Der hier verwandte Formalismus im Ortsraum hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem "tight binding Formalismus", kommt jedoch ohne die dort üblichen Näherungen aus. Wie später in Kapitel 5 gezeigt wird, können einfache Metalle wie Übergangsmetalle in gleicher Weise berechnet werden. Sogar für das freie Elektronengas liefern die oben angegebenen Formeln (30), (31) und (32) mit der im folgenden Kapitel dargestellten Art der numerischen Auswertung das korrekte Ergebnis.

3. Berechnung der Greenschen Funktion über den Streuformalismus

Jede Wechselwirkung von Teilchen kann formal als Streuung aufgefaßt werden. Die Streuung an einem Zentralpotential wird mit Hilfe des Streuwegoperators für die Einzelstreuung t beschrieben /27/.

Definition von t :
$$t = V + V \cdot g \cdot V \quad (34)$$

mit V : Zentralpotential

g : Greensche Funktion des Systems

g erfüllt die Dyson-Gleichung

$$g = g_0 + g_0 V g \quad (35)$$

Wobei die freie Greensche Funktion g_0 durch den Hamiltonoperator des freien Teilchens bestimmt ist:

$$(\varepsilon - H_0) g_0 = 1 \quad (36)$$

ε = Energieeigenwert zu H_0

Nähert man das Zentralpotential im inneren Bereich einer Kugel durch ein radialsymmetrisches Potential, im äußeren Bereich durch einen konstanten Mittelwert an, so erleiden die Drehimpulskomponenten der ebenen Wellen eine Phasenverschiebung Δ_1 , die mit den Matrixelementen von t in folgendem Zusammenhang stehen:

$$t_1 = - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \sin \Delta_1 e^{i \Delta_1} \quad (37)$$

Die Wechselwirkung mit mehreren Potentialtöpfen wird durch den Streuwegoperator der Vielfachstreuung, T , beschrieben. Die Matrixelemente $T_{e e'}^{m m'}$ bestimmen die Streuamplitude der Drehimpulseigenzustände $\langle l, m |$ am Potentialtopf i in den Zustand $| l', m' \rangle$ am Potentialtopf j . Die Einteilchen Greensfunktion kann durch die Streumatrix folgendermaßen ausgedrückt werden /23,29/.

$$\begin{aligned}
 g(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon) = & \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}}^{i, j} \left\{ \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_1} \right) Y_1^m(\hat{\rho}) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) \cdot T_{l l'}^{m m'} \right. \\
 & \cdot R_{l'}(\sqrt{\epsilon} \rho') Y_1^{m*}(\hat{\rho}') \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_{l'}} \right) \\
 & \left. + \delta_{i j} \left\{ g_s(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon) - \sum \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_1} \right)^2 \cdot Y_1^m(\hat{\rho}) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) \cdot t_1 \right. \right. \\
 & \left. \left. Y_1^m(\hat{\rho}') R_1(\sqrt{\epsilon} \rho') \right\} \right\} \quad (38)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g_s(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon) : & \text{Greensche Funktion des Einzelstreuers} \\
 : & = - \sqrt{\epsilon} Y_1^m(\hat{\rho}) \cdot Y_1^{m*}(\hat{\rho}') \cdot \frac{\sin \Delta_1}{\sqrt{\epsilon}} \cdot \\
 & \left[\underset{\text{sing}}{R_1}(\sqrt{\epsilon} \rho) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) \cdot \theta(\rho - \rho') + \right. \\
 & \left. R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho') \cdot \theta(\rho' - \rho) \right] \quad (39)
 \end{aligned}$$

R_1 : Am Ursprung reguläre Lösung der radialen Schrödingergleichung im Potentialtopf.

$\underset{\text{sing}}{R_1}$: Am Ursprung singuläre Lösung der radialen Schrödingergleichung im Potentialtopf.

Δ_1 : Streuphase zum Drehimpuls l .

t_1 : Matrixelement der Einzelstreuung, für radialsymmetrische Zentralpotentiale, diagonal in l .

In den folgenden Formeln sind die Beiträge zur orbitalen Suszeptibilität mit Hilfe der Einteilchen-Greensfunktion nach (38) ausgedrückt.

$$\chi_{VV} = \chi_{VV}^{\text{Zentralatom}} + \chi_{VV}^{\text{restliche Atome}} \quad (40)$$

$$\chi_{VV}^{\text{Zentr}} = \int d^3 \int d^3 \sigma' \int f(\epsilon) d\epsilon \cdot \sum_{l,m} \text{Im} \cdot \left\{ T_{\begin{matrix} 1 & 1 \\ m & m \\ 1 & 1 \end{matrix}} \cdot m^2 \cdot \right. \quad (a)$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sin \Delta_1 \cos \Delta_1 R_1(\sigma)^2 R_1(\sqrt{\sigma}') \right. \\ \left. - \sin \Delta_1 (2R_1^2(\sqrt{\epsilon}\sigma) R_1(\sqrt{\epsilon}\sigma') \cdot R_1(\sqrt{\epsilon}\sigma') \cdot \theta(\sigma-\sigma')) \right. \\ \left. + T_{\begin{matrix} 1 & 1 \\ m & m \\ 1 & 1 \end{matrix}} \right] F_{VV} \quad (41)$$

$$\chi_{VV}^{\text{rest.Atome}} = \int d^3 \sigma \int d^3 \sigma' \int d\epsilon f(\epsilon) \sum_{\substack{l,m \\ l',m' \\ j > 1}} \text{Im} \{ m \cdot m' \cdot (-1)^{n+m'} \cdot \quad (b)$$

$$T_{\begin{matrix} 1 & j \\ m & m' \\ 1 & 1' \end{matrix}} \cdot T_{\begin{matrix} 1 & j \\ -m & -m' \\ 1 & 1' \end{matrix}} \cdot R_1^2(\sqrt{\epsilon}\sigma) \cdot R_1^2(\sqrt{\epsilon}\sigma')$$

$$+ m \cdot (-1)^{m+1} \cdot \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \cdot T_{\begin{matrix} 1 & m & m' \\ 1 & 1 & 1' \end{matrix}} \cdot R_1^2(\sqrt{\epsilon}\sigma) \cdot R_{1,1'}(\sqrt{\epsilon}\sigma')$$

$$\left\{ [R_{1,1'-1}(\sqrt{\epsilon}\sigma') - \frac{(1'-1)}{\sigma'} \cdot R_{1,1'-1}(\sqrt{\epsilon}\sigma')] \cdot \right.$$

$$\left. [(\chi_j + iY_j)/2 \text{ Gaunt} \left(\begin{matrix} m'-1 & -1 & -m' \\ 1'-1 & 1 & 1' \end{matrix} \right) \cdot T_{\begin{matrix} 1 & j \\ -m & -m'+1 \\ 1 & 1'-1 \end{matrix}} \right.$$

$$\left. + (\chi_j - iY_j)/2 \text{ Gaunt} \left(\begin{matrix} m'+1 & 1 & m' \\ 1'-1 & 1 & 1' \end{matrix} \right) T_{\begin{matrix} 1 & j \\ -m & -m'+1 \\ 1 & 1'-1 \end{matrix}} \right] +$$

$$\begin{aligned}
 & [R'_{l'+1}(\sqrt{\epsilon}\sigma') + \frac{(l'+2)}{\sigma'} R_{l'+1}(\sqrt{\epsilon}\sigma')] \cdot \\
 & [(\chi_j + iY_j)/2 \text{ Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} m'+1 & -1 & -m' & 1 \\ l'+1 & 1 & l' & 1 \end{array} \right) \cdot T_{-m}^{-m'-1} \\
 & + (\chi_j - iY_j)/2 \text{ Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} m'-1 & 1 & -m' & 1 \\ l'+1 & 1 & l' & 1 \end{array} \right) \cdot T_{-m}^{-m'+1}] \cdot F_{VV} \\
 F_{VV} & = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{1}{V_{WS}} \cdot \frac{1}{\pi} \\
 \chi_{dia} & = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \frac{1}{V_{WS}} \int d\sigma \cdot \sigma^2 \sum_i n_i(\sigma) \cdot \frac{2}{3} \sigma^2 \quad (42)
 \end{aligned}$$

Σ_i : Summe über alle Elektronen einer Spinrichtung, Valenz + Core-Elektronen.

$n_i(\sigma)$: Radiale Elektronendichte pro Elektron

$$\chi_{Landau} = F_L \cdot \int d\sigma \cdot \sigma^2 \int d\sigma' \cdot \sigma'^2 \int f(\epsilon) d\epsilon \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
 \text{Im}\{ \sum_{\substack{l, m \\ l', m' \\ \bar{l}, \bar{m} \\ \hat{l}, \hat{m}}} \frac{2\pi}{3} \cdot R_{\hat{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) \cdot \frac{2+l(l+1)-\hat{l}(\hat{l}+1)}{2\sigma} \cdot R_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) + R'_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma') \} \cdot \\
 \{ \text{Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} \hat{m} & -1 & m & \hat{m} \\ \hat{l} & 1 & l & \hat{l} \end{array} \right) - \text{Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} \hat{m} & 1 & m & \hat{m} \\ \hat{l} & 1 & l & \hat{l} \end{array} \right) \} (-1)^{\hat{m}} \cdot \\
 \{ \text{Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} -m' & -1 & \bar{m} & m' \\ l' & 1 & \bar{l} & l' \end{array} \right) - \text{Gaunt} \left(\begin{array}{ccc|c} -m' & 1 & \bar{m} & m' \\ l' & 1 & \bar{l} & l' \end{array} \right) \} (-1)^{m'} \cdot \\
 \cdot T_{m}^{m'} (-1)^{\bar{m}+\hat{m}} \cdot T_{\hat{l}}^{-\hat{m}} \frac{1}{\bar{l}} \cdot Y_j^2 \\
 \cdot R_{\bar{l}}(\sigma') \left(2 \frac{2+\bar{l}(\bar{l}+1)-l'(l'+1)}{2\sigma'} R_{\bar{l}}(\sigma') + R'_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) \right) \\
 - 2 \sum_{\substack{l, m \\ l', m' \\ \bar{l}, \bar{m} \\ \hat{l}, \hat{m}}} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \cdot \sigma \cdot \left[\frac{2+(l+1)l-\hat{l}(\hat{l}+1)}{2\sigma} \cdot R_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) + R'_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) \right] \cdot R_{\hat{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma) \\
 \cdot \left[\frac{2+\bar{l}(\bar{l}+1)-l'(l'+1)}{2\sigma} \cdot R_{\bar{l}}(\sigma' \sqrt{\epsilon}) + R'_{\bar{l}}(\sqrt{\epsilon}\sigma') \right] R_{\hat{l}}(\sigma' \sqrt{\epsilon})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \hat{T}_{1,1'}^{m,m'} \cdot (-1)^{\bar{m}+\bar{m}'} \cdot \hat{T}_{\hat{1},\hat{1}'}^{-\bar{m}-\bar{m}'} \cdot \text{Im} \cdot Y_j \\
 & \cdot (-1)^{\hat{m}} \left\{ \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} \hat{m} & -1 & \hat{m} \\ \hat{1} & 1 & \hat{1} \end{array} \right) + \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} \hat{m} & 1 & \hat{m} \\ \hat{1} & 1 & \hat{1} \end{array} \right) \right\} \\
 & (-1)^{\tilde{m}} \left\{ \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} \tilde{m} & -1 & \tilde{m} \\ \tilde{1} & 1 & \tilde{1} \end{array} \right) - \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} -\tilde{m} & 1 & \tilde{m} \\ \tilde{1} & 1 & \tilde{1} \end{array} \right) \right\} \\
 & (-1)^{m'} \left\{ \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} m' & -1 & m \\ 1' & 1 & \bar{1} \end{array} \right) - \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} -m' & 1 & \bar{m} \\ 1' & 1 & \bar{1} \end{array} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

mit $F_L = - \frac{e^2 h^2}{m^2 C^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{V_{WS}}$

mit $R_1'(\sigma) = \frac{\partial}{\partial \sigma} R_1(\sigma)$

Im = Imaginäre Einheit

V_{WS} = Wigner Seitz Volumen

Zur Ausführung der Differentiationen und der Integrale über die Raumwinkel wurde die Gradientenformel verwendet: /30/.

$$\int d\Omega Y_{1'}^{m'}(\Omega) R_{1'}(\sigma) \cdot \partial_x (Y_1^m(\Omega) R_1) = \tag{45}$$

$$\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \cdot \left[\text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} -m' & -1 & m \\ 1' & 1 & 1 \end{array} \right) - \text{Gaunt} \left(\begin{array}{c|c|c} -m' & 1 & m \\ 1' & 1 & 1 \end{array} \right) \right] (-1)^{m'}$$

$$R_{1'}(\sigma) \left[\frac{2+(1+1)1-1'(1'+1)}{2\sigma} R_1(\sigma) + \frac{dR_1(\sigma)}{d\sigma} \right]$$

Die Matrixelemente der Streumatrix, Streuphasen und Wellenfunktionen können aus den Resultaten einer KKR-Bandstrukturrechnung /31,32,33/ gewonnen werden. Hier werden die Ergebnisse von Clusterrechnungen nach Ries und Winter /23/ verwendet. Dabei wird der Festkörper durch einen großen Cluster von etwa 100 Atomen ersetzt. Diese Methode ist im Anhang C näher beschrieben. Für die Berechnungen in den folgenden Kapiteln wird die Temperatur zu $T = \text{OK}$ angenommen.

