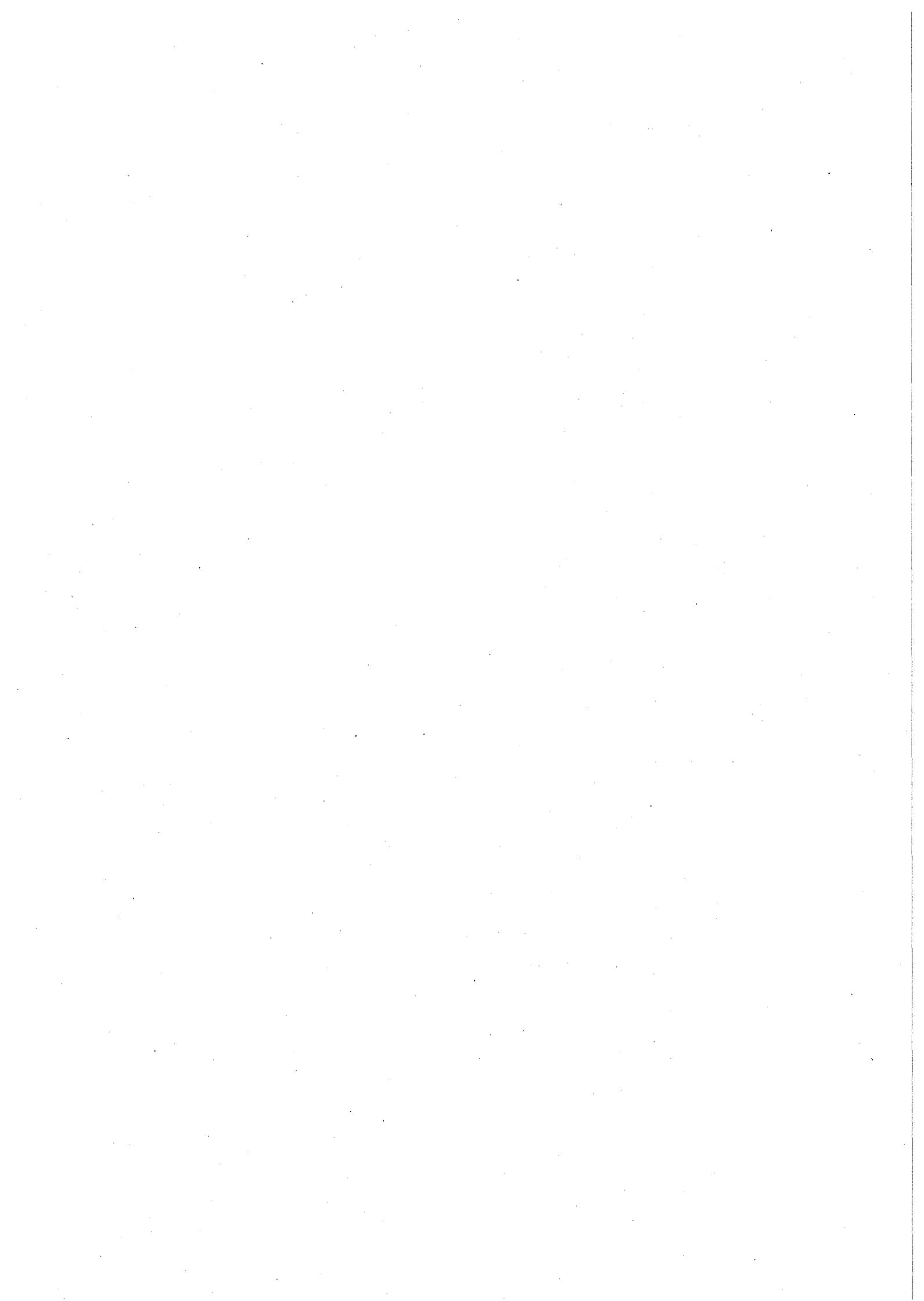


KfK 5240
September 1993

Eine einheitliche Theorie der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung in paramagnetischen Metallen

W. Götz
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 5240

Eine einheitliche Theorie der
magnetischen Hyperfeinwechselwirkung
in paramagnetischen Metallen¹

W. Götz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

¹ von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Eine einheitliche Theorie der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung in paramagnetischen Metallen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Formalismus entwickelt, der die Berechnung der NMR-Eigenschaften Knight Verschiebung (K) und Spin-Gitter Relaxationszeit ($1/T_1$) sowie der magnetischen Suszeptibilität (χ_0) paramagnetischer Systeme mit Hilfe der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion gestattet.

Die Korrelationsfunktionen werden durch Bandstruktur Greensche Funktionen aus KKR- und LMTO-Rechnungen dargestellt; Austausch- und Korrelationseffekte werden im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie (SDFA) behandelt.

Der entwickelte Formalismus hat keine anpaßbaren Parameter und behandelt alle Elektronen in gleicher Weise. Dadurch ist eine Anwendung auf sehr unterschiedliche Systeme möglich.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der druckabhängigen Knight Verschiebung der Alkalimetalle Na und Li. Dabei werden verschiedene Näherungen für das Kopplungspotential K_{xc} , welches im Rahmen der SDFA die many-body Effekte beschreibt, betrachtet und die Ergebnisse mit neueren Messungen von Bertani et al (1990) verglichen.

Im zweiten Teil werden K , χ_0 und $1/T_1$ für die in der hcp Struktur vorliegenden d-Übergangsmetalle Ru und Sc berechnet. Für Sc wird der Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Spin-Gitter Relaxationszeit im Rahmen einer ab-initio Methode zum ersten Mal untersucht. Darüberhinaus wird für Sc der Beitrag der Spinfluktuationen zur spezifischen Wärme der Elektronen behandelt. Um direkt mit dem Experiment vergleichen zu können, wird auch der Beitrag der Phononen ermittelt.

Der letzte Teil befaßt sich mit dem Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_7$. Hierbei steht vor allem die Frage im Vordergrund, ob eine Beschreibung dieses Systems im Rahmen der SDFA möglich ist. Dazu werden die Größen K , χ_0 und $1/T_1$ berechnet und detailliert mit dem Experiment verglichen. Für $1/T_1$ wird zusätzlich der Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Relaxationsrate abgeschätzt.

A general theory of the magnetic hyperfine interaction in paramagnetic metals

Abstract

In this work a formalism is derived allowing to calculate the NMR properties Knight shift K , and spin-lattice relaxation time, $1/T_1$ in addition to the magnetic susceptibility, χ_0 , of paramagnetic systems with the help of the spin-density and current-density correlation functions.

The correlation functions are expressed through bandstructure Green's functions resulting from KKR and LMTO calculations; exchange and correlation effects are treated within the spin density functional theory (SDFA).

The formalism derived has no adjustable parameters and all electrons are treated on the same footing. Thus applications to very different systems are possible.

The first part of this treatise deals with the pressure dependent Knight shifts of the alkaline metals Na and Li. The various exchange-correlation potentials, K_{xc} , described in the literature are employed in the present application and the results are compared with recent experimental data obtained by Bertani et al (1990).

In the second part the quantities K , χ_0 and $1/T_1$ of the hcp-transition metals Sc and Ru are calculated. The influence of many-body effects on the spin-lattice relaxation time of Sc is investigated for the first time. Furthermore, the contribution of the spin fluctuations to the specific heat of the electrons of Sc is calculated. To compare with the experimental data, the contribution of the phonons is also investigated.

The last part of this work deals with the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_7$. In this context the most important question is whether or not it is possible to describe this system within the SDFA. For this reason the quantities K , χ_0 , and $1/T_1$ are calculated and compared with experimental results in detail. In addition, the influence of enhancement effects on the relaxation rate, $1/T_1$, is estimated.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Dichtefunktionaltheorie | 5 |
| 3. Formalismus | 7 |
| 3.1 Ableitung der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion | 7 |
| 3.2 Darstellung der Korrelationsfunktionen χ^s und D durch die Greensche Funktion der Bandstruktur | 11 |
| 3.3 Darstellung der Spinsuszeptibilität und der orbitalen Suszeptibilität durch die Korrelationsfunktionen χ^s und D | 15 |
| 3.4 Beiträge zur Knight Verschiebung in der Formulierung der Korrelationsfunktionen | 16 |
| 3.5 Formulierung der Spin-Gitter Relaxationszeit durch die Korrelationsfunktionen .. | 19 |
| 4. Bestimmung der Bandstruktur | 22 |
| 4.1 KKR-Methode | 22 |
| 4.2 LMTO-Methode | 24 |
| 4.3 Berechnung der Zustandsdichte | 25 |
| 5. Druckabhängige Knight Verschiebung der Alkalimetalle Na und Li | 27 |
| 5.1 Einleitung und Motivation | 27 |
| 5.2 Zur Wahl des Kopplungspotentials | 28 |
| 5.3 Druckabhängige Bandstruktur von Na und Li | 35 |
| 5.4 Ergebnisse und Diskussion | 46 |
| 5.4.1 Natrium | 46 |
| 5.4.2 Lithium | 53 |
| 6. Magnetische Suszeptibilitäten und NMR-Eigenschaften der Übergangsmetalle Scandium und Ruthenium | 58 |
| 6.1 Einleitung und Motivation | 58 |
| 6.2 Bandstruktur von Sc und Ru | 60 |
| 6.2.1 Scandium | 60 |
| 6.2.2 Ruthenium | 62 |
| 6.3 Ergebnisse und Diskussion für die statisch homogene Suszeptibilität | 64 |
| 6.3.1 Scandium | 64 |
| 6.3.2 Ruthenium | 66 |
| 6.4 Ergebnisse und Diskussion für die Knight Verschiebung | 67 |
| 6.4.1 Scandium | 67 |
| 6.4.2 Ruthenium | 68 |
| 6.5 Ergebnisse und Diskussion für die Spin-Gitter Relaxationszeit | 69 |

| | |
|---|------------|
| 7. Die spezifische Wärme von Sc bei tiefen Temperaturen | 76 |
| 7.1 Einleitung | 76 |
| 7.2 Kopplung der Elektronen an die Spinfluktuationen und Beitrag zur spezifischen Wärme | 77 |
| 7.3 Kopplung der Phononen an die Elektronen und Beitrag zur spezifischen Wärme .. | 79 |
| 7.4 Ergebnisse und Diskussion | 81 |
| 7.4.1 Beitrag der Spinfluktuationen zu λ | 81 |
| 7.4.2 Phononenbeitrag zu λ | 85 |
| 7.5 Diskussion | 90 |
| | |
| 8. Berechnung von magnetischen Eigenschaften und NMR-Eigenschaften für den Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_7$ | 92 |
| 8.1 Einleitung und Motivation | 92 |
| 8.2 Die Gitterstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$ | 93 |
| 8.3 Die Bandstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$ | 93 |
| 8.3.1 LMTO-Ergebnisse | 96 |
| 8.3.2 KKR-Ergebnisse | 102 |
| 8.3.3 Vergleich mit anderen Bandstrukturrechnungen | 104 |
| 8.3.4 Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Fermifläche | 104 |
| 8.4 Berechnung der Suszeptibilität, der Knight Verschiebung und der Spin-Gitter Relaxationszeit | 105 |
| 8.4.1 Ergebnisse für die statisch homogene Suszeptibilität | 105 |
| 8.4.1.1 Vergleich mit dem Experiment | 107 |
| 8.4.2 Ergebnisse für die Knight Verschiebung | 108 |
| 8.4.2.1 Vergleich mit dem Experiment | 112 |
| 8.4.3 Ergebnisse für die Spin-Gitter Relaxationszeit | 115 |
| 8.4.3.1 Ohne Berücksichtigung von Enhancementeffekten | 115 |
| 8.4.3.2 Vergleich mit dem Experiment | 117 |
| 8.4.3.3 Einfluß von Enhancementeffekten auf die Spin-Gitter Relaxationszeit .. | 117 |
| 8.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Suszeptibilität, die Knight Verschiebung und die Spin-Gitter Relaxationszeit | 121 |
| 8.6 Vergleich mit Modellen | 122 |
| 8.7 Einfluß von Selbstenergiekorrekturen | 127 |
| | |
| 9. Zusammenfassung und Ausblick | 129 |
| | |
| Anhang A. Lösung der Integralgleichung für die statische Spinsuszeptibilität durch den Variationsansatz | 133 |
| | |
| Anhang B. Funktionale für die Austausch-Korrelationsenergie von PZ, VWN, LMH und PW und das Kopplungspotential nach GT | 135 |
| | |
| Anhang C. Spin-Gitter Relaxationszeit für Systeme mit hexagonaler Symmetrie | 140 |

| | |
|--|------------|
| Anhang D. Abbildungen der BZ und der irreduziblen Anteile | 143 |
| Anhang E. Ausnutzen von Symmetrieoperationen bei der Berechnung der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktionen | 145 |
| Literaturverzeichnis | 147 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 1. | ε_x , ε^e und ε_{xc} für ein para- und ein ferromagnetisches Elektronengas als Funktion von r_s | 31 |
| Abbildung 2. | ε_{xc} für Na mit $a=8.126$ a.u. bei drei verschiedenen Parametrisierungen des Funktionals für die Austausch-Korrelationsenergie | 31 |
| Abbildung 3. | Das Austausch-Korrelationspotential v_{xc} für Na mit $a=8.126$ a.u. bei drei verschiedenen Parametrisierungen von E_{xc} | 32 |
| Abbildung 4. | Verschiedene Kopplungspotentiale K_{xc} für Na bei Normaldruck | 33 |
| Abbildung 5. | Verschiedene Kopplungspotentiale K_{xc} für Li bei Normaldruck | 33 |
| Abbildung 6. | Die Kopplungspotential K_{xc} nach vBH und LMH für Na mit $a=8.126$ a.u. | 34 |
| Abbildung 7. | Energiedispersion in Na mit $a=8.126$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 36 | |
| Abbildung 8. | Energiedispersion in Na mit $a=7.846$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 37 | |
| Abbildung 9. | Energiedispersion in Na mit $a=7.600$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 37 | |
| Abbildung 10. | Energiedispersion in Na mit $a=7.039$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 38 | |
| Abbildung 11. | Energiedispersion in Li mit $a=6.634$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 38 | |
| Abbildung 12. | Energiedispersion in Li mit $a=6.498$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 39 | |
| Abbildung 13. | Energiedispersion in Li mit $a=6.126$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$ 39 | |
| Abbildung 14. | Energiedispersion in Li mit $a=7.039$ a.u. längs $\Gamma - X - L - \Gamma - K - X$ 40 | |
| Abbildung 15. | Gesamte DOS und partielle DOS für Na mit $a=8.126$ a.u. | 40 |
| Abbildung 16. | Gesamte DOS und partielle DOS für Na mit $a=7.846$ a.u. | 41 |
| Abbildung 17. | Gesamte DOS und partielle DOS für Na mit $a=7.600$ a.u. | 41 |
| Abbildung 18. | Gesamte DOS und partielle DOS für Na mit $a=7.039$ a.u. | 42 |
| Abbildung 19. | Gesamte DOS und partielle DOS für Li mit $a=6.634$ a.u. | 42 |
| Abbildung 20. | Gesamte DOS und partielle DOS für Li mit $a=6.498$ a.u. | 43 |
| Abbildung 21. | Gesamte DOS und partielle DOS für Li mit $a=6.126$ a.u. | 43 |
| Abbildung 22. | Gesamte DOS und partielle DOS für Li mit $a=7.496$ a.u. | 44 |
| Abbildung 23. | Schnitt durch die Fermifläche von Li bei Normaldruck mit $k_z = 0$ (durchgezogene Linie) | 45 |
| Abbildung 24. | Wechselwirkende und nichtwechselwirkende Spinsuszeptibilität von Na ($a=8.126$ a.u.) für $q = 0.10$ in (1,0,0)-Richtung | 49 |
| Abbildung 25. | Die Zahlenwerte für $X(V)$ (Sterne) und $Y(V)$ mit Stonerfaktoren aufgrund der Potentiale K_{xc}^{PZ} (Quadrate) und K_{xc}^{hyp} (Rauten) | 52 |
| Abbildung 26. | Wechselwirkende und nichtwechselwirkende Spinsuszeptibilität von Li ($a=6.634$ a.u.) für $q = 0.10$ in (1,0,0)-Richtung | 56 |
| Abbildung 27. | Zustandsdichte und partielle Zustandsdichten der ersten 20 Valenzbänder für Sc | 61 |
| Abbildung 28. | Die Bandstruktur von Sc längs einiger Hauptsymmetrierichtungen | 61 |
| Abbildung 29. | Zustandsdichte und partielle Zustandsdichten der ersten 20 Valenzbänder für Ru | 63 |
| Abbildung 30. | Die Bandstruktur von Ru längs einiger Hauptsymmetrierichtungen | 63 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 31. R_2^2 sowie K_{xc}^{PZ} und K_{xc}^{JMW} für Sc | 64 |
| Abbildung 32. Spektralfunktionen für den Van Vleck Anteil der orbitalen Knight Verschiebung und der orbitalen Suszeptibilität von Ru | 68 |
| Abbildung 33. Im $\chi^i(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für einige q-Vektoren mit kleinen Werten für q_x | 81 |
| Abbildung 34. Im $\chi^i(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für einige q-Vektoren mit $q_z = 0$ | 82 |
| Abbildung 35. Im $\chi^i(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für $\vec{q} = (0.25, 0.0, 0.15)$ d.u. und $\vec{q} = (0.50, 0.0, 0.15)$ d.u. | 82 |
| Abbildung 36. Im $\chi^i(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für $\vec{q} = (0.25, 0.0, 0.313)$ d.u. und $\vec{q} = (0.50, 0.0, 0.313)$ d.u. | 83 |
| Abbildung 37. Im $\pi^i(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für einige q-Vektoren in der q_x - q_z -Ebene | 84 |
| Abbildung 38. Die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega)$ für einige q-Vektoren in der q_x - q_z -Ebene | 84 |
| Abbildung 39. Zustandsdichte der Phononen in Sc (nach Pleschiutchnig et al (1991)) | 87 |
| Abbildung 40. Die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ nach (7.19) bei Berücksichtigung von 10 Schalen und in lokaler Näherung (gepunktet) | 88 |
| Abbildung 41. Integrand für die Berchnung von λ_{phon} aus der nichtlokalen bzw. lokalen (gepunktet) Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ | 89 |
| Abbildung 42. Gitterstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$ | 94 |
| Abbildung 43. Banddispersion in $YBa_2Cu_3O_7$ längs einiger Hauptsymmetrierichtungen | 95 |
| Abbildung 44. Bänder längs einiger Hauptsymmetrierichtungen in unmittelbarer Nähe der Fermienergie | 96 |
| Abbildung 45. Fermifläche von $YBa_2Cu_3O_7$ | 99 |
| Abbildung 46. Gesamte Zustandsdichte der 50 Valenzbänder in $YBa_2Cu_3O_7$ | 100 |
| Abbildung 47. Zustandsdichte für die Cu 1- und Cu 2-Atome | 100 |
| Abbildung 48. Zustandsdichte für die O 2- und O 3-Atome | 101 |
| Abbildung 49. Zustandsdichte für die O 1- und O 4-Atome | 101 |
| Abbildung 50. Zustandsdichte für die Ba- und Y-Atome | 102 |
| Abbildung 51. Paulisuszeptibilität für einige q-Vektoren in (1,0,0)-Richtung | 119 |
| Abbildung 52. Graphen niedrigster Ordnung zur Berechnung der statischen Polarisationsfunktion (nach Geldart und Taylor (1970b)) | 139 |
| Abbildung 53. q-Abhängigkeit von $K_{xc}^{GT}(n; \vec{q})$ für ein Elektronengas mit $r_s = 4$ | 139 |
| Abbildung 54. BZ der fcc-Struktur (links) und der bcc-Struktur (rechts) | 143 |
| Abbildung 55. BZ der hep-Struktur | 144 |
| Abbildung 56. BZ der einfach orthorhombischen Struktur | 144 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabelle 1. | Die Konstanten r^p , r^f , c^p und c^f für verschiedene Parametrisierungen der Korrelationsenergie nach (5.6) | 29 |
| Tabelle 2. | Daten für die druckabhängige Bandstruktur von Na | 36 |
| Tabelle 3. | Daten für die druckabhängige Bandstruktur von Li | 36 |
| Tabelle 4. | Die verschiedenen orbitalen Anteile zur Knight Verschiebung in Na | 46 |
| Tabelle 5. | Die gesamte und die relative Knight Verschiebung, die Spinanteile zu K sowie die relative Spinsuszeptibilität für Na | 47 |
| Tabelle 6. | Die verschiedenen orbitalen Anteile zur Knight Verschiebung in Li | 54 |
| Tabelle 7. | Die gesamte und die relative Knight Verschiebung, die Spinanteile zu K sowie die relative Spinsuszeptibilität für Li | 54 |
| Tabelle 8. | Die statisch homogene Suszeptibilität von Sc | 65 |
| Tabelle 9. | Die statisch homogene Suszeptibilität von Ru | 66 |
| Tabelle 10. | Die Knight Verschiebung für Sc und die ihrer einzelnen Beiträge in % | 67 |
| Tabelle 11. | Die Knight Verschiebung für Ru und die ihrer einzelnen Beiträge in % | 68 |
| Tabelle 12. | Nukleare Momente, Hyperfeinfelder und partielle DOS für ^{45}Sc , ^{99}Ru und ^{101}Ru | 69 |
| Tabelle 13. | Die Spin-Gitter Relaxationszeiten $1/T_1T$ von ^{45}Sc , ^{99}Ru und ^{101}Ru | 71 |
| Tabelle 14. | Hyperfeinfelder von Sc und Ru | 72 |
| Tabelle 15. | Die Integranden $B_{s,c}$ und $B_{s,c}^p$ für den Kontaktanteil zu $1/T_1T$ | 74 |
| Tabelle 16. | Die Stonerfaktoren für einige q-Vektoren im irreduziblen Teil der Bz | 83 |
| Tabelle 17. | Die Darstellungen der Punktgruppe D_{3h} bis $l_{\max} = 3$ | 86 |
| Tabelle 18. | Die Matricelemente (7.21) und (7.22) der Einteilchen Greenschen Funktion für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{3h} | 86 |
| Tabelle 19. | Die wichtigsten Charaktere der Zustände (in %) am Γ - und X-Punkt sowie im BZ-Mittel (LMTO-Ergebnisse) | 97 |
| Tabelle 20. | Verteilung der DOS an der Fermikante auf die verschiedenen Atome | 99 |
| Tabelle 21. | Die wichtigsten Charaktere der Zustände (in %) am Γ - und X-Punkt sowie im BZ-Mittel (KKR-Ergebnisse) | 103 |
| Tabelle 22. | Die statisch homogene Suszeptibilität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ | 106 |
| Tabelle 23. | Stonerfaktoren S^* für die individuellen Atome für $\vec{q} = 0$ | 107 |
| Tabelle 24. | Zahlenwerte für die statisch homogene Suszeptibilität verschiedener experimenteller Arbeiten | 108 |
| Tabelle 25. | Paramagnetischer orbitaler Anteil zur Knightverschiebung für die individuellen Atome für die 3 Richtungen von \vec{H} | 109 |
| Tabelle 26. | Diamagnetische Beiträge zur Knight Verschiebung | 109 |
| Tabelle 27. | Fermikontaktanteil zur Knightverschiebung (Spalte 2) und gesamte Knight Verschiebung (Spalten 3 bis 5) | 110 |
| Tabelle 28. | Corepolarisationsanteil zur Knight Verschiebung für die verschiedenen s-Schalen | 110 |
| Tabelle 29. | Spin-Dipol-Anteil zur Knight Verschiebung | 111 |

| | |
|---|-----|
| Tabelle 30. Vergleich zwischen gerechneter und gemessener Knight Verschiebung an den Cu-Atomen | 112 |
| Tabelle 31. Aufteilung der Knight Verschiebung an den Cu-Atomen in den orbitalen Anteil (K_{orb}) und den Spinanteil (K_{spin}) | 113 |
| Tabelle 32. Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Knight Verschiebung für die O-Atome | 114 |
| Tabelle 33. Spin-Gitter Relaxationszeiten für die verschiedenen Cu- und O-Atome sowie für Y | 116 |
| Tabelle 34. Pauliususzeptibilität und wechselwirkende Suszeptibilität für einige q-Vektoren in emu/mol | 119 |
| Tabelle 35. Die Stonerfaktoren S^* für einige q-Vektoren | 120 |
| Tabelle 36. Die 10 Bandkombinationen, die für die 3 Richtungen von \vec{H} jeweils den größten Anteil zu $K_{orb,para}$ liefern. | 123 |
| Tabelle 37. Konstanten für die Parametrisierung der Korrelationsenergie nach Perdew und Zunger | 135 |
| Tabelle 38. Parameter A, x_0 , b und c der Padé-Approximation für ϵ_c^e , ϵ_c^f und α_c | 137 |

1. Einleitung

Eine in der Festkörperphysik häufig realisierte Versuchsanordnung besteht darin, an eine Probe ein im allgemeinen zeit- und ortsabhängiges externes Feld anzulegen. Das von außen angelegte Feld induziert im untersuchten System beispielsweise Änderungen der elektronischen Dichte (δn), der Stromdichte ($\delta \vec{j}$) oder der Magnetisierungsdichte ($\delta \vec{m}$). Der Zusammenhang zwischen den induzierten Größen ($A(\vec{r}, t)$) und dem angelegten Feld kann durch die entsprechenden Korrelationsfunktionen $\chi^A (\equiv \chi^n, \chi', \chi^m)$ beschrieben werden:

$$A(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' \chi^A(\vec{r}t, \vec{r}'t') \vec{B}(\vec{r}'t') \quad (1.1)$$

In (1.1) bezeichnet \vec{B} das angelegte Feld oder das Potential, an welches A im Hamiltonoperator ankoppelt. Die Ortsintegration erstreckt sich über das gesamte Volumen der Probe. Die Korrelationsfunktion χ^A ist im Rahmen der linearen Antworttheorie durch folgenden retardierten Kommutator gegeben:

$$\chi^A(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \chi^A(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \langle [A(\vec{r}t), A(\vec{r}'t')] \rangle \Theta(t - t') \quad (1.2)$$

In (1.2) stehen die bra- und ket-Vektoren für den thermischen Erwartungswert. Die Korrelationsfunktionen gestatten aber nicht nur die Beschreibung von Nichtgleichgewichtseigenschaften. Über das Dissipations-Fluktuations-Theorem können auch Fluktuationen im thermischen Gleichgewicht erfaßt werden.

Führt man in (1.2) Fouriertransformationen bzgl. des Ortes und der Zeit durch, so erhält man die Spektralfunktion $\chi^A(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$.

Sofern der Wirkungsquerschnitt groß genug ist, sind diese Spektralfunktionen auch experimentell zugänglich (magnetische Neutronenstreuung für χ^m bzw. χ' , Elektronenenergieverlustspektroskopie für χ^n).

Für die statisch homogene Suszeptibilität sind $\chi^m(0, 0; 0)$ (Spinanteil) sowie $\chi'(0, 0; 0)$ (orbitaler Anteil) entscheidend.

Auch Hyperfeineigenschaften wie die Knight Verschiebung (K) und die Spin-Gitter Relaxationszeit ($1/T_1T$) lassen sich mit Hilfe der Korrelationsfunktionen $\chi^m(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ sowie $\chi'(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ formulieren.

Die Spektralfunktionen χ^m und χ^n benötigt man auch bei der Berechnung der effektiven Elektronenmasse (Stenzel et al 1988) oder der supraleitenden Übergangstemperatur (Zehder und Winter 1990).

Diese breite Palette von Beispielen macht deutlich, daß die Kenntnis der Korrelationsfunktionen χ^m , χ' und χ^n zum Verständnis physikalischer Eigenschaften und deren quantitativer Berechnung von großem Interesse ist.

Die Berechnung von Korrelationsfunktionen erfordert die Lösung einer Bethe-Salpeter-Gleichung und setzt zweierlei voraus: einen Ausdruck für die nichtwechselwirkende Korrelationsfunktion $\chi^{A,P}$ und die Teilchen-Loch irreduzible K-Matrix, K , in der die Vielteilcheneffekte einfließen.

Sowohl die Bestimmung von χ^{AP} als auch K stellen ein dermaßen komplexes Problem dar, daß man zu Näherungen gezwungen ist. So wäre für eine exakte Berechnung von K^A die Berücksichtigung unendlich vieler Feynman Diagramme notwendig. Gerade in Anbetracht der unvermeidbaren Näherungen sollte man aber oben formuliertes Ziel, nämlich das quantitative Verständnis und Erfassen physikalischer Eigenschaften, nicht außer Acht lassen.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Korrelationsfunktionen besteht nun darin, die Kristallstruktur vollkommen zu vernachlässigen und die Elektronen als homogenes Elektrogas zu beschreiben (jellium Modell). Für die Lösung des Vielteilchenproblems sind eine Reihe von Näherungen vorgeschlagen worden, die einfachste davon ist die sogenannte Random Phase Approximation (RPA) (Bohm und Pines 1951).

In all diesen Theorien gibt es in der Regel anpaßbare Parameter, wie z.B. die Fermienergie, die effektive Masse oder die Bandbreite, die aus Bandstrukturrechnungen oder experimentellen Arbeiten entnommen werden. Durch geeignete Wahl der Parameter versucht man, eine bessere Beschreibung des Experiments zu erreichen. Allerdings sind Untersuchungen dieser Art eher für ein qualitatives Verständnis geeignet, und oft ergeben sich aufgrund der Vernachlässigung der Kristallstruktur erhebliche Abweichungen selbst in qualitativer Hinsicht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kristallstruktur voll zu berücksichtigen und die ebenen Wellen des jellium Modells durch Bandstrukturzustände zu ersetzen.

Die K-Matrix kann aus der Spindichtefunktionaltheorie (SDFA) (von Barth und Hedin 1972) bezogen werden und man hat keine anpaßbaren Parameter zur Verfügung. Im Rahmen einer solchen Behandlung werden auch Umklapp-Prozesse erfaßt und die Beschreibung aller Elektronen geschieht auf der gleichen Basis.

Allerdings ist selbst die einfachste Näherung in diesem Schema, die RPA-LSDFA, mit einem erheblichen numerischen Aufwand verbunden. Im Rahmen dieser lokalen Näherung der SDFA (LSDFA) beschreibt man χ^{AP} durch das 'bubble'-Diagramm, bestehend aus Einteilchen Greenschen Funktionen der Bandstruktur des LSDFA Hamiltonians \mathcal{H}^{LSDFA} . K leitet sich aus der nichtretardierte Antwort von $\mathcal{H}^{LSDFA} + \delta\mathcal{H}$ auf ein angelegtes Feld ab, wobei $\delta\mathcal{H}$ die Störung durch das Feld beschreibt.

Man kann natürlich nicht erwarten, daß die RPA-LSDFA eine perfekte Beschreibung der Korrelationsfunktionen bzw. der Fluktuationen liefert. Vielmehr sollte man diesen Ansatz als eine erste Näherung betrachten, die bereits in zahlreichen Anwendungen gute Übereinstimmungen mit dem Experiment ergeben hat (Winter et al 1992).

Selbst aus Anwendungen, bei denen dieser Ansatz unzulängliche Ergebnisse liefert, lassen sich Schlüsse über notwendige Verbesserungen und Erweiterungen der RPA-LSDFA ziehen, die in den Formalismus eingebracht werden können. Hier sind beispielsweise Renormierungen der Bandstruktur Greenschen Funktion durch Selbstenergiekorrekturen oder verbesserte Ansätze für die K-Matrix zu nennen. Eine andere Verbesserung bestünde darin, die lokale Näherung für K aufzugeben und die Abhängigkeit von zwei Ortskoordinaten miteinzubeziehen. In diesem Zusammenhang sind auch Selbstwechselwirkungskorrekturen zu erwähnen, die die in der LSDFA vorhandenen unphysikalischen Selbstwechselwirkungen kompensieren (Perdew und Zunger 1981). Solche Korrekturen sind besonders für Systeme mit lokalisierten Zuständen von Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion magnetische Suszeptibilitäten und NMR-Eigenschaften (Knight Verschiebung, Spin-Gitter Relaxationszeit) für so unterschiedliche Systeme wie Alkalimetalle (Na, Li), d-Übergangsmetalle (Sc, Ru) und den Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_7$ berechnet. Die Arbeit gliedert sich im einzelnen wie folgt.

Im zweiten Kapitel werden wir kurz die grundlegenden Ideen der Dichtefunktionaltheorie angeben.

Im darauffolgenden Abschnitt werden die Gleichungen für die Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion abgeleitet. Mit Hilfe dieser Korrelationsfunktionen werden die Größen magnetische Suszeptibilität, Knight Verschiebung und Spin-Gitter Relaxationszeit formuliert.

Der vierte Abschnitt ist einer kurzen Darstellung der verwendeten Bandstrukturmethoden (KKR und LMTO) gewidmet.

Das fünfte Kapitel befaßt sich mit der Berechnung der druckabhängigen Knight Verschiebung $K(p)$ und Spinsuszeptibilität $\chi^s(p)$ der Alkalimetalle Na und Li. Dabei werden wir verschiedene gebräuchliche Näherungen für das Kopplungspotential K_{xc} ($\equiv K^m$) vorstellen und die verschiedenen Ergebnisse für $K(p)$ und $\chi^s(p)$ untereinander und mit dem Experiment vergleichen und diskutieren.

Im sechsten Abschnitt werden die in der hcp-Struktur vorliegenden d-Übergangsmetalle Ru und Sc untersucht. Nach einer Diskussion der Bandstruktur werden die Ergebnisse für χ_0 , K und $1/T_1$ vorgestellt und ausführlich mit dem Experiment verglichen. Für Sc wird der Einfluß von Enhancementeffekten auf $1/T_1$ im Rahmen einer ab initio Behandlung zum ersten Mal quantitativ untersucht.

Im Kapitel sieben werden Beziehungen für die Berechnung des Spinfluktuationsbeitrags bzw. des Phononenbeitrags zur spezifischen Wärme der Elektronen angegeben und auf Sc angewendet. Die Resultate werden mit experimentellen und theoretischen Arbeiten verglichen und diskutiert.

Im achten Abschnitt werden die Untersuchungen an der keramischen Substanz $YBa_2Cu_3O_7$ präsentiert.

Nach einer kurzen Diskussion der Elektronenstruktur werden die Ergebnisse für die statisch homogene Suszeptibilität und die Knight Verschiebung beschrieben und ausführlich mit dem Experiment verglichen. Die Spin-Gitter Relaxationszeit wird in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen berechnet und die Auswirkungen von Enhancementeffekten werden qualitativ diskutiert. Auch hier erfolgt ein ausführlicher Vergleich mit experimentellen Arbeiten. Schließlich wird auf die bereits erwähnten Selbstwechselwirkungskorrekturen für die LSDFA eingegangen.

Abschließend vergleichen wir unsere ab initio Untersuchung mit phänomenologischen Ansätzen für K und $1/T_1$.

Im letzten Kapitel werden die erzielten Ergebnisse zusammengefaßt und es wird ein kurzer Ausblick auf mögliche, sich an die vorgestellten Untersuchungen anschließende Arbeiten gegeben.

In den Anhängen A-E sind einige Sachverhalte angegeben, auf die in den Kapiteln 1-9 nur kurz eingegangen oder verwiesen wurde.

In dieser Arbeit werden vorwiegend atomare Einheiten (atomic units a.u.) verwendet. Längen werden dabei in Einheiten Bohrscher Radien (1 Bohrscher Radius $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529177 \times 10^{-8}$ cm) angegeben und Energien in Einheiten von Rydberg (Ry) ($1 \text{ Ry} = \hbar^2/2ma_0 = 13.6058$ eV).

Für Impulse und Wellenzahlen werden dimensionslose Einheiten (dimensionless units d.u.) verwendet, wobei $1 \text{ a.u.} = 2\pi/a$ d.u. (a : Gitterkonstante).

Um Suszeptibilitäten von atomaren Einheiten auf cgs Einheiten umzurechnen, müssen die atomaren Größen mit dem Faktor 2.376×10^{-6} multipliziert werden.

2. Dichtefunktionaltheorie

Ein System aus N wechselwirkenden Teilchen ist durch eine $3N$ -dimensionale Schrödinger-Gleichung gegeben. Für Vielteilchensysteme, die in der Festkörperphysik üblicherweise vorliegen, ist N so groß, daß die Lösung der Differentialgleichung praktisch nicht durchführbar ist.

Eine Alternative bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), in der die Teilchendichte die fundamentale Variable darstellt. Erste Ansätze dieses Vorgehens finden sich bei Thomas (1927) und Fermi (1928), doch sind bei diesen Arbeiten Austausch- und Korrelationseffekte noch nicht enthalten.

Die Bedeutung der Austausch- und Korrelationseffekte im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen wurde von Slater (1951) erkannt. Durch Mittelung über den nichtlokalen Austauschterm der Hartree-Fock Theorie erhielt er einen lokalen Ausdruck, den sogenannten Slater-Austausch, der sowohl Austausch als auch Korrelation berücksichtigt (Hedin und Lundqvist 1971). Die auf dieser Basis durchgeführten Rechnungen lieferten für viele Eigenschaften bessere Ergebnisse als Hartree-Fock Rechnungen.

In den Arbeiten von Hohenberg und Kohn (HK) (1964) sowie Kohn und Sham (KS) (1965) wurden die Aussagen formuliert, die man heute mit dem Begriff DFT verbindet. Für ein System aus N wechselwirkenden Elektronen, die sich in einem äußeren Potential $v(\vec{r})$ befinden, gilt (HK):

- Zwischen $v(\vec{r})$ und der elektronischen Dichte $n(\vec{r})$ gibt es einen eindeutigen Zusammenhang, sodaß alle Observablen eindeutige Funktionale von $n(\vec{r})$ sind.
- Die Grundzustandsenergie genügt einem Variationsprinzip und ist für die exakte Dichte minimal.

Aus dem Energiefunktional

$$E_v[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.1)$$

wobei $T_s[n]$ die kinetische Energie nichtwechselwirkender Elektronen der Dichte n und $E_{xc}[n]$ die Austausch-Korrelationsenergie sind, folgen mit den beiden Variationsprinzipien

$$\frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad \int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (2.2)$$

die Kohn-Sham Gleichungen:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + v_{eff}[\vec{r}; n] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$$v_{eff}[n] = v(\vec{r}) + \Phi(\vec{r}) + v_{xc}[\vec{r}; n] \quad (2.4)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad v_{xc}[\vec{r}; n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad \Phi(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.5)$$

Die Gleichungen (2.3)-(2.5) müssen dabei selbstkonsistent gelöst werden.

Bei von Barth und Hedin (1972) wurde die Spindichtefunktionaltheorie (SDFA) abgeleitet, die es ermöglicht, spinpolarisierte Rechnungen durchzuführen. Alle Observablen lassen sich damit als Funktionale der Dichte $n(\vec{r})$ und der Magnetisierungsdichte $m(\vec{r})$ darstellen.

Bei Vosko und Perdew (1975) sind die nichtrelativistischen KS-Gleichungen bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes, welches in z-Richtung weist, angegeben.

$$\left(-\Delta + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}[n(\vec{r}), m(\vec{r})] - \sigma \{B(\vec{r}) - v_{xc}^s[n(\vec{r}), m(\vec{r})]\} \right) \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (2.6)$$

σ hat für den Spinzustand $|\uparrow\rangle$ den Wert 1, für den Spinzustand $|\downarrow\rangle$ den Wert -1.

$$v_H(\vec{r}) = 2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad v(\vec{r}) = -2 \sum_{\vec{R}_i} \frac{Z}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (2.7)$$

v_H beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander, v repräsentiert die Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen (Kernladungszahl Z). Die Potentiale v_{xc} bzw. v_{xc}^s sind analog zu (2.5) definiert:

$$v_{xc}[n(\vec{r}), m(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta n(\vec{r})} \quad v_{xc}^s[n(\vec{r}), m(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta m(\vec{r})} \quad (2.8)$$

Die ganze Vielteilchenproblematik verbirgt sich in dem Funktional $E_{xc}[n, m]$. In der Literatur gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, in denen E_{xc} von unterschiedlichen Konzepten und Näherungen ausgehend berechnet wird.

Darüberhinaus gibt es interessante Erweiterungen der DFT: Mermin (1965) erweiterte die Theorie auf endliche Temperaturen, Mac Donald und Vosko (1979) haben eine relativistische Formulierung entwickelt. Der Einfluß relativistischer Effekte auf die elektronische Struktur der Übergangsmetalle Pd und Pt wird bei Mac Donald et al (1981a) untersucht.

3. Formalismus

3.1 Ableitung der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion

In einem zeitabhängigen Magnetfeld $\vec{B}(\vec{r}, t)$ und Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$ ergibt sich, ausgehend von den nichtrelativistischen KS-Gleichungen (2.6) folgende Bewegungsgleichung für die Einteilchen-Greensche Funktion $g(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ (Stenzel und Winter 1985,1986):

$$\begin{aligned}
 & (i\partial_t + \nabla_{\vec{r}}^2 + i(\nabla_{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{A}(\vec{r}, t)\nabla_{\vec{r}}) - \vec{A}^2 - \sum_j V^{ej}(\vec{R}_j, \vec{r}) - \phi(\vec{r}, t) \\
 & - 2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - v_{xc}[n(\vec{r}, t), m(\vec{r}, t)] - v_{xc}^s[n(\vec{r}, t), m(\vec{r}, t)] \\
 & + \vec{B}(\vec{r}, t) \vec{\sigma}) g(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t')
 \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

In (3.1.1) beschreibt V^{ej} die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernladungen an den Orten \vec{R}_j ; $\vec{\sigma}$ hat als Komponenten die Pauli-Spinmatrizen. Darüberhinaus sind sowohl v_{xc}^e als auch g 2×2 -Matrizen bezüglich der Spinindices.

$$v_{xc} = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{xc} & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{xc} \end{pmatrix} \quad v_{xc}^s = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{xc\uparrow}^s & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{xc\downarrow}^s \end{pmatrix} \quad g = \begin{pmatrix} g_{\uparrow\uparrow} & g_{\uparrow\downarrow} \\ g_{\downarrow\uparrow} & g_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{3.1.1.a}$$

Dabei ist $\tilde{v}_{xc\uparrow}^s = -\tilde{v}_{xc\downarrow}^s$, \tilde{v}_{xc} und $\tilde{v}_{xc\uparrow}^s$ sind wie in (2.8) definiert. Auf eine Angabe der Einheitsmatrix an den entsprechenden Stellen wurde in (3.1.1) verzichtet.

Das Vektorpotential \vec{A} hängt über $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ mit dem Magnetfeld zusammen. \vec{A} ist divergenzfrei gewählt (Coulombbeziehung).

Die Ladungsdichte $n(\vec{r}, t)$, die Magnetisierungsdichte $\vec{m}(\vec{r}, t)$ und die orbitale Stromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$ lassen sich mit Hilfe der Greenschen Funktionen darstellen

$$n(\vec{r}, t) = -i \text{Tr} g(\vec{r}, \vec{r}, t, t + \delta) \tag{3.1.2}$$

$$\vec{m}(\vec{r}, t) = -i \text{Tr} \vec{\sigma} g(\vec{r}, \vec{r}, t, t + \delta) \tag{3.1.3}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{j}(\vec{r}, t) = & -i \text{Tr} \left(\frac{1}{i} \nabla_{\vec{r}} g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta) - \frac{1}{i} \nabla_{\vec{r}'} g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta) \right) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} \\
 & - i \text{Tr} (2 \vec{A}(\vec{r}, t) g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta)) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'}
 \end{aligned} \tag{3.1.4}$$

δ ist eine positive, infinitesimal kleine Zeit.

In (3.1.1) wird von der Näherung ausgegangen, daß die Austausch-Korrelationspotentiale v_{xc} und v_{xc}^s instantan von der Ladungs- und Magnetisierungsdichte abhängen und zwar in der gleichen funktionalen Form wie im thermodynamischen Gleichgewicht. Das heißt, daß Retardierungseffekte in Austausch und Korrelation vernachlässigt werden. Im Rahmen der linearen Antworttheorie können in (3.1.1) Nichtgleichgewichtsgrößen durch Eigenschaften des Gleichgewichtssystems ausgedrückt werden. Dazu schreibt man $g(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ in der Form:

$$g(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = g_e(\vec{r}, \vec{r}', t - t') + \delta g(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \quad (3.1.5)$$

wobei g_e die Greensche Funktion der folgenden Bewegungsgleichung ist:

$$\begin{aligned} & [i\partial_t + \nabla_{\vec{r}}^2 - \sum_j V^{ej}(\vec{R}_j, \vec{r}) - 2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - v_{xc}[n(\vec{r}, t), m(\vec{r}, t)] \\ & - v_{xc}^s[n(\vec{r}, t), m(\vec{r}, t)]] g_e(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Geht man mit (3.1.5) unter Berücksichtigung von (3.1.6) in (3.1.1) ein, so erhält man in erster Ordnung in \vec{A} und \vec{B} die Gleichung :

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} d\vec{t} g_e^{-1}(\vec{r}, \vec{r}, t - \vec{t}) \delta g(\vec{r}, \vec{r}', \vec{t}, t') = \\ & \quad [- \vec{B}(\vec{r}, t) \vec{\sigma} + (\frac{\delta v_{xc}[n_e(\vec{r}), m_e(\vec{r})]}{\delta n_e(\vec{r})} + \frac{\delta v_{xc}^s[n_e(\vec{r}), m_e(\vec{r})]}{\delta n_e(\vec{r})}) \delta n(\vec{r}, t) \\ & \quad + (\frac{\delta v_{xc}[n_e(\vec{r}), m_e(\vec{r})]}{\delta m_e(\vec{r})} + \frac{\delta v_{xc}^s[n_e(\vec{r}), m_e(\vec{r})]}{\delta m_e(\vec{r})}) \delta \vec{m}(\vec{r}, t) + \Phi(\vec{r}, t) \\ & \quad + 2 \int d\vec{r} \frac{\delta n(\vec{r}, t)}{|\vec{r} - \vec{r}|} + i(\nabla_{\vec{r}} \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{A}(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}})] g_e(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

$$n(\vec{r}, t) = n_e(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}, t) \quad (3.1.8)$$

$$\vec{m}(\vec{r}, t) = \vec{m}_e(\vec{r}) + \delta \vec{m}(\vec{r}, t) \quad (3.1.9)$$

Die durch das zeitabhängige Magnetfeld induzierten Dichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen $\delta n(\vec{r}, t)$ und $\delta \vec{m}(\vec{r}, t)$ sowie die induzierte Stromdichte $\delta \vec{j}(\vec{r}, t)$ sind analog zu (3.1.2)- (3.1.4) gegeben durch :

$$\delta n(\vec{r}, t) = -i \text{Tr} \delta g(\vec{r}, \vec{r}, t, t + \delta) \quad (3.1.10)$$

$$\delta \vec{m}(\vec{r}, t) = -i \text{Tr} \vec{\sigma} \delta g(\vec{r}, \vec{r}, t, t + \delta) \quad (3.1.11)$$

$$\begin{aligned} \delta \vec{j}(\vec{r}, t) = & -i \text{Tr} (\frac{1}{i} \nabla_{\vec{r}} \delta g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta) - \frac{1}{i} \nabla_{\vec{r}'} \delta g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta)) |_{\vec{r} = \vec{r}'} \\ & -i \text{Tr} (2 \vec{A}(\vec{r}, t) \delta g(\vec{r}, \vec{r}', t, t + \delta)) |_{\vec{r} = \vec{r}'} \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

Bei Beschränkung auf paramagnetische Systeme verschwinden $\delta v_{xc}/\delta n_e$ sowie $\delta v_{xc}/\delta |\vec{m}_e|$ und aus (3.1.7) erhält man

$$\begin{aligned} \delta g(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = & \int d\vec{r}_1 dt_1 g_e(\vec{r}, \vec{r}_1, t - t_1) [- \vec{B}(\vec{r}_1, t_1) \vec{\sigma} + \frac{\delta v_{xc}[n_e(\vec{r}_1), 0]}{\delta n_e(\vec{r}_1)} \delta n(\vec{r}_1, t_1) \\ & + \frac{\delta v_{xc}[n_e(\vec{r}_1), m_e(\vec{r}_1)]}{\delta m_e(\vec{r}_1)} |_{m_e=0} \delta \vec{m}(\vec{r}_1, t_1) + 2 \int d\vec{r}_2 \frac{\delta n(\vec{r}_2, t_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & + \Phi(\vec{r}_1, t_1) + i(\nabla_{\vec{r}_1} \vec{A}(\vec{r}_1, t_1) + \vec{A}(\vec{r}_1, t_1) \nabla_{\vec{r}_1})] g_e(\vec{r}_1, \vec{r}', t_1 - t') \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

Um die Responsefunktionen (3.1.10)-(3.1.12) bei endlichen Temperaturen berechnen zu können, muß man in (3.1.13) von reellen Zeiten t zu imaginären Zeiten τ der sogenannten Matsubara-Darstellung übergehen, da bei endlichen Temperaturen die störungstheoretische Behandlung aufgrund der Nichtanwendbarkeit des Wickschen Theorems nicht durchführbar ist. Die Zeitintegration, die sich von $-\infty$ bis ∞ erstreckt, umfaßt dann das Intervall von 0 bis $-i\beta$ ($\beta = 1/k_B T$) auf der imaginären Achse. Setzt man die Matsubara-Darstellung von (3.1.13) in (3.1.10)-(3.1.12) ein, wobei zu beachten ist, daß reelle Zeiten t und δ durch komplexe zu ersetzen sind, so findet man, daß $\delta n(\vec{r}, \tau)$ und $\delta \vec{m}(\vec{r}, \tau)$ durch Faltungsintegrale bezüglich der Zeitabhängigkeit bestimmt sind. Durch Fouriertransformation bzgl. der Zeit erreicht man die Entkopplung der Zeitintegration. Für den Response eines paramagnetischen Systems ergeben sich damit die folgenden Beziehungen:

$$\delta n(\vec{r}, \omega_m) = - \int d\vec{r}_1 \{ \chi^P(\vec{r}, \vec{r}_1; \omega_m) [\Phi(\vec{r}_1, \omega_m) + \int d\vec{r}_2 K_{dens}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta n(\vec{r}_2, \omega_m)] \} \quad (3.1.14)$$

$$\delta \vec{m}(\vec{r}, \omega_m) = \int d\vec{r}_1 \{ \chi^P(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega_m) [\vec{B}(\vec{r}_1, \omega_m) + \int d\vec{r}_2 K_{spin}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta \vec{m}(\vec{r}_2, \omega_m)] \} \quad (3.1.15)$$

$$\begin{aligned} \delta \vec{j}(\vec{r}, \omega_m) = & -\frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int d\vec{r}' [(\nabla_{\vec{r}} - \nabla_{\vec{r}_1})(\nabla_{\vec{r}'} - \nabla_{\vec{r}'_1}) g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon_n) \\ & g_e(\vec{r}'_1, \vec{r}_1, \varepsilon_n + \omega_m) \Big|_{\substack{\vec{r}_1 = \vec{r} \\ \vec{r}'_1 = \vec{r}'}} - 2n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{e}] \vec{A}(\vec{r}', \omega_m) \end{aligned} \quad (3.1.16)$$

\vec{e} ist die Einheitsmatrix und ε_n und ω_m bezeichnen die Matsubarafrequenzen für Fermionen bzw. Bosonen.

$$\varepsilon_n = -\frac{(2n+1)\pi}{i\beta} \quad \omega_m = -\frac{2m\pi}{i\beta} \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (3.1.17)$$

Die in (3.1.14) und (3.1.15) auftretenden Kerne K_{dens} und K_{spin} sind wie folgt definiert:

$$K_{dens}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}[n(\vec{r}), m(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r}')} \quad (3.1.18)$$

$$K_{spin}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta v_{xc}^s[n(\vec{r}), m(\vec{r})]}{\delta m(\vec{r}')} \Big|_{m=0} \quad (3.1.19)$$

Für die Stromdichte $\delta \vec{j}$ in (3.1.16) ist der Kern im Rahmen der SDFa identisch null, da das Funktional E_{xc} lediglich von n bzw. m abhängt.

