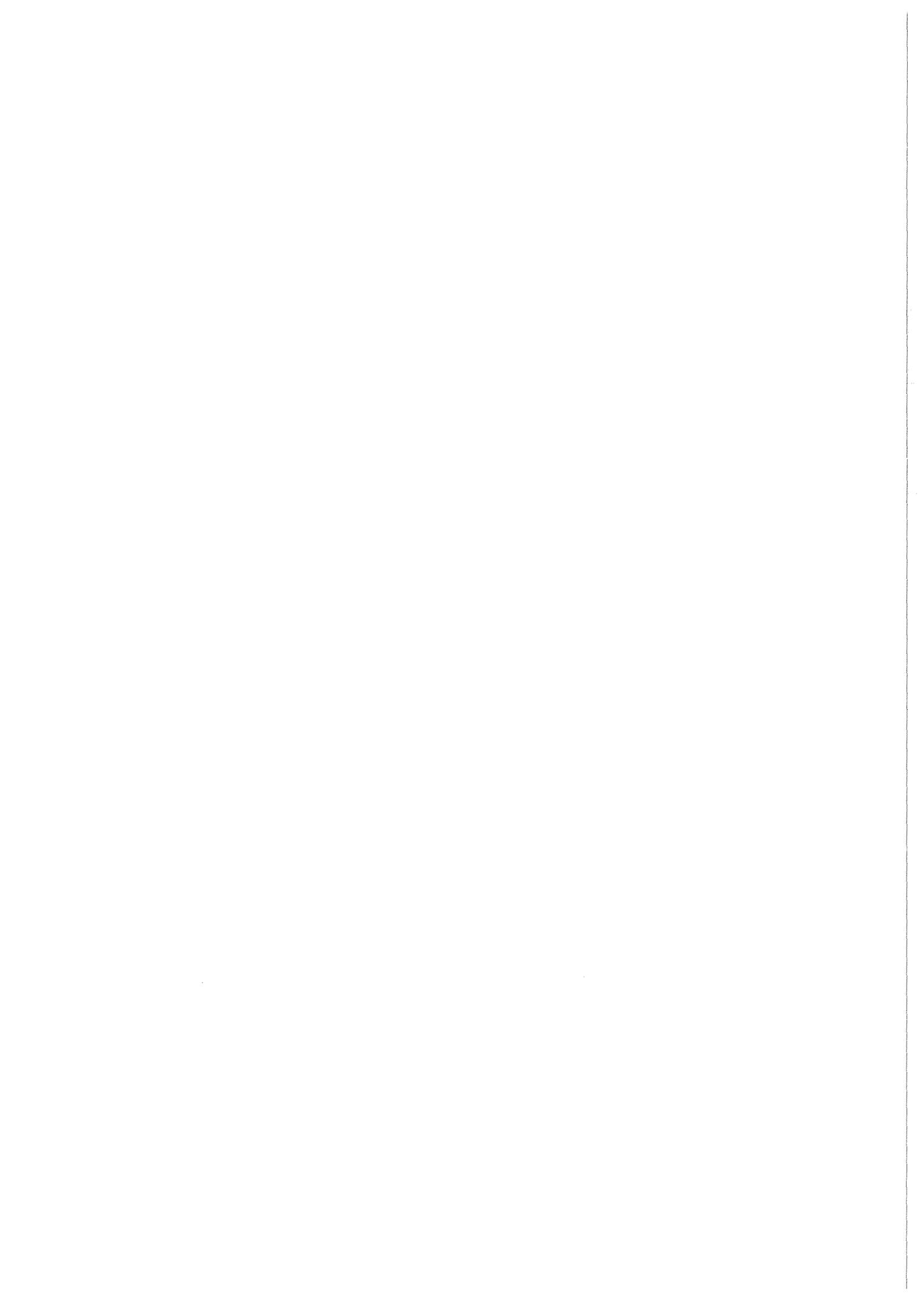


KfK 4377  
März 1988

**Eine Methode zur  
Berechnung der dynamischen  
Spinsuszeptibilität aus der  
Elektronenstruktur mit  
Anwendungen auf die  
Übergangsmetalle Pd und V**

E. Stenzel  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



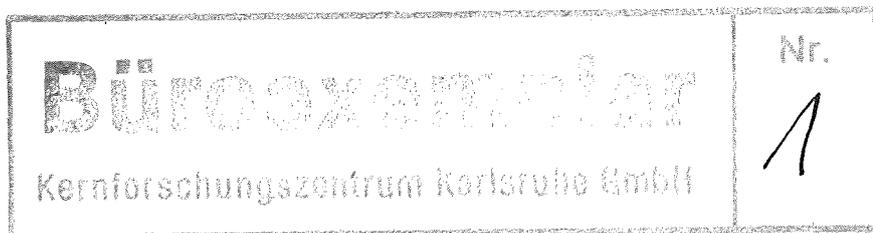
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4377

EINE METHODE ZUR BERECHNUNG DER DYNAMISCHEN SPIN-  
SUSZEPTIBILITÄT AUS DER ELEKTRONENSTRUKTUR MIT ANWEN-  
DUNGEN AUF DIE ÜBERGANGSMETALLE Pd UND V\*

E. Stenzel



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Berechnung des vom Spin der Elektronen herrührenden Anteils der magnetischen Suszeptibilität paramagnetischer Systeme.

Zunächst muß die dynamische Pauli-Suszeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  des wechselwirkungsfreien Systems berechnet werden. Die Berechnung dieser Größe erfolgt mittels einer neuentwickelten Brillouin-Zonen-Integrationsmethode. Es wird gezeigt wie die  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  bestimmenden Einteilchengrößen im Rahmen einer KKR-Bandstrukturmethode berechnet werden können.

Bei der Bestimmung der wechselwirkenden, dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  muß der zwischen den Elektronen herrschenden Austausch- und Korrelationswechselwirkung Rechnung getragen werden. In linearer Antworttheorie wird eine inhomogene Ortsraum-Integralgleichung zur Bestimmung von  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  abgeleitet. Austauschkorrelationseffekte werden dabei im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie in der lokalen Näherung durch ein von einer Ortskoordinate abhängiges Kopplungspotential behandelt.

Die zur Berechnung von  $\chi^P$  und  $\chi^S$  entwickelte Methode wird auf die Übergangsmetalle Pd und V angewendet. Bei Pd handelt es sich um einen besonders starken Paramagneten und bei V um ein schwächer paramagnetisches, supraleitendes Referenzsystem. Für beide Materialien werden mehrere statische und dynamische Meßgrößen berechnet und mit Experiment und Theorie verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Methode zur Berechnung des durch Spinfluktuationen verursachten Beitrags zum elektronischen Anteil der spezifischen Wärme entwickelt. Ähnlich wie bei der Elektron-Phonon-Kopplung muß eine Größe, die die Kopplung der Elektronen an die Spinfluktuationen beschreibt, bestimmt werden. Diese ortsabhängige Kopplungsfunktion wird, wiederum durch Brillouin-Zonen-Integration, berechnet. Für Pd und V werden Rechnungen zur Kopplungsfunktion und zur spezifischen Wärme durchgeführt.

A METHOD FOR THE CALCULATION OF THE DYNAMIC SPIN SUSCEPTIBILITY  
BASED ON THE ELECTRONIC STRUCTURE WITH APPLICATIONS TO THE TRANSITION METAL ELEMENTS Pd AND V

ABSTRACT

The first part of this thesis deals with the calculation of that portion of the magnetic susceptibility of paramagnetic systems which stems from the spin of the electrons.

First of all one has to evaluate the dynamic Pauli susceptibility  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  of the noninteracting system. The evaluation of this quantity follows with the help of a new Brillouin zone integration method. It is demonstrated how to evaluate the one-particle quantities determining  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  using KKR-band structure data.

In calculating the interacting dynamic spin susceptibility  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  one has to take into account the interaction between electrons caused by exchange and correlation effects. Using linear response theory an inhomogeneous real space integral equation which determines  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  is derived. Exchange and correlation effects are treated in the framework of the spin density functional approach in the local approximation by a coupling potential depending on one real space coordinate.

The method for the calculation of  $\chi^P$  and  $\chi^S$  is applied to the transition metal elements Pd and V. Pd is an extremely strong paramagnet and V serves as a not so strong paramagnetic but superconducting reference system. For both materials several static and dynamic measurable quantities are calculated and compared with experiment and theory.

In the second part of the paper a method for the calculation of the spin fluctuation contribution to the electronic part of the specific heat is developed. Similar to the electron-phonon-coupling one has to calculate a quantity determining the coupling between electrons and spin fluctuations. This coupling function is again evaluated by Brillouin zone integration. For Pd and V calculations for the coupling function and the specific heat are carried out.

## INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG .....	1
2. METHODEN ZUR BERECHNUNG DER SPINSUSZEPTIBILITÄT .....	11
2.1 Dynamische Spinsuszeptibilität im Einband- Modell .....	11
2.2 Berechnung der homogenen, statischen Spin- suszeptibilität im Rahmen der Spindichte- funktionaltheorie .....	15
2.2.1 Dichtefunktional- und Spindichte- funktionaltheorie .....	15
2.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen-Band- strukturechnungen im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie in der lokalen Näherung .....	16
2.2.3 Eine Variationsmethode zur Berechnung der homogenen, statischen Spinsuszepti- bilität .....	19
3. BESTIMMUNG DER DYNAMISCHEN SPINSUSZEPTIBILITÄT PARAMAGNETISCHER SYSTEME IM LINEAREN RESPONSE .....	21
3.1 Ableitung einer Integralgleichung zur Berechnung der dynamischen Spinsuszepti- bilitätsfunktion $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ .....	21
3.2 Eine Integralgleichung zur Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität in gitter- periodischen Systemen .....	26
3.3 Darstellung der nichtwechselwirkenden Paulisuszeptibilitätsfunktion $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ im Wellenvektorraum .....	28
4. DIE EINTEILCHEN-GREENSCHE-FUNKTION IM STREU- FORMALISMUS - EINE METHODE ZUR BERECHNUNG DER BLOCHFUNKTIONEN UND DER ENERGIEDISPERSION DER BÄNDER .....	31
4.1 Die Streumatrix des Einzelstreuproblems .....	31
4.2 Streuung am Zentralpotential .....	31
4.3 Das Vielteilchen-Streuproblem .....	32
4.4 Bestimmung der Blochfunktionen und der Energiedispersion der Bänder aus der Kenntnis der Streumatrix .....	34

5.	DIE BANDSTRUKTUR VON Pd UND V .....	40
5.1	Konstruktion der Energiebänder .....	40
5.2	Berechnung der Zustandsdichte mittels einer Brillouinzonen-Integrationsmethode .....	41
5.3	Die Bandstruktur von Pd .....	46
5.3.1	Energiedispersion und Fermifläche .....	46
5.3.2	Zustandsdichte von Pd .....	51
5.4	Die Bandstruktur von V - Energiedispersion, Fermifläche und Zustandsdichte .....	56
6.	BERECHNUNG DER DYNAMISCHEN SPINSUSZEPTIBILITÄT .....	63
6.1	Berechnung der Spektralfunktionen $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ und $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ .....	63
6.2	Berechnung von $\text{Re } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ und $\text{Re } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung .....	64
6.3	Berechnung der wechselwirkenden Größen $\chi_{\vec{q}}^{\text{S}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ und $\chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ .....	65
7.	DISKUSSION DER RESULTATE ZUR DYNAMISCHEN SPINSUS- ZEPTIBILITÄT DER ÜBERGANGSMETALLE Pd UND V .....	67
7.1	Resultate für Pd .....	67
7.1.1	Der Imaginärteil der dynamischen Paulisuszeptibilitätsfunktion .....	67
7.1.2	Das Austauschkorrelationspotential $K_{\text{XC}}(\rho)$ von Pd .....	72
7.1.3	Die wellenvektorabhängige, statische Paulisuszeptibilitätsfunktion $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ und die entsprechende wechselwirkende Größe .....	74
7.1.4	Die homogene, statische Spinsuszepti- bilität $\chi^{\text{S}}(0, 0; 0)$ und die Paulisus- zeptibilität $\chi^{\text{P}}(0, 0; 0)$ .....	79
7.1.5	Berechnung weiterer observabler Größen - Magnetischer Formfaktor und Magneti- sierungsdichte von Pd .....	83
7.1.6	Der Imaginärteil der wechselwirkenden, dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunk- tion .....	89
7.1.6.1	Vergleich der Spektralfunktion $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ mit $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ .....	89
7.1.6.2	Inelastische magnetische Neutronenstreuung .....	91

7.2	Resultate für V .....	94
7.2.1	Das Austauschkorrelationspotential $K_{XC}(\rho)$ von V .....	94
7.2.2	Der Imaginärteil der dynamischen Pauli- spinsuszeptibilitätsfunktion und der wechselwirkenden, dynamischen Spinsus- zeptibilitätsfunktion .....	94
7.2.3	Die statische Pauliususzeptibilitäts- funktion und die entsprechende wechsell- wirkende Größe von V .....	98
7.2.4	Magnetischer Formfaktor und Magneti- sierungsdichte von V .....	105
8.	KOPPLUNG DER ELEKTRONEN AN SPINFLUKTUATIONEN .....	109
8.1	Ableitung einer Beziehung zur Bestimmung des Koeffizienten $\gamma$ der spezifischen Wärme .....	109
8.2	Selbstenergie der Spinfluktuationen in der Ringdiagramm - Näherung im Rahmen der LSDFA .....	111
8.3	Effektive Masse und Kopplungsfunktion .....	113
8.4	Darstellung der Kopplungsfunktion durch Bandstrukturgrößen - Diskussion des generell zu erwartenden Verhaltens der Kopplungs- funktion .....	116
9.	BEITRAG DER SPINFLUKTUATIONEN ZUR SPEZIFISCHEN WÄRME .....	119
9.1	Resultate für Pd .....	119
9.2	Vergleich mit dem Einband-Modell .....	125
9.3	Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur effektiven Masse von Pd .....	127
9.4	Resultate für V .....	129
9.5	Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur effektiven Masse von V .....	133
10.	ZUSAMMENFASSUNG .....	135
<u>ANHANG</u>		
A :	Abbildungen zur Geometrie der Brillouinzonen- Integrationsmethode .....	138
B :	Berechnung der Spektralfunktion $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ mittels BZ-Integration .....	140

C : Bestimmung der Energiedispersion  $\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q})$  und der  
Blochkoeffizienten  $C_{nL}(\vec{k}+\vec{q})$  .....144

D : Lösung der Integralgleichung .....146

E : Variationslösung für  $\chi^S(0,0;0)$  .....147

LITERATURVERZEICHNIS .....148

## 1. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit der Messung der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme stellt man fest, daß die experimentellen Resultate oftmals stark von theoretischen Voraussagen abweichen, die auf Einteilchen-Rechnungen basieren. Die Unterschiede zum Experiment verschwinden erst, wenn bei der theoretischen Behandlung Effekte, die von Vielteilchen-Wechselwirkungen herrühren, mit berücksichtigt werden.

Ein prominentes Beispiel ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Sie gibt nicht nur zu einer Renormierung der spezifischen Wärme Anlaß, sondern stellt, sieht man vielleicht einmal von der durch Bednorz und Müller (1986) [1] gefundenen neuen Klasse der oxidischen Supraleiter ab, "den" Mechanismus für die Entstehung der Supraleitung dar [2]. In vielen paramagnetischen Substanzen wie Nb, V, Pd und auch in Verbindungen wie VN verbleibt jedoch auch nach Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung eine beträchtliche Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Wert des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme. Mögliche Mechanismen, die den Unterschied erklären können, sind die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und in den oben erwähnten Systemen vor allem die Wechselwirkung der Elektronen mit Spinfluktuationen.

In einer Reihe von Arbeiten wurde für Nb und V [3] bzw. VN [4] untersucht, welchen Einfluß die Elektron-Spinfluktuations-Wechselwirkung auf supraleitende Eigenschaften dieser Materialien hat. Die Berücksichtigung dieser Wechselwirkung im Rahmen einer einfachen Modelltheorie der Spinfluktuationen [5] zeigte, daß Spinfluktuationen zu einer Herabsetzung der supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  führen [4,5].

Für reines Pd wäre, aufgrund der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung [6], eigentlich Supraleitung zu erwarten. Das experimentell bis zu tiefsten Temperaturen bestätigte Unterbleiben des Phasenübergangs wird auf die in dieser Substanz besonders stark auftretenden Spinfluktuationen zurückgeführt [7].

Experimentelle Untersuchungen der Suszeptibilität zeigen, daß sich im Fall von Pd eine besonders große Kluft zwischen Meßwert und Einteilchen-Theorie auftut [8]. Da bekannt ist, das Vielteilchen-

effekte nicht in die orbitale Suszeptibilität eingehen, muß diese Diskrepanz allein auf den Spinanteil der Suszeptibilität zurückgeführt werden.

Austausch- [9] und Korrelationseffekte [10] führen zu einer Erhöhung der experimentell gemessenen homogenen, statischen Spinsuszeptibilität über den Wert des nichtwechselwirkenden Systems, der Pauli-suszeptibilität, hinaus. Als Maß für die Stärke dieser Wechselwirkung wird häufig der Quotient dieser beiden Größen, das sogenannte Stonerenhancement  $S$ , verwendet.

Große Werte für das Stonerenhancement sind in den 3d- und 4d-Übergangsmetallen zu finden. Pd hat mit  $S \approx 10$  den größten Wert in dieser Substanzklasse [8]. Andererseits zeigt die Existenz der 3d-Bandmagneten Fe, Co und Ni, daß unter Umständen Austauschkorrelationseffekte so stark werden können, daß bei nicht zu hohen Temperaturen der ferromagnetische Grundzustand stabil ist.

Ein quantitatives Verständnis auch der dynamischen Aspekte der Spinfluktuationen erlangt man durch die Kenntnis der verallgemeinerten dynamischen Spinsuszeptibilität [11]. In Ortsraumdarstellung kann diese Größe wie folgt definiert werden:

$$(1.1) \quad m_i^S(\vec{r}, \omega) = \sum_j \int_{\Omega} d\vec{r}' \chi_{ij}^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) B_j(\vec{r}', \omega) \quad i, j = x, y, z$$

Die Ortsintegration erstreckt sich über das Volumen  $\Omega$  des betrachteten Systems.  $\chi_{ij}^S$  ist ein Tensor 2. Stufe.

Die Gleichung (1.1) beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der Zeitfourierkomponente des Magnetfelds  $B_j(\vec{r}', \omega)$  und der induzierten Magnetisierungsdichte  $m_i^S(\vec{r}, \omega)$ . Der Index  $s$  soll zum Ausdruck bringen, daß allein der Spinanteil betrachtet wird.

Die Berechnung der linearen Antwortfunktion  $\chi_{ij}^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  bzw. ihrer Fouriertransformierten  $\chi_{ij}^S(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ , zum Beispiel im Rahmen des Kubo-Formalismus [12], erfordert bei Vorhandensein der Aus-

tausch- und Korrelationswechselwirkung die Lösung eines Vielteilchenproblems.

Hat man sich  $\chi^S$  im Rahmen einer Näherungslösung des Vielteilchenproblems beschafft, so können die Resultate mit einer Vielzahl experimentell bestimmbarer Größen verglichen werden. Die Messung des Spinanteils des doppeltdifferentiellen Wirkungsquerschnitts für inelastische magnetische Neutronenstreuung  $(d^2\sigma/d\Omega d\omega)^{\text{Spin}} \sim \text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  erlaubt, sowohl für paramagnetische [13] als auch für ferromagnetische Systeme [14,15], eine direkte Überprüfung der theoretisch ermittelten Frequenzabhängigkeit des Imaginäranteils der dynamischen Spinsuszeptibilität. Die Bestimmung dieses Wirkungsquerschnitts ist in Paramagneten aufgrund von Intensitätsproblemen schwierig. Die kritisch gedämpften Spinfluktuationen dieser Systeme, oftmals als Paramagnonen bezeichnet, geben zu geringeren Streuintensitäten Anlaß als die Spinwellenanregungen in Ferromagneten.

Neben der homogenen, statischen Spinsuszeptibilität  $\chi^S(\vec{q}=0, \vec{q}'=0; 0)$  können weitere statische Größen experimentell bestimmt und mit der Theorie verglichen werden.

Der Spinanteil des magnetischen Formfaktors, der durch elastische Neutronenstreuung bestimmt werden kann, ist durch  $\chi^S(\vec{G}, 0; 0)$  gegeben [16].  $\vec{G}$  bezeichnet einen reziproken Gittervektor. In die Berechnung des Anteils zur Knightshift, der vom Kontaktterm des Hyperfeinstrukturwechselwirkungs-Hamiltonian herrührt, geht ebenfalls die Spinsuszeptibilität ein [17]. Spinfluktuationen beeinflussen auch Transporteigenschaften. Die Streuung an Spinfluktuationen führt zu einem zusätzlichen zu  $T^2$  ( $T$ =Temperatur) proportionalen Term im elektrischen Widerstand [18,19]. Der experimentelle Nachweis dieses Effekts ist schwierig und umstritten [20], da mit dem Baber-Mechanismus [21] eine weitere mögliche Ursache für einen  $T^2$ -Term im Widerstand existiert.

Aus der in vielen Substanzen großen Bedeutung von Austauschkorrelationseffekten folgt, daß eine realistische Berechnung von  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  bzw.  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  die Lösung einer Bethe-Salpeter-Gleichung

erfordert. Die Wechselwirkung des Systems wird durch die teilchenloch-irreduzible K-Matrix beschrieben. Die K-Matrix ist energieabhängig und hängt im allgemeinen auch von den Ortskoordinaten des wechselwirkenden Teilchen-Loch-Paars ab.

In einer Reihe grundlegender Arbeiten wird die K-Matrix durch ein nichtretardiertes Kontaktpotential approximiert. Den Berechnungen von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  durch Wolff (1960) [22] und von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  durch Izuyama et al. (1963) [23] liegt diese Näherung zugrunde. Das wechselwirkende System wird durch ein Hubbard-Einband-Modell [24] beschrieben und in der RPA (Random-Phase-Approximation)-Näherung gelöst. Die Kontaktpotentialnäherung beruht auf der Annahme, daß im betrachteten System eine abgeschirmte, kurzreichweitige Coulombwechselwirkung herrscht. Izuyama et al. untersuchten dieses Modellsystem im Hinblick auf kritische Eigenschaften in der Nähe des ferromagnetischen Phasenübergangs.

Von Doniach und Engelsberg (1966) [25] wurde der RPA-Ausdruck für  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  zur Beschreibung des starken Paramagneten Pd herangezogen. Die nichtwechselwirkende Pauli-suszeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wird in dieser Arbeit im Rahmen des Jellium-Modells berechnet. Die Modellbandstruktur ist durch ein parabolisches d-Band gegeben.

Aus dieser Arbeit und nachfolgenden Publikationen von Berk und Schrieffer (1966) [7], Schrieffer (1968) [5] und von Brinkman und Engelsberg (1968) [26] folgte ein qualitatives Verständnis der Abwesenheit der Supraleitung in Pd [7] und des großen Spinfluktuationsbeitrags zur spezifischen Wärme in dieser Substanz [5,26]. Quantitative Diskrepanzen zwischen dem theoretisch ermittelten Wert der spezifischen Wärme [5,25] oder der Reichweite von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  [5] mit experimentell ermittelten Werten dieser Größen [27,28,29] wurden auf Unzulänglichkeiten des verwendeten Einband-Modells zurückgeführt. Die Einführung eines Dreiband-Modells [30] und die Annahme einer endlichen Reichweite der Wechselwirkung lieferten weitere anpaßbare Parameter [5]. Mit

Hilfe dieser Parameter konnte eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, z.B. für die Reichweite von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ , erzielt werden [5,31].

Arbeiten, die eine realistischere Behandlung der Bandstruktur anstreben, basieren auf der von Hebborn und March (1970) [32] angegebenen Blochdarstellung der Paulisuszeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ .

Einen wichtigen Schritt vorwärts in Richtung einer realistischen Behandlung der Bandstruktur stellen die Arbeiten von Lipton (1971) [33] und Lipton und Jakobs (1970) [34] dar. Die Berechnung von  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  für Pd wurde mittels einer Brillouinzone (BZ)-Integrationsmethode durchgeführt [35]. In der zugrunde liegenden parametrisierten Bandstruktur [34] wurden s- und d-Elektronen berücksichtigt, Hybridisierungen aber vernachlässigt. Bei der Auswertung des RPA-Ausdrucks für  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  auftretende Matrixelemente wurden durch impulsunabhängige Konstanten ersetzt.

Diamond (1972) [36] behandelt bei seiner Berechnung von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  für Pd Matrixelementeffekte realistischer. Die d-Bänder werden in der 'tightbinding'-Näherung behandelt; s-Elektronen bleiben unberücksichtigt. Die Berechnung von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  erfolgt durch Lösung einer separablen Integralgleichung. Diese Rechnung liefert im Vergleich zum Jellium-Modell deutlich bessere Ergebnisse für die Reichweite von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ . Die Anwendung einer ähnlichen Methode auf paramagnetisches Ni [37] zeigt, daß in dieser Substanz interatomare Beiträge von untergeordneter Bedeutung sind.

R. Singh et al. (1981) [38] untersuchten für die Übergangsmetalle Ni, Pd und Pt das Verhalten von  $\chi^{S(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  als Funktion der Temperatur. Die Rechnung basiert auf einer Modellbandstruktur mit nichthybridisierten d- und s-Bändern.  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wird in der RPA-Näherung ausgewertet, wobei der Wechselwirkungsparameter als temperaturunabhängig angenommen wird. Der Wert dieser Größe wurde einer Arbeit von Janak (1977) [39] entnommen. Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi^S(0, 0; 0)$  stimmt für Pd und Pt in groben Zügen mit experimentellen Resultaten von Dams (1973) [40] überein.

In den eben beschriebenen Arbeiten wird, insoweit sie sich überhaupt mit der Berechnung der wechselwirkenden Größe  $\chi^S$  befassen, die Austausch- und Korrelationswechselwirkung durch einen an das Experiment anpaßbaren Parameter charakterisiert.

Auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (density functional approach, DFA) [41] bzw. ihrer Erweiterung zur Spindichtefunktionaltheorie (spin density functional approach, SDFA) [42,43,44], hat sich auf der anderen Seite in den letzten Jahren eine Methode entwickelt, die ab initio Berechnungen der Spinsuszeptibilität erlaubt.

Kohn und Sham (1965) [45] leiteten eine Beziehung zur Berechnung von  $\chi^S(0,0;0)$  her, die zu einer Erhöhung über den Pauliwert  $\chi^P(0,0;0)$  hinaus führte. Für Systeme mit beinahe parabolischen Bändern, wie z.B. Na, führt die Auswertung dieser Kohn-Sham-Formel zu vernünftigen Resultaten [46]. Wie Herring (1966) [10] ausführt, kann sie jedoch das Verhalten von Übergangsmetallen nicht richtig beschreiben.

Erst durch die von Vosko und Perdew (1975) [47] im Rahmen der SDFA aufgestellte Integralgleichung für  $\chi^S(\vec{r},\vec{r}';0)$  konnten die Mängel der Kohn-Sham-Formel durch eine explizite Berücksichtigung der kinetischen Energie behoben werden.

Die K-Matrix dieser Integralgleichung läßt sich durch zweimalige Funktionalableitung der Austauschkorrelationsenergie  $E_{xc}$  nach der Magnetisierungsdichte berechnen. Es resultiert ein nichtlokales, das heißt von zwei Ortskoordinaten abhängiges Potential. Vosko und Perdew vermieden, unter Ausnutzung eines Variationsprinzips, die explizite Lösung der Integralgleichung. Die von ihnen gefundene Variationslösung gibt eine untere Schranke für  $\chi^S(0,0;0)$ :

$$(1.2) \quad \chi^S(0,0;0) \geq \frac{\chi^P(0,0;0)}{1 - I \chi^P(0,0;0)}$$

Die Beziehung (1.2) wurde für eine Temperatur von  $T = 0$  K abgeleitet. Die Ungleichung hat die sogenannte Stonerform [48] wie sie auch im Rahmen der RPA in der Kontaktpotentialnäherung gefunden wird [12]. In einer als lokale Näherung [41] bekannten Behandlung von  $E_{xc}$  kann das Austauschintegral I allein aus der Kenntnis der elektronischen Dichte und bestimmter Bandstrukturgrößen an der Fermikante berechnet werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von der lokalen Spindichtefunktionaltheorie (local spin density functional approach, LSDFA). In dieser Näherung nimmt die K-Matrix eine lokale Form an:  
$$K(\vec{r}, \vec{r}') = K_{xc}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Mittels der Variationslösung (1.2) wurde  $\chi^S(0,0;0)$  sowohl für einfache Metalle [39,49,50] als auch für Übergangsmetalle [39,51,52] berechnet. Auch Gunnarson (1976) [53] und Madsen (1975) [54] leiteten unabhängig von Vosko und Perdew eine Stonerform für  $\chi^S(0,0;0)$  ab. Die von Janak [39] für Fe und Ni gefundene Erfüllung des Stonerkriteriums  $I \cdot \chi^P(0,0;0) \geq 1$  zeigt in Übereinstimmung zum Experiment an, daß diese Substanzen bei  $T = 0$  K ferromagnetisch sind.

Im Laufe der Zeit wurden Erweiterungen dieses Formalismus vorgenommen. Der Einfluß relativistischer Bandstruktureffekte [55], relativistischer Korrekturen zum Austauschkorrelationspotential  $K_{xc}$  [56] und von 'non-muffin-tin'-Korrekturen [57] auf  $\chi^{S(p)}(0,0;0)$  wurde untersucht. Die Auswirkung, die nichtlokale Ansätze für  $K_{xc}$  auf  $\chi^S(0,0;0)$  haben, wurde diskutiert [58].

Die Erweiterung auf endliche Temperaturen [55] führte im Fall von Pd zu einer guten Übereinstimmung zwischen der theoretisch ermittelten und der experimentell [8] bestimmten Temperaturabhängigkeit von  $\chi^S(0,0;0)$ . Weiter wurde von Vosko et al. (1977) [59] auch noch eine Verallgemeinerung der Variationsmethode erreicht, die eine Berechnung der wellenvektorabhängigen Größe  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  ermöglicht.

In den Arbeiten von Stenzel und Winter (1985,1986) [60,61] wurde im Rahmen der LSDFA eine Integralgleichung zur Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität  $\chi^S(\vec{q},\vec{q};\omega)$  abgeleitet und für Pd [60] bzw. Pd und V [61] gelöst. Die Pauliususzeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{q},\vec{q};\omega)$  wird durch eine Ortsraumsummation approximativ berechnet. Den beiden Arbeiten liegen Einteilchen-Greensche-Funktionen in unterschiedlichen Näherungen zugrunde. In [61] wird zudem eine Methode zur Berechnung des Spinfluktationsbeitrags  $\lambda_{\text{spin}}$  zur spezifischen Wärme vorgestellt. Es wird ausgeführt, daß zur Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$  nicht nur die Kenntnis der dynamischen Spinsuszeptibilität, sondern auch einer Kopplungsfunktion nötig ist. Die Kopplungsfunktion wurde in der gleichen Näherung wie  $\chi^P(\vec{q},\vec{q};\omega)$  behandelt. Die für  $\lambda_{\text{spin}}$  gewonnenen Resultate stehen im Einklang mit dem Experiment.

Jarlborg (1986) [62] berechnete  $\lambda_{\text{spin}}$  für die gleichen Substanzen. Die Resultate sind mit denen aus [61] vergleichbar. Neben  $\lambda_{\text{spin}}$  wurde auch das  $\vec{q}$ -abhängige Stonerenhancement  $S(\vec{q}) = \chi^S(\vec{q},\vec{q};0) / \chi^P(\vec{q},\vec{q};0)$  berechnet. Die Resultate wurden mittels einer Superzellenrechnung im Rahmen einer spinpolarisierten LMTO-Bandstrukturrechnung gewonnen.

Yasui und Shimizu (1985) [63] kommen aufgrund einer Extrapolation des orbitalen und des Spin-Bahn-Anteils von kleinen  $\vec{q}$  nach  $\vec{q} = 0$  und einer Abschätzung der Pauliususzeptibilität  $\chi^P(0,0;0)$  zu dem Schluß, daß in V relativistische Effekte von geringer Bedeutung sind. Diese Ergebnisse basieren auf einer relativistischen APW-Rechnung.

Die in der gegebenen Übersicht vorgenommene Beschränkung auf paramagnetische Systeme ist wegen der Fülle an Literatur zum Thema Spinfluktationen zwingend. Es wurde zudem praktisch ausschließlich auf Arbeiten eingegangen, die sich mit den im Blickpunkt dieser Arbeit stehenden Übergangsmetallen V und Pd befassen. Bezüglich einer Diskussion von Spinfluktationsphänomenen unter allgemeineren Gesichtspunkten sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen [64,65,66].

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über den Inhalt dieser Arbeit gegeben werden.

Das zweite Kapitel gibt einen Überblick über die Paramagnonentheorie in der RPA-Näherung. Ferner wird hier etwas genauer auf die Behandlung von Austauschkorrelationseffekten im Rahmen der LSDFA eingegangen.

Im nächsten Kapitel wird ausgehend von der Bewegungsgleichung der Einteilchen-Greenschen-Funktion eine Integralgleichung für  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  abgeleitet. Es wird gezeigt, daß  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  durch eine BZ-Integration berechnet werden kann. Die Berechnung dieser Größe erfordert die Kenntnis der Energiedispersion der elektronischen Bänder und der Blochfunktionen.

Die Konstruktion der Energiebänder und Blochfunktionen wird im vierten Kapitel beschrieben. Ausgangspunkt ist dabei die Bestimmung der Einteilchen-Greenschen-Funktion im Rahmen der Streutheorie.

Im fünften Kapitel werden Resultate der Bandstrukturrechnung für V und Pd präsentiert und diskutiert. Die BZ-Integrationsmethode zur Bestimmung der partiellen Zustandsdichten wird ausführlich beschrieben.

Das sechste Kapitel ist mit formalen Aspekten zur Bestimmung von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  befaßt. Es wird die Berechnung von  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  via BZ-Integration und von  $\text{Re } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  unter Ausnutzung der Kramers-Kronig-Relation behandelt. Zuletzt wird auch auf die zur Berechnung von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  notwendige Lösung der Integralgleichung eingegangen.

Die Resultate der für Pd und V durchgeführten Rechnungen sind im siebten Kapitel zusammengefaßt. Die  $\text{Im } \chi^{S(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven werden ausführlich diskutiert. Darüber hinaus werden statische und dynamische Meßgrößen berechnet und soweit möglich mit Theorie und Experiment verglichen.

Im achten Kapitel wird eine Beziehung zur Berechnung des Elektron-Spinfluktuationsbeitrags zur spezifischen Wärme  $\lambda_{\text{spin}}$  abgeleitet. Es wird gezeigt, daß neben der dynamischen Spinsuszeptibilität auch noch eine, die Kopplung der Elektronen an die Spinfluktuationen beschreibende, Kopplungsfunktion berechnet werden muß. Ferner wird auf Unterschiede und Ähnlichkeiten zur Behandlung der Elektronen-Phonon-Wechselwirkung hingewiesen.

Die für V und Pd gewonnenen Resultate werden im neunten Kapitel vorgestellt. Insbesondere wird die  $\vec{q}, \omega$ -Abhängigkeit der für die Elektron-Spinfluktuations-Kopplung wichtigen Größen herausgearbeitet. Der Grund für die im Jellium-Einband-Modell gefundene Überschätzung von  $\lambda_{\text{spin}}$  wird diskutiert. Die Resultate für  $\lambda_{\text{spin}}$  werden in den Rahmen experimenteller und theoretischer Resultate verschiedener anderer Arbeiten eingeordnet.

Abschließend werden im zehnten Kapitel die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

In den Anhängen A-E wird auf einige Punkte, die in den Kapiteln 1-10 nur kurz angesprochen werden, näher eingegangen.

Zum Abschluß noch kurz etwas zum verwendeten Einheitensystem. Die Rechnungen wurden in 'atomaren Einheiten' (atomic units = a.u.) durchgeführt. In diesem in der Festkörperphysik gebräuchlichen Einheitensystem werden Energien in Rydberg (1 Ry = 13.6 eV) und Längen in Bohrschen Radien (1 Bohrscher Radius = 0.529 Ångstrom) gemessen. Wellenzahlen bzw. Impulse sind in Einheiten von  $2\pi/a$  ( $a$  = Gitterkonstante) in dimensionslosen Einheiten (dimensionless units = d.u.) gegeben (1 a.u. =  $2\pi/a$  d.u.). Im Zusammenhang mit der Diskussion der Resultate zur Spinsuszeptibilität wurde eine Umrechnung auf die molare Suszeptibilität in den gebräuchlicheren cgs-Einheiten ( $\text{EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ) vorgenommen. Für den g-Faktor des Elektrons wurde der Wert 2 verwendet.

## 2. METHODEN ZUR BERECHNUNG DER SPINSUSZEPTIBILITÄT

### 2.1 Dynamische Spinsuszeptibilität im Einband-Modell

Ausgehend von einem "einfachen" Modell-Hamiltonoperator kann ein erster Einblick in die Spindynamik wechselwirkender Systeme gewonnen werden.

Im folgenden wird kurz skizziert zu welchen Resultaten für die dynamische Spinsuszeptibilität das Hubbard-Modell [24] in der RPA-Näherung führt. Eine ausführlichere Diskussion dieses Problemkreises ist z.B. bei Doniach und Sondheimer (1974) [12] zu finden.

Ausgangspunkt ist ein Hamiltonian der Form:

$$(2.1.1) \quad H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}\sigma} + \frac{2I}{N} \sum_{\vec{k}\vec{k}'\vec{q}} a_{\vec{k}+\vec{q}\uparrow}^{\dagger} a_{\vec{k}\uparrow} a_{\vec{k}'-\vec{q}\downarrow}^{\dagger} a_{\vec{k}'\downarrow}$$

Der erste Term beschreibt das wechselwirkungsfreie System.  $\epsilon(\vec{k})$  bezeichnet die Energiedispersion des Bands;  $a_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ ,  $a_{\vec{k}\sigma}$  ist der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator zum Blochzustand  $|\vec{k}\sigma\rangle$ ;  $\sigma = \uparrow(\downarrow)$  charakterisiert den Spinzustand. Die Zahl der Wigner-Seitz-Zellen im Kristall  $N$  tritt aus Normierungsgründen auf.

Die impulsunabhängige positive Konstante  $I$  beschreibt ein repulsives Kontaktpotential. Die Kontaktpotentialnäherung beruht auf der Annahme, daß im betrachteten System eine abgeschirmte und somit kurzreichweitige Coulombwechselwirkung herrscht.

In linearer Antworttheorie [12,67] ist der Spinsuszeptibilitätstensor durch einen retardierten Spindichte-Spindichte-Propagator gegeben:

$$(2.1.2) \quad \chi_{\alpha\beta}(\vec{q},\vec{q};\omega) = i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \theta(t) \langle [\sigma_{\alpha}(\vec{q},t), \sigma_{\beta}(-\vec{q},0)] \rangle e^{i\omega t}$$

$$\alpha, \beta = x, y, z \quad ; \quad \theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases}$$

$\langle \rangle$  bezeichnet den thermischen Erwartungswert.

$\sigma_\alpha(\vec{q}, t)$  ist die räumliche Fouriertransformierte des Spindichteoperators  $\sigma_\alpha(\vec{r}, t)$ . In zweiter Quantisierung gilt:

$$(2.1.3) \quad \sigma_\alpha(\vec{r}, t) = \sum_{\sigma\sigma'} \psi_\sigma^+(\vec{r}, t) \sigma_\alpha \psi_{\sigma'}(\vec{r}, t)$$

$\sigma_\alpha$ : Paulimatrizen;  $\psi_\sigma^{(+)}(\vec{r}, t)$  Feldoperator in Heisenbergdarstellung. Im paramagnetischen Zustand reicht für kubische und auch isotrope Systeme die zz-Komponente des Tensors (2.1.2), die longitudinale Spinsuszeptibilität, zur vollständigen Beschreibung des linearen Antwortverhaltens aus.

Im Rahmen einer Bewegungsgleichungsmethode kann in RPA-Näherung die longitudinale Spinsuszeptibilität für ein durch (2.1.1) beschriebenes System berechnet werden [12]. Für das translationsinvariante Jellium-Modell ( $\vec{q}=\vec{q}'$ ), das zudem isotrop ist ( $\chi_{zz}^{s(p)} \equiv \chi^{s(p)}$ ), ist die longitudinale Spinsuszeptibilität durch die folgenden Beziehungen gegeben:

$$(2.1.4) \quad \chi^s \text{ jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = \frac{\chi^p \text{ jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)}{1 - I \chi^p \text{ jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)}$$

$$(2.1.5) \quad \chi^p \text{ jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\epsilon(\vec{k})) - f(\epsilon(\vec{k} + \vec{q}))}{\epsilon(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon(\vec{k}) - \omega + i\eta}$$

$\eta = 0^+$  (positives Infinitesimal);  $\epsilon(\vec{k}) = \vec{k}^2$  (freie Elektronen);  $f(\epsilon(\vec{k}))$ : Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

Der Faktor 2 in Gleichung (2.1.5) rührt von der Spinsummation her. Für freie Elektronen bzw. ein parabolisches Band mit effektiver Masse läßt sich die Beziehung (2.1.5) für  $T = 0$  K direkt auswerten:

$$(2.1.6) \quad \chi^p \text{ jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = 2n(\epsilon_F^{\text{jel}}) u^0(q, \omega)$$

$u^0(q, \omega)$  ist die Lindhardfunktion [68].  $n(\epsilon_F^{jel})$  ist die Zustandsdichte pro Spin bei der Fermienergie  $\epsilon_F^{jel}$  des Modellsystems.

Im Grenzübergang  $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$  geht (2.1.4), da  $u^0(0,0) = 1$  gilt, in eine Stonerform für  $\chi^s(jel)(0,0;0)$  über:

$$(2.1.7) \quad \chi^s(jel)(0,0;0) = \frac{2n(\epsilon_F^{jel})}{1 - 2n(\epsilon_F^{jel}) \cdot I}$$

Der Parameter der Theorie  $I$  ist durch Vorgabe des Stoner-enhancements  $S$  definiert:

$$(2.1.8) \quad S = \frac{\chi^s(jel)(0,0;0)}{\chi^p(jel)(0,0;0)} = \frac{\chi^s(0,0;0)}{2n(\epsilon_F)}$$

Bei einer Anwendung des Modells auf reale Systeme wie z.B. Pd [5] ist nach (2.1.8)  $S$  durch die Bandstrukturzustandsdichte  $n(\epsilon_F)$  und die experimentell zu bestimmende, homogene, statische Spinsuszeptibilität  $\chi^s(0,0;0)$  gegeben.

Da in die Lindhardfunktion der Fermimpuls  $p_F^{jel}$  und im Fall von Elektronen mit effektiver Masse auch die Fermigeschwindigkeit eingeht, hängen  $\chi^s(jel)(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  und  $\chi^p(jel)(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von diesen Parametern ab.

Wie Schrieffer [5] ausführt kann die statische Größe  $\chi^s(jel)(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  für kleine Wellenzahlen gut durch eine Ornstein-Zernike-Form approximiert werden:

$$(2.1.9) \quad \chi^s(jel)(\vec{q}, \vec{q}; 0) \approx \frac{\chi^s(jel)(0,0;0)}{1 + (\sigma^{jel} \cdot q)^2}$$

Eine Fouriertransformation der Beziehung (2.1.9) führt im Ortsraum zu einer Yukawa-Form mit  $\sigma^{jel}$  als Reichweiteparameter.

Für  $\sigma^{jel}$  gilt:

$$(2.1.10) \quad \sigma^{jel} = \left( \frac{S}{12 \cdot (p_F^{jel})^2} \right)^{1/2}$$

Der Imaginärteil von  $\chi^s{}^{jel}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ , die Spektralfunktion, besteht aus einem Peak der mit wachsender Frequenz  $\omega$  zu größeren Wellenzahlen wandert und dabei an Struktur und Amplitude verliert. Als Funktion des Stonerenhancements betrachtet prägt sich der Peak, der häufig als Paramagnon bezeichnet wird, mit wachsendem  $S$  immer schärfer aus. Die Amplitude wächst dabei an. Im Bereich kleiner Wellenzahlen zeigt die Lage des Peaks  $\omega_p$  eine lineare (phononenartige) Dispersion  $\omega_p \sim q$ .

Im Rahmen bestimmter Näherungen für die Selbstenergie [5,12] kann in diesem Modell der Beitrag der Spinfluktuationen zum elektronischen Anteil der spezifischen Wärme  $C^{el} = \gamma \cdot T$  berechnet werden. Der Koeffizient  $\gamma$  ist für wechselwirkende Systeme durch die folgende Beziehung definiert:

$$(2.1.11) \quad \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 n(\epsilon_F) \frac{m^*}{m} \quad ; \quad k_B: \text{ Boltzmannkonstante}$$

Die Stärke der Wechselwirkung wird durch die effektive Masse ('mass enhancement')  $m^*/m = 1 + \lambda$  charakterisiert. Häufig wird anstelle von  $m^*/m$  auch  $\lambda$  verwendet.

Unter Zugrundelegung bestimmter Näherungen, die sich für die Elektron-Phonon-Kopplung bewährt haben, wurde von Schrieffer [5] eine Beziehung zur Berechnung des Spinfluktuationsbeitrags zu  $\lambda$  abgeleitet:

$$(2.1.12) \quad \lambda_{spin} = \frac{3}{2} \left( \frac{S-1}{S} \right)^2 \int_0^{2p_F^{jel}} dq \frac{q}{2(p_F^{jel})^2} \frac{\chi^s{}^{jel}(\vec{q}, \vec{q}; 0)}{\chi^p{}^{jel}(0, 0; 0)}$$

Für große Stonerenhancements und unter Verwendung der Ornstein-Zernike-Näherung (2.1.9) im ganzen Integrationsbereich erhält Schrieffer für  $\lambda_{spin}$  eine logarithmische Abhängigkeit von  $S$ :

$$(2.1.13) \quad \lambda_{\text{spin}} = \frac{9}{2} \ln \left( \frac{S}{3} \right)$$

Die Beziehung (2.1.13) impliziert eine starke Korrelation zwischen der magnetischen Spinsuszeptibilität und der spezifischen Wärme.

Eine alternative Methode, die von der Berechnung des Spinfluktuationsbeitrags zur freien Energie ausgeht, liefert ein zu (2.1.13) analoges Resultat [12].

## 2.2 Berechnung der homogenen, statischen Spinsuszeptibilität im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie

### 2.2.1 Dichtefunktional- und Spindichtefunktionaltheorie

Die Bedeutung die der Austausch- und Korrelationswechselwirkung im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen zukommt wurde bereits früh von Slater (1951) [69] erkannt. Er berücksichtigte Austauschkorrelationseffekte durch Einführung eines allein von der elektronischen Dichte  $n(\vec{r})$  abhängigen lokalen Potentials. Die auf dieser Basis durchgeführten Bandstrukturrechnungen erwiesen sich Hartree-Fock-Rechnungen in vielen Punkten als überlegen.

Eine Verallgemeinerung dieser Art der Berücksichtigung von Austauschkorrelationseffekten wurde in der sogenannten Dichtefunktionaltheorie (DFA) von Hohenberg und Kohn (1964) [41] erreicht.

Das zentrale Theorem der DFA besagt, daß der nichtentartete Grundzustand eines inhomogenen, wechselwirkenden Elektronengases, das sich einem äußeren Potential befindet, ein eindeutiges Funktional der Dichte  $n(\vec{r})$  des Systems ist. Im Grundzustand besitzen somit auch alle observablen Größen, wie z.B. die Grundzustandsenergie, diese Eigenschaft. Eine weitere wichtige Aussage der DFA ist, daß die Grundzustandsenergie bezüglich einer Variation der Dichte stationär ist. Die Grundzustandsenergie wird für die exakte Dichte minimal.

Ausgehend von diesem Variationsprinzip leiteten Kohn und Sham [45] Einteilchengleichungen, die sogenannten Kohn-Sham (KS)-Gleichungen, ab. In diesen Gleichungen werden Austauschkorrelationseffekte durch ein lokales, von der Dichte abhängiges Potential berücksichtigt.

Die einzige Größe die zur Konstruktion dieser Potentiale benötigt wird ist  $E_{xc}(n(\vec{r}))$ , der Austausch- und Korrelationsbeitrag zur Grundzustandsenergie.

Neben der Verallgemeinerung des Formalismus auf endliche Temperaturen [70] erfolgte eine Erweiterung zur Spindichtefunktionaltheorie (SDFA) [42,43,44], die die Behandlung spinpolarisierter Systeme möglich machte. In der SDFA sind die physikalischen Eigenschaften eines Systems in einem äußeren elektrischen Potential und Magnetfeld eindeutige Funktionale der Dichte  $n(\vec{r})$  und der Magnetisierungsdichte  $m(\vec{r})$ .

### 2.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen - Bandstrukturechnungen im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie in der lokalen Näherung

In Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds  $B(\vec{r})$ , das in z-Richtung zeigt, nehmen die nichtrelativistischen KS-Gleichungen nach Vosko und Perdew [47] die folgende Gestalt an:

$$(2.2.2.1) \quad \{-\Delta + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \hat{v}_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r})) - \sigma[B(\vec{r}) - \hat{v}_{xc}^S(n(\vec{r}), m(\vec{r}))]\} \Psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(\vec{r})$$

$\epsilon_{i\sigma}$ : Energieeigenwert;  $\Psi_{i\sigma}(\vec{r})$ : Eigenfunktion;  $\sigma = \begin{cases} 1\uparrow \\ -1\downarrow \end{cases}$

$\Delta$ : Laplace-Operator

$$v_H(\vec{r}) = 2 \int_{\Omega} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{Hartreepotential (Coulombwechselwirkung der Elektronen)}$$

$$v(\vec{r}) = - 2 \sum_{\vec{R}_i} \frac{Z}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad \text{Elektron-Ion-Wechselwirkung}$$

$\Omega$ : Kristallvolumen;  $Z$ : Kernladungszahl;  $\vec{R}_i$ : Gittervektor

Integration und Summation erstrecken sich über den ganzen Kristall. Die spinabhängigen Elektronendichten  $n_{\sigma}(\vec{r})$  lassen sich bei Kenntnis der Eigenfunktionen berechnen:

$$(2.2.2.2) \quad n_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \theta(\epsilon_F - \epsilon_{i\sigma})$$

$\epsilon_F$ : Fermienergie; die Summe erstreckt sich über alle Zustände. Die Gleichungen (2.2.2.1, 2.2.2.2) gelten für  $T = 0$  K.

Die Austauschkorrelationspotentiale  $\hat{v}_{xc}$ ,  $\hat{v}_{xc}^S$  sind im Rahmen der SDFA durch Funktionalableitung von  $E_{xc}$  nach Dichte  $n(\vec{r})$  und Magnetisierungsdichte  $m(\vec{r})$  zu berechnen:

$$(2.2.2.3) \quad \hat{v}_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}$$

$$(2.2.2.4) \quad \hat{v}_{xc}^S(n(\vec{r}), m(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))}{\delta m(\vec{r})}$$

Die Magnetisierungsdichte  $m(\vec{r})$  ist als Differenz der spinabhängigen Elektronendichten  $n_{\sigma}(\vec{r})$  definiert:

$$(2.2.2.5) \quad m(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$$

Die selbstkonsistente Lösung des Gleichungssystems (2.2.2.1, 2.2.2.2) erlaubt die Berechnung von Einteilcheneigenschaften eines Systems. Über die Potentiale  $\hat{v}_{xc}$ ,  $\hat{v}_{xc}^S$  gehen aber auch bereits in bestimmter Weise Vielteilcheneffekte in solche 'Einteilchen-Rechnungen' ein.

Eine derartige Inkorporation von Vielteilcheneffekten setzt zuallererst die Kenntnis der Austauschkorrelationsenergie  $E_{xc}$  voraus. Da das Funktional  $E_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))$  für im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen interessante Systeme nicht exakt bekannt ist, müssen Näherungen eingegangen werden. Am häufigsten wird  $E_{xc}$  im Rahmen der sogenannten lokalen Näherung berechnet [47]:

$$(2.2.2.6) \quad E_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r})) = \int_{\Omega} d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))$$

$\epsilon_{xc}$  steht für die Austauschkorrelationsenergie eines Elektrons in einem homogenen, wechselwirkenden und spinpolarisierten Elektronengas. Auf dem Niveau von RPA-Rechnungen zum Elektronengas existieren parametrisierte Beziehungen für  $\epsilon_{xc}$  [44,71]. Sie erlauben die Berechnung von  $\epsilon_{xc}$  für jede physikalisch interessante Dichte bzw. Magnetisierungsdichte.