4. Das freie Elektronengas - Test des Formalismus und der Numerik

4.1 χ_{orb} für das freie Elektronengas

Um den Formalismus und die Numerik zu überprüfen wird in diesem Kapitel das freie Elektronengas behandelt.

Im Jahre 1930 berechnete Landau /5/ für die Bahnsuszeptibilität des freien Elektronengases seinen berühmten Diamagnetismus.

$$\chi_{L_{frei}} = -\frac{1}{3} \chi_{spin_{frei}} = -\frac{e^2}{12\pi^2 \cdot mc^2} \cdot k_F \quad (46)$$

In Anhang D wird $\chi_{orb}(q)$ nach (26) unter Verwendung der freien Greenschen Funktion

$$g_{frei} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

analytisch berechnet und der Grenzübergang $q \rightarrow 0$ durchgeführt.

Die divergenten Terme heben sich weg und man erhält den korrekten

Wert $\chi_{orb_{frei}} = \chi_{L_{frei}}$ nach (46). Um die Formeln der numerischen

Methode auf diesen Fall anzuwenden, ist es nötig, die freie

Greensche Funktion um die Atomplätze i und j zu entwickeln.

$$g_{frei}(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'; \epsilon) = \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} \sum_{i, j} j_l(\sqrt{\epsilon}\sigma) Y_l^m(\hat{\sigma}) g_{frei} \begin{matrix} i & j \\ m & m' \\ l & l' \end{matrix} \cdot \quad (47)$$

$$j_{l'}(\sqrt{\epsilon}\sigma') Y_{l'}^{m'}(\hat{\sigma}')$$

mit $g_{frei} \begin{matrix} i & j \\ m & m' \\ l & l' \end{matrix} = \sum 4\pi \cdot \sqrt{\epsilon} (-1)^{m'} \text{in} \quad h_{l'}^+(\sqrt{\epsilon}|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$

$$\text{Gaunt} \begin{pmatrix} m & -m' & m'-m \\ l & l' & L \end{pmatrix} \cdot Y_L^{m'-m} (R_i \hat{R}_j) \quad \text{für } i = j$$

$$g_{\text{frei}} \begin{matrix} i & i \\ m & m' \\ l & l' \end{matrix} = -\sqrt{\epsilon} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad \text{für } i = j$$

Die Summen über die Atome laufen über alle nicht äquivalenten Plätze. Die äquivalenten Positionen liegen bei kubischen Systemen auf konzentrischen Schalen. Durch das externe Magnetfeld wird diese Symmetrie erniedrigt, so daß pro Schale mehrere Positionen berücksichtigt werden müssen. Dies ist in Abb. 1 für die 2. Schale eines fcc-Gitters dargestellt.

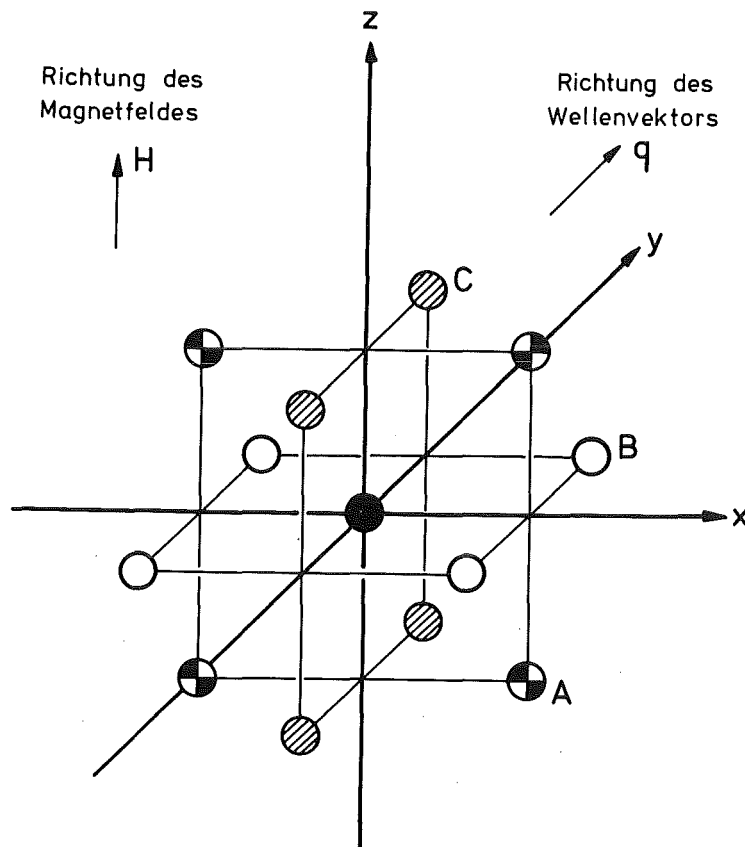


Abb. 1: Äquivalente Positionen in der 2. Schale des fcc-Gitters.

Für χ_{VV} sind alle Plätze mit gleichen Werten $|Z_i|$ äquivalent, für χ_L liefern alle Plätze mit gleichen $|Z_i|$ und gleichem $|Y_i|$ gleiche Beiträge. Wichtig für die Auswertung von (41) und (43) ist das Konvergenzverhalten der Ausdrücke bezüglich der Drehimpulssummation und der Summation über die Schalen.

4.2 Freies Elektronengas im fcc-Gitter von Aluminium mit einer Elektronendichte von 3 Elektronen pro Gitterpunkt

Mit der Gitterkonstante des Aluminium von $a = 4.049 \text{ \AA}$ ergibt sich die Fermienergie des freien Elektronengases zu

$$\epsilon_F = 0.895 \text{ Ryd}$$

Das analytische Resultat der Landaususzeptibilität nach Formel (46) beträgt

$$\chi_{L_{\text{analyt.}}} = - 4.225 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

Auch der diamagnetische Term nach (31) ist analytisch berechenbar

$$\chi_{\text{dia}} = - 12.750 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

Die numerischen Resultate für χ_{VV} nach (41) sind in Tabelle 1 nach Schalenbeiträgen aufgeschlüsselt für unterschiedliche maximale Drehimpulse angegeben. Bis auf geringe numerische Ungenauigkeiten kompensieren sich χ_{VV} und χ_{dia} , so daß

$$\chi_{\text{orb}_{\text{frei}}} = \chi_{L_{\text{frei}}} \text{ gilt.}$$

Tabelle 1

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_{VV} in 10^{-6} emu/mol	
			$l_{\max} = f$	$l_{\max} = h$
1	0.0	1	6.300	6.300
2	0.707	12	5.423	6.447
3	1.000	6	-0.131	-0.066
4	1.225	24	+0.142	+0.085
5	1.414	12	-0.027	-0.020
6	1.581	24	-0.018	+0.003
7	1.732	8	+0.002	+0.002
8	1.871	48	-0.022	-0.012
Summe		133	11.676	12.739

Tab. 1: Schalenbeiträge zu χ_{VV} für das freie Elektronengas mit einer Elektronendichte analog zu der von Aluminium.

Nach (31) ist χ_{dia} proportional zu a^2 . Es wurde überprüft, daß auch $\chi_{\text{VV}} \sim a^2$ ist und die Kompensation von χ_{dia} nicht vom Wert der Gitterkonstante abhängt. Die Schalenkonvergenz und die Drehimpulskonvergenz sind bei χ_{VV} sehr gut. Bereits bei Summation über 2 Schalen und einem maximalen Drehimpuls von f weicht das Resultat nur ca. 10 % vom Wert χ_{dia} ab. Bei $l_{\text{max}} = h$ und 8 Schalen beträgt die Abweichung ca. 0.1 %.

Im Gegensatz zur Spinsuszeptibilität nach Stoner /1/, für die bei $T=0$ nur Parameter an der Fermikante eine Rolle spielen, kommen hier die Beiträge aus dem gesamten Energiebereich.

Für χ_{L} nach (43) sind die numerischen Resultate in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit $l_{\text{max}} = h$ und Summation über 8 Schalen ergibt sich für χ_{L}

$$\chi_{\text{L,num}} = - 4.303 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

ein Wert, der dem analytischen Ergebnis bis auf 2 % nahe kommt. Auch die Schalenkonvergenz ist gut. Bereits die 2. Schale liefert ca. 90 % des Gesamtwertes. Vergleicht man die Beiträge von Schalen mit gleich vielen Teilchen, so sieht man, daß diese Teilsommen schnell konvergieren.

Wie bei χ_{VV} kommen für χ_{L} die Beiträge aus dem gesamten Energiebereich. Es haben für χ_{VV} die Energien nahe der Fermikante die meiste Bedeutung. Bei χ_{L} spielen sehr kleine Energien eine große Rolle wie man bereits am analytischen Resultat (46) durch differenzieren nach der Energie sieht.

Tabelle 2

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_L in 10^{-6} emu/mol		
			$l_{\max} = f$	$l_{\max} = g$	$l_{\max} = h$
1	0.0	1	0.0	0.0	0.0
2	0.707	12	-5.781	-4.710	-4.052
3	1.000	6	-0.538	+0.203	+0.011
4	1.225	24	+0.437	-0.126	-0.275
5	1.414	12	-0.055	+0.066	+0.040
6	1.581	24	+0.189	+0.083	+0.028
7	1.732	8	+0.217	-0.085	-0.117
8	1.871	48	-1.794	+0.506	+0.070
Summe		135	-7.325	-4.063	-4.303

Tab. 2: Schalenbeiträge zu χ_L für das freie Elektronengas mit einer Elektronendichte analog zu der von Aluminium.

4.3 Freies Elektronengas im bcc-Gitter von Niob mit einer Elektronendichte von 5 Elektronen pro Gitterpunkt.

Um den Einfluß des Kristallgitters zu studieren und um die Resultate später mit denen des Übergangsmetalls Niob vergleichen zu können werden hier die Ergebnisse für das freie Elektronengas mit der Gitterkonstante $a = 3.3 \text{ \AA}$ des Niob dargestellt. Die analytisch berechneten Werte sind:

$$\epsilon_F = 1.14 \text{ Ryd}$$

$$\chi_{L_{\text{analyt.}}} = - 5.275 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

$$\chi_{\text{dia}} = - 22.407 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

Bei zum Aluminium analogen Konvergenzverhalten ergibt sich für χ_{vv} numerisch:

$$\chi_{\text{vv}_{\text{num}}} = 22.280 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$$

Auch hier kompensieren sich χ_{vv} und χ_{dia} bis auf kleine Fehler. Für χ_L sind die numerischen Resultate in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_L in 10^{-6} emu/mol		
			$l_{\max} = f$	$l_{\max} = g$	$l_{\max} = h$
1	0.0	1	0.0	0.0	0.0
2	0.866	8	-7.080	-5.504	-4.410
3	1.0	6	+2.452	-0.836	-1.632
4	1.414	12	-1.140	+0.347	-0.156
5	1.658	24	+0.867	-0.218	-0.165
6	1.732	8	+1.805	-0.533	+0.096
7	2.0	6	+0.195	-0.144	+0.026
8	2.179	24	+1.849	-1.038	+0.500
9	2.236	24	+1.811	-0.577	+0.066
10	2.449	24	-2.243	+1.041	-0.313
11	2.598	24	-0.135	+0.016	+0.064
12	2.598	8	-0.516	+0.037	+0.216
Summe		169	-2.227	-7.214	-5.370

Tab. 3: Schalenbeiträge zu χ_{VV} für ein freies Elektronengas mit einer Elektronendichte analog zu der von Aluminium.

Der einzige bemerkenswerte Unterschied im Konvergenzverhalten liegt darin, daß man die Drehimpulse bis $l_{\max} = h$ berücksichtigen muß. Dies ist auf die hohe Fermienergie von 1.14 Rydberg zurückzuführen. Dadurch vergrößern sich die Argumente der Radialfunktionen in (47) so daß die höheren Drehimpulse eine größere Bedeutung bekommen. Für das Übergangsmetall Niob mit einer Fermienergie von 0.676 Rydberg hat dies keine Bedeutung.