$\chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega_m)$ wird als nichtwechselwirkende Spinsuszeptibilität oder Paulisuszeptibilität bezeichnet und ist gegeben durch:

$$\chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega_m) = -\frac{2}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon_n + \omega_m) g_e(\vec{r}', \vec{r}, \varepsilon_n) \quad (3.1.20)$$

Die Gleichungen (3.1.14) und (3.1.15) zeigen, daß in einem paramagnetischen System die Dichteantwort und die Magnetisierungsdichteantwort durch zwei voneinander entkoppelte Gleichungen beschrieben werden.

Da wir in dieser Arbeit ausschließlich am magnetischen Response interessiert sind, wird (3.1.14) im folgenden nicht weiter betrachtet. Eine Ableitung der Dichtekorrelationsfunktion innerhalb des gleichen Formalismus ist bei Winter (1993) angegeben.

Nach einem letzten Schritt, der analytischen Fortsetzung von imaginären zu reellen Frequenzen, kann man die Magnetisierungsdichte und die Stromdichte als Funktionen von Ort und Frequenz angeben:

$$\vec{m}(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}_1 \{ \chi^P(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) [\vec{B}(\vec{r}_1, \omega) + \int d\vec{r}_2 K_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \vec{m}(\vec{r}_2, \omega)] \} \quad (3.1.21)$$

$$\begin{aligned} \chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = & \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [f(\varepsilon) \text{Im} g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) g_e(\vec{r}', \vec{r}, \varepsilon + \omega) \\ & + f(\varepsilon + \omega) g_e^*(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \text{Im} g_e(\vec{r}', \vec{r}, \varepsilon + \omega)] \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r}, \omega) = & \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon d\vec{r}' [(\nabla_{\vec{r}} - \nabla_{\vec{r}_1}) (\nabla_{\vec{r}'} - \nabla_{\vec{r}'_1}) \\ & \{ f(\varepsilon) \text{Im} g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) g_e(\vec{r}'_1, \vec{r}_1, \varepsilon + \omega) \\ & + f(\varepsilon + \omega) g_e^*(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \text{Im} g_e(\vec{r}'_1, \vec{r}_1, \varepsilon + \omega) \} \Big|_{\substack{\vec{r}_1 = \vec{r} \\ \vec{r}'_1 = \vec{r}'}} \\ & - 2n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{e}] \vec{A}(\vec{r}, \omega) \end{aligned} \quad (3.1.23)$$

In (3.1.21) bzw. (3.1.23) bedeuten \vec{m} und \vec{j} die induzierten Größen $\delta\vec{m}$ bzw. $\delta\vec{j}$ aus (3.1.15) und (3.1.16). Darüberhinaus haben wir in (3.1.21) den Kern K_{spin} mit K_{xc} bezeichnet. Da eine Verwechslung mit K_{dens} ausgeschlossen ist, werden wir diese Bezeichnung beibehalten.

Zwischen induzierter Magnetisierungsdichte und Magnetfeld besteht, ebenso wie zwischen der Stromdichte und dem Vektorpotential, ein nichtlokaler Zusammenhang:

$$\vec{m}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' d t' \chi^s(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{B}(\vec{r}', t') \quad (3.1.24)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' d t' D(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{A}(\vec{r}', t') \quad (3.1.25)$$

χ^s und D sind Tensoren zweiter Stufe und werden als Spindichtekorrelationsfunktion (χ^s) und Stromdichtekorrelationsfunktion (D) bezeichnet. Im Rahmen der linearen Antworttheorie hängen χ^s zw. D nicht von \vec{B} und \vec{A} ab.

Die zeitliche Fouriertransformierte von D erhält man direkt aus einem Vergleich von (3.1.23) mit (3.1.25). Einsetzen von (3.1.21) in (3.1.24) ergibt die zeitliche Fouriertransformierte von χ^s .

$$\chi^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \chi^P(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi^P(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) K_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^s(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) \quad (3.1.26)$$

$$\begin{aligned}
D(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = & \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [(\nabla_{\vec{r}} - \nabla_{\vec{r}_1}) (\nabla_{\vec{r}'} - \nabla_{\vec{r}'_1}) \\
& \{ f(\varepsilon) \operatorname{Im} g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) g_e(\vec{r}'_1, \vec{r}_1, \varepsilon + \omega) \\
& + f(\varepsilon + \omega) g_e^*(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \operatorname{Im} g_e(\vec{r}'_1, \vec{r}_1, \varepsilon + \omega) \} \Big|_{\substack{\vec{r}_1 = \vec{r} \\ \vec{r}'_1 = \vec{r}'}} \\
& - 2n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \vec{e}] \quad (3.1.27)
\end{aligned}$$

Die Ortsintegrationen in (3.1.24) und (3.1.25) erstrecken sich über den gesamten Kristall. Da die in (3.1.14)-(3.1.16) definierten Größen Gittersymmetrie besitzen, ist es vorteilhaft, die Ortskoordinaten lokal zu wählen.

$$\vec{r} = \vec{\rho} + \vec{\tau}_\kappa + \vec{R}_j = (\vec{\rho}\kappa; j) \quad (3.1.28)$$

Dabei ist $\vec{\rho}$ die Ortskoordinate innerhalb der Wigner-Seitz (WS) Zelle des Atoms κ , dessen Position in der Einheitszelle durch $\vec{\tau}_\kappa$ gegeben ist. \vec{R}_j beschreibt die Lage der Einheitszelle im Kristall. Speziell für die zentrale Einheitszelle ($\vec{R}_j = 0$) sei $\vec{r} = (\vec{\rho}\kappa)$.

Bei Verwendung von sogenannten Bloch-Fouriertransformierten Größen, beispielsweise χ_q^s , kann man sich auf die jeweiligen WS Zellen der Atome κ in der Einheitszelle beschränken. Dabei gilt für χ_q^s folgende Relation:

$$\chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) = \chi_q^{s\kappa\kappa'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}'; \omega) = \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \chi^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j; \omega) \quad (3.1.29)$$

Durch Fouriertransformation von χ_q^s kann man zu χ^s zurückgelangen.

$$\chi^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j; \omega) = \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad (3.1.30)$$

Integriert wird über das Volumen der 1. Brillouinzone (BZ); die Summation über j in (3.1.29) erfaßt alle Einheitszellen des Kristalls.

Die in (3.1.29) definierte Bloch-Fouriertransformation tritt in Systemen mit gebrochener Translationssymmetrie an die Stelle der Fouriertransformation bei translationsinvarianten Systemen.

3.2 Darstellung der Korrelationsfunktionen χ^s und D durch die Greensche Funktion der Bandstruktur

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Bloch-Fouriertransformierten Korrelationsfunktionen χ^s und D besteht darin, sich die Bandstruktur Greensche Funktion in Ortsdarstellung zu beschaffen und die Gittersumme (3.1.29) schalenweise auszuführen. Bei Stenzel und Winter (1986) wurden mit dieser Vorgehensweise die Spinfluktuationen und ihr Beitrag zur spezifi-

schen Wärme für die Übergangsmetalle Pd und V untersucht. Doch vor allem für kleine Wellenvektoren \vec{q} zeigt sich, daß die Konvergenz der Summe (3.1.29) nur durch Berücksichtigung sehr vieler Schalen zu erreichen ist.

Diese Komplikationen lassen sich umgehen, wenn man für die Darstellung der Greenschen Funktion Blochfunktionen verwendet:

$$g_e(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\psi_{\vec{k}, \lambda}^-(\vec{r}) \psi_{\vec{k}, \lambda}^{*-}(\vec{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda}^- + i\eta} \quad \eta = 0^+ \quad (3.2.1)$$

Dabei ist $\varepsilon_{\vec{k}, \lambda}^-$ der Energieeigenwert des Bandes λ an der Stelle \vec{k} und N ist die Anzahl der Einheitszellen. Für die Blochfunktion $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho} \psi_{\vec{k}, \lambda}^-(\vec{\rho}) \psi_{\vec{k}', \lambda'}^{*-}(\vec{\rho}) = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\lambda \lambda'} \quad (3.2.2)$$

Bei Einsetzen der Greenschen Funktion (3.2.1) in (3.1.26) bzw. (3.1.27) kann die Gittersummation in (3.1.29) aufgrund der Blochsymmetrie von $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ analytisch ausgeführt werden. Man erhält:

$$\begin{aligned} \chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) &= \chi_q^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) \\ &+ \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \int d\vec{\rho}_1 d\vec{\rho}_2 \chi_q^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}_1\kappa_1; \omega) K_{xc}(\vec{\rho}_1\kappa_1, \vec{\rho}_2\kappa_2) \chi_q^s(\vec{\rho}_2\kappa_2, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

$$\chi_q^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) = \sum_{\lambda, \lambda'} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\vec{k} \vec{q}}^{\lambda\lambda'}(\omega) M_{\vec{k} \vec{q}}^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') \quad (3.2.4)$$

$$\begin{aligned} D_q(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) &= D_q^{para}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) + D_q^{dia}(\vec{\rho}\kappa) \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\vec{k} \vec{q}}^{\lambda\lambda'}(\omega) M_{\vec{k} \vec{q}}^{orb}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') - 2n(\vec{\rho}\kappa) \delta(\vec{\rho} - \vec{\rho}') \delta_{\kappa\kappa'} \vec{e} \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

$$M_{\vec{k} \vec{q}}^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') = \psi_{\vec{k}, \lambda}^-(\vec{\rho}\kappa) \psi_{\vec{k}, \lambda}^{*-}(\vec{\rho}'\kappa') \psi_{\vec{k} + \vec{q}, \lambda'}^*(\vec{\rho}\kappa) \psi_{\vec{k} + \vec{q}, \lambda'}^-(\vec{\rho}'\kappa') \quad (3.2.6)$$

$$\begin{aligned} M_{\vec{k} \vec{q}}^{orb}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') &= (\nabla_{\vec{\rho}} - \nabla_{\vec{\rho}'}) (\nabla_{\vec{\rho}'} - \nabla_{\vec{\rho}'_1}) \psi_{\vec{k}, \lambda}^-(\vec{\rho}\kappa) \psi_{\vec{k} + \vec{q}, \lambda'}^*(\vec{\rho}_1\kappa_1) \\ &\quad \psi_{\vec{k}, \lambda}^*(\vec{\rho}'\kappa') \psi_{\vec{k} + \vec{q}, \lambda'}^-(\vec{\rho}'_1\kappa'_1) \Big|_{\substack{\vec{\rho}_1\kappa_1 = \vec{\rho}\kappa \\ \vec{\rho}'_1\kappa'_1 = \vec{\rho}'\kappa'}} \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Bevor wir zur Formulierung der Größen Suszeptibilität, Knight Verschiebung und Spin-Gitter Relaxationszeit durch die Korrelationsfunktionen (3.2.3) und (3.2.5) übergehen, sollen diese mit der expliziten Darstellung von $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ der verwendeten Bandstrukturmethoden angegeben werden. Die zur Konstruktion von g_e benötigten Zustände $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ und Energiedispersionen $\varepsilon_{\vec{k}, \lambda}^-$ wurden in dieser Arbeit mit KKR- bzw. LMTO-Bandstrukturrechnungen ermittelt. Beide Methoden sind in Kapitel 4 kurz beschrieben. Wir wollen an dieser Stelle vorwegnehmen, wie die Zustände $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ im Rahmen der KKR und der LMTO dargestellt werden.

$$\psi_{k,\lambda}^{KKR}(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l c_{k,\lambda}^{lm\kappa} R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{k,\lambda}^-) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (3.2.8)$$

Y_{lm} sind die Kugelflächenfunktionen und die Größe $c_{k,\lambda}^{lm\kappa}$ wird als Blochkoeffizient bezeichnet. Die explizite Energieabhängigkeit der Radialfunktionen R_l kann in guter Näherung durch eine Entwicklung dieser Funktionen nach der Energie beschrieben werden.

$$R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{k,\lambda}^-) = \sum_{v=1}^n \varepsilon_{k,\lambda}^{v-1} \bar{R}_{lv}(\rho\kappa) \quad (3.2.9)$$

Eingesetzt in (3.2.8) erhält man somit

$$\psi_{k,\lambda}^{KKR}(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{v=1}^n \bar{c}_{k,\lambda v}^{lm\kappa} \bar{R}_{lv}(\rho\kappa) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (3.2.10)$$

An die Blochkoeffizienten \bar{c} in (3.2.10) sind die Energieentwicklungspotenzen und die aus der Entwicklung der Radialwellenfunktionen resultierenden Nachnormierungsfaktoren anmultipliziert. $\psi_{k,\lambda}^{LMT0}$ läßt sich formal wie $\psi_{k,\lambda}^{KKR}$ in (3.2.10) schreiben mit $n=2$. Damit lassen sich die Wellenfunktionen einheitlich und unabhängig von der Bandstrukturmethode folgendermaßen darstellen:

$$\psi_{k,\lambda}^{\rightarrow}(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{v=1}^n c_{k,\lambda v}^{lm\kappa} R_{lv}(\rho\kappa) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (3.2.11)$$

wobei der Einfachheit wegen auf die Querstriche bei c und R verzichtet wurde.

Einsetzen von (3.2.11) in (3.2.4) ergibt für die nichtwechselwirkende Spindichtkorrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \chi_q^P(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) &= \sum_{LML'M'} \sum_{l_1 l_2 l_1' l_2'} \sum_{v_1 v_1' v_2 v_2'} Y_{LM}(\hat{\rho}) R_{l_1 v_1}(\rho\kappa) R_{l_2 v_2}(\rho\kappa) \\ &\quad \hat{\chi}_{q,\omega}^P(LM l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa \mid L'M' l_1' l_2' v_1' v_2' \kappa') Y_{L'M'}(\hat{\rho}') R_{l_1' v_1'}(\rho'\kappa') R_{l_2' v_2'}(\rho'\kappa') \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Die Größe $\chi_{q,\omega}^P$ kann als Matrix mit den Indices i_1, i_2 ($i_1 = (LM l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa)$) aufgefaßt werden und ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{q,\omega}^P(LM l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa \mid L'M' l_1' l_2' v_1' v_2' \kappa') &= \sum_{m_1 m_2 m_1' m_2'} G(LM, l_1 m_1, l_2 m_2) \\ &\quad 2 \sum_{\lambda\lambda'} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} c_{k,\lambda v_1}^* c_{k+\vec{q},\lambda' v_2} c_{k,\lambda}^{l_1 m_1 \kappa} c_{k+\vec{q},\lambda' v_2}^{l_2 m_2 \kappa} \frac{f(\varepsilon_{k,\lambda}^-) - f(\varepsilon_{k+\vec{q},\lambda'}^-)}{\varepsilon_{k,\lambda}^- - \varepsilon_{k+\vec{q},\lambda'}^- - \omega + i\eta} \\ &\quad c_{k,\lambda v_1}^{l_1 m_1 \kappa'} c_{k+\vec{q},\lambda' v_2}^{l_2 m_2 \kappa'} G(L'M', l_1' m_1', l_2' m_2') \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

Mit G sind die Gauntzahlen bzgl. reeller Kugelflächenfunktionen bezeichnet.

$$G(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3) = \int d\hat{\rho} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) Y_{l_3 m_3}(\hat{\rho}) \quad (3.2.14)$$

Mit (3.2.13) kann die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.2.3) für die wechselwirkende Spindichte-korrelationsfunktion in eine Matrixgleichung umgeschrieben werden. Damit läßt sich die Lösung der Integralgleichung (3.2.3) auf eine Matrixinversion zurückführen.

$$\hat{\chi}_{q,\omega}^s(i_1 | i_2) = \hat{\chi}_{q,\omega}^P(i_1 | i_2) + \sum_{i_3 i_4} \hat{\chi}_{q,\omega}^P(i_1 | i_3) \hat{K}(i_3 | i_4) \hat{\chi}_{q,\omega}^s(i_4 | i_2) \quad (3.2.15)$$

Aus $\hat{\chi}_{q,\omega}^s$ erhält man analog zu (3.2.12) die Korrelationsfunktion $\chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$. Die Matrixelemente von \hat{K} sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \hat{K}(LMl_1 l_2 v_1 v_2 \kappa | L'M'l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa') &= \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' Y_{LM}(\hat{\rho}) R_{l_1 v_1}(\rho\kappa) R_{l_2 v_2}(\rho\kappa) \\ &K_{xc}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') Y_{L'M'}(\hat{\rho}') R_{l_1 v_1}(\rho'\kappa') R_{l_2 v_2}(\rho'\kappa') \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

Für den paramagnetischen Anteil der Stromdichtekorrelationsfunktion ergibt sich nach einsetzen von (3.2.11) in (3.2.5) folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} D_q^{para}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) &= \sum_{l_1 l_2 l_1' l_2'} \sum_{m_1 m_2 m_1' m_2'} \sum_{v_1 v_2 v_1' v_2'} 2 \sum_{\lambda \lambda'} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} c_{k, \lambda v_1}^* c_{k+q, \lambda' v_2}^{l_1 m_1 \kappa} c_{k, \lambda v_1}^- c_{k+q, \lambda' v_2}^{l_2 m_2 \kappa} \\ &\frac{f(\varepsilon_{k, \lambda}^-) - f(\varepsilon_{k+q, \lambda'}^-)}{\varepsilon_{k, \lambda}^- - \varepsilon_{k+q, \lambda'}^- - \omega + i\eta} c_{k, \lambda v_1}^- c_{k+q, \lambda' v_2}^{l_1 m_1' \kappa'} c_{k+q, \lambda' v_2}^* c_{k, \lambda v_1}^{l_2 m_2' \kappa'} \\ &(\nabla_{\vec{\rho}} - \nabla_{\vec{\rho}_1}) (\nabla_{\vec{\rho}'} - \nabla_{\vec{\rho}'_1}) Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}_1) Y_{l_1 m_1'}(\hat{\rho}') Y_{l_2 m_2'}(\hat{\rho}'_1) \\ &R_{l_1 v_1}(\rho\kappa) R_{l_2 v_2}(\rho_1 \kappa_1) R_{l_1 v_1'}(\rho' \kappa') R_{l_2 v_2'}(\rho'_1 \kappa'_1) \Big|_{\substack{\vec{\rho}_1 \kappa_1 = \vec{\rho} \kappa \\ \vec{\rho}'_1 \kappa'_1 = \vec{\rho}' \kappa'}} \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

Dabei ist $\nabla_{\vec{\rho}} (Y_{lm}(\hat{\rho}) R(\rho))$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{\rho}} (Y_{lm}(\hat{\rho}) R(\rho)) &= \frac{d}{d\rho} R(\rho) \hat{\rho} Y_{lm}(\hat{\rho}) \\ &+ R(\rho) \left\{ \frac{2l+1}{\rho} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\tilde{m} = -(l-1)}^{l-1} Y_{l-1 \tilde{m}}(\hat{\rho}) \vec{G} - \frac{\hat{\rho}}{\rho} l Y_{lm}(\hat{\rho}) \right\} \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} G(lm, l-1\tilde{m}, 11) \\ G(lm, l-1\tilde{m}, 1-1) \\ G(lm, l-1\tilde{m}, 10) \end{pmatrix}$$

3.3 Darstellung der Spinsuszeptibilität und der orbitalen Suszeptibilität durch die Korrelationsfunktionen χ^s und D

Die magnetische Suszeptibilität ist eine Funktion des Impulses \vec{q} und der Frequenz ω und ist experimentell vielfältig zugänglich. Als Beispiele seien hier die statisch homogene Suszeptibilität $\chi(0, 0; 0)$ und der magnetische Formfaktor, gegeben durch $\chi(\vec{Q}, 0; 0)$, genannt, der mittels elastischer Neutronenstreuung bestimmbar ist. Im $\chi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ ist dem doppeltdifferentiellen Wirkungsquerschnitt für inelastische magnetische Neutronenstreuung proportional und erlaubt somit den Vergleich der dynamischen Größen zwischen Experiment und Theorie.

Die nichtwechselwirkende und die wechselwirkende Spinsuszeptibilität $\chi^{s(P)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ bzw. $\chi^{s(K)}(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ erhält man durch Fouriertransformation von $\chi_q^{s(P)}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$

$$\chi^{s(P) \kappa\kappa'}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' e^{-i\vec{q}' \cdot (\vec{\rho} + \vec{\tau}_{\kappa})} \chi_Q^{s(P)}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\rho}' + \vec{\tau}_{\kappa'})} \quad (3.3.1)$$

$$\vec{q} = \vec{Q} + \vec{G}_1 \quad \vec{q}' = \vec{Q} + \vec{G}_2$$

\vec{G}_1 und \vec{G}_2 sind beliebige reziproke Gittervektoren; \vec{Q} ist auf die 1. BZ beschränkt.

Um einen Ausdruck für die orbitale Suszeptibilität angeben zu können, müssen zunächst einige Relationen aus der Elektrodynamik bereitgestellt werden. Die induzierte Stromdichte \vec{j} trägt über

$$\vec{\nabla} \times \vec{m} = \vec{j} \quad (3.3.2)$$

zur Magnetisierung bei. Beachtet man ferner den Zusammenhang

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B} \quad (3.3.3)$$

so erhält man nach Fouriertransformation von (3.3.2) und (3.3.3) und Berücksichtigung von (3.1.25) einen Ausdruck für die orbitale Magnetisierungsdichte als Funktion von \vec{q} und ω

$$m_{\alpha}^{\kappa}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{q^2 q'^2} \sum_{\kappa'} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' e^{-i\vec{q}' \cdot (\vec{\rho} + \vec{\tau}_{\kappa})} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\rho}' + \vec{\tau}_{\kappa'})} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} q_{\beta} D_{Q\gamma\mu}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) \varepsilon_{\mu\rho\sigma} q_{\rho} B_{\sigma} \quad (3.3.4)$$

Die orbitale Suszeptibilität ist schließlich gegeben durch:

$$\chi_{\alpha\sigma}^{orb \kappa\kappa'}(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) = \frac{1}{q^2 q'^2} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' e^{-i\vec{q}' \cdot (\vec{\rho} + \vec{\tau}_{\kappa})} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\rho}' + \vec{\tau}_{\kappa'})} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} q_{\beta} D_{Q\gamma\mu}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) \varepsilon_{\mu\rho\sigma} q_{\rho} \quad (3.3.5)$$

In (3.3.4) und (3.3.5) bezeichnet ε den antisymmetrischen Tensor 3. Stufe und über doppelt vorkommende Indices ist zu summieren.

Für die numerische Behandlung von (3.3.5), insbesondere des Terms, der zur Valenzelektronendichte proportional ist, sei auf Götz (1989) verwiesen.

Bei unserer Behandlung von (3.3.5) werden nur die Valenzelektronen erfaßt. Darüberhinaus ergeben die abgeschlossenen Schalen der Corelektronen einen diamagnetischen Beitrag zur orbitalen Suszeptibilität ($\chi_{dia,core}$).

$$\chi_{dia,core}^c = -\frac{e^2}{6mc^2} N_A \int d\vec{\rho} \rho^2 n_{core}(\rho\kappa) \quad (3.3.6)$$

(3.3.6) ist in cgs-Einheiten angegeben; N_A bezeichnet die Avogadro-Zahl.

Die Abhängigkeit der Größen χ^{orb} und χ^s in (3.3.5) und (3.3.1) von zwei Wellenvektoren \vec{q} und \vec{q}' berücksichtigt, daß die durch ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{q}, \omega)$ bzw. ein Magnetfeld $\vec{B}(\vec{q}, \omega)$ induzierten Magnetisierungsdichten auch endliche Fourierkomponenten $\vec{q} \neq \vec{q}'$ enthalten.

3.4 Beiträge zur Knight Verschiebung in der Formulierung der Korrelationsfunktionen

Die Wechselwirkung des magnetischen Momentes eines Kerns mit der Magnetisierungsdichte bzw. Stromdichte ist durch den Beitrag \mathcal{H}_{mag} zum Hyperfeinhamiltonian \mathcal{H}_{hf} gegeben. Während die Knight Verschiebung durch \mathcal{H}_{mag} beschrieben wird, ist für die Spin-Gitter Relaxation auch die Kopplung des nuklearen Quadrupolmomentes an die Feldgradienten der elektronischen Ladungsdichten, die sogenannte Quadrupolwechselwirkung \mathcal{H}_q zu berücksichtigen. Weitere, für uns nicht relevante Terme zu \mathcal{H}_{hf} , sind z.B. bei Slichter (1991) angegeben.

$$\mathcal{H}_{hf} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_q \quad (3.4.1)$$

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left(\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right) \quad (3.4.2)$$

$$V_{\alpha\beta} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{3r_\alpha r_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}}{r^5} \quad (3.4.3)$$

Dabei ist Q das Quadrupolmoment des Kerns und I ist der Kernspin. V stellt den Operator für den Feldgradiententensor dar.

\mathcal{H}_{mag} ist in relativistischer Formulierung gegeben durch:

$$\mathcal{H}_{mag} = -e\vec{\alpha} \vec{A}(\vec{r}) \quad (3.4.4)$$

$\vec{A}(\vec{r}) = (\vec{\mu} \times \vec{r})/r^3$ ist das Vektorpotential des Kernes und $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ hängt mit den Diracmatrizen

$$\gamma^1 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ -\sigma_x & 0 \end{pmatrix} \quad \gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix} \quad \gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ -\sigma_z & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4.4.a)$$

über $\alpha_n = \gamma_0 \gamma^n$ zusammen.

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (3.4.4.b)$$

I ist die Einheitsmatrix für $d=2$.

Die Knight Verschiebung K ist die relative Verschiebung der magnetischen Resonanzfrequenz eines Kernes in einem Metall gegenüber der des gleichen Kernes in einem nichtmetallischen diamagnetischen Referenzsystem. Es gilt:

$$K = \frac{\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle}{\hbar \gamma_N |\vec{B}|} = -\frac{e}{\hbar \gamma_N |\vec{B}|} (\langle \phi_1 | \vec{\sigma} \vec{A} | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \vec{\sigma} \vec{A} | \phi_1 \rangle) \quad (3.4.5)$$

wobei γ_N das gyromagnetische Verhältnis ist und \vec{B} das extern angelegte Magnetfeld bezeichnet. $\vec{\sigma}$ sind die Paulimatrizen und ϕ_1 und ϕ_2 sind die große bzw. kleine Komponente der Diracschen Wellenfunktionen.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Wellenfunktionen sind in skalarrelativistischer Näherung berechnet worden, was bedeutet, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung komplett vernachlässigt wird. Dabei bleibt der Spin eine gute Quantenzahl und magnetische Probleme können analog zu einer nichtrelativistischen Formulierung behandelt werden. Hat das Potential darüberhinaus sphärische Symmetrie, was für ein muffin-tin Potential erfüllt ist, bleibt auch der Bahndrehimpuls eine gute Quantenzahl. Blügel et al (1987) leiteten einen Ausdruck für die Berechnung von $\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle$ im Rahmen der skalarrelativistischen Näherung ab. Unter der Annahme eines radialsymmetrischen Potentials ergibt sich:

$$\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle = \langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,c} + \langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,dip} + \langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{orb} \quad (3.4.6)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,c} = & -\frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_{sr} | S(\vec{r}) \vec{\mu} \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_{sr} \rangle \\ & - \mu_B \langle \phi_{sr} | \frac{1}{r^2} \frac{\partial S}{\partial r} [\vec{\mu} \vec{\sigma} - (\vec{\mu} \hat{r})(\vec{\sigma} \hat{r})] | \phi_{sr} \rangle \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

$$\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,dip} = \mu_B \langle \phi_{sr} | \frac{S(\vec{r})}{r^3} [\vec{\mu} \vec{\sigma} - 3(\vec{\mu} \hat{r})(\vec{\sigma} \hat{r})] | \phi_{sr} \rangle \quad (3.4.8)$$

$$\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{orb} = -\frac{e}{mc} \vec{\mu} \langle \phi_{sr} | \frac{S(\vec{r})}{r^3} \vec{L} | \phi_{sr} \rangle \quad (3.4.9)$$

Dabei bezeichnet ϕ_{sr} die Wellenfunktion in skalarrelativistischer Näherung. $\vec{\mu}$ ist das magnetische Kernmoment und $\vec{\sigma}$ stellt den Operator für das magnetische Moment der Elektronen dar. $S(\vec{r})$ ist das reziproke relativistische Massenehancement

$$S(\vec{r}) = \left(1 + \frac{\varepsilon - V(\vec{r})}{2mc^2} \right)^{-1} \quad (3.4.10)$$

$S(\vec{r}) |\phi_0(\vec{r})|^2$ verschwindet für skalarrelativistische Wellenfunktionen im Limes $\vec{r} \rightarrow 0$, sodaß $\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,c}$ allein durch den 2. Term in (3.4.7) bestimmt ist. Unter der Annahme, daß praktisch nur s-Wellenfunktionen zum Erwartungswert beitragen, erhält man:

$$\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle_{s,c} = - \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_{sr} | \delta_T(\vec{r}) \vec{\mu} \vec{\sigma} | \phi_{sr} \rangle \quad (3.4.11)$$

$$\delta_T(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{r_T/2}{\left((1 + \frac{\varepsilon}{2mc^2})r + r_T/2 \right)^2} \quad r_T = \frac{Ze^2}{mc^2} \quad (3.4.12)$$

Für $S(\vec{r}) = 1$ ergibt sich aus (3.4.6) gerade der nichtrelativistische Ausdruck (Bloembergen und Rowland 1953):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{mag} \rangle^{nrel} &= - \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \psi_{Sch} | \vec{\mu} \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_{Sch} \rangle \\ &\quad + \mu_B \langle \phi_{Sch} | \frac{1}{r^3} (\vec{\sigma} \vec{\mu} - 3(\vec{\sigma} \hat{r})(\vec{\mu} \hat{r})) | \phi_{Sch} \rangle \\ &\quad - \frac{e}{mc} \vec{\mu} \langle \phi_{Sch} | \frac{\vec{L}}{r^3} | \phi_{Sch} \rangle \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

Dabei sind ϕ_{Sch} Lösungen der Schrödingergleichung.

Mit Hilfe der Korrelationsfunktionen χ_q^s (3.2.3) und D_q (3.2.5) erhält man für die Knight Verschiebung in skalarrelativistischer Näherung:

$$K = K_{s,c} + K_{s,dip} + K_{orb,para} + K_{orb,dia} \quad (3.4.14)$$

$$K_{s,c}^{\kappa\beta} = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{\kappa'} \frac{8\pi}{3} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \chi_{q\beta\beta}^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; 0) \delta_T(\vec{\rho}\kappa) \quad (3.4.15)$$

$$K_{s,dip}^{\kappa\beta} = - \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{\alpha\kappa'} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \frac{S(\vec{\rho}\kappa)}{\rho^3} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{3\rho_\alpha\rho_\beta}{\rho^2} \right) \chi_{q\alpha\beta}^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; 0) \quad (3.4.16)$$

$$K_{orb,para}^{\kappa\beta} = - \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{\alpha\mu\nu\gamma} \sum_{\delta\kappa'} \varepsilon_{\alpha\gamma\delta} \varepsilon_{\mu\nu\beta} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \frac{S(\vec{\rho}\kappa)}{\rho^3} \rho_\gamma D_{q\delta\nu}^{para}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; 0) \frac{q_\nu}{q^2} e^{i\vec{q}\cdot\vec{\rho}'} \quad (3.4.17)$$

$$\begin{aligned} K_{orb,dia}^{\kappa\beta} &= K_{orb,dia\ val}^{\kappa\beta} + K_{orb,dia\ core}^{\kappa\beta} \\ &= - \frac{2}{3} \int d\vec{\rho} \frac{S(\vec{\rho}\kappa)}{\rho^3} (n_{val}(\vec{\rho}\kappa) + n_{core}(\vec{\rho}\kappa)) \rho^2 \end{aligned} \quad (3.4.18)$$

In (3.4.14)-(3.4.18) gibt β die Richtung des externen Magnetfeldes an und κ bezeichnet das betreffende Atom. n_{val} bzw. n_{core} sind die Valenz- bzw. Coreladungsdichten des Atoms κ .

$K_{s,c}$ und $K_{s,dip}$ sind die Spinanteile der Knight Verschiebung und werden als Fermikontakt- (oder nur Kontakt-) anteil und Spin-Dipol Anteil bezeichnet. Der orbitale Anteil zu K besteht aus einem paramagnetischen Anteil $K_{orb,para}$ und einem diamagnetischen Anteil $K_{orb,dia}$. Da bei der Berechnung der Korrelationsfunktion χ^s nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden, muß der Kontaktanteil der Corelektronen, der sogenannte Corepolarisationsterm K_{cp} , noch addiert werden. Aus der endlichen Magnetisierungsdichte der Valenzelektronen resultiert ein spinabhängiges muffin-tin Potential. Damit sind auch die Corewellenfunktionen ψ_{nlm_s} abhängig von der Orientierung des Spins und man erhält eine endliche Magnetisierungsdichte am Kernort. Daraus resultiert folgende Knight Verschiebung:

$$K_{cp}^{\kappa\beta} = \frac{8\pi}{3} \left(\sum_n |\psi_{ns\uparrow}(0\kappa)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0\kappa)|^2 \right) \frac{1}{|B|} \quad (3.4.19)$$

In (3.4.19) wird über die verschiedenen Schalen n summiert. Sowohl in (3.4.19) als auch in (3.4.14)-(3.4.18) sind atomare Einheiten verwendet. Um K wie üblich in % anzugeben, müssen die Beiträge zu K mit dem Faktor 2.6626×10^{-3} multipliziert werden.

3.5 Formulierung der Spin-Gitter Relaxationszeit durch die Korrelationsfunktionen

Die Spin-Gitter Relaxationszeit ist die charakteristische Zeit, die ein Kernspinsystem beim Einschalten bzw. Ausschalten eines externen Magnetfeldes benötigt, um ins thermische Gleichgewicht durch Streuprozesse mit dem Elektronensystem zu gelangen. Dazu ist ein Energieaustausch mit den Elektronen notwendig, und $1/T_1$ hängt von der Wahrscheinlichkeit magnetischer Fluktuationen und der Wahrscheinlichkeit von Fluktuationen des Feldgradienten bei der Larmorfrequenz ω_0 ab. Diese Fluktuationen bewirken im Kernspinsystem Übergänge, die mit einer Änderung der Spinquantenzahl verbunden sind.

Nach Moriya (1963) ist die Relaxationsrate durch folgenden thermischen Erwartungswert gegeben:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \int dt \frac{1}{2} \cos \omega_0 t \langle \mathcal{H}_{hf}^+(t) \mathcal{H}_{hf}^-(0) + \mathcal{H}_{hf}^-(0) \mathcal{H}_{hf}^+(t) \rangle \quad (3.5.1)$$

\mathcal{H}_{hf} ist der in (3.4.1) definierte Hyperfeinhamiltonian und $\mathcal{H}_{hf}^{\pm} = \mathcal{H}_{hf,x} \pm i\mathcal{H}_{hf,y}$. Dabei ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit angenommen, daß das externe Magnetfeld in z-Richtung weist. Nach Anwenden des Dissipations-Fluktuations-Theorems erhält man für die Relaxationsrate $(1/T_1)_{mag}$, die auf dem Anteil \mathcal{H}_{mag} in \mathcal{H}_{hf} beruht, den Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T_1} &= \frac{1}{2} \frac{4\pi k_B T}{\hbar} (\hbar \gamma_N \mu_B)^2 \sum_{\alpha\gamma} (1 - \delta_{\alpha\beta}) \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \int d\vec{\rho} \int d\vec{\rho}' \\
& \left(F_{\alpha\gamma}^s(\vec{\rho}) \operatorname{Im} \left(e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \frac{1}{\omega_0} \chi_{q\gamma\gamma}^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa; \omega_0) e^{-i\vec{q}\vec{\rho}'} \right) F_{\alpha\gamma}^s(\vec{\rho}') \right. \\
& \left. + F_{\alpha\gamma}^{orb}(\vec{\rho}) \operatorname{Im} \left(e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \frac{1}{\omega_0} D_{q\gamma\gamma}^{para}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa; \omega_0) e^{-i\vec{q}\vec{\rho}'} \right) F_{\alpha\gamma}^{orb}(\vec{\rho}') \right)
\end{aligned} \tag{3.5.2}$$

Darin ist β die Richtung des externen Magnetfeldes und die ortsabhängigen Tensoren $F_{\alpha\gamma}^s$ und $F_{\alpha\gamma}^{orb}$ sind wie folgt definiert:

$$F_{\alpha\gamma}^s(\vec{\rho}) = F_{\alpha\gamma}^{s,c}(\vec{\rho}) + F_{\alpha\gamma}^{s,dip}(\vec{\rho}) = \frac{8\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_T(\vec{\rho}) - \frac{S(\vec{\rho})}{\rho^3} \left(\delta_{\alpha\gamma} - \frac{3\rho_\alpha \rho_\gamma}{\rho^2} \right) \tag{3.5.3}$$

$$F_{\alpha\gamma}^{orb}(\vec{\rho}) = - \sum_{\mu} \varepsilon_{\gamma\alpha\mu} \rho_\mu \frac{S(\vec{\rho})}{\rho^3} \tag{3.5.4}$$

Der Relaxationsprozess durch die Quadrupolwechselwirkung (\mathcal{H}_q in \mathcal{H}_{Nf}), der auch in Systemen mit kubischer Kristallstruktur endlich ist, wird getrennt behandelt.

Im Gegensatz zur Knight Verschiebung und zur statisch homogenen Suszeptibilität erfordert die Berechnung der Spin-Gitter Relaxationszeit die Kenntnis der dynamischen Korrelationsfunktionen χ_q^s und D_q für eine kleine Frequenz ω_0 .

Vernachlässigt man für die Spinanteile zu $(1/T_1)_{mag}$ Enhancementeffekte, d.h. man ersetzt die Korrelationsfunktion χ_q^s durch χ_q^p , so können die verschiedenen Beiträge zur Relaxationsrate in Ausdrücke umgeschrieben werden, die sich als Produkte sogenannter Hyperfeinfelder und nach Symmetrien zerlegten Zustandsdichten an der Fermikante darstellen lassen (Asada et al 1981, Asada und Terakura 1982).

Für den Fermikontaktanteil wird dies exemplarisch ausgeführt

$$\begin{aligned}
\left(\frac{1}{T_1} \right)_{s,c} &= \frac{1}{2} \frac{4\pi k_B T}{\hbar} (\hbar \gamma_N \mu_B)^2 \sum_{\alpha} (1 - \delta_{\alpha\beta}) \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \int d\vec{\rho} \int d\vec{\rho}' \\
& \frac{8\pi}{3} \delta_{\alpha\gamma} \delta_T(\vec{\rho}) \operatorname{Im} \left(e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \chi_{q\gamma\gamma}^p(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa; \omega_0) e^{-i\vec{q}\vec{\rho}'} \right) \frac{8\pi}{3} \delta_{\alpha\gamma} \delta_T(\vec{\rho}')
\end{aligned} \tag{3.5.5}$$

Berücksichtigt man, daß $\delta_T(\vec{\rho})$ nur für kleine $|\vec{\rho}|$ endlich ist, so kann man $e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \simeq 1$ setzen. Ferner gilt:

$$\begin{aligned}
\operatorname{Im} \chi_q^p(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega_0) &= \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} d\varepsilon (f(\varepsilon_{\vec{k},\lambda}^-) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},\lambda'}^-)) \\
& \operatorname{Im} g_{\vec{k}}^-(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \varepsilon_{\vec{k},\lambda}^-) \operatorname{Im} g_{\vec{k}+\vec{q}}^-(\vec{\rho}'\kappa', \vec{\rho}\kappa; \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},\lambda'}^-)
\end{aligned} \tag{3.5.6}$$

Beachtet man, daß $\varepsilon_{\vec{k},\lambda}^- = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},\lambda'}^- + \omega$ und daß für $\beta\omega \ll 1$

$$f(\varepsilon_{\vec{k},\lambda}^-) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},\lambda'}^-) = -\omega \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_{\vec{k},\lambda}^-} \tag{3.5.7}$$

so folgt aus (3.5.5)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{1}{T_1}\right)_{s,c} &= \frac{1}{2} \frac{4\pi k_B T}{\hbar} (\hbar \gamma_N \mu_B)^2 \left(\frac{8\pi}{3}\right)^2 \sum_{\alpha} (1 - \delta_{\alpha\beta}) \\
&\int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \text{Im } g_{\vec{k}}^-(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa; \varepsilon_F) \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \text{Im } g_{\vec{k}+\vec{q}}^-(\vec{\rho}'\kappa, \vec{\rho}\kappa; \varepsilon_F) \\
&= \frac{4\pi k_B T}{\hbar} (\hbar \gamma_N)^2 \left(\frac{8\pi}{3} \mu_B \int d\rho \rho^2 \delta_T(\rho) \frac{R_0^2(\rho\kappa; \varepsilon_F)}{4\pi}\right)^2 n_{\Gamma}^{0\kappa}(\varepsilon_F)^2
\end{aligned} \tag{3.5.8}$$

In der zweiten Umformung von (3.5.8) wurde von der Definition der Zustandsdichte pro Spin und Dimension $N\Gamma$ der Darstellung Γ Gebrauch gemacht.

$$N_{\Gamma}^{l\kappa}(\varepsilon) = \frac{1}{N\Gamma} \sum_{\Gamma(m)\nu\lambda} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k},\lambda}^-) |c_{\vec{k},\lambda\nu}^{lm\kappa}|^2 \tag{3.5.9}$$

Für $l=0$ hat man, unabhängig von der Kristallsymmetrie, eine eindimensionale Darstellung. Mit der Definition

$$H_s^{\kappa} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \int d\rho \rho^2 \delta_T(\vec{\rho}) \frac{R_0^2(\rho\kappa; \varepsilon_F)}{4\pi} \tag{3.5.10}$$

für das s-Hyperfeinfeld ergibt sich schließlich für den Fermikontaktanteil der Spin-Gitter Relaxationszeit:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{s,c} = \frac{4\pi k_B T}{\hbar} (\hbar \gamma_N H_s^{\kappa})^2 n_{\Gamma}^{0\kappa}(\varepsilon_F)^2 \tag{3.5.11}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem bei Asada et al angegebenen überein, nur definieren diese Autoren die Hyperfeinfelder bezüglich des nichtrelativistisch formulierten Hyperfeinhamiltonians. In Anhang C sind die verschiedenen Beiträge zu $1/T_1$ für die hexagonale Kristallsymmetrie in der oben angesprochenen Näherung angegeben.

4. Bestimmung der Bandstruktur

Die in (3.2.11) angegebene Definition der Bandstruktur Greenschen Funktion $g_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \varepsilon)$ setzt die Kenntnis der Energiedispersionen $\varepsilon_{k,\lambda}^-$ sowie der Wellenfunktionen $\psi_{k,\lambda}^-$ für eine gewisse Anzahl von Bändern λ voraus.

Die Größen $\psi_{k,\lambda}^-$ und $\varepsilon_{k,\lambda}^-$ erhält man durch Lösung der Schrödingergleichung

$$(-\nabla^2 + v(\vec{r}) - E) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (4.1)$$

wobei die Lösungen $\psi_{k,\lambda}^-(\vec{r})$ der Blochbedingung

$$\psi_{k,\lambda}^-(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{k,\lambda}^-(\vec{r}) \quad (4.2)$$

genügen müssen. \vec{R} ist ein Gittervektor. Ferner besitzt das Kristallpotential $v(\vec{r})$ die Translationssymmetrie $v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r})$, sodaß man sich bei der Lösung von (4.1) auf eine Wigner-Seitz (WS) Zelle beschränken kann.

Zur Behandlung des oben formulierten Problems wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine ganze Reihe von Methoden entwickelt. In der vorliegenden Arbeit werden Resultate aus KKR- und LMTO-Rechnungen verwendet. Neben diesen beiden Methoden, auf die im folgenden kurz eingegangen wird, sind als weitere Methoden die APW (augmented plane-wave) und deren linearisierte Formulierung (LAPW), die OPW (orthogonal plane-wave) und die auf der OPW basierende Pseudopotentialmethode zu nennen.

4.1 KKR-Methode

Diese Methode geht auf Arbeiten von Kohn und Rostoker (1954) sowie Korringa (1947) zurück und leitet daraus ihren Namen ab. Die Differentialgleichung für $\psi_{k,\lambda}^-$ wird in die Integralgleichung

$$\psi_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{\kappa'} \int d\vec{\rho}' G_k^-(\vec{\rho} + \vec{\tau}^\kappa - \vec{\rho}' - \vec{\tau}^{\kappa'}; \varepsilon) v(\vec{\rho}\kappa) \psi_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}'\kappa') \quad (4.3)$$

umgeschrieben, wobei das Integrationsgebiet die WS Zelle ist und G die Greensche Funktion eines freien Teilchens darstellt. (4.3) ist einem Variationsprinzip $\delta\Lambda = 0$ äquivalent mit

$$\begin{aligned} \Lambda = & \sum_{\kappa} \int d\vec{\rho} \psi_{k,\lambda}^*(\vec{\rho}\kappa) v(\vec{\rho}\kappa) \psi_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}\kappa) \\ & - \sum_{\kappa\kappa'} \int \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \psi_{k,\lambda}^*(\vec{\rho}\kappa) v(\vec{\rho}\kappa) G_k^-(\vec{\rho} + \vec{\tau}^\kappa - \vec{\rho}' - \vec{\tau}^{\kappa'}; \varepsilon) v(\vec{\rho}'\kappa') \psi_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}'\kappa') \end{aligned} \quad (4.4)$$

Geht man mit dem Ansatz

$$\psi_{k,\kappa}^{-}(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{i=0}^n c_{ik} \phi_i(\vec{\rho}\kappa) \quad (4.5)$$

in (4.4) ein, so erhält man nach Ausführung der Variation ein lineares Gleichungssystem:

$$\sum_{j=0}^n \sum_{\kappa'} \Lambda_{ik;j\kappa'} c_{j\kappa'} = 0 \quad i = 0, \dots, n \quad (4.6)$$

mit der Matrix

$$\begin{aligned} \Lambda_{ik;j\kappa'} &= \int d\vec{\rho} \phi_i^*(\vec{\rho}\kappa) v(\vec{\rho}\kappa) \phi_j(\vec{\rho}\kappa) \\ &\quad - \int \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' \phi_i^*(\vec{\rho}\kappa) v(\vec{\rho}\kappa) G_k^{-}(\vec{\rho} + \vec{\tau}^{\kappa} - \vec{\rho}' - \vec{\tau}^{\kappa'}; \varepsilon) v(\vec{\rho}'\kappa') \phi_j(\vec{\rho}'\kappa') \end{aligned} \quad (4.7)$$

(4.6) besitzt genau dann nichttriviale Lösungen, falls $\text{Det } \Lambda_{ij} \neq 0$, woraus ein nichtlineares Gleichungssystem für die Eigenwerte $\varepsilon_{k,\lambda}^{-}$ folgt. Mit den bekannten $\varepsilon_{k,\lambda}^{-}$ ergibt sich aus (4.6) der Zustand $\psi_{k,\lambda}^{-}$.