Die Berücksichtigung von Austauschkorrelationseffekten im Rahmen der SDFA in der lokalen Näherung, der LSDFA, hat eine starke Verbreitung in allen modernen Bandstrukturmethoden gefunden. Ein Grund dafür ist, daß sie sich in zahlreichen Anwendungen, wie z.B. der Berechnung kohäsiver Eigenschaften sowohl einfacher Metalle [49,72] als auch von Übergangsmetallen [73], bewährt hat. Andererseits dürfte auch die formale Einfachheit, mit der Austauschkorrelationseffekte über die lokalen Potentiale  $\hat{v}_{xc}(\vec{r})$ ,  $\hat{v}_{xc}^s(\vec{r})$  berücksichtigt werden können, eine wichtige Rolle gespielt haben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß inzwischen eine breite, durch die Erfahrung gerechtfertigte, Grundlage für die Anwendung der LSDFA auf Metalle besteht.

### 2.2.3 Eine Variationsmethode zur Berechnung der homogenen, statischen Spinsuszeptibilität

Vosko und Perdew [47] zeigten, daß die ortsabhängige, statische Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; 0)$  im Rahmen der SDFa durch Lösung einer Integralgleichung bestimmt werden kann:

$$(2.2.3.1) \quad \chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; 0) = \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; 0) + \iint_{\Omega} d\vec{r}'' d\vec{r}''' \chi^P(\vec{r}, \vec{r}''; 0) \cdot G_{xc}(\vec{r}''', \vec{r}') \chi^S(\vec{r}''', \vec{r}'; 0)$$

$$(2.2.3.2) \quad \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; 0) = \sum_i \delta(\epsilon_F - \epsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_i) \Theta(\epsilon_F - \epsilon_j)}{\epsilon_j - \epsilon_i} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')$$

$$(2.2.3.3) \quad G_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{\delta^2 E_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r}) \delta m(\vec{r}')}$$

Die Summen in (2.2.3.2) laufen über alle Zustände. Die Integrationen in (2.2.3.1) erstrecken sich über das Volumen des Systems. Die Gleichungen gelten für  $T = 0$  K.

Die Berechnung von  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; 0)$  nach (2.2.3.2) erfordert die Kenntnis der Eigenfunktionen und Eigenwerte. Austauschkorrelationseffekte, die in die Berechnung von  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; 0)$  eingehen, werden durch das im allgemeinen nichtlokale Potential  $G_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  (2.2.3.3) erfaßt.

Vosko und Perdew vermieden, unter Ausnutzung des Variationsprinzips für die Grundzustandsenergie, die explizite Lösung von (2.2.3.1) und leiteten die Beziehung (1.2) für  $\chi^S(0, 0; 0)$  her. Die in (1.2) eingehenden Größen sind wie folgt definiert:

$$(2.2.3.4) \quad \chi^P(0, 0; 0) = \iint_{\Omega} d\vec{r} d\vec{r}' \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; 0)$$

$$(2.2.3.5) \quad I = \iint_{\Omega} d\vec{r} d\vec{r}' \gamma(\vec{r}) G_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \gamma(\vec{r}')$$

$$(2.2.3.6) \quad \gamma(\vec{r}) = \frac{\sum_i \delta(\epsilon_F - \epsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2}{\sum_i \delta(\epsilon_F - \epsilon_i)}$$

Bei konkreten Anwendungen wird die Ungleichung (1.2) meist als Gleichung für  $\chi^S(0,0;0)$  ausgewertet. Darüber hinaus wird  $G_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  fast immer in lokaler Näherung (2.2.2.6) behandelt:

$$(2.2.3.7) \quad G_{xc}^{loc}(\vec{r}, \vec{r}') = K_{xc}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$(2.2.3.8) \quad K_{xc}(\vec{r}) = - \left. \frac{\partial^2 \epsilon_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r}))}{\partial m(\vec{r})^2} \right|_{m=0} \cdot n(\vec{r})$$

Man kann zeigen [39], daß wenn man in der Integralgleichung für die Magnetisierungsdichte (2.2.3.1) Proportionalität zwischen der wechselwirkenden,  $m^S(\vec{r})$ , und der nichtwechselwirkenden Magnetisierungsdichte  $m^P(\vec{r}) \sim \gamma(\vec{r})$  annimmt genau zu der Variationslösung (1.2) gelangt.

Das heißt aber, daß die Variationslösung dem Ansatz gleicher Ortsabhängigkeit der Pauli-suszeptibilitätsfunktion und der Spinsuszeptibilitätsfunktion äquivalent ist:

$$(2.2.3.9) \quad \chi_{var}^S(\vec{r}, \vec{r}'; 0) = C \cdot \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; 0) ; \quad C: \text{Konstante}$$

3. BESTIMMUNG DER DYNAMISCHEN SPINSUSZEPTIBILITÄT PARAMAGNETISCHER SYSTEME IM LINEAREN RESPONSE

3.1 Ableitung einer Integralgleichung zur Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$

Ausgangspunkt der nachfolgenden Betrachtungen sind die nicht-relativistischen KS-Gleichungen (2.2.2.1). Austauschkorrelationseffekte werden im Rahmen der LSDFA behandelt. Der lineare Response für die Spinsuszeptibilität läßt sich am besten in der Sprache der Greenschen Funktionen formulieren, wobei man von der Dysongleichung ausgeht.

In einem ortsabhängigen, statischen Magnetfeld  $\vec{B}(\vec{r}) = (0, 0, B(\vec{r}))$  ergibt sich die folgende Gleichung für die Einteilchen-Greensche Funktion  $g^0(\vec{r}, \vec{r}'; t-t')$ :

$$(3.1.1) \quad \{i\partial_t + \Delta - v_H(\vec{r}) - v(\vec{r}) - v_{xc}(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) - v_{xc}^S(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) + \sigma_z \cdot B(\vec{r})\} g^0(\vec{r}, \vec{r}'; t-t') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(t-t')$$

Bei (3.1.1) handelt es sich um eine 2 x 2 Matrixgleichung im Spinraum. Auf die explizite Angabe der Einheitsmatrixen wurde verzichtet.  $\sigma_z$  bezeichnet die Paulimatrix.

Für die Austauschkorrelationspotentiale  $v_{xc}$ ,  $v_{xc}^S$  gilt:

$$v_{xc} = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{xc} & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{xc} \end{pmatrix} \quad v_{xc}^S = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{xc\uparrow}^S & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{xc\downarrow}^S \end{pmatrix}$$

$$\tilde{v}_{xc}(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) = \frac{\delta F_{xc}(n(\vec{r}), m_z(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}$$

$$\tilde{v}_{xc\uparrow}^S(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) = -\tilde{v}_{xc\downarrow}^S(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) = \frac{\delta F_{xc}(n(\vec{r}), m_z(\vec{r}))}{\delta m_z(\vec{r})}$$

$\tilde{v}_{xc}$ ,  $\tilde{v}_{xc}^S$  sind in Analogie zu (2.2.2.3, 2.2.2.4) definiert. Es wurde nur  $E_{xc}$  durch  $F_{xc}$  ersetzt.  $F_{xc}$  ist der Austausch- und Korrelationsbeitrag zur freien Energie.  $F_{xc}$  kann durch eine zur lokalen Näherung (2.2.2.6) analoge Beziehung approximiert werden [55].

In der gegebenen Formulierung gilt Gleichung (3.1.1) für endliche Temperaturen. Dieser Gleichung liegt die Eichung eines verschwindenden äußeren elektrischen Potentials zugrunde. Das Vektorpotential wurde so gewählt, daß ein in z-Richtung weisendes Magnetfeld resultiert.

Die Gleichung (3.1.1) erfaßt über den Zeeman-Term  $\sigma_z \cdot B(r)$  allein die Kopplung des Spins der Elektronen an ein äußeres Magnetfeld. Spin-Bahn-Kopplungsterme treten bei dieser nichtrelativistischen Behandlung des Problems nicht auf.

Geht man von einem statischen zu einem zeitabhängigen äußeren Magnetfeld  $B(\vec{r}, t)$  über, so kommt man zu einer Nichtgleichgewichtssituation, die durch eine zu (3.1.1) analoge Gleichung beschrieben werden kann:

$$(3.1.2) \quad \{i\partial_t + \Delta - v_H(\vec{r}, t) - v(\vec{r}, t) - v_{xc}(n(\vec{r}, t), m_z(\vec{r}, t)) \\ - v_{xc}^S(n(\vec{r}, t), m_z(\vec{r}, t)) + \sigma_z \cdot B(\vec{r}, t)\} \bar{g}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') \\ = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t')$$

Gleichung (3.1.2) folgt unmittelbar aus (3.1.1) durch Ersetzung der Gleichgewichtsgrößen durch die entsprechenden zeitabhängigen Nichtgleichgewichtsgrößen. Da nur auf die Berechnung des magnetischen Response abgezielt wird, wird in (3.1.2) ein vom elektrischen Feld herrührender Term weggelassen. Es wird davon ausgegangen, daß sich die funktionale Abhängigkeit von  $v_{xc}$  bzw.  $v_{xc}^S$  von Dichte und Magnetisierungsdichte nicht von der im Gleichgewicht unterscheidet. Mit anderen Worten heißt das, daß Retardierungseffekte in Austausch und Korrelation nicht berücksichtigt werden.

Eine Behandlung der Gleichung (3.1.2) in linearer Antworttheorie erlaubt es Nichtgleichgewichtsgrößen mit Eigenschaften des Gleichgewichtssystems zu verknüpfen. Für die Nichtgleichgewichts-Greensche-Funktion  $\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$  erhält man in linearer Näherung:

$$(3.1.3) \quad \bar{g}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = g_p^o(\vec{r}, \vec{r}'; t-t') + \delta\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t')$$

$$(3.1.4) \quad \delta\bar{g}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = g_p^o(\vec{r}, \vec{r}'; t-\bar{t}) \left\{ \delta v_H(\vec{r}, \bar{t}) + \frac{\delta v_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \delta n(\vec{r}, \bar{t}) \right. \\ \left. + \frac{\delta v_{xc}^s(\vec{r})}{\delta m_z(\vec{r})} \cdot \delta m_z(\vec{r}, \bar{t}) - \sigma_{zB}(\vec{r}, \bar{t}) \right\} g_p^o(\vec{r}, \vec{r}'; \bar{t}-t')$$

Terme der Form  $\delta v_{xc}(\vec{r})/\delta n(\vec{r})$  stehen für Funktionalableitungen im ungestörten System. Integration über wiederholt auftretende Variable  $(\vec{r}, \bar{t})$  ist ebenso impliziert wie eine Matrixmultiplikation im Spinraum. Die Zeitintegration erstreckt sich von  $-\infty$  bis  $+\infty$  und die Ortsintegration über das Volumen des Systems.

Bei der Ableitung der Beziehung (3.1.4) wurde ausgenutzt, daß für ein paramagnetisches System  $\delta v_{xc}/\delta m_z = 0$  und  $\delta v_{xc}^s/\delta n = 0$  gilt.

Für die Berechnung von Responsefunktionen bei endlichen Temperaturen ist es vorteilhaft Gleichung (3.1.4) in Matsubaradarstellung zu formulieren. Das heißt reelle Zeiten  $t$  sind durch rein imaginäre Zeiten  $\tau$  zu ersetzen. Die Zeitintegration erstreckt sich jetzt von 0 bis  $-i\beta$  ( $\beta = (k_B T)^{-1}$ ;  $k_B$ : Boltzmannkonstante) [74].

Die durch das zeitabhängige Magnetfeld induzierten Dichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen  $\delta n(\vec{r}, \tau)$ ,  $\delta m_z(\vec{r}, \tau)$  lassen sich durch Spurbildung aus  $\delta\bar{g}$  berechnen:

$$(3.1.5) \quad \delta n(\vec{r}, \tau) = -i[\delta\bar{g}_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}, \vec{r}; \tau, \tau+\eta) + \delta\bar{g}_{\downarrow\downarrow}(\vec{r}, \vec{r}; \tau, \tau+\eta)]$$

$$(3.1.6) \quad \delta m_z(\vec{r}, \tau) = -i[\delta\bar{g}_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}, \vec{r}; \tau, \tau+\eta) - \delta\bar{g}_{\downarrow\downarrow}(\vec{r}, \vec{r}; \tau, \tau+\eta)]$$

$\eta = i0^+$ : positives Infinitesimal

$\delta\bar{g}_{\uparrow\uparrow}$ ,  $\delta\bar{g}_{\downarrow\downarrow}$  bezeichnen die Diagonalelemente von  $\delta\bar{g}$ .

Geht man mit (3.1.4) in die Gleichungen (3.1.5) bzw. (3.1.6) ein, so findet man, daß  $\delta n(\vec{r}, \tau)$  und  $\delta m_z(\vec{r}, \tau)$  durch Faltungsintegrale bezüglich der Zeitabhängigkeit bestimmt werden. Die Durchführung einer Fouriertransformation in den Frequenzraum erlaubt eine Entkopplung dieser Integration. Im Frequenzraum gelten die folgenden Beziehungen ( $m \equiv \delta m_z$ ):

$$(3.1.7) \quad \delta n(\vec{r}, \omega_m) = - \int d\vec{r}' \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m) [\delta v_H(\vec{r}', \omega_m) + \frac{\delta \tilde{v}_{xc}(\vec{r}')}{\delta n(\vec{r}')} \delta n(\vec{r}', \omega_m)]$$

$$(3.1.8) \quad m(\vec{r}, \omega_m) = \int d\vec{r}' \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m) [B(\vec{r}', \omega_m) + K_{xc}(\vec{r}') m(\vec{r}', \omega_m)]$$

$$(3.1.9) \quad \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m) = - \frac{2}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_p^O(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_n + \omega_m) g_p^O(\vec{r}', \vec{r}; \epsilon_n)$$

$$(3.1.10) \quad K_{xc}(\vec{r}) = - \left. \frac{\partial \tilde{v}_{xc\uparrow}^S(\vec{r})}{\partial m(\vec{r})} \right|_{m(\vec{r})=0}$$

$$\epsilon_n = \frac{(2n+1)\pi}{-i\beta} \quad : \quad \text{Fermionen-Matsubarafrequenz}$$

$$\omega_m = \frac{2m\pi}{-i\beta} \quad : \quad \text{Bose-Matsubarafrequenz ; } n, m: \text{ ganze Zahlen}$$

Bei der in (3.1.9) auftretenden Größe  $g_p^O$  handelt es sich um eine Bandstruktur-Greensche-Funktion. Genauer gesagt genügt  $g_p^O(\vec{r}, \vec{r}'; t-t')$ , die Gleichgewichts-Greensche-Funktion eines Paramagneten, der skalaren Differentialgleichung:

$$(3.1.11) \quad \{i\partial_t + \Delta - v_H(\vec{r}) - v(\vec{r}) - \tilde{v}_{xc}(n(\vec{r}), m_z(\vec{r})) = 0\} \\ \cdot g_p^O(\vec{r}, \vec{r}'; t-t') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(t-t')$$

Damit ist  $g_p^0$  die Einteilchen-Greensche-Funktion wie sie im Rahmen nichtspinpolarisierter Bandstrukturmethoden berechnet wird.

Das Austauschkorrelationspotential nach (3.1.10) stellt eine Verallgemeinerung der Beziehung (2.2.3.8) auf endliche Temperaturen dar.

Wie man anhand der Gleichungen (3.1.7) und (3.1.8) sieht, werden in Paramagneten Dichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen durch zwei voneinander entkoppelte Gleichungen beschrieben. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des magnetischen Response eines Paramagneten kann also im weiteren die Gleichung (3.1.7) außer acht gelassen werden.

In einem letzten Schritt müssen die Beziehungen (3.1.8) und (3.1.9) analytisch zu reellen Frequenzen  $\omega$  fortgesetzt werden. Unter Berücksichtigung der den verallgemeinerten Spinsuszeptibilitätstensor definierenden Relation (1.1) erhält man:

$$(3.1.12) \quad \chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) + \int d\vec{r}'' \chi^P(\vec{r}, \vec{r}''; \omega) K_{XC}(\vec{r}'') \chi^S(\vec{r}'', \vec{r}'; \omega)$$

$$(3.1.13) \quad \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon [f(\varepsilon) \operatorname{Im} g_p^0(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon) g_p^0(\vec{r}', \vec{r}; \varepsilon + \omega) + f(\varepsilon + \omega) g_p^{0*}(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon) \operatorname{Im} g_p^0(\vec{r}', \vec{r}; \varepsilon + \omega)]$$

$g_p^{0*}$  : Konjugiert-Komplexes von  $g_p^0$

Die Gleichungen (3.1.12) und (3.1.13) beschreiben zusammen mit (3.1.10) den linearen magnetischen Response eines paramagnetischen Systems in der LSDFA.

Das wechselwirkungsfreie System wird durch die als Pauliususzeptibilitätsfunktion bezeichnete Größe  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  vollständig beschrieben. Die Einteilcheneigenschaften des jeweiligen Systems gehen über die Bandstruktur-Greensche-Funktion  $g_p^0$  in  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  ein.

Die wechselwirkende Größe, die dynamische Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ , ist durch Lösung der inhomogenen Ortsraum-Integralgleichung (3.1.12) zu bestimmen. Das lokale, ortsabhängige Austauschkorrelationspotential  $K_{XC}(\vec{r})$  (3.1.10) geht in den Kern dieser Integralgleichung ein.

Eine Auswertung von (3.1.12) und (3.1.13) erlaubt eine parameterfreie Berechnung von  $\chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ . Auf der anderen Seite geht die Gleichung (3.1.12), im Grenzfall freier Elektronen (Jellium-Modell) und der Ersetzung von  $K_{XC}(\vec{r})$  durch eine Konstante, in die RPA-Beziehung (2.1.4) über.

### 3.2 Eine Integralgleichung zur Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität in gitterperiodischen Systemen

Für kristalline Systeme kann die Ortsraum-Integralgleichung (3.1.12) unter Ausnutzung der Gitterperiodizität der Größen  $\chi^{S(p)}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ ,  $K_{XC}(\vec{r})$  umgeschrieben werden:

$$(3.2.1) \quad \chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) + \int_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho}'' \chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}''; \omega) K_{XC}(\vec{\rho}'') \chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}'', \vec{\rho}'; \omega)$$

Die Integration erstreckt sich über das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle  $\Omega_{WS}$ .

Die Größen  $\chi_{\vec{q}}^{S(p)}$  werden als Blochfouriertransformierte von  $\chi^{S(p)}$  bezeichnet und sind wie folgt definiert:

$$(3.2.2) \quad \chi_{\vec{q}}^{S(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_{\vec{R}_i} \chi^{S(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}' + \vec{R}_i; \omega) e^{i\vec{q}\vec{R}_i}$$

Die Summe erstreckt sich über den ganzen Kristall. Der Ortsvektor ist durch die Zerlegung  $\vec{r} = \vec{\rho} + \vec{R}_i$  gegeben.  $\vec{R}_i$  ist ein Vektor der

zur Wigner-Seitz-Zelle  $i$  zeigt und  $\vec{\rho}$  ist ein Vektor der nur innerhalb der entsprechenden Zelle variiert.

Durch Fouriertransformation der  $\chi_{\vec{q}}^{s(p)}$  kann man zu den  $\chi^{s(p)}$  zurückgelangen:

$$(3.2.3) \quad \chi^{s(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}' + \vec{R}_i; \omega) = \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d\vec{q}}{\Omega_{\text{BZ}}} \chi_{\vec{q}}^{s(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) e^{-i\vec{q}\vec{R}_i}$$

Die Integration geht über das Volumen der ersten Brillouinzone  $\Omega_{\text{BZ}}$ .

Die wellenvektorabhängigen Suszeptibilitätsfunktionen  $\chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  können durch eine doppelte Fouriertransformation von  $\chi_{\vec{q}}^{s(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  gewonnen werden:

$$(3.2.4) \quad \chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = \iint_{\Omega_{\text{WS}}} d\vec{\rho} d\vec{\rho}' e^{-i\vec{q}\vec{\rho}} \chi_{\vec{Q}}^{s(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) e^{i\vec{q}'\vec{\rho}'}$$

Aus der Gitterperiodizität folgen Auswahlregeln für die Wellenvektoren:

$$(3.2.5) \quad \vec{q} = \vec{Q} + \vec{G}_1 \quad ; \quad \vec{q}' = \vec{Q} + \vec{G}_2$$

$\vec{G}_1, \vec{G}_2$ : beliebige reziproke Gittervektoren;  $\vec{Q}$ : auf die erste Brillouinzone reduzierter Wellenvektor.

Die Kenntnis der Blochfouriertransformierten  $\chi_{\vec{q}}^{s(p)}$  ermöglicht daher auch eine einfache Berechnung der in den Wellenvektoren außerdiagonalen Größen  $\chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ .

### 3.3 Darstellung der nichtwechselwirkenden Pauliususzeptibilitätsfunktion $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ im Wellenvektorraum

Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt wurde (3.2.2), braucht man zur Berechnung von  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  zuallererst die Blochfouriertransformierte  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ . Eine Möglichkeit zur Berechnung dieser Größe besteht darin, sich die Bandstruktur-Greensche-Funktion in Ortsraumdarstellung zu beschaffen und  $\chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  gemäß (3.1.13) durch Energieintegration zu bestimmen.  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  ergibt sich dann durch Ausführung der Gittersumme (3.2.2).

In der Arbeit von Stenzel und Winter [61] wurde  $\chi_{\vec{q}}^P$  auf diese Weise berechnet. Die Summation konnte dabei natürlich nicht vollständig ausgeführt werden. Sie wurde nach Berücksichtigung einer bestimmten Zahl von Gitterplätzen, nämlich von 8 Schalen, abgebrochen. Es kann zwar erwartet werden, daß solche Summen für endliche, nicht zu kleine  $\vec{q}$ -Werte relativ gut konvergieren [61,75], aber insbesondere der Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  kann mit dieser Methode nicht befriedigend behandelt werden [61].

Auf der anderen Seite gibt es aber auch die Möglichkeit die Ortsraumsummation ganz zu vermeiden und  $\chi_{\vec{q}}^P$  mittels einer BZ-Integration exakt zu berechnen. Ausgangspunkt für diese alternative Methode ist die Darstellung der Bandstruktur-Greenschen-Funktion  $g_p^O(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon)$  durch Blochfunktionen:

$$(3.3.1) \quad g_p^O(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}n} \frac{\psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}n}^*(\vec{r}')}{\epsilon - \epsilon_n(\vec{k}) + i\eta} \quad ; \quad \eta = 0^+$$

$\epsilon_n(\vec{k})$  steht für die Energiedispersion des Bands  $n$  und  $\psi_{\vec{k}n}(\vec{r})$  für die entsprechende Blochfunktion.  $N$  bezeichnet die Zahl der Wigner-Seitz-Zellen des Kristalls. Die Summe geht über alle  $\vec{k}$ -Werte und Bänder  $n$ .

Die Blochfunktionen seien wie folgt normiert:

$$(3.3.3) \quad \int_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho} \psi_{\vec{k}n}(\vec{\rho}) \psi_{\vec{k}'n'}^*(\vec{\rho}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{nn'}$$

$$\delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \begin{cases} 1 & \vec{k} = \vec{k}' \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Geht man mit der Blochdarstellung der Greenschen Funktion (3.3.1) in Gleichung (3.1.13) ein, so kann die Summe (3.2.2) analytisch ausgeführt werden. Man erhält:

$$(3.3.4) \quad \chi_{\vec{q}}^p(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_{nn'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} A_{\vec{k}qnn'}(\omega) \psi_{\vec{k}n}(\vec{\rho}) \psi_{\vec{k}n}^*(\vec{\rho}') \\ \psi_{\vec{k}+\vec{q}n'}(\vec{\rho}') \psi_{\vec{k}+\vec{q}n'}^*(\vec{\rho})$$

$$(3.3.5) \quad A_{\vec{k}qnn'}(\omega) = 2 \cdot [f(\epsilon_n(\vec{k})) - f(\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q}))] \\ \cdot \left[ \frac{1}{\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \omega} - i\pi \delta(\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \omega) \right]$$

Die Integration in (3.3.4) erstreckt sich über die erste Brillouinzone und die Summation über alle Bandpaare  $nn'$ .

Nach Ausführung der Fouriertransformation (3.2.4) erhält man schließlich  $\chi^p(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ :

$$(3.3.6) \quad \chi^p(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = \sum_{nn'} \int_{\Omega_{BZ}} A_{\vec{k}qnn'}(\omega) M_{\vec{k}q\vec{q}'nn'} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}}$$

$$(3.3.7) \quad M_{\vec{k}q\vec{q}'nn'} = \frac{1}{N^2} \langle \vec{k}n | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k}+\vec{q}n' \rangle \langle \vec{k}+\vec{q}n' | e^{i\vec{q}'\vec{r}} | \vec{k}n \rangle$$

Wie die Beziehung (3.3.6) zeigt, kann man für den Einzelbeitrag das Blochmatrixelement der ebenen Welle  $M_{\vec{k}q\vec{q}'nn'}$  formal abspazieren. Über die Bandindexsummen und die  $\vec{k}$ -Integration ist  $M_{\vec{k}q\vec{q}'nn'}$  jedoch mit der Größe  $A_{\vec{k}qnn'}(\omega)$ , die allein von den

Energiedispersionen  $\epsilon_n(\vec{k}), \epsilon_n(\vec{k}+\vec{q})$  und der externen Frequenz  $\omega$  abhängt, verkoppelt.

Für den Fall freier Elektronen im Einband-Modell reduziert sich (3.3.6) auf die im zweiten Kapitel angegebene Beziehung (2.1.5). Auf die in dieser Arbeit konkret verwendete Methode zur Berechnung von  $\chi_{\vec{q}}^p(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  nach (3.3.4) wird im sechsten Kapitel zurückgekommen.

4. DIE EINTEILCHEN-GREENSCHE-FUNKTION IM STREUFORMALISMUS -  
EINE METHODE ZUR BERECHNUNG DER BLOCHFUNKTIONEN UND DER  
ENERGIEDISPERSION DER BÄNDER

4.1 Die Streumatrix des Einzelstreuproblems

Ausgangspunkt ist ein System das durch den Hamiltonoperator

$$(4.1.1) \quad H = H_0 + H_{\text{int}}$$

beschrieben wird. Das Eigenwertproblem des ungestörten Problems, das heißt für  $H_0$ , wird als gelöst betrachtet. Für die entsprechende Greensche Funktion  $g_0$  gilt:

$$(4.1.2) \quad g_0 = (\epsilon - H_0)^{-1} \quad ; \quad \epsilon: \text{Energie}$$

Betrachtet man nun den konkreten Fall eines Teilchens in einem Potential  $v$ , so wird dieses Streuproblem durch folgende Dysongleichung beschrieben [76]:

$$(4.1.3) \quad g = g_0 + g_0 v g \quad ; \quad g: \text{Greensche Funktion des wechsel-  
wirkenden Systems}$$

Die Streumatrix  $t$  ist durch

$$(4.1.4) \quad g = g_0 + g_0 t g_0$$

implizit definiert. Ein Vergleich der beiden Dysongleichungen (4.1.3, 4.1.4) liefert schließlich eine Gleichung für  $t$ :

$$(4.1.5) \quad t = v + v g_0 t$$

4.2 Streuung am Zentralpotential

Einen besonders wichtigen, weil in der Praxis auftretenden Fall, stellt die Streuung an einem Zentralpotential dar. So basiert z.B. die KKR-Methode [77,78] auf der Vorstellung, daß man einen Kristall bezüglich seiner Streueigenschaften als periodische Anordnung einander-

nicht überlappender Streupotentiale auffassen kann. In dieser sogenannten 'muffin-tin'-Näherung wird das Potential innerhalb einer Kugel als radialsymmetrisch und in den Zwischenbereichen als konstant angenommen.

Streut man eine ebene Welle an einem einzelnen 'muffin-tin'-Potential, so erfahren ihre Partialwellen eine von der Einfallenergie  $\epsilon$  und vom Drehimpuls  $\ell$  abhängige Phasenverschiebung  $\delta_\ell(\epsilon)$ . Die Drehimpulsmatrixelemente der Streumatrix  $t$  (4.1.5) lassen sich mit den Phasenverschiebungen in Zusammenhang bringen [79]:

$$(4.2.1) \quad t_\ell(\epsilon) = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sin \delta_\ell(\epsilon) e^{i\delta_\ell(\epsilon)}$$

Die Energieabhängigkeit von  $\delta_\ell(\epsilon)$  hängt empfindlich von der genauen Form des Potentials  $v$  ab. Insbesondere in den Übergangsmetallen kommt es in schmalen Energiebereichen zu raschen Änderungen der  $d$ -Phasenverschiebung. Dies führt über (4.2.1) unmittelbar zu Resonanzen in der Streumatrix.

### 4.3 Das Vielteilchen-Streuproblem

Das im vorherigen Abschnitt angesprochene Problem der Streuung an vielen nichtüberlappenden Streupotentialen kann bei Einführung des sogenannten Vielfachstreuoperators  $T$  in formal analoger Weise zum Einzelstreuproblem formuliert werden [79]. In Operator Schreibweise gilt:

$$(4.3.1) \quad T = V + V g_0 T$$

$$(4.3.2) \quad g = g_0 + g_0 T g_0$$

$$(4.3.3) \quad V = \sum_i v_i$$

$g_0$  ist die retardierte, freie Greensche Funktion des nichtwechselwirkenden Systems. Das Potential  $V$  (4.3.3) ist als Superposition der Einzelpotentiale  $v_i$  gegeben.

Die Streumatrix läßt sich z.B. in einer Drehimpulsdarstellung nach Matrixelementen zerlegen:

$$(4.3.4) \quad T = \sum_{LL'} \sum_{ii'} \langle L | T^{ii'} | L' \rangle$$

$|L\rangle = |\ell m\rangle$  bezeichnet eine Drehimpulsbasisfunktion;  $\ell m$ : Drehimpuls- und magnetische Quantenzahl. Die Summen erstrecken sich über die Drehimpulse ( $LL'$ ) und die Streuzentren ( $ii'$ ). Die Matrixelemente  $T_{LL'}^{ii'} = \langle L | T^{ii'} | L' \rangle$  geben die Streuamplitude vom Zustand  $\langle L |$  am Ort  $i$  in den Zustand  $|L'\rangle$  am Ort  $i'$  an. Das Vielfachstreuproblem wird durch die beiden folgenden Gleichungen beschrieben [79]:

$$(4.3.5) \quad T_{LL'}^{ii'}(\epsilon) = t_L^i(\epsilon) \delta_{ii'} \delta_{LL'} + \sum_{i'' \neq i} \sum_{L''} t_L^i(\epsilon) g_{OLL''}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i''}, \epsilon) \cdot T_{L''L'}^{i''i'}(\epsilon)$$

$$(4.3.6) \quad g_{OLL'}(\vec{R}_i - \vec{R}_j, \epsilon) = \frac{2}{\pi} \int_{\Omega_{BZ}} d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{\epsilon - k^2 + i\eta} W_L(\hat{k}) W_{L'}(\hat{k}) i^{\ell - \ell'}$$

$W_L(\hat{k})$ : reelle Kugelflächenfunktion

Betrachtet man die Gleichung (4.3.5), z.B. für den Fall  $i = i'$ , so erkennt man, daß die Streuung an einem Streupotential in einer periodischen Anordnung anderer Streuzentren nicht mehr allein durch die Einzelstreumatrix  $t^i$  beschrieben wird. Vielmehr tragen jetzt auch intermediäre Streupfade  $i \rightarrow i'' \rightarrow i$  bei.

Die Einteilchen-Greensche-Funktion  $g_p^0$  (Bandstruktur-Greensche-Funktion) nimmt nach Faulkner und Stocks (1980) [80] im Rahmen der Streutheorie folgende Gestalt an:

$$(4.3.7) \quad g_p^0(\vec{\rho} + \vec{R}_i, \vec{\rho}' + \vec{R}_j; \epsilon) = \sum_{LL'} Z_L(\vec{\rho}; \epsilon) [T_{LL'}^{ij}(\epsilon) - \text{Ret}_L(\epsilon) \cdot \delta_{ij} \delta_{LL'}] \cdot Z_{L'}(\vec{\rho}'; \epsilon) + \text{Reg}_S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \epsilon) \delta_{ij}$$

$g_s$ : Greensche Funktion des Einzelstreuers

Die  $Z_L$  sind die Eigenzustände des Einzelstreuproblems. Sie werden durch Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung bestimmt. In 'muffin-tin'-Näherung sind sie als Produkt einer Kugelflächenfunktion, z.B. der kubischen Harmonischen, und einer radialen Wellenfunktion  $R_\ell(\rho; \epsilon)$  darstellbar:

$$(4.3.8) \quad Z_L(\vec{\rho}; \epsilon) = R_\ell(\rho; \epsilon) W_L(\hat{\rho})$$

#### 4.4 Bestimmung der Blochfunktionen und der Energiedispersion der Bänder aus der Kenntnis der Streumatrix

Die Matrixelemente  $T_{LL}^{ij}(\epsilon)$  (4.3.4, 4.3.5) werden mittels BZ-Integration berechnet:

$$(4.4.1) \quad T_{LL}^{ij}(\epsilon) = \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} T_{LL}(\vec{k}, \epsilon) e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}$$

Bei  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  handelt es sich um die Blochfouriertransformierte von  $T_{LL}^{ij}(\epsilon)$ .  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  läßt sich durch Blochfouriertransformation und Auflösung der Gleichung (4.3.5) berechnen:

$$(4.4.2) \quad T_{LL}(\vec{k}, \epsilon) = [t^{-1}(\epsilon) - g_o(\vec{k}, \epsilon)]_{LL}^{-1}$$

$g_o(\vec{k}, \epsilon)$  ist die Blochfouriertransformierte der freien Greenschen Funktion (4.3.6). Die BZ-Integration wird so ausgeführt, daß  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  längs bestimmter Strahlen, die vom Ursprung ausgehen und auf der Begrenzungsfläche der ersten Brillouinzone enden, berechnet wird [81]. Die Beziehung (4.4.1) wird in zwei Schritten ausgewertet. Zunächst wird  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  längs eines Strahls integriert. In einem zweiten Schritt werden die Werte dieser Linienintegrale mit bestimmten Gewichtungsfaktoren versehen und dann addiert [81].

Die Kenntnis von  $T_{LL'}(\vec{k}, \varepsilon)$  längs dieser Strahlen kann man ausnutzen und Blochfunktionen  $\psi_{\vec{k}n}(\vec{r})$  und Energiedispersion  $\varepsilon_n(\vec{k})$  bestimmen. Die Blochfouriertransformierte des Imaginärteils der Einteilchen-Greenschen-Funktion (4.3.7) ist durch

$$(4.4.3) \quad \text{Im } g_{\vec{p}\vec{k}}^0(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \varepsilon) = \sum_{LL'} Z_L(\vec{\rho}; \varepsilon) \text{Im } T_{LL'}(\vec{k}, \varepsilon) Z_{L'}(\vec{\rho}'; \varepsilon)$$

gegeben. Bildet man die Blochfouriertransformierte der Greenschen Funktion in der Darstellung (3.3.1) so gewinnt man eine zweite Beziehung für  $\text{Im } g_{\vec{p}\vec{k}}^0$ :

$$(4.4.4) \quad \text{Im } g_{\vec{p}\vec{k}}^0(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \varepsilon) = \sum_{nLL'} C_{nL}(\vec{k}) C_{nL'}^*(\vec{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) \tilde{Z}_L(\vec{\rho}; \varepsilon) \tilde{Z}_{L'}(\vec{\rho}'; \varepsilon)$$

Bei der Ableitung von (4.4.4) wurde von der folgenden Darstellung der Blochfunktionen Gebrauch gemacht:

$$(4.4.5) \quad \psi_{\vec{k}n}(\vec{\rho} + \vec{R}) = \sum_L C_{nL}(\vec{k}) \tilde{Z}_L(\vec{\rho}; \varepsilon) e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

Die Größen  $C_{nL}(\vec{k})$  werden im weiteren als Blochkoeffizienten bezeichnet.  $\tilde{Z}_L(\rho; \varepsilon)$  ist bis auf einen Normierungsfaktor  $\tilde{N}_\ell(\varepsilon)$  mit  $Z_L(\rho; \varepsilon)$  identisch:

$$(4.4.6) \quad Z_L(\vec{\rho}; \varepsilon) = \tilde{N}_\ell(\varepsilon) \tilde{Z}_L(\vec{\rho}; \varepsilon)$$

$$(4.4.7) \quad \tilde{N}_\ell(\varepsilon) = \left( \int_0^{R_{WS}} d\rho \cdot \rho^2 R_\ell^2(\rho; \varepsilon) \right)^{1/2}$$

Der Normierungsfaktor wird nach (4.4.7) durch Integration über eine Kugel mit dem Radius  $R_{WS}$  berechnet. Dies entspricht der sphärischen Näherung bei der die Wigner-Seitz-Zelle durch eine Kugel gleichen Volumens, der sogenannten Wigner-Seitz-Kugel, ersetzt wird.

Für  $\tilde{Z}_L(\vec{\rho}; \varepsilon)$  gilt:

$$(4.4.9) \quad \tilde{Z}_L(\vec{\rho}; \varepsilon) = \tilde{R}_\ell(\rho; \varepsilon) W_L(\hat{\rho})$$

$$(4.4.10) \quad \tilde{R}_\ell(\rho; \varepsilon) = \frac{R_\ell(\rho; \varepsilon)}{\tilde{N}_\ell(\varepsilon)}$$

Bei  $\tilde{R}_\ell(\rho; \varepsilon)$  handelt es sich um die in der Wigner-Seitz-Kugel auf eins normierte radiale Wellenfunktion der Streutheorie.

Setzt man die Beziehungen (4.4.3) und (4.4.4) einander gleich und spaltet man die Wellenfunktionen ab, so erhält man:

$$(4.4.11) \quad \sum_{\vec{n}} C_{nL}(\vec{k}) C_{nL}^*(\vec{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) = \\ \tilde{N}_\ell(\varepsilon) \tilde{N}_\ell(\varepsilon) \text{Im } T_{LL}(\vec{k}, \varepsilon)$$

Führt man nun auf beiden Seiten von (4.4.11) längs der Richtung  $\hat{k}(\vec{k} = k \hat{k})$  vom Zentrum der ersten Brillouinzone ( $\Gamma$ -Punkt) bis zum Rand die Linienintegration durch, so gilt:

$$(4.4.12) \quad \sum_n \frac{C_{nL}(k_p \hat{k}) C_{nL}^*(k_p \hat{k}) k_p^2}{|\partial_{\hat{k}} \varepsilon_n(k_p \hat{k})|} = \\ \tilde{N}_\ell(\varepsilon) \tilde{N}_\ell(\varepsilon) \int_{\Gamma(k=0)}^{\text{Rand}} dk k^2 \text{Im } T_{LL}(k \hat{k}, \varepsilon)$$

$\partial_{\hat{k}}$ : Gradient längs  $\hat{k}$ ;  $k_p$  bezeichnet die Wellenzahl für die das Argument der Deltafunktion in (4.4.11) verschwindet:

$$(4.4.13) \quad \varepsilon = \varepsilon_n(k_p \hat{k})$$

Die Zahl der möglichen Lösungen von (4.4.13) bestimmt über wieviele Bandindizes  $n$  sich die Summe in (4.4.12) erstreckt.

Eine numerische Auswertung der rechten Seite der Gleichung (4.4.12) ist für rein reelle Energien nicht möglich. Dies folgt unmittelbar daraus, daß nach (4.4.11)  $\text{Im } T_{LL'}(\vec{k}, \epsilon)$  durch deltafunktionsartige Peaks bestimmt ist.

Berechnet man hingegen  $T_{LL'}(\vec{k}, \epsilon)$  für komplexe Energien  $\epsilon = \epsilon^r + i\epsilon^i$  mit kleinem Imaginärteil  $\epsilon^i$ , so kann die Integration auf der rechten Seite der Gleichung (4.4.12) numerisch ausgeführt werden.

Für endliches  $\epsilon^i$  gehen die deltafunktionsartigen Peaks in Peaks endlicher Breite und Höhe über.

Um dieses Verhalten zu veranschaulichen, ist in Abbildung 1 die  $L=0$  ( $\ell=0, m=0$ ),  $L'=0$ -Komponente von  $\text{Im } T_{LL'}(\vec{k}, \epsilon)$  für Pd längs einer Richtung nahe  $\hat{k} = (0, 0, 1)$  aufgetragen. Es wurde  $\epsilon^r = 0.25$  Ry und  $\epsilon^i = 10^{-4}$  Ry bzw.  $10^{-5}$  Ry gewählt. Wie man sieht wird  $\text{Im } T_{00}(\vec{k}, \epsilon)$  durch einen scharfen Peak bei  $k_p = 0.137$  d.u. bestimmt. Erst eine Ausschnittsvergrößerung des relevanten  $k$ -Bereichs erlaubt die Auflösung und Unterscheidung der beiden Peaks bei den verschiedenen  $\epsilon^i$ -Werten. Mit wachsendem  $\epsilon^i$  wird der Peak breiter und verliert an Amplitude. Die Peakposition bleibt so gut wie unverändert.

Durch Integration über den Peakbereich, in der Abbildung 1 als  $2\Delta$  bezeichnet, kann unter Ausnutzung der Normierungsbedingung (3.3.3) die Relation (4.4.12) nach den Blochkoeffizienten aufgelöst werden:

$$(4.1.14) \quad C_{nL}(k_p \hat{k}) C_{nL'}^*(k_p \hat{k}) = \lim_{\substack{\epsilon^i \rightarrow 0 \\ (\Delta \rightarrow 0)}} \frac{\int_{k_p - \Delta}^{k_p + \Delta} dk \cdot k^2 \text{Im } T_{LL'}(k \hat{k}, \epsilon) \tilde{N}_\ell(\epsilon) \tilde{N}_\ell(\epsilon)}{\sum_L \int_{k_p - \Delta}^{k_p + \Delta} dk \cdot k^2 \text{Im } T_{LL}(k \hat{k}, \epsilon) \tilde{N}_\ell(\epsilon)^2}$$

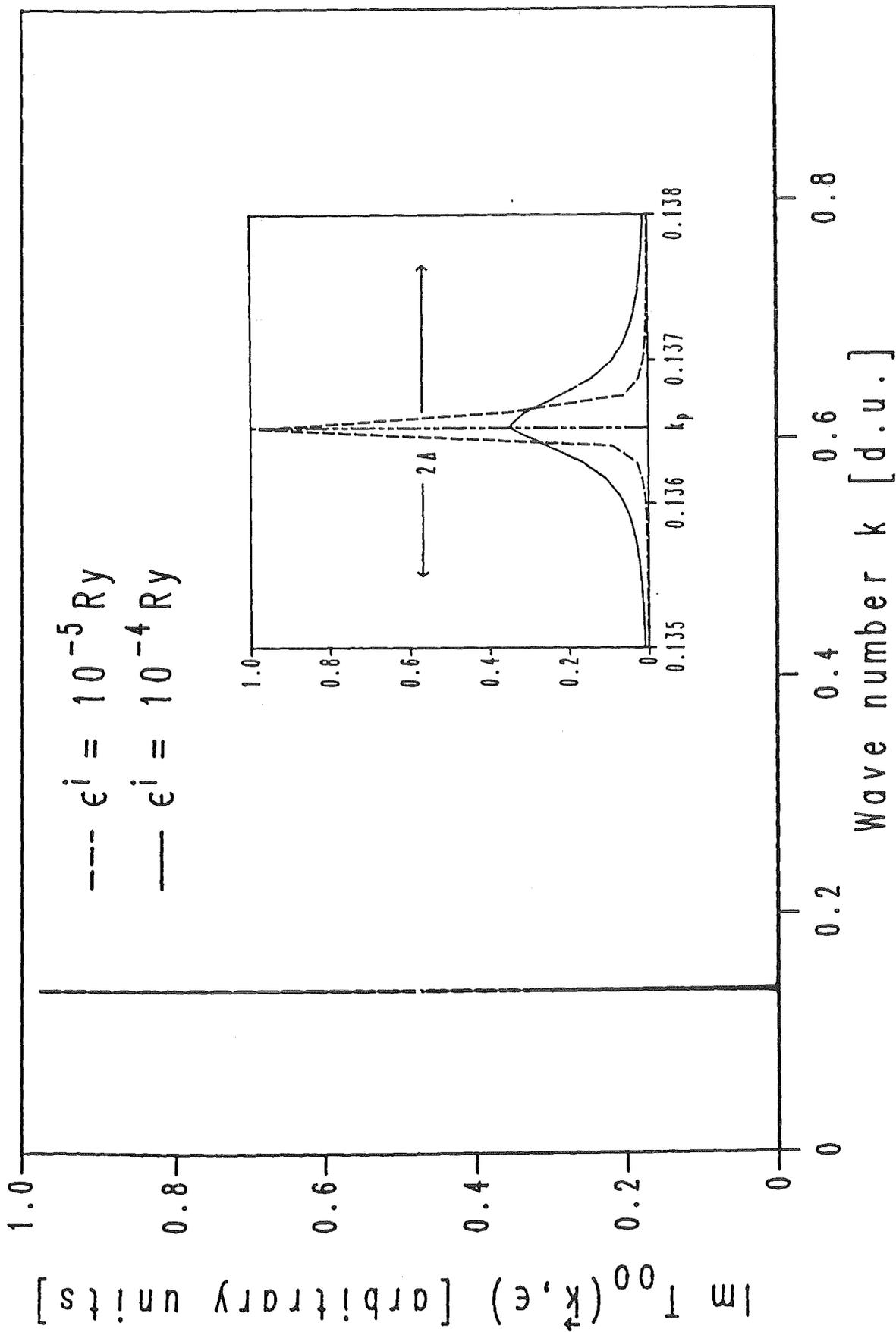


Abb. 1  $\text{Im } T_{00}^{\uparrow}(\vec{k}, \epsilon)$  von Pd längs  $\hat{k} = (0.0416, 0.0208, 0.9989)$  für komplexe Energien  $\epsilon = \epsilon^r + i\epsilon^i$  ( $\epsilon^r = 0.25 \text{ Ry}$ ,  $\epsilon^i = 10^{-4} \text{ Ry}$ ,  $\epsilon^i = 10^{-5} \text{ Ry}$ ). Das Insert zeigt den Peakbereich in einer Ausschnittsvergrößerung.  $2\Delta$  bezeichnet den Integrationsbereich um die Peakposition  $k_p$ .

Aus den erwähnten Gründen kann der Grenzübergang  $\epsilon^i \rightarrow 0$  nicht exakt durchgeführt werden. Es zeigt sich jedoch bei konkreten Anwendungen der Gleichung (4.1.14) auf V und Pd, daß die Auswertung der rechten Seite von (4.1.14) mit  $\epsilon^i = 10^{-4}$  Ry und  $\epsilon^i = 10^{-5}$  Ry zu praktisch gleichen Werten für die Blochkoeffizienten führt. Damit sind die Blochkoeffizienten mit  $\epsilon^i = 10^{-5}$  Ry durch Auswertung von (4.1.14) berechenbar. Die Energiedispersion der Bänder ist durch (4.4.13) bestimmt und kann mit praktischer beliebigiger Genauigkeit aus der Lage der Peaks von  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  abgelesen werden.

Unter der Voraussetzung, daß  $\hat{k}$  nicht genau mit einer Symmetrie-richtung zusammenfällt, ist der Wert von  $\epsilon^i = 10^{-5}$  Ry auch ausreichend um sehr nahe beieinander liegende Peaks, d.h. beinahe entartete Energiebänder, zu trennen.

## 5. DIE BANDSTRUKTUR VON Pd UND V

### 5.1 Konstruktion der Energiebänder

Zunächst wurde die Blochfouriertransformierte  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  längs 136 Richtungen im IBZ berechnet. Aus den im vorherigen Kapitel angesprochenen Gründen wurden die Rechnungen für komplexe Energien  $\epsilon = \epsilon^r + i\epsilon^i$  mit kleinem Imaginärteil ( $\epsilon^i = 10^{-5}$  Ry) durchgeführt. Der Bereich der  $\epsilon^r$ -Werte wurde so gewählt, daß er sowohl für Pd als auch V die sechs energetisch am niedrigsten liegenden Valenzbänder umfaßt.

Den Rechnungen zu  $T_{LL}(\vec{k}, \epsilon)$  liegen selbstkonsistente Kristallpotentiale, berechnet mit den experimentellen Gleichgewichtsgitterkonstanten  $a = 7.353$  a.u. (Pd) und  $a = 5.71$  a.u. (V), zugrunde [82]. Die radialen Wellenfunktionen wurden im betrachteten Energiebereich durch Lösung der Schrödingergleichung im 'muffin-tin'-Potential des Einzelstreuers gewonnen. Austauschkorrelationseffekte wurden in der lokalen Näherung der Dichtefunktionaltheorie [41] behandelt.

Die Konstruktion der 136 Strahlen, die vom  $\Gamma$ -Punkt ausgehen und auf der Begrenzungsfläche der Brillouinzone enden, erfolgte in der Weise, daß jeder Strahl der 'Schwerpunktslinie' eines Tetraeders entspricht [81]. Diese Tetraeder, die durch drei Strahlen, die vom  $\Gamma$ -Punkt zur Begrenzungsfläche der Zone gehen, aufgespannt werden, füllen den irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone (IBZ) lückenlos und überdeckungsfrei aus.

Einige geometrische Aspekte werden in den Abbildungen in Anhang A veranschaulicht. In den beiden ersten Abbildungen ist die erste Brillouinzone des fcc- bzw. bcc-Gitters dargestellt. Der IBZ, der in beiden Fällen 1/48 des Gesamtvolumens umfaßt, ist zusammen mit den wichtigsten Symmetriepunkten eingezeichnet. Die dritte Abbildung illustriert die Geometrie der Strahlenkonstruktion. Sie ist für fcc und bcc die gleiche.

Es sind die Durchstoßpunkte der Strahlen mit der  $(0,0,1)$ -Ebene, markiert durch  $\bullet$ , dargestellt. Die weiteren in Abbildung A3 dargestellten Details, wie die Vernetzung der Durchstoßpunkte und die Hilfsstrahlen ( $\square$ ) außerhalb des IBZ, werden erst bei der noch zu besprechenden Berechnung der Zustandsdichte von Bedeutung.

Längs eines Strahls gewinnt man durch Aufspüren der Peaks von  $\text{Im } T_{LL}(\vec{k}, \varepsilon)$ , bei gegebenen Werten von  $\varepsilon$ , einzelne, bezüglich des Wellenvektors  $\vec{k}$  nicht äquidistant angeordnete  $\varepsilon(\vec{k})$ -Werte. Da die Strahlen, wieder Abb. A3 zu entnehmen ist, nicht mit den Symmetrie-richtungen  $\overline{\Gamma X}(\overline{\Gamma H})$ ,  $(0,0,1)$ -Richtung,  $\overline{\Gamma K}(\overline{\Gamma N})$ ,  $(0,1,1)$ -Richtung und  $\overline{\Gamma L}(\overline{\Gamma P})$ ,  $(1,1,1)$ -Richtung zusammenfallen, werden Probleme, die durch symmetriebedingte Entartung der Energiebänder auftreten können, vermieden.

Das unterschiedliche Verhalten der Blochkoeffizienten  $C_{nL}(\vec{k})$  in den verschiedenen Bändern macht es möglich auch auf Strahlen, die Symmetrierichtungen sehr nahe kommen, die diskreten Energie-werte zu Bändern  $\varepsilon_n(\vec{k})$  zu ordnen. Die Energieeigenwerte werden so indiziert, daß das Band mit dem Bandindex  $n$  im ganzen  $\vec{k}$ -Bereich energetisch über dem mit dem Index  $n-1$  liegt. In einem letzten Schritt wurden die gewonnenen sechs Valenzbänder in allen 136 Richtungen auf äquidistante Raster von 100  $\vec{k}$ -Punkten interpoliert.

## 5.2 Berechnung der Zustandsdichte mittels einer Brillouinonen-Integrationsmethode

Die auf ein Atom und eine Spinrichtung normierte Zustandsdichte läßt sich als Raumintegral über den in den Ortskoordinaten diagonalen Imaginärteil der Einteilchen-Greenschen-Funktion darstellen [76]:

$$(5.2.1) \quad n(\varepsilon) = - \frac{1}{\pi} \int_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho} \text{Im } g(\vec{\rho}, \vec{\rho}; \varepsilon)$$

Mit (3.3.1,3.3.3) folgt aus (5.2.1) die gebräuchlichere Darstellung als BZ-Integral:

$$(5.2.2) \quad n(\varepsilon) = \sum_n \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} \cdot \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k}))$$

Die Summe geht über alle Bänder  $n$  und die Integration über die erste Brillouinzone.