Dieser Test hat gezeigt, daß die Formeln (30), (31) und (32) korrekt und die Konvergenzprobleme zu bewältigen sind. Für das freie Elektronengas kompensieren sich χ_{vv} und χ_{dia} , so daß $\chi_{orb_{frei}} = \chi_{L_{frei}}$ gilt. Die bestätigt die Identifikation der Terme von (32) mit χ_L .

5. Reale Metalle

In diesem Kapitel wird ein Beispiel für ein einfaches Metall, Aluminium und ein Beispiel für ein Übergangsmetall, Niob behandelt.

Ein wichtiger Beitrag zur Suszeptibilität ist χ_{spin} . Um hier von allgemein gebräuchlichen Bandstrukturdaten auszugehen, wurde χ_{spin} nach den Resultaten von Moruzzi, Janak und Williams /34/ berechnet.

$$\chi_{\text{spin}} = \chi_{\text{spin}_p} \cdot \frac{\chi}{\chi_p} \quad (48)$$

$$\chi_{\text{spin}_p} = 2\mu_0^2 \cdot n(\epsilon_F)$$

Dabei bedeutet $n(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und der Stonerfaktor $\frac{\chi}{\chi_p}$ berücksichtigt die Vielteilcheneffekte, für die die Coulomb-Wechselwirkung unter den Elektronen verantwortlich ist.

Zur Berechnung der Streumatrizen wurden, ausgehend vom Potential nach Janak und Moruzzi /34/ eine Clusterrechnung für 8-schalige Cluster mit bis zu 135 Atomen durchgeführt.

Zunächst wurden alle Drehimpulse bis d berechnet. Bei der Summation über die Drehimpulse in (41) und (43) ist zu berücksichtigen, daß in χ_{VV} Matrixelemente zwischen $\langle 1|$ und $|1 + 1 \rangle$ vorkommen, während bei χ_{L} Matrixelemente zwischen $\langle 1|$ und $|1 \pm 2 \rangle$ auftreten. Bei den Übergangsmetallen mit großer d -Zustandsdichte sollten also für χ_{VV} die Drehimpulse f und für χ_{L} die Drehimpulse g berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden die Streumatrizen mit der in Anhang E angegebenen Methode bis $l_{\text{max}} = g$ störungstheoretisch erweitert.

Bei der Integration über $\vec{\rho}$ und $\vec{\rho}'$ in (41), (42) und (43) wurde das Wigner-Seitz-Volumen durch eine volumengleiche Kugel ersetzt.

5.1 Beispiel für ein einfaches Metall: Aluminium

5.11 Vergleich der Resultate mit denen des freien Elektronengases.

Die Elektronen-Struktur wurde mit der experimentellen Gitterkonstante von $a = 4.049 \text{ \AA}$ berechnet. Die Resultate sind zusammen mit denen des entsprechenden freien Elektronengases in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4:

in $10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$	χ_{spin}	$+\chi_{\text{dia}}$	χ_{VV}	χ_{L}	χ_{orb}	χ_{ges}
Al	17.70	-12.75	+12.58	-0.057	-0.23	17.47
freies Elektronengas	12.68	-12.75	+12.75	-4.23	-4.23	+ 8.44

Für die größere Spinsuszeptibilität bei Aluminium sind im wesentlichen die Coulombeffekte verantwortlich ($\frac{\chi_{\text{O}}}{\chi_{\text{P}}} \approx 1.34$).

Im diamagnetischen Term von Aluminium ist noch der Core-Anteil von $\chi_{\text{dia}} = 2.97 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$ enthalten, der beim freien Elektronengas keine Parallele hat.

Eine stärkere Lokalisierung der Valenzelektronen bewirkt einen kleineren Beitrag $\chi_{\text{dia, Valenz}}$, so daß sich der gesamte diamagnetische Anteil χ_{dia} vom freien Elektronengas zum realen Metall kaum ändert.

Auch χ_{VV} ist gegenüber dem freien Elektronengas kaum verändert, so daß sich etwas zufällig auch für das Aluminium χ_{dia} und χ_{VV} nahezu kompensieren.

Zur Beurteilung der Reichweite der Korrelationsfunktion im Ortsraum und der Drehimpulskonvergenz sind die Resultate zu χ_{VV} in Tabelle 5 im Detail dargestellt.

Tabelle 5

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_{VV} in 10^{-6}emu/mol	
			$l_{\text{max}} = f$	$l_{\text{max}} = g$
1	0.0	1	6.771	6.635
2	0.707	12	3.915	5.167
3	1.000	6	0.010	-0.116
4	1.225	24	0.597	+0.356
5	1.414	12	-	+0.068
6	1.581	24	-	+0.047
Summe		79	11.29	12.58

Tab. 5: Schalenbeiträge zu χ_{VV} für das freie Elektronengas mit einer Elektronendichte analog zu der von Aluminium.

Die Schalensummen sind gegenüber dem freien Elektronengas nicht wesentlich verändert. Etwa 20% der 2. Schale sind auf einen größeren Volumenbereich delokalisiert. Die Drehimpulskonvergenz ist ähnlich wie beim freien Elektronengas.

Der Wert von χ_L ist gegenüber den freien Elektronen stark reduziert, wesentlich stärker, als die nach der einfachen Näherungsformel nach Landau Peierls (6) zu erwarten wäre.

$$\chi_{Lp} = \chi_{L_{\text{frei}}} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{F_{\text{Metall}}}}{\epsilon_{F_{\text{frei}}}}} \approx \chi_{L_{\text{frei}}} \cdot 0.977$$

$\epsilon_{F_{\text{Metall}}}$ bedeutet die Bandbreite der Valenzelektronen.

K. Yamaji und R. Kubo haben darauf hingewiesen /13/, daß diese Näherungsformel wegen der fehlenden Interbandbeiträge nicht einmal für einfache Metalle anwendbar ist. Dies wird hier bestätigt. Aus den detaillierten Angaben in Tabelle 6 ist zu ersehen, daß der Hauptunterschied zum freien Elektronengas im kleinen Beitrag der Schale 2 besteht.

Tabelle 6

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_L in 10^{-6}emu/mol	
			$l_{\text{max}} = f$	$l_{\text{max}} = g$
1	0.0	1	0.0	0.0
2	0.707	12	-2.034	-0.030
3	1.000	6	+0.390	0.153
4	1.225	24	-	-0.923
5	1.414	12	-	+0.288
6	1.581	24	-	+0.455
Summe		79	-1.644	-0.057

Tab. 6: Schalenbeiträge zu χ_L für Aluminium.

5.12 Vergleich mit dem Experiment

Experimentell sehr gut bekannt ist die totale Suszeptibilität von reinem Aluminium bei 4°K. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse verschiedener Experimentatoren zusammen mit den theoretischen Resultaten dargestellt.

Tabelle 7

	T = 0°K	T = 273°K
Lingebach u. Vogt /36/	19.1 ± 0.3	16.2 ± 0.3
Taylor /37/	19.3 ± 0.3	16.7 ± 0.3
Wheeler /38/	18.9 ± 0.1	16.3 ± 0.3
Hedgcock u. Li. /39/	19.2 ± 0.1	16.3 ± 0.1
Hier berechneter Wert	17.5	

Tab.7: Experimentelle Werte für χ_{Al} in 10^6emu/mol .

5.13 Vergleich mit den theoretischen Resultaten anderer Autoren.

Die einzigen theoretischen Rechnungen zu χ_{orb} für Aluminium stammen von Misra und Roth /17/. Da bei ihren Resultaten, die sie mit Hilfe der Pseudopotentialtheorie erhielten, die verwandten Einheiten unklar sind, werden keine absoluten Werte zitiert. Misra und Roth erhielten für $\chi_{\text{orb}_{\text{Al}}}$ einen Betrag, der nur um ca. 5% unter dem Wert des freien Elektronengases liegt. Mit diesem Wert für χ_{L} würde der theoretische Wert von χ_{ges} deutlich, etwa 29% unter den experimentellen Werten liegen.

5.2 Beispiel für ein Übergangsmetall: Niob

5.21 Vergleich der Resultate mit denen des freien Elektronengases

Die Elektronenstruktur wurde mit der experimentellen Gitterkonstante von $a = 3.3 \text{ \AA}$ berechnet. Die Resultate der Suszeptibilitätsrechnung sind zusammen mit denen des entsprechenden freien Elektronengases in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

χ in 10^6 emu/mol	χ_{spin}	χ_{dia}	χ_{VV}	χ_{L}	χ_{orb}	χ_{ges}
Nb	77.86	-34.21	+111.14	+27.76	106.69	184.55
freies Elektronengas	+15.81	-22.41	+22.41	-5.27	-5.27	10.54

Tab. 8 Die Suszeptibilität von Niob im Vergleich zum freien Elektronengas mit entsprechender Elektronendichte.

Die Suszeptibilität des Übergangsmetalle Niob unterscheidet sich stark vom Modell der freien Elektronen. Der Stonerfaktor beträgt nach $\chi / \chi_{\text{p}} \approx 1.72$. Wegen des großen Core-Anteils von $\chi_{\text{dia}_{\text{Core}}} = -15.01 \cdot 10^6 \text{ emu/mol}$ ist der diamagnetische Term χ_{dia} betragsmäßig größer als beim freien Elektronengas. Der zum Van Vleck Paramagnetismus analoge Beitrag übersteigt bei Niob sogar den Spinbeitrag. Zur Beurteilung der Reichweite der Korrelationsfunktion im Ortsraum, sowie der Drehimpulskonvergenz werden die Resultate zu χ_{VV}

in Tabelle 9 im Detail dargestellt.

Tabelle 9

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_{VV} in 10^{-6}emu/mol	
			$l_{\text{max}} = f$	$l_{\text{max}} = g$
1	0.0	1	66.90	64.73
2	0.866	8	25.57	27.49
3	1.000	6	9.36	9.43
4	1.414	12	-0.49	-0.09
5	1.581	24	7.54	+7.79
6	1.732	8	4.88	5.33
7	2.01	6	+0.34	+0.38
8	2.179	24	-2.18	-1.93
Summe		89	111.95	113.14

Tab. 9: Schalenbeiträge zu χ_{VV} von Niob.

Sowohl in den Schalen als auch im Drehimpuls konvergieren die Summen gut.

Der zum Landau Diamagnetismus analoge Term liefert für Niob einen paramagnetischen Beitrag. Im Vergleich zum freien Elektronengas ist er betragsmäßig um einen Faktor 5 größer. Die einfache Näherungsformel (6) liefert hier grob falsche Werte.

$$\chi_L \approx \chi_{L_{\text{frei}}} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{F_{\text{Metall}}}}{\epsilon_{F_{\text{frei}}}}} \approx \chi_{L_{\text{frei}}} \cdot 0.662$$

Eine mögliche Vorzeichenumkehr von χ_L im Vergleich zum freien Elektronengas hat schon Peierls /7/ vermutet. Plausibel wird dieses durch folgende Betrachtungsweise. Charakteristisch für die Beiträge zu χ_L nach Hebborn, Sondheimer et.al. /16/ und auch für χ_{Lp} nach (5) sind die Krümmungen der Flächen konstanter Energie im K-Raum. Die sphärische, zum Zentrum hin konkave Krümmung für das freie Elektronengas, liefert einen schwachen Diamagnetismus. Wie anhand der Fermifläche von Niob, dargestellt in Abb. 2, deutlich wird, gibt es hier viele Stellen, an denen die Fläche konstanter Energie, entgegengesetzt zum freien Elektronengas, stark konvex gekrümmt ist.

Dies macht einen verhältnismäßig starken paramagnetischen Beitrag plausibel.

Zur Beurteilung der Reichweite der Korrelationsfunktion im Vertrauen und der Drehimpulskonvergenz wird die Resultate detaillierter in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Beiträge zu χ_L kommen beim Übergangsmetall Niob deutlich aus einem größeren Volumenbereich als dies beim freien Elektronengas nach Kapitel 4.3 der Fall ist. Dennoch konvergieren die Schalensummen recht gut, wie man beim Vergleich der Werte von Schalen mit gleich vielen Atomen sieht.

Der große Beitrag, den die Drehimpulse g liefern, hängt mit der großen d -Zustandsdichte der Übergangsmetalle zusammen.