Eine Vereinfachung des numerischen Aufwandes läßt sich durch die muffin-tin Näherung für das Potential erzielen:

$$\begin{aligned} v(\vec{r}) &= \text{sphärisch symmetrisch} && \text{für } r < r_{MT} \\ v(\vec{r}) &= v_0 = \text{const} && \text{für } r > r_{MT} \end{aligned}$$

Die Lösung kann nun nach Kugelflächenfunktionen Y_{lm} entwickelt werden.

$$\psi_{k,\lambda}^{-} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l c_{lm\kappa} R_l(\rho\kappa) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (4.8)$$

R_l ist Lösung der radialen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d}{d\rho} + v(\rho\kappa) - \varepsilon \right) R_l(\rho\kappa) = 0 \quad (4.9)$$

l_{\max} wird in (4.8) so gewählt, daß die Entwicklung von $\psi_{k,\lambda}^{-}$ nach Drehimpulsen konvergiert. Einsetzen von ψ aus (4.8) in (4.4) führt auf die sogenannte KKR-Gleichung

$$\det \left| A_{lm\kappa; l'm'\kappa'} + \tilde{\kappa} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\kappa\kappa'} \frac{n'_{l\kappa} - n_{l\kappa} L_{l\kappa}}{j'_{l\kappa} - j_{l\kappa} L_{l\kappa}} \right| = 0 \quad (4.10)$$

Dabei sind $j_{l\kappa}, n_{l\kappa}$ die sphärischen Bessel- bzw. Neumannfunktionen für $\rho = \rho_{MT}$ und $L_{l\kappa}$ bezeichnet die logarithmische Ableitung

$$L_{l\kappa} = \frac{dR_l(\rho\kappa)}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho_{MT}} \quad (4.11)$$

Die Matrixelemente $A_{lm\kappa; l'm'\kappa'}$ hängen von \vec{k} und $\tilde{\kappa}$ ($\tilde{\kappa}^2 = (\varepsilon - v_0)$) sowie vom betrachteten Gittertyp ab und werden als Strukturkoeffizienten bezeichnet.

Das Potential setzt sich zusammen aus dem Hartree-Anteil (v_H), einem sogenannten Austausch-Korrelationspotential (v_{xc}), welches die Vielteilcheneffekte berücksichtigt, und Beiträgen, die von der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen herrühren (v_A).

$$\begin{aligned} v(\rho\kappa) &= v_H(\rho\kappa) + v_{xc}(\rho\kappa) + v_A(\rho\kappa) \\ &= 2 \sum_{\kappa_1} \int d\vec{\rho}_1 \frac{n(\rho_1\kappa_1)}{|\vec{\rho} + \vec{\tau}_{\kappa} - \vec{\rho}_1 - \vec{\tau}_{\kappa_1}|} + \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta n(\rho\kappa)} + v_A(\rho\kappa) \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$n(\rho\kappa) = \sum_{\vec{k}, \lambda} |\psi_{\vec{k}, \lambda}^-(\vec{\rho}\kappa)|^2 f(\varepsilon_{\vec{k}, \lambda}^-) \quad (4.13)$$

Da also $v(\rho\kappa)$ selbst von der zu bestimmenden Dichte abhängt, muß mit einem Startpotential $v_{start}(\rho\kappa)$ Gleichung (4.1) gelöst werden. Aus den berechneten $\psi_{\vec{k}, \lambda}^-$ und dem Eingangspotential (v_{alt}) kann ein neues Potential (v_{neu}) konstruiert werden. Dieser Vorgang wird bis zur Selbstkonsistenz, d.h. $|v_{alt}(\rho\kappa) - v_{neu}(\rho\kappa)| < \delta$, wiederholt. δ ist eine vorgegebene maximale Abweichung.

4.2 LMTO-Methode

Die LMTO (linear combination of muffin-tin orbitals) kann in gewisser Weise als linearisierte Formulierung der KKR angesehen werden und geht im wesentlichen auf Arbeiten von Andersen (1973,1975) zurück.

Im Gegensatz zur KKR, wo die muffin-tin Kugeln gerade so bestimmt sind, daß sie einander nicht überlappen, werden bei der LMTO die Kugeln, innerhalb derer das Potential sphärisch ist, genauso groß wie die WS-Zelle gewählt (ASA = atomic sphere approximation). Damit gibt es keinen interstitiellen Raum und durch die Wahl $\tilde{\kappa} = 0$ sind die Strukturkonstanten unabhängig von der Energie. Aus der KKR-Gleichung (4.10) erhält man dann:

$$\det \left| -2(2l+1) \frac{L_{lk} + l + 1}{L_{lk} - l} \delta_{LL'} \delta_{\kappa\kappa'} + S_{L\kappa; L'\kappa'} \right| = 0 \quad (4.14)$$

Der 1. Term beinhaltet die Abhängigkeit vom Potential und von der Energie, wohingegen in den 2. Term die Gitterstruktur, unabhängig von der Gitterkonstante, eingeht.

Eine weitere, den numerischen Aufwand betreffende Vereinfachung erzielt man durch Entwicklung des 1. Termes nach der Energie. Dabei wird L_{lk} als Variable betrachtet und die radialen Wellenfunktionen R_l wie folgt entwickelt:

$$R_l(L_{lk}, \rho\kappa) = R_l(\varepsilon_{v_{lk}}, \rho\kappa) + \omega(L_{lk}) \dot{R}_l(\varepsilon_{v_{lk}}, \rho\kappa) \quad (4.15)$$

$$\dot{R}_l(\varepsilon_{v_{lk}}, \rho\kappa) = \left. \frac{\partial R_l(\varepsilon, \rho\kappa)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_{v_{lk}}}$$

$\omega(L_{lk})$ gibt den Zusammenhang zwischen $\varepsilon(L_{lk})$ und $\varepsilon_{v_{lk}}$ an

$$\varepsilon(L_{lk}) = \varepsilon_{v_{lk}} + \omega(L_{lk}) + O((\varepsilon - \varepsilon_{v_{lk}})^2) \quad (4.16)$$

und ist gegeben durch

$$\omega(L_{lk}) = - \frac{R_l(\varepsilon_{v_{lk}}, r_{MT}^\kappa)}{\dot{R}_l(\varepsilon_{v_{lk}}, r_{MT}^\kappa)} \frac{L_{lk} - L_{lk}(\varepsilon_{v_{lk}})}{L_{lk} - \dot{L}_{lk}(\varepsilon_{v_{lk}})} \quad (4.17)$$

Durch die Energieentwicklung (4.15) reduziert sich die Säkulargleichung (4.14) auf ein lineares Eigenwertproblem, welches gegenüber dem nichtlinearen KKR-Eigenwertproblem eine erhebliche kürzere Rechenzeit erfordert.

Die Anzahl der Werte von v , die Zahl der sogenannten Panels, hängt von der Größe des Energieintervalls ab, in welchem man die Eigenwerte bestimmen möchte. Kommen in einem Energiebereich Bänder unterschiedlicher Hauptquantenzahl vor, muß eine Mehrpanelrechnung durchgeführt werden.

Mit der Entwicklung der Radialwellenfunktionen nach der Energie läßt sich der Blochzustand $\psi_{k,\lambda}^-$ wie folgt schreiben:

$$\psi_{k,\lambda}^-(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{lm} (c_{k\lambda 1}^{lm\kappa} R_l(\varepsilon_{v_{lk}}; \rho\kappa) + c_{k\lambda 2}^{lm\kappa} R'_l(\varepsilon_{v_{lk}}; \rho\kappa)) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (4.18)$$

Bei Anwendungen wird die Summe über l für $l = l_{\max}$ abgebrochen, wobei l_{\max} so gewählt wird, daß die Konvergenz bzgl. der Drehimpulsquantenzahlen gegeben ist.

4.3 Berechnung der Zustandsdichte

Aus der Kenntnis der Energiedispersion läßt sich die Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ berechnen; in die partiellen Zustandsdichten gehen darüberhinaus auch die Blochkoeffizienten ein.

Die Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ hängt mit dem Imaginärteil der Einteilchen-Greenschen Funktion über die folgende Relation zusammen (Economou 1979):

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\kappa} \int_{\Omega_{WS}} d\vec{\rho} \operatorname{Im} g(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}\kappa; \varepsilon) \quad (4.19)$$

In (4.19) ist die Definition der Zustandsdichte pro Spin angegeben.

Einsetzen von (3.2.1) in (4.19) führt auf die gebräuchlichere Darstellung als BZ-Integral

$$n(\varepsilon) = \sum_{\lambda, \kappa} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda}) \quad (4.20)$$

Die partiellen Zustandsdichten für das Atom κ sind gegeben durch

$$n_l^\kappa(\varepsilon) = \sum_{\lambda\kappa\nu} \sum_{m=-l}^l \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda}) c_{\vec{k}\lambda\nu}^{lm\kappa} c_{\vec{k}\lambda\nu}^{*lm\kappa} \quad (4.21)$$

Das verwendete BZ-Integrationsverfahren zur Berechnung von (4.20) und (4.21) wie auch das Verfahren für die Ermittlung der BZ-Integrale für die Korrelationsfunktionen χ_q^i und D_q ist bei Stenzel (1988) beschrieben.

5. Druckabhängige Knight Verschiebung der Alkalimetalle Na und Li

5.1 Einleitung und Motivation

NMR Eigenschaften, wie z.B. die Knight Verschiebung oder die Spin-Gitter Relaxationszeit, haben seit den späten 50er Jahren großes Interesse von Seiten des Experiments wie der Theorie hervorgerufen. Dies ist vor allem darin begründet, daß man mit den NMR-Methoden eine lokale Sonde zur Verfügung hat, die es gestattet, die elektronische Umgebung ganz spezieller Atome in mehrkomponentigen Systemen oder Legierungen zu untersuchen. Aber auch für die einkomponentigen Systeme sind die NMR-Eigenschaften von Interesse, da die Zahlenwerte für K und $1/T_1$ Aussagen über die Elektronenstruktur liefern, die direkt mit Ergebnissen aus Bandstrukturrechnungen verglichen werden können.

Seit der Entdeckung der Knight Verschiebung am ^{63}Cu -Kern durch Knight (1949) gab es eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten, die sich mit der Messung dieser Größe und ihrer Interpretation beschäftigten. Erste Ansätze zum Verständnis der Verschiebung finden sich in den Arbeiten von Townes et al (1950), in der näherungsweise nur der Beitrag der Valenzelektronen in unmittelbarer Nähe der Fermikante zur Magnetisierung am Kern berücksichtigt wird. Er entspricht in etwa dem Fermi-Kontaktanteil $K_{s,c}$ in (3.4.15).

In einer Reihe weiterer Arbeiten (Cohen et al 1959 sowie Gaspari et al 1964) wurde erkannt, daß neben den Valenzelektronen auch die Coreelektronen zur Fermi-Kontaktwechselwirkung beitragen (K_{cp}) und daß in nichtkubischen Systemen der Spin-Dipol Term endlich ist. Auf die Bedeutung des orbitalen Anteils zur Knight Verschiebung haben Das und Sondheimer (1960) hingewiesen. Sie konnten zeigen, daß für das homogene Elektronengas K_{orb} proportional zum Landauschen Diamagnetismus ist und benutzten diesen Term zur Erklärung der negativen Knight Verschiebung in Be. Sowohl Stephen (1962) als auch Hebborn (1962) leiteten für metallische Systeme Ausdrücke für K_{orb} ab, indem sie die Abschirmung eines Magnetfeldes durch induzierte orbitale Ströme betrachteten. Beide Ableitungen, von denen die Autoren später zeigen konnten, daß sie einander äquivalent sind (Hebborn und Stephen 1962), sind numerisch nur sehr schwer handhabbar. Bei Ebert et al (1986) ist eine Formel für K_{orb} angegeben, die für numerische Anwendungen geeignet ist, und auf einer Beschreibung der orbitalen Suszeptibilität in Ortsraumdarstellung durch Benkowitsch und Winter (1983) basiert. Ebert et al berechnen damit die Knight Verschiebung in den Übergangsmetallen V, Nb, Mo und Cr in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. K_{orb} liefert dabei den entscheidenden Anteil, da die beiden anderen Beiträge, $K_{s,c}$ und K_{cp} , die Tendenz haben, einander zu kompensieren.

Bei Götz und Winter (1991) ist eine Formel für K_{orb} abgeleitet, die aus einer Darstellung der dynamischen orbitalen Suszeptibilität durch Bloch-Fourier-Transformierte Greensche Funktionen der Bandstruktur (Götz und Winter 1989) folgt und somit die Cluster-Näherung vermeidet.

Neben experimentellen Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von K bei Normaldruck beschäftigen, gab es schon recht früh Untersuchungen, in denen K als Funktion eines von

außen angelegten Druckes bestimmt wurde. Benedek und Kushida (1958) führten dazu Messungen an Alkalimetallen durch. Die Experimentiertechniken wurden mit der Zeit weiter verfeinert und Kurven für größere Druckbereiche ermittelt (Kushida und Murphy 1980).

Experimente dieser Art stellen auch für die Theorie eine große Herausforderung dar. Die Berechnung einer physikalischen Größe für einen größeren Volumenbereich erlaubt es, die Gültigkeit der zugrundegelegten Theorie über einen ausgedehnten Bereich der elektronischen Dichte zu überprüfen. Damit lassen sich systematische Abweichungen zum Experiment wesentlich besser ermitteln als bei Berechnung der Größen bei Normaldruck.

Hier sind vor allem die Alkalimetalle interessant, da zum einen der Spin-Dipol Term wegen der kubischen Kristallstruktur keinen Beitrag liefert, zum anderen spielen bei manchen Elementen (z.B. Na) der Corepolarisationsanteil und der orbitale Beitrag eine untergeordnete Rolle, so daß über die Druckabhängigkeit von K_{sc} ein aussagekräftiger Test über die verschiedenen Näherungen des Austausch-Korrelations-Energiefunktional E_{xc} und die lokale Näherung der SDFA (LSDFA) möglich ist.

Unter Berücksichtigung der Bandstruktur berechneten Wilk und Vosko (1981) $K(p)$ im Rahmen der LSDFA für die Alkalimetalle Li, Na und K in den durch die jeweiligen Experimente untersuchten Druckbereichen. Während sie für Li und K befriedigende Ergebnisse erzielen, ist der Abfall von K als Funktion des reduzierten Volumens V/V_0 für Na um den Faktor 3 zu groß.

Seit kurzem liegt eine neue Arbeit von Bertani et al (1990) vor, in der die Knight Verschiebung für Na und Li in einem wesentlich größeren Druckbereich untersucht wird. Sowohl für Na als auch für Li zeigt $K(V/V_0)$ ein nichtmonotones Verhalten. Da die Druckabhängigkeit von K bei Na selbst für den in früheren Experimenten untersuchten Druckbereich nicht verstanden ist, ist eine Berechnung von $K(p)$ von größtem Interesse.

5.2 Zur Wahl des Kopplungspotentials

Nach (3.2.3) geht in die Berechnung der Spinanteile der Knight Verschiebung K und der Spinsuzeptibilität χ^s das Kopplungspotential K_{xc} , die zweite Ableitung des Austausch-Korrelationsenergie-Funktional E_{xc} nach der Magnetisierungsdichte, ein. Die Ergebnisse für K und χ^s hängen stark von der Wahl des Potentials K_{xc} ab, und wir wollen an dieser Stelle die verwendeten Potentiale (bzw. Funktionale E_{xc}) kurz vorstellen.

In der lokalen Form der SDFA wird davon ausgegangen, daß man das Gesamtvolumen in Teilvolumina unterteilen kann, die so klein sind, daß das äußere Potential und die Dichte in ihnen konstant sind, aber groß genug, um die in jedem Teilvolumen vorhandenen Elektronen als homogenes Elektronengas behandeln zu können. Unter dieser Annahme haben die Energiefunktionale die Form:

$$E_{xc}[n, m] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), m(\vec{r})) \quad (5.1)$$

Dabei ist ε_{xc} die Austausch-Korrelationsenergie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas der elektronsichen Dichte $n(\vec{r})$ und der Magnetisierungsdichte $\vec{m}(\vec{r})$. ε_{xc} lässt sich additiv in die Austauschenergie ε_x und die Korrelationsenergie ε_c zerlegen:

$$\varepsilon_{xc}(n, \xi) = \varepsilon_x(n, \xi) + \varepsilon_c(n, \xi). \quad (5.2)$$

Mit $\xi = |m|/n$ bezeichnet man überlicherweise die relative Magnetisierung. Von Barth und Hedin (vBH) (1972) geben einen Ausdruck für $\varepsilon_{xc}(n, \xi)$ an, der aus einer RPA-artigen Näherung der dielektrischen Funktion resultiert. Die Rechnungen wurden für verschiedene Dichten, wie sie für metallische Systeme typisch sind, bei unterschiedlichen Magnetisierungen ξ durchgeführt. Um die Ergebnisse in analytischer Form für Rechnungen zur Verfügung zu haben, wurden sie von von Barth und Hedin in folgender Weise parametrisiert:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xc}(r_s, \xi) &= \varepsilon_x(r_s, \xi) + \varepsilon_c(r_s, \xi) \\ &= \varepsilon_x(r_s, 0) + f(\xi) \{ \varepsilon_x(r_s, 1) - \varepsilon_x(r_s, 0) \} + \varepsilon_c(r_s, 0) + f(\xi) \{ \varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0) \} \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$

Die Funktion $f(\xi)$ interpoliert dabei zwischen dem paramagnetischen und dem ferromagnetischen Zustand.

$$f(\xi) = \{ (1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2 \} / (2^{4/3} - 2) \quad (5.4)$$

ε_x ist der bekannte Hartree-Fock Anteil zu ε_{xc} mit:

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -\frac{0.91633}{r_s} \quad \varepsilon_x(r_s, 1) = 2^{1/3} \varepsilon_x(r_s, 0) \quad (5.5)$$

In ε_c gehen für den paramagnetischen wie den ferromagnetischen Fall zwei Konstanten ein, die von der Parametrisierung herrühren.

$$\varepsilon_c(r_s, 1/0) = -c^{f/p} G(r_s/r^{f/p}) \quad (5.6)$$

$$G(x) = (1 + x^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \quad (5.7)$$

| Potential | r^p | r^f | c^p | c^f |
|-----------|-------|-------|--------|--------|
| GL | 11.4 | 15.9 | 0.0666 | 0.0406 |
| JMW | 21.0 | 52.9 | 0.0450 | 0.0225 |
| R | 39.7 | 70.6 | 0.0461 | 0.0263 |
| vBH | 30.0 | 75.0 | 0.0504 | 0.0254 |

Tabelle 1. Die Konstanten r^p , r^f , c^p und c^f für verschiedene Parametrisierungen der Korrelationsenergie nach (5.6)

In Tabelle 1 sind die Konstanten $c^{f/p}$ und $r^{f/p}$ der von Barth-Hedin Parametrisierung angegeben. Zusätzlich finden sich in Tabelle 1 die entsprechenden Zahlenwerte der Arbeiten von Janak, Moruzzi und Williams (JMW) (1975), Gunnarsson und Lundqvist (GL) (1976) und

Rajagopal (R) (1980), die jeweils bei der Berechnung von ϵ_c über die RPA hinausgehen und ihre Ergebnisse ebenfalls in der Form (5.6) parametrisieren.

Ceperley (1978) sowie Ceperley und Alder (1980) berechneten mittels Monte Carlo Methoden die totale Energie eines homogenen Elektronengases für einen weiten Bereich elektronischer Dichten. Die Rechnungen wurden für paramagnetische und ferromagnetische Systeme durchgeführt und nach Subtraktion der kinetischen Energie und der Austauschenergie von der totalen Energie ergibt sich die Korrelationsenergie.

Sowohl bei den von Perdew und Zunger (PZ) (1981) und Vosko, Wilk und Nusair (VWN) (1980) angegebenen Funktionalen für die Austausch-Korrelationsenergie werden die Monte Carlo Ergebnisse verwendet. Dabei greifen PZ ebenfalls auf die Interpolationsformel (5.7) zurück. VWN benutzen eine Padé-Approximationstechnik, um $\epsilon_c^0(r_s)$ bzw. $\epsilon_c^s(r_s)$ an die Ceperley-Alder-Daten anzupassen. Die Abhängigkeit von der relativen Magnetisierungsdichte ξ wird mit Hilfe der Korrelationsenergie in RPA-Näherung $\epsilon_c(r_s, \xi)$ beschrieben. Dazu wird der Ausdruck für

$$\alpha_c(r_s) = \left. \frac{\partial^2 \epsilon_c(r_s, \xi)}{\partial \xi^2} \right|_{\xi=0} \quad (5.8)$$

der die gleiche r_s -Abhängigkeit wie ϵ_c besitzt, ebenfalls durch eine Padé-Approximation angenähert. Näheres dazu ist im Anhang B beschrieben, daneben finden sich dort die Funktionale PZ und VWN.

Um den Einfluß von Nichtlokalitäten im Kopplungspotential zu untersuchen, kann $K_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ nach Fourierkomponenten zerlegt werden.

$$K_{xc}(n; |\vec{r} - \vec{r}'|) = \int \frac{d\vec{q}}{2\pi^3} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} K_{xc}(n; \vec{q}) \quad (5.9)$$

wobei $K_{xc}(n; \vec{q})$ gegeben ist durch

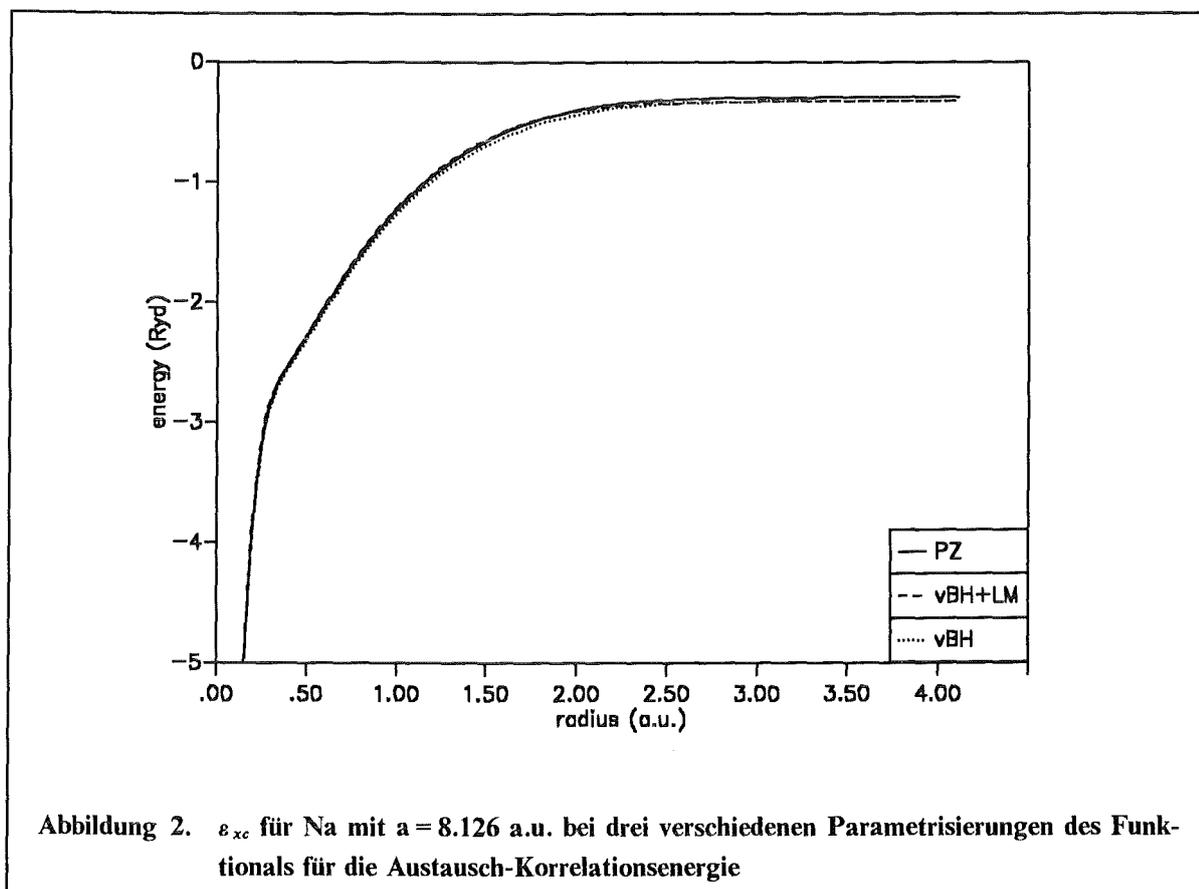
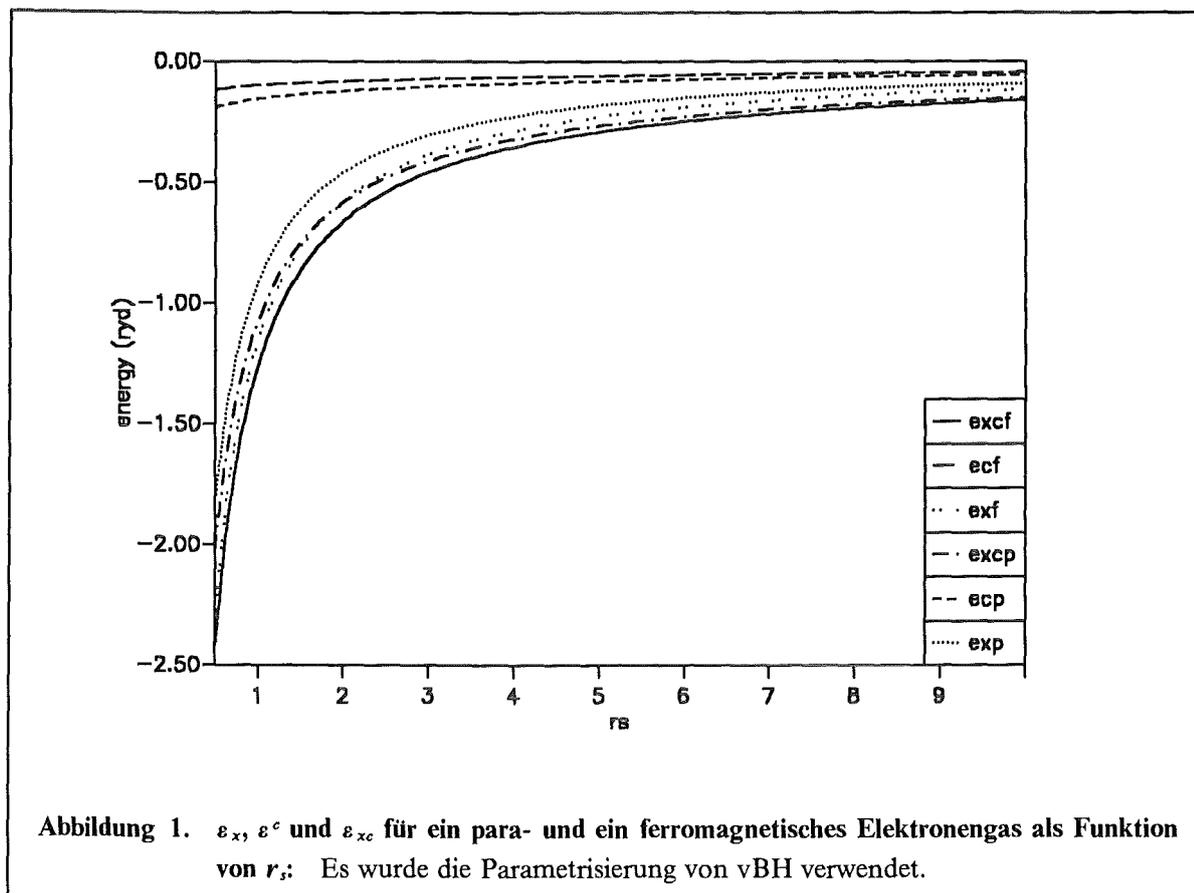
$$K_{xc}(n; \vec{q}) = (\chi^p)^{-1}(n; \vec{q}) - (\chi^s)^{-1}(n; \vec{q}). \quad (5.10)$$

Für die Anwendungen wurde

$$K_{xc}(n; |\vec{r} - \vec{r}'|) = K_{xc}((n(\vec{r}) + n(\vec{r}'))/2; |\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (5.11)$$

gewählt. Dieses Potential beschreibt die Abschirmeffekte auch dann hinreichend gut, falls nur \vec{r} oder \vec{r}' in Bereichen großer elektronischer Dichten liegen. $K_{xc}(n; \vec{q})$ ist in einer ganzen Reihe von Arbeiten für das homogene, wechselwirkende Elektronengas berechnet worden. In dieser Arbeit werden χ^p als auch χ^s durch die gleichen Diagramme wie bei Geldart und Taylor (GT) (1970a,b) (s. Anhang B) ermittelt. Beschränkt man sich in (5.9) auf $\vec{q} = 0$, ergibt sich gerade der lokale Grenzfall.

In einer Reihe von Arbeiten haben Langreth und Perdew (1977, 1980) eine modifizierte Gradientenentwicklung für die LSDA ausgearbeitet, indem sie die Beiträge zur Austausch-Korrelationsenergie nach Wellenvektoren analysierten. Dies führte Langreth und Mehl (1983) und Hu und Langreth (1985) (LMH) dazu, in ihren Energiefunktionalen einen unte-

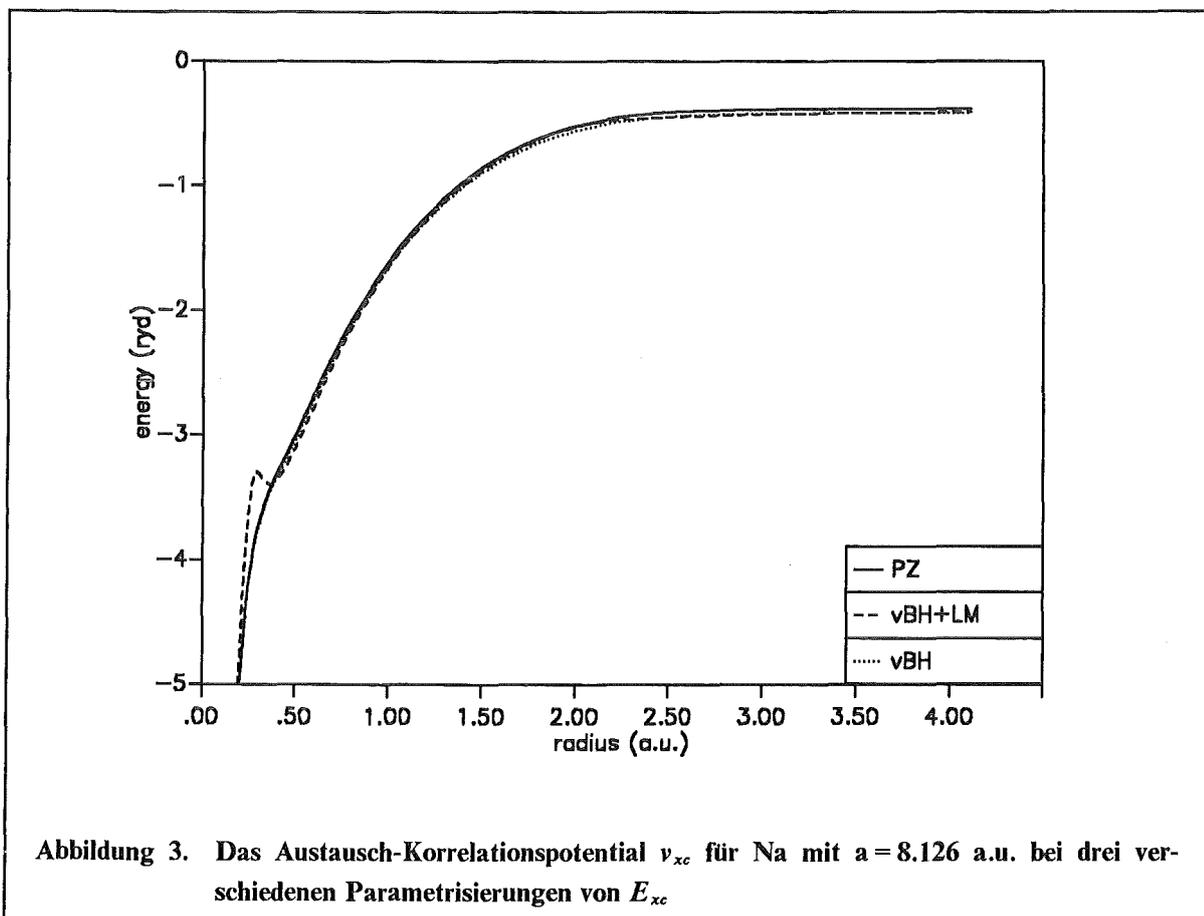


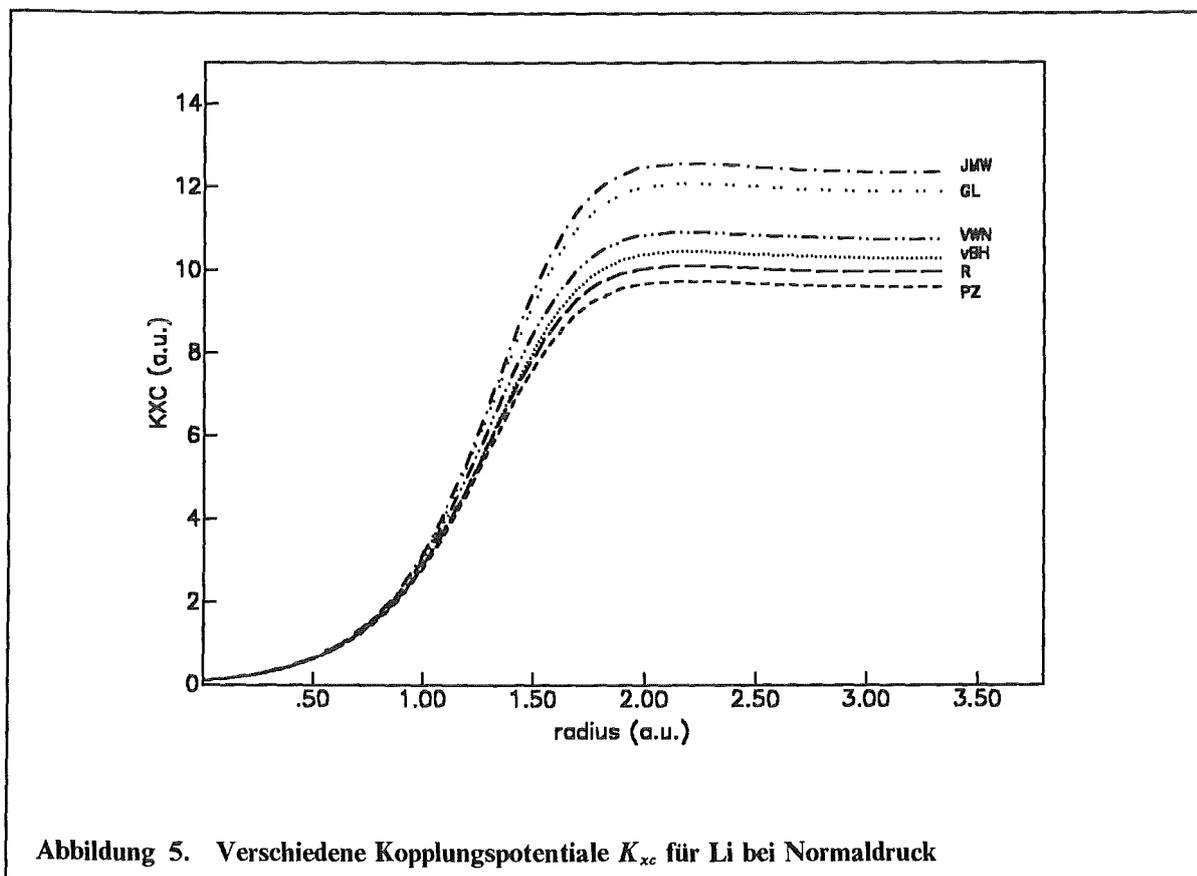
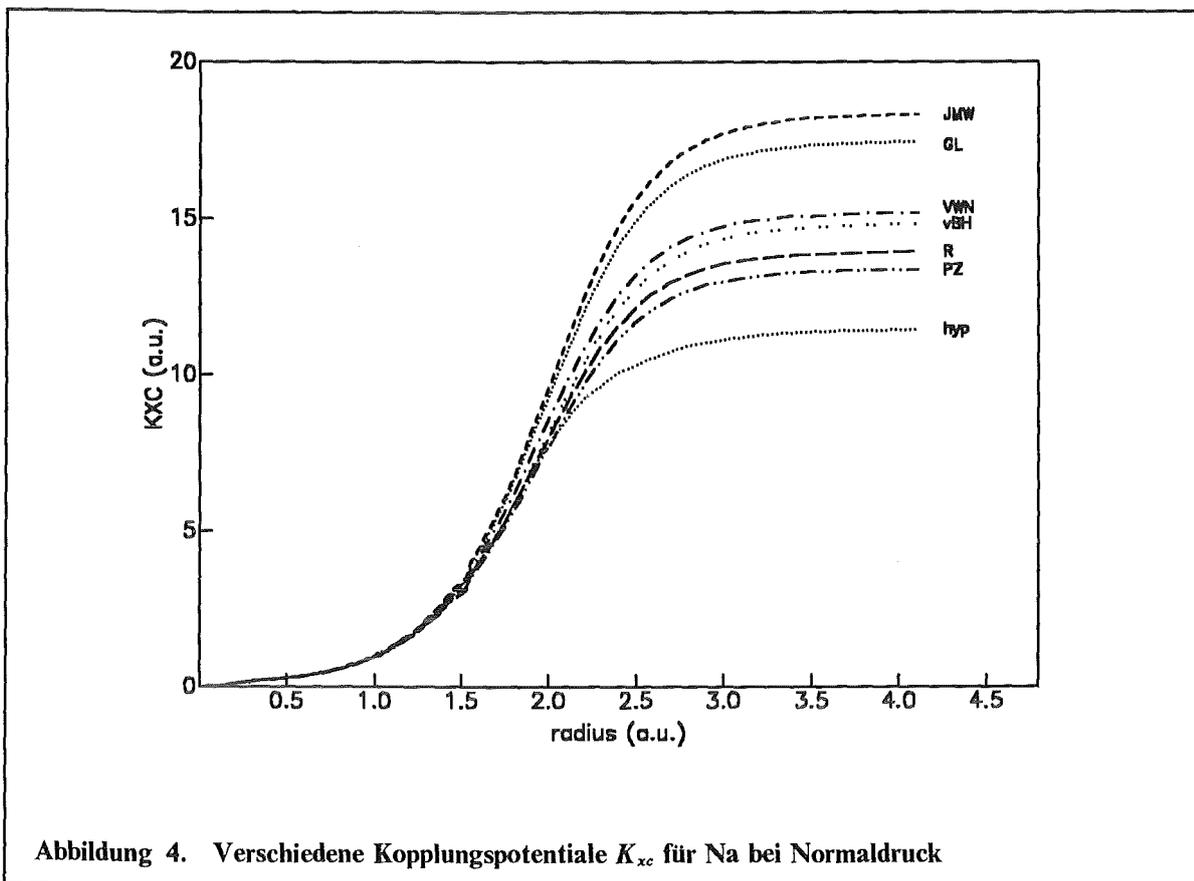
ren cut-off k_c für die Gradiententerme im Korrelationsanteil von $E_{xc}(\vec{k})$ einzuführen. Das von Perdew (1986a,b) und Perdew und Wang (1986) angegebene Funktional (PW) ist aus einer Analyse der Summenregel für das Austauschloch sowie der Bedingung, daß das Austauschloch negativ sein muß, entwickelt. Dies erfordert im Ortsraum einen oberen cut-off für die Gradiententerme in E_{xc} .

Die Funktionale LMH und PW sind ebenfalls im Anhang B vermerkt.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig anzumerken, daß die gewöhnliche LDA oben angegebene Bedingungen erfüllt. Nicht erfüllt werden diese Bedingungen von der bei Hohenberg und Kohn (1964) abgeleiteten Gradientenentwicklung, die bei Anwendungen in der Regel schlechtere Resultate als die LDA liefert.

In Abbildung 1 auf Seite 31 sind die Energien ϵ_x und ϵ_c sowie ϵ_{xc} für ein paramagnetisches und ein ferromagnetisches Elektronengas in der Parametrisierung von vBH dargestellt. Man erkennt, daß für große elektronische Dichten, wie sie z.B. im core vorliegen, ϵ_{xc} sehr gut durch ϵ_x angenähert werden kann. Bei Dichten, die für Valenzelektronen typisch sind, liefert die Korrelationsenergie einen entscheidenden Anteil zu ϵ_{xc} . In Abbildung 2 auf Seite 31 ist die Austausch-Korrelationsenergie ϵ_{xc} für Na bei drei unterschiedlichen Parametrisierungen aufgetragen. LM steht dabei für die nicht spinpolarisierte Fassung des Funktionals LMH (Langreth und Mehl).





Während sich die ε_{xc} für die drei Parametrisierungen nur schwach unterscheiden, (für $\int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r})$ erhält man $E_{xc}^{vBH} = -27.626$ Ry, $E_{xc}^{LM} = -27.209$ Ry, $E_{xc}^{PZ} = -27.229$ Ry), zeigt das Funktional LM für das Austausch-Korrelationspotential

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[n, m]}{\partial n} \quad (5.12)$$

welches in die Berechnung der Bandstruktur eingeht, leichte Modifikationen gegenüber v_{xc}^{vBH} und v_{xc}^{PZ} im Bereich großer elektronischer Dichten. Zudem besitzt v_{xc}^{LM} an der Stelle, an der die Elektronendichte der 2p-Elektronen gegenüber der 3s-Elektronen zu dominieren beginnt, ein lokales Maximum (s. Abbildung 3 auf Seite 32).

Die Energiewerte hängen bei einer Bandstrukturrechnung dennoch kaum von v_{xc} ab. So differieren die Eigenwerte am Γ -Punkt für die ersten drei Eigenwerte zwischen einer Rechnung mit v_{xc}^{vBH} und v_{xc}^{LM} um 0.14%, 0.29% bzw. 0.06%.

In Abbildung 4 auf Seite 33 sowie Abbildung 5 auf Seite 33 sind die K_{xc} für die besprochenen Funktionale für Na und Li, jeweils bei Normaldruck, innerhalb der WS-Zelle dargestellt. Auf das mit 'hyp' bezeichnete Potential in Abbildung 4 auf Seite 33 werden wir später eingehen. Dabei zeigen sich vor allem im Bereich kleiner elektronischer Dichten erhebliche Unterschiede. Diese großen Abweichungen sind vor allem dadurch bedingt, daß der Korrelationsteil K_c und der Austauschanteil K_x verschiedene Vorzeichen besitzen und für abnehmende Dichten das Verhältnis $|K_c / K_x|$ streng monoton wächst. Sowohl in ε_{xc} als auch in v_{xc} haben Austausch- und Korrelationsanteil gleiches Vorzeichen.

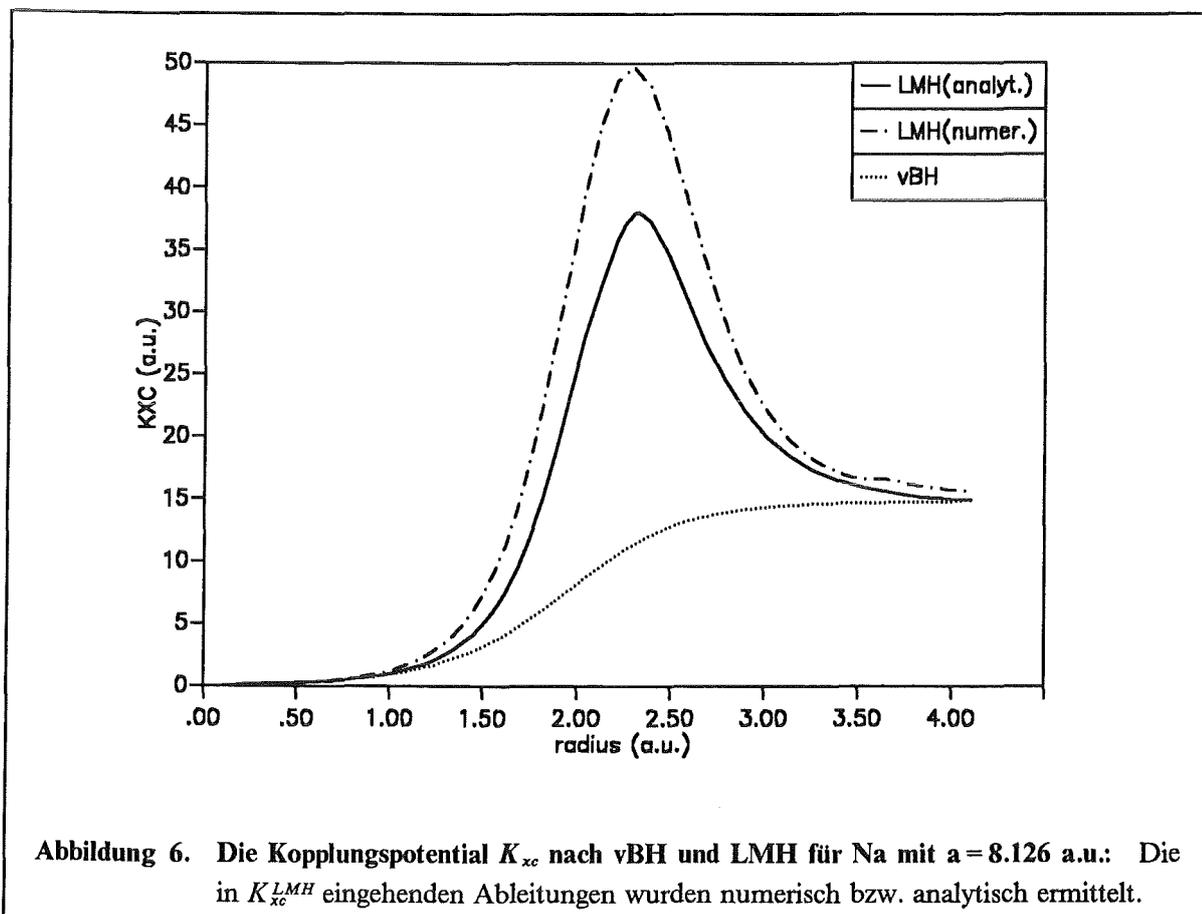


Abbildung 6. Die Kopplungspotential K_{xc} nach vBH und LMH für Na mit $a = 8.126$ a.u.: Die in K_{xc}^{LMH} eingehenden Ableitungen wurden numerisch bzw. analytisch ermittelt.

Der Verlauf von K_{xc} , welches sich aus dem LMH-Potential ergibt, ist in Abbildung 6 auf Seite 34 für Na bei Normaldruck aufgetragen. Während die K_{xc} in Abbildung 4 auf Seite 33 als Funktion von r_s anwachsen, hat K_{xc}^{LMH} gerade in dem Bereich, in dem die Valenzladungsdichte gegenüber der Coreladungsdichte zu dominieren beginnt, ein Maximum. Dies führt im wesentlichen vom Term $\Delta n/n^{7/3}$ in K_{xc}^{LMH} her (s. Anhang B). Um sicherzustellen, daß sich bei der Berechnung von Δn keine numerischen Ungenauigkeiten ergeben, wurde Δn 'exakt' über die Ableitungen des Ausdrucks

$$n(\vec{r}) = \sum_{l,m} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon n_{lm}(\epsilon) R_l^2(\epsilon, r) Y_{lm}^2(\hat{r}) \quad (5.13)$$

berechnet, wobei n_{lm} die partiellen Zustandsdichten sind. R und $\partial R/\partial r$ erhält man direkt aus der Berechnung der Radialwellenfunktionen, $\partial^2 R/\partial r^2$ kann über die Diracgleichung ermittelt werden. In Abbildung 6 auf Seite 34 ist neben dem durch numerische Differentiation entstandenen K_{xc}^{LMH} auch dasjenige eingezeichnet, welches aus den 'exakten' Ableitungen folgt. Die Höhe der Peaks geht zwar um 30% zurück, doch gibt es keinen physikalischen Grund, warum in K_{xc} ein solches Maximum zu erwarten wäre. Vielmehr ist dieses wohl eher ein Artefakt des Potentials, welches für Anwendungen, in die ϵ_{xc} bzw. v_{xc} eingehen, konzipiert ist. Bei der Untersuchung von Grundzustandseigenschaften (Gitterkonstante, Bulkmodul, Kohäsionsenergie) für einige Elemente der 3. Periode erzielten Bagno et al (1989) mit den Funktionalen LMH und PW bessere Ergebnisse im Vergleich zum vBH-Funktional. Speziell liefern nur die Potentiale LMH und PW für Fe den richtigen Grundzustand mit bcc-Struktur. Für weitere Beispiele sei auf die Arbeit von Bagno et al verwiesen.

5.3 Druckabhängige Bandstruktur von Na und Li

Sowohl für Na als auch für Li wurden skalarrelativistische KKR-Bandstrukturrechnungen für jeweils vier Gitterkonstanten durchgeführt, die in etwa den Druckbereich der Experimente von Bertani et al (1990) umfassen.

In Tabelle 2 auf Seite 36 (Tabelle 3 auf Seite 36) sind diese Gitterkonstanten sowie die reduzierten Volumina V/V_0 in Spalte 1 und 2 für Na (Li) angegeben. Für alle weiteren Rechnungen wurden jeweils die untersten 12 Zustände berücksichtigt, nur im Falle von Na mit $a = 8.126$ a.u. wurden Vergleichsrechnungen mit 24 Valenzbändern durchgeführt, um die Konvergenz der Ergebnisse für K_{orb} sicherzustellen.