Im Gegensatz zur totalen Zustandsdichte (5.2.2) gehen in die partiellen Zustandsdichten auch die Blochkoeffizienten (4.4.5) ein:

$$(5.2.3) \quad n_\ell(\varepsilon) = \sum_n \sum_m \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) C_{nL}(\vec{k}) C_{nL}^*(\vec{k}) ; \quad L = \ell m$$

Die Summe  $\sum_m$  erstreckt sich über die magnetischen Quantenzahlen  $m$  zum Drehimpuls  $\ell$ .

Geht man von den Energiebändern und Blochkoeffizienten auf Ursprungsstrahlen im IBZ aus, so bietet sich eine Aufteilung der  $\vec{k}$ -Integration in ein Linien- und ein Raumwinkelintegral an. Die Integration längs des Strahls kann wegen der Deltafunktion in (5.2.3) sofort ausgeführt werden:

$$(5.2.4) \quad n_\ell(\varepsilon) = M_{\text{PS}} \int_{\text{IBZ}} d\hat{k} \sum_{ni} \frac{(k_P^{ni}(\hat{k}))^2}{|\partial_{\hat{k}} \varepsilon_n(k_P^{ni} \hat{k})|} \sum_m C_{nL}(k_P^{ni} \hat{k}) C_{nL}^*(k_P^{ni} \hat{k})$$

Bei der Ableitung der Beziehung (5.2.4) wurde die Punktsymmetrie der Energiedispersion und der Blochfunktionen ausgenutzt. Das Integral über die erste Brillouinzone läßt sich dann als Integral über den IBZ, multipliziert mit der Zahl der möglichen Punktsymmetrieoperationen  $M_{\text{PS}}$ , schreiben. Für kubische Systeme gilt  $M_{\text{PS}} = 48$ .  $\int d\hat{k}$  bezeichnet die Raumwinkelintegration. Die Summe  $\sum_{ni}$  erstreckt sich über alle Bänder  $n$  für die

$$(5.2.5) \quad \varepsilon = \varepsilon_n(k_P^{ni} \cdot \hat{k})$$

gilt;  $i$  numeriert die verschiedenen, für einen festen Bandindex  $n$ , möglichen Lösungen durch. Die Lösungen  $k_p^{ni}$  sind eine Funktion der Richtung  $\hat{k}$ .

Eine Möglichkeit der Auswertung von (5.2.4) besteht darin, den Integranden für eine bestimmte Zahl von Richtungen zu bestimmen und die Raumwinkelintegration durch eine Summation mit geeigneten Gewichtungsfaktoren zu ersetzen. Für Systeme mit anisotropen im Bereich der Energie  $\epsilon$  flachen Bändern ist mit einer solchen Methode keine Konvergenz zu erreichen. Es kommt auch, wenn man eine große Zahl von Richtungen verwendet, zu unphysikalischen, d.h. allein durch die Methode bedingten, statistischen Schwankungen des Ergebnisses.

Im folgenden wird eine Methode besprochen, die es erlaubt die Beziehung (5.2.4) auch für Substanzen mit stark anisotropen Bändern, zu denen auch Pd und V gehören, mit guter Genauigkeit auszuwerten.

In einem ersten Schritt wird der IBZ in Tetraeder unterteilt. Jeweils drei Strahlen die vom  $\Gamma$ -Punkt ausgehen spannen einen Tetraeder auf. Will man aus den in Abschnitt 5.1 erwähnten Gründen Symmetrierichtungen meiden, so müssen, um eine vollständige Unterteilung des IBZ zu ermöglichen, Hilfsrichtungen konstruiert werden, die außerhalb des IBZ liegen. Die Hilfsrichtungen lassen sich durch Anwendung von Punktsymmetrieoperationen aus Richtungen, die im Inneren des IBZ liegen, erzeugen. Die beschriebene Vernetzung der Strahlen zu Tetraedern und die geometrische Lage der Hilfsrichtungen ist in Abbildung A3 in Anhang A dargestellt.

Auf den einen Tetraeder aufspannenden Strahlen werden alle Punkte  $k_p^{ni\hat{k}}$  lokalisiert für die die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$(5.2.6) \quad |\epsilon - \epsilon_n(k_p^{ni\hat{k}})| \leq \Delta$$

Die Wahl des Werts von  $\Delta$  hängt von der betrachteten Substanz und der Zahl der gewählten Richtungen  $\hat{k}$  ab. Wählt man  $\Delta$  groß genug, so kann man sicher sein, alle möglichen Gebiete, aus denen Beiträge zur Zustandsdichte kommen, erfaßt zu haben. Dies ist bei der Wahl  $\Delta = 0$  nicht gewährleistet, da die Beziehung (5.2.5) möglicherweise Lösungen nur auf Strahlen besitzt, die ganz im Inneren des Tetraeders liegen. Die Lösungen von (5.2.6) sind Wellenzahlbereiche  $\Delta k_P^{nijr}$  für die Randstrahlen  $r$  des Tetraeders  $j$ .

In einem weiteren Schritt wird jeder Tetraeder in eine große Zahl kleiner Subtetraeder unterteilt. Die Energiebänder und Blochkoeffizienten, auf den die Subtetraeder aufspannenden Strahlen, können durch lineare Interpolation der Daten auf den Randrichtungen des Tetraeders gewonnen werden. Jetzt wird auf den Randstrahlen der Subtetraeder nach Lösungen von (5.2.5) gesucht. Findet man in den Intervallen  $\Delta k_P^{nijr}$  nicht in allen drei Richtungen zusammengehörige Lösungen, so wird das Flächenelement durch lineare Interpolation aus den vorhandenen Lösungen konstruiert. In dieser Näherung ergeben sich drei- bis maximal viereckige, ebene Flächenelemente  $\Delta F_{nijos}$  von denen Beiträge zur Zustandsdichte kommen.  $s$  bezeichnet die Subtetraeder des Tetraeders  $j$ .

Die für  $P_d$  und  $V$  letztlich ausgewerteten Beziehungen für die partiellen Zustandsdichten lauten:

$$(5.2.7) \quad n_{\ell}(\epsilon) = M_{PS} \sum_{nij} C_n^{ij} \sum_s \int_{\Delta F_{nijos}} dx dy \frac{(\bar{k}_P^{nijos})^2}{|\partial_x \epsilon_n(x_0, y_0) (x-x_0) + \partial_y \epsilon_n(x_0, y_0) (y-y_0)|}$$

$$(5.2.8) \quad C_{n\ell}^{ij} = \frac{1}{3} \sum_q \sum_m C_{nL}(\bar{k}_P^{nij} \cdot \hat{k}_q) C_{nL}^*(\bar{k}_P^{nij} \cdot \hat{k}_q)$$

$$(5.2.9) \quad (\bar{k}_P^{n i j s})^2 = \frac{1}{R} \sum_r (k_P^{n i j s r})^2 ; \quad R: \text{Zahl der Eckpunkte von } \Delta F_{n i j s}$$

$$(5.2.10) \quad \bar{k}_P^{n i j} = \frac{1}{S} \sum_{sr} k_P^{n i j s r} ; \quad S: \text{Gesamtzahl der Lösungen von (5.2.5) bei festem } n i j$$

$x, y$  in (5.2.7) bezeichnen lokale Koordinaten im Flächenelement  $\Delta F_{n i j s}$ .  $x_0, y_0$  steht für einen beliebigen Eckpunkt von  $\Delta F_{n i j s}$ .  $(\bar{k}_P^{n i j s})^2$  bezeichnet gemäß (5.2.9) eine durch Mittelung über die Eckpunkte von  $\Delta F_{n i j s}$  gewonnene Größe. Bei den  $C_n^{i j}$  handelt es sich um die nach (5.2.8) gemittelten Blochkoeffizienten. Die Mittelung erfolgt über die drei den Tetraeder  $j$  aufspannenden Strahlen  $q$ . Die Blochkoeffizienten werden bei der durch (5.2.10) gegebenen gemittelten Wellenzahl ausgewertet.  $k_P^{n i j s r}$  ist die Lösung  $i$  von (5.2.5) bei vorgegebenem Bandindex  $n$  und Tetraeder  $j$  auf dem Strahl  $r$ . Dabei gehört  $r$  entweder zu den den Subtetraeder  $s$  aufspannenden Strahlen oder es handelt sich um einen durch lineare Interpolation innerhalb des Subtetraeders  $s$  ermittelten Strahl.

Für die untersuchten Substanzen Pd und V wurde von 136 Richtungen im Inneren des IBZ ausgegangen. Damit ergibt sich eine Unterteilung in ca. 400 Tetraeder. Jeder dieser Tetraeder wurde in ungefähr 1000 Subtetraeder unterteilt. In beiden Substanzen erwies sich eine Wahl von  $\Delta = 0.03$  Ry als ausreichend.

Die in der Beziehung (5.2.7) durchgeführten Mittelungen stellen gute Näherungen dar. Die Lösungen  $k_P^{n i j s r}$  variieren nur schwach im Flächenelement  $\Delta F_{n i j s}$ . Im Gegensatz dazu mußte der Nenner analytisch integriert werden, um starke statistische Schwankungen, die bei einer Mittelung dieser Größe auftreten, zu vermeiden. Eine Mittelung der Blochkoeffizienten nach (5.2.8) stellt, zumindest in den untersuchten Systemen, wegen der relativ langsamen Veränderlichkeit der Blochkoeffizienten über den Raumwinkel eines Tetraeders, eine gute Näherung dar.

Vergleichend durchgeführte Rechnungen mit einer noch feineren Unterteilung in Subtetraeder (ca. 2500) zeigen, daß die gewonnenen Resultate bis auf 0.5% als konvergiert betrachtet werden können. Die Berechnung der totalen Zustandsdichte erfolgte unter Auswertung von (5.2.7), wobei die  $C_{n\ell}^{ij}$  durch eins zu ersetzen sind.

### 5.3 Die Bandstruktur von Pd

#### 5.3.1 Energiedispersion und Fermifläche

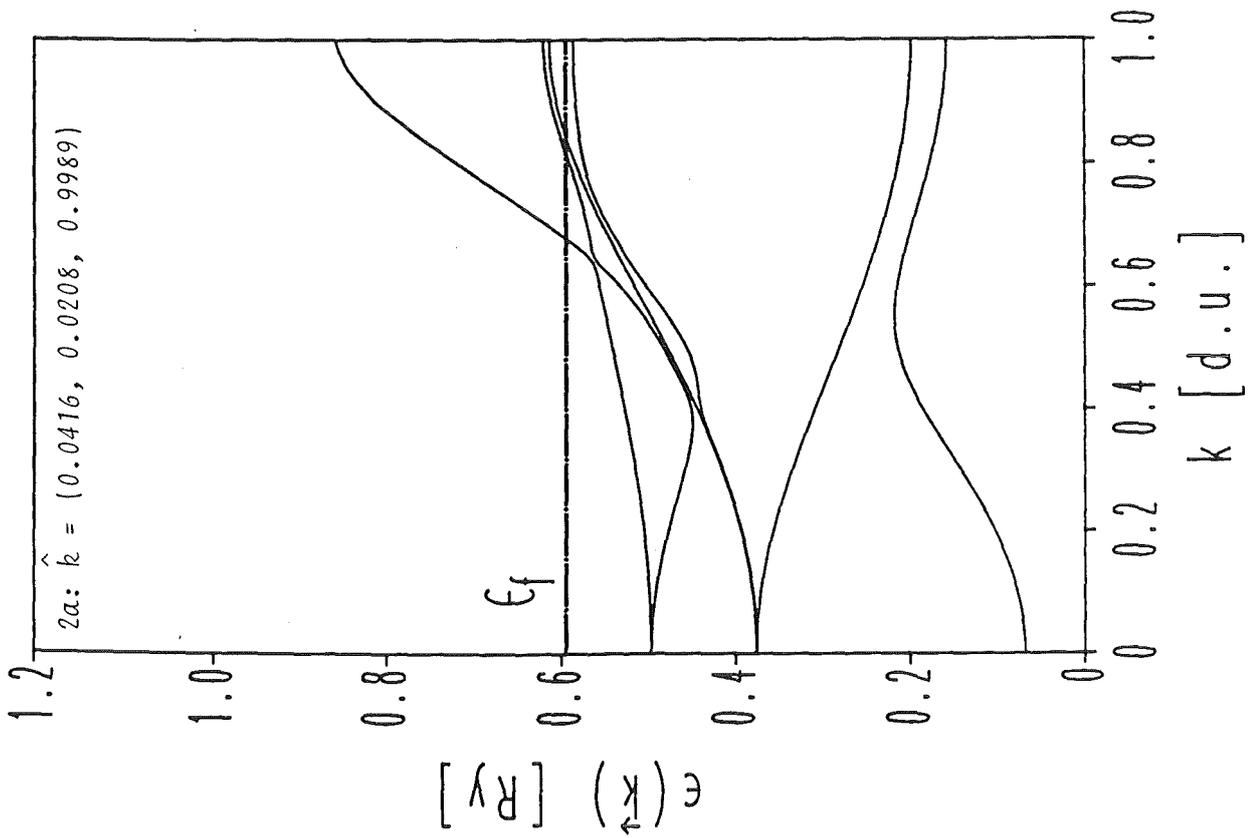
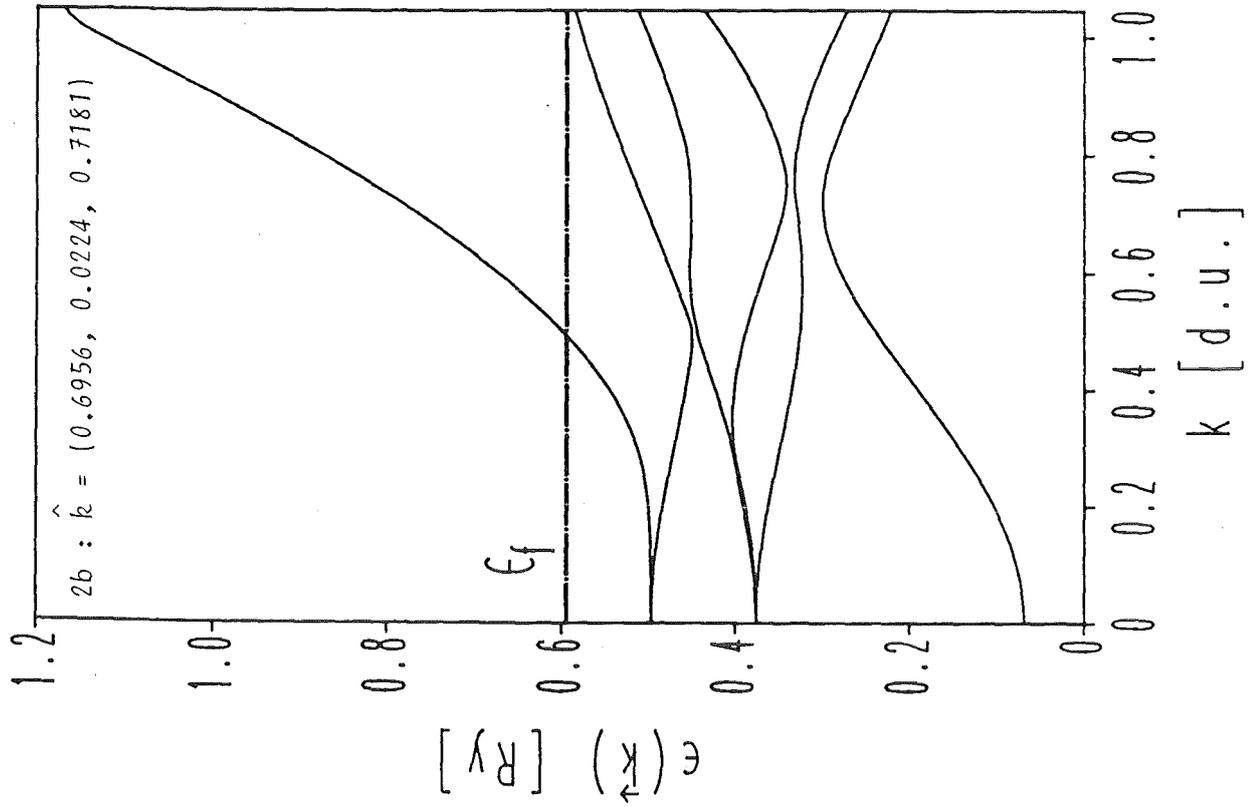
Auf die in Abschnitt 5.1 beschriebene Weise wurde in 136 Richtungen die Energiedispersion  $\epsilon_n(\vec{k})$  der sechs energetisch am niedrigsten liegenden Valenzbänder konstruiert. Die Abbildungen 2a-d zeigen die Bänder in vier Richtungen, die in etwa als repräsentativ für die Energiedispersion der Bänder gelten können.

In allen Richtungen ist den Bändern das Verhalten am  $\Gamma$ -Punkt, d.h. bei  $\vec{k} = 0$ , gemeinsam. Die sechs Bänder lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Charakteristisch für jede Gruppe ist der von der Richtung unabhängige Einmündungspunkt der Bänder am  $\Gamma$ -Punkt.

Für Pd besteht die erste Gruppe aus nur einem Band das bei einer Energie von  $\epsilon = 0.0694$  Ry einmündet. Dieses Band hat am  $\Gamma$ -Punkt reinen s-Charakter.

Die zweite Gruppe besteht aus drei d-Bändern, die bei  $\Gamma$  reinen  $t_{2g}$ -Charakter besitzen und bei  $\epsilon = 0.3761$  Ry einmünden. Die letzte Gruppe besteht schließlich aus zwei d-Bändern, die bei  $\vec{k} = 0$  von  $\epsilon = 0.4968$  Ry ausgehen und dort reine  $e_g$ -Symmetrie besitzen.

Alle Einmündungspunkte liegen unterhalb der Fermienergie  $\epsilon_F = 0.5948$  Ry. Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, ergibt sich ein Bild starker Anisotropie der Energiebänder. Besonders deutlich tritt dies zutage, wenn man den Verlauf der Bänder nahe der Zonengrenze betrachtet. Auf Strahlen die nahe Symmetrierichtungen



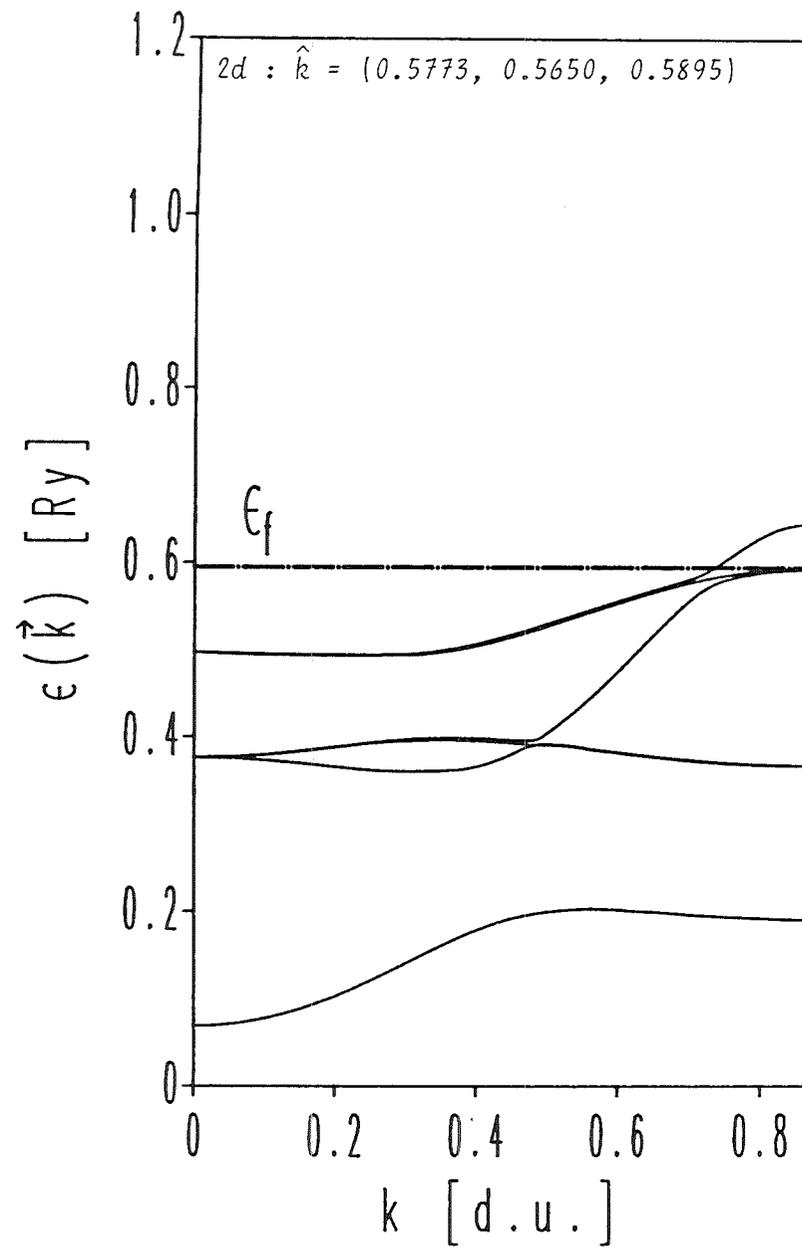
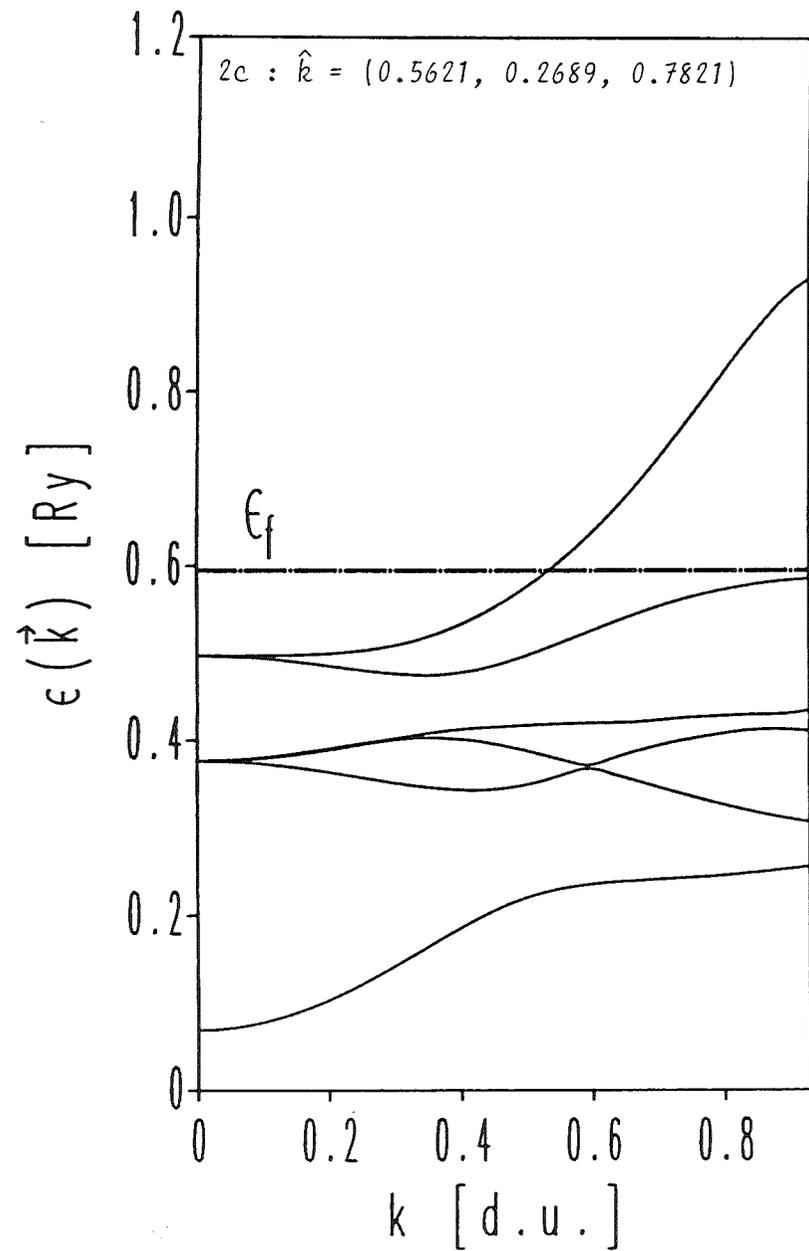


Abb. 2a-d Energiedispersion  $\epsilon(\vec{k})$  der sechs energetisch am niedrigsten liegenden Valenzbänder von Pd längs Strahlrichtungen  $\hat{k}$ . Die Strahlen gehen vom  $\Gamma$ -Punkt aus und enden auf der Oberfläche der ersten Brillouinzone.

liegen (Abb. 2a,b,d) gibt es  $\vec{k}$ -Bereiche in denen es symmetriebedingt zu einer Beinaheentartung von Bändern kommt. In diesen Bereichen kommt es zu starken Hybridisierungen der Blochfunktionen der beteiligten Bänder.

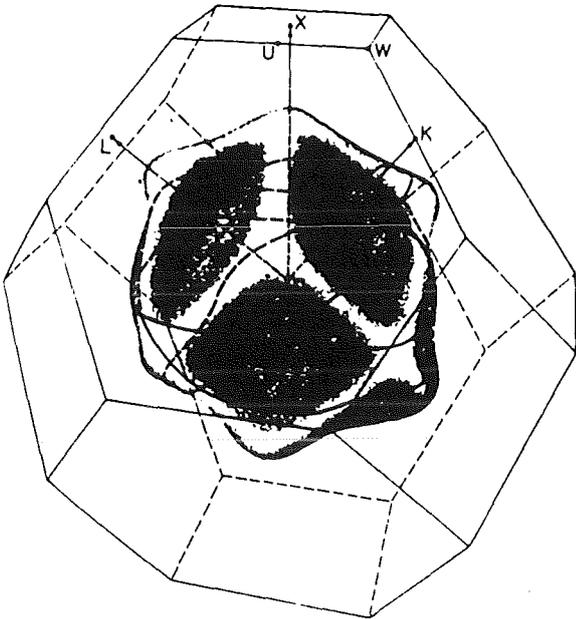
Ein direkter Vergleich der gezeigten Bänder mit Resultaten anderer Bandstrukturarbeiten ist schwierig, da im allgemeinen die Energiebänder nur in Symmetrierichtungen explizit konstruiert werden. Man kann aber zumindest feststellen, daß die Bänder längs der Strahlen die nahe Symmetrierichtungen liegen, qualitativ mit den Bändern, die in anderen Arbeiten [83,84] längs den entsprechenden Symmetrierichtungen abgebildet sind, übereinstimmen.

Das Verhalten an der Fermikante wird, abhängig von der Richtung, von den Bändern vier, fünf und sechs bestimmt. Die Bänder sind nach steigender Energie bei fest vorgegebenem  $\vec{k}$ -Wert durchnumeriert. Die Anisotropie der Bänder an der Fermikante wird aus der Darstellung der Fermifläche deutlich. In den Abbildungen 3a-c sind die verschiedenen Teile der Fermifläche dargestellt. Die Bilder wurden verschiedenen Veröffentlichungen [85,86] entnommen und sollen einen qualitativen Eindruck der Fermifläche vermitteln.

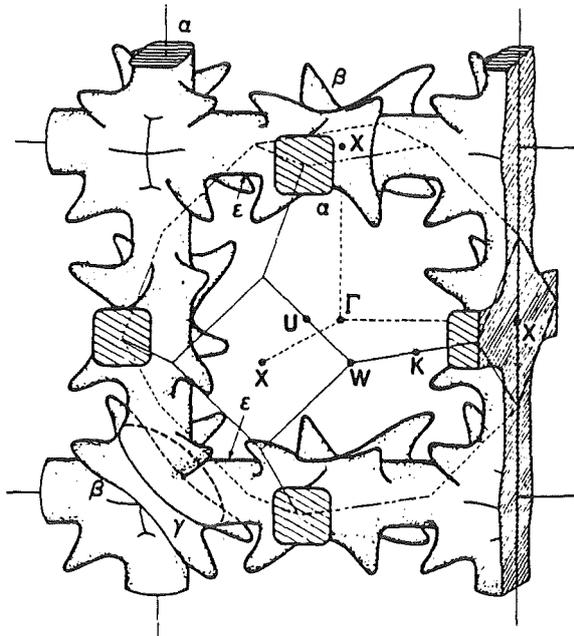
Das erste Bild zeigt den in der Literatur meist als 'Γ-centered sixth-band sheet' bezeichneten Teil der Fermifläche. Es handelt sich um eine geschlossene Fläche, die, wie der Name schon sagt, um Γ zentriert ist und vom sechsten Band herrührt.

Im zweiten Bild ist das 'fifth-band open hole sheet' dargestellt. Es handelt sich um eine Gerüststruktur ('scaffolding structure'), die aus Balken längs der (1,0,0)- und äquivalenten Richtungen zusammengesetzt ist. Am X-Punkt sind noch Strukturen aufgesetzt, die wegen ihres Aussehens meist als 'Finnen' bezeichnet werden. Im dritten Bild sind die restlichen Teile der Fermifläche dargestellt. Sie werden wegen ihrer geometrischen Form als 'L-centered fifth-band-pockets' und 'X-centered fourth-band pockets' bezeichnet.

3a



3b



3c

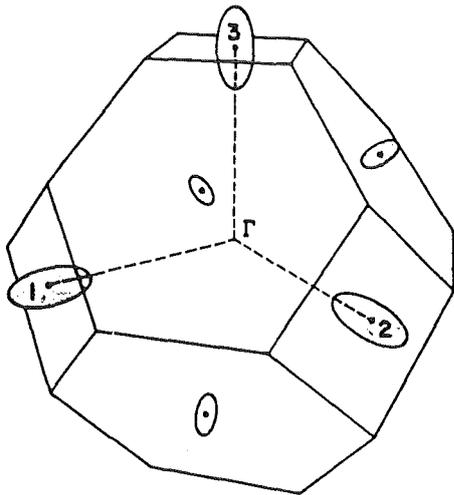


Abb. 3a-c Fermifläche von Pd  
3a: ' $\Gamma$ -centered sixth-band sheet' nach [85]  
3b: ' $\Gamma$ -centered fifth-band open hole sheet' oder auch 'scaffolding structure' nach [86]  
3c: ' $L$ -centered fifth-band pockets' und ' $X$ -centered fourth-band pockets' nach [85]

Aus der Untersuchung der Schnittpunkte der Energiebänder in allen 136 Richtungen mit  $\epsilon = \epsilon_F$  folgt, daß die Bandstruktur zu einer mit den obigen Ausführungen bzw. den Abbildungen übereinstimmenden Fermifläche führt. Eine explizite Konstruktion der Fermifläche wurde nicht durchgeführt.

### 5.3.2 Zustandsdichte von Pd

Die totale Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  und die partiellen Zustandsdichten  $n_\ell(\epsilon)$  wurden durch BZ-Integration, genauer durch Auswertung der Beziehung (5.2.7), ermittelt. Diese Größen sind in Abbildung 4, für Energien bis etwa 0.2 Ry über die Fermikante  $\epsilon_F$ , dargestellt. Drehimpulse bis einschließlich  $\ell=2$  wurden berücksichtigt.

In den Zustandsdichtekurven spiegelt sich unmittelbar der Verlauf der Energiebänder wider. So geben die in bestimmten  $\vec{k}$ -Bereichen flachen d-Bänder zu den scharfen großamplitudigen Peaks in der Zustandsdichte Anlaß. Dieses Verhalten ist anhand der die Zustandsdichte bestimmenden Relation (5.2.4) sofort einsichtig. Die partiellen s- und p-Zustandsdichten sind im gesamten Energiebereich von untergeordneter Bedeutung. Die Fermienergie  $\epsilon_F$  fällt in eine steile Flanke der Zustandsdichtekurve. An dieser Stelle wird die totale Zustandsdichte praktisch vollständig durch d-Zustände bestimmt. Es ergibt sich ein Wert von  $n(\epsilon_F) = 15.6$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$ .

In Tabelle 1 sind einige elektronische Eigenschaften von Pd, darunter die partiellen Zustandsdichten  $n_\ell(\epsilon_F)$ , an der Fermikante zusammengefaßt. Zusätzlich wurden in diese Tabelle auch noch einige die Streueigenschaften eines einzelnen Streuzentrums charakterisierenden Größen aufgenommen.

Die Streuphase  $\delta_\ell$  gewinnt man durch stetig-differenzierbare Fortsetzung der radialen Wellenfunktion am Rand der 'muffintin'-Kugel in die Lösung der freien radialen Schrödingergleichung. Bei Kenntnis der radialen Wellenfunktion und der Streuphase läßt sich die partielle Zustandsdichte des Einzelstreuers  $N_\ell(\epsilon)$  berechnen.

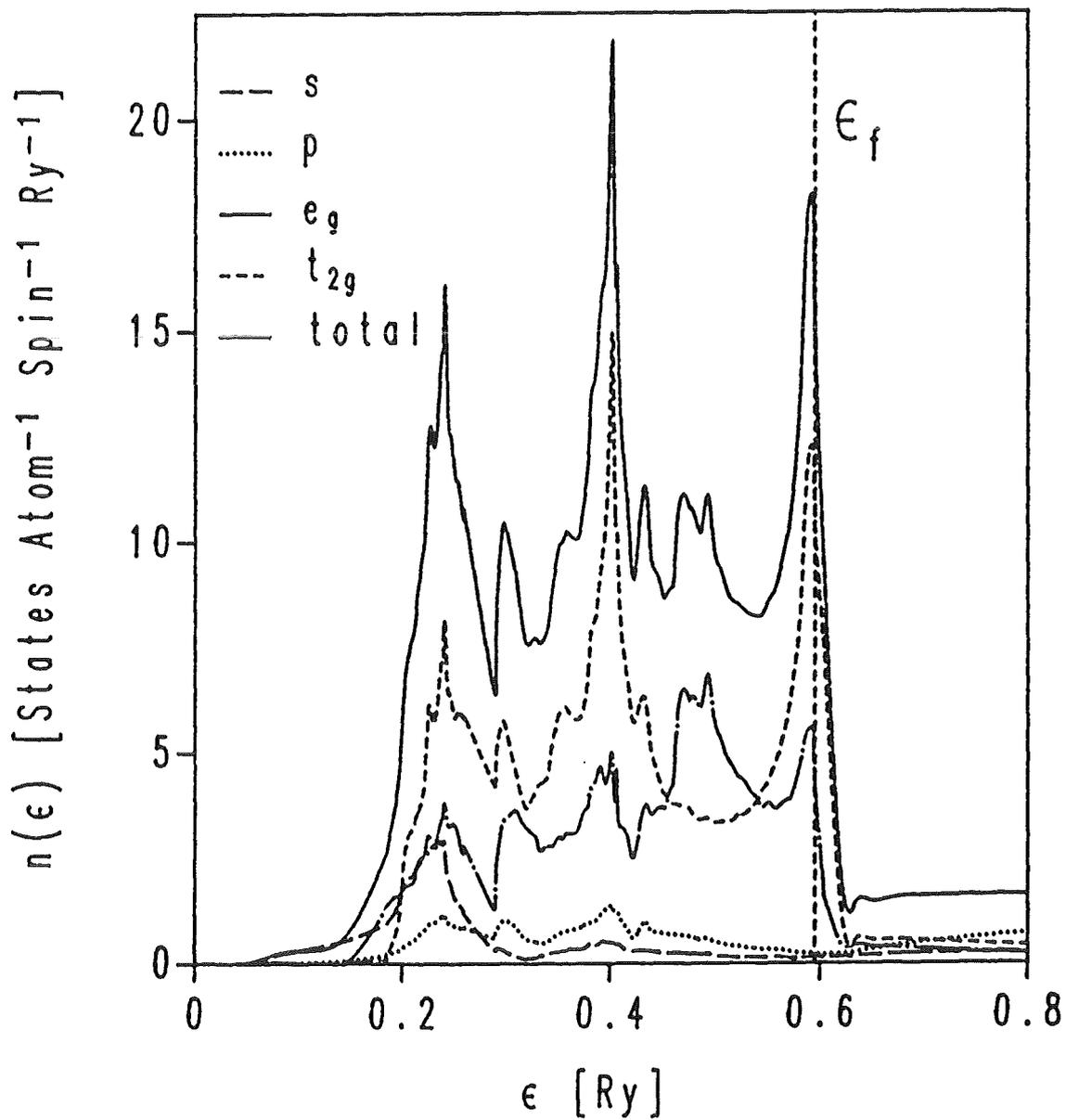


Abb. 4 Zustandsdichte von Pd  
 Neben der totalen Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  sind auch die  
 partiellen Zustandsdichten  $n_\ell(\epsilon)$  abgebildet. Die  
 partielle d-Zustandsdichte ist nach  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -  
 Symmetrie aufgeschlüsselt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zweier anderer Bandstrukturrechnungen zusammengestellt. Die Arbeit von Butler (1977) [6] basiert auf einer nichtrelativistischen KKR-Methode mit einer nichtselbstkonsistenten Potentialkonstruktion. Papaconstantopoulos et al. (1977) [87] benutzen selbstkonsistente KKR-Potentiale [83]. Austauschkorrelationseffekte werden nach Hedin und Lundquist (1971) [88] behandelt. Die Berechnung der partiellen Zustandsdichten erfolgt mittels einer nichtrelativistischen APW-Methode. Den Rechnungen liegen Gitterkonstanten von  $a = 7.36$  a.u. [6] bzw.  $a = 7.327$  a.u. [87] zugrunde.

Ein Vergleich der Daten in den Tabellen 1 und 2 zeigt eine gute Übereinstimmung, wenn man die Unterschiede in der Potentialkonstruktion oder auch den Gitterkonstanten bedenkt. Der Arbeit Butlers kann man aufgrund der sehr kleinen partiellen f-Zustandsdichte entnehmen, daß die Vernachlässigung von f-Elektronen im Fall von Pd nur zu kleinen Fehlern z.B. in der totalen Zustandsdichte führt.

In Tabelle 3 werden Charakteristika der d-Bänder, entnommen der Abbildung 4, den Resultaten von Moruzzi et al. (1978) [83] gegenübergestellt. Moruzzi et al. verwenden eine nichtrelativistische KKR-Methode und ein selbstkonsistentes Potential. Austausch- und Korrelation werden in der gleichen Weise wie in der vorliegenden Arbeit behandelt. Die d-Band-Charakteristika von Moruzzi et al. wurden dabei einer Zustandsdichtekurve entnommen. Man stellt eine gute Übereinstimmung der relativen Lage der d-Band-Peaks fest. Die gesamte d-Bandbreite ist bei Moruzzi et al. kleiner. Dieses Verhalten kann im wesentlichen auf die bei Moruzzi et al. mit  $a = 7.42$  a.u. deutlich größere Gitterkonstante zurückgeführt werden. Auch die von Moruzzi et al. gefundene Zustandsdichte von  $n(\epsilon_F) = 15.7$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  liegt nahe bei dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert. Genauer gesagt stimmen nicht nur die Lage der d-Band-Peaks, sondern die ganzen  $n(\epsilon)$ -Kurven relativ gut überein.

Drehimpuls/ Symmetrie	Partielle Zustandsdichten an der Fermikante [Zustände Atom <sup>-1</sup> Spin <sup>-1</sup> Ry <sup>-1</sup> ]			Streuphasen $\delta_\ell(\epsilon_F)$
	$n_\ell(\epsilon_F)$	$N_\ell(\epsilon_F)$	$n_\ell(\epsilon_F)/N_\ell(\epsilon_F)$	
s a <sub>1g</sub>	0.133	0.476	0.261	-0.447
p t <sub>1n</sub>	0.227	0.746	0.291	-0.087
d t <sub>2g</sub>	10.846	2.153	7.089	2.761
d e <sub>g</sub>	4.394			

$n(\epsilon_F) = 15.6$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup>

Tabelle 1: Elektronische Eigenschaften von Pd an der Fermikante

Drehimpuls/ Symmetrie	$n_\ell(\epsilon_F)$ [6]	$\delta_\ell(\epsilon_F)$ [6]	$\frac{n_\ell(\epsilon_F)}{N_\ell(\epsilon_F)}$ [87]	$\delta_\ell(\epsilon_F)$ [87]
	[Zustände Atom <sup>-1</sup> Spin <sup>-1</sup> Ry <sup>-1</sup> ]			
s	0.196	-0.3235	0.314	-0.393
p	0.231	-0.0418	0.332	-0.064
d t <sub>2g</sub>	11.935	2.8934	7.188	-0.311
d e <sub>g</sub>	3.130			
f	0.057	0.0014	2.661	0.002

$n(\epsilon_F) = 15.55$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup> [6]  
 $= 14.85$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup> [87]

Tabelle 2: Elektronische Eigenschaften von Pd nach [6] und [87]

Referenz	Moruzzi et al. [83]	
d-Bandbreite [Ry]	0.41	0.374
Lage der d-Band-Peaks bezüglich $\epsilon_F$ [Ry]	-0.0015 -0.193 -0.354	-0.019 -0.180 -0.320

Tabelle 3: d-Band-Charakteristika von Pd

Die Auswertung der Beziehungen (5.2.4) bzw. (5.2.7-5.2.10) macht nicht nur die Berechnung der partiellen Zustandsdichten  $n_{\ell}(\varepsilon)$  möglich. Vielmehr erlaubt sie auch Aussagen darüber, aus welchen  $\vec{k}$ -Bereichen des IBZ die Beiträge zu  $n_{\ell}(\varepsilon)$  bzw.  $n(\varepsilon)$  kommen.

An der Fermikante findet man, daß 88.42% der totalen Zustandsdichte von der Gerüststruktur herrühren. Vom sechsten Band kommen 9.27% und von den um X zentrierten Taschen 1.76%. Schließlich kommen noch 0.55% vom fünften Band aus dem Bereich um den L-Punkt hinzu.

Diese Aufteilung der Zustandsdichte an der Fermikante nach der Herkunft der einzelnen Beiträge aus den verschiedenen Teilen der Fermifläche stimmt im wesentlichen mit den Ergebnissen von Joss und Crabtree (1984) [85] überein. Basierend auf Messungen der Zyklotronmassen in Pd [86] wurde in dieser Arbeit eine KKR-Parametrisierung der Fermifläche vorgenommen. Letztlich kann dann die durch Vielteilcheneffekte renormierte Zustandsdichte berechnet werden.

Bei den bisher zum Vergleich herangezogenen Arbeiten handelt es sich durchweg um nichtrelativistische Rechnungen. Es muß hier erwähnt werden, daß in Pd bei Berücksichtigung relativistischer Effekte eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante resultiert. Dieses Verhalten wurde mit  $n(\varepsilon_F) = 16.35$  Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$  schon früh von Andersen (1970) [90] beobachtet. Neuere relativistische Bandstrukturrechnungen bestätigen mit Zustandsdichtewerten von 16.98 und 17.0 Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$  [55,91] das Ergebnis von Andersen. Im Zusammenhang mit der Diskussion der Resultate zur Spinsuszeptibilität von Pd wird auf diesen Punkt noch einmal zurückgekommen.

#### 5.4 Die Bandstruktur von V - Energiedispersion, Fermifläche und Zustandsdichte

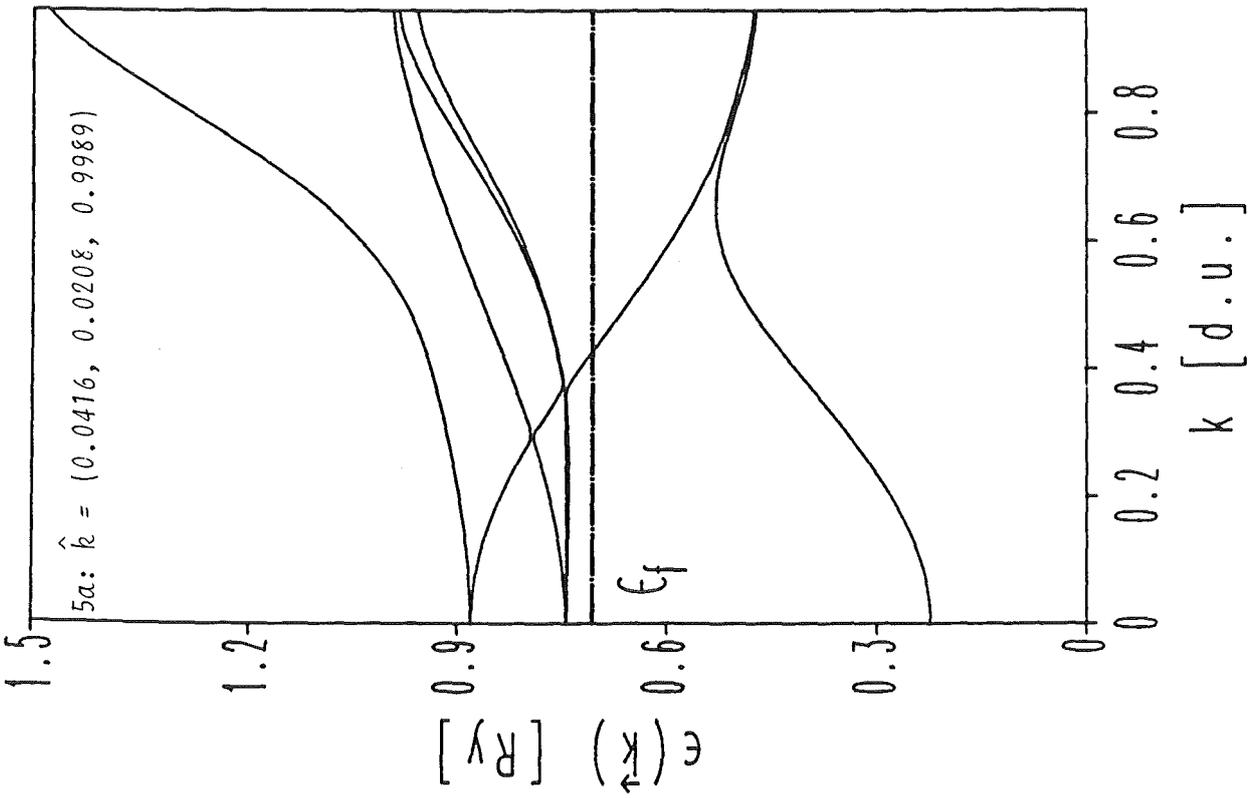
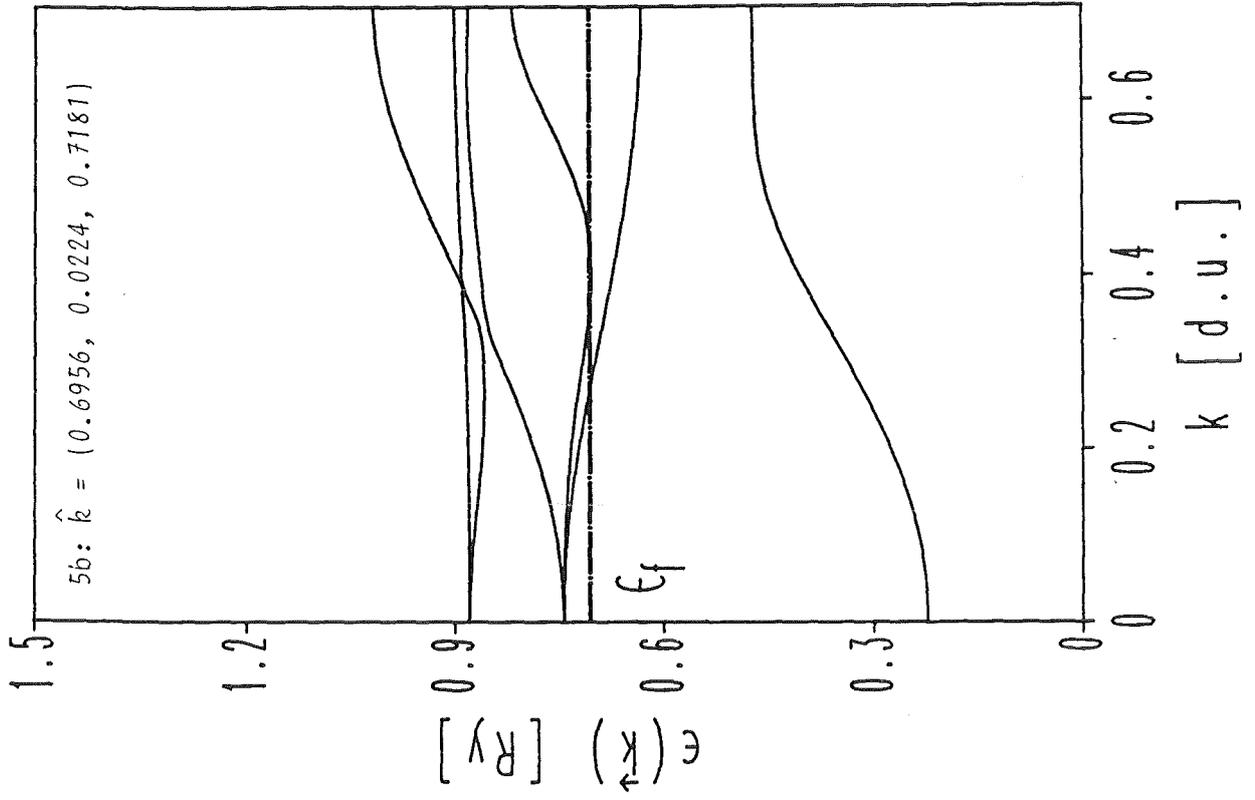
Die Bänder wurden wie beim Pd auf den 136 Strahlen im Inneren des IBZ konstruiert. In den Abbildungen 5a-d sind die Bänder in denselben Richtungen, die auch beim Pd gewählt wurden, dargestellt.

Was die Aufteilung der sechs Valenzbänder in Gruppen angeht, gelten die gleichen schon bei der Besprechung der Pd-Resultate gemachten Aussagen. Die Bänder münden bei  $\epsilon = 0.223$  Ry,  $\epsilon = 0.743$  Ry und  $\epsilon = 0.88$  Ry in den  $\Gamma$ -Punkt ein.

Auf dem Strahl der nahe der (1,1,1)-Richtung liegt (Abb. 5d) kommt es in weiten Wellenzahlbereichen zu Beinaheentartungen. Das zweite und dritte Band ist über den ganzen k-Bereich, vom  $\Gamma$ -Punkt bis zur Brillouinzonengrenze, fast vollständig entartet. Ähnliches gilt auf diesem Strahl auch für die Bänder vier, fünf und sechs. Auf den beiden anderen Strahlen, die nahe den Symmetrierichtungen (0,0,1) (Abb. 5a) und (1,0,1) (Abb. 5b) liegen, treten Entartungseffekte nicht so ausgeprägt zutage.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es in allen 136 Strahlrichtungen zu einer mehr oder minder starken Entartung kommt. Eine Analyse der Blochkoeffizienten zeigt, daß in diesen Bereichen Hybridisierungen auftreten. Insbesondere findet man auch, daß den 'd-Bändern' im Vergleich zum Pd ein weit größerer p-Anteil beigemischt ist. Der Verlauf der Energiedispersion stimmt, insoweit ein Vergleich überhaupt möglich ist, gut mit den Resultaten anderer Bandstrukturrechnungen [83,85] überein.