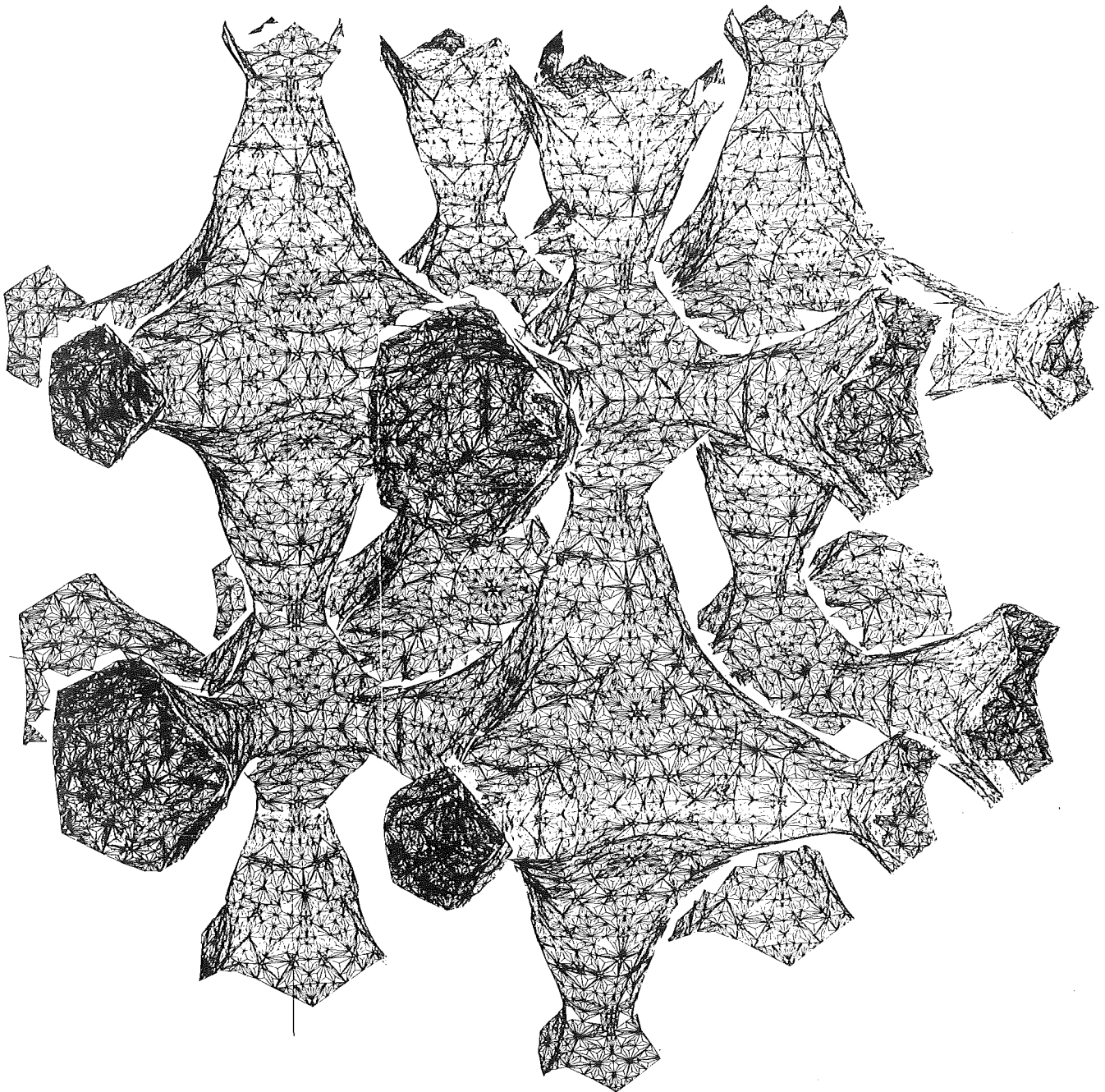


Abb. 2 Fermifläche von Niob, auch Jungle Gym genannt nach
Werner Weber /43/.

Tabelle 10

Schale	Schalenradius in Einheiten der Gitterkonstante	Zahl der Atome	χ_L in 10^6emu/mol	
			$l_{\text{max}} = f$	$l_{\text{max}} = g$
1	0.0	1	0.0	0.0
2	0.866	8	13.01	15.74
3	1.0	6	5.74	8.39
4	1.414	12	0.11	+0.67
5	1.581	24	10.41	10.96
6	1.732	8	-2.21	+0.66
7	2.0	6	-4.90	-5.16
8	2.179	24	-4.39	-3.50
Summe		89	+17.77	27.76

Tab.10: Schalenbeiträge zu χ_L von Niob.

Wegen den Matrixelementen zwischen $\langle 1 |$ und $| 1 \pm 2.0 \rangle$, die für χ_L charakteristisch sind, ist die Berücksichtigung der Drehimpulse g wesentlich. Die Matrixelemente zu den Drehimpulsen h sollten deutlich kleinere Werte haben und vernachlässigbar sein.

5.22 Vergleich mit dem Experiment

Relativ einfach bestimmbar ist die gesamte Suszeptibilität von Niob-Einkristallen. Verwendung finden meist Wägemethoden, seltener induktive Messmethoden. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11:

	in 10^6emu/mol	
	273 ^o K	4 ^o K
D. Hechtfisher /43/	221	227
Hueguenin, Sells, Baldock /44/	212	-
Kohlhaas, Wunsch /45/	212	-
theoretischer Wert dieser Arbeit	-	185

Der Einfluß des Temperaturunterschiedes von $T = 273^{\circ}\text{K}$ zu 4°K beträgt nach D. Hechtfisher 2.6%. Damit liegt der Wert dieser Arbeit etwa um 15% unter den experimentellen Ergebnissen.

Ein besserer Vergleich von Experiment und Theorie wird möglich, wenn es gelingt, Spin- und Bahnbeiträge zur Suszeptibilität getrennt zu bestimmen.

Die Experimente hierzu sind sehr schwierig, und die Ergebnisse mit großen Unsicherheiten behaftet.

Durch den Vergleich von Suszeptibilität und der Knightshift aus NMR-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen versuchten Ostenburg, Lam, Shimizu und Katsuki /46/ im Jahre 1963 χ_{orb} und χ_{spin} zu trennen. Unter der Annahme eines temperaturunabhängigen orbitalen Anteils und eines für die Temperaturabhängigkeit ver-

antwortlichen Spinbeitrages konnten sie ihre Ergebnisse konsistent beschreiben. Zur Auswertung benötigten sie jedoch den Verlauf der Zustandsdichte, den sie zu diesem Zeitpunkt am besten über die spezifische Wärme bestimmen konnten. Die Ergebnisse sind deshalb mit großen Unsicherheiten behaftet.

Mit aktuelleren Bandstrukturdaten haben Shimizu und Katsuki /47/ und später (1971) Kohlhaas und Wunsch /45/ diese Aufteilung von χ_{spin} und χ_{orb} wiederholt.

Tabelle 12

	in 10^{-6} emu/mol	
	χ_{spin}	χ_{orb}
D.O. Van Ostenburg et. al (1963)	115	98
Shimizu et. al (1966)	130	82
Kohlhaas, Wunsch (1971)	120	92
	103	109
	113	98
Resultate dieser Arbeit	78	107

Tab. 12: Aufteilung von χ_{spin} und χ_{orb} nach dem experimentell bestimmten Temperaturverhalten.

Kohlhaas und Wunsch geben in ihrem Artikel /45/ eine genauere Beschreibung dieser Methode der Unterscheidung von χ_{spin} und χ_{orb} und eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Übergangsmetalle. Die Ergebnisse für Niob sind in Einheiten von 10^{-6} emu/mol in Tabelle 12 zusammengestellt. Shimizu und Katsuki äußerten Zweifel,

daß die Annahme einer temperaturunabhängigen orbitalen Suszeptibilität für Niob gerechtfertigt sei.

D. Hechtfisher /43/ führte 1975 eine genauere Analyse des Temperaturverhaltens von Knightshift und Suszeptibilität durch. Bei der Interpretation der Daten von Niob stieß er auf Widersprüche, die durch einen temperaturunabhängigen orbitalen Beitrag verstanden werden könnten. Den genauen parabolischen Verlauf von $\chi_{\text{ges}}(T)$ sah er allerdings als ein Charakteristikum der Spinsuszeptibilität an und vermutete, daß für die Widersprüche das Verhalten von χ_{spin} verantwortlich sei. Nach (30), (31) und (32) ist die Temperaturabhängigkeit der orbitalen Suszeptibilität durch die Fermifunktion bestimmt. Nach /48/ ergibt sich in diesem Falle ebenfalls eine quadratische Temperaturabhängigkeit von χ_{orb} , so daß eine geringe Temperaturabhängigkeit von χ_{orb} die experimentellen Resultate befriedigend erklären könnte.

$$\chi(T) = \int_0^{\infty} f(\epsilon, T) \cdot \phi(\epsilon) d\epsilon \approx \chi(0) + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{6} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_f} - \frac{n'(\epsilon)}{n(\epsilon)} \cdot \phi(\epsilon) \Big|_{\epsilon_f} \right) \quad (51)$$

Eine eher qualitative Untersuchung von Mori /42/ ergab für Niob, daß χ_{VV} nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt.

Eine weitere Möglichkeit, χ_{spin} und χ_{orb} zu trennen, besteht in der Messung des g-Faktors, dem dimensionlosen Verhältnis von magnetischem Moment und Drehimpuls in einem Einstein-de-Haas Experiment. Mit Hilfe der g-Faktoren für die Spin- und Bahnbeiträge (2 bzw. 1) und der Berücksichtigung des Kerndrehimpulses lassen sich sowohl magnetisches Moment als auch Drehimpuls durch die Spinsuszeptibilitäten ausdrücken /45,49/.

$$g_{\text{exp}} = \frac{\chi_{\text{ges}}}{\frac{1}{2} \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{vv}} + \chi_{\text{L}} - \frac{m_{\text{p}}}{m_{\text{o}}} \frac{1}{g_{\text{n}}} \chi_{\text{n}}} \quad (52)$$

Mit der Suszeptibilität χ_{n} der im Magnetfeld orientierten Kernspins J:

$$\chi_{\text{n}} = \frac{e^2 h^2}{4m_{\text{p}}^2} \cdot J(J+1) g_{\text{n}}^2 \frac{1}{3kT} \quad (53)$$

In der Drehimpulsbilanz des Nenners von (52) fehlt der Beitrag von χ_{dia} , der die Larmorpräzession im Magnetfeld berücksichtigt. Der entsprechende Drehimpuls wird bei einem Experiment dieser Art durch die Beiträge des Vektorpotentials zum Drehimpuls von Kernen und Elektronen kompensiert wie Lomer /49/ gezeigt hat.

Mit

$$\chi_{\text{ges}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{vv}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{L}} \quad (54)$$

und (52) läßt sich χ_{spin} und χ_{orb} durch die Werte von χ_{ges} und g_{exp} aus Experimenten und χ_{dia} , χ_{n} aus theoretischen Rechnungen ausdrücken.

$$\chi_{\text{spin}} = \chi_{\text{ges}} \cdot \frac{2(g_{\text{exp}} - 1)}{g_{\text{exp}}} - 2\chi_{\text{dia}} - 2\chi_{\text{n}}/g_{\text{n}} \quad (55)$$

$$\chi_{\text{orb}} = \chi_{\text{ges}} \frac{(2 - g_{\text{exp}})}{g_{\text{exp}}} + 2\chi_{\text{dia}} + 2\chi_{\text{n}}/g_{\text{n}} \quad (56)$$

Nach dieser Methode bestimmten Huguenin, Pells und Baldock die Werte g_{exp} für einige Übergangsmetalle und berechneten nach (55) und (56) χ_{spin} und χ_{orb} . In χ_{dia} berücksichtigten sie jedoch nur die Core-Elektronen. In der theoretischen Begründung von (52)

nach Lomer /49, Appendix 2/ werden die Valenzelektronen prinzipiell gleich behandelt wie die Core-Elektronen und müssen deshalb ebenfalls in χ_{dia} berücksichtigt werden. Neben den von Huguenin et. al. berechneten Werten für Niob sind deshalb in Tabelle 13 noch die durch den diamagnetischen Beitrag der Valenzelektronen korrigierten Werte dargestellt.

Tabelle 13

	g_{exp}	χ_{ges}	χ_{dia}	$\frac{m_e}{m_o} \frac{1}{g_n} \chi_n$	χ_{spin}	χ_{orb}
Huguenin et al.	1.05±0.07	212	-20	+8	44±19	168±17
χ_{dia} korrigiert			-34		72±19	140±17
Resultate dieser Arbeit	1.08	185	-34	+8	78	107

Tab. 13: Experimentelle Aufteilung der Suszeptibilitätsbeiträge nach Huguenin et al. /45/ in 10^{-6}emu/mol .

Die Experimente wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Der geringe Einfluß der Temperatureffekte ($\sim 2.6\%$ in χ_{ges}) wurde hier vernachlässigt.

Die experimentellen Werte von χ_{spin} nach Tabelle 12 sowie der theoretisch nach Janak et al. /34/ berechnete Spinbeitrag liegen außerhalb der Fehlerschranken in den Angaben von Huguenin et al.. Die Berücksichtigung der Valenzelektronen in χ_{dia} liefert einen Spinanteil, der mit dem theoretischen Ergebnis verträglich ist. Der korrigierte Wert von χ_{orb} nach Huguenin et al.

liegt etwas über den experimentellen Werten nach Tabelle 12 und dem theoretischen Wert dieser Arbeit.