In Abbildung 7 auf Seite 36 bis Abbildung 10 auf Seite 38 sind die Energiedispersionen für Na längs einiger Hauptsymmetrierichtungen innerhalb des irreduziblen Teils der bcc-BZ dargestellt. In Abbildung 11 auf Seite 38 bis Abbildung 14 auf Seite 40 werden die entsprechenden Dispersion für Li gezeigt. Dabei ist zu beachten daß es sich in Abbildung 14 auf

Seite 40 um Bänder längs der Hauptsymmetrierichtungen der fcc-BZ handelt, da in Li für $V/V_0 \approx 0.75$ ein struktureller Phasentübergang von der bcc- zur fcc-Struktur stattfindet.

| a | V/V_0 | ϵ^F | $n(\epsilon)$ | $n_0(\epsilon)$ | $n_1(\epsilon)$ | $n_2(\epsilon)$ | $n_3(\epsilon)$ | I | $\Delta \epsilon_1$ |
|-------|---------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|---------------------|
| 8.126 | 1.00 | 0.216 | 6.569 | 2.630 | 3.283 | 0.608 | 0.048 | 17.57 | 0.55 |
| 7.846 | 0.90 | 0.245 | 6.196 | 2.386 | 3.176 | 0.586 | 0.048 | 18.59 | 0.58 |
| 7.600 | 0.82 | 0.272 | 5.866 | 2.203 | 3.052 | 0.566 | 0.045 | 20.20 | 0.61 |
| 7.039 | 0.65 | 0.350 | 5.176 | 1.825 | 2.782 | 0.527 | 0.042 | 24.28 | 0.68 |

Tabelle 2. Daten für die druckabhängige Bandstruktur von Na

| a | V/V_0 | ϵ^F | $n(\epsilon)$ | $n_0(\epsilon)$ | $n_1(\epsilon)$ | $n_2(\epsilon)$ | $n_3(\epsilon)$ | I | $\Delta \epsilon_1$ |
|-------|---------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|---------------------|
| 6.634 | 1.00 | 0.296 | 6.965 | 1.504 | 4.997 | 0.401 | 0.063 | 6.243 | 0.64 |
| 6.498 | 0.94 | 0.315 | 6.402 | 1.522 | 4.471 | 0.357 | 0.052 | 6.547 | 0.66 |
| 6.126 | 0.79 | 0.364 | 6.948 | 1.259 | 5.255 | 0.361 | 0.073 | 7.215 | 0.72 |
| 7.496 | 0.72 | 0.372 | 6.144 | 1.199 | 4.563 | 0.329 | 0.053 | 8.356 | 0.57 |

Tabelle 3. Daten für die druckabhängige Bandstruktur von Li

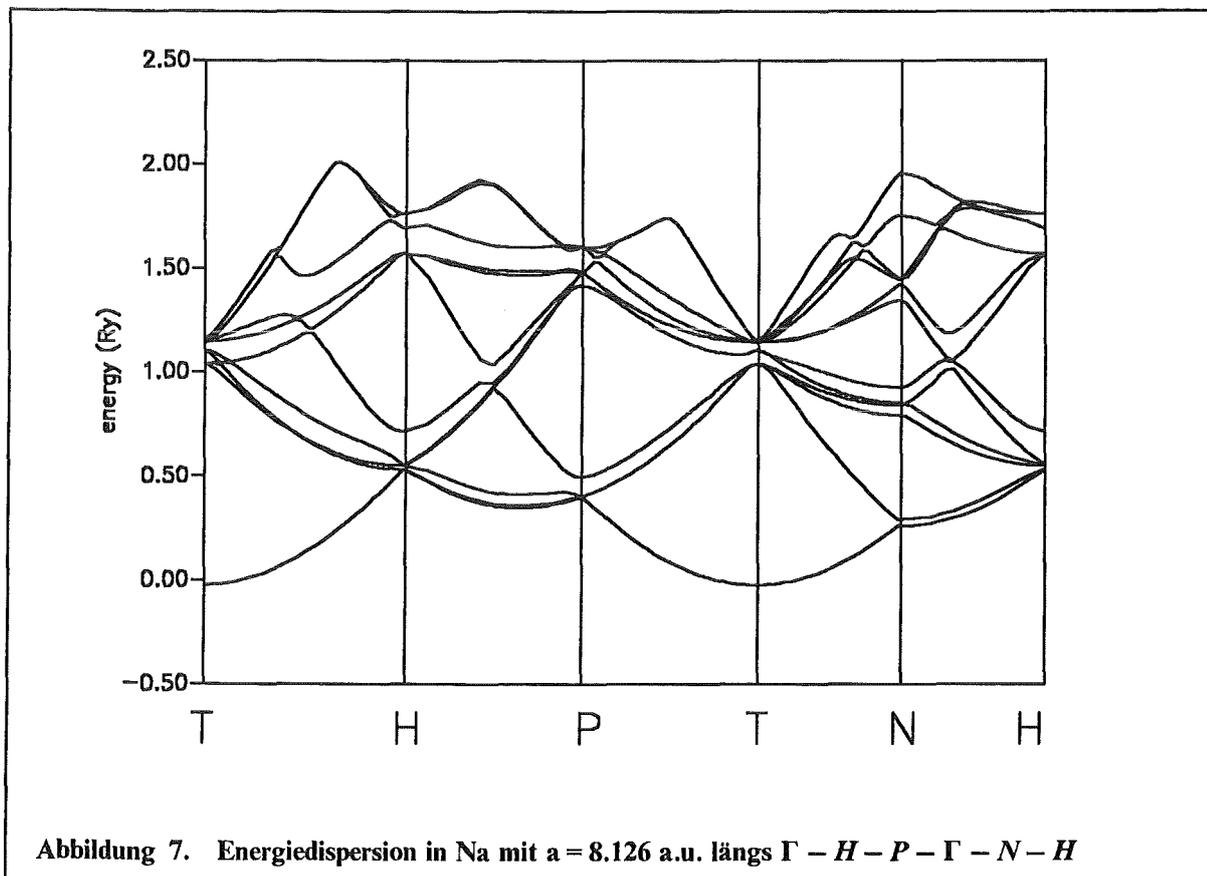
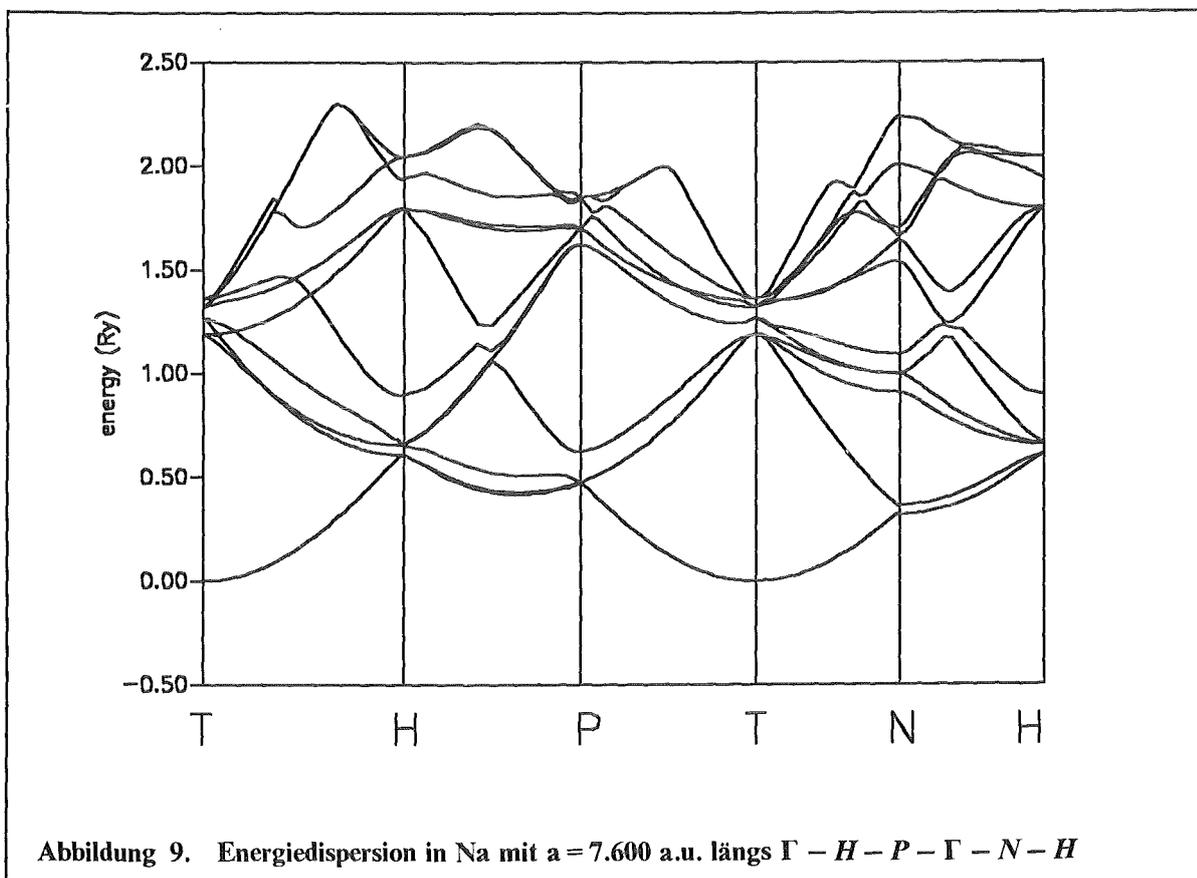
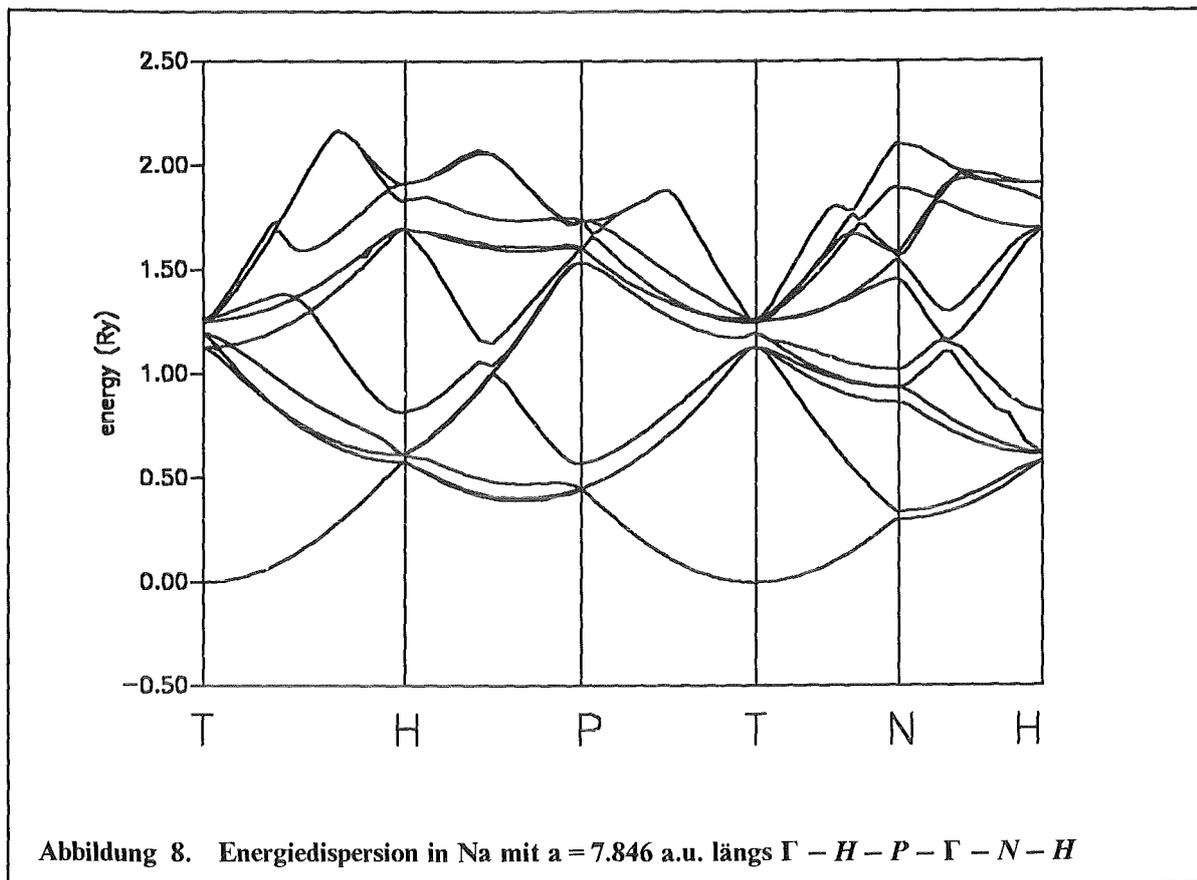
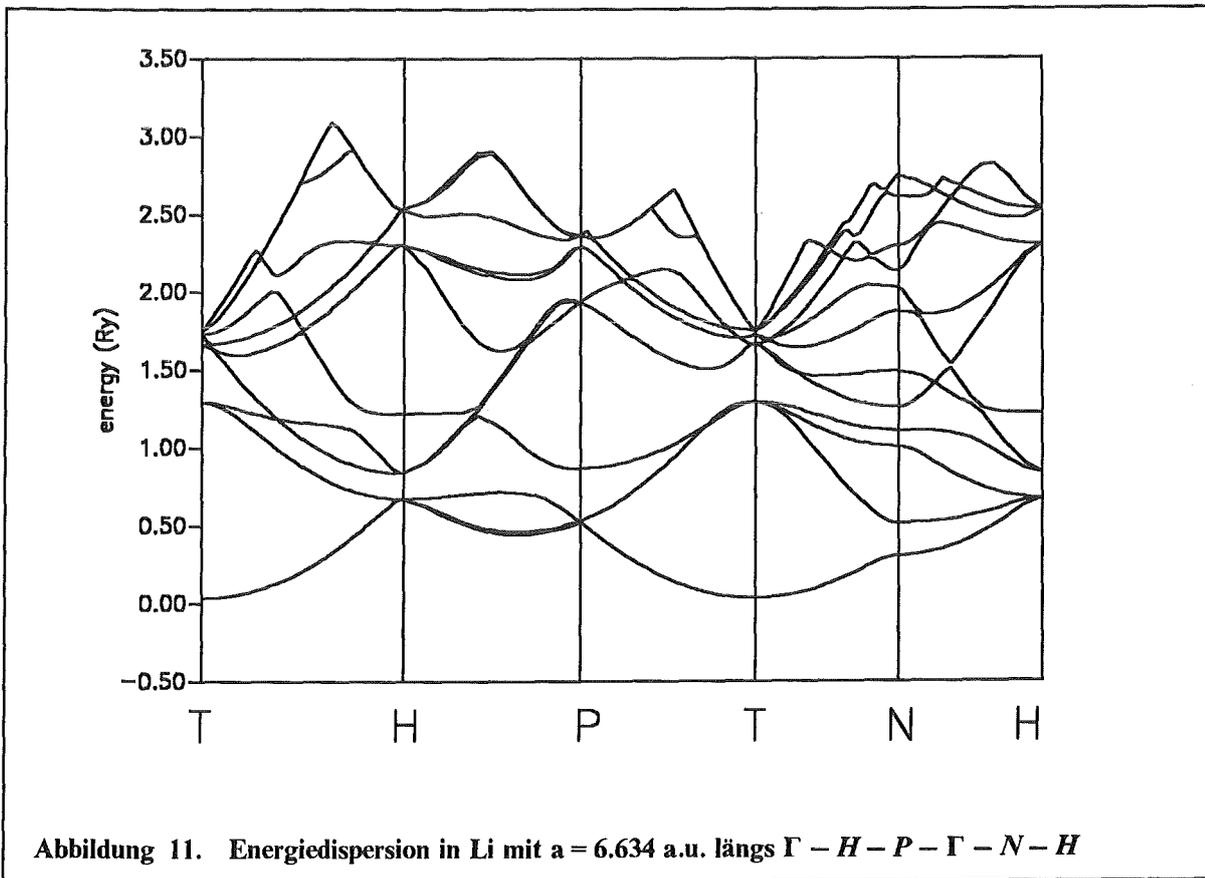
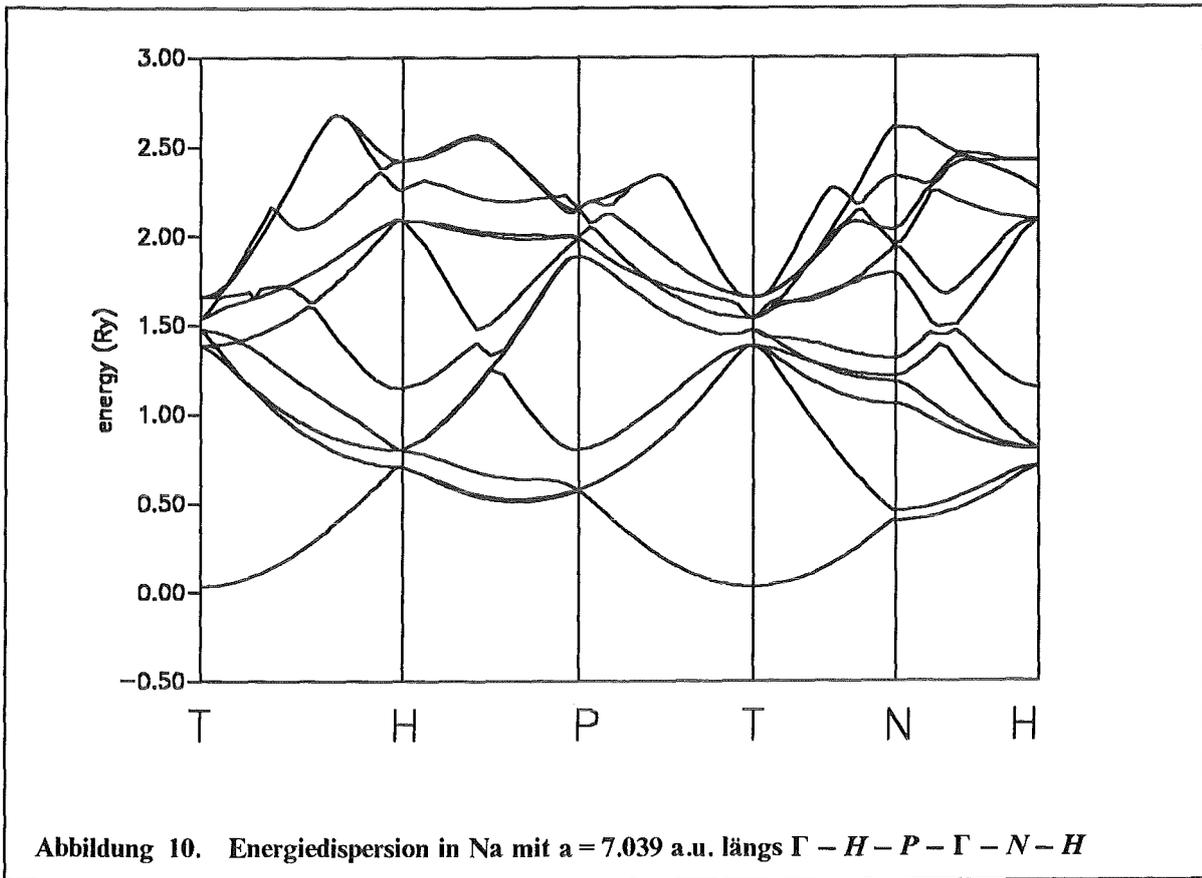
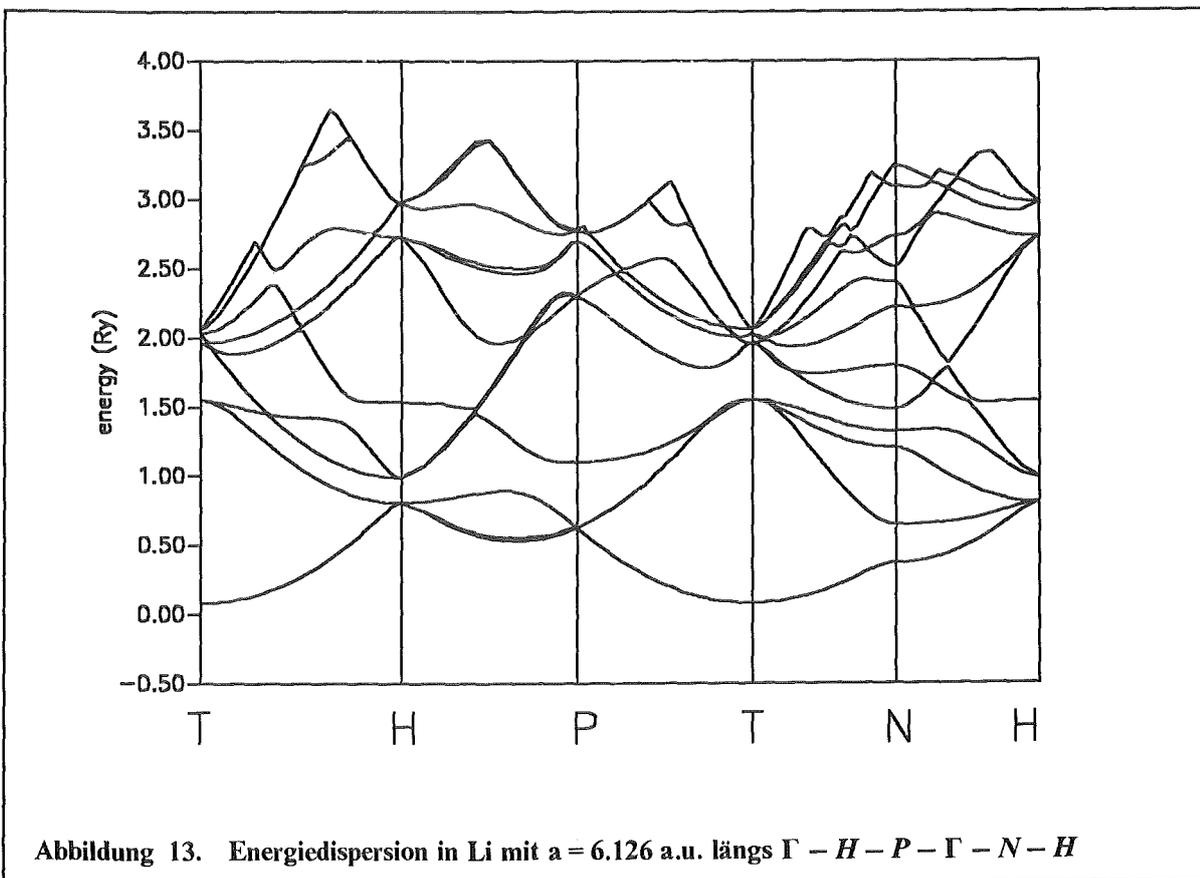
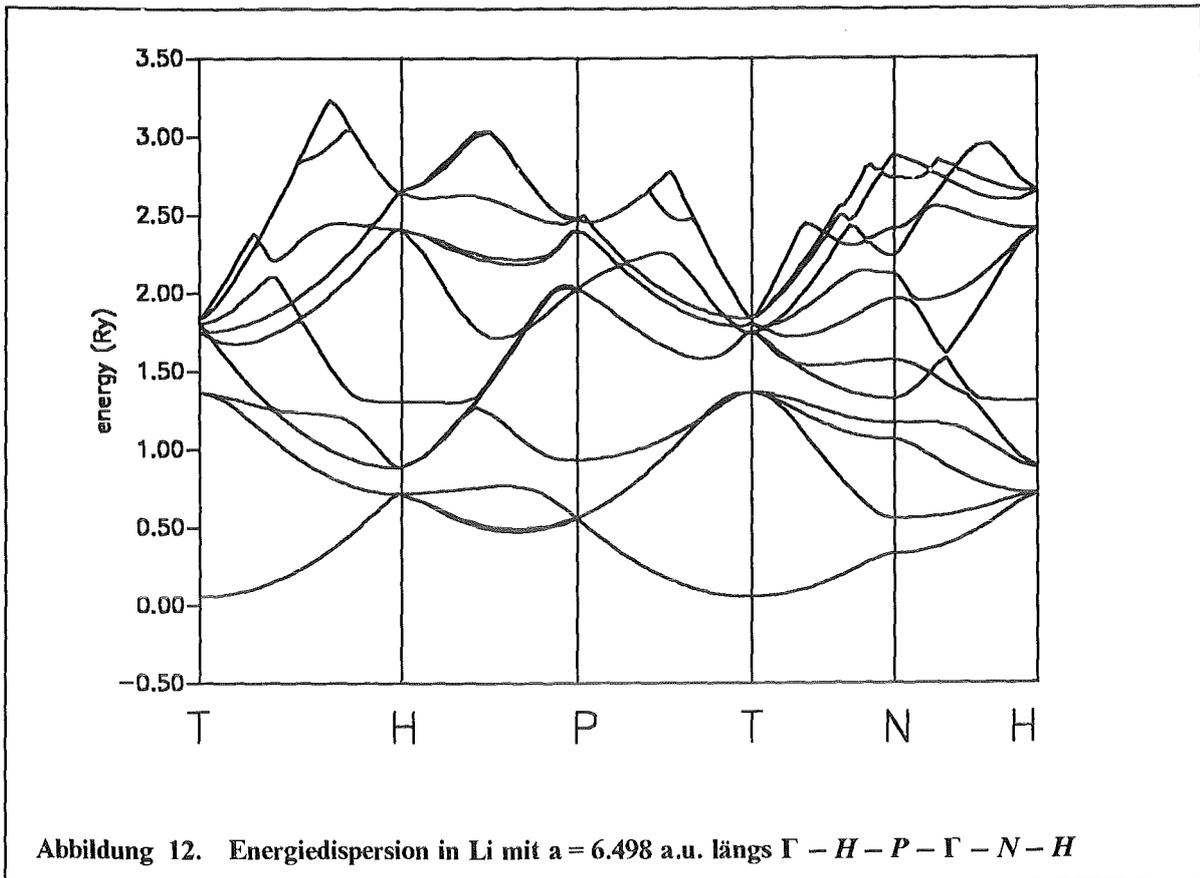
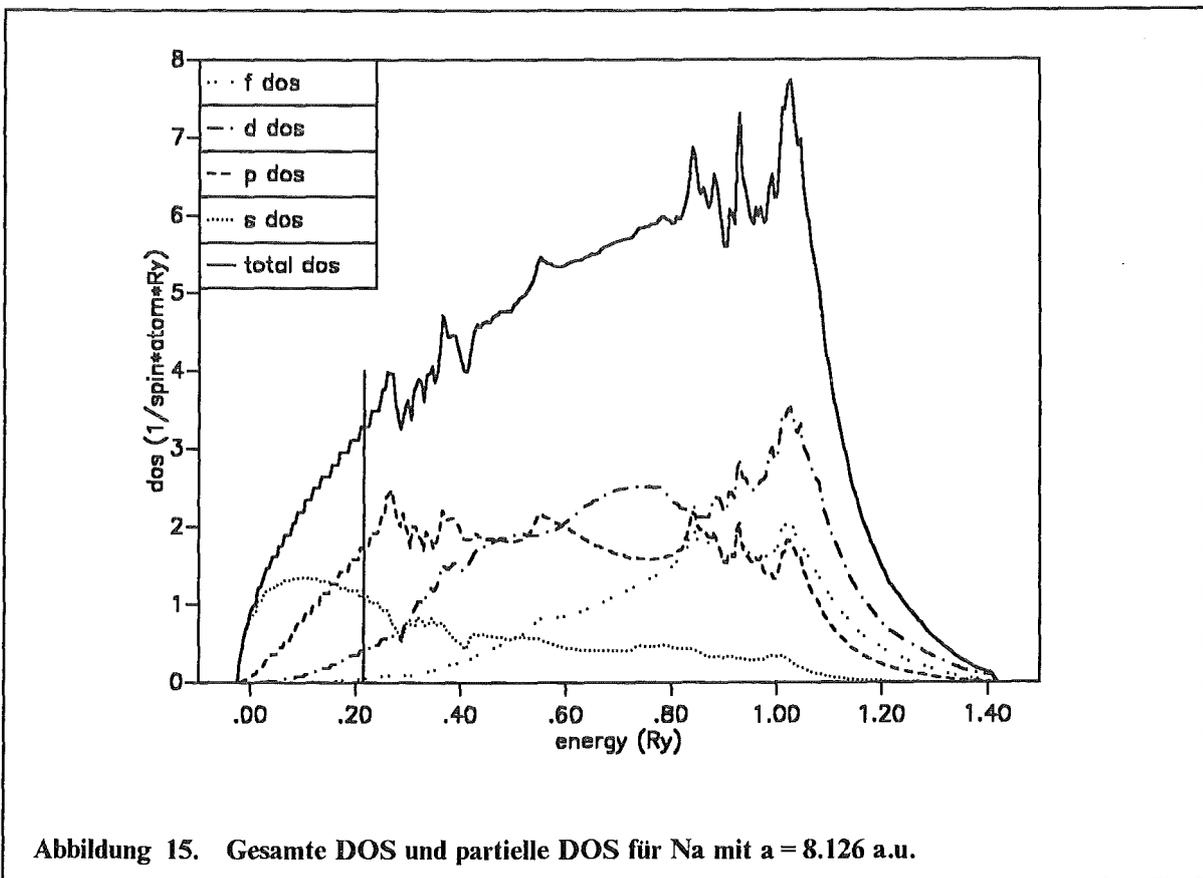
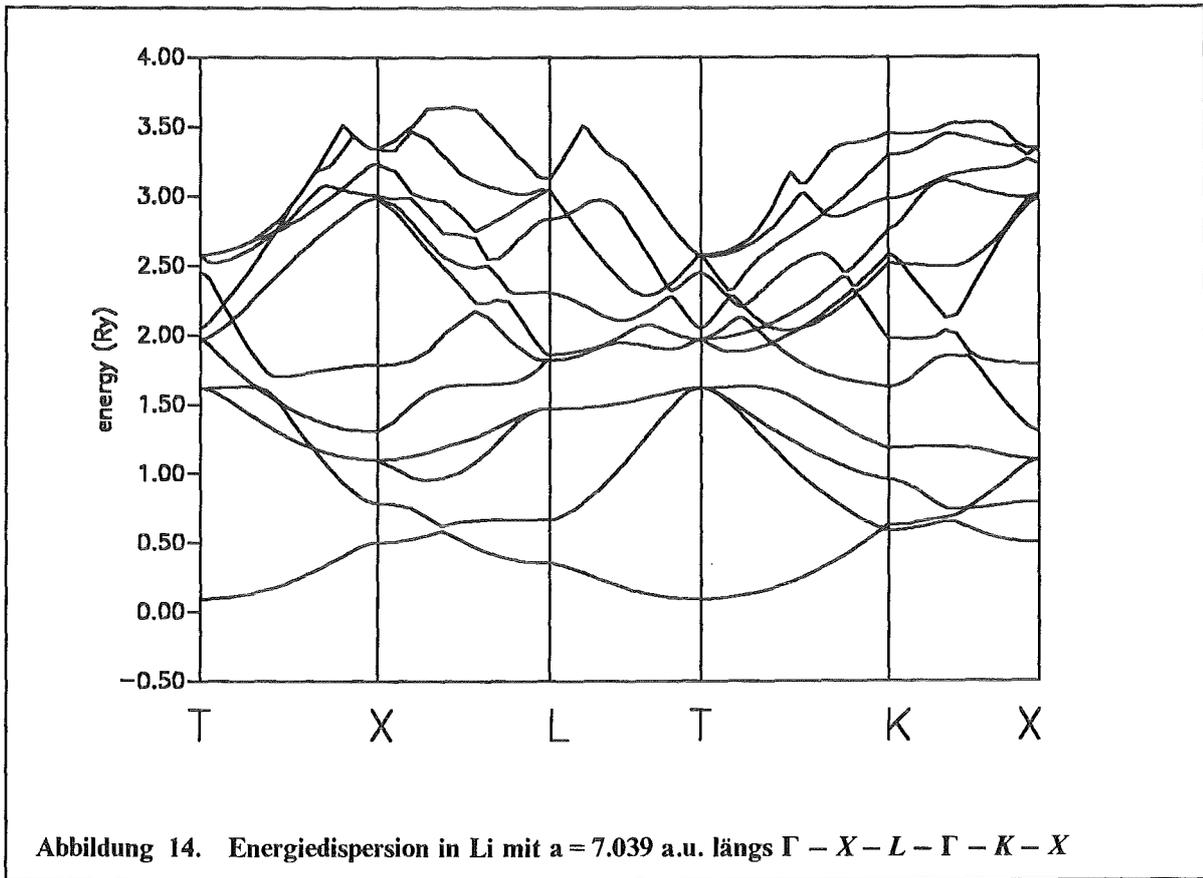


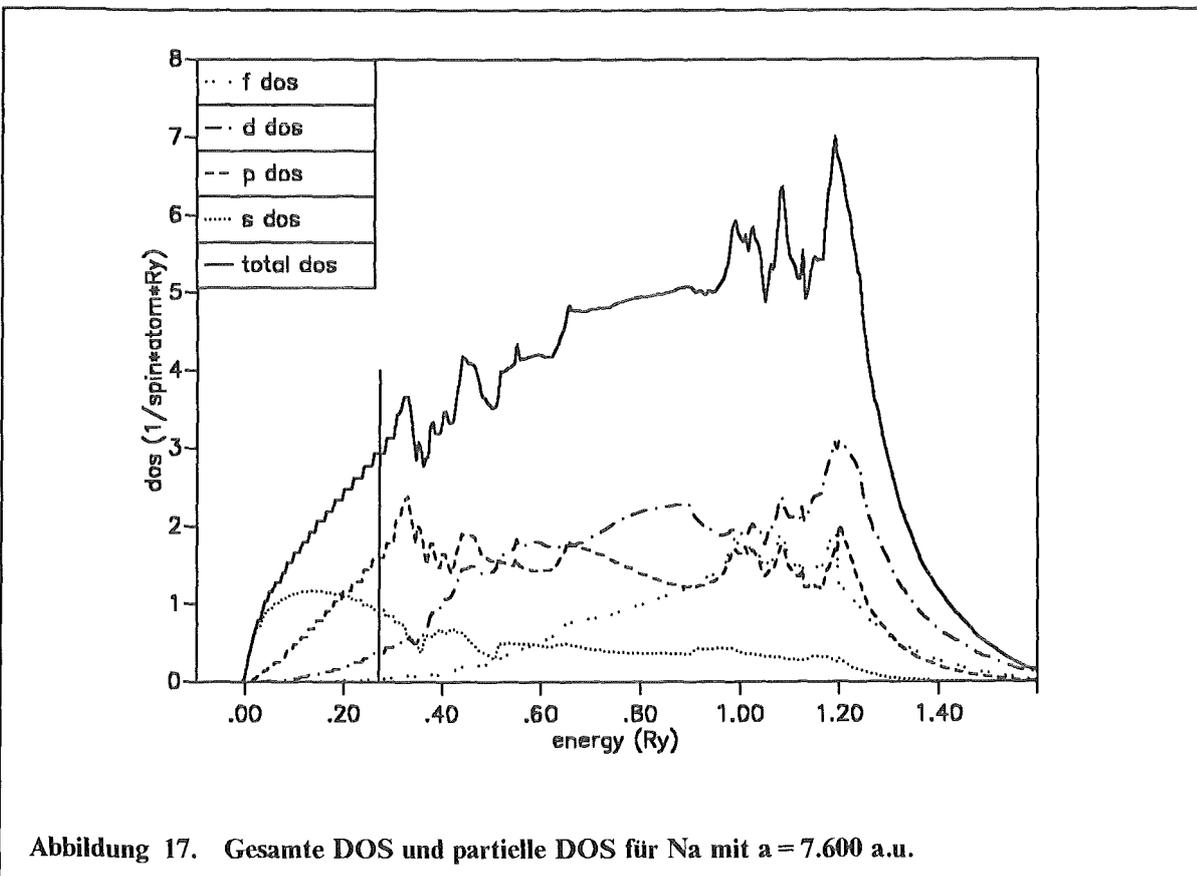
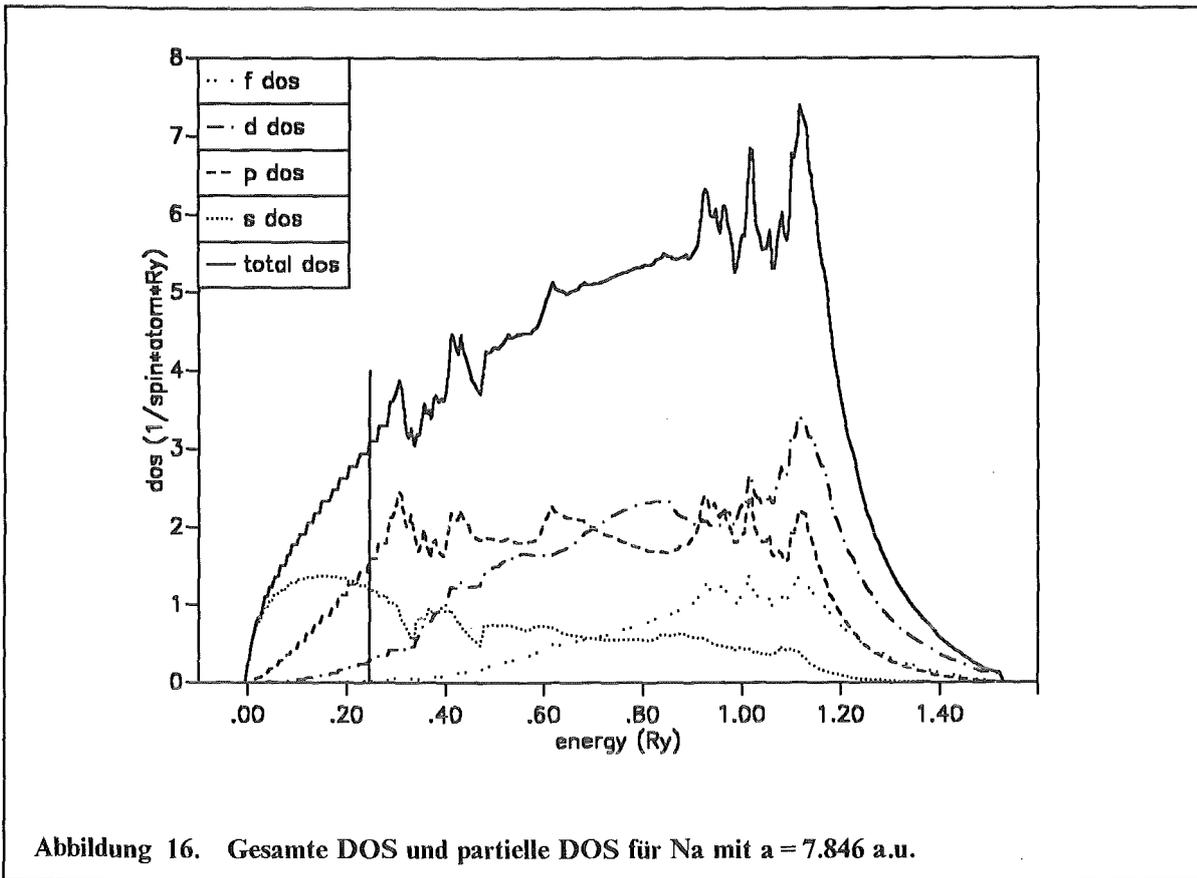
Abbildung 7. Energiedispersion in Na mit $a = 8.126$ a.u. längs $\Gamma - H - P - \Gamma - N - H$

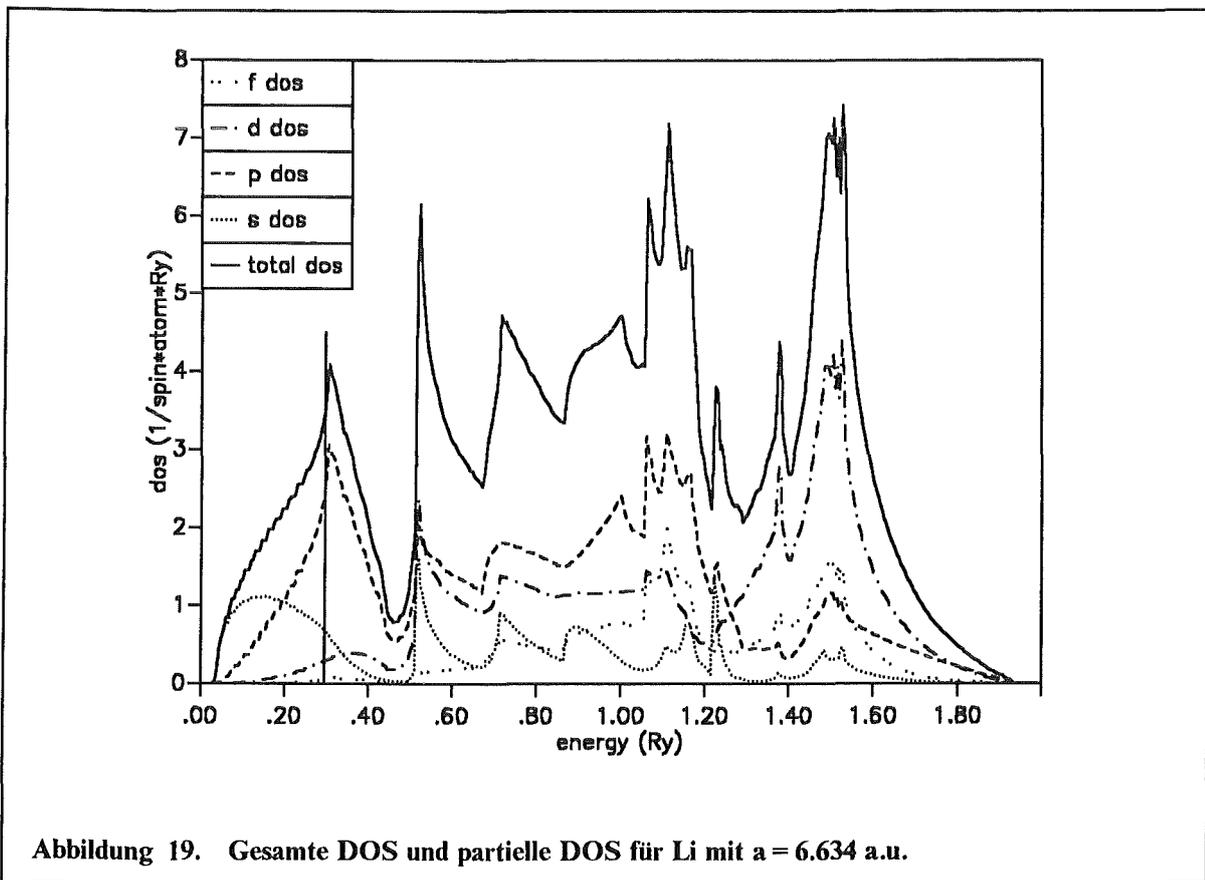
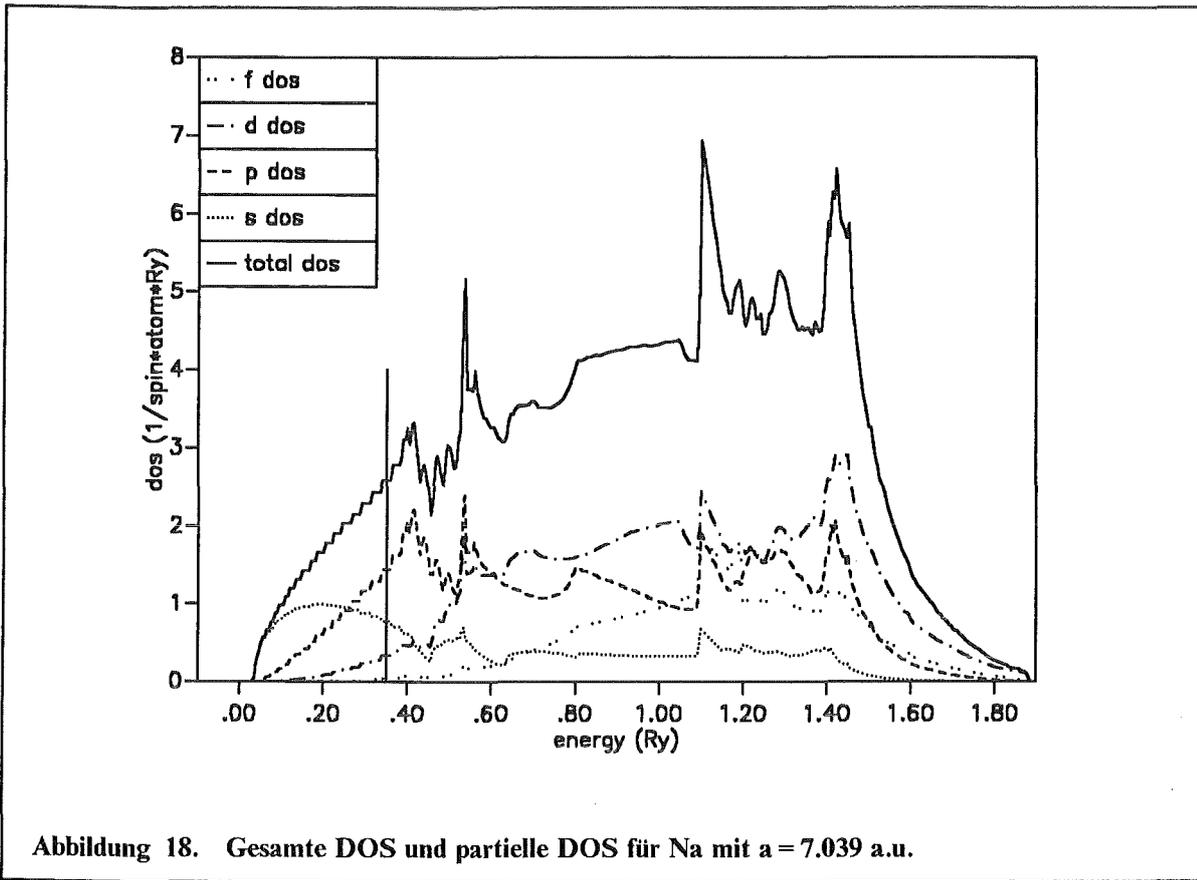


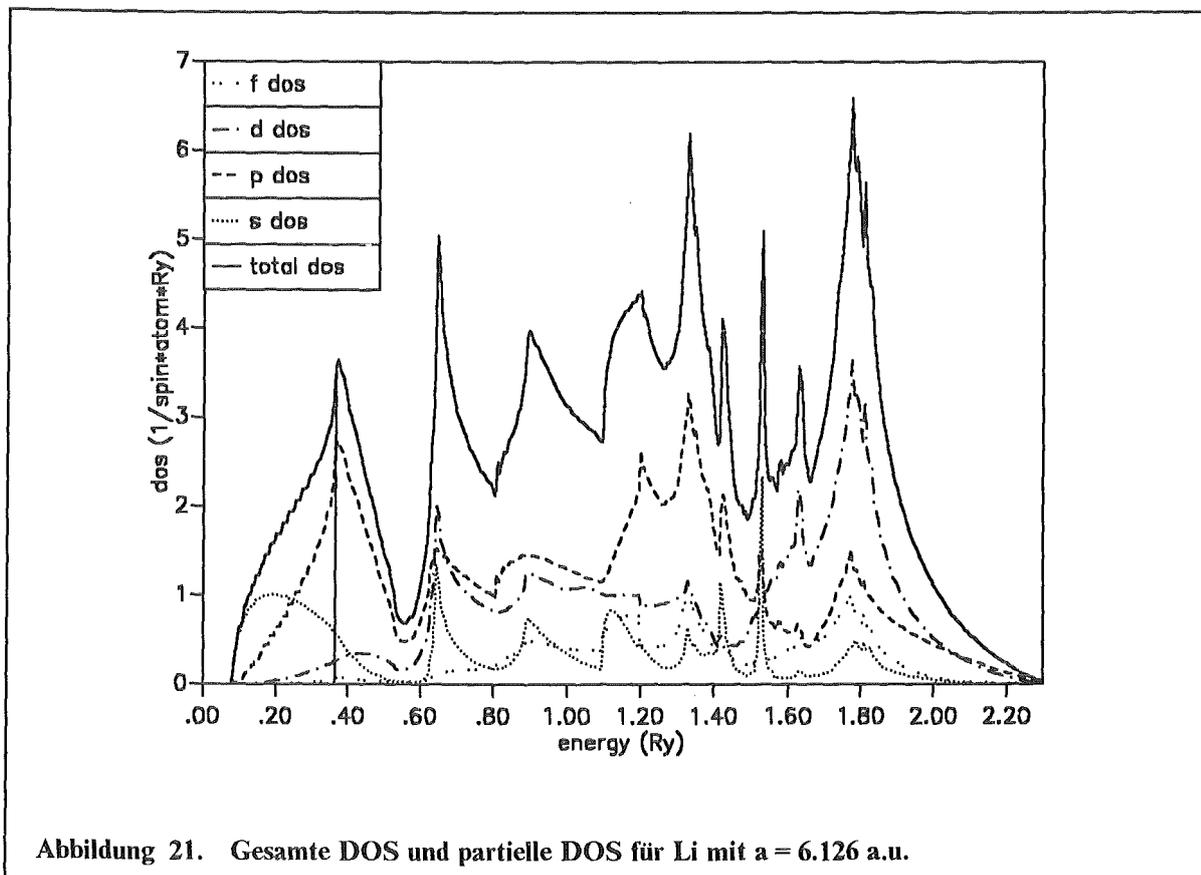
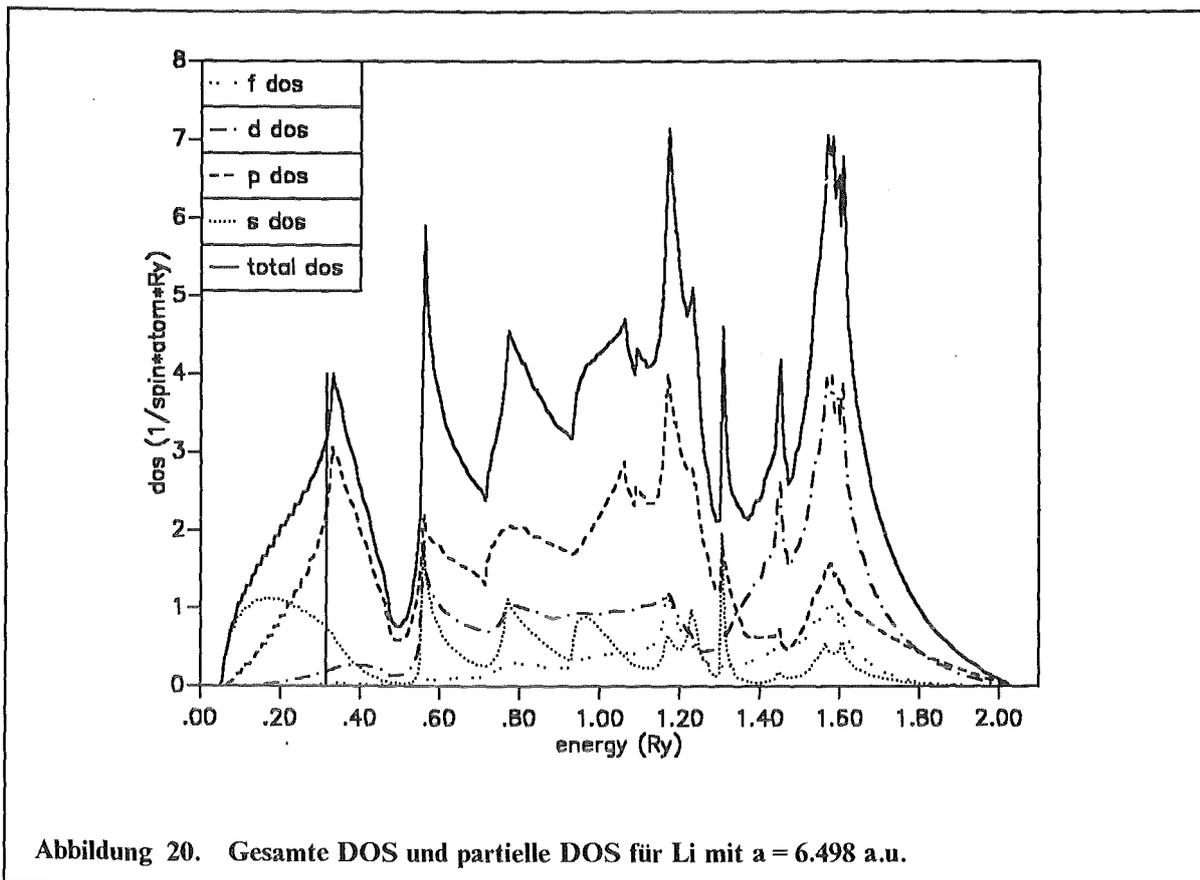












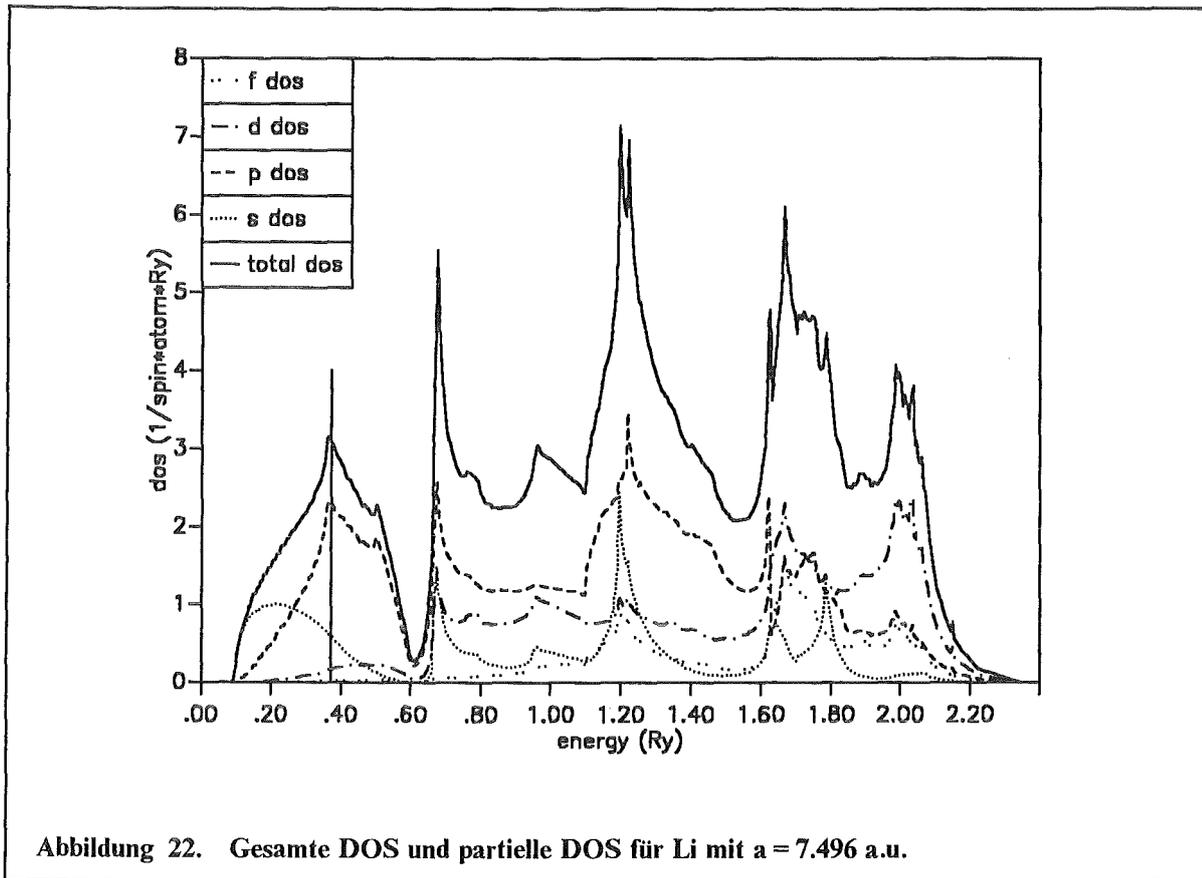


Abbildung 22. Gesamte DOS und partielle DOS für Li mit $a = 7.496$ a.u.