Vergleicht man die Bandstruktur des Vanadiums mit der des Palladiums, so findet man als wesentlichen Unterschied, daß die fünf d-Bänder beim V oberhalb der Fermienergie  $\epsilon_F = 0.7062$  Ry in den  $\Gamma$ -Punkt einmünden. Da diese Bänder zum Großteil auch



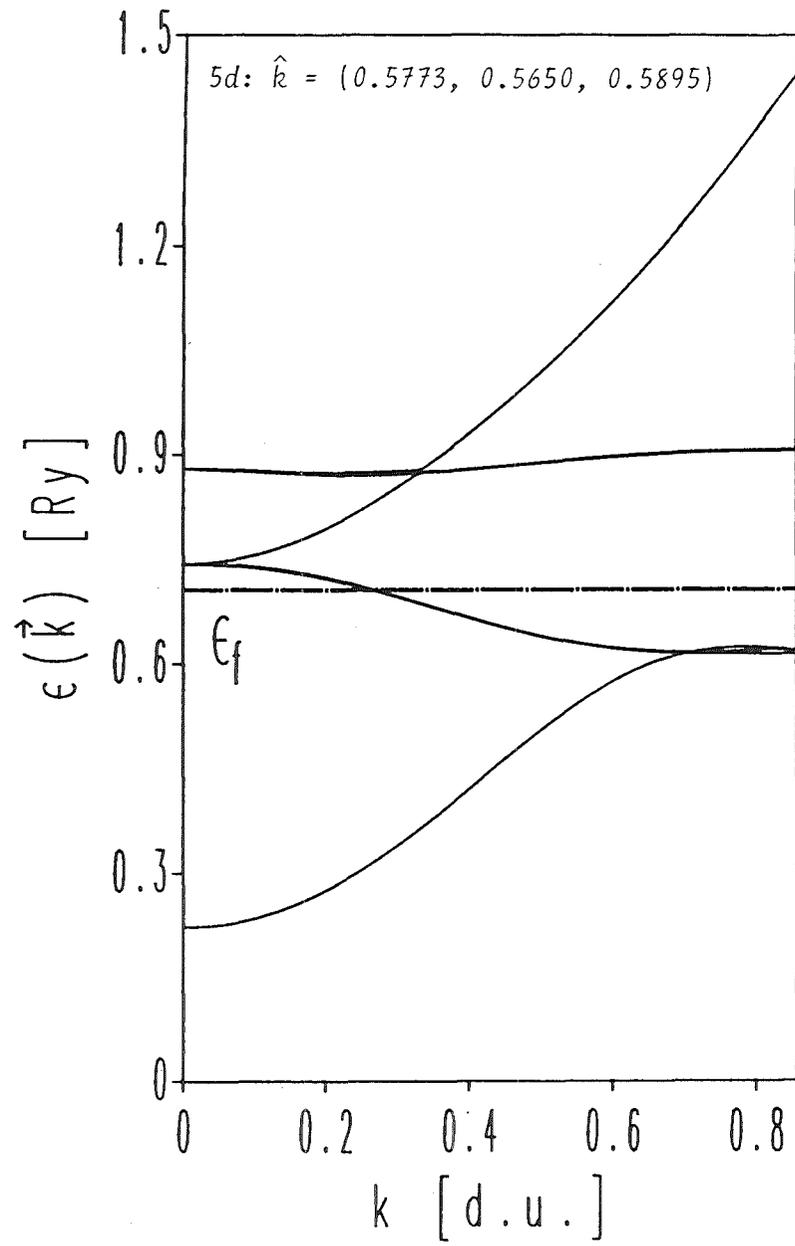
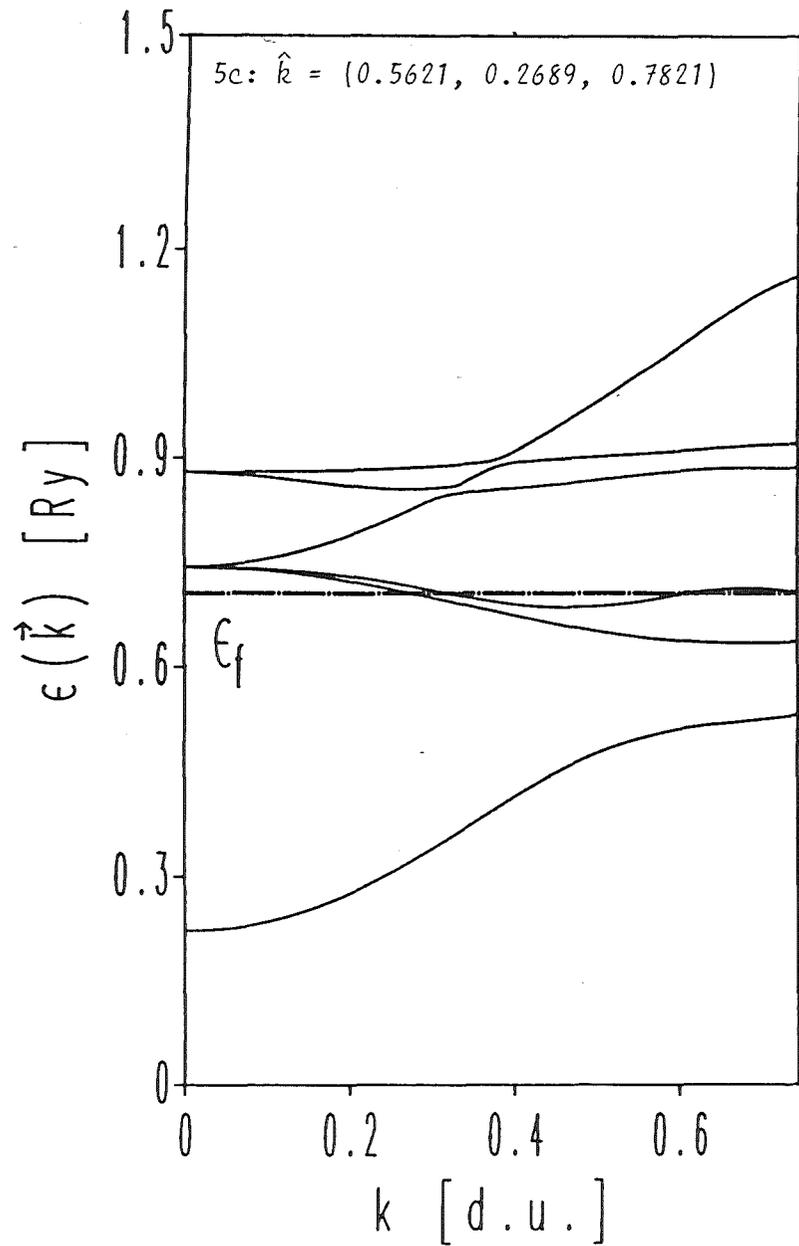


Abb. 5a-d Energiedispersion  $\epsilon(\vec{k})$  der sechs energetisch am niedrigsten liegenden Valenzbänder von V längs Strahlrichtungen  $\hat{k}$ . Die Strahlen gehen vom  $\Gamma$ -Punkt aus und enden auf der Oberfläche der ersten Brillouinzone.

oberhalb  $\epsilon_F$  flach zum Zonenrand hin verlaufen, ist, im Unterschied zum Pd, mit einer stark erhöhten Zustandsdichte in diesem Energiebereich zu rechnen. Dieses Verhalten ist typisch für bcc-Übergangsmetalle [85].

Eine so detaillierte Beschreibung der Fermifläche, wie im Fall von Pd geschehen, soll hier nicht gegeben werden. Die Fermifläche besteht aus drei Teilen, die vom zweiten und dritten Band herrühren. Der eine Teil, der aus einer geschlossenen oktaedrischen Loch-Oberfläche besteht die um  $\Gamma$  zentriert ist, wird vom zweiten Band aufgebaut. Hinzu kommt noch eine verzerrte, ellipsenförmige Loch-Oberfläche zentriert um N und eine mehrfachzusammenhängende Gerüststruktur. Die Gerüststruktur mit Armen längs der  $(1,0,0)$ - und äquivalenten Richtungen wird häufig als 'jungle gym' bezeichnet. Die zuletzt erwähnten Strukturen rühren vom dritten Band her.

Ausführliche Diskussionen der theoretischen und experimentellen Fermifläche sind z.B. in [92,93] zu finden. Die Lage der Schnittpunkte  $\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_F$  auf den 136 Strahlen im Inneren des IBZ zeigt, daß die Energiedispersionskurven die eben erwähnten Teile der Fermifläche aufbauen.

In Abbildung 6 sind die totale und die partiellen Zustandsdichten dargestellt. Die Kurven zeigen in den Energiebereichen, wo flache Bandstücke liegen, ausgeprägte, scharfe Peaks. Die Fermienergie fällt in die steil abfallende Flanke eines solchen Peaks. Für die totale Zustandsdichte ergibt sich ein Wert von  $n(\epsilon_F) = 12.6$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$ . Der größte Beitrag zu  $n(\epsilon_F)$  kommt von den  $t_{2g}$ -Zuständen. Im Unterschied zum Pd ist aber auch die partielle p-Zustandsdichte von Bedeutung.

Oberhalb der Fermienergie findet man, wie schon bei der Diskussion der Bänder angedeutet, einen großamplitudigen, scharfen Peak, der durch einen Bereich niedriger Zustandsdichte von  $\epsilon_F$  getrennt ist.

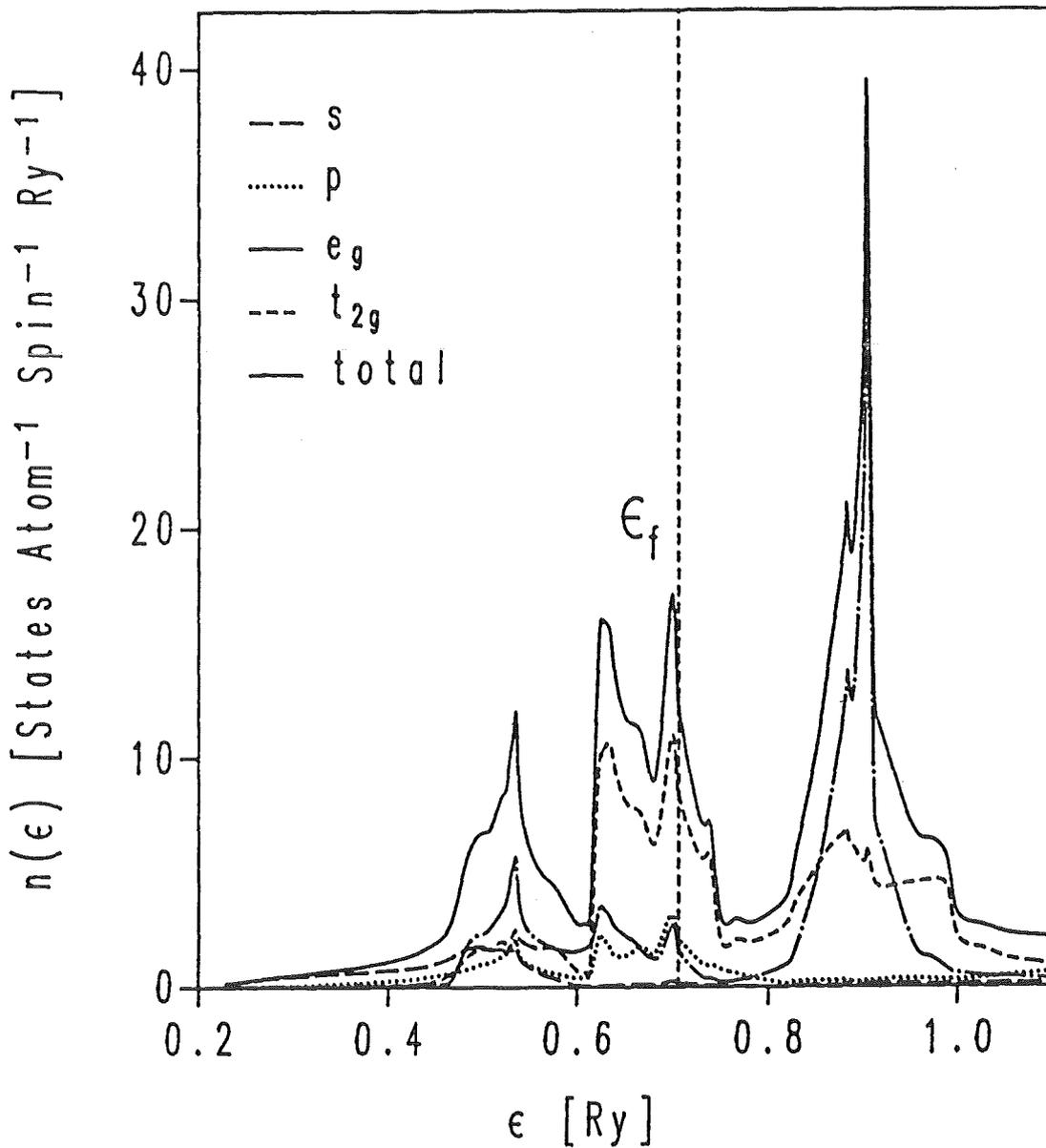


Abb. 6 Zustandsdichte von  $V$

Neben der totalen Zustandsdichte  $n(\epsilon)$  sind auch die partiellen Zustandsdichten  $n_\lambda(\epsilon)$  abgebildet. Die partielle d-Zustandsdichte ist nach  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Symmetrie aufgeschlüsselt.

Auf diese Besonderheit und ihre Auswirkung auf die dynamische Spinsuszeptibilität wird im siebten Kapitel zurückgekommen.

In Tabelle 4 sind einige elektronische Eigenschaften von V zusammengefaßt. Diese Daten können mit den Ergebnissen einer nichtrelativistischen KKR-Rechnung verglichen werden, die von Papaconstantopoulos et al. [84] stammt. Diese Rechnung basiert auf einer Gitterkonstante von  $a = 5.72$  a.u. Die Resultate sind in Tabelle 5 aufgelistet. Man stellt eine gute Übereinstimmung, insbesondere auch der totalen Zustandsdichte  $n(\epsilon_F)$ , fest. Mit  $n(\epsilon_F) = 12.2$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  erhalten Klein und Pickett (1982) [94] einen etwas niedrigeren Wert.

Aus der auf selbstkonsistente KKR-Potentialen basierenden nichtrelativistischen KKR-Rechnung von Moruzzi et al. [83] folgt mit  $n(\epsilon_F) = 11.2$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  ein deutlich niedrigerer Wert. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der von Moruzzi et al. verwendeten Gitterkonstante von  $a = 5.54$  a.u. liegen. Dieser Wert liegt ca. 3% unter dem experimentellen Gleichgewichtswert. Dennoch wurde eine Zustandsdichtekurve aus [83] herangezogen, um ihr d-Bandcharakteristika zu entnehmen. Der in Tabelle 6 angestellte Vergleich zeigt, angesichts der der vorliegenden und der Arbeit von Moruzzi et al. zugrunde liegenden stark unterschiedlichen Gitterkonstanten, eine befriedigende Übereinstimmung.

Zum Abschluß sei noch erwähnt, daß für V wie überhaupt für alle d-Übergangsmetalle f-Elektronen nur wenig zur totalen Zustandsdichte beitragen und daher in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden können. Für V sind außerdem, wie man der Arbeit von Yasui und Shimizu [63] entnehmen kann, relativistische Korrekturen, im Unterschied zum Pd, von untergeordneter Bedeutung.

Drehimpuls/ Symmetrie		Partielle Zustandsdichten an der Fermikante [Zustände Atom <sup>-1</sup> Spin <sup>-1</sup> Ry <sup>-1</sup> ]			Streuphasen $\delta_\ell(\epsilon_F)$
		$n_\ell(\epsilon_F)$	$N_\ell(\epsilon_F)$	$n_\ell(\epsilon_F)/N_\ell(\epsilon_F)$	
s	a <sub>1g</sub>	0.183	0.416	0.440	-0.717
p	t <sub>1n</sub>	2.152	0.728	2.956	-0.189
d	t <sub>2g</sub>	8.532	14.663	0.699	0.995
d	e <sub>g</sub>	1.722			

$n(\epsilon_F) = 12.6$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup>

Tabelle 4: Elektronische Eigenschaften von V an der Fermikante

Drehimpuls/ Symmetrie		$n_\ell(\epsilon_F)/N_\ell(\epsilon_F)$	$\delta_\ell(\epsilon_F)$
p	2.842	-0.173	
d	t <sub>2g</sub>	0.634	1.03
d	e <sub>g</sub>		
f	6.935	0.003	

$n(\epsilon_F) = 12.7$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup>

Tabelle 5: Elektronische Eigenschaften von V nach [87]

Referenz	Moruzzi et al. [83]	
d-Bandbreite [Ry]	0.274	~0.280
Lage der d-Band-Peaks unter der Fermikante	-0.008	-0.013
Bezugspunkt $\epsilon_F$ [Ry]	-0.079	-0.086
	-0.170	-0.179

Tabelle 6: d-Band-Charakteristika von V

6. BERECHNUNG DER DYNAMISCHEN SPINSUSZEPTIBILITÄT

6.1 Berechnung der Spektralfunktionen  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$

Um die wechselwirkende Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  zu bestimmen, muß zunächst die Blochfouriertransformierte  $\chi_{\vec{q}}^{\text{S}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  durch Lösung der Integralgleichung (3.2.1) berechnet werden. In diese Gleichung geht neben dem Austauschkorrelationspotential  $K_{\text{xc}}$  die nichtwechselwirkende Größe  $\chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  (3.3.4, 3.3.5) ein.  $\chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  kann in der in (3.3.4) gegebenen Form nicht ermittelt werden, da die Verkopplung der Wellenvektorabhängigkeit mit der Ortsabhängigkeit in den Blochfunktionen eine numerische Auswertung von (3.3.4) praktisch unmöglich macht. Erst eine Entkopplung dieser Abhängigkeiten erlaubt die Berechnung von  $\chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ . Für den Imaginärteil dieser Größe erhält man gemäß der in Anhang B gegebenen Ableitung:

$$(6.1.1) \quad \text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_{\text{LL}'} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell_1' \ell_2'}} \sum_{\substack{\kappa_1 \kappa_2 \\ \kappa_1' \kappa_2'}} W_{\text{L}}(\hat{\rho}) \Phi_{\ell_1 \ell_2 \kappa_1 \kappa_2}(\rho) \\ \cdot \text{ImM}^{\text{P}} \begin{matrix} \text{L} & \text{L}' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega) \Phi_{\ell_1' \ell_2' \kappa_1' \kappa_2'}(\rho') W_{\text{L}'}(\hat{\rho}')$$

Bei den  $\Phi$  handelt es sich um bilineare Größen, gebildet aus Ableitungen der radialen Wellenfunktion  $\tilde{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon_{\text{F}})$  an der Fermikante. Die Matrix  $\text{ImM}^{\text{P}}$  muß durch BZ-Integration berechnet werden. In Anhang B sind die in (6.1.1) auftretenden Größen explizit definiert. Dort wird auch auf die Berechnung von  $\text{ImM}^{\text{P}}$  eingegangen. Die der Beziehung (6.1.1) zugrundeliegende Entkopplung der  $\vec{k}$ - und  $\vec{\rho}$ -Abhängigkeit der Blochfunktionen wird ausführlich besprochen.

Ein Vorzug der Relation (6.1.1) ist die erreichte Separabilität bezüglich der Ortsabhängigkeit. Sie führt bei der noch zu bespre-

chenden Auswertung der Integralgleichung (3.2.1) zu einer beträchtlichen Vereinfachung. Der Imaginärteil der wellenvektorabhängigen, dynamischen Pauliususzeptibilitätsfunktion läßt sich durch Ausführung der doppelten Fouriertransformation (3.2.4) berechnen, wenn man von der Drehimpulszerlegung einer ebenen Welle Gebrauch macht:

$$(6.1.2) \quad e^{i\vec{q}\vec{\rho}} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(q \cdot \rho) Y_{\ell}^{m*}(\hat{q}) Y_{\ell}^m(\hat{\rho})$$

$j_\ell$  bezeichnet sphärische Besselfunktionen;  $Y_{\ell}^m$  komplexe Kugelflächenfunktionen.

### 6.2 Berechnung von $\text{Re } \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ und $\text{Re } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung

Eine Möglichkeit zur Berechnung des Realteils von  $\chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  besteht darin, auch diese Größe durch BZ-Integration (3.3.4, 3.3.5) zu berechnen. Dieser Weg wurde nicht besprochen, da es eine alternative, weit weniger aufwendige Methode gibt,  $\text{Re} \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  direkt aus  $\text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  zu bestimmen.

Da es sich bei der dynamischen Pauliususzeptibilitätsfunktion  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; t-t')$  um eine kausale Responsefunktion handelt [12], sind Real- und Imaginärteil der Zeitfouriertransformierten miteinander verknüpft:

$$(6.2.1) \quad \text{Re} \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im} \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

$$(6.2.2) \quad \text{Im} \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re} \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega') \omega}{\omega'^2 - \omega^2}$$

Analoge Beziehungen bestehen natürlich auch zwischen den Blochfouriertransformierten  $\text{Re} \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $\text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ . Aufgrund der Struktur von (6.1.1) muß zur Berechnung von  $\text{Re} \chi_{\vec{q}}^{\text{D}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  nur eine Kramers-Kronig-Beziehung der Form (6.2.1) für eine ortsunabhängige Matrixgröße ausgewertet werden:

$$(6.2.3) \quad \text{ReM}^P \begin{matrix} L & L' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\text{ImM}^P \begin{matrix} L & L' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

Die Beziehung (6.2.3) wird Matrixelement für Matrixelement ausgewertet. Auf die zur Auswertung dieser Relation verwendete Integrationsmethode wird im siebten Kapitel bei der Präsentation der Ergebnisse für Pd und V zurückgekommen.  $\text{Re}\chi_{\vec{q}}^P(\rho, \rho'; \omega)$  ist durch (6.1.1) gegeben, wenn man  $\text{ImM}^P$  durch  $\text{ReM}^P$  ersetzt.

### 6.3 Berechnung der wechselwirkenden Größen $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ und $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$

Die Blochfouriertransformierte  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  ist durch eine zu (6.1.1) analoge Beziehung gegeben, wenn man  $\text{ImM}^P$  durch die komplexe Größe  $M^P$  ersetzt:

$$(6.3.1) \quad M^P \begin{matrix} L & L' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega) = (\text{ReM}^P + i\text{ImM}^P) \begin{matrix} L & L' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega)$$

Die wechselwirkende Größe  $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  wird durch Lösung der Integralgleichung (3.2.1) bestimmt. In Anhang D wird gezeigt, daß sich diese Gleichung wegen der separablen Struktur von (6.1.1) auf eine inhomogene Matrixgleichung (D.1) reduzieren läßt.

Durch Matrixinversion lassen sich die durch Austauschkorrelationseffekte renormierten Größen  $M^S \begin{matrix} L & L' \\ \ell_1 \ell_2 & \ell_1' \ell_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 & \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega)$  berechnen.

Es gilt somit gemäß den Anhängen B und D:

$$(6.3.2) \quad \chi_{\vec{q}}^S(p) (\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_{LL'} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell_1' \ell_2'}} \sum_{\substack{\kappa_1 \kappa_2 \\ \kappa_1' \kappa_2'}} W_L(\hat{\rho}) \Phi_{\ell_1 \ell_2 \kappa_1 \kappa_2}(\rho) \cdot$$

$$M^S(p) \begin{matrix} L & L' \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_1' \lambda_2' \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa_1' \kappa_2' \end{matrix} (\vec{q}, \omega) \Phi_{\lambda_1' \lambda_2' \kappa_1' \kappa_2'} (\rho') W_L(\hat{\rho}')$$

Zur Beziehung (6.3.2) ist anzumerken, daß für  $\chi_{\vec{q}}^S$  und  $\chi_{\vec{q}}^P$  im allgemeinen Unterschiede in der Ortsabhängigkeit zu erwarten sind. Dieses Verhalten zeigt den Unterschied, den die Lösung einer Integralgleichung vom Typ (3.2.1) im Vergleich zur Verwendung der Variationsmethode (1.2, 2.2.3.4–2.2.3.6) ausmacht. Die Variationslösung für  $\chi^S(\vec{q}=0, \vec{q}'=0; \omega=0)$  basiert ja gemäß (2.2.3.9) auf der Annahme gleicher Ortsabhängigkeit der wechselwirkenden und der nichtwechselwirkenden Spinsuszeptibilitätsfunktion.

## 7. DISKUSSION DER RESULTATE ZUR DYNAMISCHEN SPINSUSZEPTIBILITÄT DER ÜBERGANGSMETALLE Pd UND V

### 7.1 Resultate für Pd

#### 7.1.1 Der Imaginärteil der dynamischen Pauli-suszeptibilitätsfunktion

Zunächst wurde  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  auf die in Kapitel 6.1 und Anhang B beschriebene Weise berechnet. Die Rechnungen wurden für  $\hat{q} = (1, 0, 0)$  und Wellenzahlwerte zwischen  $q = 0.02$  d.u. und  $q = 1$  d.u. durchgeführt. Der Frequenzbereich erstreckt sich von  $\omega = 0$  bis ca.  $\omega = 14$  eV. Für größere Frequenzen verschwindet  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  identisch, da den Rechnungen nur die sechs energetisch am niedrigsten liegenden Valenzbänder zugrunde liegen. Unter Verwendung der Relation (6.1.2) wurde schließlich die Fouriertransformation (3.2.4) ausgeführt und die in den Wellenvektoren diagonale Größe  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  berechnet. Es wurden für jeden  $q$ -Wert etwa 40-50 Frequenzen gerechnet. Die Frequenzwerte wurden so gewählt, daß insbesondere strukturierte Bereiche der Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  gut erfaßt wurden.

Aus der Struktur der Gleichung (B.4) ist ersichtlich, daß der Verlauf der  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven, insbesondere für kleine  $\vec{q}, \omega$ -Werte, direkt aus der Bandstruktur verständlich ist.

In Abb. 7 ist  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  für  $q = 0.02$  d.u. dargestellt. Es handelt sich um die molare Spinsuszeptibilität in den gebräuchlichen cgs-Einheiten. Analysiert man wie sich  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  aus Intra- und Interbandübergängen zusammensetzt, so findet man, daß der Frequenzbereich grob in drei Abschnitte unterteilt werden kann:

Im ersten Bereich, der von  $\omega=0$  bis etwa  $\omega=70$  meV reicht, dominieren die Intra-bandübergänge des fünften Bands. Der erste großamplitudige Peak bei  $\omega_{\text{p}} = 23$  meV rührt von dem Teil der Fermifläche her, der in Abschnitt 5.3.1 als Gerüststruktur bezeichnet wurde

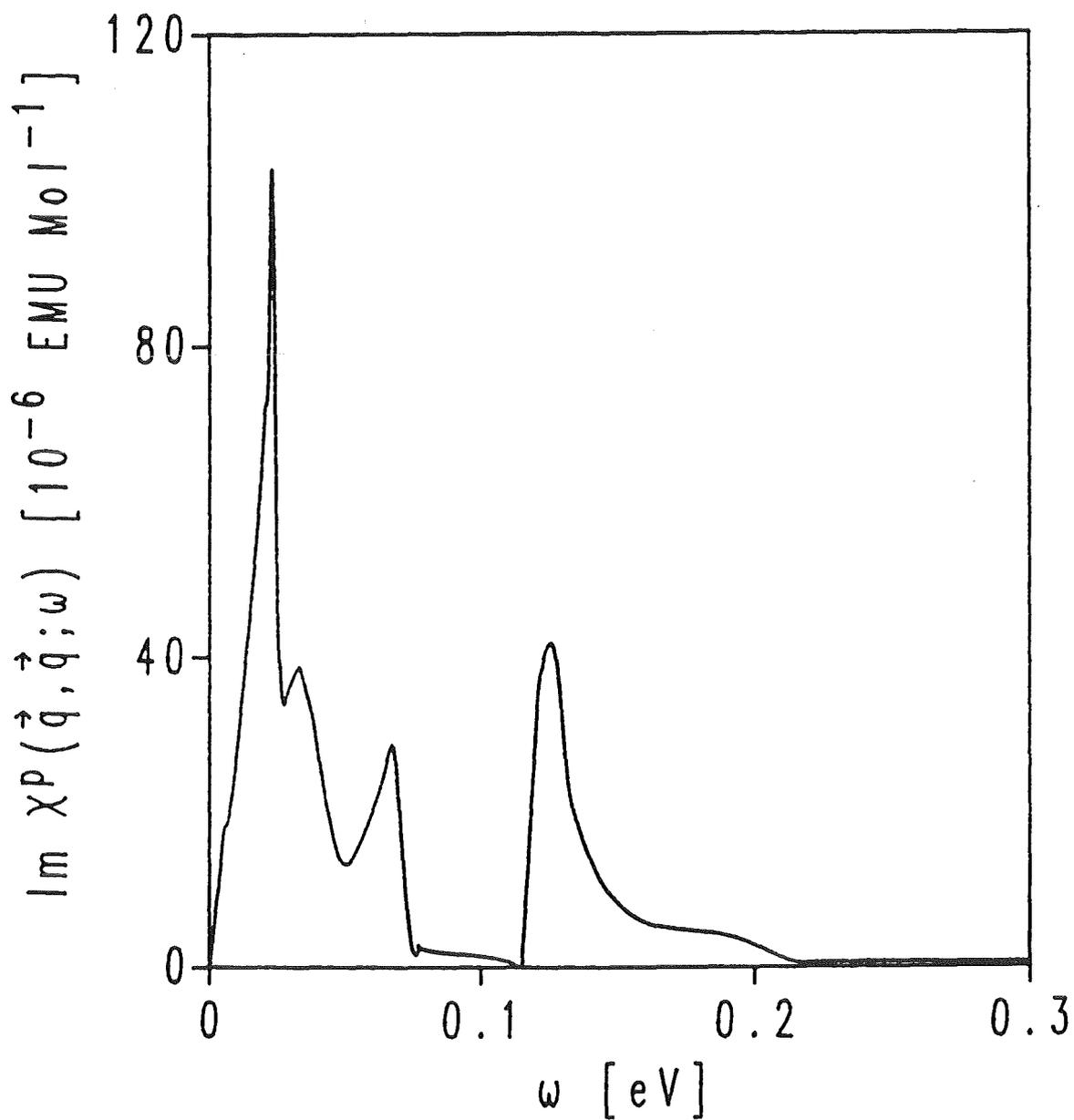


Abb. 7 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd als Funktion der Frequenz  $\omega$   
 $q = 0.02$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$

und in Abb. 3b dargestellt ist. Genauer gesagt, spielen hier die 'Finnen' die Hauptrolle. Die niedrigeren Peaks bei  $\omega_p = 32$  meV und  $\omega_p = 68$  meV stehen mit den Balken längs der  $(1,0,0)$ - und äquivalenten Richtungen in Zusammenhang. Zu dem Peak bei 68 meV tragen in geringem Maß auch die 'Taschen' des 4. und 5. Bands (Abb. 3c) bei.

Der zweite Bereich reicht von  $\omega = 70$  meV bis etwa  $\omega = 210$  meV. Bis etwa  $\omega = 110$  meV tragen nur noch wenige Intrabandübergänge des fünften Bands bei. Bei  $\omega = 120$  meV schließt sich ein scharfer Peak an, der von Intrabandübergängen des sechsten Bands verursacht wird. Der entsprechende Teil der Fermifläche ist in Abb. 3a in Abschnitt 5.3.1 dargestellt.

Im letzten Abschnitt ab  $\omega = 210$  meV sind die Intrabandübergänge praktisch völlig ausgestorben. Die Zahl der Interbandübergänge wächst stark an. Ihr Beitrag zu  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  ist jedoch nur gering, da das Interband-Blochmatrixelement  $M_{kq q n n}^{\vec{q} \vec{q}}$  (3.3.6, 3.3.7) äußerst klein ist. Die Kleinheit von  $M_{kq q n n}^{\vec{q} \vec{q}}$  ist durch die für kleine  $\vec{q}$ -Werte nur schwach gestörte Orthogonalität der Blochfunktionen (3.3.3) bedingt.

Abbildung 8 zeigt  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  für einige weitere Wellenzahlen ( $q = 0.05$  d.u.,  $q = 0.1$  d.u.,  $q = 0.2$  d.u.). Man erkennt deutlich wie sich die Peaks mit wachsender Wellenzahl zu größeren Frequenzen verschieben. Die für  $q = 0.02$  d.u. beschriebenen Subpeaks werden dabei immer ausgewaschener und sind zuletzt nur noch als schwach angedeutetes Knie zu erkennen. Neben der Verschiebung der Peakpositionen kommt es zu einer Verbreiterung der Peaks, die mit einer Verringerung der Amplitude einhergeht. Die Amplitude der 'Tails' der Kurven bei höheren Frequenzen nimmt mit steigendem  $q$ -Wert zu, da die Interband-Blochmatrixelemente größer werden.

Zu erwähnen ist noch, daß die Peakpositionen  $\omega_p$  bis etwa  $q = 0.2$  d.u. eine lineare Dispersion  $\omega_p \sim q$  zeigen. Dieses Verhalten zeigt auch schon das in Kapitel 2.1 diskutierte parabolische

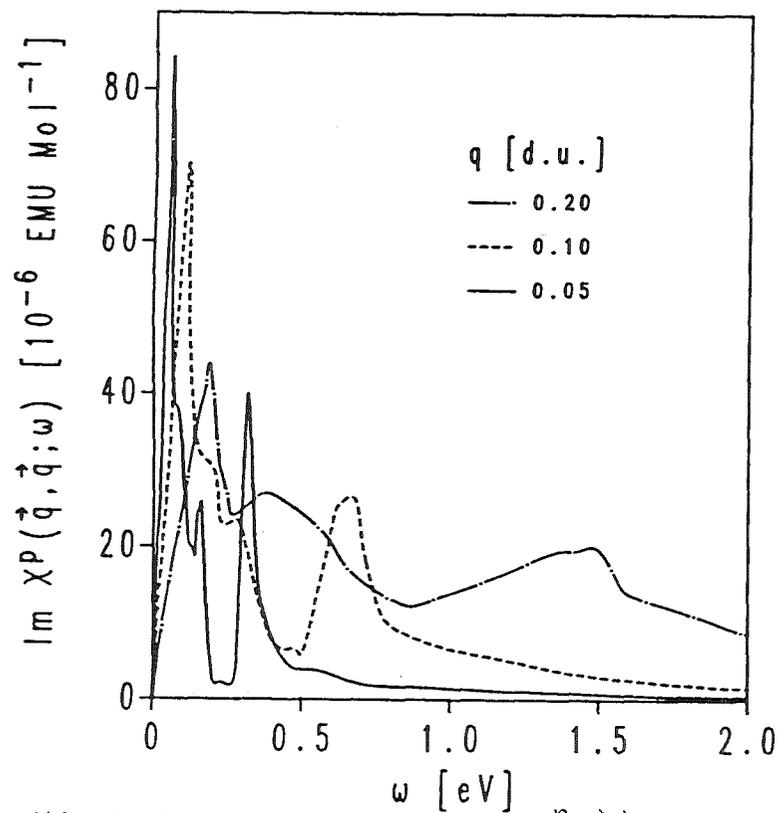


Abb. 8 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd als Funktion der Frequenz  $\omega$   
 $q = 0.05, 0.1$  und  $0.2$  d.u. längs  
 $\hat{q} = (1, 0, 0)$

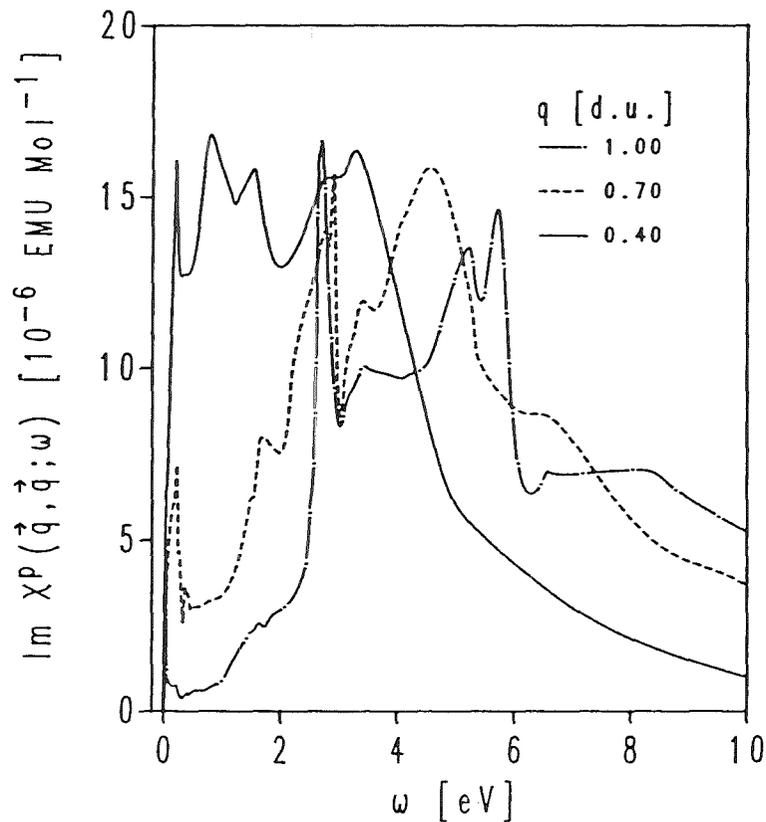


Abb. 9 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd als Funktion der Frequenz  $\omega$   
 $q = 0.4, 0.7$  und  $1.0$  d.u. längs  
 $\hat{q} = (1, 0, 0)$

Einband-Modell. Die auf Intrabandübergänge zurückführbaren Peaks in der Spektralfunktion kann man im Sinne eines Quasiteilchenbildes als Intrabandparamagnonen bezeichnen.

In Abbildung 9 ist  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  für drei Wellenvektoren, die in der Mitte bzw. am Rand der Brillouinzone liegen, dargestellt. Die Unterschiede zu den Kurven bei kleineren Wellenvektoren sind offensichtlich. Im Frequenzbereich zwischen  $\omega = 0.1$  eV und  $\omega = 7$  eV sind die Spektralfunktionen von relativ großer Amplitude. Die Amplituden erreichen aber nicht die Werte die für die Intrabandpeaks bei kleineren Wellenvektoren gefunden wurden. Mittels einer Analyse der Übergänge die zu  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  beitragen, kann man das Zustandekommen dieses relativ stark strukturierten Abschnitts der Spektralfunktion erklären:

Unterschiedliche Interbandübergänge, die um verschiedene Frequenzwerte zentriert sind und eine unstrukturierte Verteilung im Frequenzraum haben, superponieren sich in diesem Frequenzbereich zu einem bereits stärker strukturierten Interbandspektrum. Aufgrund der großen Zahl möglicher Interbandübergänge und der für große  $\vec{q}$ -Werte nicht mehr zu erwartenden Kleinheit der Matrixelemente  $M_{\vec{k}q\vec{q}n}^{\vec{q}}$ , dominiert das Interbandspektrum in  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ . Die Intrabandübergänge schlagen sich in Form relativ schmaler, auf das Interbandspektrum aufgesetzter, Peaks nieder. Ihre Lage hängt von der detaillierten Form der Energiedispersionen  $\epsilon_n(\vec{k})$  und  $\epsilon_n(\vec{k} + \vec{q})$  ab.

Für Frequenzen größer  $\omega = 7$  eV ergibt sich ein ziemlich glatter, schnell abfallender Kurvenverlauf. Zu diesem Teil des Spektrums tragen nur Interbandübergänge bei.

Quantitative Aussagen zum Beitrag vernachlässigter Interbandübergänge, zu Bändern mit höherem Bandindex als  $n' = 6$ , zur Spektralfunktion können nicht gemacht werden. Generell kann man erwarten, daß sie zu einer Ausweitung des Frequenzbereichs und einer Erhöhung der Amplitude von  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  bei höheren Frequenzen führen werden.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Spektralfunktion für  $q = 1$  d.u. bei einer Frequenz von  $\omega_P = 34$  meV einen Intra-bandpeak besitzt. Dieser Peak rührt von Übergängen innerhalb des fünften Bandes her. Es zeigt sich bei der Untersuchung der Kopplung der Elektronen an Spinfluktuationen, die in den Kapiteln acht und neun behandelt wird, daß diesem Peak einige Bedeutung zukommt.

### 7.1.2 Das Austauschkorrelationspotential $K_{XC}(\rho)$ von Pd

Neben der Blochfouriertransformierten  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  ist das Austauschkorrelationspotential  $K_{XC}(\vec{\rho})$  die zweite Größe die in die Integralgleichung (3.2.1) eingeht. In 'muffin-tin'-Näherung hängt  $K_{XC}$  nur von der Radialkoordinate  $\rho$  ab.

$K_{XC}(\rho)$  wurde durch Auswertung der Beziehung (2.2.3.8), d.h. für  $T = 0$  K, berechnet. Für  $\epsilon_{XC}$  wurde die von Moruzzi et al. [83] angegebene Parametrisierung des Ausdrucks von v. Barth und Hedin [44] verwendet. Das in die Bandstrukturechnung eingehende Potential  $\hat{v}_{XC}$  (2.2.2.3) basiert auf der nichtspinpolarisierten Form von  $\epsilon_{XC}$ . Die selbstkonsistente Berechnung der elektronischen Ladungsdichte  $n(\rho)$  schließt also Austauschkorrelationseffekte in der gleichen Näherung ein, die auch zur Berechnung von  $K_{XC}(\rho)$  verwendet wurde.

Abbildung 10 zeigt  $K_{XC}(\rho)$  für Radiuswerte  $\rho$ , die vom Zentrum bis zum Rand der Wigner-Seitz-Kugel reichen.  $K_{XC}(\rho)$  steigt mit wachsendem  $\rho$  monoton an. Am Rand der Kugel sind die Austauschkorrelationseffekte am stärksten. Im Gegensatz dazu gehen einfache Modelltheorien, wie z.B. in Kapitel 2.1 beschrieben, meist von einem ortsunabhängigen Wechselwirkungspotential aus.

Noch stärker sichtbar wird die Bedeutung der Ortsabhängigkeit von  $K_{XC}(\rho)$ , wenn man Matrixelemente von  $K_{XC}(\rho)$  mit Radialfunktionen  $\tilde{R}_l(\rho; \epsilon_F)$  bildet. Mit  $W_{XC}(\rho) = \rho^2 [\phi_{2200}(\rho)]^2 K_{XC}(\rho)$  ist ein besonders wichtiges in Abb. 10 aufgetragen. Der Vollständigkeit halber ist auch  $\phi_{2200}(\rho)$  dargestellt.  $\phi_{2200}(\rho)$  ist gemäß der in

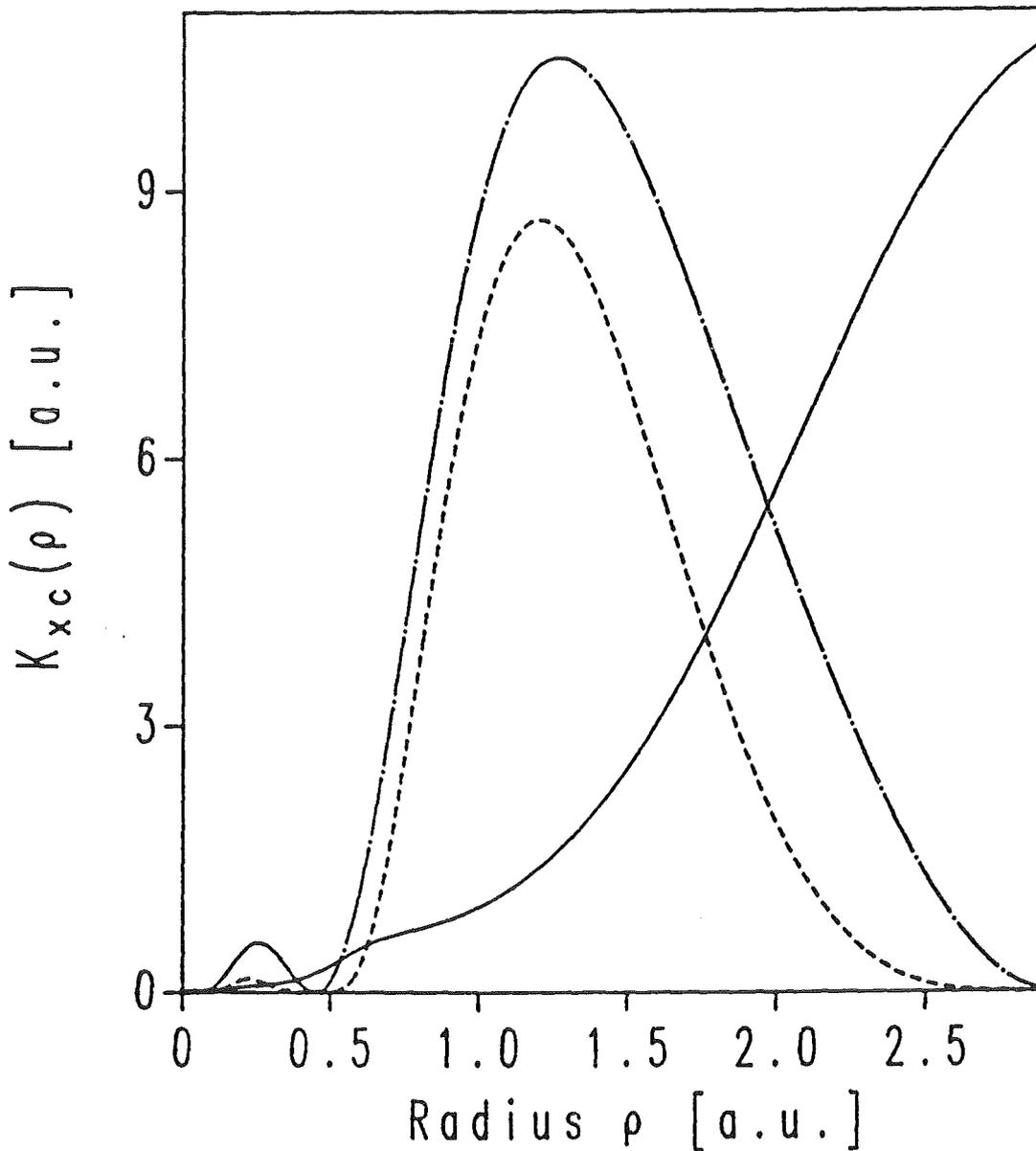


Abb. 10 Austauschkorrelationspotential  $K_{xc}(\rho)$  von Pd

$K_{xc}(\rho)$  (—) ist zusammen mit  $\Phi_{2200}(\rho)$  (-----) und dem Matrixelement  $w_{xc}(\rho) = \rho^2 K_{xc}(\rho) \Phi_{2200}(\rho)^2$  (·—·) für Radiuswerte  $\rho$  innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel abgebildet. Die beiden letzten Größen wurden aus Darstellungsgründen mit einem Faktor 10 multipliziert.

Anhang B gegebenen Beziehung (B.3) das Produkt zweier d-Wellenfunktionen an der Fermikante. Wie aus Anhang D hervorgeht (D.2), gehen Matrixelemente vom Typ  $W_{xc}(\rho)$  in die Integralgleichung (3.2.1) ein. Es wurde das Matrixelement mit vier d-Wellenfunktionen gewählt, da es an besonders große Elemente der Matrix  $M^P$  (6.3.1) koppelt.  $W_{xc}(\rho)$  zeigt mit den Peaks bei  $\rho = 0.25$  a.u. und  $\rho = 1.2$  a.u. eine noch stärker strukturierte Ortsabhängigkeit als  $K_{xc}(\rho)$ . Sie hängt direkt mit der starken Abnahme der Amplitude der d-Wellenfunktion zum Rand der Wigner-Seitz-Kugel hin zusammen.

Aus dem Gesagten geht hervor welche große Bedeutung der Ortsabhängigkeit des Austauschkorrelationspotential bei einer Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität im Rahmen der LSDFA zukommt.

### 7.1.3 Die wellenvektorabhängige, statische Pauliususzeptibilitätsfunktion $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ und die entsprechende wechselwirkende Größe

Die Berechnung von  $\text{Re } \chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  erfolgte durch Auswertung der Beziehungen (6.2.3, 6.3.1, 6.3.2). Bei der Integration wurde angenommen, daß sich jedes Element der Matrix  $\text{Im } M^P$  zwischen zwei benachbarten Frequenzpunkten approximativ linear verhält. In den einzelnen Intervallen wurde dann für jedes Matrixelement die Integration analytisch ausgeführt. Diese Linearisierung stellt eine sehr gute Näherung dar, solange die Frequenzintervalle nicht zu groß werden. Die Integration wurde über den gesamten Frequenzbereich in dem  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  nichtverschwindende Werte annimmt, das heißt bis ca. 14 eV, ausgeführt. Vergleichsweise mit anderen Integrationsmethoden (Trapezregel etc.) durchgeführte Rechnungen liefern nur geringfügig davon verschiedene Resultate.

Bei der statischen Pauliususzeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; 0)$  handelt es sich gemäß (3.3.5-3.3.7) um eine rein reelle Größe. Wie für  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wurde die in den Wellenvektoren diagonale

Größe  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  durch Fouriertransformation (3.2.4) berechnet. Die Berechnung der wechselwirkenden, statischen Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  erfolgte, nachdem zuvor die Integralgleichung (3.2.1) in der in Kapitel 6.3 und in Anhang D beschriebenen Weise gelöst wurde.

Abbildung 11 zeigt  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ ,  $\chi_{\text{nrel}}^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  und  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ . Aus Gründen der Darstellbarkeit werden die Größen auf ihren Wert bei  $\vec{q} = 0$  normiert. Ihre absoluten Werte sind durch  $\chi^P(0, 0; 0) = 74.6 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{nrel}}^S(0, 0; 0) = 412 \cdot 10^6 \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $\chi^S(0, 0; 0) = 764.5 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  gegeben. Die Größe  $\chi_{\text{nrel}}^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  wurde in der eben beschriebenen Weise berechnet. Die Indizierung nrel soll darauf hinweisen, daß diese Größe auf nichtrelativistischen KKR-Daten basiert.  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  wurde ebenso bestimmt, mit dem einen Unterschied, daß in die Integralgleichung (3.2.1) mit  $f \cdot \chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  anstelle von  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  eingegangen wurde. Für den Skalierungsfaktor  $f$  wurde ein Wert von  $f = 1.09$  gewählt. Da im nichtrelativistischen Fall die homogene, statische Pauliususzeptibilität  $\chi^P(0, 0; 0)$  in atomaren Einheiten gleich der Zustandsdichte wird, entspricht eine Skalierung der Pauliususzeptibilitätsfunktion um  $f = 1.09$  im Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  einer Erhöhung der Zustandsdichte von 15.6 auf 17.0 Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$ .  $f$  wurde also so gewählt, daß die skalierte Zustandsdichte in die Nähe der Ergebnisse relativistischer Bandstrukturrechnungen [55,90,91] kommt. Auf diese einfache Weise können relativistische Effekte näherungsweise auch in  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  erfaßt werden.

Die Glätte der dargestellten Kurven ist durchaus verständlich. Aus den Betrachtungen in Abschnitt 7.1.1 geht hervor, wie die Im  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven mit wachsendem  $q$  stetig ineinander übergehen. Die bei der Berechnung von  $\chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  erforderliche Frequenzintegration über das ganze Spektrum führt zudem zu einer Glättung.

Alle drei Kurven zeigen ein mit wachsender Wellenzahl monoton fallendes Verhalten. Im Bereich kleiner  $q$ -Werte können die Kurven gut durch eine Ornstein-Zernike-Form (2.1.9) approximiert werden. Nach Fouriertransformation findet man ein Yukawa-Verhalten

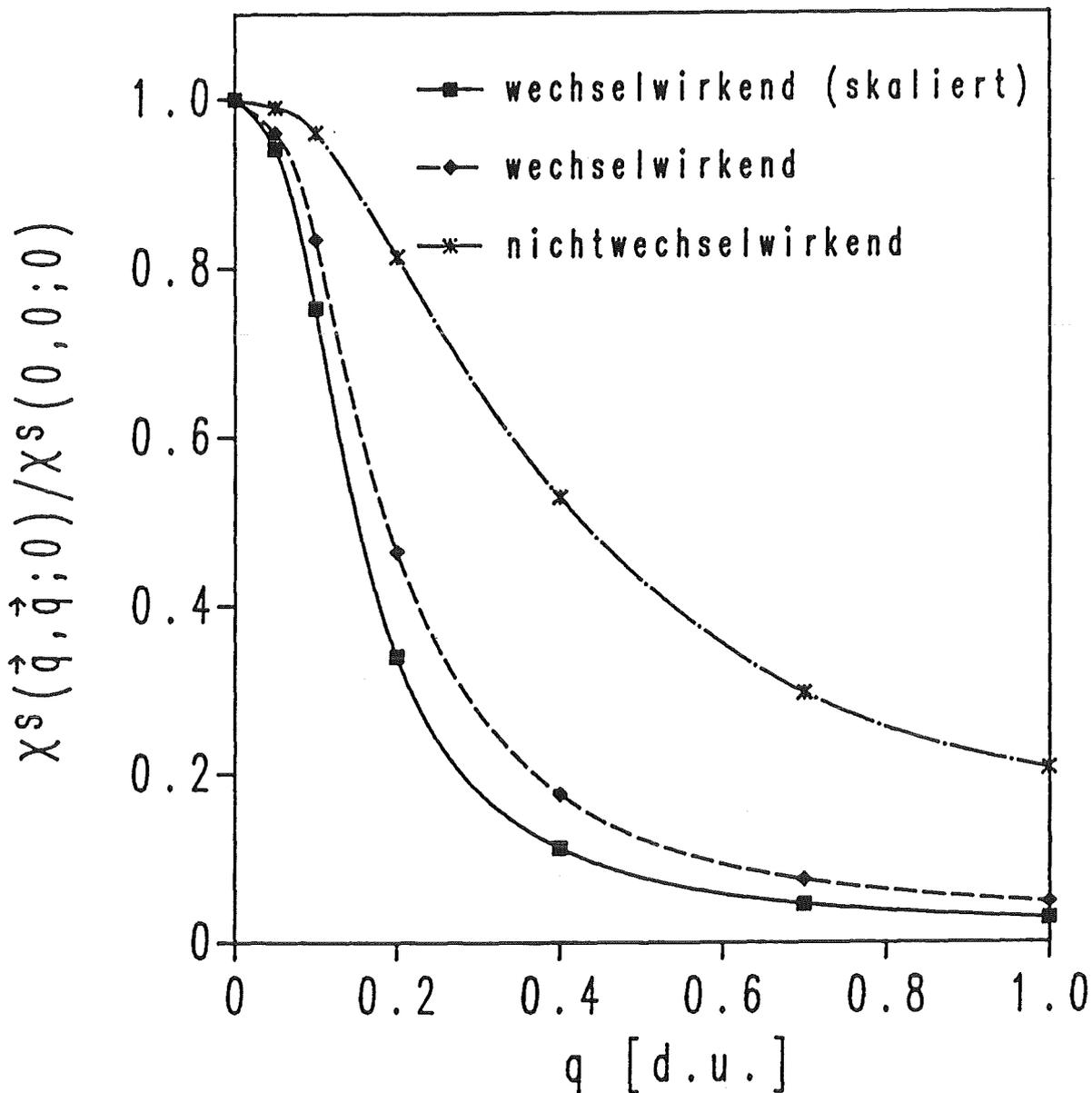


Abb. 11 Die statische Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^S(0, 0; 0)$  von Pd für Wellenzahlen  $q$  längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ . Neben  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^S(0, 0; 0)$  (—■—), das mit einem Skalierungsfaktor von  $f=1.09$  berechnet wurde, ist auch die unskalierte, wechselwirkende Größe  $\chi_{\text{rel}}^S(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi_{\text{rel}}^S(0, 0; 0)$  (—◆—) und die nichtwechselwirkende Größe  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^P(0, 0; 0)$  (·\*·) aufgetragen.

im Ortsraum. Die Korrelationslänge  $\sigma$  ist in etwa durch die Halbwertsbreiten der Kurven bestimmt. Man erhält Werte von  $\sigma^P = 1.55 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_{nrel}^S = 3.1 \text{ \AA}$  und  $\sigma^S = 3.9 \text{ \AA}$ .