Während die Experimente, die vom Temperaturverhalten der Suszeptibilitätsbeiträge χ_{spin} und χ_{orb} ausgehen, darauf schließen lassen, daß der Unterschied von ca. 15% in χ_{ges} zwischen Experiment und theoretischer Rechnung einem zu geringen Spinbeitrag in der Rechnung anzulasten ist, deuten die Resultate von Huguenin darauf hin, daß χ_{orb} nach der Theorie einen etwas zu kleinen Wert hat. Eine Klärung könnte die Berechnung der Temperaturabhängigkeit von χ_{spin} und χ_{orb} bringen, was auf der Basis dieser Arbeit unter Verwendung von (51) möglich ist.

5.23 Vergleich mit den theoretischen Resultaten anderer Autoren

Place und Rhodes /18/ berechneten für eine Serie von Übergangsmetallen in einer rigid band Näherung einige Teilbeiträge zur orbitalen Suszeptibilität.

$$\chi_{\text{Place}}^{\text{Rhodes}} = (\chi_{\text{VV}})_{\text{d-band}}$$

Eine wesentliche Näherung war die Annahme des extremen tight binding Falles für unhybridisierte d-Elektronen.

Für Niob erhielten sie das folgende Ergebnis:

$$\chi_{\text{Place}}^{\text{Rhodes Nb}} = 128 \cdot 10^{-6} \text{emu/mol}$$

Diese Rechnung ergab: $\chi_{\text{VV}} = 113 \cdot 10^{-6} \text{emu/mol}$

Die Berücksichtigung der Hybridisierung sollte nach Place und Rhodes die Werte für Niob vermindern, so daß ihre Resultate eher als eine obere Schranke für diesen Beitrag betrachtet werden können.

Mori /41/ berechnete 1969 mit Hilfe einer rigid-band Näherung die Terme χ_{spin} , χ_{orb} , $\chi_{\text{spin-vv}}$ für 4d-Übergangsmetalle mit bcc Struktur. Er verwendete frühe Bandstrukturdaten von Yamashita et al. /39,40/. Die Bandstrukturdaten waren relativ ungenau, so daß die Resultate von Mori nach eigenen Angaben nur qualitativen Charakter haben. In Einheiten von 10^{-6}emu/mol erhielt er für Niob die folgenden Werte.

$$\chi_{\text{spin}} = 31 \qquad \chi_{\text{VV}} = 70 \qquad \chi_{\text{spin-vv}} = -13$$

Durch die Koppelung von Spin und Van Vleck Bahnanteil erhielt er einen diamagnetischen Beitrag, der etwa 6% von $\chi_{\text{ges Nb}}$ beträgt.

Er untersuchte auch die Temperaturabhängigkeit dieser Terme und fand, daß auch χ_{VV} und $\chi_{\text{spin-VV}}$ nicht unwesentlich von der Temperatur abhängen. In derselben qualitativen Weise untersuchte Mori 1970 /50/ den Einfluß der Elektron-Phonon Kopplung auf die magnetische Suszeptibilität und fand, daß er für die 4d-Übergangsmetalle vernachlässigbar sei.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Rechnung stimmt bei Aluminium bis auf 8%, bei Niob bis auf 15% mit den Messwerten von χ_{ges} überein.

Die Unsicherheit in der Auswertung der Formeln zu χ_{orb} kommt durch die Beschränkung des Volumenbereiches im Ortsraum (79 bzw. 89 Atome in einer Kugel von etwa 13 Å Durchmesser) und durch das Abschneiden der Drehimpulssummen bei $l_{\text{max}} = g$.

Die Beiträge zu $\chi_{\text{vv}_{\text{Al}}}$ kommen etwa aus der Hälfte des berücksichtigten Volumenbereiches. Mit Hilfe des Vergleiches zum entsprechenden freien Elektronengas würde ich den Einfluß der höheren Drehimpulse bei $\chi_{\text{vv}_{\text{Al}}}$ kleiner als 3% in $\chi_{\text{ges}_{\text{Al}}}$ abschätzen. Wie man ebenfalls mit Hilfe des Vergleiches zum freien Elektronengas sieht, besteht die hauptsächlichliche Einschränkung für $\chi_{\text{L}_{\text{Al}}}$ in der Begrenzung des Volumenbereiches. Diese Unsicherheit würde ich mit dem Beitrag der äußersten Schale, kleiner als 3% in χ_{ges} abschätzen. Die Ungenauigkeit in der Berechnung von χ_{orb} ist demnach kleiner als 6% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Al}}}$ und konnte den größten Teil der Differenz von 8% zum experimentellen Wert erklären. Die Berechnung von χ_{spin} über den Dichtefunktionalformalismus /2/ liefert untere Schranken für diesen Beitrag, wobei der Fehler sicherlich ebenfalls im Prozentbereich liegt, so daß für Aluminium der theoretisch berechnete Wert unter Berücksichtigung dieser Fehlerschranken mit dem Experiment in Einklang ist. Der Landaubeitrag ist gegenüber dem freien Elektronengas stark reduziert, und die Suszeptibilität liefert den Hauptanteil zu $\chi_{\text{ges}_{\text{Al}}}$ während χ_{orb} weniger als 5% der Gesamtsuszeptibilität beträgt.

Für χ_{vv} von Niob kommt der Hauptbeitrag aus $1/10$ des berücksichtigten Volumenbereiches. Die äußerste Schale liefert noch einen Beitrag von etwa 1% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Nb}}}$. Der Fehler durch das Abschneiden

der Drehimpulssumme bei $l_{\max} = g$ ist sicherlich kleiner als 1% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Nb}}}$. Die Beiträge zu $\chi_{L_{\text{Nb}}}$ kommen deutlich aus einem größeren Volumenbereich als dies bei $\chi_{\text{vv}_{\text{Nb}}}$ und beim freien Elektronengas der Fall ist. Der Wert der äußersten Schale ist kleiner als 2% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Nb}}}$. Da für $\chi_{L_{\text{Nb}}}$ nur Matrixelemente vernachlässigt wurden, in die die Drehimpulse d nicht eingehen, ist auch hier der Fehler durch die Vernachlässigung höherer Drehimpulse sicherlich kleiner als 1% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Nb}}}$, so daß ich den Gesamtfehler in $\chi_{\text{vv}_{\text{Nb}}}$ mit 2% und für $\chi_{L_{\text{Nb}}}$ kleiner als 3% von $\chi_{\text{ges}_{\text{Nb}}}$ abschätzen möchte. Der Fehler in χ_{dia} ist vernachlässigbar und der für χ_{spin} liegt vermutlich ebenfalls im Prozentbereich, so daß sich für die theoretische Berechnung von χ_{ges} ein numerischer Fehler kleiner als 10% ergibt. Zum Unterschied von ca. 15% zum experimentellen Resultat müssen also noch bisher vernachlässigte Effekte beitragen. Die eher qualitative Rechnung von Mori /41/ ergab für den Einfluß der Spin-Bahn Kopplung einen Effekt, der bei Niob allerdings diamagnetisch ist und etwa 6% der Gesamtsuszeptibilität beträgt. Der Einfluß der Spin-Bahn Kopplung hat also dieselbe Größenordnung wie die zu erklärenden Unterschiede und sollte für eine genauere Rechnung mit berücksichtigt werden. In einer ähnlich qualitativen Weise untersuchte Mori /50/ den Einfluß der Elektron-Phonon Kopplung auf die magnetische Suszeptibilität und fand, daß er für die 4d-Übergangsmetalle vernachlässigbar sei. Weitere Näherungen sind die Vernachlässigung der störungstheoretischen Beiträge höherer Ordnung, sowie die pauschale Berücksichtigung der Coulombeffekte durch die lokale Dichtefunktionaltheorie bei der Bestimmung der Einteilchen-Grenzfunktion. Ihr Einfluß ist sehr schwer abzuschätzen.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Methode vorgestellt, die es gestattet, die orbitale Suszeptibilität mit Hilfe der Einteilchen-Greensfunktion in Ortsraumdarstellung zu berechnen. Im Rahmen der linearen Antworttheorie wurden für χ_{orb} Formeln abgeleitet, die es gestatten, die Beiträge analog zum Van Vleck Paramagnetismus, zum Langevin Diamagnetismus und zum Landau Diamagnetismus für einfache Metalle und erstmals für Übergangsmetalle getrennt zu bestimmen. Formalismus und Numerik wurden am Beispiel des freien Elektronengases überprüft und dann auf die realen Metalle Aluminium und Niob angewandt. Eine sorgfältige Analyse der numerischen Resultate erlaubte es, die Fehler bei der Auswertung der Formeln zu kleiner 10% in χ_{ges} abzuschätzen. Für Aluminium ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während für einen wesentlichen Teil der Unterschiede von ca. 15% bei Niob vernachlässigte Effekte, hauptsächlich die Spin-Bahn-Kopplung verantwortlich sein sollten.

Die separate Berechnung der unterschiedlichen Beiträge zur orbitalen Suszeptibilität ist wesentlich zur Interpretation von Experimenten, die geeignet sind, Spin- und Bahnbeiträge zur Suszeptibilität zu trennen.

Entgegen den allgemeinen Vorstellungen, die, orientiert am freien Elektronengas, für den Landau Term einen schwachen Diamagnetismus erwarten, ergibt die genaue Rechnung dieser Arbeit für Niob einen paramagnetischen, um den Faktor fünf größeren Beitrag.

Die hier durchgeführte Arbeit ist ein ermutigendes Beispiel für die Berechnung von Materialeigenschaften durch Greensche Funktionen im Ortsraum. Diese Methode stellt eine aussichtsreiche Alternative zu den üblichen Methoden im k-Raum dar.

Anhang A: Beweis zu Kapitel 2

Dieser Anhang ist dem Beweis der folgenden Relation gewidmet:

$$(A1) \quad \int d^3 r' \int d\varepsilon \cdot [\nabla_{r'} (g^r + g^a)] [\nabla_{r'} (g^r - g^a)] = 0$$

Es gilt für die retardierte und avancierte Greensche Funktion g^r, g^a :

$$(A2) \quad g^r - g^a = -2\pi i A(r, r', \varepsilon) = 2i \operatorname{Im} g^r(r, r', \varepsilon)$$

wobei A die entsprechende Spektralfunktion bedeutet.

$$(A3) \quad g^r(r, r', \varepsilon) = \int \frac{A(r, r', x)}{\varepsilon - x + i\eta} dx$$

Mit Hilfe von (A2) und (A3) ergibt (A1):

$$\begin{aligned} (A1) &= \int d^3 r' \int d\varepsilon (\nabla_{r'} g^r \nabla_{r'} g^r - \nabla_{r'} g^a \nabla_{r'} g^a) \\ &= \int d^3 r' \int dx \int dy \int d\varepsilon \nabla_{r'} A(r, r', x) \nabla_{r'} A(r, r', y) \cdot \\ &\quad \left[\frac{1}{\varepsilon - x + i\eta} \cdot \frac{1}{\varepsilon - y + i\eta} - \frac{1}{\varepsilon - x - i\eta} \cdot \frac{1}{\varepsilon - y - i\eta} \right] \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Beziehung

$$\int \frac{1}{\varepsilon - x + i\eta} d\varepsilon = \mathcal{P} \int \frac{1}{\varepsilon - x} d\varepsilon + \int \delta(x - \varepsilon) \cdot I d\varepsilon$$

in der \mathcal{P} der Cauchy Hauptwert des Integrals bedeutet, erhält man nach Integration über x im 1. Summanden und über y im 2. Summanden von (A4):

$$(A4) = \int dx dy \int d^3 r' \int d\epsilon \pi \cdot \text{in} \cdot \nabla_{r'} A(r, r', x) \cdot \nabla_r A(r, r', y) \cdot \left[\frac{\delta(\epsilon-x)}{\epsilon-y} - \frac{\delta(\epsilon-y)}{\epsilon-x} \right]$$

Die Integration über die Energie liefert das gewünschte Ergebnis.

$$\int d^3 r' \int dx \int dy \cdot \pi \cdot i \nabla_{r'} A(r, r', x) \nabla_r A(r, r', y) \cdot \left[\frac{-1}{x-y} - \frac{1}{y-x} \right] = 0$$

Anhang B: Zerlegung der orbitalen Suszeptibilität in die Bestandteile χ_{dia} , χ_{VV} und χ_{L}

Umformung von χ_{ZZ}

Ausgangspunkt ist die Beziehung (29) für χ_{ZZ} in Kapitel 2.