In Na als auch Li verschieben sich mit zunehmenden Druck die Energieeigenwerte zu höheren Energien hin, ebenfalls wird die Bandbreite größer. Die Bandbreiten der untersten Valenzbänder ($\Delta \epsilon_i$), welche jeweils auch als einzige die Fermikante schneiden, sind in Spalte 10 von Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 angegeben. Das untere Valenzband zeigt in Na nahezu quadratische Dispersion, sodaß $n(\epsilon)$ und ϵ_F gut durch die Relationen

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \Omega_{WS}^{-2/3} \quad (5.14)$$

$$n(\epsilon_F) = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{2\pi^2} \Omega_{WS}^{2/3} \quad (5.15)$$

des jellium Modells beschreibbar sind.

Deutliche Abweichungen zeigen sich allerdings, wenn man die partiellen Zustandsdichten oder auch den radialen Teil $R(\rho; \epsilon)$ der Wellenfunktionen betrachtet. Dieses verdeutlicht, daß die Zustände bereits wesentlich von ebenen Wellen abweichen. Für die angeregten Zustände zeigen sich deutliche Abweichungen von einer quadratischen Dispersion, welches am besten am Verlauf der Zustandsdichten (Abbildung 15 auf Seite 40 bis Abbildung 18 auf Seite 42) zu erkennen ist. Dabei wurden jeweils die untersten sechs Valenzbänder zur Berechnung herangezogen, die höher angeregten Zustände ergeben einen stark strukturierten Verlauf um einen sich nur schwach ändernden Wert. An der Fermikante ist die Zustandsdichte im wesentlichen durch partielle s- und p-Anteile bestimmt, bei höheren Energien sind d- und f-Anteile von der gleichen Größenordnung wie die p-DOS.

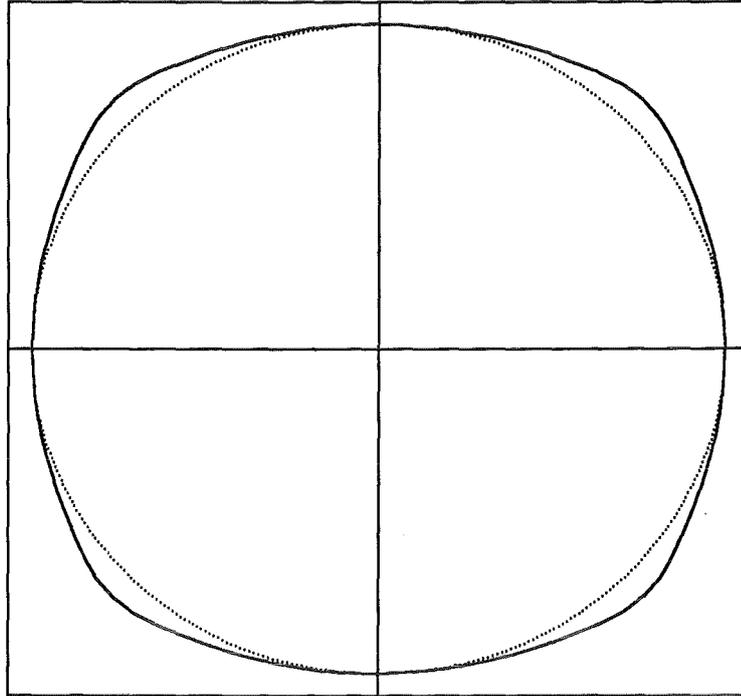


Abbildung 23. Schnitt durch die Fermifläche von Li bei Normaldruck mit $k_z = 0$ (durchgezogene Linie)

Für Li ergeben sich bereits für den besetzten Teil des Valenzbandes starke Abweichungen von einer quadratischen Dispersion (s. Abbildung 19 auf Seite 42 bis Abbildung 21 auf Seite 43), sodaß auch die Fermienergie und die Zustandsdichte nicht durch (5.14) und (5.15) beschreibbar sind. Dies ist auch gut an den Abweichungen von der im jellium Modell sphärischen Fermifläche zu sehen. In Abbildung 23 ist ein Schnitt durch die Fermifläche $k_z = 0$ dargestellt, und Abweichungen von der sphärischen Fermifläche sind besonders in (1,1,0)-Richtung vorhanden.

Für die Zustandsdichte an der Fermikante ist vor allem die partielle p-DOS von Bedeutung, die auch für höhere Energien dominiert. Im Gegensatz zu Na ist der Verlauf der DOS bereits für die untersten sechs Valenzbänder sehr stark strukturiert.

In Spalte 9 von Tabelle 2 auf Seite 36 (Tabelle 3 auf Seite 36) sind jeweils noch die Werte des Radialintegrals

$$I = \int r^2 dr \frac{r_T/2}{4\pi r^2} R_s^2(r) [(1 + E/2mc^2)r + r_T/2]^2 \quad r_T = \frac{Ze^2}{mc^2} \quad (5.16)$$

angegeben, die nach (3.4.15) in den Kontaktanteil der Knight Verschiebung eingehen. Sowohl für Na als auch für Li wächst I als Funktion des Drucks bis $V/V_0 \approx 0.8$ linear, während für höhere Drücke ein stärkeres Anwachsen zu beobachten ist.

Bei Götz und Winter (1991) ist anstelle von (5.16)

$$I' = \int d\vec{r} R_s^2(r; \varepsilon) \delta(\vec{r}) \quad (5.17)$$

angegeben, doch ist die Verwendung dieser Größe im Rahmen einer skalarrelativistischen Rechnung nicht ganz konsistent, da I' aus einem nichtrelativistisch formulierten Hyperfeinhamiltonian folgt. Wird I' für skalarrelativistisch berechnete Radialwellenfunktionen ermittelt, so führt dies in der Regel zu einer Überschätzung des Integrals. Berechnet man I und I' jeweils mit einer skalarrelativistischen Radialwellenfunktion, so ergeben sich für Li praktisch keine Unterschiede, wohingegen bereits für das leichte Element Na der Wert von I rund 5% kleiner als der von I' ist.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Natrium

In Tabelle 5 auf Seite 47 sind die Ergebnisse für die gesamte Knight Verschiebung (Spalte 4), die relative Verschiebung $K_{rel}(V) = K(V)/K(V_0)$ sowie die Spinanteile $K_{s,c}$ und $K_{c,p}$ für die verschiedenen Funktionale in Abhängigkeit der Gitterkonstante angegeben. Darüberhinaus findet sich in Spalte 8 der Wert der relativen Spinsuszeptibilität $\chi_{rel}^s = \chi^s(V)/\chi^s(V_0)$. Die orbitalen Anteile zu K , die ja nicht vom Energiefunktional abhängen, sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Der diamagnetische Anteil der Corelektronen, $K_{orb}^{dig,core}$, trägt allerdings nicht zu K bei, da man davon ausgehen kann, daß sich die Coreladungsdichten zwischen betrachteter Substanz und Referenzsubstanz nicht unterscheiden. Sie verursachen so jeweils die gleiche Knight Verschiebung $K_{orb}^{dig,core}$ (frozen core approximation).

| a | V/V_0 | $K_{orb}^{dig,val}$ | $K_{orb}^{dig,core}$ | $K_{orb}^{para,val}$ |
|--------|---------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| 8.1260 | 1.00 | $-0.69 \cdot 10^{-3}$ | $-0.630 \cdot 10^{-1}$ | $0.57 \cdot 10^{-3}$ |
| 7.8456 | 0.90 | $-0.71 \cdot 10^{-3}$ | $-0.623 \cdot 10^{-1}$ | $0.60 \cdot 10^{-3}$ |
| 7.6000 | 0.82 | $-0.74 \cdot 10^{-3}$ | $-0.623 \cdot 10^{-1}$ | $0.63 \cdot 10^{-3}$ |
| 7.0391 | 0.65 | $-0.81 \cdot 10^{-3}$ | $-0.623 \cdot 10^{-1}$ | $0.71 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 4. Die verschiedenen orbitalen Anteile zur Knight Verschiebung in Na

Der Spinanteil der Valenzelektronen ist dominierend, und $K_{c,p}$, dessen Betrag rund 1 - 2% von $K_{s,c}$ ausmacht, reduziert den Zahlenwert von $K_{s,c}$ nur leicht. Die orbitalen Anteile spielen keine Rolle und haben zudem die Tendenz, einander zu kompensieren.

Die Ergebnisse für den Absolutbetrag $K(V_0)$ als auch für K_{rel} hängen sehr stark vom verwendeten Energiefunktional ab.

| Poten- tial | a | V/V_0 | K | K_{rel} | $K_{s,c}$ | K_{cp} | χ_{rel}^s |
|-----------------------|--------|---------|--------|-----------|-----------|----------|----------------|
| GL | 8.1260 | 1.00 | 0.1441 | 1.0000 | 0.1528 | -0.0032 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1366 | 0.9485 | 0.1451 | -0.0032 | 0.999 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1343 | 0.9326 | 0.1428 | -0.0033 | 1.052 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1308 | 0.9083 | 0.1379 | -0.0035 | 1.124 |
| GT lokal | 8.1260 | 1.00 | 0.1279 | 1.0000 | 0.1345 | -0.0017 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1228 | 0.9601 | 0.1293 | -0.0018 | 1.013 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1215 | 0.9504 | 0.1281 | -0.0019 | 1.073 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1204 | 0.9418 | 0.1259 | -0.0022 | 1.170 |
| GT nichtlo- kal | 8.1260 | 1.00 | 0.1263 | 1.0000 | 0.1329 | -0.0017 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1211 | 0.9588 | 0.1276 | -0.0018 | 1.011 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1201 | 0.9506 | 0.1266 | -0.0019 | 1.068 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1190 | 0.9417 | 0.1243 | -0.0021 | 1.154 |
| JMW | 8.1260 | 1.00 | 0.1485 | 1.0000 | 0.1578 | -0.0036 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1405 | 0.9461 | 0.1494 | -0.0035 | 0.995 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1377 | 0.9275 | 0.1467 | -0.0037 | 1.046 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1336 | 0.8995 | 0.1410 | -0.0038 | 1.111 |
| LMH | 8.1260 | 1.00 | 0.1747 | 1.0000 | 0.1841 | -0.0027 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1668 | 0.9547 | 0.1760 | -0.0028 | 1.009 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1625 | 0.9301 | 0.1716 | -0.0029 | 1.060 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1607 | 0.9196 | 0.1682 | -0.0032 | 1.151 |

| Potential | a | V/V_0 | K | K_{rel} | $K_{s,c}$ | K_{cp} | χ_{rel}^2 |
|-----------|--------|---------|--------|-----------|-----------|----------|----------------|
| PZ | 8.1260 | 1.00 | 0.1264 | 1.0000 | 0.1330 | -0.0017 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1215 | 0.9611 | 0.1280 | -0.0018 | 1.011 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1201 | 0.9499 | 0.1266 | -0.0019 | 1.073 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1190 | 0.9410 | 0.1244 | -0.0022 | 1.169 |
| R | 8.1260 | 1.00 | 0.1286 | 1.0000 | 0.1355 | -0.0019 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1233 | 0.9588 | 0.1301 | -0.0020 | 1.012 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1219 | 0.9477 | 0.1287 | -0.0021 | 1.071 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1206 | 0.9376 | 0.1263 | -0.0024 | 1.165 |
| vBH | 8.1260 | 1.00 | 0.1320 | 1.0000 | 0.1392 | -0.0021 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1260 | 0.9547 | 0.1331 | -0.0022 | 1.007 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1243 | 0.9418 | 0.1314 | -0.0023 | 1.064 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1224 | 0.9270 | 0.1282 | -0.0025 | 1.124 |
| VWN | 8.1260 | 1.00 | 0.1339 | 1.0000 | 0.1412 | -0.0021 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1282 | 0.9568 | 0.1353 | -0.0022 | 1.009 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1266 | 0.9455 | 0.1338 | -0.0023 | 1.067 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1249 | 0.9325 | 0.1308 | -0.0025 | 1.155 |
| hyp | 8.1260 | 1.00 | 0.1167 | 1.0000 | 0.1228 | -0.0016 | 1.000 |
| | 7.8456 | 0.90 | 0.1151 | 0.9860 | 0.1212 | -0.0017 | 1.039 |
| | 7.6000 | 0.82 | 0.1149 | 0.9845 | 0.1211 | -0.0018 | 1.111 |
| | 7.0391 | 0.65 | 0.1181 | 1.0119 | 0.1235 | -0.0022 | 1.257 |

Tabelle 5. Die gesamte und die relative Knight Verschiebung, die Spinanteile zu K sowie die relative Spinsuszeptibilität für Na: Die Ergebnisse sind für verschiedene K_x angegeben.

So fällt zwar K_{rel} für alle Funktionale mit wachsendem Druck ab, wobei der Abfall zu höheren Drücken hin flacher ausgeprägt ist. Jedoch zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen K_{rel}^{GT} bzw. K_{rel}^{PZ} , die den flachsten Verlauf zeigen, und K_{rel}^{JMW} , welches am stärksten abfällt. Noch ausgeprägter sind die Unterschiede für den Absolutwert von $K(V_0)$. Dabei ergibt das Funktional von LMH den größten und die nichtlokale Form von GT den kleinsten Wert, wobei die Resultate um rund 38% differieren.

K_{rel} fällt für alle verwendeten Funktionale stärker als im Experiment ab (Bertani et al 1990, Kushida und Murphy 1980), und keines kann das von Bertani et al gefundene Minimum in K_{rel} für $V/V_0 \approx 0.84$ erklären. Die besten Ergebnisse im Vergleich zum Experiment, sowohl für K_{rel} und $K(V_0)$, erhält man mit den Potentialen von PZ und GT, wobei $K(V_0)$ rund 7% oberhalb des experimentellen Wertes liegt.

Während alle Potentiale ein starkes Anwachsen von χ_{rel}^s bei höheren Drücken zeigen, ergeben sich im Bereich kleiner Drücke Unterschiede. So haben χ_{rel}^{sGL} und χ_{rel}^{sJMW} ein Minimum im Gegensatz zu den Kurven, die auf den anderen Funktionalen basieren. In Abbildung 24 ist der Verlauf der Real- und Imaginärteile der Paulisuszeptibilität und der Spinsuszeptibilität für $\vec{q} = (0.10, 0, 0)$ d.u. zusammen mit den Beiträgen aus der BZ-Integration dargestellt. Im Bereich der Intradbandübergänge (bis $\omega \approx 0.07Ry$) fällt die Kurve für die Beiträge nahezu mit dem Verlauf von $\text{Im } \chi^p$ zusammen. Für kleine q-Vektoren sind die Matrixelemente der Paulisuszeptibilität in den Bandindices fast orthogonal, weshalb Interbandübergänge ab $\omega \approx 0.08Ry$ praktisch unterdrückt sind. Die Kurve von $\text{Im } \chi^p$ ähnelt stark dem Verlauf, den man für ein jellium Modell erhält. Die Steigung von $\text{Im } \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ ist für kleine Frequenzen um den Faktor S^2 gegenüber der Steigung von $\text{Im } \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ erhöht. Zudem sind die Maxi-

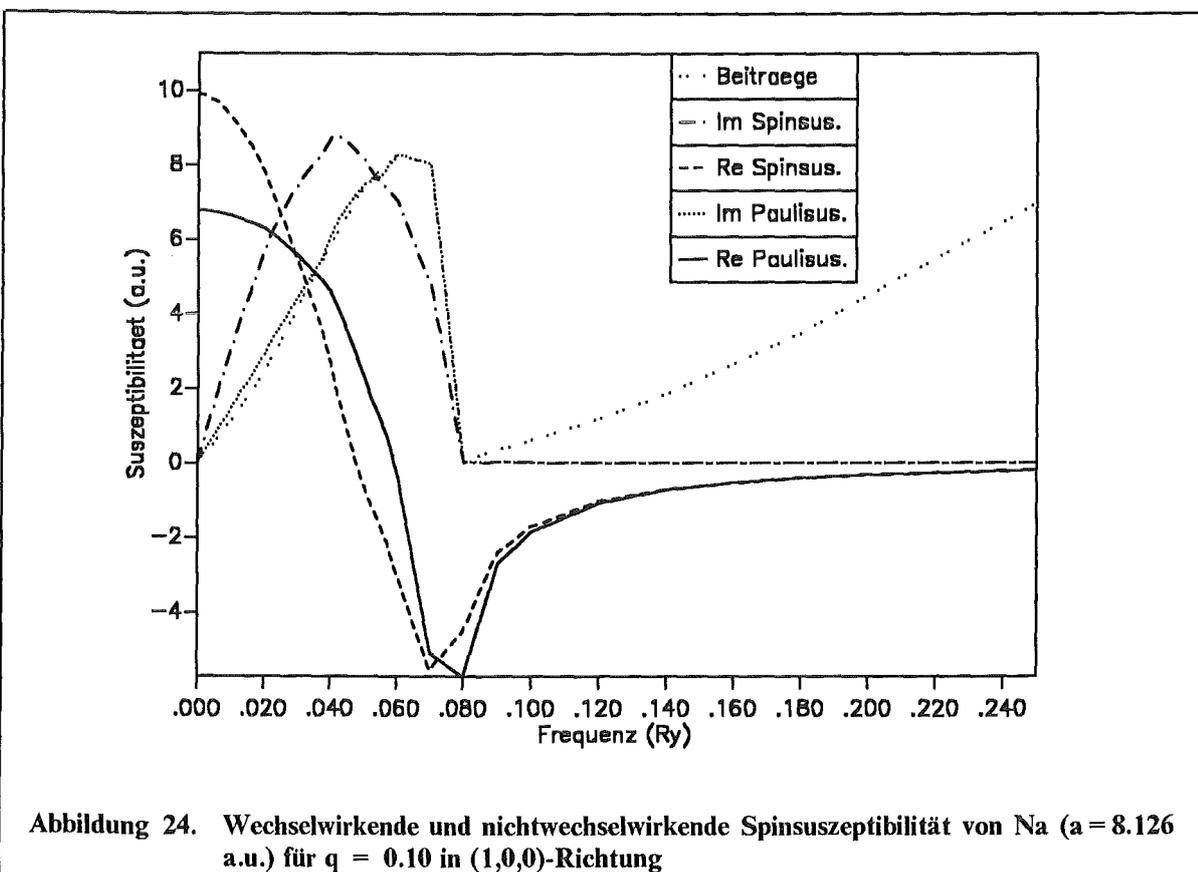


Abbildung 24. Wechselwirkende und nichtwechselwirkende Spinsuszeptibilität von Na ($a = 8.126$ a.u.) für $q = 0.10$ in $(1,0,0)$ -Richtung

ma von Im χ^s zu kleineren Frequenzen hin verschoben, was einen schnelleren Abfall von Re $\chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ im Vergleich zu Re $\chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ bedingt.

Von Kushida et al (1976) wurde die Druckabhängigkeit der Spinsuszeptibilität von Na mittels der CESR-Methode im Druckbereich bis $V/V_0 = 0.9$ untersucht (für höhere Drücke sind mir keine Arbeiten bekannt). Dabei erhalten sie ein lineares Anwachsen von χ_{rel}^s mit $\chi_{rel}^s(0.9) \simeq 1.034$.

Alle verwendeten Funktionale liefern ein $\chi_{rel}^s(0.9)$ unterhalb dieses Wertes. Bis auf die Potentiale von LMH, GL und JMW stimmt der Wert von $\chi(V_0)$ mit dem experimentellen Ergebnis von $25.34 \pm 0.71 \times 10^{-6}$ emu/mol von Kushida et al überein. Allerdings ist gerade die Bestimmung des Absolutwertes von $\chi^s(V)$ mit der CESR-Methode (als auch anderer Methoden) nicht unproblematisch, wie das breite Spektrum von Zahlenwerten von $\chi^s(V_0)$ bei Kushida et al zeigt. Aus diesem Grunde sollte man sich auf die relativen Werte für χ^s konzentrieren.

Die Ergebnisse für $K(V_0)$ sowie $K_{rel}(V)$ können mit anderen theoretischen Arbeiten verglichen werden. Zaremba und Zobin (1980) und Manninen und Jena (1980) berechneten selbstkonsistent im Rahmen der SDFM die Magnetisierungsdichte für ein Atom, das sich in einem homogenen Elektronengas befindet (embedded atom method). Bandstruktureffekte blieben dabei ebenso unberücksichtigt wie die orbitalen Anteile. Zaremba und Zobin verwendeten die Potentiale von vBH und GL und erhalten für $K(V_0)$ Abweichungen zwischen den beiden Potentialen, die vergleichbar mit den hier angegebenen sind. Allerdings liegen ihre Werte näher am Experiment. Bei Manninen und Jena wird das Potential von GL verwendet und in dem von ihnen gerechneten Druckbereich ($V/V_0 > 0.9$) stimmt $K_{rel}(V/V_0)$ mit den hier präsentierten Resultaten überein. Die Tatsache, daß das von Manninen und Jena angegebene $K^{GL}(V_0)$ rund 20% kleiner als der hier erhaltene Wert ist, kann wohl auf die unterschiedliche Methode und vor allem die Vernachlässigung von Bandstruktureffekten zurückgeführt werden.

Eine Untersuchung der Druckabhängigkeit von K unter Zugrundelegung einer APW-Bandstrukturrechnung wird bei Wilk und Vosko (1981) durchgeführt. Die Austausch-Korrelationseffekte beschrieben diese Autoren mit dem VWN-Potential, und ihr $K_{rel}(0.9)$ beträgt 0.9625 unter Vernachlässigung der orbitalen Anteile. Werden bei unseren Ergebnissen ebenfalls nur die Spinanteile berücksichtigt, so erhält man $K_{rel}^{VWN}(0.9) = 0.959$. Wilk und Vosko erhalten für $K(V_0)$ 0.1153%, was eine Abweichung von 2% zum Experiment bedeutet. Da diese Autoren eine störungstheoretische Beschreibung durchführen, was zu einer modifizierten Art der Aufteilung der Anteile zu K führt und zudem keine detaillierten Daten für die Bandstruktur angeben, ist ein genauerer Vergleich der beiden Ergebnisse nicht möglich.

Mit Hilfe Variationsprinzips (Vosko und Perdew 1975) untersuchten Wilk et al (1979) die Druckabhängigkeit der Spinsuszeptibilität für Na im Druckbereich bis $V/V_0 = 0.9$. Für die Beschreibung der Vielteilcheneffekte verwenden sie Ergebnisse für die wechselwirkende Suszeptibilität eines homogenen Elektronengases von Shastry (1978) und Keiser und Wu (KW) (1972).

Während die Ergebnisse, die auf dem Potential von Shastry beruhen, gut mit dem Experiment übereinstimmen, führt das KW-Potential zu einer leichten Überschätzung von χ_{rel}^s . Mac Donald et al (1981b) studierten in ihrer Arbeit den Einfluß von Nichtlokalitäten im Kopplungspotential auf die Spinsuszeptibilität. Für das Kopplungspotential benutzen sie die Ergebnisse für die wechselwirkende Spinsuszeptibilität von Geldart und Taylor (1970a,b), die Nichtlokalitäten sind wie in (5.11) erfaßt, sodaß ein direkter Vergleich mit unserer Untersuchung möglich ist. Für $\chi^s(V_0)$ berechnen diese Autoren 24.6×10^{-6} emu/mol, was rund 3% über dem hier berechneten $\chi^s(V_0)$ für das nichtlokale GT-Potential liegt. Von den nichtlokalen Korrekturen zu χ^s als auch zu K kann man zusammenfassend sagen, daß sie für Na mit 1.6% bzw. 1.2% sehr klein sind.

Der qualitative Verlauf von K_{rel} kann anhand der vereinfachten Formel (Moruzzi et al 1978)

$$K_{s,c} = \frac{8\pi}{3} S n_s(\varepsilon_F) R_s^2(0, \varepsilon_F) \quad (5.18)$$

anschaulich diskutiert werden. Dabei ist S das Stonerenhancement, $n_s(\varepsilon_F)$ die partielle s-Zustandsdichte und $R_s(0, \varepsilon_F)$ der radiale Anteil der s-Wellenfunktion am Kernort. Während R_s^2 fast linear mit dem Druck anwächst, fällt das Produkt $S n_s(\varepsilon_F)$ so stark ab, daß $K_{s,c}$ für den gesamten Volumenbereich eine negative Steigung besitzt.

Für die von Moruzzi et al angegebenen Werte für S, $n_s(\varepsilon_F)$ und $R_s^2(0, \varepsilon_F)$, wobei diese Daten ebenfalls einer KKR-Bandstrukturechnung (mit $a = 7.7$ a.u.) zugrunde liegen, ergibt sich für $K_{s,c}(V_0) = 0.1384\%$, ein Wert, der vergleichbar ist mit $K_{s,c}^{JMW}$ für $a = 7.6$ a.u. .

Darüberhinaus zeigt sich eine gute Übereinstimmung für die Fermienergie und die Zustandsdichte an der Fermikante zwischen den APW-Ergebnissen von Papaconstantopoulos (1986) für $a = 8.1081$ a.u. und unseren KKR-Daten für Normaldruck. Gute Übereinstimmung besteht auch zwischen den bei Papaconstantopoulos et al (1977) berechneten Phaseshifts ($a = 7.7$ a.u.) und unseren KKR-Phaseshifts, die speziell für $a = 7.7$ a.u. berechnet wurden ($\delta_s = -0.095$, $\delta_p = 0.035$, $\delta_d = 0.009$, $\delta_f = 0.000$ bei Papaconstantopoulos et al und $\delta_s = -0.0944$, $\delta_p = 0.0329$, $\delta_d = 0.0095$, $\delta_f = 0.0003$ für diese Arbeit).

Dieser Vergleich der Details der Bandstruktur anderer Arbeiten verdeutlicht, daß die Überschätzung von $K_{s,c}(V_0)$ nicht auf Inkonsistenzen oder Ungenauigkeiten der Bandstruktur zurückzuführen ist. Ebenso kann der Einfluß durch relativistische Effekte außer acht gelassen werden. Während diese für das schwere Alkalimetall Cs noch zu Korrekturen von rund 50% für $K_{s,c}$ Anlaß geben, betragen sie für das nächst leichtere Alkalimetall Rb nur noch 5% (Tterlikkis et al 1969).

Für Na existieren auch keine Probleme bei der Wahl eines geeigneten Referenzsystems und es zeigt sich keine Abhängigkeit der Knight Verschiebung von der Referenzsubstanz. Sahn und Schwenk (1975) haben darauf hingewiesen, daß bei K Probleme dieser Art zusätzlich zu den sogenannten chemical shifts führen können.

Da sowohl $K_{s,c}(V_0)$, K_{rel} als auch $\chi^s(V_0)$ und χ_{rel}^s so stark von der Wahl des Energiefunktionals abhängen, ist es interessant, das Zustandkommen dieser Größen zu untersuchen. Dabei findet man, daß rund 90% von $K_{s,c}$ von dem Teil des Kopplungspotentials herrührt, in dem dieses nahezu konstant ist (vgl. Abbildung 4 auf Seite 33). Dies hat seine Ursache vor allem in der Dominanz der s- und p-Anteile der Blochzustände an der Fermikante und der relativ

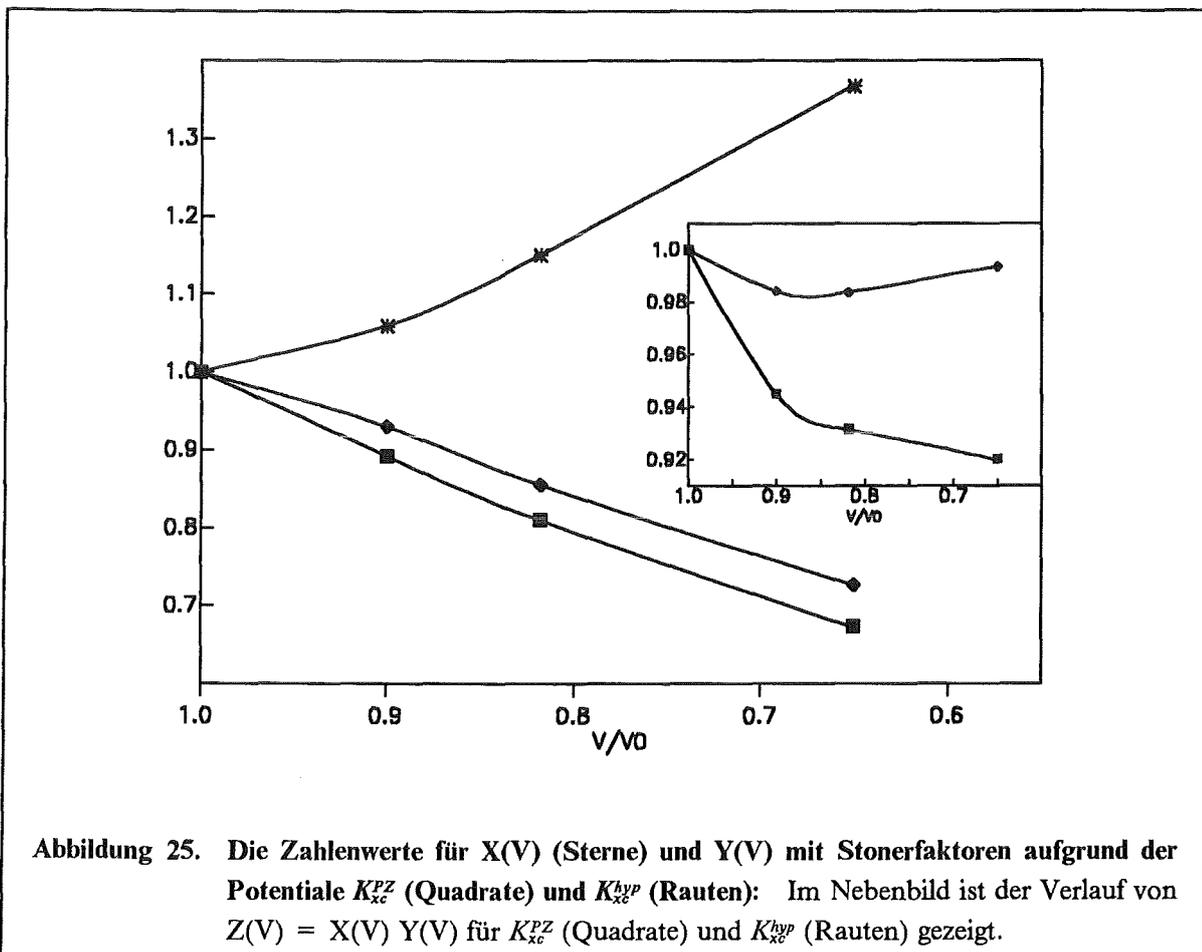
großen Amplitude der s- und p-Radialwellenfunktionen für die äußeren Bereiche der WS-Zelle.

Bei den Übergangsmetallen mit mehreren d-Elektronen ist die Situation in der Regel eine andere: Hier sind die d-Radialfunktionen entscheidend, die für kleinere Werte von r große Werte annehmen, und so einen anderen Bereich des Kopplungspotentials betonen. In diesem ist die elektronische Dichte größer und zwischen den verschiedenen Potentialen besteht in der Regel kein so signifikanter Unterschied.

Durch Manipulationen an K_{xc} in der Integralgleichung für die Spindichtkorrelationsfunktion kann man der Frage nachgehen, wie das Kopplungspotentials aussehen müsste, um den experimentellen Verlauf von K_{rel} richtig zu beschreiben und welche Konsequenzen dies für $K(V_0)$, $\chi^s(V_0)$ sowie χ_{rel}^s hat. Das hypothetische Potential K_{xc}^{hyp} hängt mit dem PZ-Potential über die Relation

$$K_{xc}^{hyp}(\rho, V/V_0) = K_{xc}^{PZ}(\rho, V/V_0) \{1 - 0.47(V/V_0 - 0.65)\} \quad (5.19)$$

zusammen. Es ist gegenüber K_{xc}^{PZ} für Dichten r_s , die den Elektronendichten in den reduzierten Volumina $0.65 < V/V_0 < 1$ entsprechen, modifiziert und führt zu dem von Bertani et al gemessenen Verlauf von K_{rel} . K_{xc}^{hyp} verläuft etwas unterhalb von K_{xc}^{PZ} (s. Abbildung 4 auf Seite 33) und weicht bei Normaldruck am WS-Radius um rund 16% von K_{xc}^{PZ} ab. Damit ist die Abweichung des hypothetischen Potentials von K_{xc}^{PZ} kleiner als die Streuung, die die gängigen Potentiale untereinander aufweisen.



In Abbildung 25 auf Seite 52 ist der Verlauf der Größen $X(V) = R_s^2(0, \varepsilon_F; V) / R_s^2(0, \varepsilon_F; V_0)$ sowie $Y(V) = S(V) n_s(\varepsilon_F; V) / S(V_0) n_s(\varepsilon_F; V_0)$ mit Stonerfaktoren $S(V)$ von K_{xc}^{pz} und K_{xc}^{hyp} dargestellt. Der nur etwas schwächere Abfall von $Y(V)$ für das hypothetische Potential genügt, um das Minimum in K_{rel} bei $V/V_0 = 0.84$ zu erzielen.

Auch für $K(V_0)$ erhält man mit K_{xc}^{hyp} eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit $K^{hyp}(V_0) = 0.1166$ beträgt die Abweichung zum Experiment 3%, was für Rechnungen dieser Art eine sehr befriedigende Übereinstimmung bedeutet.

Die Druckabhängigkeit $\chi_{rel}^s(V/V_0)$ wird durch K_{xc}^{hyp} im Bereich großer Drücke stark modifiziert. Für den Bereich, in dem ein Vergleich mit den Experimenten von Kushida et al (1976) möglich ist, liegt die theoretische Kurve knapp oberhalb des gemessenen Verlaufs. Der Absolutwert für $\chi^{hyp}(V_0)$ ist mit 22.16×10^{-6} emu/mol im Bereich der von Kushida et al zitierten experimentellen Arbeiten enthalten.

Es soll hier aber nochmals darauf hingewiesen werden, daß für das Potential K_{xc}^{hyp} keine physikalische Begründung angegeben wird. Vielmehr soll aufgezeigt werden, wie empfindlich $K(V)$ vom Kopplungspotential abhängt.

In diesem Zusammenhang wäre es wünschenswert, die Monte Carlo Rechnungen von Ceperley und Alder (1980) auch für partielle Magnetisierungen durchzuführen. Wie bei Vosko et al (1980) aufgezeigt wird, bestehen erhebliche Unsicherheiten für die Interpolation der Austausch-Korrelationsenergie von einem paramagnetischen zu einem vollständig magnetisierten Elektronengas.

Ferner könnten Experimente zur Druckabhängigkeit der Spinsuszeptibilität für einen ausgedehnteren Volumenbereich dazu beitragen, über die Güte von K_{xc}^{hyp} zu entscheiden.

5.4.2 Lithium

$K(V_0)$, die Spinanteile von K , die relative Knight Verschiebung K_{rel} sowie χ_{rel}^s sind in Tabelle 7 auf Seite 54 für verschiedene Kopplungspotentiale in Abhängigkeit von der Gitterkonstante angegeben. Für $V/V_0 \simeq 0.78$ gibt es in Li einen strukturellen Phasenübergang, die Gitterkonstanten $a = 6.6338$ a.u., 6.4384 a.u. und 6.1255 a.u. gehören zur bcc-Struktur, für $a = 7.4364$ a.u. liegt eine fcc-Struktur vor.

Die Resultate zeigen für K_{rel} und $K(V_0)$ eine weniger stark ausgeprägte Abhängigkeit von K_{xc} wie bei Na, obwohl die Beiträge $K_{s,c}$ und K_{cp} für verschiedene Potentiale erheblich voneinander abweichen. So differieren $K_{s,c}^{MW}$ und $K_{s,c}^{GT}$ in der nichtlokalen Form um rund 36%, für den Corepolarisationsanteil K_{cp} beträgt die Differenz sogar 75%. Da aber K_{cp} ein negatives Vorzeichen besitzt und dem Betrage nach die gleiche Größenordnung wie $K_{s,c}$ aufweist ($K_{s,c} \simeq 0.2 | K_{cp} |$), weichen die Resultate für $K(V_0)$, basierend auf den oben genannten Potentialen, um rund 26% ab. Der Einfluß der orbitalen Anteile (s. Tabelle 6 auf Seite 54) $K_{orb}^{para, val}$ und $K_{orb}^{dia, val}$ auf $K(V_0)$ ist vernachlässigbar, zumal sie die Tendenz der Kompensation zeigen.

| a | V/V_0 | $K_{orb}^{dig,val}$ | $K_{orb}^{dig,core}$ | $K_{orb}^{para,val}$ |
|--------|---------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| 6.6338 | 1.00 | $-0.84 \cdot 10^{-3}$ | $-0.937 \cdot 10^{-2}$ | $0.59 \cdot 10^{-3}$ |
| 6.4984 | 0.94 | $-0.81 \cdot 10^{-3}$ | $-0.937 \cdot 10^{-2}$ | $0.63 \cdot 10^{-3}$ |
| 6.1255 | 0.79 | $-0.92 \cdot 10^{-3}$ | $-0.937 \cdot 10^{-2}$ | $0.67 \cdot 10^{-3}$ |
| 7.4964 | 0.72 | $-0.90 \cdot 10^{-3}$ | $-0.937 \cdot 10^{-2}$ | $0.54 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 6. Die verschiedenen orbitalen Anteile zur Knight Verschiebung in Li

Für den Bereich $V/V_0 > 0.94$ zeigt K_{rel} eine schwache Druckabhängigkeit, wobei die Potentiale GL, JMW, vBH und VWN zunächst einen Abfall von K_{rel} ergeben. Für höhere Drücke wächst K_{rel} in der bcc-Phase für alle Potentiale stark an, während beim Phasenübergang ein Abfall von rund 4% zu verzeichnen ist.

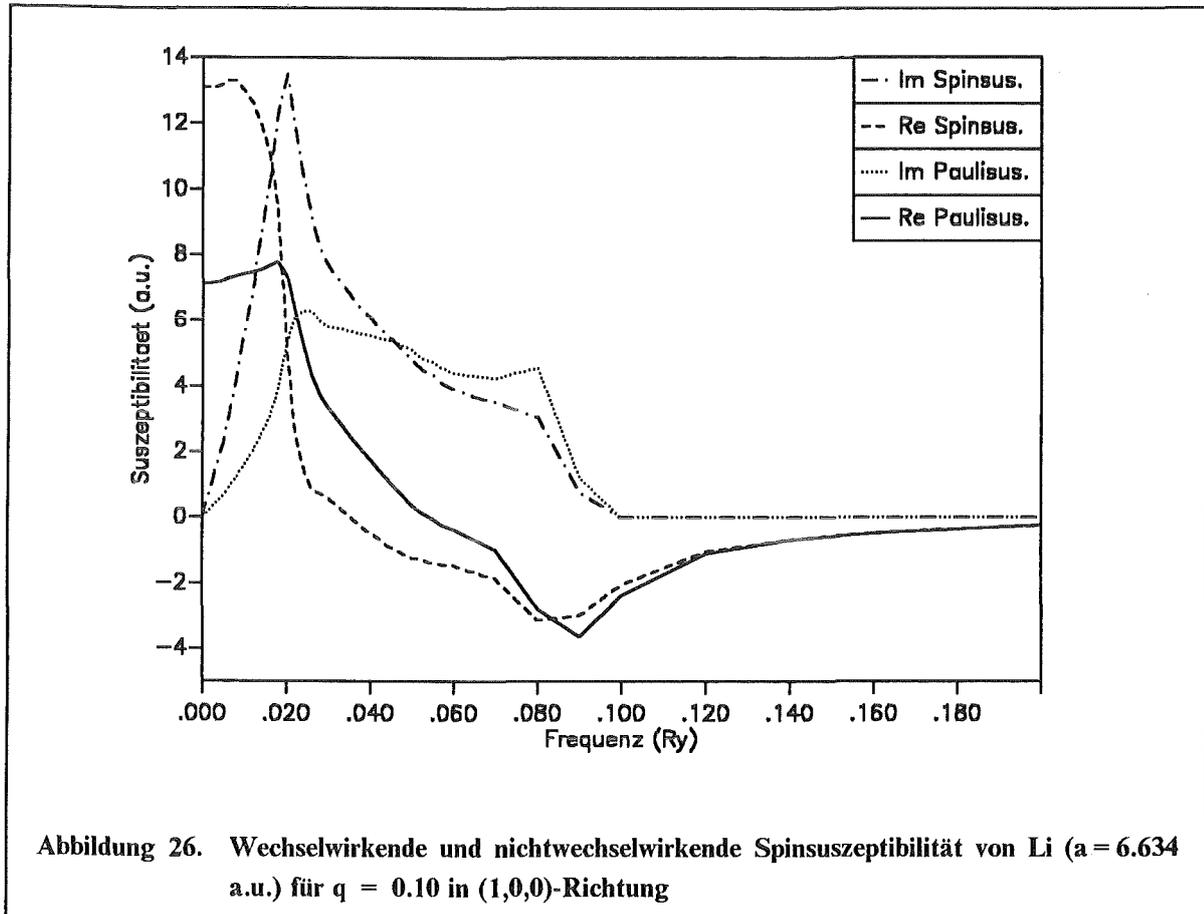
Einen stark druckabhängigen Verlauf findet man auch für χ_{rel}^s . Hier ergibt sich bereits für kleinere Drücke ein starker Anstieg, der dann zu größeren Drücken hin schwächer verläuft. Auch für χ_{rel}^s zeigt sich am Phasenübergang ein sprunghafter Abfall.

| Potential | a | V/V_0 | K | K_{rel} | $K_{s,c}$ | K_{cp} | χ_{rel}^s |
|---------------|--------|---------|--------|-----------|-----------|----------|----------------|
| GL | 6.6338 | 1.00 | 0.0288 | 1.0000 | 0.0391 | -0.0100 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0284 | 0.9861 | 0.0380 | -0.0095 | 1.092 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0302 | 1.0490 | 0.0448 | -0.0143 | 1.127 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0289 | 1.0056 | 0.0416 | -0.0123 | 1.027 |
| GT lokal | 6.6338 | 1.00 | 0.0248 | 1.0000 | 0.0315 | -0.0065 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0248 | 1.0016 | 0.0311 | -0.0062 | 1.076 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0258 | 1.0432 | 0.0354 | -0.0093 | 1.106 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0248 | 1.0024 | 0.0338 | -0.0086 | 1.035 |
| GT nichtlokal | 6.6338 | 1.00 | 0.0238 | 1.0000 | 0.0303 | -0.0063 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0239 | 1.0021 | 0.0300 | -0.0059 | 1.056 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0249 | 1.0453 | 0.0339 | -0.0088 | 1.080 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0239 | 1.0013 | 0.0322 | -0.0080 | 0.996 |

| Poten- tial | a | V/V_0 | K | K_{rel} | $K_{s,c}$ | K_{cp} | χ_{rel}^2 |
|----------------|--------|---------|--------|-----------|-----------|----------|----------------|
| JMW | 6.6338 | 1.00 | 0.0299 | 1.0000 | 0.0411 | -0.0110 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0294 | 0.9813 | 0.0398 | -0.0103 | 1.096 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0315 | 1.0518 | 0.0474 | -0.0157 | 1.134 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0301 | 1.0070 | 0.0436 | -0.0131 | 1.023 |
| PZ | 6.6338 | 1.00 | 0.0246 | 1.0000 | 0.0313 | -0.0065 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0247 | 1.0049 | 0.0310 | -0.0061 | 1.072 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0255 | 1.0375 | 0.0349 | -0.0092 | 1.110 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0247 | 1.0053 | 0.0337 | -0.0086 | 1.038 |
| R | 6.6338 | 1.00 | 0.0251 | 1.0000 | 0.0323 | -0.0069 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0252 | 1.0024 | 0.0319 | -0.0066 | 1.076 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0261 | 1.0406 | 0.0363 | -0.0099 | 1.106 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0252 | 1.0036 | 0.0348 | -0.0092 | 1.039 |
| vBH | 6.6338 | 1.00 | 0.0257 | 1.0000 | 0.0333 | -0.0073 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0257 | 0.9992 | 0.0328 | -0.0069 | 1.073 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0267 | 1.0369 | 0.0372 | -0.0103 | 1.102 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0260 | 1.0105 | 0.0356 | -0.0092 | 1.030 |
| VWN | 6.6338 | 1.00 | 0.0269 | 1.0000 | 0.0347 | -0.0076 | 1.000 |
| | 6.4984 | 0.94 | 0.0268 | 0.9989 | 0.0342 | -0.0072 | 1.086 |
| | 6.1255 | 0.79 | 0.0283 | 1.0539 | 0.0395 | -0.0109 | 1.119 |
| | 7.4964 | 0.72 | 0.0270 | 1.0045 | 0.0374 | -0.0101 | 1.040 |

Tabelle 7. Die gesamte und die relative Knight Verschiebung, die Spinanteile zu K sowie die relative Spinsuszeptibilität für Li: Die Ergebnisse sind für verschiedene $K_{s,c}$ angegeben.