Anschaulich läßt sich  $\sigma$  mit der Ausdehnung von Polarisationswolken, die durch magnetische Verunreinigungen (Fe) geringer Konzentration in Pd induziert werden, in Zusammenhang bringen [28,29]. Die Interpretation experimenteller Resultate ist jedoch schwierig und umstritten [95]. Der gefundene Wert von  $\sigma^S = 3.9 \text{ \AA}$  liegt durchaus im Bereich möglicher mit dem Experiment verträglicher Werte [28]. Auch in theoretischen Arbeiten [36,61] wurden vergleichbare Werte für die Korrelationslänge gefunden.

Der starke Abfall der Kurven zum Rand der Brillouinzone hin stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen anderer Arbeiten [31,61] überein.

Die Abbildung 12 zeigt das  $\vec{q}$ -abhängige Stonerenhancement  $S(\vec{q})$ . Es ist als Quotient der  $\vec{q}$ -abhängigen, statischen Spinsuszeptibilitätsfunktion zur entsprechenden nichtwechselwirkenden Größe definiert.  $S(\vec{q})$  stellt ein Maß dafür dar, wie sich Austauschkorrelationseffekte als Funktion des äußeren Wellenvektors auswirken. Man findet, daß sowohl für die nichtrelativistische als auch für die 'relativistische' (skalierte) Kurve der Bereich kleiner Wellenvektoren den stärksten Wechselwirkungseffekten unterliegt. Jarlborg [62] kommt mit seinen spinpolarisierten Superzellen-Rechnungen zu vergleichbaren Aussagen bezüglich der Wellenvektorabhängigkeit von  $S(\vec{q})$ .

Für das homogene Stonerenhancement  $S = S(0)$  erhält man Werte von  $S_{nrel} = 5.52$  bzw.  $S = 9.4$ .  $S_{nrel}$  kann mit dem Wert  $S_{var}$ , den man im Rahmen der Variationsmethode bestimmen kann, verglichen werden. Man erhält unter Auswertung der in Anhang E angegebenen Beziehungen (E1,E3,E4)  $S_{var} = 5.11$ .

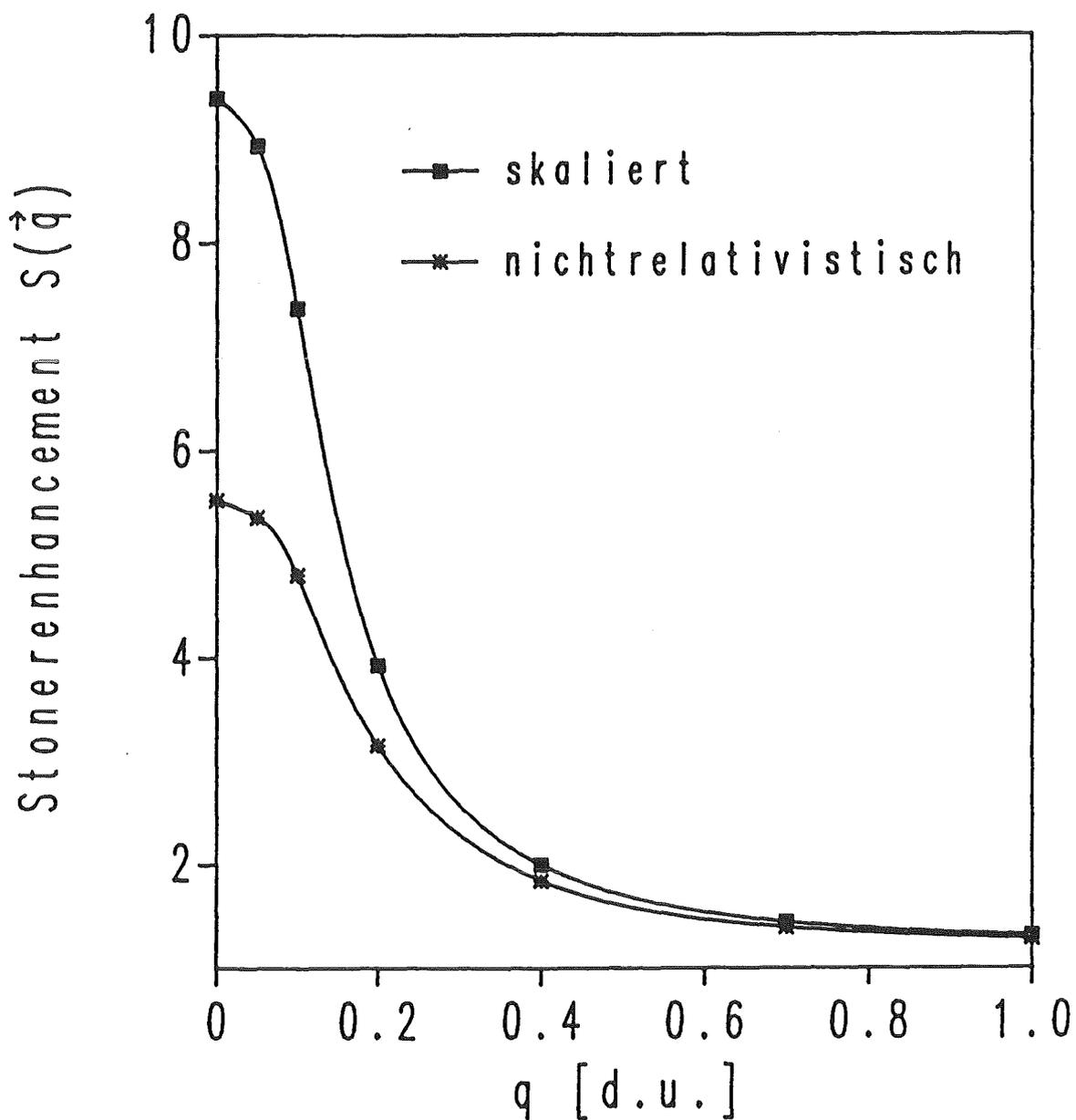


Abb. 12 Stonerenhancement  $S(\vec{q})$  von Pd

$S(\vec{q})$  ist für den skalierten Fall ( $f=1.09$ ) durch  $S(\vec{q}) = \chi^{\Delta}(\vec{q}, \vec{q}; 0) / [f \cdot \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; 0)]$  (—■—) und für den nichtrelativistischen (unskalierten) Fall durch  $S(\vec{q}) = \chi_{nrel}^{\Delta}(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  (—\*—) definiert.

7.1.4 Die homogene, statische Spinsuszeptibilität  $\chi^S(0,0;0)$   
und die Pauliususzeptibilität  $\chi^P(0,0;0)$

Die homogene, statische Pauliususzeptibilität  $\chi^P(0,0;0)$  und die wechselwirkende Spinsuszeptibilität  $\chi^S(0,0;0)$  wurden unter Zugrundelegung eines für kleine Wellenzahlen zu erwartenden Ornstein-Zernike-Verhaltens (2.1.9) aus den vorhandenen  $\chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Daten extrapoliert. Dieser Schritt erwies sich als unumgänglich, da eine Beziehung der Form (3.3.5) numerisch nur für endliche  $\vec{q}$ -Werte ausgewertet werden kann.

Auf diese Weise wurden Werte von  $\chi^P(0,0;0) = 74.6 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  (31.4 Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Ry}^{-1}$ ) bzw.  $\chi^S(0,0;0) = 764.5 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  ermittelt. Der für  $\chi^P(0,0;0)$  in Klammern angegebene Werte gibt die Suszeptibilität in Einheiten der über beide Spineinstellungen summierten Zustandsdichte an. Die Übereinstimmung mit  $2n(\epsilon_F) = 31.2 \text{ Zustände} \text{ Atom}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  ist gut.

$\chi^S(0,0;0)$  kann mit experimentellen Resultaten von Suszeptibilitätsmessungen verglichen werden. Es ist allerdings zu beachten, daß im Experiment die gesamte magnetische Suszeptibilität  $\chi$  und nicht ihr Spinanteil allein gemessen wird.

Manuel und St. Quinton (1963) [8] führten für reines Pd Suszeptibilitätsmessungen in einem Temperaturbereich von 1.85 - 293 K durch. Eine Extrapolation dieser Daten auf  $T = 0 \text{ K}$  führt zu  $\chi = 720 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  [55]. Messungen von Budworth et al. (1960) [96] für  $T = 20-290 \text{ K}$  liefern bei der niedrigsten untersuchten Temperatur einen vergleichbaren Wert von  $\chi = 732 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Im folgenden wird das Resultat von Manuel und St. Quinton als experimenteller Referenzwert herangezogen.

Huguenin et al. (1971) [97] ermittelten für eine Reihe paramagnetischer Übergangsmetalle die verschiedenen Beiträge zur Gesamtsuszeptibilität  $\chi$ . Ihre Rechnungen basieren auf Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses. Für Pd kommen sie zu dem Ergebnis, daß der diamagnetische Beitrag des Cores, der Van-Vleck-

Term und der Spin-Bahn-Kopplungsterm nur etwa 10% der Gesamtsuszeptibilität ausmachen. Der gefundene Wert von  $\chi^S(0,0;0) = 764.5 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  liegt also etwas über dem experimentellen Wert für die statische Spinsuszeptibilität.

Die Differenz, die bei der nichtrelativistischen Rechnung zwischen  $S_{\text{nrel}} = 5.52$  und der Variationslösung  $S_{\text{var}} = 5.11$  auftritt, kann nicht allein auf den etwas über der spin-summierten Zustandsdichte liegenden Wert von  $\chi^P(0,0;0)$  zurückgeführt werden. Die Variationslösung (E1-E4) für eine entsprechende erhöhte Zustandsdichte ergibt mit  $S_{\text{var}} = 5.25$  einen Wert der immer noch unter  $S_{\text{nrel}} = 5.52$  liegt. Der verbleibende Unterschied hängt damit zusammen, daß die Variationsmethode nur eine untere Schranke für  $\chi^S(0,0;0)$  bzw.  $S$  (1.2) gibt.

Im folgenden werden die gefundenen Resultate vergleichend mit den Ergebnissen anderer theoretischer Arbeiten diskutiert. Es werden nur Arbeiten herangezogen, die  $\chi^P(0,0;0)$ ,  $\chi^S(0,0;0)$  bzw.  $S$  im Rahmen einer 'first-principle'-Rechnung, d.h. ohne anpaßbare Parameter, bestimmen. Diese Arbeiten basieren alle auf der LSDFA.

Janak [39] bestimmte  $\chi^S(0,0;0)$  im Rahmen des Variationsansatzes (Anhang E). Die benötigten Bandstrukturdaten wurden mit Hilfe einer nichtrelativistischen, selbstkonsistenten KKR-Methode ermittelt.  $\epsilon_{\text{xc}}$  wurde in der auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Parametrisierung behandelt. Janak erhält für Pd  $\chi^P(0,0;0) \equiv 2n(\epsilon_{\text{F}}) = 31.4 \text{ Zustände Atom}^{-1} \text{ Ry}^{-1}$  und ein Stoner-enhancement von  $S = 4.46$  [83]. Dieser Wert für  $S$  liegt deutlich unter der in dieser Arbeit gefundenen Variationslösung  $S_{\text{var}} = 5.11$ . Die Hauptursache dafür dürfte die von Janak mit  $a = 7.42$  a.u. deutlich größer gewählte Gitterkonstante sein.

Liu et al. (1979) [55] untersuchten für Pd und Pt die Temperaturabhängigkeit von  $\chi^S(0,0;0)$ . Sie berechneten  $K_{\text{xc}}(\rho)$  im Rahmen der LSDFA und bestimmten  $\chi^S(0,0;0)$  mit der Variationsmethode [47].

Für  $\epsilon_{xc}$  wurde die von Gunnarson und Lundquist (1976) [71] abgeleitete Beziehung verwendet. Es wurden alternativ nichtrelativistische und relativistische APW-Bandstrukturrechnungen durchgeführt. Für die Gitterkonstante wurde der experimentelle Gleichgewichtswert gewählt.

Die nichtrelativistische Behandlung ergibt  $n(\epsilon_F) = 15.77$  Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$  und  $S = 5.52$ . Dies führt zu einem Wert von  $\chi^S(0,0;0) = 410 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ .

Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung folgten aus den relativistischen Rechnungen, bei  $T = 0 \text{ K}$ , Werte von  $n(\epsilon_F) = 17.2$  Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$ ,  $S = 9.4$  und  $\chi^S(0,0;0) = 770 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Dieses Resultat liegt über dem experimentellen Wert der Gesamtsuszeptibilität  $\chi$ .

Eine störungstheoretische Berücksichtigung des Spin-Bahn-Terms führt mit  $n(\epsilon_F) = 16.98$  Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$ ,  $S = 8.4$ ,  $\chi^S(0,0;0) = 680 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  zu niedrigeren Werten. Der Wert für  $\chi^S(0,0;0)$  liegt jetzt, wie man es erwarten sollte, knapp unterhalb des experimentellen Referenzwerts. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht klar die Bedeutung relativistischer Effekte für die Spinsuszeptibilität von Pd hervor.

Die Resultate von Liu et al. liegen, zieht man die unterschiedlichen Austauschkorrelationspotentiale, Bandstrukturmethoden und verschiedenartigen Methoden zur Berechnung von  $\chi^S(0,0;0)$  in Betracht, nicht allzuweit von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit entfernt.

In der Arbeit von Stenzel und Winter [61] wurde  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  durch Lösung der Integralgleichung (3.2.1) bestimmt. Die komplexe Größe  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  wurde näherungsweise durch Ausführung der Ortsraumsumme (3.2.2) berechnet. Den Rechnungen für Pd liegen Bandstruktur-Greensche-Funktionen in Ortsraumdarstellung zugrunde, die durch Extrapolation der Daten einer KKR-CPA-Rechnung für die Legierungsreihe  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$  auf  $x = 0$  berechnet wurden. Aus

den statischen Rechnungen für  $q = 0$  folgten  $n(\epsilon_F) = 15.38$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$ ,  $S = 5.8$ ,  $S_{\text{var}} = 4.6$  und  $\chi^S(0,0;0) = 424 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Relativistische Effekte wurden durch Skalierung der Paulisuszeptibilitätsfunktion simuliert. Bei einem Stonerenhancement von  $S = 9.4$  ergab sich ein Wert von  $\chi^S(0,0;0) = 728 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und denen aus [61] sind nicht gravierend. Sie resultieren aus der in beiden Arbeiten unterschiedlichen Art der Berechnung von  $\chi_{\vec{q}=0}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$ .

Jarlborg [62] erhält in seiner bereits in Kapitel 7.1.3 im Zusammenhang mit dem  $\vec{q}$ -abhängigen Stonerenhancement  $S(\vec{q})$  zitierten Arbeit einen Wert von etwa  $S = 5.1$ . Absolute Werte für  $\chi^{S(P)}(0,0;0)$  sind nicht angegeben. Die Rechnungen basieren auf einer elektronischen Struktur die mittels einer spinpolarisierten Linear-Muffin-Tin-Orbital (LMTO)-Methode selbstkonsistent bestimmt wurde. Jarlborg führte Rechnungen für Superszellen mit 'eingefrorenen' Spinwellen durch.  $S(\vec{q})$  ist durch das Verhältnis des induzierten zum angelegten Spinsplitting bestimmt. Der von ihm gefundene Wert für  $S$  liegt deutlich unter dem Wert der nach dem Experiment [8] und realistischen Werten für  $n(\epsilon_F)$  bzw.  $\chi^P(0,0;0)$  zu erwarten ist.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß 'first-principle'-Rechnungen zu  $\chi^S(0,0;0)$ , im Rahmen einer durch die Verschiedenheit der angewendeten Methoden bedingten Streuung der Resultate, ein einigermaßen konsistentes Bild der Spinsuszeptibilität in Pd liefern. Die Bedeutung relativistischer Effekte ist offensichtlich.

### 7.1.5 Berechnung weiterer observabler Größen - Magnetischer Formfaktor und Magnetisierungsdichte von Pd

Der magnetische Formfaktor ist durch  $\chi(\vec{G}, 0; 0)$  gegeben [16]. Bei  $\vec{G}$  handelt es sich um einen reziproken Gittervektor. Der Spinanteil dieser Größe läßt sich bei Kenntnis von  $\chi_{\vec{q}=0}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  nach (3.2.4) berechnen.

Experimentell kann  $\chi(\vec{G}, 0; 0)$  mittels Streuung polarisierter Neutronen an der Magnetisierungsdichte bestimmt werden [98]. In paramagnetischen Systemen muß die Magnetisierungsdichte erst durch ein äußeres Magnetfeld induziert werden.

Es ist vorteilhaft, einen auf  $\chi^S(0, 0; 0)$  normierten Formfaktor  $f_{\text{spin}}$  einzuführen [99]:

$$(7.1.5.1) \quad f_{\text{spin}} = \frac{\chi^S(\vec{G}, 0; 0)}{\chi^S(0, 0; 0)}$$

Die Abbildung 13 zeigt  $f_{\text{spin}}$  für eine Reihe von  $\vec{G}$ -Werten. Es werden die Resultate einer theoretischen Arbeit von Watson-Yang et al. (1976) [100] den Ergebnissen gegenübergestellt, die man durch Auswertung von (3.2.4, 7.1.5.1) gewinnt.  $\chi_{\vec{q}=0}^{S(P)}$  wurde dabei durch  $\chi_{\vec{q}}^{S(P)}$  mit  $q = 0.02$  d.u. ersetzt. Vergleichend durchgeführte Rechnungen mit  $q = 0.05$  d.u. zeigen, daß diese Näherung nur zu geringen Fehlern führt.

Die Resultate von Watson-Yang et al. basieren auf einer spinpolarisierten APW-Rechnung. Aufgrund der Dominanz des fünften Bands, das ca. 90% der Beiträge zu  $f_{\text{spin}}$  ausmacht, kommen Watson-Yang et al. zu dem Schluß, daß die von ihnen nichtberücksichtigten Austauschkorrelationseffekte nur zu einer geringen Umbesetzung der Spins führen sollten.

Die gute Übereinstimmung der Resultate auf Grundlage der Rechnungen mit  $\chi_{\vec{q}}^S$  (wechselwirkend) und  $\chi_{\vec{q}}^P$  (nichtwechselwirkend) bestätigt diese Auffassung. Auch die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Watson-Yang et al. ist befriedigend.

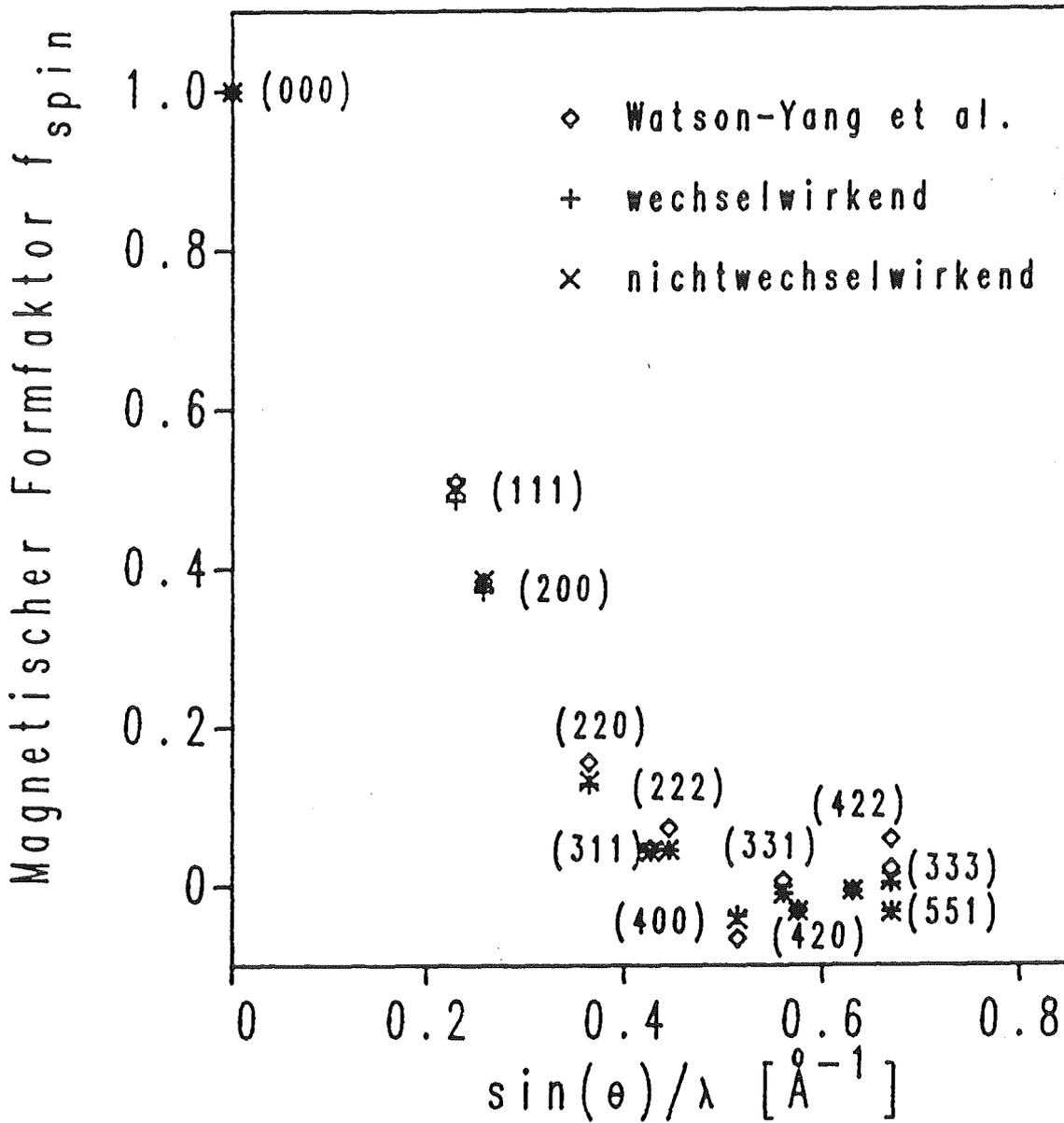


Abb. 13 Magnetischer Formfaktor  $f_{spin}$  von Pd  
 Neben  $f_{spin}$  (+) sind die nichtwechselwirkende Größe  $f_{spin}^p = \chi^p(\vec{G}, 0; 0) / \chi^p(0, 0; 0)$  (x) und die Resultate der Arbeit von Watson-Yang et al. [100] (◇) für eine Reihe reziproker Gittervektoren  $\vec{G}$  aufgetragen.  
 $\theta$  bezeichnet den Braggwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge.

Interessant ist auch noch das nichtmonotone Verhalten von  $f_{\text{spin}}$  bei höheren Reflexen. Bei einfachen Modellrechnungen ist ein solches Verhalten nicht möglich [100].

In Tabelle 7 sind Resultate der Arbeit von Watson-Yang et al., einer experimentellen Arbeit von Cable et al. (1975) [98] und der vorliegenden Arbeit zusammengestellt. Um einen Vergleich zum Experiment zu ermöglichen, wurde der totale magnetische Formfaktor  $f_{\text{tot}}$  gemäß

$$(7.1.5.2) \quad f_{\text{tot}} = \frac{1}{g} [2f_{\text{spin}} + (g-2)f_{\text{orb}}]$$

nach Freeman et al. (1975) [99] mit einem  $g$ -Faktor von  $g = 2.2$  berechnet. Die theoretischen Resultate stehen mit dem Experiment weitgehendst im Einklang. Die relative Abweichung wächst jedoch zu höheren Reflexen hin an.

Ein homogenes, zeitlich konstantes Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B)$  induziert eine Magnetisierungsdichte  $m_z(\vec{\rho})$ . Mit (1.1, 3.2.3) folgt der Zusammenhang:

$$(7.1.5.3) \quad m_z^{s(P)}(\vec{\rho}) = B \cdot \int_{\Omega_{\text{WS}}} d\vec{\rho}' \chi_{q=0}^{s(P)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0) = \sum_L m_{zL}^{s(P)}(\rho) W_L(\hat{\rho})$$

Die Abbildung 14 zeigt die  $s$ -Komponente ( $L=0$ ) von  $m_{zL}^{s(P)}(\rho)/B$ . Die Beziehung (7.1.5.3) wurde nicht für  $q=0$ , sondern für die kleinste berechnete Wellenzahl ( $q = 0.02$  d.u.) sowohl mit der wechselwirkenden ( $\chi_{q=0}^s$ ) als auch der nichtwechselwirkenden Bloch-fouriertransformierten ( $\chi_{q=0}^P$ ) ausgewertet. Diese Ersetzung führt zu vernachlässigbaren Fehlern in der Magnetisierungsdichte.

In beiden Fällen findet man das gleiche charakteristische Doppelpeakverhalten. Es hängt unmittelbar mit der in Kapitel 7.1.2 besprochenen Ortsabhängigkeit der radialen  $d$ -Wellenfunktion zusammen.

hkl	$\frac{\sin\theta}{\lambda} [\text{\AA}^{-1}]$	$f_{\text{spin}}^{\text{P}}$	$f_{\text{spin}}$	$f_{\text{spin}} [100]$	$f_{\text{tot}}^{\text{P}}$	$f_{\text{tot}}$	$f_{\text{tot}} [100]$	$f_{\text{tot}}^{\text{exp}} [98]$	$f_{\text{orb}} [100]$
111	0.2297	0.4857	0.5019	0.5079	0.4971	0.5117	0.5172	0.5360±0.015	0.6104
200	0.2574	0.3714	0.3860	0.3837	0.3874	0.4007	0.3986	0.4330±0.015	0.5474
220	0.3641	0.1281	0.1327	0.1564	0.1486	0.1527	0.1743	0.1780±0.015	0.3531
311	0.4270	0.0437	0.0431	0.0472	0.0631	0.0625	0.0662	0.0350±0.018	0.2565
222	0.4459	0.0453	0.0455	0.0731	0.0622	0.0624	0.0875	0.0700±0.018	0.2312
400	0.5149	-0.0369	-0.0420	-0.0660	-0.0195	-0.0241	-0.0459	-0.0770±0.015	0.1553
331	0.5611	-0.0102	-0.0109	0.0064	0.0014	0.0008	0.0165	0.0060±0.018	0.1176
420	0.5757	-0.0302	-0.0326	-0.0320	-0.0177	-0.0198	-0.0193	-0.0450±0.025	0.1076
422	0.6307	-0.0076	-0.0062	-0.0057	0.0000	0.0014	0.0018	0.0350±0.015	0.0769
333	0.6689	0.0028	0.0053	0.0217	0.0081	0.0104	0.0253	0.0200±0.015	0.0611
511	0.6689	-0.0326	-0.0340	-0.0588	-0.0240	-0.0254	-0.0479	-0.0430±0.015	0.0611

Tabelle 7 Magnetischer Formfaktor für Neutronenstreuung an Pd

Es werden die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Formfaktoren  $f_{\text{spin}}$ ,  $f_{\text{spin}}^{\text{P}}$ ,  $f_{\text{tot}}$ ,  $f_{\text{tot}}^{\text{P}}$  mit den Resultaten einer theoretischen [100] und einer experimentellen Arbeit [98] verglichen.  $f_{\text{spin}}$  ist durch (7.1.5.1) und  $f_{\text{spin}}^{\text{P}}$  als magnetischer Formfaktor des nichtwechselwirkenden Systems durch  $f_{\text{spin}}^{\text{P}} = \chi^{\text{P}}(\vec{G}, 0; 0) / \chi^{\text{P}}(0, 0; 0)$  definiert. Die Größen  $f_{\text{tot}}$  und  $f_{\text{tot}}^{\text{P}}$  wurden unter Auswertung der Beziehung (7.1.5.2) mit den theoretischen  $f_{\text{orb}}$ -Werten aus [100] und einem g-Faktor von  $g = 2.2$  berechnet um einen Vergleich mit dem experimentellen Wert  $f_{\text{tot}}^{\text{exp}}$  [98] zu ermöglichen.

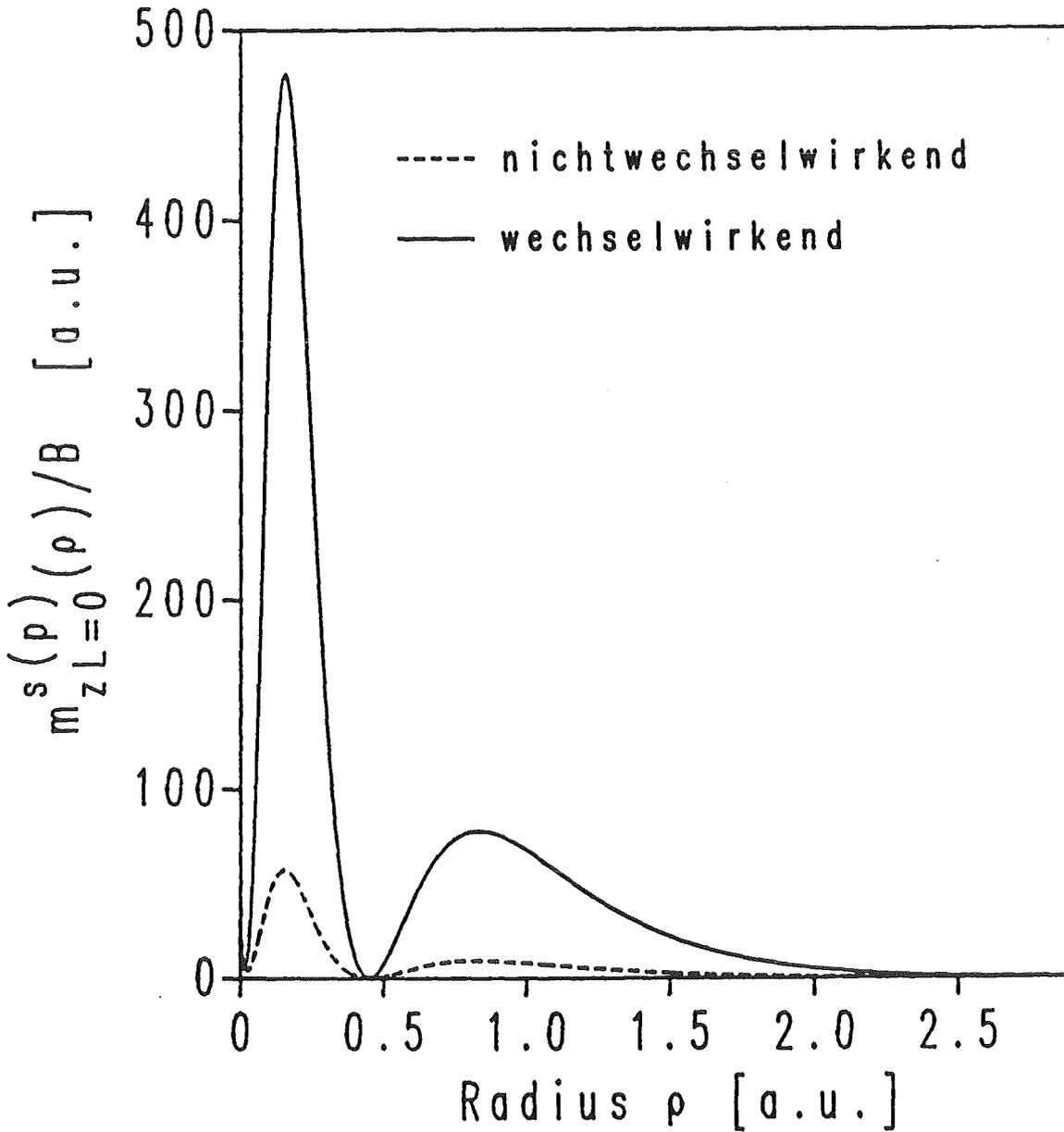


Abb. 14 Magnetisierungsdichte von Pd

Die Abbildung zeigt für Radiuswerte  $\rho$  innerhalb der Wigner-Seitz Kugel, die auf das Magnetfeld  $B$  normierte  $s$ -Komponente der Magnetisierungsdichte  $m_{zL=0}^s(\rho)/B$ . Es ist sowohl die wechselwirkende (—) als auch die nichtwechselwirkende Größe (-----) aufgetragen.

Bildet man den Quotienten  $S(\rho) = m_{zL=0}^S(\rho) / m_{zL=0}^P(\rho)$ , so stellt man fest, daß  $S(\rho)$  in bestimmten Bereichen eine starke  $\rho$ -Abhängigkeit aufweist. So findet man für kleine  $\rho$ -Werte ( $\rho \rightarrow 0$ )  $S(\rho) < 1$ , während man in den Peakbereichen Werte in der Gegend von 9 erhält. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem was bei der Variationsmethode vorausgesetzt wird. Nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 ist die Variationslösung dem Ansatz gleicher Ortsabhängigkeit der wechselwirkenden und der nichtwechselwirkenden Magnetisierungsdichte äquivalent. Im Rahmen der Variationsmethode gilt also  $S(\rho) \equiv S$ .

Die  $\rho$ -Abhängigkeit von  $S(\rho)$  ist darauf zurückzuführen, daß die Lösungsfunktion der Integralgleichung (3.2.1)  $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  eine gegenüber  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  modifizierte Ortsabhängigkeit aufweist.

Der magnetische Formfaktor  $f_{\text{spin}}$  (7.1.5.1) reagiert nicht sehr empfindlich auf eine nur im Bereich kleiner  $\rho$ -Werte geänderte Ortsabhängigkeit der Blochfouriertransformierten  $\chi_{\vec{q}=0}^S(P)(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$ . Es gibt aber auch observable Größen, die von der genauen Ortsabhängigkeit der Größe  $\chi_{\vec{q}=0}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  stark abhängen. Eine solche Größe ist der Anteil zur Knightshift, der vom Fermi-Kontaktterm im Hyperfeinstrukturwechselwirkungs-Hamiltonian herrührt. Nach Ebert et al. (1986) [17] ist dieser Anteil  $K_F$  direkt proportional der von einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B)$  am Kernort  $\vec{\rho} = 0$  induzierten Magnetisierungsdichte:

$$(7.1.5.4) \quad K_F = \frac{8\pi}{3} \frac{m_Z^S(0)}{B}$$

Deshalb ist für  $K_F$  der Grenzwert  $\rho \rightarrow 0$  der Kurven in Abbildung 14 entscheidend.

Aufgrund des für  $S(\rho=0)$  gefundenen Resultats kommt man zu dem Schluß, daß der Variationsansatz für  $K_F$ , d.h.  $m_Z^S(0) = S m_Z^P(0)$  in (7.1.5.4), für Pd keine gute Näherung darstellt.

### 7.1.6 Der Imaginärteil der wechselwirkenden, dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunktion

#### 7.1.6.1 Vergleich der Spektralfunktion $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ mit $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$

Die Berechnung von  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wurde analog zu der in Abschnitt 7.1.3 beschriebenen Bestimmung von  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  durchgeführt. In Abbildung 15 ist die Spektralfunktion für die vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen  $q=0.05$  d.u.,  $q=0.1$  d.u. und  $q=0.2$  d.u. dargestellt. Aus Gründen der besseren Darstellbarkeit wird nur der Bereich niedriger Frequenzen bis 0.5 eV gezeigt. In diesem Abschnitt liegen für alle drei Wellenzahlen die Intrabandpeaks des fünften Bands. Für  $q=0.05$  d.u. ist auch noch der Intrabandpeak, der vom sechsten Band herrührt, zu sehen.

Ein Vergleich zu den entsprechenden Kurven der nichtwechselwirkenden Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  (Abb. 8) läßt sich am besten anhand der Amplitude und Lage der Peaks führen. Für  $q=0.05$  d.u. findet man, daß die Amplitude des ersten Peaks um einen Faktor 4-5 zunimmt. Darüber hinaus stellt man auch eine Verschiebung der Peaklage  $\omega_p$  von  $\omega_p = 57$  meV nach  $\omega_p = 6$  meV fest. Der Intrabandpeak des sechsten Bands liegt mit  $\omega_p = 310$  meV ebenfalls bei einer etwas niedrigeren Frequenz als in der entsprechenden  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurve (Abb. 8). Die Amplitude dieses Peaks ist in beiden Fällen praktisch die gleiche.

Bezüglich der Amplitude verhalten sich die Peaks bei  $q=0.1$  d.u. und  $q=0.2$  d.u. ganz ähnlich. Der Faktor nimmt jedoch mit wachsender Wellenzahl ab. Der Intrabandpeak erfährt im Vergleich zu den  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven eine Verschiebung um  $\Delta\omega_p = 95$  meV ( $q=0.1$  d.u.) respektive  $\Delta\omega_p = 130$  meV ( $q=0.2$  d.u.) zu kleineren Frequenzen hin.

Für die in der Abb. 15 nicht mehr sichtbaren Intrabandpeaks des sechsten Bands für  $q=0.1$  d.u. und  $q=0.2$  d.u. gilt ähnliches wie für  $q=0.05$  d.u. In dem ebenfalls nicht mehr dargestellten Frequenzbereich jenseits dieses Intrabandpeaks liegen die Verhält-

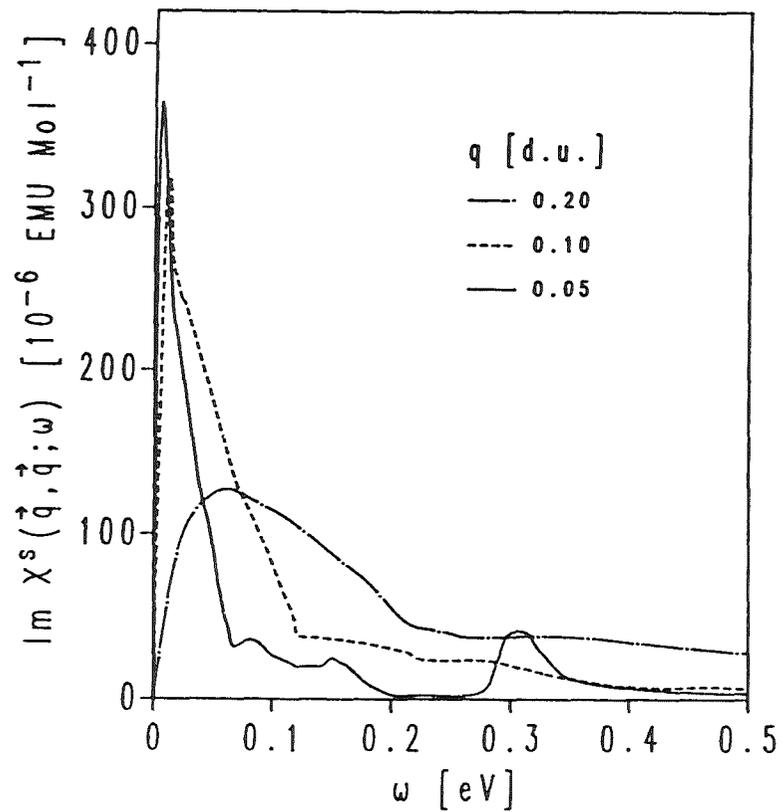


Abb. 15 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd als Funktion der Frequenz  $\omega$   $q = 0.05, 0.1$  und  $0.2$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ .

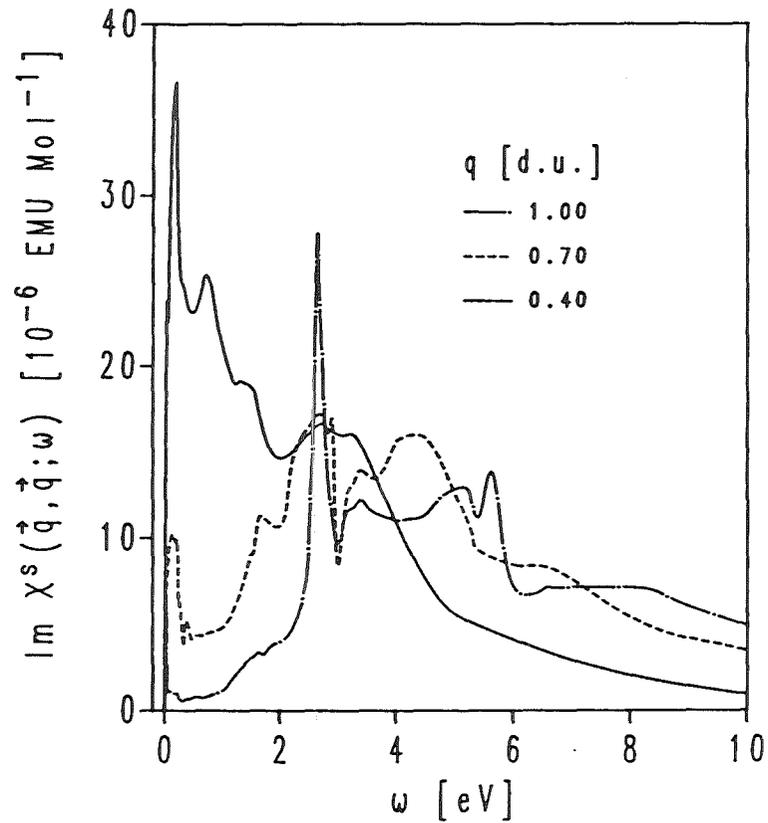


Abb. 16 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd als Funktion der Frequenz  $\omega$   $q = 0.4, 0.7$  und  $1.0$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ .

nisse ähnlich wie für  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ .

Abbildung 16 zeigt die  $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven für  $q=0.4$  d.u.,  $q=0.7$  d.u. und  $q=1$  d.u. Im Vergleich zur nichtwechselwirkenden Spektralfunktion (Abb. 9) beobachtet man eine gewisse Verschiebung der Spektren zu kleineren Frequenzen. Hinzu kommt noch eine für die niederfrequenten Peaks beträchtliche Erhöhung der Amplitude. Insgesamt führt dies zu einer recht starken Modifikation der  $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven im Vergleich zu  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ .

Wie man dieser Diskussion entnehmen kann, zeigen die durch Lösung einer Integralgleichung gewonnenen  $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven gewisse, durch die Austausch- und Korrelationswechselwirkung bedingte, Renormierungseffekte.

#### 7.1.6.2 Inelastische magnetische Neutronenstreuung

Die Messung des energie- und raumwinkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitts  $d^2\sigma/d\Omega d\omega$  der inelastischen magnetischen Neutronenstreuung erlaubt die experimentelle Bestimmung von  $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  [16]. Nach Abseparation aller nicht vom Spin abhängiger Anteile dieses Wirkungsquerschnitts gilt im cgs-System für einen kubischen Paramagneten der folgende Zusammenhang [16]:

$$(7.1.6.2.1) \quad \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)^{\text{spin}} = \frac{2}{\pi} \frac{k'}{k} \left(\frac{g_n e}{\hbar c}\right)^2 \text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$k(k')$ : Wellenzahl des einfallenden (gestreuten) Neutrons;

$g_n = 1.913$ : g-Faktor des Neutrons.

Beziehung (7.1.6.2.1) gilt für endliche Temperaturen.

Für itinerante Ferromagneten wie Fe oder Ni wurde  $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)^{\text{spin}}$  sowohl theoretisch [101,102] als auch experimentell untersucht [14,15]. Selbst in einem so starken Paramagneten wie Pd bleibt die Messung dieses Wirkungsquerschnitts aus Intensitätsgründen schwierig. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß kaum experimentelle Daten vorliegen [13]. Basierend auf unterschiedlichen Ansätzen zur Berechnung von  $\chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wurden auch

theoretische Untersuchungen zu diesem Punkt durchgeführt [60,103].

In Tabelle 8 ist für die verschiedenen untersuchten Wellenzahlen ( $q=0.02$  d.u. -  $q=1$  d.u.) der jeweilige maximale Wert von  $k/k' (d^2\sigma/d\Omega d\omega)^{\text{spin}}$  und die entsprechende Frequenz  $\omega_{\text{max}}$  aufgelistet.

Die Zahlen sollen einen Eindruck der Größenordnung vermitteln. Wie man bereits den Abbildungen 15 und 16 entnehmen kann, erhält man die größten Wirkungsquerschnitte für die kleinsten untersuchten Impulsüberträge.

$\frac{k}{k'} (d^2\sigma/d\Omega d\omega)^{\text{spin}}$	$\omega_{\text{max}}$	$q$
[mbarn meV <sup>-1</sup> sr <sup>-1</sup> Atom <sup>-1</sup> ]	[meV]	[d.u.]
0.52	5.5	0.05
0.45	13.5	0.10
0.18	61	0.20
0.053	190	0.40
0.025	270	0.70
0.039	265	1.00

Tabelle 8: Maximalwerte des inelastischen magnetischen Neutronenwirkungsquerschnitts von Pd.

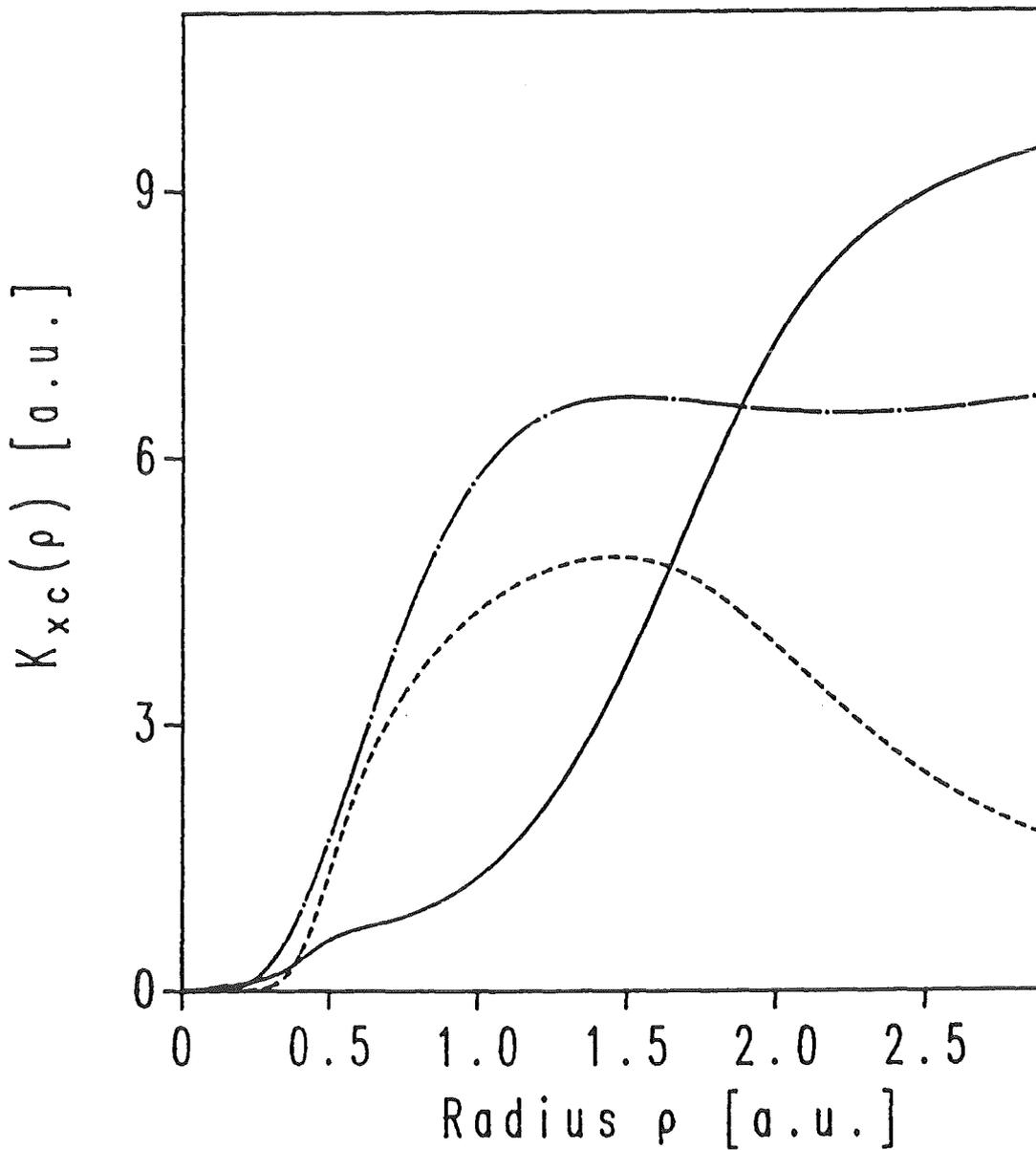


Abb. 17 Austauschkorrelationspotential  $K_{xc}(\rho)$  von  $V$   
 $K_{xc}(\rho)$  (—) ist zusammen mit  $\Phi_{2200}(\rho)$  (-----) und dem Matrixelement  $w_{xc}(\rho) = \rho^2 K_{xc}(\rho) \Phi_{2200}(\rho)^2$  (·—·) für Radiuswerte  $\rho$  innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel abgebildet. Die beiden letzten Größen wurden aus Darstellungsgründen mit einem Faktor 10 multipliziert.

## 7.2 Resultate für V

### 7.2.1 Das Austauschkorrelationspotential $K_{\text{XC}}(\rho)$ von V

$K_{\text{XC}}(\rho)$  wurde in der gleichen, bereits fürs Pd in Kapitel 7.1.2 beschriebenen Weise, bestimmt. Abbildung 17 zeigt  $K_{\text{XC}}(\rho)$ . Die Unterschiede zu den Pd-Resultaten (Abb. 10) sind nicht gravierend. Dies nimmt nicht weiter wunder, wenn man die für beide Substanzen sehr ähnlichen selbstkonsistenten Dichten  $n(\rho)$  in Betracht zieht. Für das Matrixelement  $W_{\text{XC}}(\rho)$  sind die Unterschiede, bedingt durch das veränderte Verhalten der d-Wellenfunktion am Rand der Wigner-Seitz-Kugel, größer. Das Verhalten der d-Wellenfunktion kann man an der Größe  $\phi_{2200}(\rho)$  ablesen. Wie beim Pd ist die Ortsabhängigkeit von  $K_{\text{XC}}(\rho)$  bzw. der Matrixelemente vom Typ  $W_{\text{XC}}(\rho)$  von entscheidender Bedeutung bei der Berechnung von  $\chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ .

### 7.2.2 Der Imaginärteil der dynamischen Paulisuszeptibilitätsfunktion und der wechselwirkenden, dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunktion

Es wurden wiederum Rechnungen für eine Reihe von Wellenvektoren  $\vec{q}$  längs der (1,0,0)-Richtung durchgeführt. Die Wellenzahlen erstrecken sich dabei von  $q=0.05$  d.u. bis zum Rand der Brillouinzone, d.h. bis  $q=1$  d.u. Wie im Fall von Pd erwiesen sich je  $\vec{q}$ -Wert 40-50 nichtäquidistant gewählte Frequenzwerte bis ca.  $\omega = 14$  eV als ausreichend um alle Strukturen in  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  mit ausreichender Genauigkeit zu erfassen. Nachdem zunächst  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  bestimmt wurde (B.4,6.1.1) konnte nach Auswertung der Dispersionsrelation (6.2.3) die komplexe Größe  $\chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  berechnet werden. Ausführung der Fouriertransformation (3.2.4) führte schließlich auf  $\chi^{\text{S(P)}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ .

In den Abbildungen 18 und 19 sind die  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ -Kurven für eine Reihe von Wellenzahlen dargestellt. Um die Strukturen in den Kurven auch bei niedrigen Frequenzen gut zu erfassen, ist eine Unterteilung des Frequenzbereichs in zwei Teile notwendig.

Man beachte die in beiden Abbildungen verschiedenen Abszissen- und Ordinatenmaßstäbe.

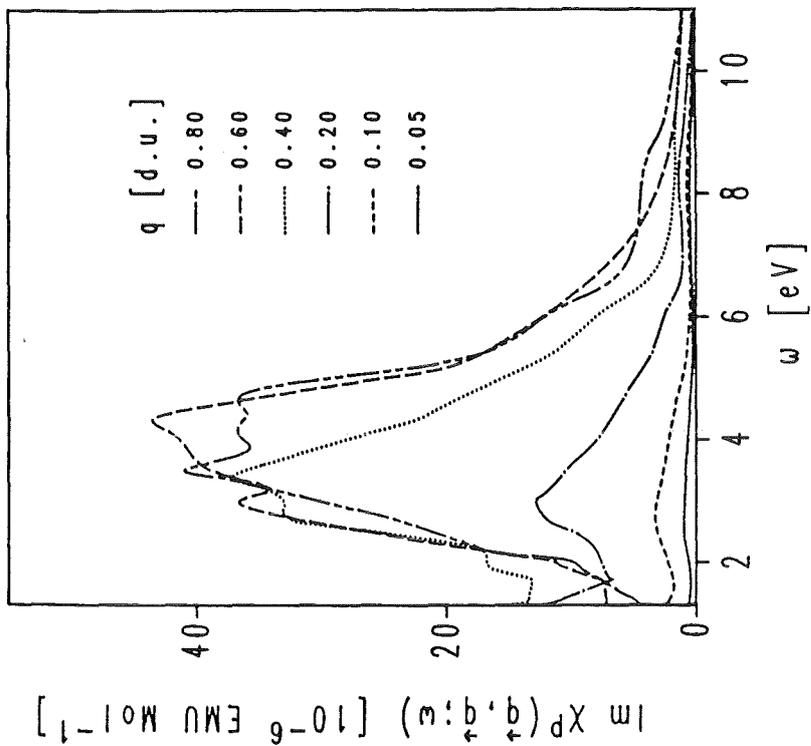
Ähnlich wie beim Pd beobachtet man für kleine Wellenzahlen ( $q=0.05$  d.u.,  $q=0.1$  d.u.) ausgeprägte Peakstrukturen bei niedrigen Frequenzen. Der Doppelpeak bei  $\omega_p = 95$  meV bzw.  $\omega_p = 165$  meV kommt durch Superposition von Intrabandübergängen des zweiten und dritten Bands zustande. Interbandübergänge sind bei diesen Wellenzahlen im ganzen Frequenzbereich von geringer Bedeutung. Im Bereich bis etwa  $q=0.2$  d.u. zeigen die Peaklagen eine lineare Dispersion. Mit wachsendem  $q$  werden die Peaks breiter und verlieren auch an Amplitude. Die Amplituden- und Frequenzverhältnisse sind in diesem Wellenzahlbereich mit denen des Palladiums vergleichbar.

Geht man zu größeren Wellenzahlen ( $q=0.4$  d.u.,  $q=0.6$  d.u.) so stellt man fest, daß für Frequenzen ab etwa  $\omega = 3-4$  eV Interbandübergänge immer wichtiger werden. Verantwortlich dafür ist die große Zahl möglicher Interbandanregungen im Zusammenspiel mit den im Vergleich zu kleinen Wellenzahlen weit größeren Interband-Matrixelementen (3.3.7).

In V ist das Interbandspektrum stärker ausgeprägt als in Pd. Dies erkennt man schon daran, daß im Fall von V die Interbandpeaks bei großen Wellenzahlen ( $q=0.4-0.8$  d.u.), im Unterschied zum Pd, eine vergleichbare Amplitude wie die Intrabandpeaks bei kleinen  $q$ -Werten ( $q=0.05$  d.u.,  $q = 0.1$  d.u.) erreichen.

Die unterschiedliche Bedeutung von Interbandeffekten in beiden Substanzen kann man direkt auf Unterschiede in der Bandstruktur zurückführen. Wie bereits in Abschnitt 5.4 erwähnt, liegen die Energiebänder  $\epsilon_n(\vec{k})$  in weiten Teilen der Brillouinzone deutlich oberhalb der Fermikante. Das gleiche Verhalten findet man für die entsprechenden  $\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q})$ -Bänder. Deshalb sind im V weit mehr Interbandübergänge von  $\epsilon_n(\vec{k})$ -Bändern mit niedrigem Bandindex ( $n=1,2$ ), die unterhalb  $\epsilon_F$  liegen, zu  $\epsilon_{n'}(\vec{k}+\vec{q})$ -Bändern ( $n'=3-6$ ) oberhalb der Fermikante möglich. In diesem Sinne kann man bereits anhand

19



18

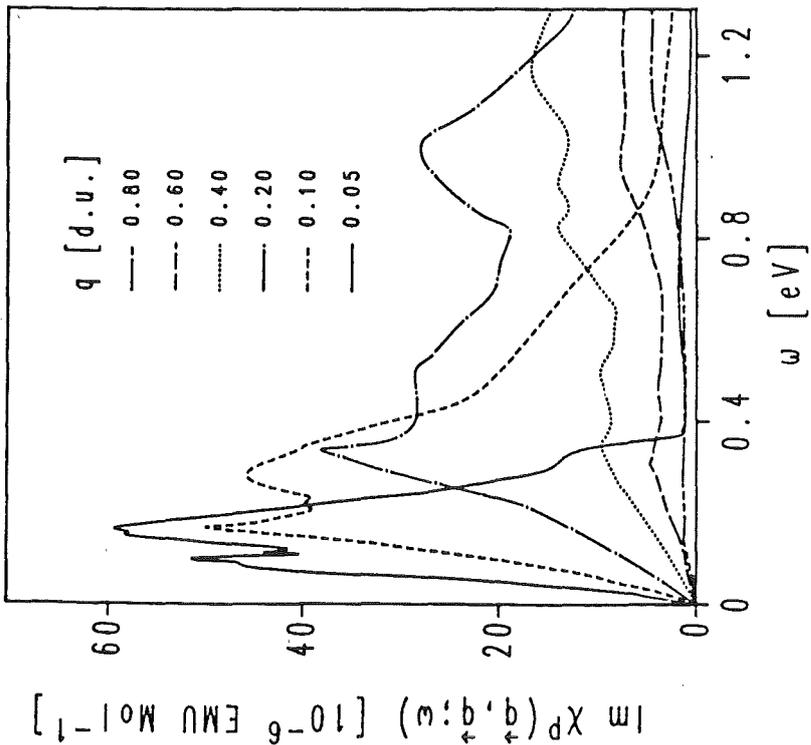


Abb. 18,19 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von V als Funktion der Frequenz  $q = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  und  $0.8$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$

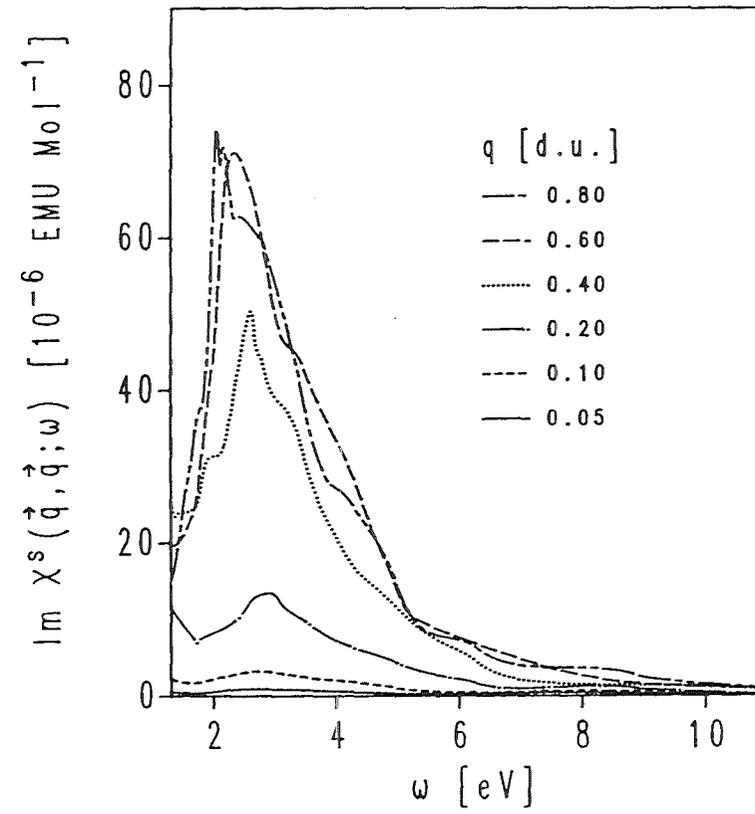
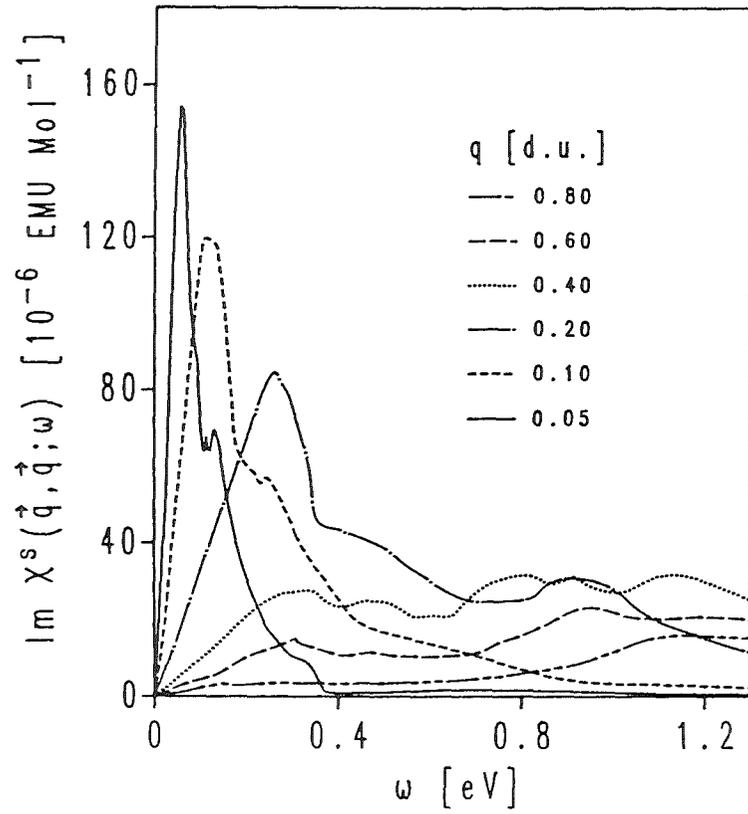


Abb. 20,21 Die Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^{\Delta}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von V als Funktion der Frequenz  $q = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  und  $0.8$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$

der Einteilchenzustandsdichte oberhalb der Fermienergie (Abb. 4,6) gewisse Aussagen über die Bedeutung des Interbandspektrums einer Substanz machen.

In den Abbildungen 20 und 21 ist  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  in analoger Weise zur nichtwechselwirkenden Größe dargestellt. Die Berechnung erfolgte wie beim Pd, wobei jetzt allerdings keine Skalierung von  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  vorgenommen wurde.

Es kommt qualitativ betrachtet zu den gleichen Renormierungseffekten wie beim Pd. Man findet wiederum eine, abhängig von der Wellenzahl, mehr oder minder starke Erhöhung der Amplituden der Peaks in  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ . Auch die Peaklagen erfahren im Vergleich zu den  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven gewisse Verschiebungen.

Die Unterschiede zum Pd sind rein quantitativer Art und werden unmittelbar durch die Größen  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $K_{xc}(\rho)$ , die in die Integralgleichung (3.2.1) eingehen, bestimmt.

Auf eine Berechnung des Wirkungsquerschnitts für inelastische magnetische Neutronenstreuung wird hier verzichtet. Es sei nur erwähnt, daß für kleine Impulsüberträge aufgrund der, im Vergleich zum Pd, niedrigeren Intrabandpeaks auch niedrigere Werte für diese Größe zu erwarten sind. Für Wellenzahlen bei denen in V bereits das Interbandspektrum stark ausgeprägt ist, kann man dagegen mit größeren Wirkungsquerschnitten als im Pd rechnen.

### 7.2.3 Die statische Paulisuszeptibilitätsfunktion und die entsprechende wechselwirkende Größe von V

Was technische Fragen zur Berechnung der Suszeptibilitätsfunktionen  $\chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  von V angeht sei auf Kapitel 7.1.3 verwiesen. Da nach den Ausführungen in Kapitel 5.4 relativistische Korrekturen im Fall von V von geringer Bedeutung sind, wurde, im Unterschied zum Pd, keine Skalierung bei der Lösung der Integralgleichung (3.2.1) vorgenommen.

Abbildung 22 zeigt  $\chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^{S(P)}(0, 0; 0)$ . Die Kurven entstanden durch Interpolation aus den an den markierten Positionen berechneten Größen. Unter Zugrundelegung einer Ornstein-Zernike-Form (2.1.9) erhält man durch Extrapolation nach  $q=0$  Werte von  $\chi^P(0, 0; 0) = 60 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $\chi^S(0, 0; 0) = 165 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ . In Einheiten der Zustandsdichte stimmt  $\chi^P(0, 0; 0)$  sehr gut mit der über beide Spineinstellungen summierten Zustandsdichte von  $V$  überein.

Ein Vergleich der  $\chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Kurven mit denen des Palladiums (Abb. 11) zeigt sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede. So ist der Abfall der Kurven im Bereich kleiner Wellenzahlen nicht mehr so ausgeprägt wie beim Pd. In einem mittleren Wellenzahlbereich ( $q=0.4-0.6$  d.u.) verlaufen die Kurven etwas flacher, um zum Rand der Brillouinzone wieder stärker abzufallen. Die  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Kurve ist stärker auf den Bereich kleiner Wellenzahlen kontrahiert als die  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Kurve. Ähnlich wie im Pd führen also Austauschkorrelationseffekte zu einer Vergrößerung der Korrelationslänge. Quantitativ betrachtet ist dieser Effekt jedoch nicht so stark ausgeprägt.

Die Kurven in Abb. 22 können mit den Resultaten einer Arbeit [61] verglichen werden, in der die Blochfouriertransformierte  $\chi_q^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  approximativ unter Auswertung der Ortsraumsumme (3.2.2) ermittelt wurde.

Im Bereich niedriger Wellenzahlen ergibt sich eine gute quantitative Übereinstimmung. In der Nähe von  $q=0.6$  d.u. wurde in [61] für  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  jedoch ein schwach und für  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  ein stärker ausgeprägtes relatives Maximum gefunden. Zudem ergibt sich eine mit wachsendem  $q$  größer werdende Abweichung zugunsten der Amplitude der Kurven in [61]. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede sind die in [61] bei der Berechnung der Einteilchen-Greenschen-Funktion und von  $\chi_q^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  verwendeten Näherungen. Andererseits ist auch nicht auszuschließen, daß im Bereich großer Wellenzahlen Übergänge zu höheren Bändern, die in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden, für die Unterschiede verantwortlich sind.

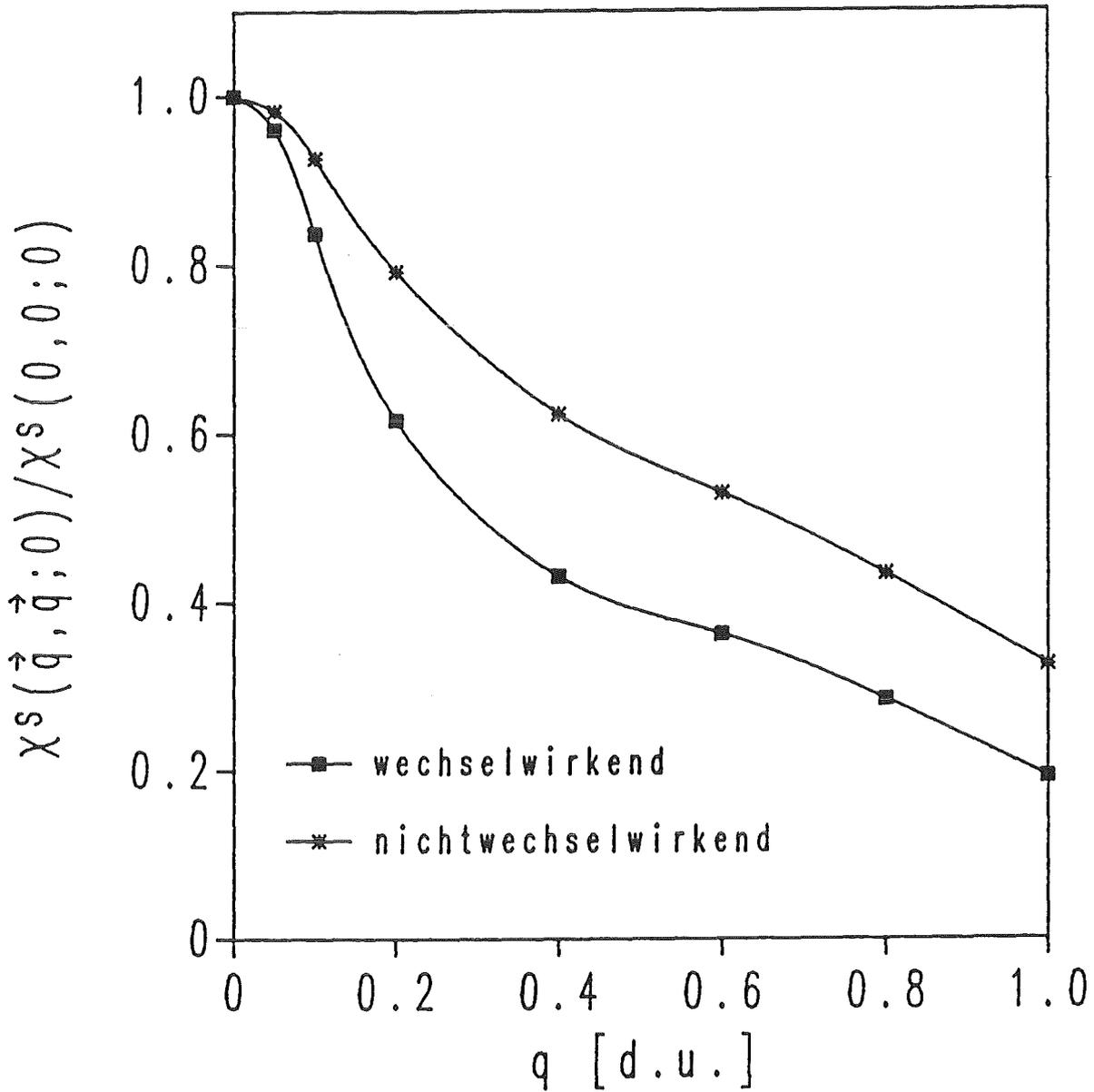


Abb. 22

Die statische Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^S(0, 0; 0)$  von V für Wellenzahlen  $q$  längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ . Neben  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^S(0, 0; 0)$  (—■—) ist auch die nichtwechselwirkende Größe  $\chi^p(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^p(0, 0; 0)$  (—\*—) aufgetragen.

Als Maß für die Stärke der Wechselwirkung kann das wellenvektor-abhängige Stonerenhancement  $S(\vec{q})$  dienen. Abbildung 23 zeigt diese Größe für V. Für  $q=0$  erhält man einen Wert von  $S = S(0) = 2.74$ . Eine vergleichend durchgeführte Berechnung von  $S$  im Rahmen der Variationsmethode (E1-E4) ergibt  $S_{\text{var}} = 2.73$ . Damit liegt die Variationslösung sehr nahe bei dem Ergebnis das auf der Lösung der Integralgleichung (3.2.1) basiert. Die Übereinstimmung ist wesentlich besser als beim Pd.

Quantitativ betrachtet ist der durch die Wechselwirkung verursachte Verstärkungseffekt charakterisiert durch  $S(\vec{q})$  in V deutlich geringer. Aufgrund der Ausführungen in den Abschnitten 7.1.2 und 7.2.1 ist klar, daß die Ursache für die Unterschiede in  $S(\vec{q})$  für Pd und V bei der Pauli-suszeptibilitätsfunktion  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ , beziehungsweise der entsprechenden Blochfouriertransformierten, zu suchen ist und nicht beim Austauschkorrelationspotential  $K_{\text{xc}}(\rho)$ . Im Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  ist dieses Verhalten schon anhand der Unterschiede in den partiellen Zustandsdichten bzw. der in Pd höheren totalen Zustandsdichte verständlich.

$S(\vec{q})$  fällt mit wachsendem  $q$  monoton ab. Der für kleine Wellenvektoren beobachtete starke Abfall gegenüber dem  $q=0$  Wert steht im Widerspruch zu den Resultaten der Arbeit von Jarlborg [62]. Die für  $\vec{q} = (0,0,0)$  d.u.,  $\vec{q} = (1/2,0,0)$  d.u. und  $\vec{q} = (1,0,0)$  d.u. durchgeführten Superzellen-Rechnungen Jarlborgs zeigen bis zum Rand der Brillouinzone einen schwachen Anstieg von  $S(\vec{q})$ . Der Grund für diesen großen qualitativen Unterschied der Resultate für  $S(\vec{q})$  ist nicht klar.

Die homogene, statische Suszeptibilität  $\chi$  kann experimentell bestimmt werden. Nach Abseparation aller Beiträge zu  $\chi$ , die nicht vom Spin der Elektronen herrühren, kann der Spinanteil dieser Größe  $\chi^{\text{S}}$  mit theoretisch ermittelten  $\chi^{\text{S}}(0,0;0)$ -Werten verglichen werden.

Experimentelle Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und der Knightshift an V-Legierungen von Clogston et al. (1962) [104] und Butlerworth (1964) [105] zeigten

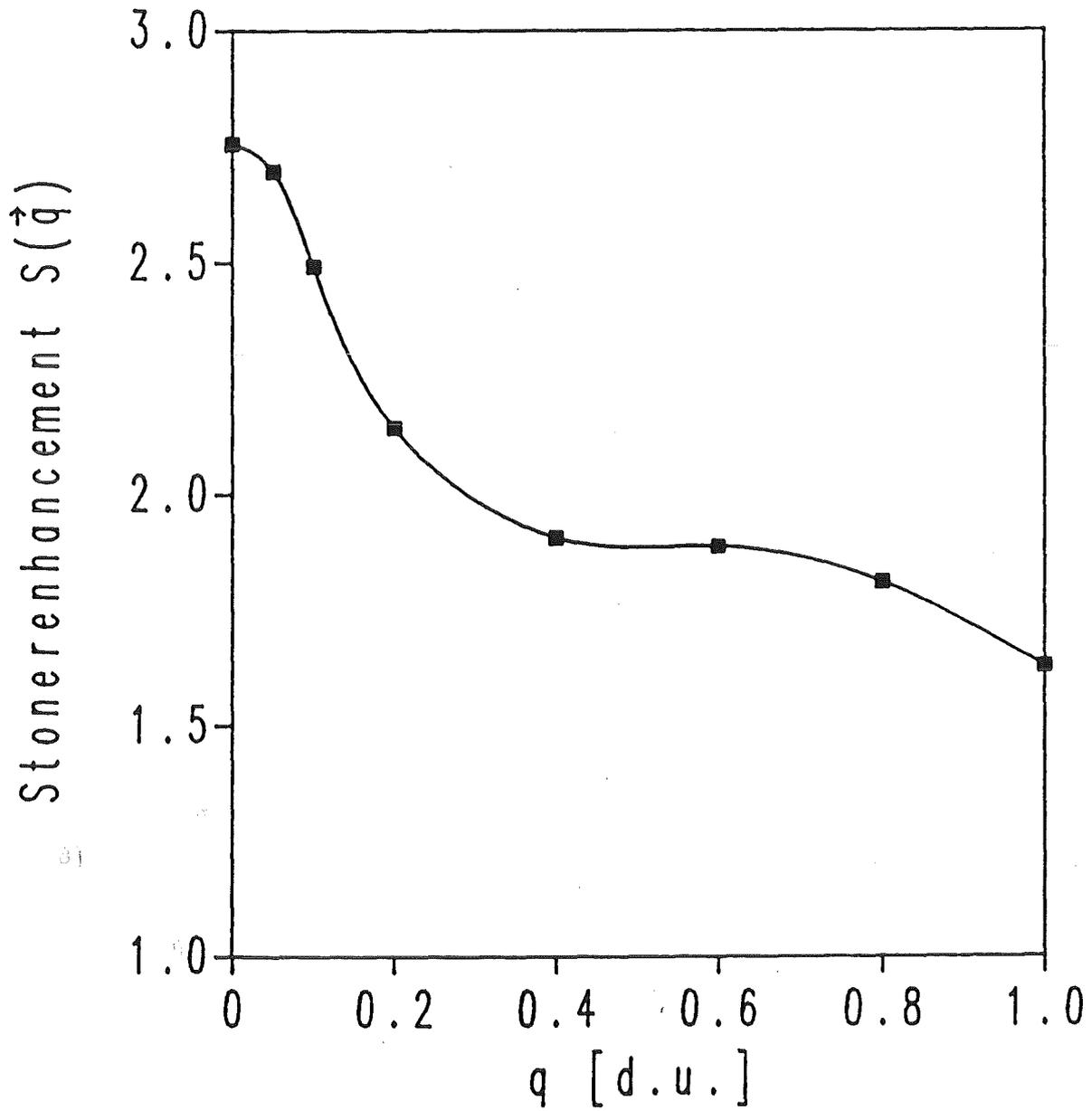


Abb. 23

Stonerenhancement  $S(\vec{q})$  von  $V$

Es gilt  $S(\vec{q}) = \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; 0) / \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ .

schon früh, daß in V die orbitalen Beiträge  $\chi_o$  den Spinbeitrag  $\chi^S$  zu  $\chi$  übertreffen.

In einer Reihe von Arbeiten wurde  $\chi$  experimentell bestimmt. Bei 273 K ergibt sich mit Werten von 291, 304, 287 und  $296 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> ein einheitliches Bild [106]. Bei tiefen Temperaturen (T=4K) wurde von Hechtfisher (1976) [107] ein Wert von  $\chi = 308 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> gefunden. Dieses Resultat dient im folgenden als experimenteller Referenzwert.

In einigen Arbeiten wurde eine Separation des Spinanteils  $\chi^S$  vom orbitalen Anteil  $\chi_o$  vorgenommen. Shimizu et al. (1963) [108] und van Ostenburg et al. (1964) [109] erreichten dies durch eine parallele Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Knightshift und der magnetischen Suszeptibilität. Sie fanden bei 273 K Werte von  $\chi^S = 118(127) \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> und  $\chi_o = 178(160) \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>. Huguenin et al. [97] bestimmten das gyromagnetische Verhältnis  $g'$  für eine Reihe paramagnetischer Übergangsmetalle mittels einer modifizierten Einstein-de Haas-Methode. Die Messung von  $g'$  erlaubt eine Aufteilung von  $\chi$  in  $\chi^S$  und  $\chi_o$ . Nach einer Korrektur um den von Huguenin et al. nicht berücksichtigten diamagnetischen Beitrag der Valenzelektronen [110] erhält man für V  $\chi^S = (122 \pm 25) \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> und  $\chi_o = (169 \pm 23) \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>.

Für V wurden auch theoretische Untersuchungen zu  $\chi^S$  und  $\chi_o$  durchgeführt. Moruzzi et al. [83] erhielten auf der Basis einer nicht-relativistischen KKR-Rechnung und der Variationsmethode zur Berechnung von  $\chi^S(0,0;0)$  einen Wert von  $\chi^S(0,0;0) = 124 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>. Mit einer Zustandsdichte von  $n(\epsilon_F) = 11.2$  Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup> entspricht dies einem Stonerenhancement von  $S = 2.34$ . Für die orbitale Suszeptibilität erhalten sie  $\chi_o = 161 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>.

Basierend auf einer nichtrelativistischen APW-Methode und einer Gitterkonstante von  $a = 5.54$  a.u. berechneten Yasui und Shimizu (1979) [111] die wellenvektorabhängige, orbitale Suszeptibilität. Durch Extrapolation nach  $q=0$  erhalten die Autoren  $\chi_o = 168 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>.

Eine Berechnung von  $\chi_O$  im Rahmen einer Ortsraummethode nach Benkowitsch und Winter (1983) [106] ergibt  $\chi_O = 161 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>.

Yasui und Shimizu [63] geben Formeln zur Berechnung der verschiedenen Beiträge zur wellenvektorabhängigen Gesamtsuszeptibilität an. Die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte, die in diese Beziehungen eingehen, berechnen sie mittels einer selbstkonsistenten relativistischen APW-Methode. Austauschkorrelationseffekte werden bei dieser Bandstrukturechnung im Rahmen einer relativistischen Version der Dichtefunktionaltheorie und der lokalen Näherung behandelt. Die homogene, statische Pauliususzeptibilität  $\chi^P(0,0;0)$  erhalten sie durch numerische Auswertung eines für  $\vec{q}=0$  abgeleiteten analytischen Ausdrucks. Für  $\chi^P(0,0;0)$ ,  $\chi_{SO}$  (Spin-Bahn-Term),  $\chi_O$  ergeben sich Werte von  $65.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $-5.2 \cdot 10^{-6}$  und  $199.4 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>.

Die Autoren stellen fest, daß zum einen der Spin-Bahn-Beitrag klein ist und daß zum anderen eine Auswertung einer nicht-relativistischen Beziehung für  $\chi^P(0,0;0)$  mit  $65.0 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> nur zu einem geringfügig von der relativistischen Rechnung abweichenden Resultat führt. Relativistische Effekte spielen daher bei der Berechnung der Pauliususzeptibilitätsfunktion und auch der wechselwirkenden Spinsuszeptibilitätsfunktion von V, im Gegensatz zum Pd, eine geringe in erster Näherung vernachlässigbare Rolle.

Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate von  $\chi^P(0,0;0) = 60 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> und  $\chi^S(0,0;0) = 165 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> mit anderen theoretischen Arbeiten, so findet man gemäß [106] eine gute Übereinstimmung zu Papaconstantopoulos et al. [87] ( $\chi^S(0,0;0) = 173 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>,  $\chi^P(0,0;0) = 60.3 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>) und Klein und Pickett [94] ( $\chi^S(0,0;0) = 159 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>,  $\chi^P(0,0;0) = 58 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup>). Das Ergebnis von Moruzzi et al. [83] liegt mit  $\chi^S(0,0;0) = 124 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> und  $\chi^P(0,0;0) = 53.2 \cdot 10^{-6}$  EMU·Mol<sup>-1</sup> deutlich unter diesen Werten. Die Übereinstimmung mit den Resultaten der Ortsraummethode von

Stenzel und Winter [61] ( $\chi^P(0,0;0) = 59.6 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ,  
 $\chi^S(0,0;0) = 163 \cdot 10^{-6} \text{ EMU} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ) ist sehr gut.

Addiert man zu dem für  $\chi^S(0,0;0)$  gefundenen Wert die verschiedenen vorgestellten  $\chi_O$ -Resultate, so endet man in den meisten Fällen im Bereich des experimentellen Referenzwerts oder genaugenommen etwas darüber. Die Übereinstimmung ist angesichts der schwierigen und mit Ungenauigkeiten behafteten experimentellen Trennung des orbitalen Beitrags vom Spinanteil der Suszeptibilität befriedigend.

#### 7.2.4 Magnetischer Formfaktor und Magnetisierungsdichte von V

Der Spinanteil  $f_{\text{spin}}$  des magnetischen Formfaktors ist durch die Beziehung (7.1.5.1) definiert. Abbildung 24 zeigt  $f_{\text{spin}}$  für die ersten neun Reflexe. Der Berechnung von  $f_{\text{spin}}$  liegen die Bloch-fouriertransformierten  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  (nichtwechselwirkend) und  $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  (wechselwirkend) bei  $q=0.05$  d.u. zugrunde. Wie beim Pd stellt die Ersetzung der Blochfouriertransformierten bei  $q=0$  durch den Wert bei einem kleinen endlichen  $q$ -Wert eine gute Näherung dar.

Man beobachtet wie beim Pd nur kleine Unterschiede zwischen den Ergebnissen der wechselwirkenden und der nichtwechselwirkenden Rechnung. Der magnetische Formfaktor  $f_{\text{spin}}$  hängt in V also nicht sehr stark von der Austausch- und Korrelationswechselwirkung ab.

Brown und Forsyth (1984) [112] stellen experimentelle Resultate zum magnetischen Formfaktor vor. Eine Separation des Spinanteils vom orbitalen Anteil  $f_{\text{orb}}$  des Formfaktors kann experimentell nicht erreicht werden. Da auf der anderen Seite auch keine theoretischen Rechnungen zum orbitalen Anteil  $f_{\text{orb}}$  vorliegen, muß ein direkter Vergleich mit dem Experiment unterbleiben. Ausgehend von der Annahme der Gültigkeit der Beziehung (7.1.5.2) kann man jedoch zumindest feststellen, daß die berechneten Werte für  $f_{\text{spin}}$  mit der Aussage im Einklang stehen, daß in V orbitale Beiträge von großer Bedeutung sind.

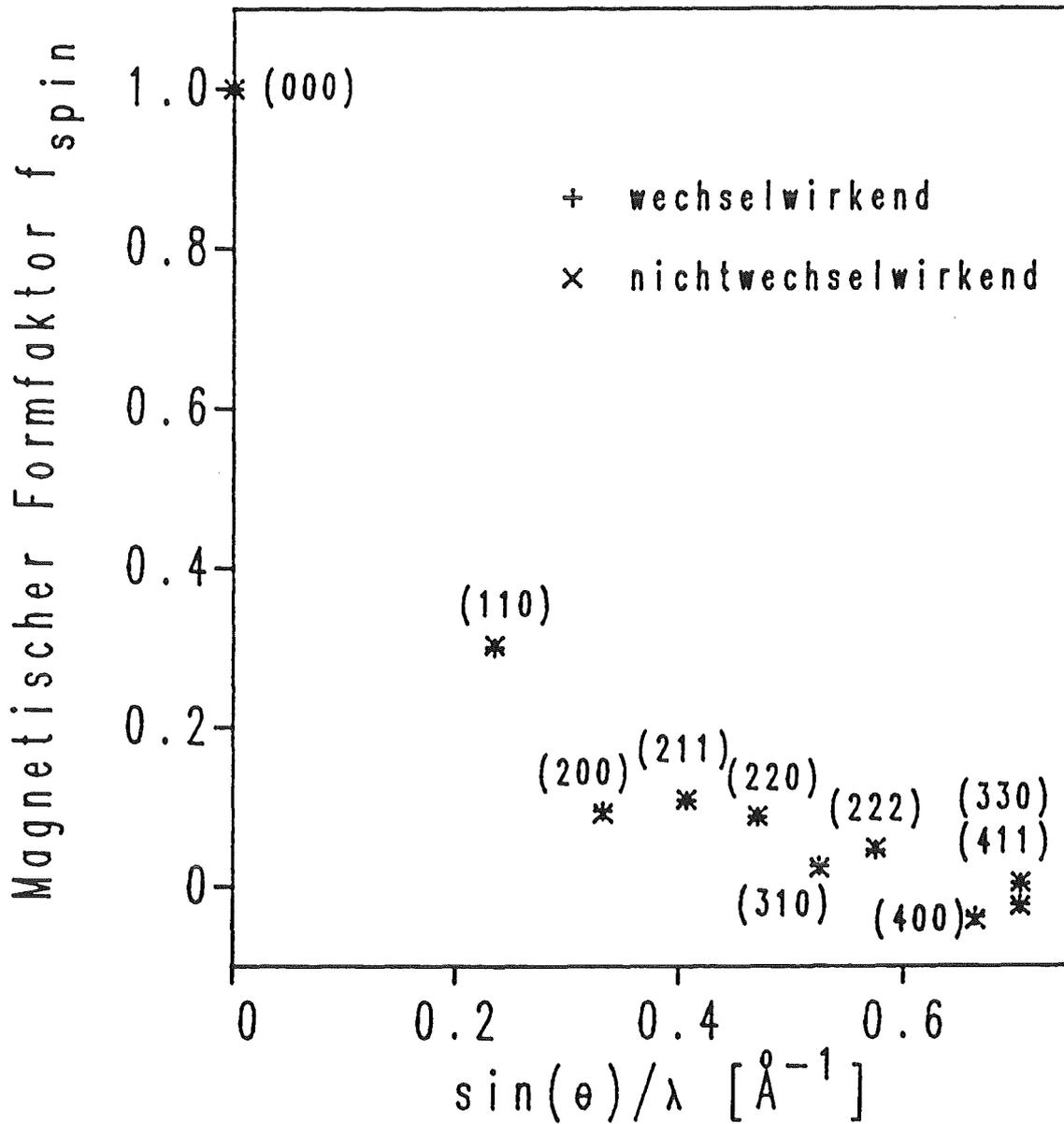


Abb. 24 Magnetischer Formfaktor  $\delta_{spin}$  von  $V$   
 Neben der wechselwirkenden Größe  $\delta_{spin} (+)$  ist auch die nichtwechselwirkende Größe  $\chi^p(\vec{G}, 0; 0) / \chi^p(0, 0; 0)$  ( $x$ ) für eine Reihe reziproker Gittervektoren  $\vec{G}$  aufgetragen.  $\theta$  bezeichnet den Braggwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge.

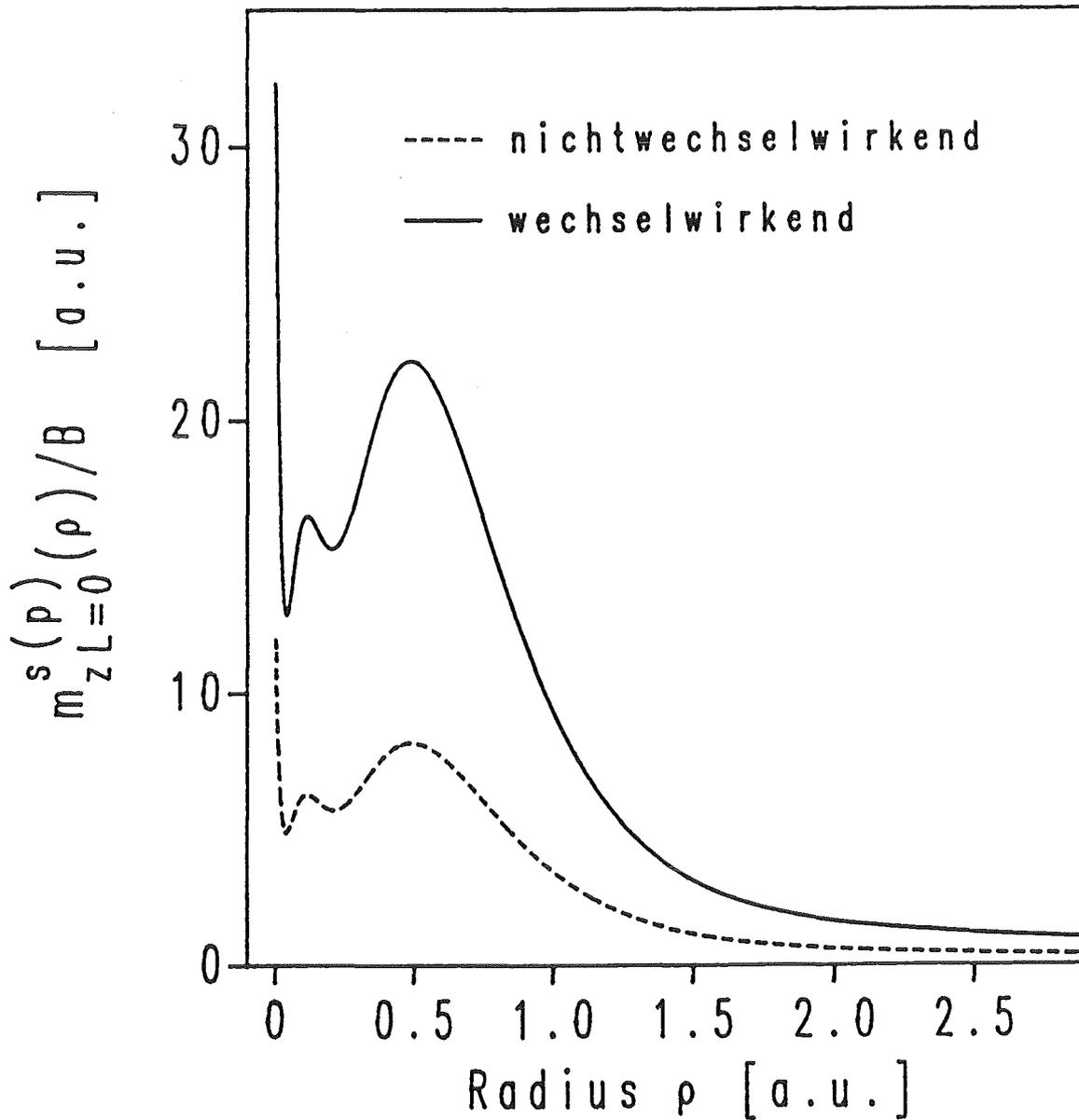


Abb. 25

Magnetisierungsdichte von  $V$

Die Abbildung zeigt für Radiuswerte  $\rho$  innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel, die auf das Magnetfeld  $B$  normierte  $s$ -Komponente der Magnetisierungsdichte  $m_{z, L=0}^s(\rho)/B$ . Es ist sowohl die wechselwirkende (————) als auch die nichtwechselwirkende Größe (-----) aufgetragen.

In Abbildung 25 ist die  $L=0$  ( $\ell=0, m=0$ )-Komponente der auf das Magnetfeld  $B$  normierten Magnetisierungsdichte (7.1.5.3) dargestellt. Den Rechnungen liegen die Blochfouriertransformierten  $\chi_{\vec{q}}^{\text{S(P)}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; 0)$  bei  $q=0.05$  d.u. zugrunde.

Bildet man den Quotienten  $S(\rho) = m_{zL=0}^{\text{S}}(\rho) / m_{zL=0}^{\text{P}}(\rho)$ , so stellt man im Unterschied zum Pd fest, daß  $S(\rho)$  praktisch  $\rho$ -unabhängig ist. Daraus kann man schließen, daß V eine Substanz ist, für die die Variationsmethode (Anhang E) eine gute Näherung zur Lösung der Integralgleichung (3.2.1) darstellt. Dieser Schluß wird auch durch die gefundene sehr gute Übereinstimmung des Stonerenhancements  $S = 2.74$  mit der Variationslösung  $S_{\text{var}} = 2.73$  erhärtet.

Da die bezüglich  $S(\rho)$  gemachte Aussage nach Abbildung 25 auch für sehr kleine  $\rho$ -Werte gilt, ist für V zu erwarten, daß die Ersetzung  $m_z^{\text{S}}(0) = S \cdot m_z^{\text{P}}(0)$  in (7.1.5.4) bei der Berechnung der Knightshift eine gute Näherung darstellt. Die Resultate der Arbeit von Ebert et al. [17], in der diese Näherung für V vorgenommen wurde, bestätigen diese Auffassung.

## 8. KOPPLUNG DER ELEKTRONEN AN SPINFLUKTUATIONEN

### 8.1 Ableitung einer Beziehung zur Bestimmung des Koeffizienten $\gamma$ der spezifischen Wärme

Der in der Temperatur  $T$  lineare Anteil der spezifischen Wärme ist durch  $C^{el} = \gamma \cdot T$  definiert. Die Indizierung  $el$  weist daraufhin, daß der elektronische Anteil gemeint ist. Will man  $C^{el}$  bzw.  $\gamma$  berechnen, so erfordert dies die Kenntnis der Entropie oder des thermodynamischen Potentials.

Nach Luttinger (1960) [113] ist das thermodynamische Potential  $\Omega$  einer normalen Fermiflüssigkeit als Funktional der Greenschen Funktion  $g$  darstellbar:

$$(8.1.1) \quad \Omega[g] = \frac{\Phi[g]}{\beta} - \frac{1}{\beta} ([\ln(-g^{-1})](\bar{1}, \bar{1}) - \Sigma(\bar{1}, \bar{1}'; g)g(\bar{1}', \bar{1}))$$

Es gilt  $1 \equiv (\vec{r}_1, \tau_1, \sigma_1)$ ;  $\vec{r}_1$ : Ortskoordinate;  $\sigma_1$ : z-Komponente des Spins;  $\tau_1$ : Zeit auf der imaginären Zeitachse. Über Variable mit einem Querstrich, wie  $\bar{1}$ , wird summiert bzw. integriert. Die  $\bar{\tau}$ -Integrationen erstrecken sich über das Intervall  $[0, -i\beta]$ . Bei  $g$  handelt es sich um eine  $\tau$ -geordnete Greensche Funktion. Das Funktional  $\Phi[g]$  ist als Summe aller nichtzusammenhängenden Graphen ohne Einteilchen-Selbstenergiebeiträge definiert.

Die Selbstenergie  $\Sigma$  kann durch Funktionalableitung aus  $\Phi$  gewonnen werden:

$$(8.1.2) \quad \Sigma(1, 1'; g) = \frac{\delta \Phi[g]}{\delta g(1, 1')}$$

Beziehung (8.1.2) bildet gemeinsam mit der Dysongleichung für  $g$  ein geschlossenes System von Gleichungen, das bei Vorgabe der Greenschen Funktion  $g^0$  des wechselwirkungsfreien Systems im Prinzip gelöst werden kann.

Die folgende Ableitung einer Beziehung für  $\gamma$  folgt in weiten Teilen einer Arbeit von Riedel (1968) [114]. Riedel leitet im Rahmen der 'shielded potential approximation' (SPA) [74], ausgehend von (8.1.1), eine Beziehung für die spezifische Wärme translationsinvarianter Systeme her. Im Unterschied zu [114] werden im weiteren nur Terme berücksichtigt die zu  $C^{el}$  beitragen, also linear in  $T$  sind.

Nach Fouriertransformation von (8.1.1), Bildung der Ableitung nach der Temperatur und einer analytischen Fortsetzung auf reelle Energien  $\epsilon$ , erhält man für die Entropie  $S^{el}$ :

$$(8.1.3) \quad S^{el} = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial T} [\ln(g^a(\epsilon) (g^r(\epsilon))^{-1}) + g^a(\epsilon) \Sigma^a(\epsilon) - g^r(\epsilon) \Sigma^r(\epsilon)]$$

$f(\epsilon)$  steht für die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion;  $g^a, \Sigma^a$  bezeichnen avancierte und  $g^r, \Sigma^r$  retardierte Größen. Die Ortsabhängigkeit der Größen wurde in (8.1.3) unterdrückt.

Unter Benutzung der Sommerfeldentwicklung für  $f(\epsilon)$

$$(8.1.4) \quad f(\epsilon) = \theta(\epsilon_F - \epsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta} \delta'(\epsilon - \epsilon_F) + O(T^4)$$

erhält man die Entropie  $S^{el}$  als führenden Term einer Tieftemperaturentwicklung:

$$(8.1.5) \quad S^{el} = \frac{2}{3} \pi k_B^2 \cdot T [\text{Im } g^r(\epsilon) \frac{\partial}{\partial \epsilon} ((g^o(\epsilon))^{-1} - \text{Re } \Sigma^r(\epsilon))] ]$$

Ableitung von (8.1.5) nach  $T$  liefert schließlich die gesuchte Beziehung für  $\gamma$ :

$$(8.1.6) \quad \gamma = - \frac{2}{3} \pi k_B^2 \iint d\vec{r} d\vec{r}' \text{Im } g(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_F) [\delta(\vec{r} - \vec{r}') - \frac{\partial \text{Re } \Sigma(\vec{r}', \vec{r}; \epsilon)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon = \epsilon_F}] ]$$

Bei  $g, \Sigma$  in (8.1.6) handelt es sich um retardierte Größen. Im weiteren wird auf eine besondere Kenntlichmachung dieser Größen verzichtet. Ein Vergleich von (8.1.6) mit der  $\gamma$  definierenden Beziehung (2.1.11) führt unmittelbar auf eine Relation für die effektive Masse  $m^*/m$ :

$$(8.1.7) \quad \frac{m^*}{m} = 1 + \lambda = - \frac{1}{\pi n(\epsilon_F)} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \operatorname{Im} g(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_F) [\delta(\vec{r} - \vec{r}')] - \left. \frac{\partial}{\partial \epsilon} \operatorname{Re} \Sigma(\vec{r}', \vec{r}; \epsilon) \right|_{\epsilon = \epsilon_F}$$

Gemäß (8.1.7) erfordert die Berechnung von  $m^*/m$  bzw. von  $\lambda$  die Kenntnis der Greenschen Funktion des wechselwirkenden Systems und der Selbstenergie  $\Sigma$  in der Nähe der Fermikante. Wertet man (8.1.7) für den Fall eines translationsinvarianten Systems aus, so erhält man die für ein homogenes Elektronengas üblicherweise angegebene Beziehung [115]:

$$(8.1.8) \quad \frac{m^*}{m} = \frac{\left( 1 - \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma(q; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon = \epsilon_F, q = p_F^{j\text{el}}}}{\left( 1 + \frac{1}{2p_F^{j\text{el}}} \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma(q; \epsilon)}{\partial q} \right) \Big|_{\epsilon = \epsilon_F, q = p_F^{j\text{el}}}}$$

## 8.2 Selbstenergie der Spinfluktuationen in der Ringdiagramm-Näherung im Rahmen der LSDFA

Die Selbstenergie  $\Sigma$  ist im wesentlichen durch eine Funktionalableitung des thermodynamischen Potentials  $\Omega$  nach  $g$  bestimmt (8.1.2). Unter Ausnutzung der von Luttinger [113] entwickelten Störungstheorie für  $\Omega$  und der Behandlung der dynamischen Spinsuszeptibilität im Rahmen der LSDFA nimmt die Selbstenergie folgende Gestalt an:

$$(8.2.1) \quad \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon) = - \frac{3}{\beta} \sum_{\omega_m} K_{XC}(\vec{r}) g(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon + \omega_m) \left[ \chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m) - \frac{1}{2} \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m) \right] K_{XC}(\vec{r}')$$

Die Summe erstreckt sich über alle Bose-Matsubarafrequenzen. Der Faktor 3 in (8.2.1) folgt aus der Berücksichtigung zweier transversaler Spinflip-Moden ( $m=+1$ ) und einer longitudinalen Mode ( $m=0$ ) [5]. Die Selbstenergie in der oben gegebenen Form entspricht der "Ringdiagramm"-Näherung für  $\Omega$ , die z.B. in den Arbeiten von Doniach und Engelsberg [25] und Brinkman und Engelsberg [26] Anwendung fand.

Um eine Doppelzählung eines Beitrags zweiter Ordnung zu  $\Sigma$  zu kompensieren, ist es notwendig in (8.2.1)  $1/2 \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega_m)$  abzuziehen. Diese Korrektur wurde von McDonald (1981) [116], im Rahmen einer Berechnung der Selbstenergie in Kontaktpotentialnäherung, vorgenommen. Hartree-Terme sind in der Beziehung (8.2.1) für  $\Sigma$ , im Gegensatz zur Arbeit McDonalds, nicht berücksichtigt. Da in die Beziehung für  $m^*/m$  (8.1.7) nur die Ableitung der Selbstenergie an der Fermikante eingeht, spielen sie bei der Berechnung der effektiven Masse eine untergeordnete Rolle.

In einigen Arbeiten [26, 116], die  $\Sigma$  im Rahmen einer Kontaktpotentialwechselwirkung behandeln, enthalten die für  $\Sigma$  angegebenen Beziehungen auch noch Dichtefluktuationsbeiträge. Die Dichtefluktuationen werden dabei durch die gleiche Kopplungskonstante wie die Spinfluktuationen charakterisiert. Wie aus den in Kapitel 3.1 abgeleiteten Beziehungen (3.1.7-3.1.8) hervorgeht, gehen im Unterschied dazu im Rahmen der LSDFA unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale in die Berechnung von Dichte- und Spindichtefluktuationen ein. Deshalb werden in (8.2.1) nur reine Spinfluktuationsbeiträge berücksichtigt.