$$(A5) \quad \chi_{\text{ZZ}} = F \cdot \int d^3\sigma \int d^3r' f f(\epsilon) d\epsilon \cdot \\ \text{Im} \{ (\nabla_{\mathbf{x}} g(\sigma, \mathbf{r}', \epsilon)) (\nabla_{\mathbf{x}'} g(\sigma, \mathbf{r}', \epsilon)) \} \cdot \\ [-\frac{1}{2} (\sigma^2 + \mathbf{y}'^2) + \sigma \mathbf{y}']$$

$$\text{mit } F = -\frac{1}{V_{\text{WS}}} \cdot \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\pi}$$

Mit $\mathbf{y}' = \sigma_{\mathbf{y}'} + \mathbf{Y}'_j$ kann man den Integranden von (A5) folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} & \left[\underset{\text{I}}{\sigma_{\mathbf{y}'} \cdot \mathbf{y}'} - \frac{1}{2} (\underset{\text{II}}{\sigma_{\mathbf{y}'}^2} + \sigma_{\mathbf{y}'_j}^2) - (\underset{\text{III}}{\sigma_{\mathbf{y}'_j} \mathbf{Y}'_j}) - \frac{1}{2} \underset{\text{IV}}{\mathbf{Y}'_j{}^2} \right] \cdot \\ & \text{Im} \{ (\nabla_{\mathbf{x}} g) (\nabla_{\mathbf{x}'} g) \} \end{aligned} \quad (A6)$$

Ziel der Umformung ist die Zerlegung

$$\chi_{\text{ZZ}} = \chi_{\text{VV}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{L}}$$

Der Integrand zur Van Vleck Suszeptibilität lautet in der Terminologie der Greenschen Funktionen:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{VV}} & \sim (L_z \cdot g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) (L_z \cdot g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) \\ & = -(x \partial_y - y \partial_x) g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) \cdot (x' \partial_{y'} - y' \partial_{x'}) g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -x \nabla_y g \ x' \nabla_{y'} g - y \nabla_x g \ y' x' g \\
 &\quad + x \nabla_y g \ y' x' g + y \nabla_x g x' \nabla_{y'} g
 \end{aligned} \tag{A7}$$

Bei kubischer Symmetrie ergibt die Vertauschung von x und y dieselben Resultate. Dies ermöglicht es, jeweils 2 Summanden in (A7) zusammenzufassen.

$$\chi_{VV} \sim \underbrace{-2y(\nabla_x g)}_{I1} \ y'(\nabla_{x'} g) + \underbrace{2x(\nabla_y g)}_{I2} \ y'(\nabla_{x'} g) \tag{A8}$$

Zur Umformung von I2 wird die Relation

$$y' \nabla_{x'} - x' \nabla_{y'} + \frac{m}{\hbar} \cdot \{-H_0 x' y' + x' y' H_0\} \tag{A9}$$

verwendet, wobei H_0 der Hamiltonoperator des ungestörten Systems ist.

$$I2 = 2x(\nabla_y g) \ x'(\nabla_{y'} g) + 2x(\nabla_y g) \cdot \frac{m}{\hbar} (x' y' H_0 - H_0 x' y') g \tag{A10}$$

$$\chi_{VV} \sim -4y(\nabla_x g) \ y'(\nabla_{x'} g) + I3$$

$$\text{mit } I3 = \frac{2m}{\hbar^2} (x \nabla_y g) \cdot (x' y' H_0 - H_0 x' y') g \tag{A11}$$

Mit Hilfe der Dyson-Gleichung

$$(H_0(\vec{r}) - \epsilon) \ g(\vec{\sigma}, \vec{r}) = -\delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') \tag{A12}$$

kann man I3 weiter umformen.

$$\begin{aligned}
 I3 &= \frac{2m}{\hbar^2} [(x \nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) x' y' (\epsilon g(\vec{\sigma}, \vec{r}') - \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')) \\
 &\quad - (x \nabla_y (\epsilon g(\vec{\sigma}, \vec{r}') - \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')) x' y' g(\vec{\sigma}, \vec{r}')] \\
 &= \frac{2m}{\hbar^2} [x (\nabla_y \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')) \cdot x' y' g(\vec{\sigma}, \vec{r}') - \\
 &\quad (x \nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) x' y' \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')] \\
 &= \frac{2m}{\hbar^2} [x (\nabla_y \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')) x' y' g(\vec{\sigma}, \vec{r}') - \\
 &\quad (x \nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) x' y' \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')] \tag{A13}
 \end{aligned}$$

Die partielle Integration im ersten Term liefert:

$$I3 = \frac{2m}{\hbar^2} \{ x \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') \nabla_y (x' y' g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) - (x \nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) x' y' \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') \} \tag{A14}$$

In (A14) wird die Integration über \vec{r}' ausgeführt

$$\begin{aligned}
 \int I3 d^3 r' &= \frac{2m}{\hbar^2} \{ x \nabla_y (x' y' g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}} \\
 &\quad - x^2 y \nabla_y (g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}} \} \\
 &= \frac{2m}{\hbar^2} \{ x^2 g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) + \\
 &\quad x^2 y [\nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}} - \nabla_y g(\vec{\sigma}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}}] \\
 &= \frac{2m}{\hbar^2} x^2 g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \tag{A15}
 \end{aligned}$$

Wegen der Translationsvarianz hängt g nur von der Differenz der Koordianten ab.

$$g(\vec{\sigma}, \vec{r}') = g(\vec{r}', \vec{\sigma}) \tag{A16}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{VV} &\sim L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) \\
 &= -4y (\nabla_x g) y' (\nabla_x g) + \frac{2m}{\hbar^2} x^2 g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Dyson-Gleichung ergibt sich:

$$(A6II) = \frac{m}{\hbar^2} \{ y^2 (\nabla_{\mathbf{x}} (\epsilon g - \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}'))_{\mathbf{x}'} g \\ - (y^2 (\nabla_{\mathbf{x}} g(\vec{\sigma}, \vec{r}'))_{\mathbf{x}'} (\epsilon g - \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')) \})$$

Im ersten Term wird partiell integriert.

$$(A6II) = \frac{m}{\hbar^2} \{ -y^2 \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') (\nabla_{\mathbf{x}'} [x' g(\vec{\sigma}, \vec{r}')]] \\ + (y^2 (\nabla_{\mathbf{x}} g(\vec{\sigma}, \vec{r}'))_{\mathbf{x}'} \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') \}$$

$$\int d^3 r' (A6II) = \frac{m}{\hbar^2} \{ -y^2 \partial_{x'} (x' g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}} \\ + y^2 x \partial x g(\vec{\sigma}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}' = \vec{\sigma}} \} \\ = - \frac{m}{\hbar^2} y^2 \cdot g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma})$$

Somit ergibt die Umformung von Term II von (A6):

$$(A6II) = - \frac{m}{\hbar^2} y^2 g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \cdot \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')$$

Die Summe von Term I und II von (A6) ergibt:

$$A6(I+II) = - \frac{1}{4} L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) \\ - \frac{m}{4\hbar^2} (x^2 + y^2) g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')$$

Somit erhält man für den Summanden I in (A6)

$$(A6I) = - \frac{1}{4} L_z g L_z g + \frac{m}{2\hbar^2} g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \cdot \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}')$$

Durch die Ausnutzung der Translationsinvarianz kann man den Term (A6II) folgendermaßen umformen.

$$V_{ws} \int d^3\sigma \int d^3r' \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}} g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) \sigma_{\mathbf{y}}^2 \cdot (\nabla_{\mathbf{x}'} g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) =$$

$$\sum_i \int_{V_{ws}} d^3\sigma \int_{V_{ws}} d^3\sigma' \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}} g(\vec{\sigma} + \vec{R}_i, \vec{\sigma}')) \cdot \sigma_{\mathbf{y}}^2 (\nabla_{\mathbf{x}'} g(\vec{\sigma} + \vec{R}_i, \vec{\sigma}'))$$

$$\vec{r}' = \vec{\sigma}' + \vec{R}_i$$

Vertauschen der Koordinaten $\vec{\sigma}$ und $\vec{\sigma}'$ und der Umbenennung $R_i \rightarrow -R_i$ beweist man, daß gilt:

$$\sigma_{\mathbf{y}}^2 (\partial_{\mathbf{x}} g) (\partial_{\mathbf{x}'} g) = \sigma_{\mathbf{y}}^2 (\partial_{\mathbf{x}'} g) (\partial_{\mathbf{x}} g)$$

Somit erhält man für (A6II):

$$\begin{aligned} \text{(A6II)} &= -y^2 (\nabla_{\mathbf{x}} g) (\nabla_{\mathbf{x}'} g) \\ &= y^2 (\nabla_{\mathbf{x}} g(\vec{\sigma}, \vec{r}')) \frac{m}{\hbar^2} (H_0(\mathbf{r}') \mathbf{x}' - \mathbf{x}' H_0(\mathbf{r}')) g(\vec{\sigma}, \vec{r}') \end{aligned}$$

Unter Verwendung von

$$n(\vec{\sigma}, \epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \quad \text{(A16)}$$

kann man den zweiten Summanden mit dem Langevin Diamagnetismus identifizieren, der bei kubischer Symmetrie folgendermaßen lautet:

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{e^2}{3mc^2} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \sum_{\text{alle Elektronen}} \langle r^2 \rangle \quad \text{(A17)}$$

wobei das Matrixelement von r^2 für alle Elektronen Valenzelektronen und Core-Elektronen zu berechnen ist. Die Ortsintegration ist dabei auf das Wigner-Seitz-Volumen beschränkt.

Die beiden verbleibenden Summanden werden mit dem Landau Diamagnetismus identifiziert. Die Berechtigung hierfür liefert die analy-

tische Rechnung in Anhang C und die numerische Untersuchung des freien Elektronengases in Kapitel 3.

Somit lautet die Zerlegung von χ_{zz} folgendermaßen:

$$\chi_{zz} = \chi_{vv} + \chi_{dia} + \chi_L$$

$$\chi_{vv} = -F \cdot \frac{1}{4} \operatorname{Im} \{ (L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) (L_z g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) \} \quad (\text{A18})$$

$$\chi_{dia} = -F \cdot \frac{m}{4h^2} \cdot (x^2 + y^2) \cdot \operatorname{Im} \{ g(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}, \epsilon) \cdot \delta(\vec{\sigma} - \vec{r}') \} \quad (\text{A19})$$

$$\begin{aligned} \chi_L &= F \cdot \operatorname{Im} \{ \sigma_y (\nabla_x g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) Y_j' (\nabla_x g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) \\ &\quad - \frac{1}{2} (\nabla_x g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon)) (\nabla_x g(\vec{\sigma}, \vec{r}', \epsilon) \cdot Y_j'^2) \} \end{aligned} \quad (\text{A20})$$

Die Ausdrücke sind zu integrieren für $\vec{\sigma}$, $\vec{\sigma}'$ über das Wigner-Seitz-Volumen und für \vec{r}' über die Einheitsvoluminas zu summieren. Die Energieintegration erfolgt über alle besetzten Zustände.

$$\int_{V_{ws}} d^3\sigma \int_{V_{ws}} d^3\sigma' \sum_j \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon$$

$$F = - \frac{2e^2 h^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \quad \text{bei Verwendung von cgs Einheiten}$$

Für den diamagnetischen Term ist es einfacher, die alternative Formulierung (A17) zu verwenden.

$$\chi_{dia} = - \frac{e^2}{3mc^2} \cdot \frac{1}{V_{ws}} \sum_{\text{alle Elektronen in } V_{ws}} \langle r^2 \rangle \quad (\text{A17})$$

Anhang C: Berechnung der Greenschen Funktion mit Hilfe der Clustermethode

Der Formalismus der Clustermethode wurde in der hier verwendeten Form von Ries und Winter entwickelt und ist in /23/ näher beschrieben.

Um die Elektronenstruktur von geordneten, oder auch fehlgeordneten Festkörpern zu beschreiben, wurde der Formalismus zur Berechnung von Clustern, die einige Atome umfassen, auf zwei Arten erweitert.

a) Bei der Potentialkonstruktion wird die Translationsvarianz des ausgedehnten Festkörpers berücksichtigt.

b) Die Punktsymmetrie wird ausgenützt durch die Wahl von symmetriangepaßten Darstellungen, so daß sich der Rechenaufwand für die O_h -Symmetrie auf $1/48$ reduziert und Cluster berechnet werden können, die bis 200 Atomen enthalten /23/.