In Abbildung 26 auf Seite 56 sind $\text{Re } \chi^s$, $\text{Re } \chi^p$, $\text{Im } \chi^s$ und $\text{Im } \chi^p$ für Li bei Normaldruck für $\vec{q} = (0.10, 0, 0)$ d.u. aufgetragen. Im Unterschied zu Na sind die einzelnen Kurven stärker strukturiert, was aufzeigt, daß es für Li erhebliche Abweichungen von einem jellium-artigen Verhalten gibt.



Im Gegensatz zu Na stellt (5.18) zur qualitativen Erklärung der Druckabhängigkeit von $K_{s,c}$ bei Li eine schlechte Näherung dar. Ferner ist für das Verständnis von $K(V)$ die charakteristische Druckabhängigkeit von K_{cp} wichtig.

Der Sprung von $K(V)$ am Phasenübergang ist im wesentlichen auf den Rückgang der partiellen s-Zustandsdichte an der Fermikante zurückzuführen, allerdings ist auch die Abnahme der gesamten Zustandsdichte und das Verhalten von K_{cp} am Phasenübergang von Bedeutung.

Wilk und Vosko (1981) erhalten in ihrer Untersuchung über die Druckabhängigkeit von K unter Verwendung des VWN-Potentials ebenfalls eine schwache Druckabhängigkeit. Für $V/V_0 = 0.94$ erhalten sie $K_{rel} = 1.004$, was gut mit dem hier berechneten $K_{rel}^{VWN} = 0.999$ übereinstimmt.

Unter Vernachlässigung von Bandstruktureffekten berechneten Zaremba und Zobin (1980) $K(V_0)$ mit der embedded atom method, wobei Vielteilcheneffekte unter Verwendung des GL-Potentials berücksichtigt wurden. Während ihre Ergebnisse für $K_{s,c}$ und K_{cp} um 12% bzw. 36% von unseren Zahlenwerten abweichen, differiert der Absolutwert durch die unterschiedlichen Vorzeichen dieser Teilbeiträge nur um 5%.

Mit der gleichen Methode und unter Verwendung des GL-Potentials berechneten Manninen und Jena (1980) die Druckabhängigkeit von K für den Druckbereich $0.9 < V/V_0 < 1$. Ihr Wert für $K(V_0)$ liegt 29% über unserem Ergebnis. Auch für die Druckabhängigkeit ergeben sich Abweichungen: K_{rel} zeigt bei diesen Autoren einen starken Abfall, der für $V/V_0 = 0.94$ ungefähr 5% beträgt und deutlich von unserem Wert abweicht. Die Ergebnisse von Manninen und Jena unterstreichen die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Bandstruktur bei Li.

Kushida und Murphy (1980) sowie Bertani et al (1990) führten Messungen zur Knight Verschiebung in Li in einem Druckbereich $0.9 < V/V_0 < 1$ bzw. $0.7 < V/V_0 < 1$ durch. Dabei erhalten Kushida und Murphy einen schwachen, fast linearen Anstieg von K_{rel} ($K_{rel}(0.95) = 1.001$). Diese schwache Druckabhängigkeit wird von allen Potentialen mit Ausnahme von GL und JMW richtig beschrieben. Auch für den Absolutbetrag $K(V_0) = 0.026\%$ ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung (mit Ausnahme der eben angeführten Potentiale), und für das vBH-Potential beträgt die Abweichung rund 1%.

Bei Bertani et al ist der Anstieg von K_{rel} für den Volumenbereich $V/V_0 > 0.9$ etwas steiler als bei Kushida und Murphy. Für höhere Drücke ergibt sich ein starkes Anwachsen, bis zum Phasenübergang, wo $K_{rel}(V/V_0) \simeq 1.07 \pm 0.03$. Dieses Druckverhalten wird von allen Koppelungspotentialen richtig wiedergegeben. Am Phasenübergang ändert sich K_{rel} sprunghaft auf $\simeq 0.94$ und zeigt in der fcc-Phase eine nur schwach ausgeprägte Druckabhängigkeit. Dieser Sprung am Phasenübergang wird von allen Potentialen qualitativ richtig beschrieben, wenn auch die Amplitude des Sprungs kleiner ist als bei Bertani et al.

Der Einfluß von Nichtlokalitäten in K_{xc} führt zu einer Absenkung von $K^{GT}(V_0)$ um 4% gegenüber $K^{GT}(V_0)$ in der lokalen Näherung. Für die Spinsuszeptibilität geben die Nichtlokalitäten zu einer Absenkung im gleichen Prozentbereich Anlaß, was gut mit den Ergebnissen von Mac Donald et al (1981b) übereinstimmt. Der Absolutbetrag $\chi^{GT}(V_0)$ in der nichtlokalen Form differiert gegenüber den Resultaten von Mac Donald et al um 4%.

Der experimentelle Wert für die Spinsuszeptibilität, gemessen mit der CESR-Methode, liegt mit $25.74 \pm 0.52 \times 10^{-6}$ emu/mol (Kushida et al 1976) etwas unterhalb der theoretischen Werte, doch ist wegen der bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Auswertung der Meßsignale ein Vergleich mit der druckabhängigen Suszeptibilität aussagekräftiger. Kushida et al erhalten für den Druckbereich $0.9 < V/V_0 < 1$ einen linearen Anstieg mit $\chi_{rel}^s(0.94) = 1.06$. Dieser Anstieg wird von den Potentialen GT, PZ, R und vBH gut beschrieben, bei JMW, GL und VWN ist die Steigung um einen Faktor 1.5 überschätzt.

Wilk et al (1979) erhalten mit den Potentialen von Shastry (1978) und Keiser und Wu (1972) für den Bereich $V/V_0 > 0.9$ einen Anstieg von χ_{rel}^s , der etwas flacher als der experimentelle verläuft.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die generelle Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Ergebnissen für die Knight Verschiebung und die Spinsuszeptibilität bei Li besser als bei Na ist. Die Resultate hängen bei Li nicht so empfindlich von der Wahl des Funktional für die Austausch-Korrelationsenergie ab. Dies ist darin begründet, daß Li selbst bei Normaldruck eine höhere Valenzelektronendichte besitzt als Na bei $V/V_0 = 0.65$ und daß somit das in (5.19) eingeführte Potential K_{xc}^{JMP} mit K_{xc}^{PZ} zusammenfällt.

6. Magnetische Suszeptibilitäten und NMR-Eigenschaften der Übergangsmetalle Scandium und Ruthenium

6.1 Einleitung und Motivation

In diesem und dem sich anschließenden Kapitel wollen wir den im 3. Abschnitt abgeleiteten Formalismus auf die d-Übergangsmetalle Sc und Ru anwenden. Eine solche Untersuchung ist in vielerlei Hinsicht von Interesse.

Die Übergangsmetalle stellen Systeme dar, die sich in ihrer Elektronenstruktur ganz massiv von den einfachen Metallen unterscheiden. Speziell für Sc und Ru liegt eine hcp-Struktur mit zwei Atomen pro Einheitszelle vor, was eine gute Überprüfung des Formalismus für mehrkomponentige Systeme erlaubt. Desweiteren ergeben sich wegen der nichtkubischen Symmetrie für die verschiedenen Größen Abhängigkeiten von der Richtung des angelegten Magnetfeldes und gestatten somit einen Test darüber, inwieweit solche Anisotropien richtig wiedergegeben werden.

Neben diesen eher formalen Gesichtspunkten sind aber auch speziell die Substanzen Sc und Ru interessant. An Ru wurden die NMR-Eigenschaften erst in jüngster Zeit gemessen (Burgstaller et al 1992) und es liegen noch keine Rechnungen dazu vor. Für Sc sind diese Größen bereits seit den 60er Jahren bekannt, doch bestehen erhebliche Diskrepanzen zwischen der gemessenen Spin-Gitter Relaxationszeit und der in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen berechneten (Asada und Terakura 1982).

Um diese Differenzen genauer zu studieren, wird hier der Einfluß von many-body Effekten auf die Spin-Gitter Relaxationszeit im Rahmen einer ab-initio Methode zum ersten Mal untersucht. Im folgenden stellen wir die einzelnen Beiträge zu $1/T_1$ kurz vor und skizzieren die Behandlung der Vielteilcheneffekte in anderen Arbeiten.

Die Relaxationsrate, hervorgerufen durch die Kontaktwechselwirkung, wurde zuerst von Korringa (1950) für das homogene Elektronengas angegeben. Diese ist proportional zum Kontaktanteil der Knight Verschiebung und umgekehrt proportional zur Temperatur (Fermiflüssigkeitsverhalten):

$$T_1 K_s^2 = \frac{\hbar}{(4\pi k_B T)} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \quad (6.1)$$

Die Beziehung (6.1) wird als Korringa-Relation bezeichnet. Selbst für Alkalimetalle, wie z.B. Na, in denen der Kontaktanteil die Hyperfeinwechselwirkung dominiert, ergeben sich aus (6.1) zu kleine Relaxationszeiten, d.h. zu große Relaxationsraten. Werden Vielteilcheneffekte berücksichtigt, so erhält man folgende modifizierte Korringa-Relation (Pines 1955)

$$T_1 K_s^2 = \frac{\hbar}{(4\pi k_B T)} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \left(\frac{\chi_e^s}{\chi_e^0} \frac{n_0(\epsilon_F)}{n(\epsilon_F)} \right)^2 \quad (6.2)$$

Pines hat gezeigt, daß sich aus (6.2) unter Verwendung seiner Zahlenwerte für χ_s^s/χ_s^0 und $n_0(\varepsilon_F)/n(\varepsilon_F)$ Relaxationsraten ergeben, die unterhalb der experimentellen Zahlenwerte liegen. Dabei sind $\chi_s^s(\chi_s^0)$ und $n(\varepsilon_F)(n_0(\varepsilon_F))$ die Spinsuszeptibilität bzw. die Zustandsdichte eines wechselwirkenden (nichtwechselwirkenden) Elektronengases. Die verbleibende Abweichung zum Experiment wird mit dem Vorhandensein weiterer Relaxationsprozesse begründet.

Obata (1963) hat die Spin-Gitter Relaxationszeit, hervorgerufen durch die Spin-Dipol-Wechselwirkung und die orbitale Wechselwirkung, für p- und d-Band Metalle mit kubischer Symmetrie in tight-binding Näherung berechnet. Dabei ist zu betonen, daß für kubische Systeme der Spin-Dipol-Anteil im Hyperfeinhamiltonian \mathcal{H}_{mag}^{sd} zwar keinen Beitrag zur Knight Verschiebung liefert, die Fluktuationen in \mathcal{H}_{mag}^{sd} aber zum Relaxationsprozess beitragen.

Auf die Bedeutung der Kontaktwechselwirkung für die core Elektronen haben Yafet und Jaccarino (1964) hingewiesen und diesen sogenannten Corepolarisationsanteil zu T_1 in tight-binding Näherung für Systeme mit kubischer Symmetrie berechnet.

Obata (1964) hat einen Ausdruck für die Relaxationsrate bedingt durch die Quadrupolwechselwirkung im Rahmen der tight-binding Näherung angegeben. Obwohl der Feldgradient in Systemen mit kubischer Struktur verschwindet, tragen Fluktuationen auch hier zum Relaxationsprozess bei, doch ist die Relaxationsrate praktisch vernachlässigbar.

Bei Moriya (1963) werden Enhancementeffekte für die Spinanteile zu $1/T_1$ diskutiert. Demnach ist $1/T_1$ für das homogene Elektronengas durch folgende Summation über alle \vec{q} -Vektoren der BZ gegeben:

$$1/T_1 = T \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}} A_{-\vec{q}} \text{Im}\chi(\vec{q}, \omega_0) / \omega_0 \quad (6.3)$$

wobei $A_{\vec{q}}$ die Fourierkomponenten des Kontakthyperfinesfeldes darstellen. Damit ergibt sich für den Kontaktanteil zu $1/T_1$ im homogenen Elektronengas eine modifizierte Korringa-Relation

$$T_1 K_s^2 = \frac{\hbar}{(4\pi k_B T)} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \frac{1}{(K(\alpha))} \quad (6.4)$$

wobei $K(\alpha)$ eine streng monoton fallende Funktion ist und α ein Maß für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung darstellt. Für nichtwechselwirkende Elektronen ($\alpha = 0$) ist $K(0) = 1$ und (6.4) ist identisch mit der Korringa-Relation (6.1). Ansonsten gilt für $K(\alpha)$ die Ungleichung

$$1 > K(\alpha) > \left(\frac{\chi_0}{\chi_s} \right)^2 \quad (6.5)$$

Dies bedeutet, daß für ein freies Elektronengas die Relaxationsrate $(1/T_1)_{s,c}$ durch Vielteilcheneffekte um einen Faktor kleiner S^2 gegenüber dem Ergebnis für ein nichtwechselwirkendes Elektronengas erhöht ist. Für Systeme mit gebrochener Translationssymmetrie berechnet sich die Spin-Gitter Relaxationszeit durch den bei Götz und Winter (1993a) angegebenen Ausdruck (3.5.2).

Wie bereits in Kapitel 3 ausgeführt, läßt sich der verallgemeinerte Ausdruck zu (6.3) (3.5.1) bei Vernachlässigung der Vielteilcheneffekte auf die bei Asada et al (1981) angegebenen Ausdrücke für die verschiedenen Beiträge zu $1/T_1$ umformen, in die das Produkt aus den betreffenden Hyperfeinfeldern und nach Symmetrien der Darstellung zerlegten Zustandsdichten an der Fermikante eingehen. Bei der Berechnung von $1/T_1$ für verschiedene Übergangsmetalle mit kubischer Symmetrie hat sich dabei gezeigt, daß für die Relaxationsrate, verursacht durch die orbitale Wechselwirkung, der p-Anteil deutlich größer als der d-Anteil ist. Bei der Interpretation früherer Arbeiten dagegen blieben die p-Anteile für die Spin-Dipol-Wechselwirkung und die orbitale Wechselwirkung unberücksichtigt (Narath und Alderman 1966, Narath et al 1966).

Die von Korringa (1950), Obata(1963,1964) und Yafet und Jaccarino(1964) angegebenen Ausdrücke für $1/T_1$ für Systeme mit kubischer Struktur wurden von Narath (1967) auf Systeme mit hexagonaler Struktur erweitert. Bei Asada und Terakura (1982) werden darüber hinaus auch die p-Anteile der Spin-Dipol- und der orbitalen Wechselwirkung berücksichtigt. Ferner ergeben sich wegen der im Vergleich zur kubischen Symmetrie geringeren hexagonalen Symmetrie Ausdrücke, die nichtdiagonal in der Wechselwirkung bzw. in der Drehimpulsquantenzahl sind. Für die Berechnung von $1/T_1 T$ in Sc und Ru werden diese Ausdrücke verwendet, die in Anhang C angegeben sind.

6.2 Bandstruktur von Sc und Ru

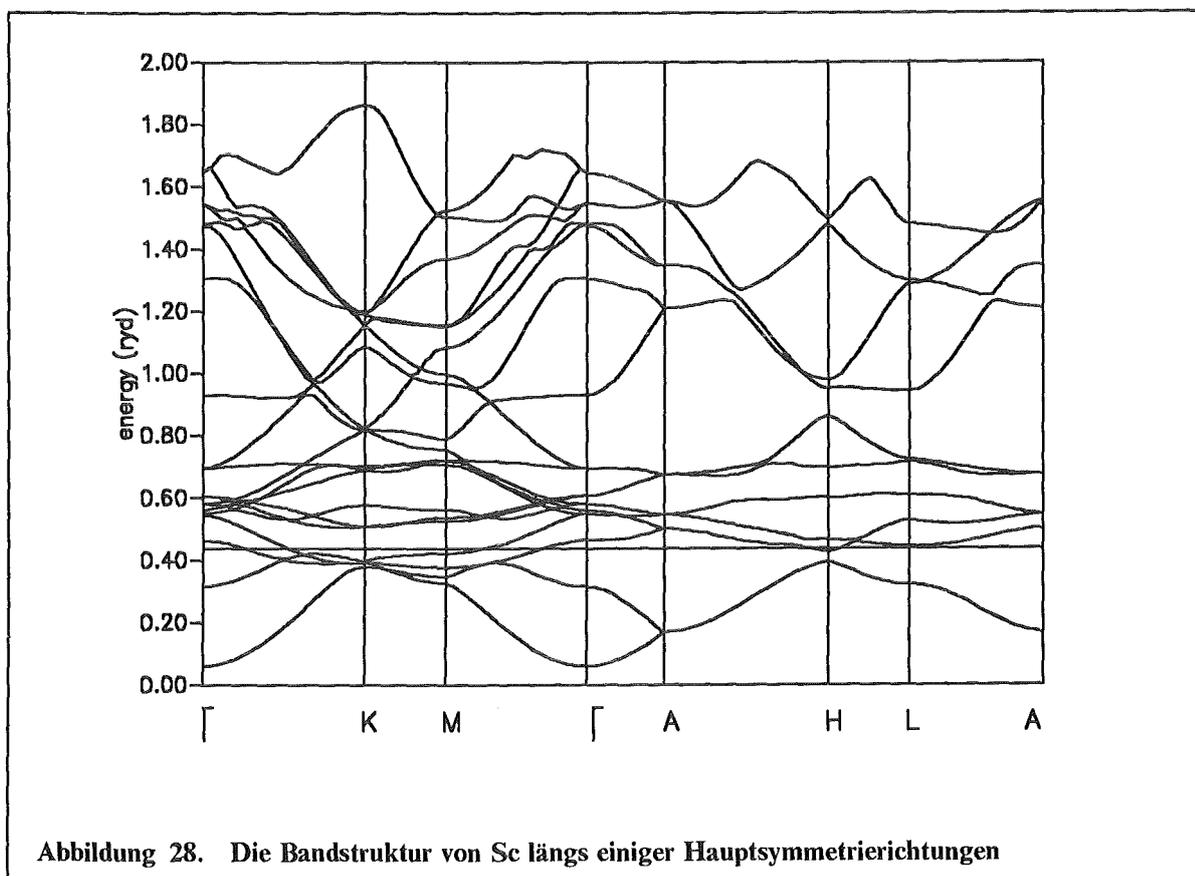
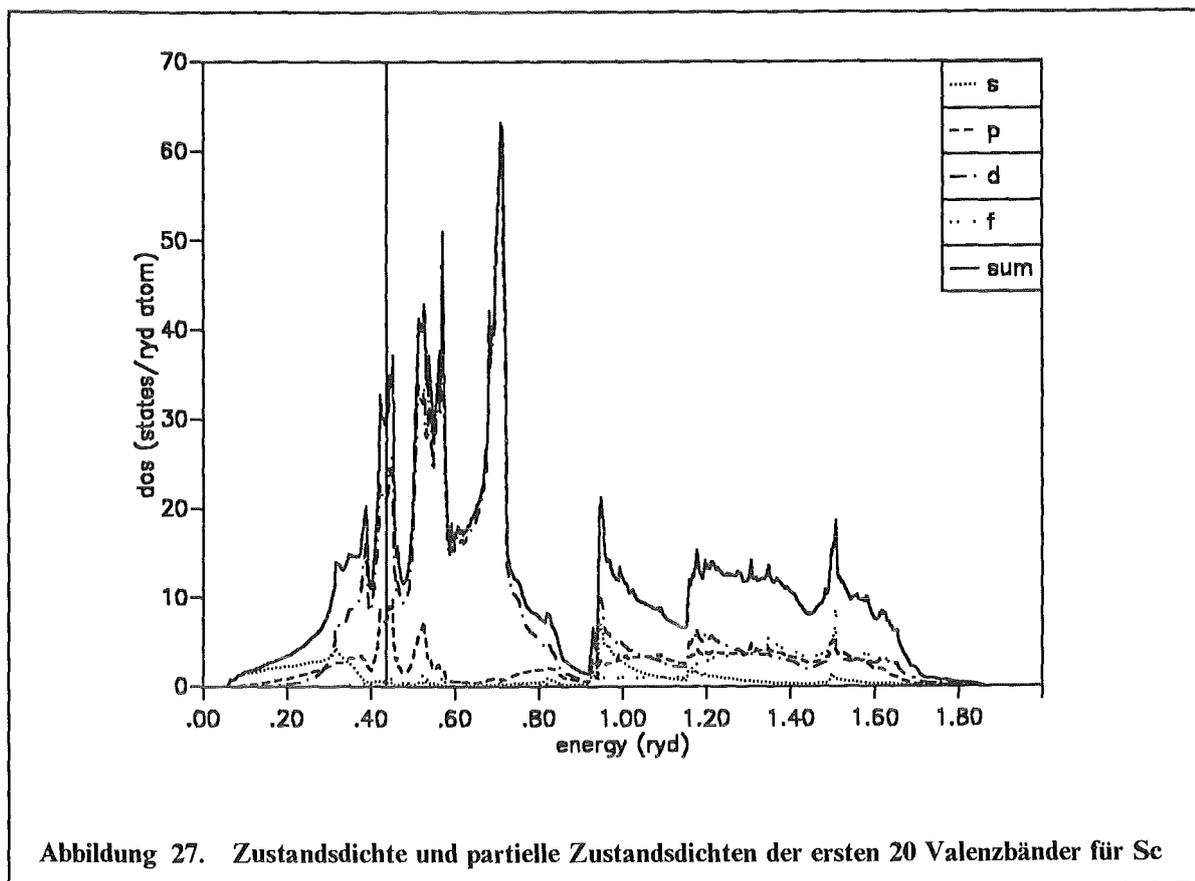
Die Bandstrukturdaten für Sc und Ru wurden mittels der KKR-Bandstrukturmethode in skalarrelativistischer Näherung an jeweils 2100 \vec{k} -Punkten in 10 Ebenen mit $k_z = \text{const}$ im irreduziblen Teil der BZ berechnet. Für Austausch- und Korrelationseffekte wurde das Funktional von von Barth und Hedin (1972) verwendet.

Die Rechnungen wurden mit den Gitterkonstanten $a = 6.25709$ a.u. (5.1028 a.u.) für Sc (Ru) durchgeführt. Das Achsenverhältnis c/a betrug 1.595166 (1.5828) für Sc (Ru).

6.2.1 Scandium

In Abbildung 27 auf Seite 61 sind die partiellen Zustandsdichten sowie die gesamte DOS für die ersten 20 Valenzzustände gezeigt. Die Fermienergie bei $\varepsilon_f = 0.43$ Ry liegt in einem lokalen Minimum des ersten der drei ausgeprägten Peakstrukturen der DOS zwischen 0.3 und 0.8 Ry.

Dieser Bereich ist vor allem von der partiellen d-Zustandsdichte dominiert mit nicht vernachlässigbaren s-Beimischungen im unteren Teil und p-Anteilen, die vor allem um die Fermikante herum von Bedeutung sind. Dies zeigt sich auch an den Zahlenwerten für die partiellen s-, p-, d- und f-Zustandsdichten, die 0.497, 7.64, 21.38 und 0.666 Zustände/(Atom Ry) betragen, was zu einer relativ hohen gesamten DOS von 30.18 Zuständen/(Atom Ry) führt.



Oberhalb des Bereichs großer DOS, der von den Bändern 3 bis 12 gebildet wird, schließt sich ein Bereich mit moderaten Werten für die DOS an, in dem p-, d- und f-Beimischungen nahezu gleich groß sind.

Um die Konvergenz der Drehimpulsentwicklung der Bandstrukturrechnung zu überprüfen, wurden auch Rechnungen mit $l_{\max} = 4$ (g) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die g-Streuung unterhalb 2 Ry vernachlässigbar ist. In Abbildung 28 auf Seite 61 ist die Energiedispersion längs einiger Hauptsymmetrierichtungen dargestellt. Für den Weg A-H-L-A, für den k_z an der BZ-Grenze liegt, sind jeweils zwei Zustände entartet. Gut zu erkennen ist auch der flache Verlauf der Bänder 3 bis 12, was sich in der hohen DOS zwischen 0.3 und 0.8 Ry niederschlägt.

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnung stimmen für den Energiebereich, in dem ein Vergleich mit anderen Arbeiten, die auf anderen Bandstrukturmethoden beruhen, gut überein. Mac Donald et al (1977) erhalten in ihrer APW-Rechnung eine Zustandsdichte von 29.4 Zuständen/(Atom Ry), was rund 2.5% unter unserem Ergebnis liegt. Terakura und Asada (1982) berechneten die Bandstruktur mittels der LMTO-Methode. Mit 0.45, 8.08, 21.27 und 29.8 für die partiellen s-, p-, d-Zustandsdichten und die gesamte DOS ist eine gute Übereinstimmung mit unseren Zahlenwerten zu beobachten. Das (1976) hat in seiner Arbeit die APW-Methode in Verbindung mit einer tight-binding LCAO Darstellung zur Berechnung der Bandstruktur von Sc benutzt. Die Gesamtzustandsdichte beträgt 26.73 Zustände/(Atom Ry), und die Abweichung zu unseren Werten ist vor allem in einer kleineren p-DOS ($n_s = 0.61$, $n_p = 5.54$ und $n_d = 20.58$ Zustände/(Atom Ry)). In ihrer vollrelativistischen KKR-Rechnung konnten Matsumoto et al (1991) zeigen, daß $n(\epsilon_F)$ durch die relativistische Behandlung etwas kleiner wird ($n(\epsilon_F) = 27.6$ Zustände/(Atom Ry)).

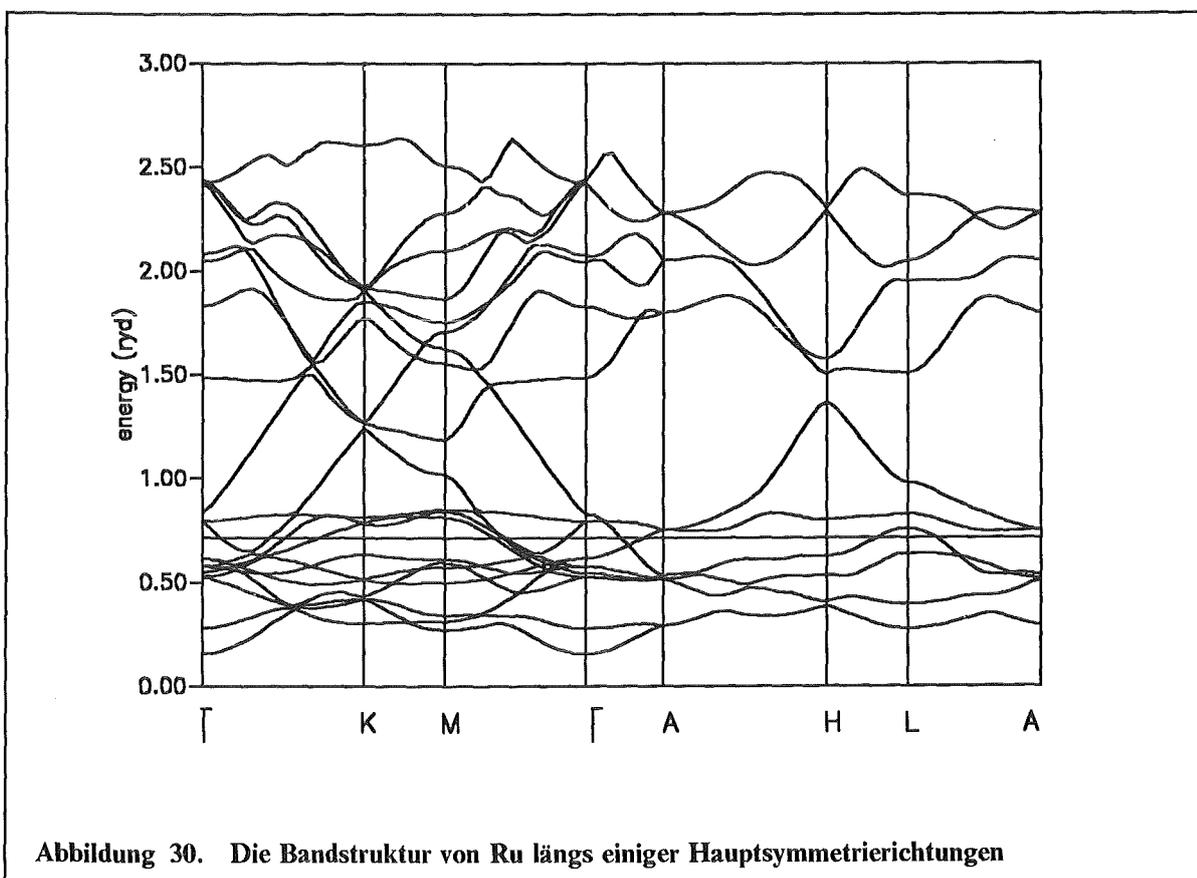
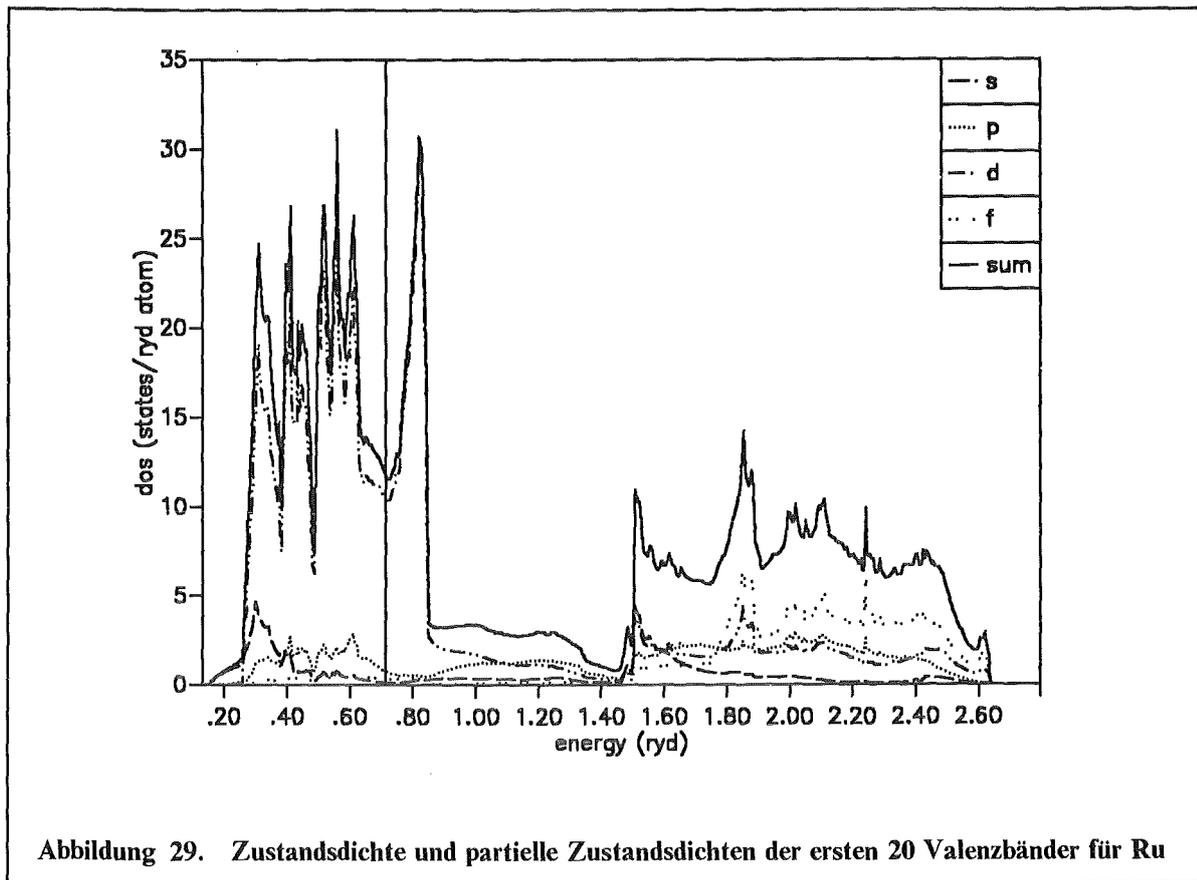
6.2.2 Ruthenium

Der Verlauf der Zustandsdichte für Ru ist zusammen mit den partiellen Zustandsdichten in Abbildung 29 auf Seite 63 dargestellt. Die Fermienergie $\epsilon_F = 0.71$ Ry fällt in einen Bereich kleiner Zustandsdichte zwischen dem vorletzten und dem letzten Peak des d-Bandkomplexes. In diesem Bereich ist die DOS fast ausschließlich durch den d-Anteil bestimmt.

Die Zahlenwerte für die einzelnen Zustandsdichten sind: $n_s(\epsilon_F) = 0.141$, $n_p(\epsilon_F) = 0.783$, $n_d(\epsilon_F) = 10.51$, $n_f(\epsilon_F) = 0.347$ und $n(\epsilon_F) = 11.78$ Zustände/(Atom Ry). Ähnlich wie in Sc sind s- und p-Beimischungen im vorderen bzw. mittleren Teil des Bereiches hoher Zustandsdichte von Bedeutung und spielen somit für $n(\epsilon_F)$ bei Ru eine untergeordnete Rolle.

Dem d-Bandkomplex schließt sich ab 1.5 Ry ein Bereich geringer DOS an, zu dem p-, d- und besonders f-Anteile beitragen. Nennenswerte g-Beimischungen findet man erst oberhalb 3 Ry. In Abbildung 30 auf Seite 63 ist die Energiedispersion der ersten 20 Valenzzustände längs einiger Hauptsymmetrierichtungen angegeben.

Jepsen et al (1975) haben LMTO-Rechnungen zur Bestimmung der Bandstruktur von Ru durchgeführt. Sowohl für den Verlauf der DOS als auch $n(\epsilon_F) = 11.8$ Zustände/(Atom Ry) besteht eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Aus APW-Rechnungen erhält

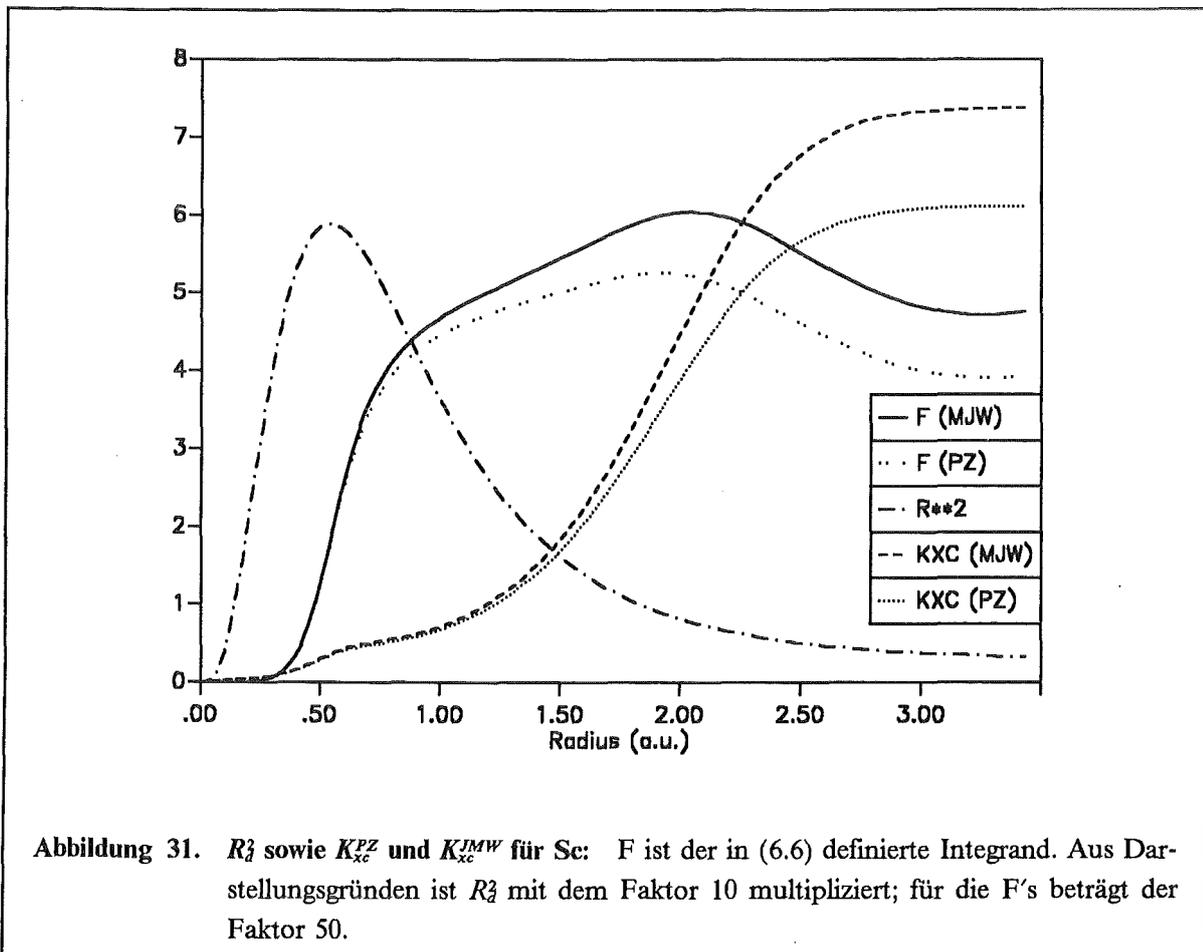


Papaconstantopoulos (1986) eine Gesamtzustandsdichte von 11.53 Zuständen/(Atom Ry) mit 0.16, 0.47 und 10.9 für die s-, p- und d-Zustandsdichten, was ebenfalls gut mit unseren Zahlenwerten übereinstimmt.

6.3 Ergebnisse und Diskussion für die statisch homogene Suszeptibilität

6.3.1 Scandium

Die verschiedenen Beiträge zur statisch homogenen Suszeptibilität sind in Tabelle 8 auf Seite 65 aufgeführt. Sowohl der Spinanteil als auch der orbitale Anteil, der zusätzlich eine Anisotropie aufweist, sind von Bedeutung, während $\chi_{orb}^{dig,core}$ als kleine Korrektur betrachtet werden kann. χ_{spin} wurde für verschiedene, bereits in Kapitel 5 vorgestellte Kopplungspotentiale berechnet, und es ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Spinsuszeptibilität vom verwendeten Potential. So ist die mit dem MJW-Potential berechnete Spinsuszeptibilität etwa 50% größer als χ_{spin}^{PZ} . Die Vielteilcheneffekte sind durch das Produkt von vier Radialwellenfunktionen mit K_{xc} bestimmt und für d-Übergangsmetalle ist das wichtigste Matrixelement



$$\langle K_{xc} \rangle = \int_0^{R_{WS}} d\rho \rho^2 R_2^A(\rho; \varepsilon_F) K_{xc}(\rho) = \int_0^{R_{WS}} d\rho F(\rho) \quad (6.6)$$

K_{xc} wächst monoton zum WS-Zellenrand hin an, wo R_2 noch recht große Funktionswerte besitzt, sodaß in $\langle K_{xc} \rangle$ die Unterschiede in den verschiedenen Potentialen, die mit abfallender elektronischer Dichte immer ausgeprägter werden, zum tragen kommen. Dies ist in Abbildung 31 auf Seite 64 veranschaulicht. $\langle K_{xc} \rangle^{PZ}$ und $\langle K_{xc}^{JMW} \rangle$ differieren dabei um etwa 13%.

| orbitale Suszeptibilität | | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| | χ_{orb}^{val} | $\chi_{orb}^{diag,core}$ | χ_{orb} |
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 123.88 | -10.47 | 113.41 |
| $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 90.15 | -10.47 | 79.68 |
| Spinsuszeptibilität | | | |
| benutztes K_{xc} | χ_{spin} | S | $\langle \chi_0 \rangle$ |
| vBH [1] | 230.61 | 3.22 | 332.77 |
| PZ [2] | 217.06 | 3.03 | 319.23 |
| JMW [3] | 323.51 | 4.51 | 425.68 |
| GL [4] | 298.49 | 4.16 | 400.66 |
| R [5] | 230.61 | 3.22 | 332.77 |
| VWN [6] | 262.29 | 3.66 | 364.46 |

Tabelle 8. Die statisch homogene Suszeptibilität von Sc: Zahlenwerte in Einheiten von 10^{-6} emu/mol. Der Mittelwert für die Gesamtsuszeptibilität ist definiert durch $\langle \chi_0 \rangle = 1/3(\chi_{0\parallel} + 2\chi_{0\perp})$. Den Stonerfaktoren $S = \chi_{spin}/\chi_{spin}^p$ liegt der Wert $\chi_{spin}^p = 71.68 \times 10^{-6}$ emu/mol zugrunde. [1] von Barth und Hedín (1972), [2] Perdew und Zunger (1981), [3] Janak et al (1975), [4] Gunnarsson und Lundqvist (1976), [5] Rajagopal (1980), [6] Vosko et al (1980).

In Tabelle 8 sind auch die Ergebnisse für die isotrope Suszeptibilität $\langle \chi_0 \rangle = 1/3(2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})$ angegeben, wobei der Wert für $\langle \chi_0 \rangle^{VWN}$ etwas unterhalb, der für $\langle \chi_0 \rangle^{GL}$ etwas oberhalb der experimentellen Ergebnisse von Spedding und Croat (1973) und Stierman et al (1983) liegt, die 388×10^{-6} bzw. 393×10^{-6} emu/mol erhielten. Während bei Stierman et al die Suszeptibilität für $T=0K$ isotrop ist, finden Spedding und Croat für χ_{\parallel}^- und χ_{\perp}^- 372.5×10^{-6} bzw. 391.4×10^{-6} emu/mol.

χ_{spin} ist von einer ganzen Reihe von Autoren berechnet worden. Die Zahlenwerte von Das (1976), Mac Donald et al (1977) und Matsumoto et al (1991) betragen 293.4×10^{-6} , 281×10^{-6} und 270×10^{-6} emu/mol und sind mit Hilfe des Variationsprinzips von Vosko und Perdew (1975) berechnet. In Anbetracht der Unsicherheit bei der Wahl des Kopplungspotentials stimmen diese Zahlenwerte in vernünftiger Weise mit den unsrigen überein. Unser Ergebnis für die richtungsgemittelte orbitale Suszeptibilität ist mit 101.4×10^{-6} emu/mol kleiner als das Resultat für die Van Vleck Suszeptibilität ($\langle \chi_{orb}^{VV} \rangle = 127.8 \times 10^{-6}$ emu/mol). Doch ist zu berücksichtigen, daß in unserem Zahlenwert der diam-

agnetische Beitrag der Valenzelektronen ($\chi_{orb}^{dig, val} = -15.1 \times 10^{-6}$ emu/mol) und der Landau-term, der ebenfalls negativ sein kann (Benkowitzsch und Winter 1983), enthalten sind.

6.3.2 Ruthenium

Die Ergebnisse für die verschiedenen Beiträge zu χ_0 sind in Tabelle 9 angegeben. Bis auf $\chi_{orb}^{dig, core}$ sind alle Anteile um einen Faktor 5 bis 8 kleiner als bei Sc. Für χ_{spin} folgt dies direkt aus der deutlich geringeren Zustandsdichte an der Fermikante, was auch eine Erniedrigung des Stonerfaktors, verglichen mit Sc, zur Folge hat, zumal die typischen Matrixelemente $\langle K_{xc} \rangle$ in Ru und Sc nur geringfügig unterschiedlich sind. χ_{spin} zeigt eine schwächere Abhängigkeit vom Kopplungspotential K_{xc} , daher sind auch nur der kleinste (PZ) bzw. größte (JMW) Zahlenwert angegeben. $\langle K_{xc} \rangle^{PZ}$ und $\langle K_{xc} \rangle^{JMW}$ differieren um rund 6% (bei Sc 13%), was sich durch die größere elektronische Dichte in Ru erklären läßt ($r_s^{WS} = 1.72$ (2.42) für Ru (Sc)).

| orbitale Suszeptibilität | | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| | χ_{orb}^{val} | $\chi_{orb}^{dig, core}$ | χ_{orb} |
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 20.68 | -11.41 | 9.27 |
| $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 21.15 | -11.41 | 9.74 |
| Spinsuszeptibilität | | | |
| benutztes K_{xc} | χ_{spin} | S | $\langle \chi_0 \rangle$ |
| PZ | 37.60 | 1.34 | 47.18 |
| JMW | 38.48 | 1.37 | 48.06 |

Tabelle 9. Die statisch homogene Suszeptibilität von Ru: Der Wert für χ_{spin}^p beträgt 28.0×10^{-6} emu/mol.

Zusammen mit dem großen Unterschied in $n(\epsilon_F)$ ist damit die starke Abhängigkeit des Stonerfaktors vom Kopplungspotential in Sc im Vergleich zu Ru zu verstehen.

Der Zusammenhang zwischen χ_{orb}^{val} und $n(\epsilon)$ ist nicht so offensichtlich wie der zwischen χ_{spin} und $n(\epsilon)$. Unter Ausnutzung der Kramers-Kronig -Relation zwischen dem Real- und Imaginärteil von χ_{orb} ergibt sich, daß für Ru vor allem die Streuung aus den besetzten Zuständen in den unbesetzten Teil der Zustände 7-12 wichtig ist, für Sc ist die Streuung in die Zustände 4-12 von Bedeutung. Da die Matrixelemente für die orbitale Suszeptibilität bei kleinen q-Vektoren nur für Drehimpulskombinationen ($l_1 = l_2, l_1 = l_2 \pm 2, l_1 = l_2 \pm 4, \dots$) zwischen besetztem und unbesetztem Zustand von null verschieden sind, ist für χ_{orb} vor allem die d-d-Streuung wichtig. Bei Sc ist dabei vor allem ausschlaggebend, daß bereits Bereiche hoher besetzter DOS existieren und Bereiche hoher unbesetzter Zustandsdichte vorhanden sind, in die hineingestreut werden kann. Diese Zustände sind bei Ru nicht mehr in diesem Maße vorhanden, da oberhalb von ϵ_F nur noch ein kleiner Bereich hoher DOS vorhanden ist.

Kojima et al (1961), Isaacs und Lam (1970) und Guthrie und Bourland (1931) haben $\langle \chi_0 \rangle$ experimentell bei Zimmertemperatur bestimmt und dabei 34×10^{-6} , 41×10^{-6} und 43×10^{-6} emu/mol ermittelt. Damit liegen die experimentellen Daten etwa 10 bis 15% unterhalb des theoretischen Wertes.

6.4 Ergebnisse und Diskussion für die Knight Verschiebung

6.4.1 Scandium

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der verschiedenen Beiträge zu K für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ und $\vec{H} \perp \vec{c}$ zusammengetragen. Für den Spinanteil liefert die Kontaktwechselwirkung sowohl für die Valenzelektronen ($K_{s,c}$) und für die core Elektronen (K_{cp}) einen deutlichen Beitrag, doch wegen des unterschiedlichen Vorzeichens hat man die Tendenz zur Aufhebung. Die 1 s- bis 3 s-core Niveaus tragen zu K_{cp} mit -0.025, -0.1614 und -0.033% bei und führen damit auf core Polarisations-Hyperfeinfelder von -6.42×10^3 , -4.15×10^4 und -8.46×10^3 Oe. $K_{s,dip}$ ist sehr klein und gibt Anlaß zu einer schwach ausgeprägten Anisotropie für den Spinanteil. Alle Zahlenwerte für die Spinanteile zu K wurden mit dem VWN-Potential berechnet. Trotz der unterschiedlichen Vorzeichen von $K_{s,c}$ und K_{cp} zeigt sich auch für K_{spin} eine starke Abhängigkeit vom Potential K_{xc} . So ergeben sich beispielsweise für den gesamten Spinanteil für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ -0.0683% für das VWN-Potential, während die größten Werte mit -0.1588% und -0.1324% auf den Potentialen von JMW und GL beruhen.

| | $K_{s,c}$ | K_{cp} | $K_{s,dip}$ | $K_{orb,para}$ | $K_{orb,dia}$ | K |
|-----------------------------|-----------|----------|-------------|----------------|---------------|-------|
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.179 | -0.2193 | -0.0280 | 0.2405 | -0.0029 | 0.169 |
| $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.179 | -0.2193 | 0.0140 | 0.3426 | -0.0029 | 0.314 |

Tabelle 10. Die Knight Verschiebung für Sc und die ihrer einzelnen Beiträge in %

Der resultierende Nettobetrag zu K sowie die Größe der Anisotropie ist durch $K_{orb,para}$ gegeben. Wie auch für χ_{orb} sind hier Übergänge in die Bänder 4-12, speziell 4-7 von Bedeutung. Für $K_{orb,para}$ ist noch interessant anzumerken, daß im Teilchenindex nichtdiagonale Terme ($\kappa \neq \kappa'$ in Gl. (3.4.17) fast genauso groß sind wie diagonale Beiträge, so ist für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ $K_{orb,para}^{diag} = 0.1837$ und $K_{orb,para}^{offdiag} = 0.1583\%$. Um mit dem Experiment zu vergleichen, berechnet man üblicherweise den isotropen Wert $\langle K \rangle = 1/3 (K_{\parallel} + 2K_{\perp})$ und als Maß für die Anisotropie $K_{ax} = 1/3 (K_{\parallel} - K_{\perp})$. Bei Carter et al (1977) ist eine ganze Reihe von temperaturabhängigen Messungen von $\langle K \rangle$ und K_{ax} zusammengetragen. Die experimentell zuverlässigsten Daten sind dabei $\langle K \rangle = 0.29\%$ und $K_{ax} = -0.032\%$, für T=4K und gehen auf Barnes et al (1965), sowie Ross et al (1969) zurück.