Nach analytischer Fortsetzung kann die Selbstenergie nach (8.2.1) als Integral über alle möglichen reellen, positiven Anregungsfrequenzen geschrieben werden:

$$(8.2.2) \quad \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon) = \frac{3}{\pi^2} K_{xc}(\vec{r}) K_{xc}(\vec{r}') \int_0^{\infty} d\omega [\text{Im } \chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) - \frac{1}{2} \text{Im } \chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] \\ \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx \text{Im } g(\vec{r}, \vec{r}'; x) \left[ \frac{n(\omega) + f(x)}{x - \omega - \varepsilon} + \frac{n(\omega) + f(-x)}{x + \omega - \varepsilon} \right]$$

$n(\omega)$ : Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

### 8.3 Effektive Masse und Kopplungsfunktion

Geht man mit der Formel (8.2.2) in die für beliebige Wechselwirkungen geltende Beziehung für die effektive Masse (8.1.7) ein, so erhält man:

$$(8.3.1) \quad \left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{spin}} = - \frac{1}{\pi n(\epsilon_F)} \left[ \int d\vec{r} \operatorname{Im} g(\vec{r}, \vec{r}; \epsilon_F) \right. \\ \left. - \frac{3}{\pi^2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \int_0^{\infty} d\omega [\operatorname{Im} \chi^S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) - \frac{1}{2} \operatorname{Im} \chi^P(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)] K_{XC}(\vec{r}) K_{XC}(\vec{r}') \right. \\ \left. \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dx \operatorname{Im} g(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_F) \operatorname{Im} g(\vec{r}', \vec{r}; x) \left( \frac{\Theta(\epsilon_F - x)}{(x - \omega - \epsilon_F)^2} + \frac{\Theta(x - \epsilon_F)}{(x + \omega - \epsilon_F)^2} \right) \right]$$

Die Beziehung (8.3.1) gilt für  $T = 0$  K. Bose-Terme in der Selbstenergie (8.2.2) tragen nicht zu  $\left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{spin}}$  bei.

Bei der in (8.3.1) auftretenden Größe  $g$  handelt es sich, wie bereits erwähnt, um eine "angezogene" Greensche Funktion. Ihre Berechnung erfordert die simultane Lösung der Gleichung (8.2.2) und der Dysongleichung für  $g$ . Da die Probleme, die bei der Lösung dieser gekoppelten, in den  $g$  zudem nichtlinearen Ortsraumgleichungen auftreten, nicht gelöst sind, ist eine weitere Näherung nicht zu vermeiden. Sie besteht in der Ersetzung der "angezogenen" Greenschen Funktion  $g$  durch die unrenormierte Einteilchen (Bandstruktur)-Greensche-Funktion  $g_p^0$ .

Wie man im Fall eines homogenen Elektronengases zeigen kann, entspricht die Ersetzung der Greenschen Funktion an der Fermikante in (8.3.1) einer Vernachlässigung der  $q$ -Abhängigkeit der Selbstenergie in der Beziehung (8.1.8).

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Systemen die Bloch-symmetrie besitzen ist es vorteilhaft die Gleichung (8.3.1) in Termen von Blochfouriertransformierten zu schreiben. Die Berechnung von  $(\frac{m^*}{m})_{\text{spin}}$  bzw.  $\lambda_{\text{spin}}$  läßt sich dann in eine Reihe von Einzelschritten zerlegen:

$$(8.3.2) \quad \lambda_{\text{spin}} \equiv \left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{spin}}^{-1} = 2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \left[ 3 \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \frac{d\vec{q}}{\Omega_{\text{BZ}}} F(\vec{q}, \omega) \right]$$

$$(8.3.3) \quad F(\vec{q}, \omega) = \int_{\Omega_{\text{WS}}} d\vec{\rho} d\vec{\rho}' K_{\text{XC}}(\rho) K_{\text{XC}}(\rho') \left[ \text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{S}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) \right] \pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$$

$$(8.3.4) \quad \pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \frac{\omega}{2\pi^3 n(\epsilon_{\text{F}})} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[ \frac{\Theta(\epsilon_{\text{F}} - x)}{(x - \omega - \epsilon_{\text{F}})^2} + \frac{\Theta(x - \epsilon_{\text{F}})}{(x + \omega - \epsilon_{\text{F}})^2} \right]$$

$$\sum_{\vec{R}_j} e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \text{Im} g_{\text{P}}^{\text{O}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}' + \vec{R}_j; \epsilon_{\text{F}}) \text{Im} g_{\text{P}}^{\text{O}}(\vec{\rho}' + \vec{R}_j, \vec{\rho}; x)$$

Der erste Schritt besteht nach (8.3.4) in der Berechnung der frequenzabhängigen Kopplungsfunktion  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ . In Kapitel 8.4 wird auf diese Größe und ihre Berechnung durch BZ-Integration näher eingegangen. In einem zweiten Schritt (8.3.3) wird dann die ortsabhängige Kopplungsgröße  $K_{\text{XC}}(\rho) \pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) K_{\text{XC}}(\rho')$  an die entsprechende  $\vec{q}$ - $\omega$ -Mode des Spinfluktuationsspektrums, charakterisiert durch die ebenfalls ortsabhängigen Größen  $\text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{S}(\text{P})}(\vec{\rho}; \vec{\rho}'; \omega)$ , gekoppelt und über die Wigner-Seitz-Zelle (Kugel) integriert.  $\lambda_{\text{spin}}$  ergibt sich schließlich gemäß (8.3.2) durch Integration von  $F(\vec{q}, \omega)$  über die erste Brillouinzone und einer anschließenden gewichteten Integration über alle möglichen Anregungsfrequenzen.

Die Beziehungen (8.3.2-8.3.4) zeigen eine große formale Ähnlichkeit zu den entsprechenden Ausdrücken, die sich im Fall der Elektronen-Phononkopplung ergeben. So findet z.B. der in (8.3.2) in

eckigen Klammern stehende Ausdruck bei der Elektron-Phonon-Kopplung seine Entsprechung in der Eliashbergfunktion  $\alpha^2_F(\omega)$ .

Ersetzt man in der Beziehung für die Kopplungsfunktion  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  die Energie  $x$  durch die Fermienergie  $\varepsilon_F$ , so entsteht ein Ausdruck wie er üblicherweise bei der Elektron-Phonon-Kopplung Anwendung findet. Diese Näherung, im folgenden einfach 'Phononen-Näherung' genannt, erweist sich im Fall der Kopplung der Elektronen an Phononen als sehr gut. Die Ursache dafür liegt in dem sich nur über einen kleinen Frequenzbereich ( $\omega_{\max} \approx 20$  meV) erstreckenden Phononenspektrum. Damit sind nur Anregungen in unmittelbarer Nähe der Fermikante möglich.

Bei der Kopplung der Elektronen an das Spinfluktuationsspektrum liegen die Verhältnisse ganz anders. Wie aus der Diskussion der Spektralfunktionen  $\text{Im } \chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  im siebten Kapitel klar hervorgeht ist in Pd und V selbst für die kleinsten betrachteten Wellenvektoren der relevante Frequenzbereich weitaus größer als bei den Phononen. Hinzu kommt noch, daß die für die Kopplung besonders wichtigen großamplitudigen Intrabandpeaks mit wachsender Wellenzahl zu größeren Frequenzen verschoben werden. Deshalb stellt die "Phononen-Näherung" eine, zumindest für Pd und V, nicht-zuvertretende Näherung im Zusammenhang mit der Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$  dar.

Ein weiterer großer Unterschied zur Elektron-Phonon-Kopplung besteht im Kopplungspotential. Während das ortsabhängige Austauschkorrelationspotential s-Symmetrie besitzt, hat das in die Elektron-Phonon-Kopplung eingehende Auslenkungspotential p-Charakter.

Zu erwähnen ist auch noch, daß die zur Eliashbergfunktion analoge Spektralfunktion (8.3.2) im Limes  $\omega \rightarrow 0$  linear und nicht quadratisch mit  $\omega$  verschwindet.

#### 8.4 Darstellung der Kopplungsfunktion durch Bandstrukturgrößen - Diskussion des generell zu erwartenden Verhaltens der Kopplungsfunktion

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (3.3.1-3.3.2) kann  $\pi_{\vec{q}}^{\rightarrow}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  alternativ zu (8.3.4) dargestellt werden:

$$(8.4.1) \quad \pi_{\vec{q}}^{\rightarrow}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \frac{\omega}{2\pi n(\epsilon_F)} \sum_{nn'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \left( \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})})}{(\epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})} - \omega - \epsilon_F)^2} + \frac{\Theta(\epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})} - \epsilon_F)}{(\epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})} + \omega - \epsilon_F)^2} \right) \cdot \delta(\epsilon_{n, (\vec{k})} - \epsilon_F) \psi_{\vec{k}n}^{\rightarrow}(\vec{\rho}) \psi_{\vec{k}n}^{\rightarrow*}(\vec{\rho}') \psi_{\vec{k} + \vec{q}n'}^{\rightarrow*}(\vec{\rho}) \psi_{\vec{k} + \vec{q}n'}^{\rightarrow}(\vec{\rho}')$$

In (8.4.1) gehen in ähnlicher Weise wie in  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  (3.3.4-3.3.5) die Blochfunktionen und Energiedispersionen der Bänder ein.

Zur Kopplungsfunktion  $\pi_{\vec{q}}^{\rightarrow}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  tragen sowohl virtuelle Übergänge von besetzten Zuständen  $\epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})} < \epsilon_F$  zur Fermienergie als auch von der Fermikante zu unbesetzten Zuständen  $\epsilon_{n, (\vec{k} + \vec{q})} > \epsilon_F$  bei. Die Beiträge zu  $\pi_{\vec{q}}^{\rightarrow}$  kommen sowohl von Intra- ( $n=n'$ ) als auch von Interbandübergängen ( $n \neq n'$ ). Genauer gesagt sind wegen der Deltafunktion in (8.4.1) nur die Bänder  $n$  beteiligt, die die Fermifläche aufbauen. Für die Bänder  $n'$  gibt es keine Einschränkung. Der Wellenvektor  $\vec{q}$  entspricht dem Wellenvektor der Spinfluktuation die am Streuprozess beteiligt ist.

$\pi_{\vec{q}}^{\rightarrow}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  kann in vollständiger Analogie zu der in Kapitel 6.1 und in Anhang B ausgeführten Methode zur Bestimmung von  $\chi_{\vec{q}}^P(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  berechnet werden:

$$(8.4.2) \quad \pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_{LL'} \sum_{\substack{\ell_1 \ell_2 \\ \ell'_1 \ell'_2}} \sum_{\substack{\kappa_1 \kappa_2 \\ \kappa'_1 \kappa'_2}} W_L(\hat{\rho}) \Phi_{\ell_1 \ell_2 \kappa_1 \kappa_2}(\rho) \\ \cdot \hat{\pi}_{\substack{\ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2 \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2}}^{LL'}(\vec{q}, \omega) \Phi_{\ell'_1 \ell'_2 \kappa'_1 \kappa'_2}(\rho') W_{L'}(\hat{\rho}')$$

$$(8.4.3) \quad \hat{\pi}_{\substack{\ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2 \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2}}^{LL'}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega}{2\pi n(\epsilon_F)} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\hat{k}}{\Omega_{BZ}} \sum_{\text{ann}'i} \frac{k^2}{|\partial_{\hat{k}} \epsilon_n(k\hat{k})|} \\ \left[ \frac{\Theta(\epsilon_F - \epsilon_n(k\hat{k} + \vec{q}^\alpha))}{(\epsilon_n(k\hat{k} + \vec{q}^\alpha) - \omega - \epsilon_F)^2} + \frac{\Theta(\epsilon_n(k\hat{k} + \vec{q}^\alpha) - \epsilon_F)}{(\epsilon_n(k\hat{k} + \vec{q}^\alpha) + \omega - \epsilon_F)^2} \right] \Big|_{k=k_p^{\text{ann}'i}} \\ \tilde{C}_{\substack{\kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2 \\ \ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2}}^{LL'}(k_p^{\text{ann}'i})$$

Die Definition der einzelnen Größen  $(\Phi, \tilde{C})$  ist in Anhang B nachzulesen. Im Unterschied zu den dortigen Ausführungen ist  $k=k_p^{\text{ann}'i}$  als Lösung der Gleichung

$$(8.4.4) \quad \epsilon_n(k\hat{k}) = \epsilon_F$$

definiert. Nach (8.4.3) tragen insbesondere die Bänder stark zu  $\pi_{\vec{q}}$  bei, die an der Fermienergie flach verlaufen. Daher sind Substanzen deren Fermifläche zu relativ großen Teilen von flachen Bändern gebildet werden für eine starke Kopplung  $\pi_{\vec{q}}$  prädestiniert. Für Pd und V ist diese Bedingung erfüllt.

Der genaue Beitrag der von diesen Teilen der Fermifläche herrührt hängt empfindlich von der genauen Position im  $\vec{k}$ -Raum und der Gestalt der Bänder ab. Die Energienenner in Gleichung (8.4.1) bzw. (8.4.3) sorgen dafür, daß für kleine  $\vec{q}, \omega$ -Werte eine starke Variation von  $\pi_{\vec{q}}$  als Funktion dieser Größen zu erwarten ist. In diesem  $\vec{q}, \omega$ -Bereich sind, wie man direkt an den Energienennern ablesen kann, dominante Beiträge von Intrabandübergängen zu erwarten, da dann  $\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q}) \approx \epsilon_n(\vec{k})$  gilt. Außerdem sind sich in diesem Fall auch die Blochfunktionen  $\psi_{\vec{k}+\vec{q}n}(\vec{\rho})$  und  $\psi_{\vec{k}}(\vec{\rho})$  sehr ähnlich.

9. BEITRAG DER SPINFLUKTUATIONEN ZUR SPEZIFISCHEN WÄRME

9.1 Resultate für Pd

Eine Diskussion der Größe  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  unter Berücksichtigung der vollen Ortsabhängigkeit ist kaum möglich. Deshalb ist es sinnvoll eine räumlich gemittelte Kopplungsfunktion  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  zu betrachten.  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  ist in Analogie zu  $\chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  als Diagonaleil der Doppeltfouriertransformierten der Größe  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  definiert:

$$(9.1) \quad \pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = \iint_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) e^{-i\vec{q}(\vec{\rho} - \vec{\rho}')}$$

Abbildung 26 zeigt  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  als Funktion der Frequenz. Es wurden die gleichen Wellenvektoren gewählt, die bereits im Zusammenhang mit der Diskussion der Spektralfunktionen  $\text{Im } \chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  betrachtet wurden.

Eine Analyse der für  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  relevanten Übergänge zeigt, daß sie überwiegend vom fünften und sechsten Band an der Fermikante herrühren. Beiträge des vierten Bands fallen dagegen kaum ins Gewicht. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 diskutierten Bandstrukturergebnissen.

Wie in den Spektralfunktionen  $\text{Im } \chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  dominieren im Bereich kleiner Wellenzahlen ( $q < 0.2$  d.u.) die entsprechenden virtuellen Intrabandübergänge. Die Übergänge des fünften und sechsten Bands spielen hier die Hauptrolle. Für größere Wellenvektoren ( $q > 0.2$  d.u.) gewinnen dann auch Interbandübergänge immer mehr an Bedeutung. Bis etwa  $\omega = 0.7$  eV beobachtet man einen steilen Abfall der  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven. Für höhere Frequenzen schwächt sich dieses Verhalten ab und  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  fällt nur noch langsam ab.

Dieses charakteristische Verhalten der  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven zeigt, daß eine Näherung der Einteilcheneigenschaften die  $\pi$  bestimmen durch ihre Werte an der Fermikante nicht angemessen ist. Man kann

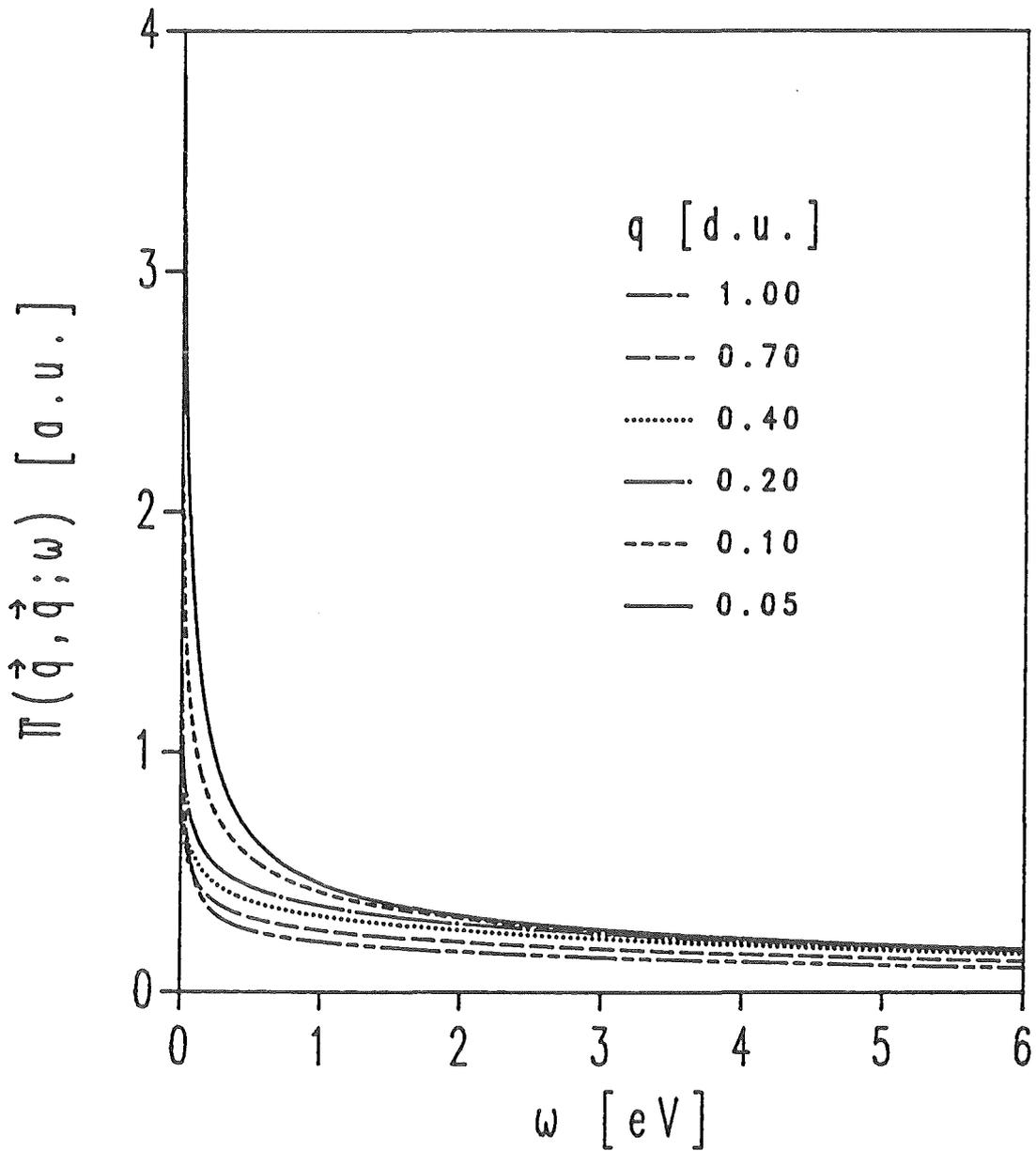


Abb. 26 Die Kopplungsfunktion  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von Pd  
 Dargestellt ist  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  als Funktion der Frequenz  $\omega$   
 für eine Reihe von Wellenzahlen  $q$  längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ .

nämlich dann zeigen, daß diese "Phononen-Näherung" gemäß (8.3.4) zu einer frequenzunabhängigen Kopplung führt.

Die Wellenzahlabhängigkeit von  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  ist nicht monoton und kann auch durch keine einfache analytische Beziehung beschrieben werden. Im ganzen betrachteten  $\vec{q}, \omega$ -Bereich liefern Intra- und Interbandübergänge bei denen das fünfte Band involviert ist, die größten Beiträge zu  $\pi$ .

Die große Zahl möglicher virtueller Übergänge führt zu den abgebildeten glatten  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven. Eine wichtige Rolle dabei spielt auch, daß  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten BZ-Integrationsmethode berechnet wurde. Es zeigt sich nämlich, daß bei der Verwendung einfacherer statistischer "sampling"-Methoden rein durch die Methode bedingte unphysikalische Strukturen in den Kurven auftreten können.

Die Untersuchung von  $\chi^{s(p)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  bzw.  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  erlaubt eine angemessene Diskussion der Bandstruktureffekte und der durch die Austausch- und Korrelationswechselwirkung in  $\chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  verursachten Verstärkungseffekte. Sowohl ihr  $\vec{q}, \omega$ -Bereich als auch ihre Amplitude können mit den korrespondierenden Größen einfacher Modelltheorien wie dem Einband-Modell verglichen werden. Aufgrund der Struktur der Beziehung (8.3.3) ist jedoch klar, daß ihre Kenntnis zur Berechnung von  $F(\vec{q}, \omega)$  nicht ausreicht. Man stellt vielmehr fest, daß die Ortsabhängigkeit der Blochfouriertransformierten  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{s(p)}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  von entscheidender Bedeutung ist.

Die Ortsabhängigkeit beider Größen ist für jede der Koordinaten  $\vec{\rho}, \vec{\rho}'$  durch das Produkt zweier Einteilchen-Wellenfunktionen bestimmt. Für Übergangsmetalle wie Pd und V kommt den d-Wellenfunktionen die größte Bedeutung zu. Es sei hier auf die Diskussion in Abschnitt 7.1.2 verwiesen. Die daraus resultierende starke  $\vec{\rho}$ -Abhängigkeit der Größen, die in die Beziehung (8.3.3) eingehen, führt letztlich dazu, daß näherungsweise Berechnungen von  $F(\vec{q}, \omega)$

basierend auf raumgemittelten bzw. fouriertransformierten Größen zu keinen quantitativ sinnvollen Resultaten führen. Die Wendung "quantitativ nicht sinnvoll" bedeutet, daß zwar  $F(\vec{q}, \omega)$  ausgewertet nach (8.3.3) und eine Größe  $\bar{F}(\vec{q}, \omega) \sim \pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega) (\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega) - \frac{1}{2} \text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega))$  gleiche Strukturen zeigen, die Amplitudenverhältnisse in  $\bar{F}(\vec{q}, \omega)$  jedoch stark verzerrt werden.

$F(\vec{q}, \omega)$  ist in den Abbildungen 27 und 28 als Funktion der Frequenz  $\omega$  dargestellt. Wie man anhand eines Vergleichs mit den  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven (Abb. 15, 16) erkennt, spiegeln sich die Strukturen der Spektralfunktion in  $F(\vec{q}, \omega)$  wider. Bedingt durch die diskutierte Frequenzabhängigkeit von  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  im Bereich kleiner  $\omega$ -Werte kommen die Strukturen bei eben diesen Frequenzen in  $F(\vec{q}, \omega)$  noch stärker heraus als in  $\text{Im } \chi^{S(P)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ . Deshalb stammen gemäß der Beziehung (8.3.2) auch die Hauptbeiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}$  aus diesem Frequenzbereich ( $\omega < 0.5$  eV).

Die Auswertung von (8.3.2) erfolgte, indem zuerst die Frequenzintegration und dann die  $\vec{q}$ -Integration ausgeführt wurde. Diese Vorgehensweise wurde durch den Umstand nahegelegt, daß  $\int d\omega F(\vec{q}, \omega)$  relativ glatt von  $\vec{q}$  abhängt. Bei der Integration über die erste Brillouinzone wurde Isotropie bezüglich der  $\vec{q}$ -Abhängigkeit von  $F(\vec{q}, \omega)$  angenommen. Der bei dieser Integration auftretende Phasenfaktor  $q^2$  führt dazu, daß die Hauptbeiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}$  aus dem Außenbereich der Brillouinzone ( $q > 0.5$  d.u.) kommen. Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß  $F(\vec{q}, \omega)$  am Rand der Brillouinzone, d.h. bei  $\vec{q} = (1, 0, 0)$  d.u., besonders große Werte im Bereich kleiner Frequenzen annimmt. Die Ursache dafür ist der bereits in Kapitel 7.1.1 erwähnte niederfrequente Intra-bandpeak in  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ , der natürlich auch in  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  auftritt.

Im Rahmen der eben beschriebenen Vorgehensweise erhält man einen Wert von  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}} = 0.16$ . Dieser Wert ist, bedenkt man, daß den Rechnungen nur die sechs niedrigsten Valenzbänder zugrunde liegen, im Sinne einer unteren Grenze für  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$  zu interpretieren.

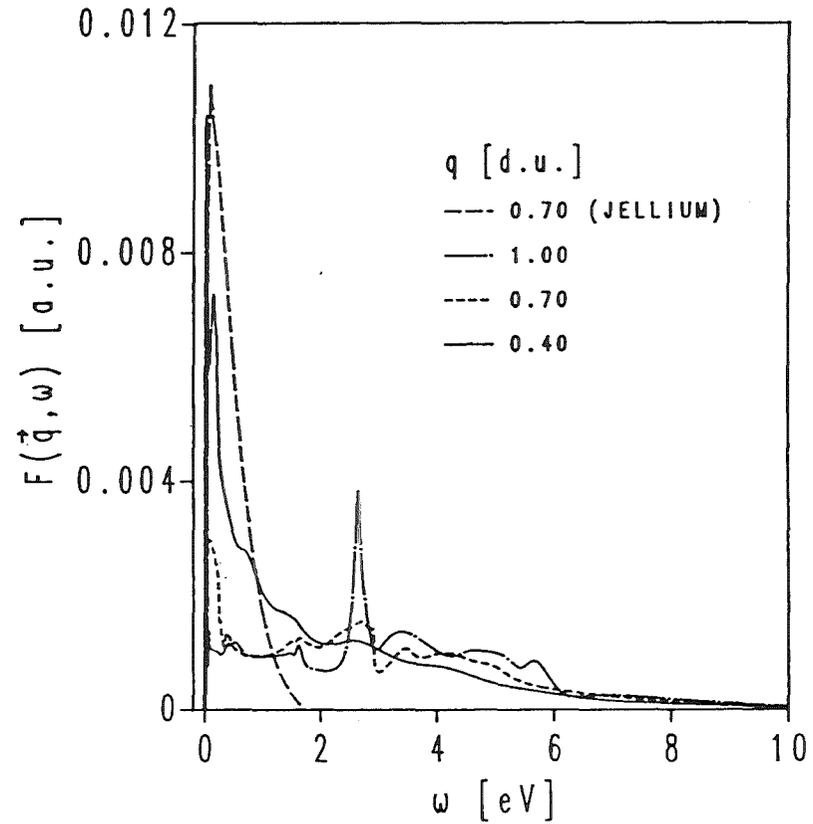
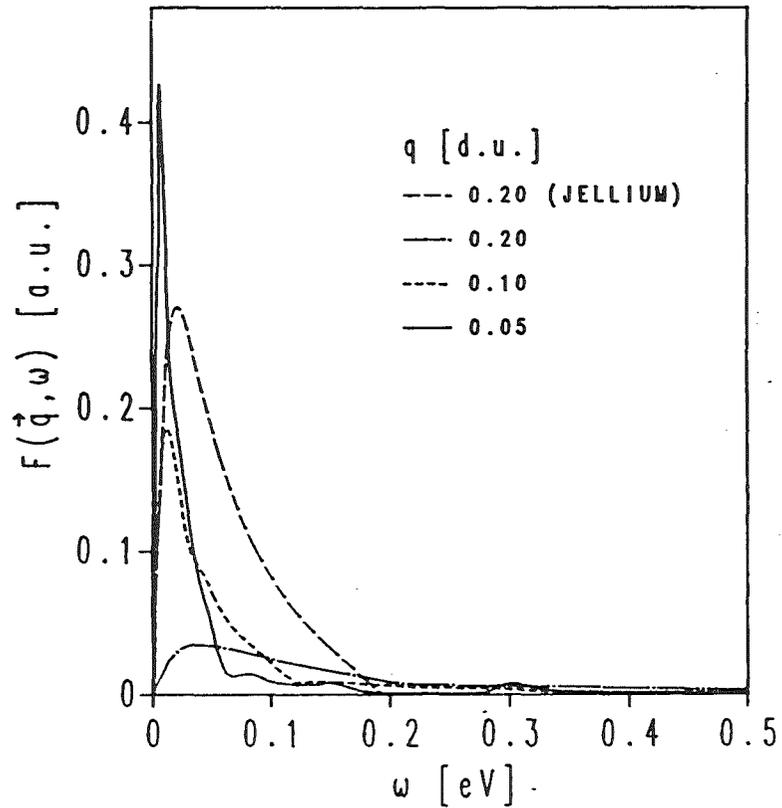


Abb. 27,28  $F(\vec{q}, \omega)$  von Pd

Dargestellt ist  $F(\vec{q}, \omega)$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  für die Wellenzahlen  $q = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7$  und  $1.0$  d.u. längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ . Die Jellium-Kurven für  $q = 0.2$  und  $0.7$  d.u. wurden aus Darstellungsgründen mit einem Faktor  $0.1$  multipliziert.

Eine von Stenzel und Winter [61] in ähnlicher Weise durchgeführte Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$  ergab im Vergleich dazu einen Wert von 0.25.  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $\chi_{\vec{q}}^{\text{S}(p)}(\rho, \rho'; \omega)$  wurden in [61] jedoch nur näherungsweise durch Ortsraumsummen vom Typ (3.2.2) berechnet. Deshalb ist ein direkter Vergleich dieser beiden Resultate schwierig.

In der vorliegenden Arbeit wurden bei der Berechnung von  $\text{Im}\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  nur die sechs energetisch am niedrigsten liegenden Bänder berücksichtigt. Durch Vergleich der  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Kurve (Abb. 11) mit derselben Größe aus [61] kann man den Beitrag zu  $\lambda_{\text{spin}}$  abschätzen, der von den vernachlässigten Bändern herrührt. Voraussetzung ist allerdings, daß man die Unterschiede in  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  zur Gänze auf diesen Effekt und nicht auf die Näherungen, die in [61] bei der Berechnung dieser Größe gemacht wurden, zurückführt.

Bildet man die Quotienten von  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  aus [61] mit den  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Werten der vorliegenden Arbeit, so gewinnt man einen wellenzahlabhängigen Skalierungsfaktor  $f(q)$ . Man findet, daß  $f(q)$  bei  $q=0$  ungefähr 1 ist und zum Rand der Brillouinzone hin monoton auf etwa 1.4 anwächst.  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  aus [61] liegt also mit wachsendem  $q$ -Wert immer deutlicher über der Kurve in Abb. 11. Geht man nun mit  $\tilde{\chi}_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = f(q) \cdot \text{Re} \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) + i \text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  in (3.2.1) ein, so erhält man eine Spektralfunktion  $\text{Im} \tilde{\chi}_{\vec{q}}^{\text{S}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  in der Interbandübergänge zu höher liegenden Bändern ( $n' > 6$ ) näherungsweise berücksichtigt sind.

Da für  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$  der Frequenzbereich  $\omega \leq 0.5$  eV die Hauptrolle spielt, stellt eine frequenzunabhängige Skalierung allein des Realteils eine gute Näherung dar. Die Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$  (8.3.2-8.3.4) mit  $\tilde{\chi}_{\vec{q}}^{\text{S}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  ergibt einen um etwa 0.04 größeren Wert als die unskalierte Rechnung.

Wegen der Näherungen in [61] ist es aber durchaus nicht sicher ob die gefundenen Unterschiede in  $\chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$  allein auf die über die Dispersionsrelation (6.2.1) ins Spiel kommenden nicht be-

rücksichtigten Interbandübergänge ( $n' > 6$ ) zurückgeführt werden können. Abschließend läßt sich dieser Punkt erst durch eine Rechnung mit einer erweiterten Zahl von Bändern klären.

## 9.2 Vergleich mit dem Einband-Modell

Im Zusammenhang mit dem für  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$  gefundenen Wert stellt sich die Frage warum  $\lambda_{\text{spin}}$  in einfachen Modellrechnungen oftmals eklatant überschätzt wird.

Betrachtet man das Einband-Modell von Schrieffer [5], das in Kapitel 2.1 näher besprochen wurde, so erhält man durch Auswertung von (2.1.12) mit einem Stonerenhancement von  $S=9.4$  einen Wert von  $\lambda_{\text{spin}}=5.1$ . Führt man in (2.1.12) in Analogie zu (8.3.3) auch noch die Subtraktion der Paulisuszeptibilitätsfunktion durch, so endet man bei  $\lambda_{\text{spin}}=3.5$ . Auch dieser Wert ist noch um einen Faktor 20 größer als  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$ . Um diese Diskrepanz verstehen zu können, muß man  $F(\vec{q}, \omega)$  für das Einband-Modell untersuchen. Es gilt:

$$(9.2.1) \quad F^{\text{jel}}(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{2\Omega_{\text{WS}} (p_{\text{F}}^{\text{jel}})^2} \left(\frac{S-1}{S}\right)^2 \frac{1}{q} \left[ \theta\left(1 - \frac{q}{2p_{\text{F}}^{\text{jel}}}\right) + \frac{\omega^2 + 2p_{\text{F}}^{\text{jel}} q \omega}{q^4 - (2p_{\text{F}}^{\text{jel}} q + \omega)^2} \theta\left(1 - \frac{q}{2p_{\text{F}}^{\text{jel}}}\right) + \frac{2p_{\text{F}}^{\text{jel}} q \omega}{(q^2 + \omega)^2 - 4(p_{\text{F}}^{\text{jel}} q)^2} \theta\left(\frac{q}{2p_{\text{F}}^{\text{jel}}} - 1\right) \right] \\ \cdot \left[ \text{Im } \chi^{\text{s jel}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) - \frac{1}{2} \text{Im } \chi^{\text{p jel}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) \right] / \chi^{\text{p jel}}(0, 0; 0)$$

Das für eine Jellium-Modellgröße ungewohnte Auftreten des Volumens der Wigner-Seitz-Zelle  $\Omega_{\text{WS}}$  wird allein durch die in (8.3.2-8.3.4) vorgenommene Unterteilung in Einzelschritte bei der Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$  bedingt. Alle weiteren in Gleichung (9.2.1) auftretenden Größen wurden bereits in Kapitel 2.1 eingeführt und definiert.

Setzt man  $F^{\text{jel}}(\vec{q}, \omega)$  in die Beziehung (8.3.2) ein, so geht sie bei alleiniger Berücksichtigung des ersten Terms in (9.2.1) in die von Schrieffer für  $\lambda_{\text{spin}}$  abgeleitete Relation (2.1.12) über. Von dem Unterschied, der aufgrund der Subtraktion von  $\frac{1}{2} \text{Im } \chi^{\text{p jel}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  in (9.2.1) auftritt, sei hier abgesehen.

Der zweite und dritte Term in (9.2.1) tauchen in der Schrieffer-Formel (2.1.12) nicht auf. Der Grund dafür ist, daß sie in Analogie zur Elektron-Phonon-Kopplung im Rahmen der "Phononen-Näherung" abgeleitet wurde. Durch diese Näherung kommt ein das Fluktuationsspektrum begrenzender Cutoff-Parameter  $q_C = 2p_F^{jel}$  ins Spiel. Ein weiterer Effekt dieser Näherung besteht in der Vernachlässigung des explizit frequenzabhängigen zweiten Terms in  $F^{jel}(\vec{q}, \omega)$ .

Für Systeme mit großem Stonerenhancement hat dieser Term jedoch keinen besonders großen Einfluß auf  $\lambda_{spin}$ . Mit  $S = 9.4$  führt die Berücksichtigung dieses Terms zu einem etwas niedrigeren Wert von etwa  $\lambda_{spin} = 3.2$ . Der durch die "Phononen-Näherung" verursachte Wellenzahl-Cutoff  $q_C$  und der damit im Fall eines Elektronengases korrespondierende Frequenz-Cutoff  $\omega_C$  muß letztlich im Sinne einer zusätzlichen Modellannahme interpretiert werden.

Die Einführung eines zusätzlichen Parameters neben  $p_F^{jel}$ , z.B. der Fermienergie  $\epsilon_F^{jel}$  respektive einer effektiven Masse, ändert nichts an den gemachten Aussagen.

Unter Verwendung der von Doniach (1967) [103] angegebenen Parameterwerte  $p_F^{jel} = 0.63 \text{ \AA}^{-1}$  und  $\epsilon_F^{jel} = 0.25 \text{ eV}$  und des Cutoffs  $q_C = 2p_F^{jel}$  wurde  $F^{jel}(\vec{q}, \omega)$  für  $q = 0.2 \text{ d.u.}$  und  $q = 0.7 \text{ d.u.}$  berechnet. Diese Jellium-Kurven sind neben  $F(\vec{q}, \omega)$  in Abb. 27 bzw. 28 aufgetragen. Im für die Berechnung von  $\lambda_{spin}$  relevanten Frequenzbereich liegen die Jellium-Kurven deutlich über den entsprechenden  $F(\vec{q}, \omega)$ -Kurven.

Die starke Überschätzung von  $F(\vec{q}, \omega)$  im Einband-Modell kann im wesentlichen auf eine Überschätzung der Stärke der Kopplung der Elektronen an die Spinfluktuationen zurückgeführt werden.

Der Frequenzbereich von  $F^{jel}(\vec{q}, \omega)$  wird durch die wellenzahlabhängige Cutoff-Frequenz  $\omega_C$  ( $\omega_C = 0.321 \text{ eV}$  für  $q = 0.2 \text{ d.u.}$ ,

$\omega_c = 1.66$  eV für  $q = 0.7$  d.u.) beschränkt. Im Gegensatz dazu treten bei der in dieser Arbeit vorgestellten Behandlung von  $\lambda_{\text{spin}}$  keine Frequenzcutoffs auf. Im Fall des Pd führt aber die Frequenzabhängigkeit von  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^{\text{S}(\text{P})}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  und  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  dazu, daß die Beiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}$  aus den Bereichen  $\omega > \omega_c$  klein sind. Wichtiger ist die Tatsache, daß wegen des Cutoffs ( $q_c = 2p_{\text{F}}^{\text{jel}} = 0.667$  a.u.)  $F^{\text{jel}}(\vec{q}, \omega)$  für größere Wellenzahlen identisch verschwindet. Bei der vollen Rechnung (8.3.2-8.3.4) kommen im Gegensatz dazu aus diesem Wellenzahlbereich noch bedeutende Beiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$ .

Die Summe der beschriebenen Effekte führt letztlich dazu, daß der im Einband-Modell gefundene Wert von  $\lambda_{\text{spin}}$  um etwa einen Faktor 20 über  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}}$  liegt.

### 9.3 Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur effektiven Masse von Pd

Die effektive Masse  $(\frac{m^*}{m})_{\text{spin}} = 1 + \lambda_{\text{spin}}$  die auf Spinfluktuationen zurückgeführt werden kann ist bei Kenntnis des Koeffizienten der spezifischen Wärme  $\gamma$  durch (2.1.11) bestimmt. Voraussetzung ist allerdings, daß man auch alle von anderen Wechselwirkungsmechanismen herrührenden Beiträge zu  $\frac{m^*}{m}$  kennt. Darüber hinaus geht auch noch die Einteilchenzustandsdichte  $n(\epsilon_{\text{F}})$  in diese Beziehung ein. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß in Pd neben  $\lambda_{\text{spin}}$  nur noch von der Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda_{\text{phon}}$  nennenswerte Beiträge zu  $\lambda = \frac{m^*}{m} - 1$  kommen.

Der elektronische Anteil der spezifischen Wärme von Pd wurde von Budworth et al. (1960) [96] bestimmt. Durch Extrapolation nach  $T = 0$  K gelangt man zu  $\gamma = 9.42 \pm 0.02$  mJ Mol<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>. Dieser Wert stimmt mit den Resultaten anderer experimenteller Arbeiten [117, 118] gut überein. Eine erste größere Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $\lambda_{\text{spin}}$  wird durch die Streuung theoretisch ermittelter Zustandsdichtewerte verursacht. So liegen die Resultate nichtrelativistischer Bandstrukturrechnungen mit Werten von 14.85, 15.55 und 15.7 Zustände Atom<sup>-1</sup>Spin<sup>-1</sup>Ry<sup>-1</sup> [87, 6, 83] deutlich unter

den relativistischen Werten 16.35, 16.98 und 17.0 Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$  [90,55,91]. Zusammen mit dem experimentell bestimmten  $\gamma$ -Wert folgt daraus für  $\lambda$  ein möglicher Wertebereich der etwa von 0.5 bis 0.7 reicht. Bewertet man die Ergebnisse der relativistischen Bandstrukturrechnungen höher, so kommt man zu dem Schluß, daß der wahre Wert von  $\lambda$  eher an der unteren Grenze dieses Bereichs liegen wird.

Mit Hilfe einer Analyse der Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$  konnten Knapp und Jones (1972) [119] Abschätzungen für  $n(\epsilon_F)$  und  $\lambda$  angeben. Sie erhalten Werte von  $n(\epsilon_F) = 15.5 \pm 1$  Zustände  $\text{Atom}^{-1}\text{Spin}^{-1}\text{Ry}^{-1}$  und  $\lambda = 0.7 \pm 0.1$ .

Theoretische Werte für  $\lambda_{\text{phon}}$  wurden z.B. von Papaconstantopoulos et al. [87]  $\lambda_{\text{phon}} = 0.28$  und von Pinski et al. (1978) [120]  $\lambda_{\text{phon}} = 0.41$  berechnet.

Eine von Joss und Crabtree [89] für Pd durchgeführte KKR-Parametrisierung der Zyklotronmassen erlaubt die Bestimmung der durch Vielteilcheneffekte renormierten Zustandsdichte. Unter Zugrundelegung der Einteilchenzustandsdichte von Liu et al. [55] und dem  $\lambda_{\text{phon}}$ -Wert aus [87] erhalten sie einen Wert von 0.15 für die nichtphononischen Beiträge zu  $\lambda$ .

Die aufgeführten Resultate für  $\lambda_{\text{phon}}$  und  $\lambda$  lassen für Pd ein weites Spektrum möglicher  $\lambda_{\text{spin}}$ -Werte zu. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert von  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}} = 0.16$  liegt im Bereich möglicher, mit Theorie ( $\lambda_{\text{phon}}, n(\epsilon_F)$ ) und Experiment verträglicher,  $\lambda_{\text{spin}}$ -Werte. Das gleiche gilt auch für den von Stenzel und Winter [61] berechneten Wert von 0.25. Jarlborg [62] erhält auf der Basis einer selbstkonsistenten LMTO-Bandstrukturrechnung, für Superzellen mit induzierten "eingefrorenen" Spinwellen, mit  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}} = 0.26 \pm 0.03$  ein ähnliches Ergebnis.

#### 9.4 Resultate für V

Die in Abbildung 29 dargestellte Kopplungsfunktion  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von V zeigt ein ähnliches Verhalten wie die von Pd. Im Bereich kleiner Frequenzwerte und Wellenzahlen dominieren wiederum Intrabandübergänge. Dabei sind das zweite und dritte Band in etwa gleichem Maße beteiligt. Dieses Verhalten steht mit den in Kapitel 5.4 diskutierten Bandstrukturergebnissen im Einklang.

$\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  zeigt sowohl als Funktion von  $\vec{q}$  als auch von  $\omega$  ein nichtmonotones Verhalten. Dies rührt von der Flachheit der Bänder und ihrer starken Anisotropie im  $\vec{k}$ -Raum her (Abb. 5a-d).

Für größere Wellenzahlen ( $q > 0.2$  d.u.) werden virtuelle Interbandübergänge zwischen dem zweiten und dritten Band auf der einen und dem vierten, fünften und sechsten Band auf der anderen Seite wichtig. Die genaue Lage des Maximums von  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ , z.B.  $\omega_{\max} = 0.06$  eV für  $q = 0.05$  d.u. und  $\omega_{\max} = 0.082$  eV für  $q = 0.1$  d.u., werden durch Details in der Geometrie der Bänder an der Fermikante bestimmt.

Von diesen kleineren Unterschieden abgesehen verhalten sich die  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven von V wie die von Pd. Die Amplitude der Kurven ist für Frequenzen über 0.15 eV in beiden Fällen von vergleichbarer Größe. Bei niedrigeren Frequenzen übersteigt  $\pi^{\text{Pd}}$  die V-Resultate um bis zu einen Faktor von etwa drei. In diesem Frequenzbereich wird  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  durch die gleichen Übergänge dominiert, die auch für die nichtwechselwirkende Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  wichtig sind. Deshalb ist der für Pd und V gefundene Amplitudenunterschied in  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  schon an den entsprechenden  $\text{Im } \chi^{\text{P}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ -Kurven (Abb. 8, 9, 18, 19) ablesbar.

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen  $F(\vec{q}, \omega)$  (8.3.3) für V. Aus Darstellungsgründen wurde der Frequenzbereich unterteilt. Ein Vergleich mit den Kurven in Abb. 20 und 21 zeigt, daß  $F(\vec{q}, \omega)$  die gleichen Strukturen wie die wechselwirkende Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^{\text{S}}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  aufweist. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit der

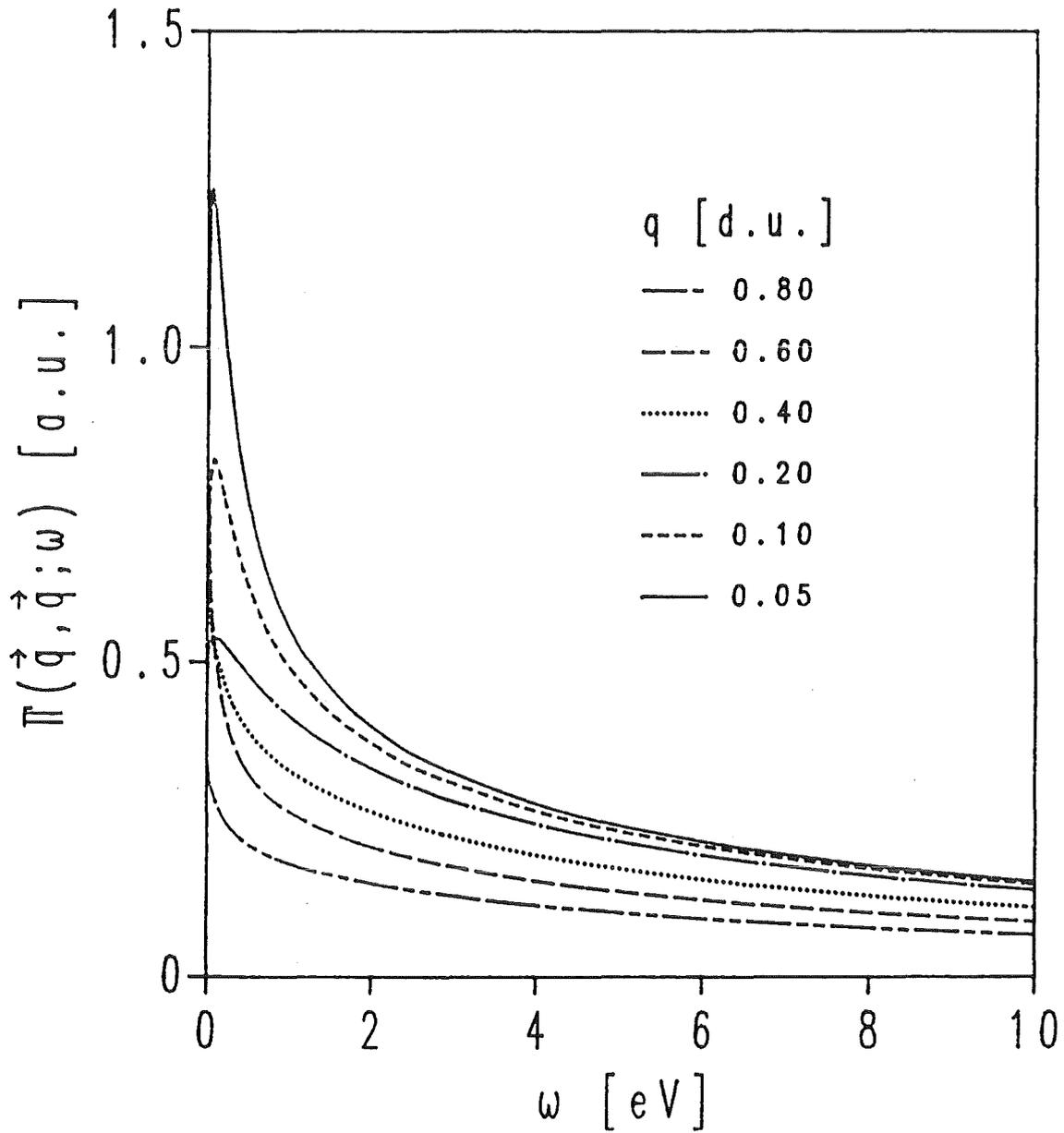


Abb. 29 Die Kopplungsfunktion  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  von  $V$   
 Dargestellt ist  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  für eine  
 Reihe von Wellenzahlen  $q$  längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ .

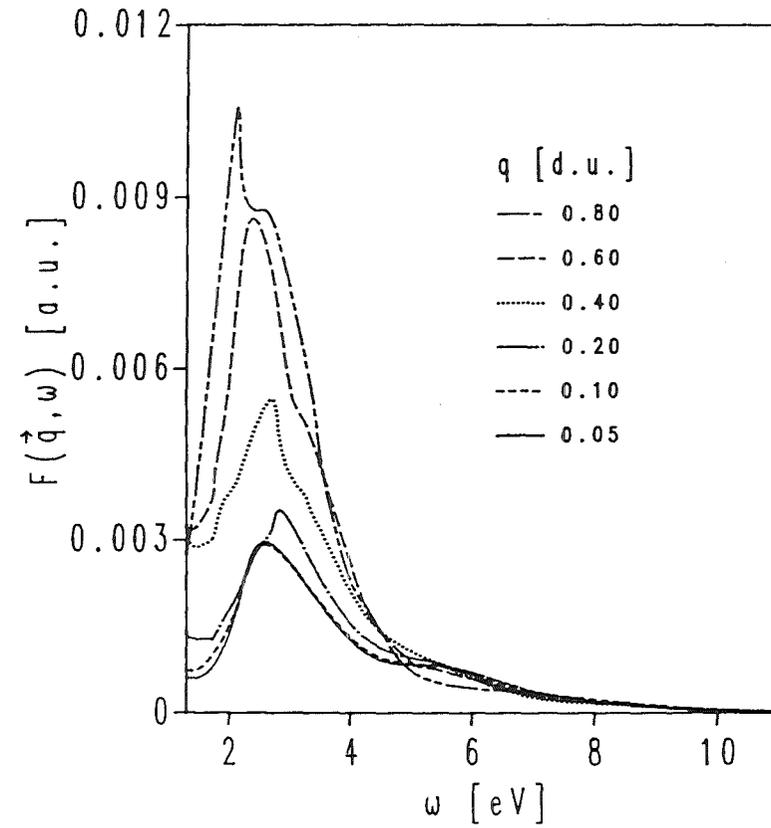
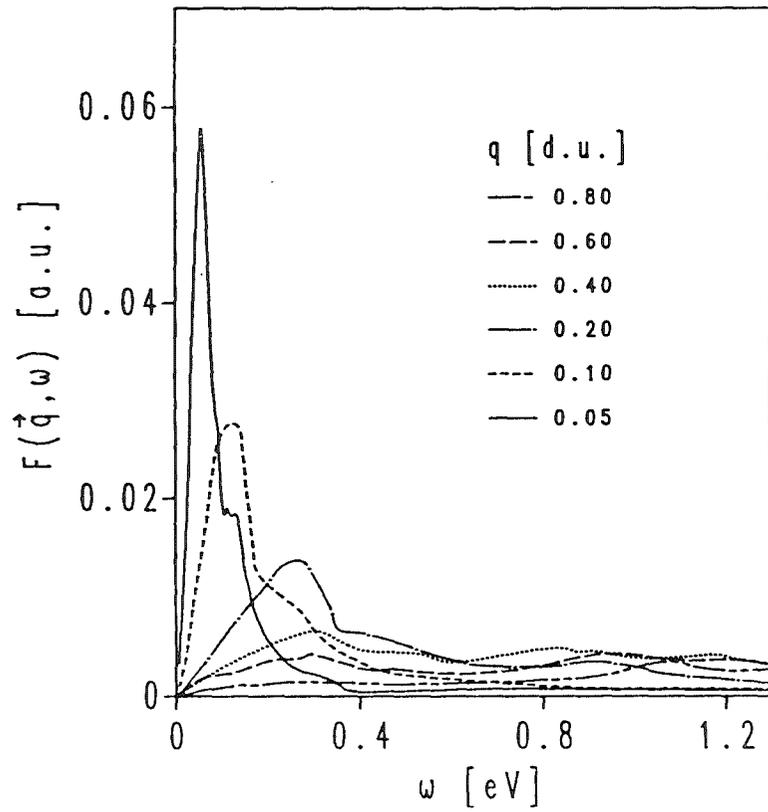


Abb. 30, 31  $F(\vec{q}, \omega)$  von V

Dargestellt ist  $F(\vec{q}, \omega)$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  für eine Reihe von Wellenzahlen  $q$  längs  $\hat{q} = (1, 0, 0)$ .