Die Potentialkonstruktion ist analog zu der in der KKR-Bandstrukturrechnung /51,52/. Im Innern des "muffin-tin-radius" wird durch sphärische Überlagerung der Kristallpotentiale der einzelnen Atome ein radialsymmetrisches Potential berechnet. Außerhalb dieses Radius wird das Potential durch seinen Mittelwert ersetzt, der dann als Energienullpunkt gewählt wird. Die Vielteilcheneffekte werden im Rahmen der lokalen Dichtefunktionaltheorie /53/ durch ein Austausch- und Korrelationspotential berücksichtigt. Durch numerische Integration wird der Radialanteil der Schrödingergleichung innerhalb des Potentialtopfes R_1 berechnet und durch stetig und differenzierbare Fortsetzung durch ebene Wellen am "muffin-tin-Rand" werden die Streuphasen Δ_1 in üblicher Weise festgelegt /27/.

Die Greensche Funktion ist für die Streuung an einem einzelnen

Potentialtopf V^i an der Stelle i gegeben durch die Dyson-Gleichung.

$$g^i = g_0 + g_0 \cdot V^i \cdot g \quad (C1)$$

g_0 bedeutet die freie Greensche Funktion.

Der Streuwegoperator für die Einzelstreuung am Potentialtopf i ist folgendermaßen definiert.

$$g^i = g_0 + g_0 t^i g_0 \quad (C2)$$

In Drehimpulsdarstellung ist t^i diagonal und kann durch die Phasenverschiebung Δ_1^i ausgedrückt werden ($\epsilon > 0$).

$$t_1^i = - \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sin \Delta_1^i e^{i \cdot \Delta_1^i} \quad (C3)$$

Die aufeinanderfolgenden Streuprozesse zuerst am Ort i und dann am Ort j werden durch den Streuwegoperator der Vielfachstreuung T^{ij} beschrieben.

$$T^{ij} = t^i \delta_{ij} + \sum_{\hat{i}+j} t^i g_0^{\hat{i}i} \hat{T}^{\hat{i}j} \quad (C4)$$

Ziel der Clusterrechnung ist die Bestimmung von T^{ij} . Die Beziehung (C4) kann man nach T auflösen.

$$(T^{ij})^{-1} = (t^i)^{-1} - g_0^{ij} \quad (C5)$$

Durch Inversion von (C5) werden die Matrixelemente von T^{ij} bestimmt. Die Matrixelemente $\langle l, m | T^{ij} | l', m' \rangle$ geben die Streu-

amplitude vom Zustand $\langle l, m |$ am Ort i in den Zustand $| l', m' \rangle$ am Ort j wieder. Im allgemeinen werden Drehimpulse bis f berücksichtigt. Zur Berechnung der höheren Drehimpulse ist das in Anhang D dargestellte Extrapolationsverfahren geeignet. Mit Hilfe von t^i und T^{ij} kann die retardierte Greensche Funktion berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 g(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon) = & \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_1} \right) Y_l^m(\hat{\rho}) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) \cdot T_{l' m'}^{l m} \\
 & \cdot R_{l'}(\sqrt{\epsilon} \rho') Y_{l'}^{m'*}(\hat{\rho}') \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_{l'}} \right) \\
 & + \delta_{ij} g_s(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon) - \sum \left(\frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_1} \right)^2 \cdot Y_l^m(\hat{\rho}) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) \cdot t_l \\
 & Y_l^m(\hat{\rho}') R_1(\sqrt{\epsilon} \rho')
 \end{aligned} \tag{C6}$$

$g_s(\vec{\rho}, \vec{\rho}', \epsilon)$: Greensche Funktion des Einzelstreuers

$$\begin{aligned}
 & = - \sqrt{\epsilon} Y_l^m(\hat{\rho}) Y_{l'}^{m'*}(\hat{\rho}') \cdot \frac{\sin \Delta_1}{\sqrt{\epsilon}} \cdot \\
 & \left[\frac{R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho') \cdot \Theta(\rho - \rho') +}{\text{sing}} \right. \\
 & \left. R_1(\sqrt{\epsilon} \rho) R_1(\sqrt{\epsilon} \rho') \Theta(\rho' - \rho) \right]
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe von g können prinzipiell alle Erwartungswerte von physikalischen Größen ausgedrückt werden. Zum Beispiel lautet die lokale Zustandsdichte am Ort i zum Drehimpuls l :

$$n_e^i = - \frac{2}{\pi} \sum_m \text{Im} \left\{ g_{e e}^{i i} \right\} \tag{C7}$$

Mit Hilfe der Zustandsdichte kann ein Potential konstruiert und T iterativ bis zur Selbstkonsistenz berechnet werden. Wählt man die der Symmetrie entsprechenden irreduziblen Darstellungen als Basis, so kann der Rechenaufwand erheblich reduziert werden.

Diese Clustermethode wurde u.a. von G. Schell, H. Winter und Rietschel verwendet, um supraleitende Eigenschaften von Metall-Hexaboriden zu berechnen /54,55/. H. Winter verwandte die Clustermethode zur Berechnung der Electron-Phonon-Kopplung /56/.

Anhang D: Analytische Berechnung von χ_{orb} für das freie Elektronengas

Für die Temperatur $T = 0^\circ K$ lautet die Beziehung (26) aus Kapitel 2 für q -abhängige Suszeptibilität.

$$\begin{aligned} \chi_{zz} = & \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{cg^2} \int d^3\tilde{r} \int d^3r' \int d\varepsilon \cdot \left[\frac{2c^2}{mc} n(\tilde{r}, \varepsilon) \delta(\tilde{r}-r') \right. \\ & + \left. \frac{2e^2}{\pi m^2 c} I_m \{ (\nabla_{\tilde{x}} g(\tilde{r}, r', \varepsilon)) (\nabla_{\tilde{x}} g(\tilde{r}, r', \varepsilon)) \} \right] \\ & \cdot e^{ig(y'-\tilde{y})} \end{aligned} \quad (D1)$$

Die Greensche Funktion für ein freies Teilchen lautet:

$$g = - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\sqrt{\varepsilon} |\tilde{r}-r'|}}{|\tilde{r}-r'|} = - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\sqrt{\varepsilon} \sigma}}{\sigma} \quad (D2)$$

Mit $\vec{r} = \vec{\tilde{r}} - r'$, $\sigma = |\vec{r}|$ und $\nabla_{\tilde{x}} = -\nabla_x$,

erhält man für χ_{zz} :

$$\begin{aligned} \chi_{zz}(g) = & - \frac{2}{cg^2} \frac{2}{m \cdot c} \cdot n \\ & - \frac{2}{cg^2} \frac{e^2 h^2}{m^2 c \cdot \pi} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \int_V d^3r \cdot I_m \{ (\nabla_x g)^2 \} \cdot e^{igy} \end{aligned} \quad (D3)$$

Indem man für den Exponentialfaktor die Entwicklung nach Kugelfunktionen verwendet

$$e^{igy} = e^{ig \vec{y} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(g\sigma) Y_l^{m*}(\pi/2\pi/2) \cdot Y_l^m(\hat{r}) \quad (D4)$$

und die Differentiationen durchführt

$$(\nabla_x g)^2 = \frac{1}{(4\pi)^2} \cdot \frac{x^2}{r^4} \cdot e^{2i\sqrt{\varepsilon} \sigma} \left(\frac{1}{\sigma^2} - 2i \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sigma} - \varepsilon \right) \quad (D5)$$

erhält man nach der Integration über den Raumwinkel \hat{r} das folgende Resultat:

$$\begin{aligned} \int d^3r \operatorname{Im}\{(\nabla_{\mathbf{x}} g)^2\} e^{igy} &= \int \sigma^2 d\sigma \left\{ \frac{1}{6\pi} \cdot [j_0(g\sigma) + j_2(g\sigma)] \cdot \right. \\ &\quad \left. \left[\left(\frac{1}{\sigma^2} - \epsilon \right) \sin(2\sqrt{\epsilon}\sigma) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. 2 \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sigma} (\cos(2\sqrt{\epsilon}\sigma)) \right] \right\} \\ &= \int \frac{\sqrt{\epsilon}}{2\pi} d\tilde{\sigma} \left[\frac{\sin p\tilde{\sigma}}{(p\tilde{\sigma})^3} - \frac{\cos p\tilde{\sigma}}{(p\tilde{\sigma})^2} \right] \\ &\quad \cdot \left[\frac{\sin 2\tilde{\sigma}}{\tilde{\sigma}^2} - \frac{2}{\tilde{\sigma}} - \sin 2\tilde{\sigma} \right] \end{aligned}$$

mit $p = \frac{q}{\epsilon}$ und $\tilde{\sigma} = \sqrt{\epsilon} \sigma$

Es wird nun über $\tilde{\sigma}$ integriert

$$\begin{aligned} \int d^3r \operatorname{Im}\{(\nabla_{\mathbf{x}} g)^2\} e^{igy} \\ = \frac{\sqrt{\epsilon}}{2\pi} \left\{ \frac{1}{p^3} \left[\frac{1}{4} p^2 - \frac{1}{16} p^4 \right] \ln \left| \frac{2+p}{2-p} \right| - \frac{1}{4} \right\} \end{aligned} \quad (D7)$$

Durch die Entwicklung des Logarithmus für kleine q und der Integration über ϵ erhält man:

$$\int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \quad (D7) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k_F^3}{6} + \frac{g^2}{24} k_F \right] \cdot \frac{2m}{h^2}$$

Verwendet man dieses Resultat so ergibt sich nach (D3)

$$\begin{aligned} \chi_{zz} &= - \frac{2}{c q^2} \frac{e}{m \cdot c} \cdot n + \frac{e^2}{m c^2 \pi^2} \cdot \frac{k_F^3}{3} \cdot \frac{1}{q^2} \\ &\quad - \frac{e^2}{m \cdot c^2 \pi^2 \cdot 12} \cdot k_F \end{aligned} \quad (D8)$$

Für das freie Elektronengas gilt bekanntlich

$$2n = \frac{k_F^3}{3 \cdot \pi^2} \quad \text{so daß die für } q \rightarrow 0$$

divergierenden Terme wegfallen und der korrekte Wert des Landau Diamagnetismus übrig bleibt.

$$\chi_{zz} = - \frac{e^2}{mc^2 \pi^2 \cdot 12} \cdot k_F \quad (D9)$$

Anhang E : Extrapolation der Elektronenstrukturdaten für
höhere Drehimpulse

Für hohe Drehimpulse sind die Streuphasen sehr klein und der relative Fehler bei direkter Berechnung mit dem Streuformalismus ist sehr hoch. Für $\Delta_1 \rightarrow 0$ divergieren sowohl die Streumatrix für die Vielfachstreuung T als auch die Streumatrix für einen einzelnen Streuprozess t. Nur der Ausdruck

$$(T - \text{Real}(t)) \quad (E1)$$

besitzt einen endlichen Grenzwert. Diese Größe ist es auch, die in die Berechnung der retardierten Greenschen Funktion und damit in die Berechnung von physikalischen Erwartungswerten eingeht. Im folgenden wird der Ausdruck (E1) für große Drehimpulse l, d.h. für kleine Δ_1 durch Extrapolation berechnet nach Winter /23/. Ausgangspunkt ist die Integralgleichung für die T-Matrix:

$$T = t + t g^0 T \quad (E2)$$

$$t^{-1} T = 1 + g^0 T \quad (E3)$$

(E2) in (E3) eingesetzt ergibt nacheinander

$$t^{-1} T = 1 + g_0 t + g_0 T g_0 t \quad (E4)$$

$$t^{-1} T t^{-1} = t^{-1} + g_0 + g_0 T g_0 \quad (E5)$$

$$t^{-1} (T - \text{Ret}) t^{-1} = t^{-1} - t^{-1} \text{Real}(t) t^{-1} \quad (E6)$$

$$+ g_0 + g_0 T$$

Im radialsymmetrischen Potential der "muffin-tin" Näherung ist die Streumatrix der Einzelstreuung diagonal im Drehimpuls.

$$t^{-1} = - \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sin \Delta_1} \quad (E7)$$

Für $\Delta_1 \rightarrow 0$ erhält man folgende Grenzwerte

$$t^{-1} (\text{T-Real}(t)) t^{-1} \rightarrow \frac{\epsilon}{\sin \Delta_1 \sin \Delta_{1'}} (\text{T-Real}(t)) \quad (E8)$$

$$t^{-1} - t^{-1} \text{Real}(t) t^{-1} \rightarrow -i\sqrt{\epsilon} \quad (E9)$$

Mit diesen Grenzwerten erhält man für (E1):

$$\begin{aligned} [\text{T-Real}(t)] &= -i\sqrt{\epsilon} t^{-2} + t^{-1} g_0 t^{-1} \\ &+ t^{-1} g_0 T g_0 t^{-1} \end{aligned} \quad (E10)$$

oder in Matrixform geschrieben

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} i & j \\ \text{T}_{m m'} & - R_{l l'} t_l \delta_{l, l'} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} i & j \\ g_{m m'} & \end{pmatrix} \frac{\sin \Delta_1 \sin \Delta_{1'}}{\epsilon} \\ &\cdot \sum_{\hat{l}, \hat{l}'} \sum_{\hat{m}, \hat{m}'} g_0 \begin{pmatrix} m & \bar{m} \\ l & \bar{l} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{l} & \hat{l} \\ \bar{m} & \hat{m} \end{pmatrix} \cdot g_0 \begin{pmatrix} \hat{l} & j \\ \hat{m} & m' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (E11)$$

In (E11) wird \bar{l}, \hat{l} summiert über alle niederen Drehimpulse, für die T in der Clusterrechnung oder aber einer KKR-Bandstrukturrechnung berechnet wurde (im allgemeinen bis $l_4 = d$).