6.4.2 Ruthenium

Die Resultate für die Beiträge zu K sind in Tabelle 11 auf Seite 68 zusammengefaßt. Auch hier besitzen $K_{s,c}$ und K_{cp} unterschiedliche Vorzeichen und kompensieren sich nahezu, sodaß der Spinanteil praktisch durch $K_{s,dip}$ gegeben ist. Die 4 s-Schalen der core Niveaus tragen mit -0.0068, -0.0364, -0.0069 und -0.0473% zu K_{cp} bei, und die entsprechenden Corepolarisations-Hyperfeinfelder betragen -1.0×10^4 , -5.4×10^4 , -1.2×10^4 und -7.0×10^5 Oe. Während die Spinsuszeptibilität für Sc je nach Potential etwa 6 bis 8 mal so groß ist wie für Ru, beträgt das Verhältnis $K_{s,c}^{Sc}/K_{s,c}^{Ru}$ rund 1.9. Dies hat seine Ursache in der für Ru größeren Amplitude der radialen s-Wellenfunktion am Ursprung, welche nach (3.4.15) ganz wesentlich in $K_{s,c}$ eingeht ($R_0^{Ru}(0, \epsilon_F) / R_0^{Sc}(0, \epsilon_F) = 5.42$).

| | $K_{s,c}$ | K_{cp} | $K_{s,dip}$ | $K_{orb,para}$ | $K_{orb,dia}$ | K |
|-----------------------------|-----------|----------|-------------|----------------|---------------|-------|
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.0945 | -0.0973 | -0.0122 | 0.5274 | -0.0108 | 0.501 |
| $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.0945 | -0.0973 | 0.0061 | 0.5470 | -0.0108 | 0.539 |

Tabelle 11. Die Knight Verschiebung für Ru und die ihrer einzelnen Beiträge in %

Die Größenordnung von K wird durch den orbitalen Anteil bestimmt. Für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ ist dieser für Ru um mehr als einen Faktor 2 größer als für Sc, obwohl das Verhältnis $\chi_{orb,para \parallel c}^{Sc} / \chi_{orb,para \parallel c}^{Ru}$ etwa 4.4 beträgt. Auch dies ist durch die Kurzreichweitigkeit des orbitalen Terms im Hyperfeinhamiltonian begründet, wo Radialintegrale der Form

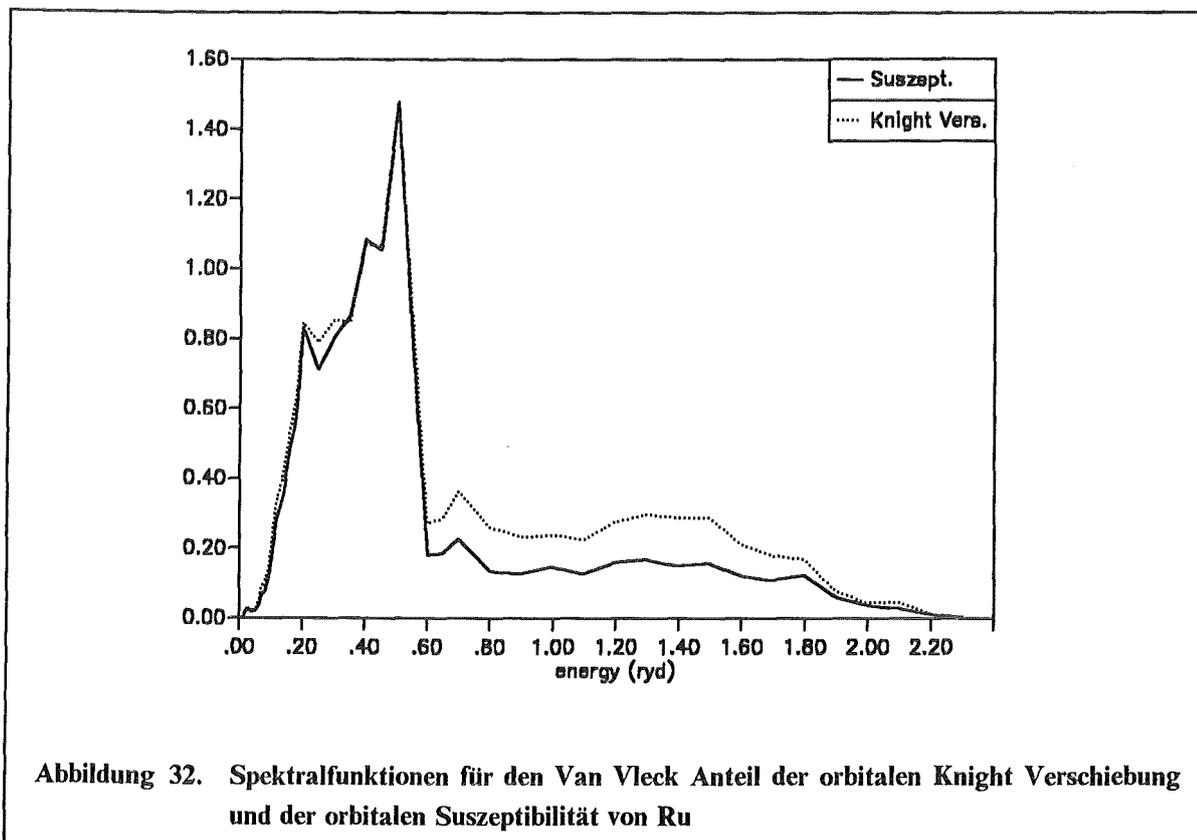


Abbildung 32. Spektralfunktionen für den Van Vleck Anteil der orbitalen Knight Verschiebung und der orbitalen Suszeptibilität von Ru

$$I_d = \int_0^{R_{WS}} \rho^2 d\rho \frac{1}{\rho^3} \left(1 + \frac{\varepsilon - V(\rho)}{2mc^2}\right)^{-1} R_2^2(\rho, \varepsilon_F) \quad (6.7)$$

entscheidend sind. Da die d-Radialwellenfunktion des 4d-Übergangsmetalls Ru wesentlich höhere Amplituden in der Nähe des Ursprungs aufweisen als im ersten 3d-Übergangsmetall Sc, sollten sich deutliche Unterschiede ergeben. Man erhält für I_d^{Ru}/I_d^{Sc} 7.02, was die Zahlenverhältnisse $\chi_{orb,para}^{Sc}/\chi_{orb,para}^{Ru}$ und $K_{orb,para}^{Sc}/K_{orb,para}^{Ru}$ qualitativ erklärt.

Wie auch χ_{orb} ist K_{orb} im wesentlichen durch Übergänge in die Bänder 7-12 bestimmt, was am Verlauf der Spektralfunktionen für $K_{orb,para}$ und den Van Vleck-Anteil von $\chi_{orb,para}$ ersichtlich ist (Abbildung 32 auf Seite 68). Für $\chi_{orb,para}^{VV}$ gelten die gleichen Drehimpulsauswahlregeln wie für $K_{orb,para}$, da es für $K_{orb,para}$ nur den Van Vleck-Anteil und keinen Landau-Beitrag gibt (Ebert et al 1986). Messungen der Knight Verschiebung an Ru wurden erst in jüngster Zeit von Burgstaller et al (1992) durchgeführt. Sie erhalten $K_{\parallel} = 0.56\%$ und $K_{\perp} = 0.46\%$, während für $\langle K \rangle$ eine befriedigende Übereinstimmung besteht (0.493% bei Burgstaller et al, 0.526% in unserer Arbeit), gibt es deutliche Abweichungen im Vorzeichen und im Betrag für K_{ax} .

6.5 Ergebnisse und Diskussion für die Spin-Gitter Relaxationszeit

Während Messungen für die Spin-Gitter Relaxationszeit für Sc in den frühen 60er Jahren durchgeführt wurden (Narath und Fromhold Jr. 1967, Masuda und Hashimoto 1969, Ross et al 1969) wurden diese Experimente für Ru in jüngster Zeit (Burgstaller 1992) durchgeführt. In ab-initio Rechnungen haben Asada und Terakura (1982,1983) $1/T_1$ für Sc in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen basierend auf LMTO-ASA-Bandstrukturdaten ermittelt.

| | μ_K | Q_K | Hyperfinefelder (10^6 Oe) | | | | |
|------------|---------|-------|-------------------------------|--------|-------------|-------------|----------|
| ^{99}Ru | -0.6381 | 0.076 | | H_F | H_{orb}^p | H_{orb}^d | H_{ep} |
| ^{101}Ru | -0.7152 | 0.44 | Ru | 11.597 | 2.672 | 0.8646 | -0.140 |
| ^{45}Sc | 4.7562 | -0.22 | Sc | 2.7974 | 0.6264 | 0.1238 | -0.0564 |

| partielle DOS für $\varepsilon = \varepsilon_F$ (Zustände/(Spin Ry Atom Dimension der Darstellung)) | | | | | | | | |
|---|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|-----------------------|----------------------|
| | $n_{A_1}^s$ | $n_{E'}^s$ | $n_{A_1}^d$ | $n_{E'}^d$ | $n_{E''}^d$ | $n_{A_1}^f$ | $ \Omega_{A_1}^{sd} $ | $ \Omega_{E'}^{sd} $ |
| Ru | 0.071 | 0.136 | 0.120 | 0.998 | 1.153 | 0.951 | 0.0295 | 0.0129 |
| Sc | 0.248 | 1.389 | 1.041 | 1.065 | 2.552 | 3.454 | 0.138 | 1.175 |

Tabelle 12. Nukleare Momente, Hyperfinefelder und partielle DOS für ^{45}Sc , ^{99}Ru und ^{101}Ru : Die Notation entspricht der bei Asada und Terakura. Die Zahlenwerte für μ_K und Q_K für Ru sind Brevard und Granger (1981), die für Sc Goldman (1972) entnommen.

In Tabelle 12 sind alle Daten zusammengefaßt, die in die Berechnung von $1/T_1T$ eingehen: die verschiedenen Hyperfeinfelder, die magnetischen Dipol- und Quadrupolmomente (μ_K und Q_K), sowie nach Symmetrien der Darstellung zerlegte Zustandsdichten an der Fermikante. Neben den in den Drehimpulsen diagonalen Anteilen gibt es für die D_{3h} Punktgruppe der hexagonalen Struktur auch die nichtdiagonalen Anteile $\Omega_{A_1}^{g,d}$ und $\Omega_{E_g}^{g,d}$ (s. auch Tabelle 18 auf Seite 86).

In Tabelle 13 auf Seite 71 sind die verschiedenen Beiträge zu $1/T_1T$ für Sc sowie die beiden Ru-Isotope ^{99}Ru und ^{101}Ru angegeben.

Die Relaxationsrate von Sc liegt etwa eine Größenordnung über der für die beiden Ru-Isotope. Dieser Faktor ist im wesentlichen durch die unterschiedlichen Zahlenwerte für μ_K bzw. das gyromagnetische Verhältnis γ_N bestimmt. So betragen die Quotienten $\gamma_N^{45\text{Sc}}/\gamma_N^{99\text{Ru}}$ und $\gamma_N^{45\text{Sc}}/\gamma_N^{101\text{Ru}}$ 4.75 und 5.3. Der Einfluß der um den Faktor 4 bis 7 größeren Hyperfeinfelder für Ru im Vergleich zu Sc wird durch größere Zustandsdichten in Sc zum Teil kompensiert. Sowohl in Sc als auch in Ru sind die Beiträge, die entweder in der Drehimpulsquantenzahl oder in der Wechselwirkung nichtdiagonal sind, von untergeordneter Bedeutung, mit Ausnahme des orbitalen p-d-Beitrags in Sc. Bei Asada und Terakura (1982) beträgt dieser Anteil $-0.12\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$, was auf den Unterschied in $|\Omega_{E_g}^{g,d}|$ zurückzuführen ist. $|\Omega_{E_g}^{g,d}|$ ist bei diesen Autoren fast 60% größer als unser Ergebnis, doch für alle weiteren symmetrisierten Zustandsdichten besteht eine gute Übereinstimmung der Zahlenwerte. Auffallend ist für Sc auch der große Beitrag des p-Anteils der orbitalen Wechselwirkung, der für $\vec{H} \perp \vec{c}$ fast 50% der gesamten Relaxationsrate ausmacht und durch die relativ hohe p-DOS an der Fermikante hervorgerufen wird. Wie im einleitenden Abschnitt bereits erwähnt, blieb dieser Anteil in früheren Zerlegungen der Relaxationsrate unberücksichtigt und hat zu falschen Interpretationen Anlaß gegeben.

Die Unterschiede in $1/T_1T$ für die beiden Ru-Isotope sind im wesentlichen durch die unterschiedlichen Dipolmomente μ_K bedingt. Da in Metallen die Beiträge, die mit der Quadrupolwechselwirkung zusammenhängen, in der Regel deutlich kleiner sind als diejenigen, die von der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung herrühren, macht sich der große Unterschied im Quadrupolmoment für ^{99}Ru und ^{101}Ru praktisch nicht bemerkbar. Lediglich der d-Quadrupolterm in ^{101}Ru trägt mit 8% deutlich zu $1/T_1T$ bei.

Asada und Terakura (1983) erhalten in ihrer Berechnung von $1/T_1T$ für Sc den Zahlenwert $0.567\text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ und $0.442\text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ für $\vec{H} \perp \vec{c}$. Für den isotrop gemittelten Wert $\langle 1/T_1T \rangle$ besteht damit eine gute Übereinstimmung, allerdings hat der anisotrope Wert $(1/T_1T)_{ax} = 1/3(1/T_1T_{\parallel} - 1/T_1T_{\perp})$ ein unterschiedliches Vorzeichen, was durch den bereits erwähnten Beitrag p-d-orbital bedingt ist. Ein größerer Unterschied besteht auch für den Corepolarisationsterm, der durch die unterschiedliche Behandlung der core Elektronen hervorgerufen wird. Während die core Elektronen hier im Rahmen der SDFa behandelt werden, sind bei Asada und Terakura atomare nichtrelativistische Hartree-Fock Rechnungen durchgeführt.

Im Unterschied zu Asada und Terakura (1982) sind unsere Relaxationsraten konsequent in skalarrelativistischer Weise berechnet, während bei den genannten Autoren die skalarrelativistischen Bandstrukturergebnisse zur Auswertung des nichtrelativistisch formulierten Hyperfeinhamiltonians benutzt wurden.

Tabelle 13. Die Spin-Gitter Relaxationszeiten $1/T_1T$ von ^{45}Sc , ^{99}Ru und ^{101}Ru

| | contact s | orbital | | dipole | | quadrupole | | core polarization |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | | p | d | p | d | p | d | |
| $^{45}\text{Sc} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | $0.7877 \cdot 10^{-1}$ | 0.1851 | $0.8239 \cdot 10^{-1}$ | $0.6636 \cdot 10^{-1}$ | $0.8751 \cdot 10^{-2}$ | $0.4567 \cdot 10^{-3}$ | $0.5782 \cdot 10^{-4}$ | $0.1413 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{45}\text{Sc} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $0.7877 \cdot 10^{-1}$ | 0.2160 | 0.1092 | $0.6033 \cdot 10^{-1}$ | $0.8510 \cdot 10^{-2}$ | $0.3784 \cdot 10^{-3}$ | $0.7509 \cdot 10^{-4}$ | $0.1413 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{99}\text{Ru} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | $0.3872 \cdot 10^{-2}$ | $0.1337 \cdot 10^{-2}$ | $0.4430 \cdot 10^{-1}$ | $0.4322 \cdot 10^{-3}$ | $0.3333 \cdot 10^{-2}$ | $0.2294 \cdot 10^{-4}$ | $0.1693 \cdot 10^{-3}$ | $0.6278 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{99}\text{Ru} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $0.3872 \cdot 10^{-2}$ | $0.1427 \cdot 10^{-2}$ | $0.4931 \cdot 10^{-1}$ | $0.4139 \cdot 10^{-3}$ | $0.3414 \cdot 10^{-2}$ | $0.2105 \cdot 10^{-4}$ | $0.1856 \cdot 10^{-3}$ | $0.6278 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{101}\text{Ru} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | $0.4864 \cdot 10^{-2}$ | $0.1680 \cdot 10^{-2}$ | $0.5566 \cdot 10^{-1}$ | $0.5430 \cdot 10^{-3}$ | $0.4187 \cdot 10^{-2}$ | $0.7689 \cdot 10^{-3}$ | $0.5674 \cdot 10^{-2}$ | $0.7887 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{101}\text{Ru} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $0.4864 \cdot 10^{-2}$ | $0.1793 \cdot 10^{-2}$ | $0.6195 \cdot 10^{-1}$ | $0.5200 \cdot 10^{-3}$ | $0.4289 \cdot 10^{-2}$ | $0.7056 \cdot 10^{-3}$ | $0.6222 \cdot 10^{-2}$ | $0.7887 \cdot 10^{-3}$ |
| | p-d orbital | p-d dipole | p-d quadrupole | s-contact core polarization | s-contact d-dipole | p-dipole core polarization | d-orbital core polarization | $1/(T_1T)$ total |
| $^{45}\text{Sc} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | 0.0 | $-0.998 \cdot 10^{-3}$ | 0.0 | $-0.985 \cdot 10^{-3}$ | $-0.309 \cdot 10^{-3}$ | $-0.318 \cdot 10^{-2}$ | $0.687 \cdot 10^{-5}$ | 0.4306 |
| $^{45}\text{Sc} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $-0.349 \cdot 10^{-1}$ | $-0.249 \cdot 10^{-2}$ | $0.259 \cdot 10^{-4}$ | $-0.985 \cdot 10^{-3}$ | $0.154 \cdot 10^{-3}$ | $0.159 \cdot 10^{-2}$ | $-0.344 \cdot 10^{-5}$ | 0.4508 |
| $^{99}\text{Ru} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | 0.0 | $-0.126 \cdot 10^{-6}$ | 0.0 | $-0.163 \cdot 10^{-4}$ | $-0.143 \cdot 10^{-4}$ | $-0.143 \cdot 10^{-6}$ | $-0.755 \cdot 10^{-4}$ | $0.5399 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{99}\text{Ru} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $-0.442 \cdot 10^{-5}$ | $-0.316 \cdot 10^{-6}$ | $0.318 \cdot 10^{-7}$ | $-0.163 \cdot 10^{-4}$ | $0.717 \cdot 10^{-5}$ | $0.717 \cdot 10^{-7}$ | $0.378 \cdot 10^{-4}$ | $0.5930 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{101}\text{Ru} (\vec{H} \parallel \vec{c})$ | 0.0 | $-0.159 \cdot 10^{-6}$ | 0.0 | $-0.204 \cdot 10^{-4}$ | $-0.180 \cdot 10^{-4}$ | $-0.180 \cdot 10^{-6}$ | $-0.949 \cdot 10^{-4}$ | $0.7403 \cdot 10^{-1}$ |
| $^{101}\text{Ru} (\vec{H} \perp \vec{c})$ | $-0.556 \cdot 10^{-5}$ | $-0.397 \cdot 10^{-6}$ | $0.107 \cdot 10^{-5}$ | $-0.204 \cdot 10^{-4}$ | $0.901 \cdot 10^{-5}$ | $0.901 \cdot 10^{-7}$ | $0.475 \cdot 10^{-4}$ | $0.8116 \cdot 10^{-1}$ |

Dies führt zu einer Überschätzung der Hyperfeinfelder und der Relaxationsraten. Asada und Terakura (1983) haben diesbezüglich die Ergebnisse für die Kontaktwechselwirkung korrigiert.

In Tabelle 14 sind Resultate für die Hyperfeinfelder bei einer nichtrelativistischen, einer skalarrelativistischen und einer vollrelativistischen Rechnung angegeben und zusätzlich der Zahlenwert, der sich ergibt, wenn die skalarrelativistischen Radialwellenfunktionen zur Berechnung des nichtrelativistischen Ausdrucks verwendet werden. Bei nichtrelativistischer Rechnung können die Hyperfeinfelder durch folgende Ausdrücke mit nicht- bzw. skalarrelativistischen Ergebnissen verglichen werden (Ebert und Akai 1992)

$$H_s = \frac{2}{3} \frac{4}{3} e \int d\vec{r} g_{\kappa=-1}(r) f_{\kappa=-1}(r) \quad (6.8)$$

$$H_{l \neq s} = \frac{2e}{l+1} \int d\vec{r} g_{\kappa=l} f_{\kappa=-l} - \frac{2e}{l+2} \int d\vec{r} g_{\kappa=-l-1} f_{\kappa=-l-1} \quad (6.9)$$

| Atom | l | nichtrel. | skalarrel. | relativistisch | gemischt |
|------|---|-----------|------------|----------------|----------|
| Ru | s | 9.8710 | 11.5973 | 11.7717 | 16.82 |
| Ru | p | 2.6600 | 2.6717 | 2.7993 | 2.808 |
| Ru | d | 0.8137 | 0.8646 | 0.8767 | 0.8698 |
| Sc | s | 2.6778 | 2.7974 | 2.7871 | 3.101 |
| Sc | p | 0.6248 | 0.6264 | 0.6314 | 0.6325 |
| Sc | d | 0.1226 | 0.1230 | 0.1241 | 0.1239 |

Tabelle 14. Hyperfeinfelder von Sc und Ru: Die Werte in Spalte 6 (gemischt) ergeben sich bei Berechnung des nichtrelativistischen Hamiltonians mit skalarrelativistischen Radialwellenfunktionen.

Bereits für das relativ leichte Element Sc ergibt sich bei der Berechnung von H_s in der gemischt nichtrelativistisch - skalarrelativistischen Näherung eine Überschätzung von 11% gegenüber dem nichtrelativistischen Ergebnis. Für Ru beträgt die Überschätzung des s-Hyperfeinfeldes über 40%, aber auch bei den anderen Hyperfeinfelder sind Unterschiede zu beobachten. Zwar stimmen die Zahlenwerte für H_p bei der relativistischen und der gemischten Berechnung gut überein, doch ist anzumerken, daß die relativistische DOS in der Regel kleiner ist als die nichtrelativistische bzw. skalarrelativistische, sodaß sich auch hier eine Überschätzung der Relaxationsrate ergäbe. Bei Messungen von $\langle 1/T_1 T \rangle$ für Sc hat sich ein recht breites Spektrum von Zahlenwerten ergeben: 0.63 ± 0.04 , 0.79 ± 0.12 , 0.68 ± 0.09 und $0.92 \pm 0.08 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Narath und Fromhold Jr. 1967, Narath 1969, Masuda und Hashimoto 1969, Ross et al 1969). Alle experimentellen Ergebnisse liegen über den theoretischen und daher ist es interessant, den Einfluß von Vielteilcheneffekten zu untersuchen. Der Kontaktanteil der Valenzelektoren ist nach (3.5.5) gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{1}{T_1 T}\right)_{s,c} &= \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{2}{3} \hbar \gamma_{N\mu_B}\right)^2 2 \sum_{v_1 v_2 v_3 v_4} \int d\rho \rho^2 \frac{\delta_T(\rho)}{4\pi\rho^2} R_{0v_1}(\rho) R_{0v_2}(\rho) \\
&\quad \int d\rho' \rho'^2 \frac{\delta_T(\rho')}{4\pi\rho'^2} R_{0v_3}(\rho') R_{0v_4}(\rho') \\
&\quad \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \frac{1}{\omega_0} \text{Im} \hat{\chi}_{\vec{q}}^{\text{SKK}}(0000v_1v_2, 0000v_3v_4; \omega_0) \\
&= \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{2}{3} \hbar \gamma_{N\mu_B}\right)^2 2 \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} B_{s,c}(\vec{q})
\end{aligned} \tag{6.10}$$

$$\delta_T(\rho) = (r_T/2) \left(\left(1 + \frac{\varepsilon}{2mc^2}\right) \rho + r_T/2 \right)^{-2} \quad r_T = Ze^2/mc^2$$

Die Indizes v_i tragen der Energieabhängigkeit der Radialwellenfunktionen Rechnung, die vor allem für die Berechnung von $B_{s,c}(\vec{q})$ bei endlichen \vec{q} wichtig ist, und laufen von 1 bis 3 bei dieser Anwendung. $B_{s,c}(\vec{q})$ und die entsprechende nichtwechselwirkende Größe $B_{s,c}^p(\vec{q})$, welche man durch Einsetzen von $\hat{\chi}_{\vec{q}}^p$ anstelle von $\hat{\chi}_{\vec{q}}^s$ erhält, wurden für einige q -Vektoren in der $q_x - q_z$ -Ebene berechnet. Neben diesen Zahlenwerten ist in Tabelle 15 auf Seite 74 auch der Quotient $B_{s,c}/B_{s,c}^p$, die Spin- und die Paulisuszeptibilität $\chi^s(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ und $\chi^{sp}(\vec{q}, \vec{q}, 0)$ und der Stonerfaktor $S(\vec{q})$ angegeben.

Man erkennt, daß zwischen $B_{s,c}/B_{s,c}^p$ und $S(\vec{q})$ kein mit irgendeiner Potenz von $|\vec{q}|$ skalierender Zusammenhang besteht. Während für kleine q_x und speziell endliche q_z $B_{s,c}(\vec{q})$ um einen Faktor größer als $S^2(\vec{q})$ gegenüber $B_{s,c}^p(\vec{q})$ erhöht ist, nimmt diese Erhöhung für größere Impulse \vec{q} ab und beträgt für \vec{q} -Vektoren in der Nähe der BZ-Grenze rund 2. Diese starke Abhängigkeit des Quotienten $B_{s,c}/B_{s,c}^p$ von \vec{q} macht eigentlich eine Berechnung dieser Größe auf einem relativ dichten \vec{q} -mesh notwendig. Speziell für beliebige \vec{q} -Vektoren existieren keine Symmetrioperationen, die den Umfang der Rechnungen einschränken, so daß ein solches Vorhaben numerisch extrem aufwendig wird. Aus diesem Grund wurde das BZ-Integral in (6.10) durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$I^{(P)}(\vec{q}) = n_{IWBZ} \int_0^{\pi/6} d\phi \int_0^{q_z^{BZ}} dq_z \int_0^{q^{BZ}(\phi)} dq_\rho q_\rho F^{(P)}(\phi) \tag{6.11}$$

$$F^{(P)}(\phi) = \frac{\int_0^{q_z^{BZ}} dq_z \int_0^{q^{BZ}(\phi)} dq_\rho q_\rho B_{s,c}^{(P)}(\vec{q})}{\int_0^{q_z^{BZ}} dq_z \int_0^{q^{BZ}(\phi)} dq_\rho q_\rho} \tag{6.11a}$$

n_{IWBZ} ist die Anzahl der irreduziblen BZ und beträgt für die hexagonale Struktur 24; die Integrale in (6.11) und (6.11a) erstrecken sich damit über einen IWBZ. Anhand der Daten in Tabelle 15 auf Seite 74 kann $F^{(P)}(0)$ berechnet werden, und unter der Annahme eines isotropen Verlaufs von $F^{(P)}(\phi)$ erhält man für $(1/T_1 T)_{s,c} \simeq 0.236 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, was gegenüber dem nichtenhancierten Wert in Tabelle 13 auf Seite 71 um den Faktor 3.3 erhöht ist.

Die Enhancementeffekte für den p-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung berechnen sich entsprechend, wobei in (6.10) andere Matrixelemente von $\hat{\chi}_{\vec{q}}^s$ eingehen und Radialintegrale

über $1/\rho^3$ zu bilden sind. Man erhält einen relativ kleinen Enhancementfaktor von ungefähr 1.5; der d-Anteil ist klein, sodaß Enhancementeffekte das Gesamtergebnis nur geringfügig beeinflussen.

| \vec{q} -vector | | $B_{s,c}$ | $B_{s,c}^P$ | $B_{s,c}/B_{s,c}^P$ | $\chi^s(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ | $\chi^{sP}(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ | $S(\vec{q})$ |
|-------------------|------------|-----------|-------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------|
| q_x | q_z | | | | | | |
| 0 | 0.15 | 4307.8 | 195.03 | 22.088 | 465.5 | 68.92 | 6.76 |
| 0 | q_z^{BZ} | 7193.0 | 208.35 | 34.52 | 339.5 | 70.90 | 4.79 |
| 0.05 | 0 | 8821.6 | 1915.1 | 4.606 | 185.1 | 64.50 | 2.87 |
| 0.05 | 0.15 | 2738.2 | 181.63 | 15.076 | 442.8 | 72.67 | 6.093 |
| 0.05 | q_z^{BZ} | 3148.9 | 45.74 | 68.844 | 444.1 | 70.09 | 6.34 |
| 0.25 | 0 | 1502.9 | 382.02 | 3.934 | 137.2 | 54.07 | 2.54 |
| 0.25 | 0.15 | 680.17 | 172.06 | 3.953 | 184.1 | 58.19 | 3.16 |
| 0.25 | q_z^{BZ} | 1083.1 | 61.94 | 17.487 | 223.9 | 60.91 | 3.68 |
| 0.5 | 0 | 467.47 | 214.63 | 2.178 | 82.28 | 43.66 | 1.89 |
| 0.5 | 0.15 | 220.92 | 111.84 | 1.975 | 92.33 | 44.45 | 2.08 |
| 0.5 | q_z^{BZ} | 105.82 | 39.83 | 2.657 | 41.15 | 24.20 | 1.70 |
| 2/3 | 0 | 625.81 | 277.72 | 2.253 | 60.26 | 35.13 | 1.72 |

Tabelle 15. Die Integranden $B_{s,c}$ und $B_{s,c}^P$ für den Kontaktanteil zu $1/T_1T$: Die B's sind in atomaren Einheiten angegeben, die Suszeptibilitäten in Einheiten von 10^{-6} emu/mol. Die Wellenvektoren sind in Einheiten von $2\pi/a$ gegeben. Den Zahlenwerten für χ^s liegt das Kopplungspotential K_{xc}^{VWN} zugrunde.

Zusammengenommen ergibt sich für $1/T_1T \simeq 0.63 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$, was mit Ausnahme der Arbeit von Ross et al im Bereich der zitierten experimentellen Zahlenwerte liegt. Ross et al haben als einzige $1/T_1T$ richtungsabhängig gemessen und $1.25 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $0.63 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ bzw. $\vec{H} \perp \vec{c}$ ermittelt. Diese Anisotropie steht im Widerspruch zu den theoretischen Arbeiten (Asada und Terakura 1983, Götz und Winter 1993a, Markendorf et al 1992), die alle eine nur schwach ausgeprägte Anisotropie erhalten. Da der Zahlenwert für $\langle 1/T_1T \rangle$ dieser Autoren ohnehin etwas aus dem Bereich der anderen Werte fällt, wäre eine Wiederholung des Experiments zur Klärung dieser Diskrepanzen wünschenswert. Um einen Eindruck von der Güte unserer Näherung für die BZ-Integration zu bekommen, wurde der nichtwechselwirkende Fermi-Kontaktanteil unter den gleichen Annahmen berechnet. Gegenüber dem Zahlenwert, gebildet aus s-DOS und s-Hyperfeinfeld, ergibt sich eine Abweichung unter 10%.

Der Einfluß von Enhancementeffekten auf $\langle 1/T_1T \rangle$ in Sc wird auch bei Asada und Terakura (1982) diskutiert, wobei sie vor allem den Enhancefaktor für $(1/T_1T)_{ep}$ für wichtig erachten. Mit Hilfe der Analyse von Moriya (1963) für das homogene Elektronengas erhalten sie eine Erhöhung von $(1/T_1T)_{ep}$ um den Faktor 2.6. In diese Abschätzung geht im wesentlichen der Stonerfaktor für die statisch homogene Suszeptibilität ein. Aufgrund des kleinen

Wertes von $(1/T_1T)_{ep}$ bei unserer Rechnung beeinflussen Enhancementfaktoren in dieser Größenordnung das Gesamtergebnis $\langle 1/T_1T \rangle$ nur um 2-3%.

Messungen der Spin-Gitter Relaxationszeit an ^{99}Ru und ^{101}Ru von Burgstaller (1992) ergaben $0.063 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $0.077 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ und stimmen gut mit unseren Ergebnissen in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen überein. Für Ru wurden Enhancementeffekte zur Spin-Gitter Relaxationszeit nicht untersucht, da nicht zu erwarten ist, daß diese wegen des relativ kleinen Stonerfaktors für $\vec{q} = 0$ besonders groß sind. Zusätzlich ist in Ru $\langle 1/T_1T \rangle$ vom orbitalen Anteil dominiert ($\approx 80\%$), so daß Vielteilcheneffekte die Gesamtrelaxationsrate nur schwach beeinflussen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß man mit dem entwickelten Formalismus der Berechnung von NMR-Eigenschaften und der magnetischen Suszeptibilität durch die magnetischen Korrelationsfunktionen in der Lage ist, auch für nichtkubische Systeme mit mehreren Atomen pro Einheitszelle, die in ihrer Elektronenstruktur deutlich von einfachen Metallen abweichen, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Unter guter Übereinstimmung wollen wir dabei Abweichungen bis maximal 10-20% verstehen. Speziell für Sc hat sich gezeigt, daß many-body Effekte die Relaxationsrate erhöhen können und deren Einfluß von unserem Formalismus erfaßt werden kann.

Die für Sc relativ starken Spinfluktuationen, die auch für größere Werte von $|\vec{q}|$ keinen allzu starken Abfall zeigen (vergl. Tabelle 15 auf Seite 74), sollten sich auch in anderen Größen, speziell solchen, in die Fluktuationen für q-Vektoren der gesamten BZ eingehen, bemerkbar machen. Eine solche Größe ist beispielsweise der Beitrag der Spinfluktuationen zur spezifischen Wärme der Elektronen, deren Berechnung wir uns im folgenden Kapitel widmen wollen.

7. Die spezifische Wärme von Sc bei tiefen Temperaturen

7.1 Einleitung

Der Betrag und die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten γ , welcher den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme der Elektronen und der Temperatur gemäß $c^{el} = \gamma T$ beschreibt, weist in Sc Besonderheiten auf, die auf einen starken Einfluß von Vielteilcheneffekten schließen lassen, welche sich im allgemeinen durch die Kopplung der Elektronen an die Phononen und die Spinfluktuationen ergeben. Ein Maß für die Stärke der Vielteilcheneffekte ist die Größe λ , die die Erhöhung der tatsächlichen Zustandsdichte gegenüber der Bandstrukturzustandsdichte angibt:

$$\lambda = \frac{m^*}{m} - 1 = \frac{3}{2} \gamma \frac{1}{\pi^2 k_B^2 n(\epsilon_F)} - 1 \quad (7.1)$$

m^* wird als effektive Elektronenmasse bezeichnet. Tsang et al (1985) haben die Ergebnisse zahlreicher Bandstrukturrechnungen zusammengetragen und daraus λ berechnet. Da die Zahlenwerte für $n(\epsilon_F)$ eine starke Streuung zeigen; sie reichen von 19.84 Zuständen/(Atom Ry) (Sen und Chatterjee 1980) bis zu 31.80 Zuständen/(Atom Ry) (Gupta und Freeman 1976); und die experimentellen Ergebnisse verschiedener Arbeiten für γ gut übereinstimmen (Tsang et al 10.334 mJ/g.at.K², Flotow und Osborne (1967) 10.66 mJ/g.at.K²), ergeben sich Werte für λ zwischen 0.87 und 2.01. Selbst der kleinste Wert von λ kann nicht durch Elektron-Phonon-Kopplung allein erklärt werden: Knapp und Jones (1972) haben aus einer Analyse der spezifischen Wärme c_V bis zu T=600K den Zahlenwert $\lambda_{phon} = 0.3$ ermittelt. Papaconstantopoulos et al (1977) haben λ_{phon} für Sc mit einer angenommenen bcc-Struktur im Rahmen der lokalen rigid muffin-tin Näherung (LRMTA) berechnet und $\lambda_{phon} = 0.639$ erhalten. Aus ihrer Gesamtzustandsdichte ($n(\epsilon_F) = 32.04$ Zustände/(Atom Ry)) ergibt sich mit $\gamma = 10.334 \text{ mJ/g.at.K}^2$ $\lambda = 0.860$, so daß auch im Rahmen dieser Abschätzung ein nicht vernachlässigbarer Anteil zu λ von anderen Prozessen herrühren muß. Die Erhöhung der statisch homogenen Suszeptibilität gegenüber der Pauli-suszeptibilität um einen Faktor 3 bis 4.5, je nach Wahl des Kopplungspotentials K_{xc} , liefert einen ersten Hinweis, daß die Spinfluktuationen einen relevanten Beitrag zu λ liefern können. Allerdings gehen in die Berechnung von λ_{spin} nicht nur die Größen für $\vec{q} = 0$ ein, vielmehr ergibt sich λ_{spin} aus einem BZ-Integral, was die Berechnung des Spektrums der dynamischen Spinfluktuationen und der Kopplungsfunktion der Elektronen an die Spinfluktuationen in der gesamten BZ erfordert. Stenzel et al (1988) haben λ_{spin} für die Übergangsmetalle Pd und V berechnet, bei denen die Stonerfaktoren 9.4 bzw. 2.74 betragen und $\lambda_{spin}^{Pd} = 0.16$ und $\lambda_{spin}^V = 0.11$ erhalten. Der kleine Zahlenwert für λ_{spin}^{Pd} ist durch den starken Abfall der Spinfluktuationen für wachsende \vec{q} bedingt und im Rahmen eines jellium Modells nicht zu verstehen. Für Systeme mit großen Stonerfaktoren hängt λ_{spin} im Rahmen dieses Modells im wesentlichen nur von S ab (Schieffer 1968), wodurch λ_{spin} in Pd um den Faktor 30 überschätzt wird.

Dieses Beispiel verdeutlicht in besonderem Maße die Notwendigkeit von ab initio Rechnungen, die sowohl die reale Gitterstruktur als auch den Einfluß von Vielteilcheneffekten im Rahmen der RPA-SDFA berücksichtigen.

Um einen direkten Vergleich mit dem Experiment vornehmen zu können, werden wir neben λ_{spin} auch λ_{phon} berechnen. Für λ_{phon} existieren zwar schon Rechnungen, doch wurden diese, wie bereits erwähnt, für eine fiktive bcc-Struktur in LRMTA-Näherung durchgeführt und es ist davon auszugehen, daß sich bei einer Behandlung, die sowohl die hcp-Struktur berücksichtigt und über die lokale Näherung der RMTA hinausgeht, große Änderungen ergeben.

7.2 Kopplung der Elektronen an die Spinfluktuationen und Beitrag zur spezifischen Wärme

Allgemein führt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, aber auch die Kopplung der Elektronen an die Phononen oder die Spinfluktuationen zu einer Renormierung der Elektronenenergien. Daraus ergeben sich Konsequenzen für physikalische Größen, wie z.B. den elektronischen Anteil der spezifischen Wärme, die Zyklotronmassen oder die Amplituden der de Haas-van Alphen Oszillationen.

Ist man am Einfluß der Spinfluktuationen auf die spezifische Wärme der Elektronen interessiert, benötigt man einen Ausdruck für die Entropie oder das thermodynamische Potential. Eine ausführliche Darstellung des Formalismus findet sich bei Stenzel (1988) und es sollen hier nur die wesentlichen Punkte angesprochen werden. Nach Luttinger (1960) läßt sich das thermodynamische Potential einer normalen Fermiflüssigkeit als Funktional τ -geordneter Greenscher Funktionen darstellen.

$$\Omega[g] = \frac{\Phi[g]}{\beta} - \frac{1}{\beta} \{ [\ln(-g^{-1})](\bar{1}, \bar{1}) - \Sigma(\bar{1}, \bar{1}', g) g(\bar{1}', \bar{1}) \} \quad (7.2)$$

Dabei ist $1 = (\vec{r}_1, \tau_1, \sigma_z)$ und $\Phi[g]$ ist die Summe aller nichtzusammenhängenden Graphen ohne Einteilchen-Selbstenergiebeiträge. Über Variable, die mit einem Querstrich versehen sind, ist zu summieren bzw. integrieren. Die Selbstenergie Σ ergibt sich aus Φ durch die Beziehung

$$\Sigma(1, 1'; g) = \frac{\delta\Phi[\phi]}{\delta g(1, 1')} \quad (7.3)$$

Mit Hilfe von (7.2) kann man nach Riedel (1968) einen Ausdruck für den elektronischen Anteil zur Entropie ableiten und die Berücksichtigung der in T linearen Terme ergibt folgenden Ausdruck für $(m^*/m)_{spin}$:

$$(m^*/m)_{spin} = 1 + \lambda_{spin} = -\frac{1}{\pi n(\varepsilon_F)} \int d\vec{r} d\vec{r}' (Img(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon_F) (\delta(\vec{r} - \vec{r}') - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} Re \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon) |_{\varepsilon=\varepsilon_F}) \quad (7.4)$$

Zur Berechnung von λ_{spin} ist also die Kenntnis der Greenschen Funktion des wechselwirkenden Systems und der Selbstenergie in der Nähe der Fermikante notwendig. Σ läßt sich unter Verwendung der Störungstheorie für Ω (Luttinger 1960) näherungsweise wie folgt darstellen:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \varepsilon) = \frac{3}{\pi^2} K_{xc}(\vec{r}) K_{xc}(\vec{r}') \int_0^\infty d\omega [Im\chi^s(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) - \frac{1}{2} Im\chi^p(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)] \int_{-\infty}^\infty dx Img(\vec{r}, \vec{r}'; x) \left\{ \frac{n(\omega) + f(x)}{x - \omega - \varepsilon} + \frac{n(\omega) + f(-x)}{x + \omega - \varepsilon} \right\} \quad (7.5)$$

Darin ist $n(\omega)$ die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion und der Faktor 3 berücksichtigt die longitudinale und die beiden transversalen Spinflip-Moden. Das Potential K_{xc} , welches die Kopplung zwischen den Elektronen und den Spinfluktuationen vermittelt, ist im Rahmen der SDFA-RPA identisch mit dem Potential, welches der Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung für χ^s darstellt. Einsetzen von (7.5) in (7.4) und Durchführung der Bloch-Fourier-Transformation ergeben folgenden für $T=0K$ gültigen Ausdruck für λ_{spin} :

$$\lambda_{spin} = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} 3 \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega) \quad (7.6)$$

$$\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\kappa\kappa'} \int d\vec{\rho} d\vec{\rho}' K_{xc}(\vec{\rho}\kappa) \pi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) K_{xc}(\vec{\rho}'\kappa') [Im\chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) - \frac{1}{2} Im\chi_q^p(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)] \quad (7.7)$$

π_q^s wird als Kopplungsfunktion bezeichnet und ist durch folgendes Energie-Integral gegeben:

$$\pi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) = \frac{\omega}{\pi^3 n(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^\infty dx \left(\frac{f(x)}{(x - \omega - \varepsilon_F)^2} + \frac{1 - f(x)}{(x + \omega - \varepsilon_F)^2} \right) \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} Img(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \vec{R}_j; \varepsilon_F) Img(\vec{\rho}'\kappa', \vec{\rho}\kappa; \vec{R}_j; \varepsilon_F) \quad (7.8)$$

Für die Rechnungen wird in (7.8) anstelle der Greenschen Funktion des wechselwirkenden Systems die Bandstruktur-Greensche Funktion eingesetzt. Zu dieser Näherung ist man gezwungen, da die Bestimmung der renormierten Greenschen Funktion die Lösung eines gekoppelten, nichtlinearen Gleichungssystems bestehend aus (7.5) und der Dysongleichung erfordert, was mit bisher nicht gelösten Problemen verbunden ist.

Schreibt man $\pi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$ analog zu $\chi_q^s(P)(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$ in einer Matrixdarstellung

$$\pi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega) = \sum_{LM L'M'} \sum_{l_1 l_2 l'_1 l'_2} \sum_{v_1 v_2 v'_1 v'_2} Y_{LM}(\hat{\rho}) R_{l_1 v_1}^\kappa(\rho) R_{l_2 v_2}^\kappa(\rho) \hat{\pi}_q^s(LM l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa, L'M' l'_1 l'_2 v'_1 v'_2 \kappa'; \omega) Y_{L'M'}(\hat{\rho}') R_{l'_1 v'_1}^{\kappa'}(\rho') R_{l'_2 v'_2}^{\kappa'}(\rho') \quad (7.9)$$

$$\hat{\pi}_q^s(LM l_1 l_2 v_1 v_2 \kappa, L'M' l'_1 l'_2 v'_1 v'_2 \kappa'; \omega) = \frac{\omega}{\pi n(\varepsilon_F)} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} G(LM, l_1 m_1, l_2 m_2) 2 \sum_{\lambda \lambda'} \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} c_{k \lambda v_1}^* c_{k+\vec{q} \lambda' v_2} \left(\frac{\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k+\vec{q} \lambda'})}{(\varepsilon_{k+\vec{q} \lambda'} - \omega - \varepsilon_F)^2} + \frac{\Theta(\varepsilon_{k+\vec{q} \lambda'} - \varepsilon_F)}{(\varepsilon_{k+\vec{q} \lambda'} + \omega - \varepsilon_F)^2} \right) c_{k \lambda v_1}^{l'_1 m'_1 \kappa'} c_{k+\vec{q} \lambda' v_2}^{l'_2 m'_2 \kappa'} G(L'M', l'_1 m'_1, l'_2 m'_2) e^{i\vec{q}(\vec{r}_\kappa - \vec{r}_{\kappa'})} \quad (7.10)$$

so läßt sich $\alpha^2 F^{spin}$ (7.7) durch Spurbildung des Produktes der Matrizen \hat{K} , $\hat{\pi}_q^s$ und $\hat{\chi}_q^s(P)$ bestimmen.

7.3 Kopplung der Phononen an die Elektronen und Beitrag zur spezifischen Wärme

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen führt zu einem phononischen Beitrag der Selbstenergie, der in der Nähe der Fermikante zu einer Renormierung der Quasiteilchenenergien gemäß

$$\varepsilon_k^* = \frac{\varepsilon_k^-}{1 + \lambda_{phon, k}^-} \quad (7.11)$$

führt. Dies bedingt eine Renormierung der Elektronenmasse sowie der Zustandsdichte an der Fermikante, sodaß die Elektron-Phonon-Kopplung eine Renormierung des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme zur Folge hat. λ_{phon} läßt sich aus der Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F$ nach der Relation (McMillan 1968)

$$\lambda_{phon} = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (7.12)$$

ermitteln. $\alpha^2 F$ ist durch ein BZ-Integral gegeben, in welches der frequenz- und impulsabhängige Phononenpropagator $D_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, \omega)$, die Elektron-Phonon Kopplungsfunktion $\pi_q(\vec{r}, \vec{r}')$, sowie das Elektron-Phonon-Kopplungspotential δV_α^κ eingehen.

$$\alpha^2 F(\omega) = \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{unit}} d\vec{r} d\vec{r}' \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\kappa\kappa'} \delta V_\alpha^\kappa(\vec{r}) D_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, \omega) \delta V_{\alpha'}^{\kappa'}(\vec{r}') \pi_q(\vec{r}, \vec{r}') \quad (7.13)$$

Die Indices κ und κ' bezeichnen die Atome innerhalb der Einheitszelle. (7.13) ist das Analogon zu (7.7), doch braucht man in der Elektron-Phonon Kopplungsfunktion π_q die Energieabhängigkeit nicht zu berücksichtigen, da wegen des recht kleinen Frequenzbereichs der Phononen ($\omega_{\max} \simeq 20$ meV in Metallen) Anregungen nur in unmittelbarer Nähe der Fermikante möglich sind.

In harmonischer Näherung kann $D_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, \omega)$ durch die Phononenfrequenzen $\omega_{\vec{q}, \lambda}$ sowie durch die Polarisationsvektoren $\vec{e}_{\vec{q}, \lambda}$ ausgedrückt werden, und für positive Frequenzen ist die Spektralfunktion D'' gegeben durch:

$$D''_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\lambda} \frac{\pi}{2\sqrt{M_{\kappa}M_{\kappa'}}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}, \lambda}) e_{\vec{q}, \lambda}^{\kappa} e_{\vec{q}, \lambda}^{\kappa'*} e^{i\vec{q}(\vec{\tau}_{\kappa} - \vec{\tau}_{\kappa'})} \quad (7.14)$$

Der Index λ numeriert die verschiedenen Phononenmoden.

Die Kopplungsfunktion π_q lautet in der lokalen Darstellung ($\vec{r} = (\vec{\rho}\kappa j)$)

$$\begin{aligned} \pi_q(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa') &= \frac{2}{n(\varepsilon_F)\pi^3} \sum_j (\text{Im } g(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j; \varepsilon_F))^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \\ &= \sum_j \pi'(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \end{aligned} \quad (7.15)$$

In (7.15) umfaßt die Summe über j alle Einheitszellen an der Orten \vec{R}_j im gesamten Kristall. $n(\varepsilon_F)$ ist die Zustandsdichte pro Ry und Einheitszelle. δV ist in der sogenannten rigid muffin-tin Näherung (RMTA) durch

$$\delta V_{\alpha}^{\kappa}(\vec{\rho}) = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{\partial V^{\kappa}(\rho)}{\partial \rho} \quad (7.16)$$

bestimmt, wobei V^{κ} das muffin-tin Potential des Atoms κ darstellt.

Der RMTA liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Elektronen der Auslenkung des Ions starr folgen und stellt für Systeme, in denen Elektronen Störungen in der Ladungsverteilung innerhalb kurzer Entfernungen abschirmen können, eine vernünftige Näherung dar. Im Gegensatz zum kugelsymmetrischen Kopplungspotential K_{κ} besitzt das Deformationspotential δV für die Elektron-Phonon-Kopplung p-Symmetrie.