Kopplungsfunktion  $\pi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  bzw. von  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  kommt es in  $F(\vec{q}, \omega)$  zu einer Überhöhung der Strukturen bei niedrigen Frequenzen. Wegen des expliziten Faktors  $1/\omega$  in der Auswerteformel für  $\lambda_{\text{spin}}$  (8.3.2) sind diese Strukturen von großer Bedeutung bei der Berechnung von  $\lambda_{\text{spin}}$ . Dennoch treten die durch Interbandübergänge zwischen bindenden und antibindenden Zuständen verursachten Strukturen in der Abbildung 31 im Bereich von  $\omega = 3$  eV klar hervor. Sie führen zu nichtvernachlässigbaren Beiträgen zu  $\lambda_{\text{spin}}^V$ .

Die Auswertung der Beziehung (8.3.2) erfolgte in der fürs Pd in Kapitel 9.2 beschriebenen Weise. Der Phasenfaktor  $q^2$  sorgt dafür, daß die Hauptbeiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}^V$  aus dem Bereich größerer Wellenzahlen ( $q > 0.5$  d.u.) kommen.

Der für  $\lambda_{\text{spin}}$  relevante Frequenzbereich ist in den beiden untersuchten Substanzen V und Pd voneinander verschieden. Bei kleinen Wellenzahlen ( $q \leq 0.2$  d.u.) stammen 90% der Beiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}^V$  aus dem Bereich  $\omega \leq 0.15$  eV. Wenn  $q$  die Brillouinzonengrenze erreicht, wächst diese charakteristische Frequenz auf etwa  $\omega = 4$  eV an. In Pd findet man die entsprechenden Frequenzen zu 0.04 eV bzw. 0.4 eV. Der für  $\lambda_{\text{spin}}$  wichtige Frequenzbereich ist in V also ungleich ausgedehnter als in Pd.

Auswertung der Beziehung (8.3.2) ergibt schließlich einen Wert von  $\lambda_{\text{spin}}^V = 0.11$ . Schätzt man den Beitrag der nichtberücksichtigten höheren Bänder wie beim Pd ab, so erhält man einen um etwa 0.04 größeren Wert. Dieser Abschätzung liegt ein Vergleich mit der  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ -Kurve der Arbeit von Stenzel und Winter [61] zugrunde. Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Frequenzverteilung der Beiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}$  für Pd und V steht mit den Ergebnissen von [61] im Einklang.

### 9.5 Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur effektiven Masse von V

Der Koeffizient der spezifischen Wärme  $\gamma$  wurde für V von Gschneidner (1964) [121] experimentell bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Er ermittelte einen Wert von  $\gamma = 9.0 \text{ mJ Mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ . Eine Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Rahmen der 'rigid-muffin-tin'-Näherung ergibt einen Wert von  $\lambda_{\text{phon}} = 1.05$  [87]. Knapp und Jones [119] erhalten durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme Werte von  $n(\epsilon_F) = 12.4 \pm 1$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  und  $\lambda = 1 \pm 0.2$ .

Der von Knapp und Jones gefundene Wert für  $n(\epsilon_F)$  stimmt mit den Bandstrukturresultaten  $n(\epsilon_F) = 12.2$  Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  [87] gut überein. Moruzzi et al. [83] erhalten mit 11.2 Zustände  $\text{Atom}^{-1} \text{Spin}^{-1} \text{Ry}^{-1}$  eine etwas niedrigere Zustandsdichte.

Rietschel und Winter (1979) [3] untersuchten für Nb und V welchen Einfluß Spinfluktuationen auf die supraleitende Übergangstemperatur  $T_C$  haben. Mit einer berechneten Eliashbergfunktion  $\alpha^2 F(\omega)$ , einem theoretischen Zweiparameter-Modell für die entsprechende Spektralfunktion der Spinfluktuationen und  $\mu^* = 0.13$  erreichten sie den experimentellen  $T_C$ -Wert. Damit ergab sich ein Wert von  $\lambda_{\text{spin}} = 0.34$ . Burnell et al. (1982) [122] führten auf der Grundlage von Tunneldaten ähnliche Untersuchungen durch. Sie fanden einen Wert von  $\lambda_{\text{spin}} = 0.07 \pm 0.03$ . Leavens und MacDonald (1983) [123] zeigen Verbesserungsmöglichkeiten zu der von Burnell et al. [122] verwendeten Methode auf. Die von ihnen gefundenen  $\lambda_{\text{spin}}^V$ -Werte sind um etwa einen Faktor 2 größer als die von Burnell et al.

Die 'first-principle'-Rechnung von Stenzel und Winter [61] liefert einen Wert von  $\lambda_{\text{spin}}^V = 0.21$ . Jarlborg [62] kommt mit  $\lambda_{\text{spin}}^V = 0.23 \pm 0.05$  zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Wie bei der Pd-Rechnung liegt auch der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert von  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{V}} = 0.11$  im Bereich der experimentell und theoretisch möglichen Werte. Die für Übergangsmetalle bestehende Unsicherheit in  $\lambda_{\text{phon}}$  und die ungeklärte Frage, wie stark andere Wechselwirkungsmechanismen (Elektron-Dichtefluktuations-Wechselwirkung) zu  $\lambda$  beitragen, erlaubt leider keine weitergehenden, quantitativ genaueren Schlüsse.

## 10. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt die sowohl die Berechnung der nichtwechselwirkenden Pauli-suszeptibilitätsfunktion  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  als auch der wechselwirkenden Spinsuszeptibilitätsfunktion  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  erlaubt. Die Berechnung der Pauli-suszeptibilitätsfunktion erfolgte dabei unter voller Berücksichtigung der Matrixelementeffekte mittels einer neuentwickelten Brillouin-zonen-Integrationsmethode. Einteilchengrößen wie die Energiedispersion der Bänder und die Blochfunktionen, die in die Berechnung von  $\chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  eingehen, wurden im Rahmen einer KKR-Bandstrukturmethode bestimmt.

Die für die Übergangsmetallelemente Pd und V durchgeführten Berechnungen der Spektralfunktion  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  zeigen welche Bedeutung einer realistischen Behandlung der Bandstruktur zukommt. Einfache Modellrechnungen können die für Pd und V gefundenen, stark von  $\vec{q}$  und  $\omega$  abhängigen, Strukturen in der Spektralfunktion nicht reproduzieren. Es zeigt sich auch, daß abhängig vom  $\vec{q}, \omega$ -Bereich sowohl Intra- als auch Interbandübergänge wichtig werden können.

Um  $\chi^S(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$  berechnen zu können, mußte zunächst die ortsabhängige Blochfouriertransformierte  $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  durch Lösung einer inhomogenen Ortsraum-Integralgleichung bestimmt werden. Diese Gleichung, eine Fredholmsche Integralgleichung erster Art, wurde im linearen Response im Rahmen einer Bewegungsgleichungsmethode abgeleitet. Austausch- und Korrelationseffekte werden dabei im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie in lokaler Näherung behandelt. Durch eine Näherung für die radialen Wellenfunktionen konnte die Integralgleichung auf eine separable Form gebracht und in einfacher Weise gelöst werden.

Ein Vergleich der Spektralfunktion des wechselwirkenden Systems  $\text{Im } \chi^S(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  mit  $\text{Im } \chi^P(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$  zeigt sowohl für Pd als auch V starke von  $\vec{q}$  und  $\omega$  abhängige, durch die Wechselwirkung bedingte, Renormierungseffekte. Verschiedene statische Größen, wie die homogene, statische Spinsuszeptibilität  $\chi^S(0, 0; 0)$  oder der magn. Formfaktor, die berechnet wurden, stehen im Einklang mit den Resultaten anderer experimenteller und theoretischer Arbeiten.

Das zweite wichtige Ziel dieser Arbeit bestand in der Berechnung des Beitrags zur spezifischen Wärme, der durch Spinfluktuationen verursacht wird. Es zeigte sich, daß man dazu neben der dynamischen Spinsuszeptibilitätsfunktion, in Form der Spektralfunktion  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$ , eine ebenfalls orts- und frequenzabhängige Kopplungsfunktion  $\pi_{\vec{q}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  berechnen muß. Darüber hinaus geht auch noch das bereits in die Bestimmung von  $\chi_{\vec{q}}^S(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  eingehende ortsabhängige Austauschkorrelationspotential  $K_{xc}(\rho)$  ein.

Die Auswertung der für die effektive Masse beziehungsweise  $\lambda_{\text{spin}} = \left(\frac{m^*}{m}\right)_{\text{spin}}^{-1}$  abgeleiteten Beziehung zeigt im Fall von Pd und V, daß die Ortsabhängigkeit der verschiedenen in  $\lambda_{\text{spin}}$  eingehenden Größen von entscheidender Bedeutung ist. Man erhält für V mit  $\lambda_{\text{spin}}^V = 0.11$  und Pd mit  $\lambda_{\text{spin}}^{\text{Pd}} = 0.16$  nicht allzu verschiedene Resultate. Es zeigt sich jedoch, daß im Fall von V die Beiträge zu  $\lambda_{\text{spin}}$  aus einem größeren Frequenzbereich kommen. Dieses Verhalten kann im wesentlichen auf die im V größere Bedeutung der Interbandübergänge, die erst bei höheren Frequenzen und Wellenzahlen auftreten, zurückgeführt werden. Die Kopplungsfunktion zeigt in beiden Systemen ein qualitativ ähnliches Verhalten.

In beiden betrachteten Substanzen ist der für  $\lambda_{\text{spin}}$  relevante Frequenzbereich weitaus größer als im Fall der Elektron-Phonon-Kopplung. Dies hat zur Folge, daß bestimmte im Fall der Elektron-Phonon-Wechselwirkung üblicherweise verwendete Näherungen nicht mehr gemacht werden dürfen.

Eine Gegenüberstellung der ermittelten  $\lambda_{\text{spin}}$ -Werte und des Stonerenhancements ( $S^V = 2.74$ ,  $S^{\text{Pd}} = 9.4$ ) zeigt, daß keine starke Korrelation zwischen diesen beiden Größen bestehen muß. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen einfacher Modellrechnungen, die beispielsweise mit  $\lambda_{\text{spin}} \sim \ln S$  [5] eine starke Korrelation voraussagen. Der Grund dafür ist die in Modellrechnungen nicht berücksichtigte Bandstruktur der jeweiligen betrachteten Substanz. Darüber hinaus werden meist auch Austauschkorrelationseffekte im Rahmen zu stark vereinfachender Annahmen behandelt.

Die für Pd und V berechneten Werte von  $\lambda_{\text{spin}}$  liegen im Bereich mit Experiment und Theorie verträglicher Werte. Letztlich stellt aber erst eine für Pd und V aus experimentellen Gründen bisher nicht mit Erfolg durchgeführte Messung des inelastischen Neutronenwirkungsquerschnitts  $(d^2\sigma/d\Omega d\omega)^{\text{spin}}$  (7.1.6.2.1) das experimentum crucis einer Theorie der wechselwirkenden, dynamischen Spinsuszeptibilität dar.

Mögliche Erweiterungen und Verbesserungen der entwickelten Methode zur Bestimmung der dynamischen Spinsuszeptibilität bestehen in der vollen Berücksichtigung relativistischer Effekte oder auch der Nichtlokalität des Austauschkorrelationspotentials. Weiter sind auch Rechnungen bei endlichen Temperaturen möglich. Schließlich kann mit ähnlichen Methoden auch die Dichte-Dichte-Responsefunktion und damit die dielektrische Funktion berechnet werden.

ANHANG A

Abbildungen zur Geometrie der Brillouinzone-Integrationsmethode

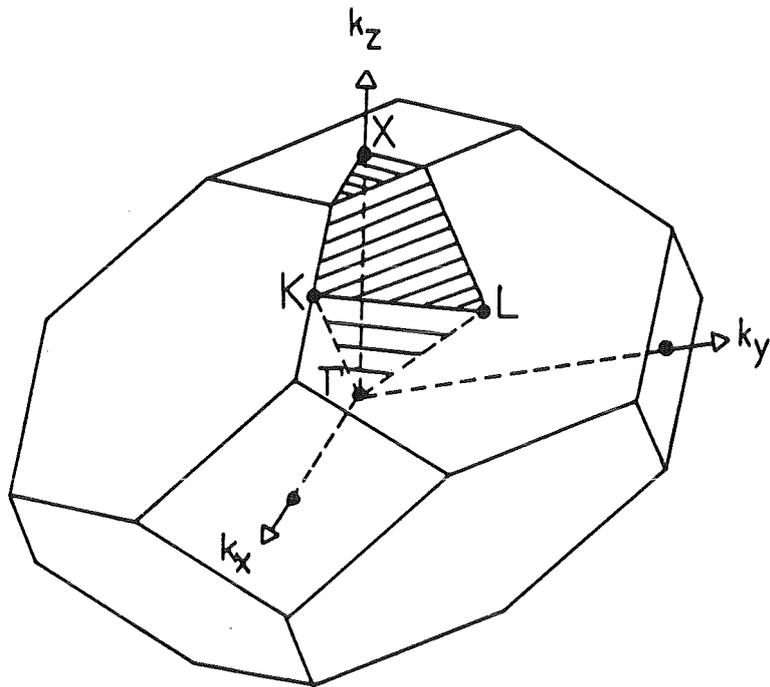


Abb. A1 fcc-Brillouinzone

Neben einigen wichtigen Symmetriepunkten ist auch ein irreduzibler Teil der Brillouinzone (IBZ) eingezeichnet.

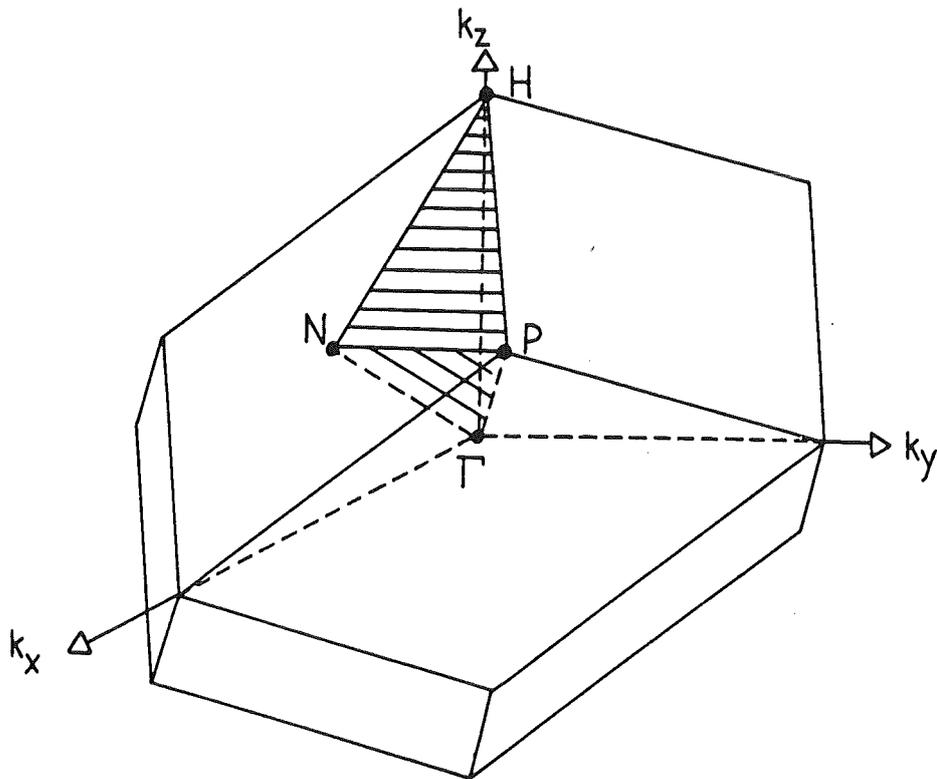


Abb. A2 bcc-Brillouinzone

Neben wichtigen Symmetriepunkten ist ein IBZ eingezeichnet.

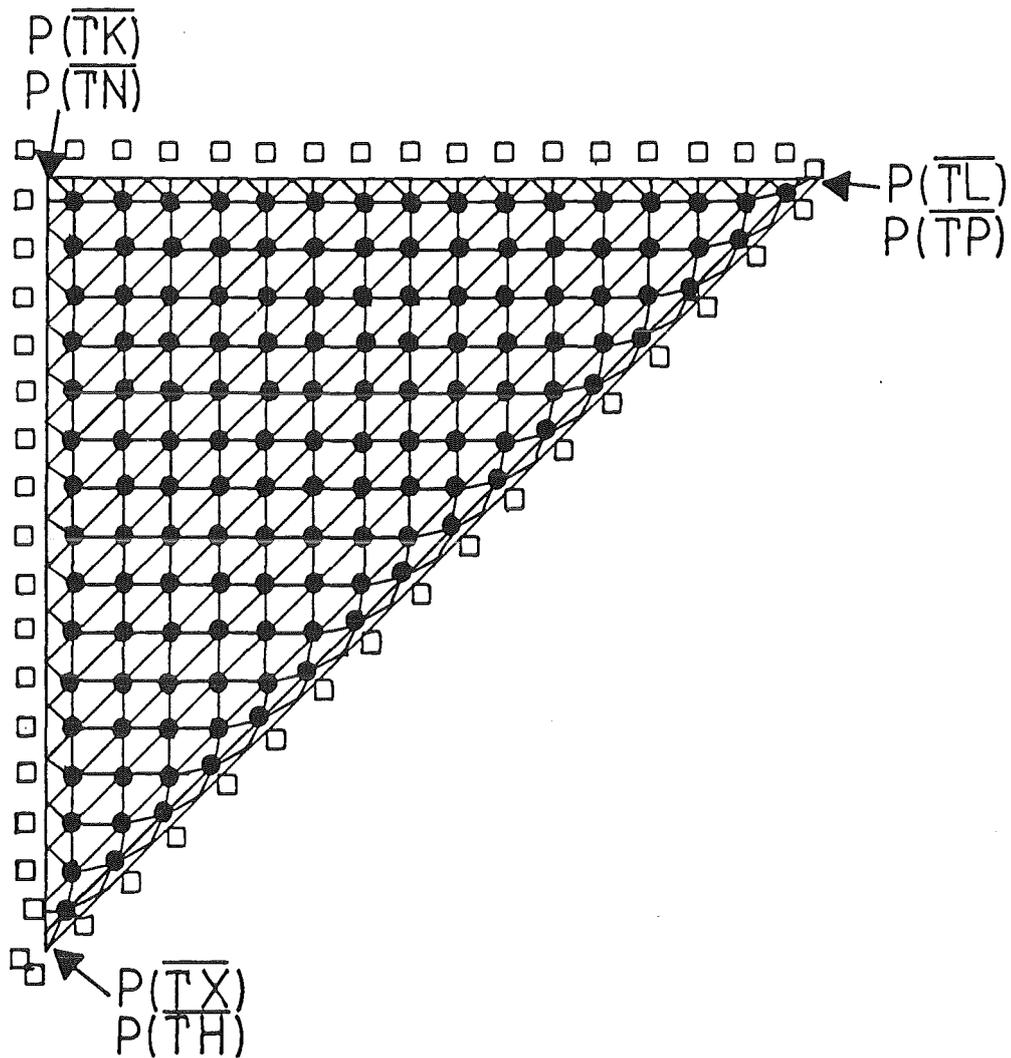


Abb. A3 Unterteilung des IBZ in Tetraeder

Die Abbildung zeigt einen Schnitt des IBZ aus Abb. A1 bzw. A2 mit einer Ebene mit dem Normalenvektor  $\hat{n}=(0,0,1)$ . Diese Ebene möge die erste Brillouinzone außerhalb der Mittelebene schneiden.  $P(\overline{TX})$  etc. bezeichnen dann die Durchstoßpunkte der den IBZ aufspannenden Strahlen mit dieser Ebene. Die Punkte (●) im Inneren des IBZ markieren die entsprechenden Durchstoßpunkte der 136 Ursprungsstrahlen.

Um eine vollständige Unterteilung des IBZ in Tetraeder zu erreichen, ist es bei der verwendeten, Symmetrierichtungen und Symmetrieebenen aussparenden Strahlenkonstruktion notwendig zusätzlich Hilfsstrahlen (□) außerhalb des IBZ heranzuziehen. Damit ist dann die dargestellte Vernetzung, auch der Randbereiche des IBZ zu Tetraedern (Dreiecken) möglich.

ANHANG B

Berechnung der Spektralfunktion  $\text{Im } \chi_{\vec{q}}^D(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  mittels  
BZ-Integration

Der erste Schritt zur Ableitung der Beziehung (6.1.1) besteht in der Entkopplung der  $\vec{k}$ -Abhängigkeit von der  $\vec{\rho}$ -Abhängigkeit in den Blochfunktionen  $\psi_{\vec{k}}(\vec{\rho})$ . Man erreicht sie mit (4.4.5, 4.4.9), indem man die radialen Wellenfunktionen  $\tilde{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon)$  in Taylorreihen um die Fermienergie entwickelt. Normiert man die entwickelte Wellenfunktion  $\hat{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon)$  in der gleichen Weise wie  $\tilde{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon)$ , so stellt bereits eine Entwicklung niedriger Ordnung eine gute Näherung dar [60,61]:

$$(B.1) \quad \hat{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon) = \sum_{\kappa=0}^{\max} \frac{\hat{N}_{\ell}(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F)^{\kappa}}{\kappa!} \tilde{R}^{(\kappa)}(\rho; \varepsilon_F)$$

$$(B.2) \quad \int_0^R d\rho \cdot \rho^2 (\hat{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon))^2 = 1$$

$\tilde{R}_{\ell}^{(\kappa)}(\rho; \varepsilon_F)$  bezeichnet die  $\kappa$ -te Ableitung der radialen Wellenfunktion. Der Normierungsfaktor  $\hat{N}_{\ell}(\varepsilon)$  wird durch die Normierungsbedingung (B.2) bestimmt.

Geht man mit  $\hat{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon)$  anstelle von  $\tilde{R}_{\ell}(\rho; \varepsilon)$  in (4.4.5) ein und wertet man (3.3.4, 3.3.5) aus, so gewinnt man die Beziehung (6.1.1). Die in dieser Relation auftretenden Größen sind dabei wie folgt definiert:

$$(B.3) \quad \Phi_{\ell_1 \ell_2 \kappa_1 \kappa_2}(\rho) = \tilde{R}_{\ell_1}^{(\kappa_1)}(\rho; \varepsilon_F) \tilde{R}_{\ell_2}^{(\kappa_2)}(\rho; \varepsilon_F)$$

$$\begin{aligned}
 (B.4) \quad & \text{Im} M_{\substack{\ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2 \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2}}^{LL'}(\vec{q}, \omega) \\
 &= \int_{\text{IBZ}} \frac{d\hat{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_{\text{ann}'i} \frac{k^2 [f(\epsilon_n(\hat{k}\hat{k})) - f(\epsilon_n(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha))] }{|\partial_{\hat{k}} [\epsilon_n(\hat{k}\hat{k}) - \epsilon_n(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha)]|} \Big|_{k=k_p^{\text{ann}'i}} \\
 & \cdot \tilde{C}_{\substack{\ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2 \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2}}^{LL'}(k_p^{\text{ann}'i})
 \end{aligned}$$

Die Integration in (B.4) erstreckt sich über einen ausgewählten IBZ. Die Summen erstrecken sich über alle Punktsymmetrietransformationen  $\alpha$  und die Bandindizes  $nn'$ .  $i$  numeriert die bei festem  $\text{ann}'$  gefundenen Lösungen  $k=k_p^{\text{ann}'i}$  der Gleichung

$$(B.5) \quad \epsilon_{n'}(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha) - \epsilon_n(\hat{k}\hat{k}) - \omega = 0$$

durch.  $k_p^{\text{ann}'i}$  hängt von der Richtung  $\hat{k}$ , die im Innern des IBZ liegt, ab.  $\vec{q}^\alpha$  läßt sich durch Anwendung einer Punktsymmetrioperation aus dem äußeren Wellenvektor  $\vec{q}$  erzeugen:

$$(B.6) \quad \vec{q}^\alpha = (O^\alpha)^{-1} \vec{q}$$

$O^\alpha$ : Punktsymmetrioperation  $\alpha$ .

Für die Größe  $\tilde{C}$  gilt:

$$\begin{aligned}
 (B.7) \quad & \tilde{C}_{\substack{\ell_1 \ell_2 \ell'_1 \ell'_2 \\ \kappa_1 \kappa_2 \kappa'_1 \kappa'_2}}^{LL'}(k_p^{\text{ann}'i}) = \frac{\tilde{N}_{\substack{\ell_2 \ell'_2 \\ \kappa_2 \kappa'_2}}}{\substack{\bar{L}_1 \bar{L}_2 \bar{L}'_1 \bar{L}'_2 \\ m_1 m_2 m'_1 m'_2}} (D^\alpha)^{-1}_{L_1 \bar{L}_1} (D^\alpha)^{-1}_{L'_1 \bar{L}'_1} D^\alpha_{L_2 \bar{L}_2} D^\alpha_{L'_2 \bar{L}'_2} \\
 & \cdot g_{L \bar{L}_1 \bar{L}_2} g_{L' \bar{L}'_1 \bar{L}'_2} C_{n \bar{L}_1}(\hat{k}\hat{k}) C_{n' \bar{L}_2}^*(\hat{k}\hat{k}) C_{n \bar{L}_1}^*(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha) C_{n' \bar{L}_2}(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha) \\
 & \cdot N_{\substack{\ell_1 \ell'_1 \\ \kappa_1 \kappa'_1}}(\epsilon_n(\hat{k}\hat{k})) \tilde{N}_{\substack{\ell_2 \ell'_2 \\ \kappa_2 \kappa'_2}}(\epsilon_{n'}(\hat{k}\hat{k} + \vec{q}^\alpha)) \Big|_{k=k_p^{\text{ann}'i}}
 \end{aligned}$$

$$(B.8) \quad \tilde{N}_{\kappa_1 \kappa_1'}^{\ell_1 \ell_1'}(\varepsilon) = \hat{N}_{\ell_1}(\varepsilon) \hat{N}_{\ell_1'}(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F)^{\kappa_1} (\varepsilon - \varepsilon_F)^{\kappa_1'}$$

Die  $D_{L_1 L_2}^\alpha$  sind Matrixdarstellungen der Punktsymmetrieoperation  $O^\alpha$  in einer Drehimpulsbasis:

$$(B.9) \quad D_{L_1 L_2}^\alpha = \langle L_1 | O^\alpha | L_2 \rangle$$

Die  $g_{LL_1 L_2}$  bezeichnen Gauntkoeffizienten:

$$(B.10) \quad g_{LL_1 L_2} = \int d\hat{\rho} W_L^*(\hat{\rho}) W_{L_1}(\hat{\rho}) W_{L_2}(\hat{\rho})$$

Die Matrix  $\text{Im } M^D$  muß, ähnlich wie die partiellen Zustandsdichten  $n_\ell(\varepsilon)$  (5.2.4), durch BZ-Integration über einen IBZ bestimmt werden. Ein Hauptunterschied zu der  $n_\ell(\varepsilon)$ -Formel besteht darin, daß in (B.4) noch eine explizite Summation über alle Punktsymmetrieoperationen auftritt. Dies hat zur Folge, daß man  $\varepsilon_n$  und  $C_{nL}$  nicht nur für Argumente benötigt, die im Innern des IBZ liegen ( $k\hat{k}$ ), sondern auch für Argumente  $k\hat{k} + q^\alpha$ , die außerhalb des IBZ liegen können. In Anhang C wird beschrieben, wie man sich  $\varepsilon_n(k\hat{k} + q^\alpha)$  und  $C_{nL}(k\hat{k} + q^\alpha)$  beschaffen kann. Aufgrund der Fermifaktoren tragen zu  $\text{Im } M^D$  Intrabandübergänge ( $n=n'$ ) und Interbandübergänge ( $n \neq n'$ ) von einem besetzten Band  $\varepsilon_n(k\hat{k}) \leq \varepsilon_F$  zu einem unbesetzten Band  $\varepsilon_{n'}(k\hat{k} + q^\alpha) \geq \varepsilon_F$  bei. Die Energiehaltung wird durch die Erfüllung von (B.5) garantiert. Es wird von  $\omega \geq 0$  ausgegangen. Die Beziehung (B.4) kann in Analogie zu (5.2.4) ausgewertet werden. Man muß jetzt allerdings die  $k$ -Bereiche, auf den die Tetraeder aufspannenden Strahlen suchen, in denen drei Ungleichungen erfüllt sind:

$$(B.11) \quad \varepsilon_n(k\hat{k}) - \Delta_1 \leq \varepsilon_F$$

$$(B.12) \quad \varepsilon_{n'}(k\hat{k} + q^\alpha) + \Delta_1 \geq \varepsilon_F$$

$$(B.13) \quad |\varepsilon_{n'}(k\hat{k} + q^\alpha) - \varepsilon_n(k\hat{k}) - \omega| \leq \Delta_2$$

$\Delta_1, \Delta_2$  sind positive Größen. Wählt man  $\Delta_1, \Delta_2$  groß genug, so sind in der Lösungsmenge von (B.11-B.13) für jede beliebige Zwischenrichtung, alle möglichen  $k$ -Bereiche enthalten, aus denen Beiträge zu  $\text{Im} M^{\text{P}}$  kommen können. Was die weitere Auswertung angeht, sei auf Kapitel 5.2 verwiesen. Der einzige signifikante Unterschied zu dem dort ausgeführten weiteren Gang der Auswertung besteht darin, daß auf den die Subtraeder aufspannenden Strahlen drei Gleichungen (B.11-B.13) mit  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$  gleichzeitig erfüllt sein müssen. Auf die Angabe expliziter Auswerteformeln wie in Kapitel 5.2 (5.2.7-5.2.10) wird hier verzichtet. Es ist noch zu erwähnen, daß die Größe  $\tilde{C}$  (B.7) durch Mittelung über einen Tetraeder erfolgen kann. Dies ist möglich und wurde bei den Rechnungen für Pd und V auch ausgenutzt, weil sich bei der gegebenen Tetraederunterteilung des IBZ alle in (B.7) auftretenden Größen nur relativ langsam im Bereich eines Tetraeders verändern. Bei den Pd- und V-Rechnungen erwies sich die Wahl der Parameter  $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.03 \text{ Ry}$  als ausreichend. Die Rechnungen wurden für  $T=0 \text{ K}$  durchgeführt. Der Abbruch der Taylorreihe (B.1) erfolgte für  $\ell=0,1$  bei  $\kappa^{\text{max}}=1$  und für  $\ell=2$  bei  $\kappa^{\text{max}}=2$ . Entwicklungen bis zu diesen Ordnungen haben sich bereits in früheren Arbeiten [60,61] bewährt. Im  $M^{\text{P}}$  ist dann als  $213 \times 213$  Matrix darstellbar. Die Größen  $\tilde{R}_\ell^{(\kappa)}(\rho; \epsilon_{\text{F}})$ ,  $\kappa > 0$  wurden nicht durch numerische Ableitung, sondern durch einen 'Least-Mean-Square-Fit' über einen bestimmten Energiebereich um die Fermienergie ermittelt. Weiter muß erwähnt werden, daß bei einer Wahl des äußeren  $\vec{q}$ -Vektors längs einer Symmetrieeinrichtung die  $\epsilon_n, C_{nL}$  nur für inäquivalente  $\vec{q}^\alpha$ -Werte ermittelt werden müssen. Für  $\vec{q} \sim (1,0,0)$  gibt es z.B. nur sechs inäquivalente  $\vec{q}^\alpha$ -Werte. Da im Bereich kleiner Wellenvektorübergänge  $\vec{q}$  und kleiner Frequenzen  $\omega$  die Gebiete, aus denen Beiträge zu  $\text{Im} \chi_{\vec{q}}^{\text{P}}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega)$  kommen, sehr klein werden können, mußte bei den Pd- und V-Rechnungen die Unterteilung in Subtraeder unter Umständen verfeinert werden. Die Rechnungen wurden entsprechend mit ca. 1000, 1600 oder 2500 Subtraeder pro Tetraeder durchgeführt.

ANHANG C

Bestimmung der Energiedispersion  $\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q})$  und der Bloch-  
koeffizienten  $C_{nL}(\vec{k}+\vec{q})$

Nach Beziehung (3.3.5) benötigt man zur Berechnung von  $\text{Im}\chi_{\vec{q}}^{\text{p}}(\vec{\rho},\vec{\rho}';\omega)$  die Größen  $\epsilon_n(\vec{k}+\vec{q})$  und  $C_{nL}(\vec{k}+\vec{q})$ . Will man wie in der Beziehung (B.4) in Anhang B die BZ-Integration auf einen bestimmten IBZ beschränken, so braucht man diese Größen für das Argument  $\vec{k}_1 = \hat{k} + \vec{q}^{\alpha}$ . Hierbei ist  $\vec{k} = \hat{k}$ ;  $\vec{q}^{\alpha}$  ist durch (B.6) definiert;  $\hat{k}$  bezeichnet eine Richtung im ausgewählten IBZ.

a. Bestimmung von  $\epsilon_n(\hat{k} + \vec{q}^{\alpha})$

Im allgemeinen wird  $\vec{k}_1$  nicht innerhalb des ausgewählten IBZ, ja nicht einmal im Inneren der ersten Brillouinzone, liegen. Durch Addition eines geeigneten reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  ergibt sich ein Wellenvektor, der in der ersten Brillouinzone liegt:

$$(C.1) \quad \vec{k}_2 = \hat{k} + \vec{q}^{\alpha} + \vec{G}$$

$\vec{k}_2$  liegt im allgemeinen nicht innerhalb des gewünschten IBZ. Durch Anwendung einer geeigneten Punktsymmetrieoperation  $O^{\beta}$  auf  $\vec{k}_2$  erhält man einen Wellenvektor im richtigen IBZ:

$$(C.2) \quad \vec{k}_3 = O^{\beta}\vec{k}_2 = O^{\beta}(\hat{k} + \vec{q}^{\alpha} + \vec{G})$$

Da  $\epsilon_n(\vec{k})$  unter den in (C.1) und (C.2) durchgeführten Operationen invariant ist, gilt:

$$(C.3) \quad \epsilon_n(\hat{k} + \vec{q}^{\alpha}) = \epsilon_n(\vec{k}_3)$$

Der Vektor  $\vec{k}_3$  fällt nun in einen der Tetraeder, die nach Abschnitt 5.1 bzw. Anhang A den IBZ aufbauen.  $\epsilon_n(\hat{k} + \vec{q}^{\alpha})$  kann dann wegen (C.3) durch lineare Interpolation aus den  $\epsilon_n(\vec{k})$ -Werten auf den den Tetraeder aufspannenden Strahlen bestimmt werden.

b. Bestimmung von  $C_{nL}(\hat{k}\vec{q}^\alpha)$

Der Blochkoeffizient kann ähnlich wie  $\epsilon_n(\vec{k}_3)$  durch lineare Interpolation berechnet werden. Im Unterschied zur skalaren Größe  $\epsilon_n(\vec{k})$  muß jedoch noch dem Transformationsverhalten der Blochkoeffizienten unter Punktsymmetrieoperationen Rechnung getragen werden:

$$(C.4) \quad C_{nL}(\hat{k}\vec{q}^\alpha) = \sum_{L'} (D^\beta)_{LL'}^{-1} C_{nL'}(\vec{k}_3)$$

Durch Anwendung einer bestimmten durch (B.9) definierten Drehmatrix auf die durch Interpolation berechneten  $C_{nL}(\vec{k}_3)$  erhält man gemäß (C.4) die Blochkoeffizienten für das gewünschte Argument. Bei der Ableitung von (C.4) wurde berücksichtigt, daß die  $C_{nL}(\vec{k})$  bei Addition eines reziproken Gittervektors zu  $\vec{k}$  invariant bleiben.

ANHANG D

Lösung der Integralgleichung

Geht man mit der Beziehung (6.3.2) in die Integralgleichung (3.2.1) ein, so kann man die von den äußeren Ortskoordinaten  $\vec{\rho}, \vec{\rho}'$  abhängigen Größen abspalten und erhält die folgende Gleichung für die Matrixelemente von  $M^S$ :

$$(D.1) \quad M_{ii'}^{SLL'}(\vec{q}, \omega) = M_{ii'}^{PLL'}(\vec{q}, \omega) + \sum_{L''i''} \sum_{i''} M_{ii''}^{PLL''}(\vec{q}, \omega) \cdot \tilde{W}_{xc}^{i''i''} M_{i''i'}^{SL''L'}(\vec{q}, \omega)$$

$$(D.2) \quad \tilde{W}_{xc}^{ii'} = \int_0^{R_{WS}} d\rho \cdot \rho^2 \phi_i(\rho) K_{xc}(\rho) \phi_{i'}(\rho)$$

Die Bedeutung der verschiedenen Größen in (D.1, D.2) kann im sechsten Kapitel und in Anhang B nachgeschlagen werden. Mit  $i$  wurde ein Sammelindex  $i \equiv (\ell_1 \ell_2 \kappa_1 \kappa_2)$  eingeführt, um die Notation zu vereinfachen. Nach Ausführung der Summe über  $i''$  wird (D.1) zu einer Matrixgleichung für  $M^S$ , die durch Matrixinversion gelöst werden kann. Austauschkorrelationseffekte werden durch die Matrixelemente  $\tilde{W}_{xc}^{ii'}$  (D.2) beschrieben. In (D.2) wird von der sphärischen Näherung (Kapitel 4.4) Gebrauch gemacht.

ANHANG E

Variationslösung für  $\chi^S(0,0;0)$

Die Variationslösung für  $\chi^S(0,0;0)$  ist gemäß der Beziehung (1.2) durch

$$(E.1) \quad \chi^S(0,0;0) = \frac{\chi^P(0,0;0)}{1 - I \cdot \chi^P(0,0;0)}$$

gegeben. Mit (2.2.3.2, 2.2.3.4) gilt:

$$(E.2) \quad \chi^P(0,0;0) = 2n(\epsilon_F)$$

$\chi^P(0,0;0)$  ist also der über beide Spineinstellungen summierten Zustandsdichte an der Fermikante gleich. Das Austauschintegral I wird im Rahmen der LSDFA durch Auswertung der Gleichungen (2.2.3.5-2.2.3.8) bestimmt. Verwendet man in (2.2.3.5) Blochfunktionen (4.4.5) als Basisfunktionen und berücksichtigt man ferner die Definitionsgleichung der partiellen Zustandsdichten  $n_\ell(\epsilon)$  (5.2.3), so erhält man folgende Darstellung für I:

$$(E.3) \quad I = \frac{1}{[n(\epsilon_F)]^2} \sum_{\ell\ell'} n_\ell(\epsilon_F) n_{\ell'}(\epsilon_F) W_{XC}^{\ell\ell'}$$

$$(E.4) \quad W_{XC}^{\ell\ell'} = \int_0^{R_{WS}} d\rho \cdot \rho^2 [R_\ell(\rho; \epsilon_F) R_{\ell'}(\rho; \epsilon_F)]^2 K_{XC}(\rho) \cdot \left[ \sum_{mm'} g_{L_1 LL} g_{L_1 L' L'} \right] / [\dim \ell \cdot \dim \ell']$$

Bei den  $\tilde{R}_\ell(\rho; \epsilon_F)$  handelt es sich um normierte, radiale Wellenfunktionen (4.4.10);  $\dim \ell$  steht für die Multiplizität der irreduziblen Darstellung, die durch die Quantenzahl  $\ell$  charakterisiert ist. Die Gauntkoeffizienten  $g$  sind in Anhang B definiert (B.10).  $W_{XC}^{\ell\ell'}$  wird in der sphärischen Näherung (Kapitel 4.4) ausgewertet. Gemäß (E.3, E.4) wird das Austauschintegral allein durch partielle Zustandsdichten und Matrixelemente  $W_{XC}^{LL'}$ , berechnet an der Fermikante, bestimmt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.G. Bednorz und K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)
- [2] R.D. Parks (ed.), Superconductivity Vol. I (Marcel Dekker Inc., New York, 1969)
- [3] H. Rietschel und H. Winter, Phys. Rev. Lett. 43, 1256 (1979)
- [4] H. Rietschel, H. Winter und W. Reichardt, Phys. Rev. B 22, 4284 (1980)
- [5] J.R. Schrieffer, J. Appl. Phys. 39, 642 (1968)
- [6] W.H. Butler, Phys. Rev. B 15, 5267 (1977)
- [7] N.F. Berk und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 17, 433 (1966)
- [8] A.J. Manuel und J.M.P. St. Quinton, Proc. R. Soc. A 273, 412 (1963)
- [9] E.P. Wohlfarth, Rev. Mod. Phys. 25, 211 (1953)
- [10] C. Herring, Magnetism Vol. IV, Chap. XII, G.T. Rado, H. Suhl eds. (Academic Press, New York, 1966)
- [11] R.M. White, Quantum Theory of Magnetism (Springer Verlag, Berlin, 1983)
- [12] S. Doniach und E.H. Sondheimer, Green's Functions for Solid State Physicists (Benjamin, Reading Massachussets, 1974)
- [13] J.W. Cable und E.O. Wollan, Phys. Rev. 140, A2003 (1965)
- [14] H.A. Mook und D. Tocchetti, Phys. Rev. Lett. 43, 2029 (1979)
- [15] H.A. Mook, J.W. Lynn und R.M. Nicklow, Phys. Rev. Lett. 30, 55 (1973)
- [16] W. Marshall, S.W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering (Oxford University Press, New York, 1971)
- [17] H. Ebert, H. Winter und J. Voitländer, J. Phys. F - Met. Phys. 16, 1133 (1986)
- [18] D.L. Mills und P. Lederer, J. Phys. Chem. Solids 27, 1805 (1966)
- [19] A.I. Schindler und M.J. Rice, Phys. Rev. 164, 759 (1967)
- [20] J.W. Zwart und P.A. Schroeder, J. Phys. F - Met. Phys. 15, 639 (1985)

- [21] W.G. Baber, Proc. R. Soc. A 158, 383 (1937)
- [22] P.A. Wolff, Phys. Rev. 120, 814 (1960)
- [23] T. Izuyama, D.-J. Kim und R. Kubo, J. Phys. Soc. Japn. 18, 1025 (1963)
- [24] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 276, 238 (1963)
- [25] S. Doniach und S. Engelsberg, Phys. Rev. Lett. 17, 750 (1966)
- [26] W.F. Brinkman und S. Engelsberg, Phys. Rev. 169, 417 (1968)
- [27] A.J. Freeman, A.M. Furdyna und J.O. Dimmock, J. Appl. Phys. 37, 1256 (1966)
- [28] T.J. Hicks, T.M. Holden und G.G. Low, J. Phys. C - Solid State Phys. 1, 528 (1968)
- [29] A.T. Aldred, B.D. Rainford und M.W. Stringfellow, Phys. Rev. Lett. 24, 897 (1970)
- [30] S. Doniach, Phys. Rev. Lett. 18, 554 (1967)
- [31] A.M. Clogston, Phys. Rev. Lett. 19, 583 (1967)
- [32] J.E. Hebborn und N.H. March, Adv. Phys. 19, 175 (1970)
- [33] D. Lipton, J. Phys. F - Met. Phys. 1, 469 (1971)
- [34] D. Lipton und R.L. Jacobs, J. Phys. C - Solid State Phys. Suppl. No. 3, S389 (1970)
- [35] D. Lipton und R.L. Jacobs, J. Phys. C - Solid State Phys. 3, 1388 (1970)
- [36] J.B. Diamond, Intern. J. Magn. 2, 241 (1972)
- [37] G. Allan, W.M. Lomer, R.D. Lowde und C.G. Windsor, Phys. Rev. Lett. 20, 933 (1968)
- [38] R. Singh, S. Prakash, J. Singh, Phys. Rev. B 23, 2357 (1981)
- [39] J.F. Janak, Phys. Rev. B 16, 255 (1977)
- [40] J.E. VanDam, Ph.D. Thesis (University of Leiden, 1973)
- [41] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [42] J.C. Stoddart und N.H. March, Ann. Phys. 64, 174 (1971)
- [43] M.M. Pant und A.K. Rajagopal, Solid State Commun. 10, 1157 (1972)
- [44] U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C - Solid State Phys. 5, 1629 (1972)
- [45] W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

- [46] M.M. Pant und B.Y. Tong, *Phys. Lett.* 36, 133 (1971)
- [47] S.H. Vosko und J.P. Perdew, *Can. J. Phys.* 53, 1385 (1975)
- [48] E.C. Stoner, *Proc. R. Soc. A* 165, 372 (1938)
- [49] J.F. Janak, V.L. Moruzzi und A.R. Williams, *Phys. Rev. B* 12, 1257 (1975)
- [50] A.H. MacDonald und S.H. Vosko, *J. Low Temp. Phys.* 25, 27 (1976)
- [51] A.H. MacDonald, J.P. Perdew und S.H. Vosko, *Solid State Commun.* 18, 85 (1976)
- [52] A.H. MacDonald, K.L. Liu und S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 16, 777 (1977)
- [53] O. Gunnarson, *J. Phys. F - Met. Phys.* 6, 587 (1976)
- [54] J. Madsen, Thesis (Technical University, Denmark, 1975)
- [55] K.L. Liu, A.H. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko und D.D. Koelling, *J. Magn. Magn. Mat.* 12, 43 (1979)
- [56] A.H. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko und D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* 23, 6377 (1981)
- [57] A.H. MacDonald, J.M. Daams, S.H. Vosko und D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* 25, 713 (1982)
- [58] K.L. Liu, A.H. MacDonald und S.H. Vosko, *Can. J. Phys.* 55, 1991 (1977)
- [59] S.H. Vosko, A.H. MacDonald und K.L. Liu, *Int. Phys. Conf. Ser.* 39, 33 (1978), *Int. Conf. on Transition Metals*, Toronto, Kanada, 1977
- [60] E. Stenzel und H. Winter, *J. Phys. F - Met. Phys.* 15, 1571 (1985)
- [61] E. Stenzel und H. Winter, *J. Phys. F - Met. Phys.* 16, 1789 (1986)
- [62] T. Jarlborg, *Solid State Commun.* 57, 683 (1986)
- [63] M. Yasui und M. Shimizu, *J. Phys. F - Met. Phys.* 15, 2365 (1985)
- [64] P.C.E. Stamp, *J. Phys. F - Met. Phys.* 15, 1829 (1985)
- [65] T. Moriya (ed.) *Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band Systems* (Springer Verlag, Berlin, 1980)
- [66] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer Verlag, Berlin, 1985)

- [67] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japn. 12, 570 (1957)
- [68] J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 28, 8 (1954)
- [69] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- [70] N.D. Mermin, Phys. Rev. 137A, 1441 (1965)
- [71] O. Gunnarson und B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 427 (1976)
- [72] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist und J. Wilkens, Phys. Rev. B 10, 131 (1974)
- [73] D.G. Pettifor, Commun. Phys. 1, 141 (1976)
- [74] L.P. Kadanoff und G. Baym, Quantum Statistical Mechanics (Benjamin, New York, 1962)
- [75] K. Terakura, N. Yamada, T. Oguchi und T. Asada, J. Phys. F - Met. Phys. 12, 1661 (1982)
- [76] E.N. Economou, Green's Functions in Quantum Physics (Springer Verlag, Berlin, 1979)
- [77] J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947)
- [78] W. Kohn, N. Rostocker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- [79] B.L. Gyorffy und M. Stott, Proc. Int. Conf. on Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, Academic Press, 385 (1973)
- [80] J.S. Faulkner und G.M. Stocks, Phys. Rev. B 21, 320 (1980)
- [81] W.M. Temmerman, B.L. Gyorffy und G.M. Stocks, J. Phys. F - Met. Phys. 8, 2461 (1978)
- [82] R.W.G. Wykoff, Crystal Structures (Wiley, New York, 1965)
- [83] V.L. Moruzzi, J.F. Janak und A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon, New York, 1978)
- [84] D.A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids (Plenum Press, New York, 1986)
- [85] D.H. Dye, S.A. Campbell, G.W. Crabtree, J.B. Ketterson, N.B. Sandesara und J.J. Vuillemin, Phys. Rev. B 23, 462 (1981)
- [86] W. Joss, L.N. Hall, G.W. Crabtree und J.J. Vuillemin, Phys. Rev. B 30, 5637 (1984)
- [87] D.A. Papaconstantopoulos, L.L. Boyer, B.M. Klein, A.R. Williams und V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B 15, 4221 (1977)

- [88] L. Hedin und B.I. Lundqvist, *J. Phys. C - Solid State Phys.* 4, 2064 (1971)
- [89] W. Joss und G.W. Crabtree, *Phys. Rev. B* 30, 5646 (1984)
- [90] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 2, 883 (1970)
- [91] T. Jarlborg und A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 23, 3577 (1981)
- [92] A.K. Singh, A.A. Manuel, R.A. Singru, R. Sachot, E. Walker, P. Descouts und M. Peter, *J. Phys. F - Met. Phys.* 15, 2375 (1985)
- [93] R.D. Parker und M.M. Halloran, *Phys. Rev. B* 9, 4130 (1974)
- [94] B.M. Klein und W.E. Pickett, *Proc. 4th Conf. on Superconductivity in d- and f-Band Metals*, ed. W. Buckel und W. Weber (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, 1982)
- [95] J.C. Ododo, *J. Phys. F - Met. Phys.* 15, 941 (1985)
- [96] D.N. Budworth, F.E. Hoare und J. Preston, *Proc. R. Soc. A* 257, 250 (1960)
- [97] R. Huguenin, G.P. Pells und D.N. Baldock, *J. Phys. F - Met. Phys.* 1, 281 (1971)
- [98] J.W. Cable, E.O. Wollan, G.P. Felcher, T.O. Brown und S.P. Hornfeldt, *Phys. Rev. Lett.* 34, 278 (1975)
- [99] A.J. Freeman, B.N. Harmon und T.J. Watson-Yang, *Phys. Rev. Lett.* 34, 281 (1975)
- [100] T.J. Watson-Yang, B.N. Harmon und A.J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mat.* 2, 334 (1976)
- [101] R.D. Lowde und C.G. Windsor, *Adv. Phys.* 19, 813 (1970)
- [102] J.F. Cooke, J.W. Lynn und H.L. Davis, *Phys. Rev. B* 21, 4118 (1980)
- [103] S. Doniach, *Proc. R. Soc.* 91, 86 (1967)
- [104] A.M. Clogston, A.C. Gossard, V. Jaccarino und Y. Yafet, *Phys. Rev. Lett.* 9, 262 (1962)
- [105] J. Butterworth, *Proc. Phys. Soc.* 83, 71 (1964)
- [106] J. Benkowitsch und H. Winter, *J. Phys. F - Met. Phys.* 13, 991 (1983)
- [107] D. Hechtfisher, *Z. Phys. B* 23, 255 (1976)
- [108] M. Shimizu, T. Takahashi und A. Katsuki, *J. Phys. Soc. Japn.* 18, 1192 (1963)

- [109] D.O. van Ostenburg, D.J. Lam, H.D.Trapp, D.W. Pracht, und T.J. Rowland, Phys. Rev. 135, A455 (1964)
- [110] J. Benkowitsch und H. Winter, Z. Phys. B 50, 217 (1983)
- [111] M. Yasui und M. Shimizu, J. Phys. F - Met. Phys. 9, L227 (1979)
- [112] P.J. Brown und J.B. Forsyth, J. Phys. F - Met. Phys. 14, 1715 (1984)
- [113] J.M. Luttinger, Phys. Rev. 119, 1153 (1960)
- [114] E. Riedel, Z. Phys. 210, 403 (1968)
- [115] T.M. Rice, Ann. Phys. 31, 100 (1965)
- [116] A.H. MacDonald, Phys. Rev. B 24, 1130 (1981)
- [117] F.E. Hoare und J.C. Matthews, Proc. R. Soc. A 212, 137 (1952)
- [118] B.W. Veal und J.A. Rayne, Phys. Rev. 135, A442 (1964)
- [119] G.S. Knapp und R.W. Jones, Phys. Rev. B 6, 1761 (1972)
- [120] F.J. Pinski, P.B. Allan und W.H. Butler, Phys. Rev. Lett. 41, 431 (1978)
- [121] K.A. Gschneidner, Solid State Phys. (Academic, New York) 16, 275 (1964)
- [122] D.M. Burnell, J. Zasadzinski, R.J. Noer, E.L. Wolf, und G.B. Arnold, Solid State Commun. 41, 637 (1982)
- [123] C.R. Leavens, A.H. MacDonald, Phys. Rev. B 27, 2812 (1983)