Die höheren Drehimpulse l und l' treten nur in g_0 der Greenschen Funktion des freien Teilchens auf und können alle höheren Werte

($l', l > l_4$) annehmen. Die Qualität der Näherung wurde durch H. Winter in vergleichender Rechnung für die Drehimpulse f bei Aluminium und Niob überprüft. Die Werte von χ_{orb} mit den extrapolierten Daten stimmen sehr gut mit Werten von χ_{orb} auf der Basis der direkt gewonnenen Daten überein.

Literatur

- /1/ Edmund C. Stoner, Proceedings of the Royal Society of London, May 1, 1936, S. 656
Collective Electron Specific Heat and Spin Paramagnetism in Metals
- /2/ S.H. Vosko, J.P. Perdew, Can. J. Phys. 53, 1385 (1975)
- /3/ O. Gunnarsson, J. Phys. F6, 587 (1976)
- /4/ Van Vleck bzw. Van Leuven
Leeuwen J.H. van, 1919 Dissertation, Leiden
- /5/ L. Landau, Zeitschrift für Physik Bd. 64, S. 629 (1930)
Diamagnetismus der Metalle
- /6/ E. Teller, Z. f. Physik Bd. 67 (1930) S. 311
Der Diamagnetismus von freien Elektronen
- /7/ R. Peierls, Z. f. Physik Bd. 80 (1932) S. 763
Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen
- /8/ E.H. Sondheimer, A.H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A210,
S. 173 (1951)
The diamagnetism of free electrons
- /9/ A.H. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc. 49, 292 (1953)
- /10/ J.E. Hebborn, E.H. Sondheimer, Phys. Rev. Lett. 2,
150 (1959)
- /11/ J.E. Hebborn, E.H. Sondheimer, J. Phys. Chem. Solids
(1960) Vol 13, pp. 105 - 123
The diamagnetism of conduction electrons in metals
- /12/ N.E. Adams, Phys. Rev. 89, 633 (1953)

- /13/ K. Yamaji, Ryogo Kubo, J. of phys. soc. of Japan,
Vol 25, No 2 (Aug. 1968), S. 330
Note on the orbital diamagnetism of nearly free electrons
- /14/ Ryogo Kubo, Yukio Obata, J. of phys. soc. Japan,
Vol 11, No 5 (May 1956), S. 547
- /15/ J.H. Van Vleck, Clarendon Press, Oxford (1932)
The Theory of electric and magnetic susceptibilities
- /16/ J.E. Hebborn, L.M. Luttinger, E.H. Sondheimer, P.J. Stiles
J. Phys. Chem. Solids, Vol 25, pp. 741 - 749 (1964)
The orbital diamagnetic susceptibility of bloch electrons
- /17/ P.K. Misra, Laura M. Roth, Phys. Rev., Vol 177, No 3
S. 1089 (1969)
Theory of diamagnetic susceptibilitiy of metals
- /18/ C.M. Place and P. Rhodes, Phys. Stat. Sol. (b) 47, 475 (1971)
Paramagnetic orbital susceptibilities of transition metals
- /19/ K.H. Oh, B.N. Harmon, S.H. Liu and S.K. Sinha, Phys. Rev. B
Vol 14, No 3 (1. Aug. 1976), S. 1283
- /20/ M. Yasui, M. Shimizu, J. Phys. F. Metal Phys., Vol 9, No 8
S. 1653 (1979)
- /21/ J.E. Hebborn, N.H. March, Adv. Phys. 19, 175 (1970)
- /22/ S. Ichimaru, Journal of the Physical Society of Japan
Vol 20, No 4 (1965), S. 520
- /23/ G. Ries, H. Winter, Application of fast self-consistent
cluster calculations for large systems to the atomic struc-
ture of solids, J. Phys. F: Metal Phys. Vol 9, No 8, S. 1589
(1979)

- /24/ J.C. Beeby, Proc. Royal. Soc. A279, S. 82 (1964)
- /25/ J.C. Beeby, Proc. Royal. Soc. A302, S. 113 (1967)
- /26/ B.L. Gyorffy, M.J. Stott, Proc. Int. Conf. of Bandstructure Spectroscopy of Metals and Alloys (1971)
- /27/ Albert Messiah, Quantum Mechanics Vol I u. II, North Holland Publishing Company
- /28/ Vetter, Walecka, Quantum Theory of Many Particle Systems, McGraw Hill, Book Company (1971)
- /29/ Loyd and Smith, Adv. Phys. 21, 69 (1972)
- /30/ A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton, N.J. (1957)
- /31/ W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- /32/ B. Segall, Phys. Rev. 105, 108 (1957)
- /33/ F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961)
- /34/ V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press INC. (1977)
- /35/ R. v. Lingelbach. E. Vogt, Acta Metallurgica 1, 441 (1959)
- /36/ M.A. Taylor, J. Phys. Radium 20, 829 (1959)
- /37/ J. Wheeler, Phys. Lett. 28A, 437 (1968)
- /38/ F.T. Hedgcock, P.L. Li, Phys. Rev. B, Vol 2, No 5, 1342 (1970)
- /39/ S. Wakoh, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 21, S. 1712 (1966)
- /40/ S. Asano, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 23, S. 714 (1967)
- /41/ N. Mori, J. Phys. Soc. Japan 26, 926 (1969)

- /42/ W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IAK I,
Private Communication
- /43/ D. Hechtfisher, Z. Physik B23, 255 - 264 (1976)
- /44/ R. Huguenin, G.P. Pells, D.N. Baldock, J. Phys. F,
Vol 1, 281 (1971)
- /45/ R. Kohlhaas, K.W. Wunsch, Z. angew. Physik, Bd. 32,
Heft 2, S. 158 (1971)
- /46/ D.O. Van Ostenburg, D.J. Lam, M. Shimizu, A. Katsuki,
J. of the Phys. Soc. of Japan, Vol 18, No 12, S. 1744
(1963)
- /47/ M. Shimizu, A. Katsuki, K. OHmori, J. Phys. Soc. Japan
21, S. 1922 (1966)
- /48/ A. Sommerfeld, Z. f. Physik 47, S. 1 - 32 (1928)
- /49/ W.M. Lomer, Proc. Roy. Soc., Vol 91, S. 933 (1967)
- /50/ N. Mori, J. Phys. Soc. Japan 31, S. 359 (1970)
- /51/ P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, S. 864 (1964)
- /52/ W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, S. 1133 (1965)
- /53/ U. van Barth, L. Heders, J. Phys. C5, S. 1629 (1972)
- /54/ G. Schell, Supraleitung in den Metall-Hexaboriden,
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KfK 3001, Aug. 1980
- /55/ G. Schell, H. Winter, H. Rietschel, F. Gompf, Electronic
Structure and Superconductivity in Metal Hexaborides
to be published in "Phys. Rev. B"
- /56/ H. Winter, J. Phys. F: Metal Phys. 11, S. 2283-300 (1981)
Application of Linear Response Theory to Electron-Phonon
Coupling

Symboltabelle

\vec{A}	Vektorpotential
a	Gitterkonstante
C	Lichtgeschwindigkeit
$\langle D \rangle$	Korrelationsfunktion, Tensor 2. Stufe
$D_{\alpha\beta}$	Komponente der Korrelationsfunktion
E	Energie
e	Elektronenladung
f	Fermifunktion
F	freie Energie
g_n	g-Faktor, mit Index n der des Atomkernes
g	retardierte Greensche Funktion der Elektronen
g_0	Greensche Funktion des freien Teilchens
g^r	retardierte Greensche Funktion
g^a	avancierte Greensche Funktion
Gaunt	$\left(\frac{m}{1} / \frac{m'}{1} / \frac{\hat{m}}{1} \right)$: Gaunt Koeffizient: $\int d\Omega Y_e^m(\Omega) Y_e^{m'}(\Omega) Y_{\hat{e}}^{\hat{m}}(\Omega)$
\vec{H}, H	externes Magnetfeld
\vec{H}_0	externes Magnetfeld
I	Kernspin
i	imaginare Einheit
i	Index für die Atomplätze
\vec{j}	Vektor des Elektronenstromes
j_α	Komponente des Elektronenstromes
Jm	Imaginarteil des folgenden Ausdruckes

\vec{k}	Wellenzahlvektor des Impulses
L_z	Drehimpulsoperator: $i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$
L, l, l', \hat{l}	Index der Drehimpulseigenzustände, Drehimpulsquantenzahl
\vec{M}	Magnetisches Bahnenmoment der Elektronen
m	magnetische Quantenzahl der Drehimpulseigenzustände
m, m_e	Elektronenmasse
m_g	Protonenmasse
N	Anzahl der Atome pro Volumeneinheit
n	Zustandsdichte der Elektronen
$\langle n, l $	Zustand zum Drehimpuls l ; n symbolisiert die übrigen Quantenzahlen
$\langle n, k $	Zustand zum Impuls k , n symbolisiert die übrigen Quantenzahlen
q	Periodizitätsvektor des örtlich variablen Magnetfeldes
Q	Betrag des Periodizitätsvektors
R_l	Radiale Lösung der Schrödingergleichung für ein Zentralpotential; im Ursprung regulärer Anteil
$R_{l \text{ sing}}$	Radiale Lösung der Schrödingergleichung für ein Zentralpotential; im Ursprung singulärer Anteil
$\vec{R}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$	Positionsvektor zum Atomplatz j
$\vec{r} = (x, y, z)$	Ortsvariable, Vektor

T	Temperatur
T	Streumatrix der Vielfachstreuung
$T_{m m'}^{i j}$ $l l'$	Streuamplitude vom $\langle l, m $ am Ort i in den Zustand $ l', m'\rangle$ am Ort j
t, t_l	Streumatrix der Einzelstreuung, Matrixelement zum Drehimpuls l.
V, V^i	Potential, Zentralpotential an Atomplatz i
V_{WS}	Wigner-Seitz-Volumen
X	
Y_l^m	Kugelfunktion zu den Drehimpulsquantenzahlen l, m
ψ	Feldoperator des Elektronenfeldes
$\delta(\vec{r}-\vec{r}')$	δ -Funktional bzw.
$\vec{\delta}_j = (\sigma_z, \sigma_y, \sigma_{zj}) = \vec{r} - \vec{R}_j$	Orbvariable mit Ursprung im Atomplatz j
Δ_l	Streuphase zum Drehimpuls l
χ_{ges}	Gesamte Suszeptibilität
χ_{spin}	Spinsuszeptibilität
χ_{orb}	orbitale Suszeptibilität
χ_{dia}	diamagnetische Suszeptibilität
χ_L	Landaus Suszeptibilität
χ_{VV}	Van Vleck Suszeptibilität
χ_{Lp}	Landau Peierls Suszeptibilität
$\vec{\nabla}_r = (\nabla_x, \nabla_y, \nabla_z)$	Gradient im Ortsraum
$\vec{\nabla}_k$	Gradient im k-Raum
μ	Bohrsches Magneton
ϵ	Energievariable
ϵ_F	Fermienergie
Ω	Raumwinkel
η	positive infinitesimale Größe

Danksagung

Bei dieser Arbeit wurde ich von Dr. H. Winter betreut. Er führte mich in die Linear Response Theorie und die Cluster-methode ein. Für sein unermüdliches, engagiertes Interesse und die vielen hilfreichen Diskussionen danke ich ihm herzlich.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. H. Rietschel. Er ermöglichte mir die Durchführung der Arbeit am Institut für Angewandte Kernphysik und stand mir mit seinem Rat stets zur Seite.

Für die vielen fruchtbaren Diskussionen möchte ich auch Prof. Dr. B. Harmon aus Ames/Iowa danken. Er war für ein Jahr Gast im Institut für Angewandte Kernphysik am Kernforschungszentrum Karlsruhe und war mir als Experte für die Berechnung orbitaler Suszeptibilitäten mit seiner konstruktiven Kritik besonders hilfreich.

Auch die Diskussionen mit Dr. G. Schell, Dr. K.P. Bohnen und Dr. W. Weber waren mir hilfreich. Bei Problemen mit der Rechenanlage fand ich bereitwillige Unterstützung bei Herrn Abel.