Faßt man die Gleichungen (7.14) bis (7.16) zusammen, so erhält man für $\alpha^2 F$:

$$\begin{aligned} \alpha^2 F(\omega) &= \sum_{\kappa\kappa'} \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} \sum_{\alpha\alpha'} D''_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, \omega) \sum_j \int d\vec{\rho} \frac{\partial V^{\kappa}(\rho)}{\partial \rho} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \\ &\quad \int d\vec{\rho}' \frac{\partial V^{\kappa'}(\rho')}{\partial \rho'} \frac{\rho'_{\alpha'}}{\rho'} \pi'(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \end{aligned} \quad (7.17)$$

Beschränkt man sich in (7.17) auf $j=0$ und berücksichtigt nur Terme $\kappa = \kappa'$ gelangt man zur lokalen rigid muffin-tin Näherung (LRMTA). Im Rahmen dieser Näherung entfällt die Summation über die Einheitszellen und der elektronische Anteil in (7.17) läßt sich durch Phaseshifts $\delta_l(\varepsilon_F)$ sowie durch Matrixelemente von $\text{Im } g(\varepsilon_F)$ darstellen. Für Systeme mit kubischer Symmetrie erhält man die von Gaspari und Gyorffy (1972) angegebene Formel, die

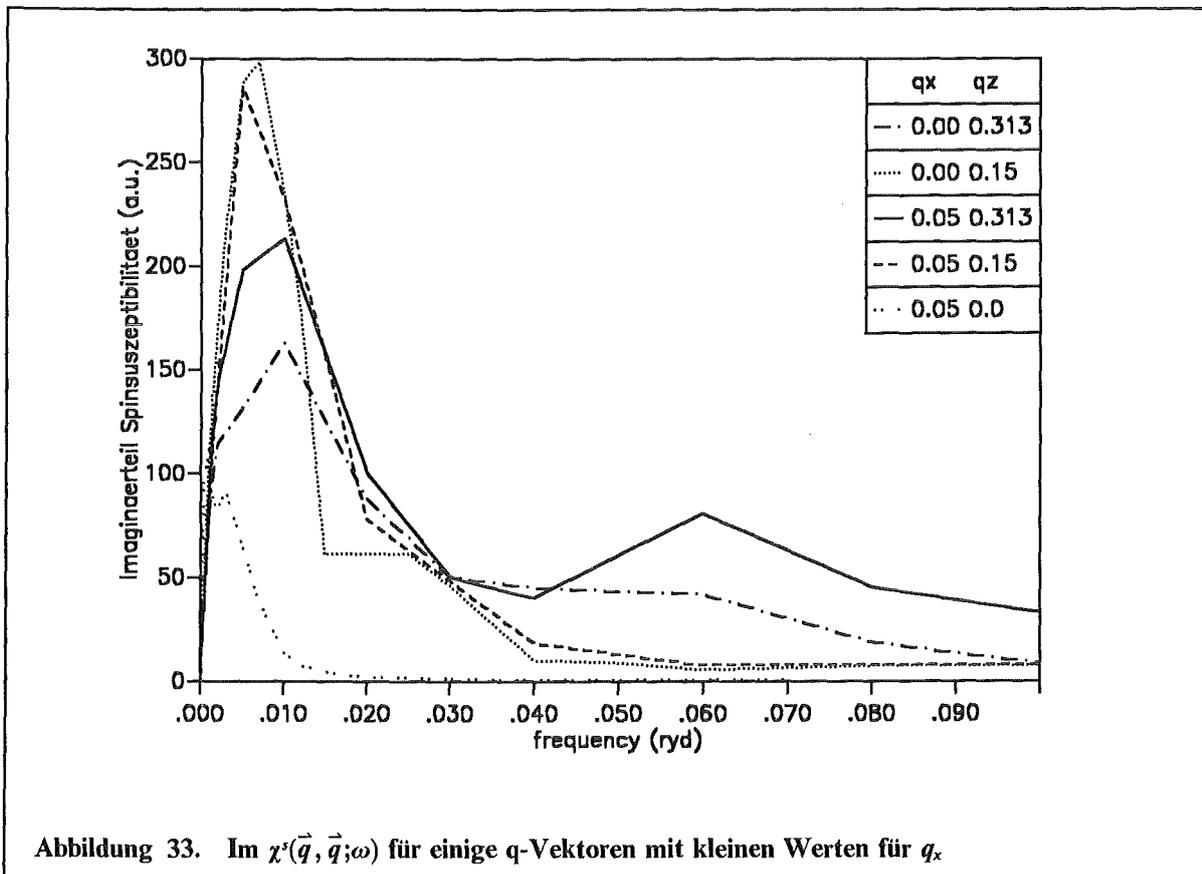
neben $\delta_l(\epsilon_F)$ nur noch die Quotienten von partiellen Zustandsdichten $n_l(\epsilon_F)$ und partiellen Zustandsdichten eines Einzelstreuers (single-site dos $n_l^0(\epsilon_F)$) enthält. Für Systeme mit hexagonaler Struktur ergeben sich aufgrund der geringeren Symmetrie noch weitere Terme, die hier zum ersten Mal ausgearbeitet werden (Götz und Winter 1993b).

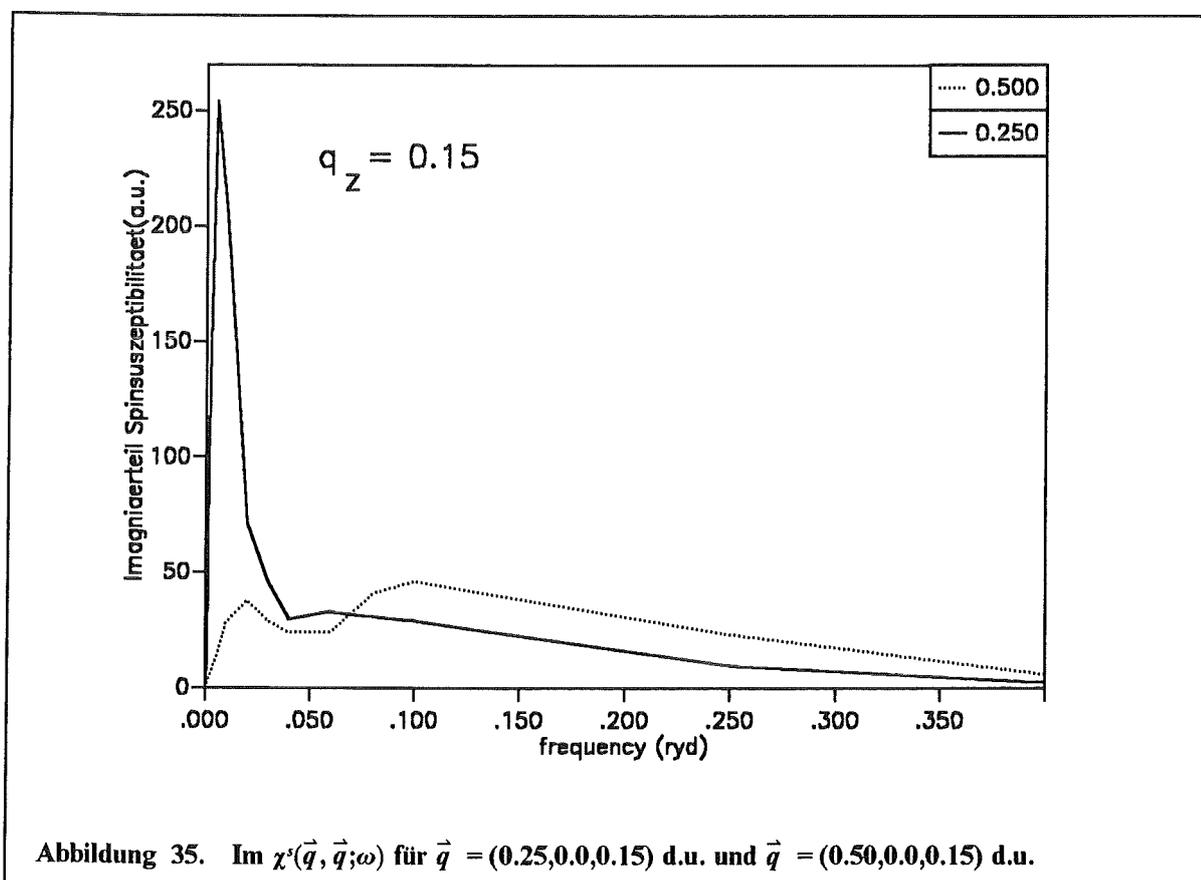
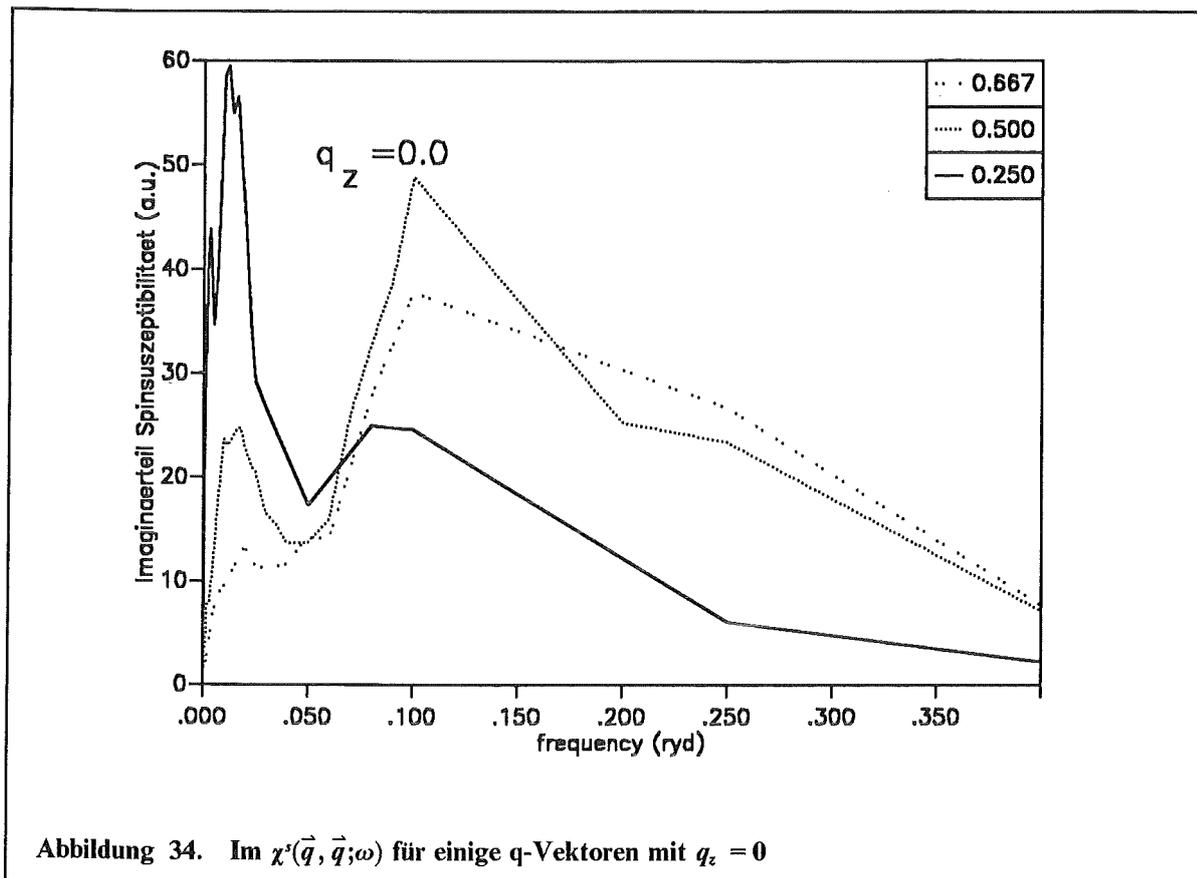
7.4 Ergebnisse und Diskussion

7.4.1 Beitrag der Spinfluktuationen zu λ

Die in $\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega)$ eingehenden Größen $\chi_q^s(\omega)$, $\chi_q^{sp}(\omega)$ und $\pi_q^s(\omega)$ wurden für eine ganze Reihe von q-Vektoren im irreduziblen Teil der BZ berechnet, wobei wir uns auf die $q_x - q_z$ -Ebene beschränkt haben. Die Austauschkorrelationseffekte für χ_q^s wurden mit Hilfe des VWN-Potentials berücksichtigt, das bei der Berechnung der statisch homogenen Suszeptibilität eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten ergibt. Zur Diskussion von χ_q^s haben wir die in Abbildung 33 bis Abbildung 36 auf Seite 83 die Kurven der Fouriertransformierten $\text{Im } \chi(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ aufgetragen.

Während für kleine q-Vektoren praktisch nur Intrabandübergänge innerhalb der die Fermikante schneidenden Bänder 3 und 4 von Bedeutung sind, kommen für größere q-Vektoren





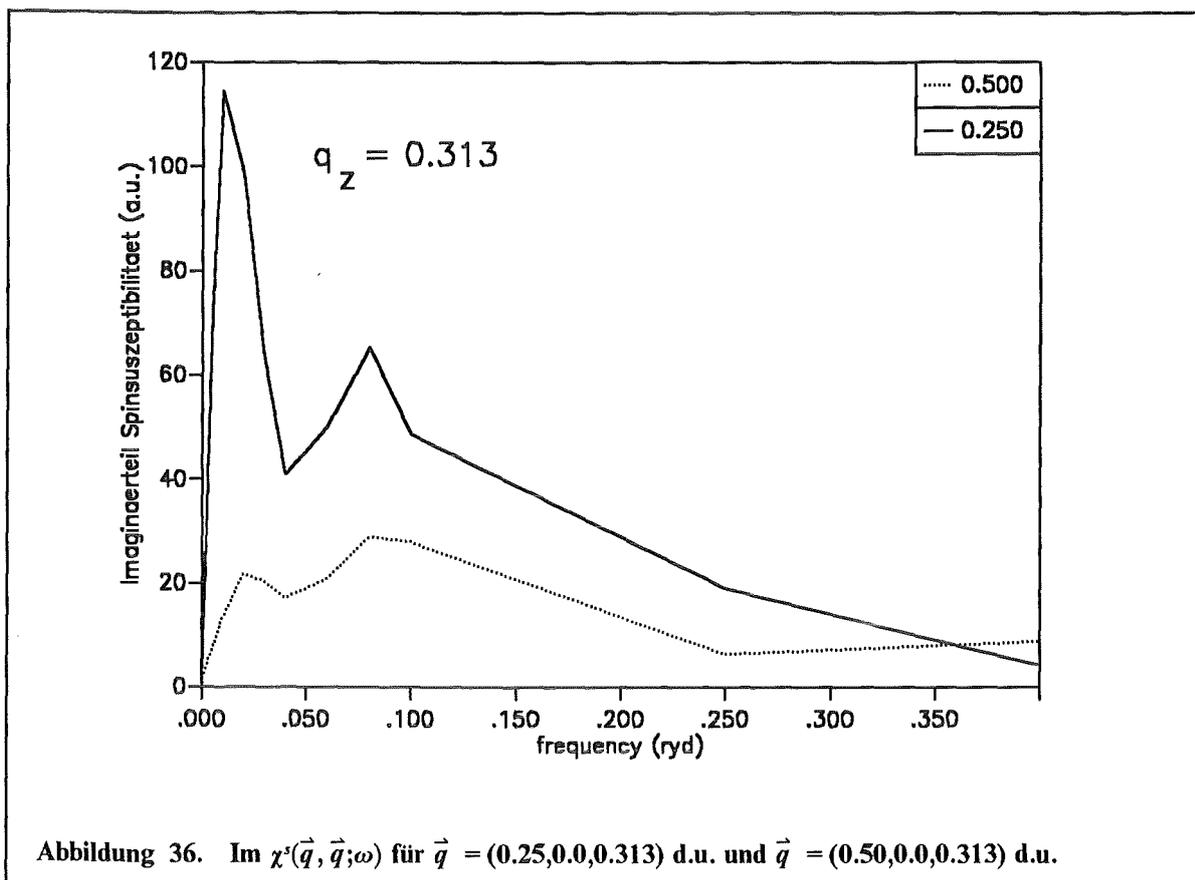


Abbildung 36. $\text{Im } \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für $\vec{q} = (0.25, 0.0, 0.313)$ d.u. und $\vec{q} = (0.50, 0.0, 0.313)$ d.u.

auch Interbandübergänge in den zweiten Peak des d-Komplexes der Zustandsdichte etwa 0.1 Ry oberhalb von ϵ_F ins Spiel.

Abbildung 33 auf Seite 81 zeigt $\text{Im } \chi^s$ für $q_x = 0.05$ und $q_z = 0, 0.15$ und $q_z^{BZ} = 0.313$. Mit wachsenden Werten q_z wächst die Breite des Intra-Bandpeaks von 0.008 Ry ($q_z = 0$) auf 0.03 Ry ($q_z = q_z^{BZ}$) an. Längs des Weges in q_z -Richtung wächst die Amplitude von $\text{Im } \chi^s$ für wachsende q_z an, ist für $q_z = 0.15$ maximal und fällt für q_z^{BZ} wieder ab, doch ist dieser Wert größer als für $q_z = 0$. In Tabelle 16 sind die Stonerfaktoren für die gerechneten q -Vektoren angegeben. Kurven für $q_x = 0$ ergänzen Abbildung 33 auf Seite 81. Für $\vec{q} = (0.0, 0.0, 0.15)$ ergibt sich der maximale Wert für S mit $S = 6.76$.

| q_x | q_y | q_z | $S(\vec{q})$ | q_x | q_y | q_z | $S(\vec{q})$ |
|-------|-------|------------|--------------|-------|-------|------------|--------------|
| 0 | 0 | 0 | 3.66 | 0 | 0 | 0.15 | 6.76 |
| 0 | 0 | q_z^{BZ} | 4.79 | 0.05 | 0 | 0 | 2.87 |
| 0.05 | 0 | 0.15 | 6.09 | 0.05 | 0 | q_z^{BZ} | 6.34 |
| 0.25 | 0 | 0 | 2.54 | 0.25 | 0 | 0.15 | 3.16 |
| 0.25 | 0 | q_z^{BZ} | 3.68 | 0 | 0.217 | q_z^{BZ} | 4.02 |
| 0.50 | 0 | 0 | 1.89 | 0.50 | 0 | 0.15 | 2.08 |
| 0.50 | 0 | q_z^{BZ} | 1.70 | 2/3 | 0 | 0 | 1.72 |

Tabelle 16. Die Stonerfaktoren für einige q -Vektoren im irreduziblen Teil der Bz: Die \vec{q} 's sind in Einheiten von $2\pi/a$ angegeben. $q_z^{BZ} = 0.3134$ d.u..

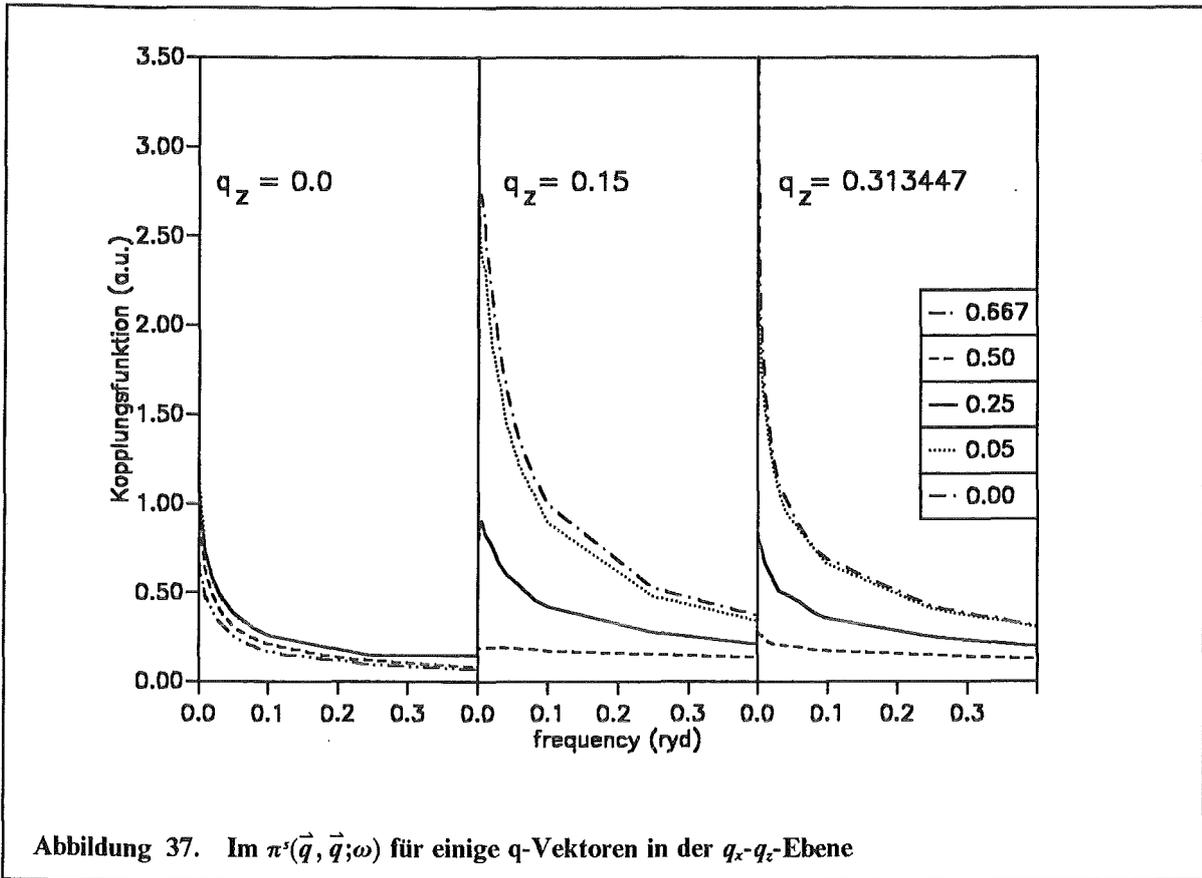


Abbildung 37. Im $\pi^2(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für einige q -Vektoren in der q_x - q_z -Ebene

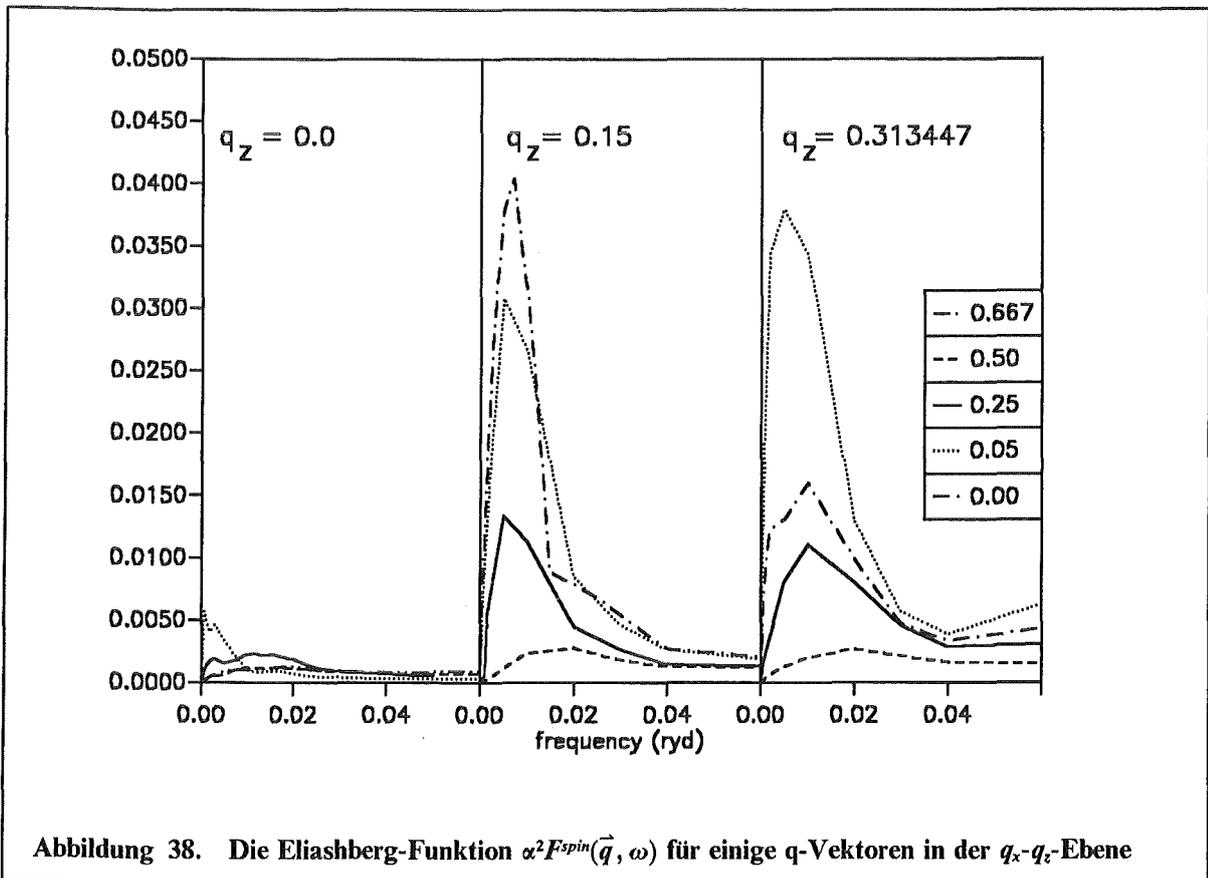


Abbildung 38. Die Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega)$ für einige q -Vektoren in der q_x - q_z -Ebene

Abbildung 34 auf Seite 82 zeigt $Im\chi^s$ für einige Werte von q_x für $q_z = 0$. Mit wachsendem $|\vec{q}|$ reduziert sich die Amplitude des Intradbandpeaks, während die Interbandpeaks bei etwa 0.1 Ry größer sind. Ähnliches gilt für die analogen Kurven mit $q_z = 0.15$ bzw. q_z^{BZ} (s. Abbildung 35 auf Seite 82 und Abbildung 36). Für größere Werte von $|\vec{q}|$ erhält man einen Abfall des Stonerfaktors, der am Zonenrand in (1,0,0)-Richtung etwa 2 beträgt.

Die Frequenzabhängigkeit der Kopplungsfunktion π^s ist in Abbildung 37 auf Seite 84 für die gleichen q -Vektoren aufgetragen. Der Bereich großer Amplituden ist auf einen kleinen Frequenzbereich beschränkt ($\omega \leq 0.05$ Ry) und betont somit vor allem den Beitrag der niederfrequenten Spinfluktuationen zu λ_{spin} .

Mit ansteigenden Werten von q_x fällt $\pi^s(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für alle q_z relativ stark ab, doch wirkt diesem Abfall das wachsende Phasenraumvolumen entgegen. Abbildung 38 auf Seite 84 zeigt $\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega)$.

Für $q_z = 0$ ergeben sich aufgrund der kleineren Amplituden von $Im\chi^s$ und π^s im Vergleich zu $q_z = 0.15$ bzw. q_z^{BZ} nur sehr kleine Amplituden für $\alpha^2 F^{spin}$. Die starken Spinfluktuationen in (0,0,1)-Richtung sind somit für den Massenhancementfaktor λ_{spin} von entscheidender Bedeutung. Die Durchführung der BZ-Integration für die Berechnung von λ_{spin} wird analog zur BZ-Integration für die Spin-Gitter Relaxationszeit durchgeführt. Unter der Annahme eines isotropen Verlaufs von $\alpha^2 F^{spin}$ bezüglich des Azimutalwinkels ϕ ist folgender Ausdruck zu berechnen:

$$F_0 = 2 \int_0^{q_x^{BZ}} q_x dq_x \int_0^{q_z^{BZ}} dq_z \int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega) / \left(\int_0^{q_x^{BZ}} q_x dq_x \int_0^{q_z^{BZ}} dq_z \right) \quad (7.18)$$

Man erhält für λ_{spin} 0.42.

7.4.2 Phononenbeitrag zu λ

Einsetzen der Darstellung von π' mit Bandstruktur-Greenschen Funktionen in den Ausdruck (7.17) für $\alpha^2 F$ ergibt folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \alpha^2 F(\omega) = & \frac{16\epsilon_F}{9\pi^2 n(\epsilon_F)} \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{\lambda j} \int \frac{d\vec{q}}{\Omega_{BZ}} e^{i\vec{q}(\vec{r}_\kappa - \vec{r}'_{\kappa'} + \vec{R}_j)} \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}} \omega} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}, \lambda}) \\ & \sum_{MM'l'l'} \frac{1}{(n_l^\kappa n_{l_1}^\kappa n_{l'}^{\kappa'} n_{l_1}^{\kappa'})^{1/2}} \sin(\delta_l^\kappa - \delta_{l_1}^\kappa) \sin(\delta_{l'}^{\kappa'} - \delta_{l_1}^{\kappa'}) \\ & (\Delta_{l_1, l+1} - \Delta_{l, l_1+1}) (\Delta_{l', l'+1} - \Delta_{l', l_1+1}) \\ & |\vec{e}_{\vec{q}, \lambda}^\kappa| |\vec{e}_{\vec{q}, \lambda}^{\kappa'}| Y_{1M}(\vec{e}_{\vec{q}, \lambda}^\kappa) Y_{1M'}(\vec{e}_{\vec{q}, \lambda}^{\kappa'}) \sum_{mm'm_1m_1'} G(1M, lm, l_1 m_1) \\ & G(1M', l'm', l_1 m_1') \text{Im}g_{lm'l'm'}^{\kappa\kappa'; j}(\epsilon_F) \text{Im}g_{l_1 m_1' l_1 m_1'}^{\kappa\kappa'; j}(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (7.19)$$

In (7.19) bezeichnet Δ das Kroneckersymbol.

Das Radialintegral zwischen Radialwellenfunktionen und dem Elektron-Phonon-Koppelungspotential läßt sich nach Gaspari und Gyorffy (1972) durch die phase-shifts δ_l angeben:

$$\int_0^{R_{ws}} d\rho \rho^2 R_l(\rho) \frac{\partial V(\rho)}{\partial \rho} R_{l+1}(\rho) = \sin(\delta_{l+1} - \delta_l). \quad (7.20)$$

Für die Phaseshifts an der Fermikante erhalten wir die Zahlenwerte $\delta_0 = -0.469$, $\delta_1 = -0.098$, $\delta_2 = 0.373$ und $\delta_3 = 0.0025$.

In (7.19) bezeichnen die G 's die Gauntzahlen bezüglich reeller Kugelflächenfunktionen. Die Darstellungen Γ der Punktgruppe D_{3h} der hexagonalen Struktur besitzen ein- und zweidimensionale irreduzible Basisdarstellungen. Beschränkt man sich auf Drehimpulse bis $l=f$, so besitzen alle Darstellungen Γ mit Ausnahme von A'_2 Basisdarstellungen zu verschiedenen Drehimpulsen. In Tabelle 17 sind die Γ 's mit den verschiedenen Basisdarstellungen zusammengefaßt; die sechste Darstellung A''_1 von D_{3h} besitzt nur Basisdarstellungen mit $l \geq 4$.

| Darstellung Γ | Basen | | | |
|----------------------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A'_1 | Y_{00} | | Y_{20} | Y_{3-3} |
| A'_2 | | | | Y_{33} |
| A''_2 | | Y_{10} | | Y_{30} |
| E' | | (Y_{11}, Y_{1-1}) | (Y_{2-2}, Y_{22}) | (Y_{31}, Y_{3-1}) |
| E'' | | | (Y_{21}, Y_{2-1}) | (Y_{3-2}, Y_{32}) |

Tabelle 17. Die Darstellungen der Punktgruppe D_{3h} bis $l_{max} = 3$: Y_{lm} bezeichnen reelle Kugelflächenfunktionen. Die Bezeichnungen der Darstellungen Γ sind von Bradley und Cracknell (1972) übernommen.

| 1 | | n_l^l | 1 | | n_l^l | 1 | l' | | $\Omega_l^{l'}$ |
|---|---------|---------|---|---------|---------|---|------|---------|-----------------|
| 0 | A'_1 | 0.4969 | 3 | A''_2 | 0.2735 | 0 | 2 | A'_1 | -0.2767 |
| 1 | A''_2 | 2.0828 | 3 | E' | 0.0319 | 0 | 3 | A'_1 | -0.1608 |
| 1 | E' | 5.5569 | 3 | E'' | 0.1168 | 2 | 3 | A'_1 | -0.6732 |
| 2 | A'_1 | 6.9083 | | | | 1 | 3 | A''_2 | -0.0345 |
| 2 | E' | 10.2074 | | | | 1 | 2 | E' | 4.6993 |
| 2 | E'' | 4.2618 | | | | 1 | 3 | E' | 0.0573 |
| 3 | A'_1 | 0.2353 | | | | 2 | 3 | E' | -0.2276 |
| 3 | A'_2 | 0.0090 | | | | 2 | 3 | E'' | -0.0569 |

Tabelle 18. Die Matrixelemente (7.21) und (7.22) der Einteilchen Greenschen Funktion für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{3h} : Die Zahlenwerte für die symmetriepatiere DOS bei Terakura und Asada (1982) sind in Zuständen/(Ry Atom Dimension der Darstellung) angegeben und liefern $n(\epsilon_F) = 29.80$ Zustände/(Ry Atom) und ergeben damit einen kleineren Wert für λ als der bei Tsang et al (1985) zitierte.

Da die Γ 's Basisdarstellungen zu verschiedenen Drehimpulsen besitzen, gibt es Matrixelemente $\text{Im } g_{lm}^{\kappa\kappa 0}$, die diagonal in den Drehimpulsen sind und sich durch symmetrieadaptierte Zustandsdichten ausdrücken lassen und solche, die in l nichtdiagonal sind.

In Tabelle 18 auf Seite 86 sind die in l diagonalen und nichtdiagonalen Matrixelemente n_l^l und $\Omega_{\Gamma}^{l,l'}$ mit

$$n_{\Gamma}^l = \frac{2}{\pi} \sum_{m(\Gamma)} \text{Im } g_{lm,lm}^{\kappa\kappa 0} \quad (7.21)$$

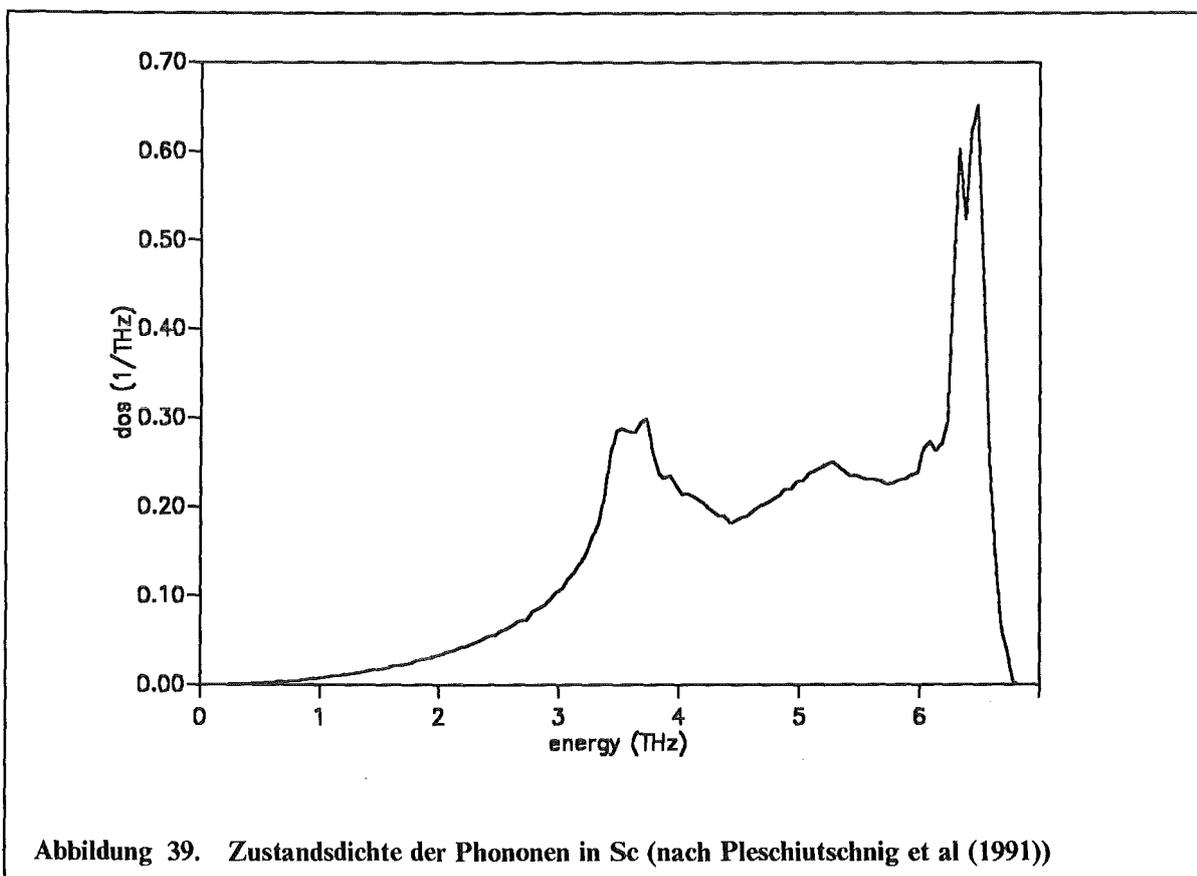
$$\Omega_{\Gamma}^{l,l'} = \frac{2}{\pi} \sum_{m(\Gamma)} \sum_{m'(\Gamma)} \text{Im } g_{lm,l'm'}^{\kappa\kappa 0} \quad (7.22)$$

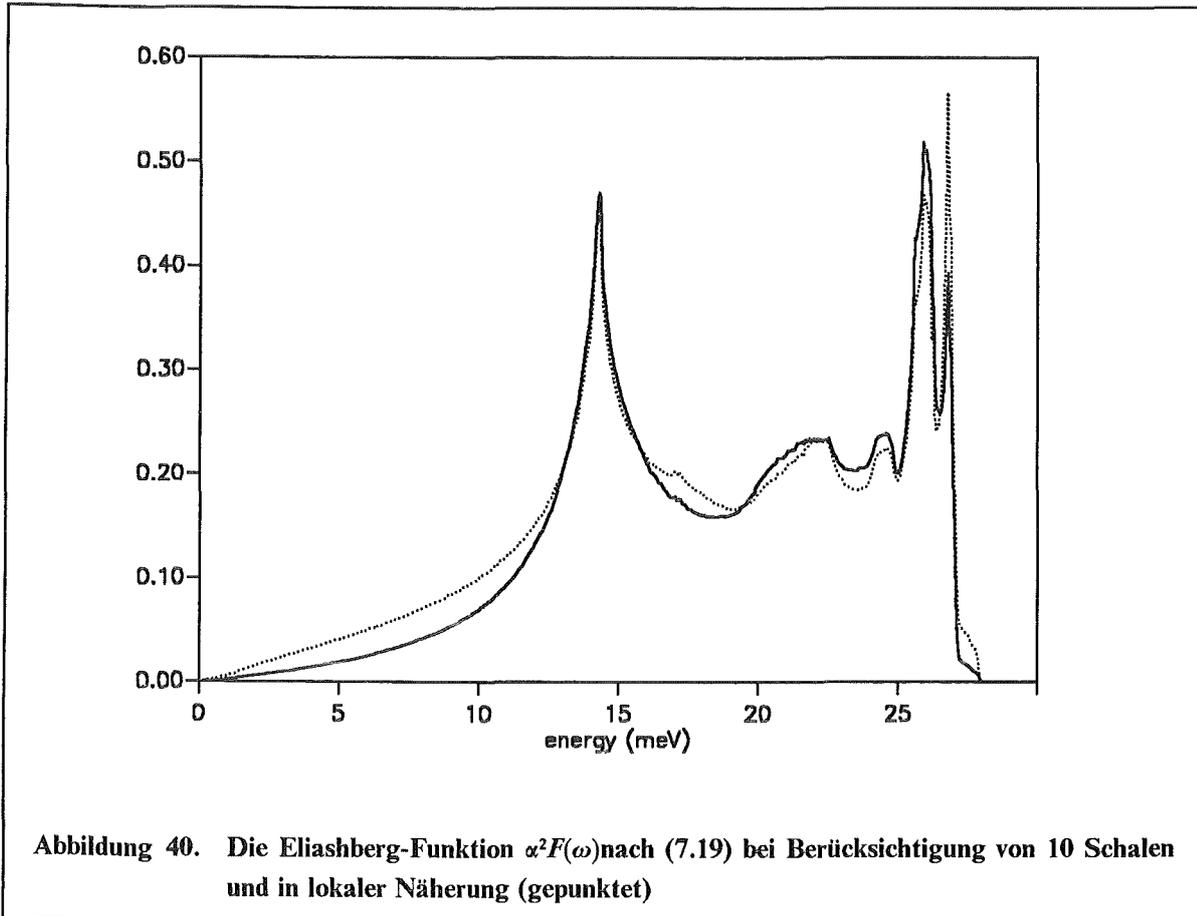
angegeben. Die Zahlenwerte von Ω_{E^2} und $\Omega_{A_1^2}$ sind mit denen für n_l^l vergleichbar.

Die single-site dos n_l^0 ist durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$n_l^0(\varepsilon) = -\frac{2}{\pi} \sum_m \int d\hat{\rho} \rho d\rho Y_{lm}^2(\hat{\rho}) \tilde{R}_l^2(\rho) \text{Im } t_l(\varepsilon) \quad (7.23)$$

t_l ist die Streumatrix für die Streuung an einem einzelnen muffin-tin Potential, wobei eine ebene Welle die Phasenverschiebung δ_l erfährt.





$$t_l(\varepsilon) = -\frac{1}{\sqrt{(\varepsilon)}} \sin \delta_l(\varepsilon) e^{i\delta_l(\varepsilon)} \quad (7.24)$$

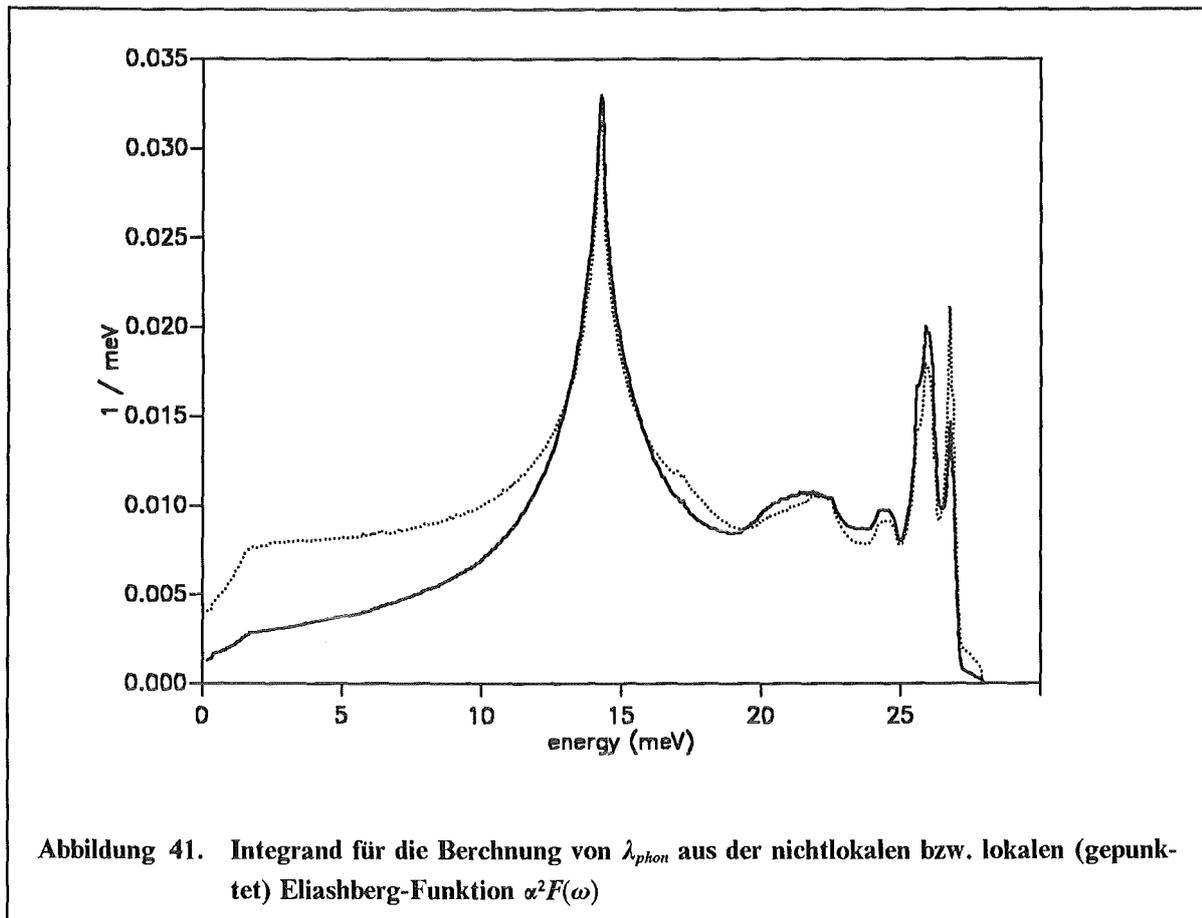
\tilde{R}_l besitzt für $\rho > R_{ws}$ die Asymptotik

$$\tilde{R}_l(\rho) \rightarrow \frac{-\sqrt{\varepsilon}}{\sin \delta_l} (j_l(\sqrt{\varepsilon} \rho) \cos \delta_l + n_l(\sqrt{\varepsilon} \rho) \sin \delta_l) \quad (7.25)$$

Für das Verhältnis $n_l(\varepsilon_F)/n_l^0(\varepsilon_F)$ erhalten wir die Zahlenwerte 0.364, 5.527, 1.874 und 5.709 für $l = 0, 1, 2, 3$.

Die Einheitszellen j werden zur Berechnung der Summe in (7.17) schalenweise um die zentrale Einheitszelle ($j=0$) gruppiert, wobei die Koordinaten R_j durch Symmetrieeoperationen der Punktgruppe D_{3h} miteinander verknüpft sind. Solche Schalensummationen treten bei Ortsraummethoden auf und zahlreiche Anwendungen haben gezeigt, daß die Summe über j für ein j_{\max} in der Gegend von 10 konvergiert ist (Glötzel et al 1979, Benkowitsch und Winter 1983).

Die elektronischen Anteile in (7.19) faßt man üblicherweise zu einer Größe η zusammen, die als Hopfield- oder auch Hopfield-McMillan-Parameter bezeichnet wird. Nach Drehimpulsen $l, l+1$ zerlegt, erhalten wir die Werte $\eta_{sp} = 0.0072$ (0.0483), $\eta_{pd} = 0.5259$ (0.7795), $\eta_{df} = 1.1175$ (1.3118) und $\eta_{total} = 1.6506$ (2.1396) $eV/\text{\AA}^2$. Bei den in Klammern stehenden Zahlenwerten sind nur diagonale Anteile von $Im g_{lm, l'm'}^{k_0}$ berücksichtigt. Die Mitnahme der nichtdiagonalen Anteile führt zu einer Reduzierung von η_{total} um 23% auf 1.65 $eV/\text{\AA}^2$.



Neben diesen elektronischen Parametern ist für die Berechnung von α^2F die Kenntnis des Phononenspektrums erforderlich. Abbildung 39 auf Seite 87 zeigt die Phononenzustandsdichte, die sich aus einer Anpassung der von Pleschiutchnig et al (1991) gemessenen Phononendispersion an ein Born-von Karman-Kraftkonstantenmodell ergibt (Reichardt 1992). Mit Hilfe der aus diesem Modell gewonnenen Frequenzen $\omega_{\vec{q},\lambda}$ und Polarisationsvektoren $\vec{e}_{\vec{q},\lambda}$ kann die Eliashberg-Funktion berechnet werden, die in Abbildung 40 auf Seite 88 in lokaler Näherung (gepunktete Kurve) dargestellt ist. Für kleine Frequenzen hängt α^2F fast linear von ω ab, so daß sich für $\omega = 0$ ein endlicher Wert des Integranden für das Frequenzintegral ergibt (s. Abbildung 41). Das nichtlokale α^2F bei Berücksichtigung von 10 Schalen verhält sich für kleine Frequenzen ungefähr wie ω^2 , sodaß die größten Unterschiede zwischen α^2F und α^2F^{lokal} im Energiebereich $\omega \leq 10$ meV auftreten. Die Berechnung von λ_{phon} ergibt 0.470, wobei das Ergebnis bereits für 8 Schalen konvergiert ist. Zum Vergleich dazu erhält man in lokaler Näherung $\lambda_{phon} = 0.556$.

7.5 Diskussion

Die Summation von λ_{spin} und λ_{phon} führt auf $\lambda = 0.89$, was gut mit dem Zahlenwert $\lambda = 0.97$ übereinstimmt, der sich aus unserer Zustandsdichte und dem Koeffizienten γ von Tsang et al (1985) ergibt. Unser Wert für λ_{phon} liegt zwischen dem von Knapp und Jones (1972) angegebenen Resultat 0.3 und dem theoretischen Ergebnis $\lambda_{phon} = 0.64$ von Papaconstantopoulos (1977). Allerdings sind in beiden Arbeiten Annahmen enthalten, die eine gewisse Unsicherheit für den Wert von λ_{phon} zur Folge haben.

Knapp und Jones haben λ_{phon} aus einer Analyse der spezifischen Wärme von Sc ermittelt. Unter der Annahme, daß die spezifische Wärme für Temperaturen oberhalb der Debyetemperatur nicht durch die Elektron-Phonon-Kopplung beeinflusst ist, haben sie den Verlauf $c_V(T)$ für $T > 300K$ zu $T = 0K$ hin extrapoliert. Das Verhältnis von $\gamma(0)$ zudem auf $T = 0K$ extrapolierten Zahlenwert, γ_0^* ist dabei gerade λ_{phon} . Allerdings ist bereits die Extrapolation problematisch, da die Werte für $c_V(T)$ relativ stark streuen. Dies ist durch die Verwendung experimenteller Daten aus zwei Arbeiten bedingt, die bei etwa 300K aneinander anschließen. Desweiteren verwenden Knapp und Jones zur Bestimmung des elektronischen Anteils von c_V ein Modell für die spezifische Wärme der Phononen. Die Autoren gehen davon aus, daß γ_0^* mit dem Bandstrukturwert γ_0^{β} übereinstimmen sollte. Für die ebenfalls untersuchten Metalle Pt, Pd und V ist dies im Bereich der Fehlergrenzen erfüllt; für Sc ist $\gamma_0^*/\gamma_0^{\beta} \approx 1.43$. Diese Abweichung ist durch den Beitrag der Spinfluktuationen zur spezifischen Wärme bedingt, sodaß dieser Arbeit auch die Abschätzung $\lambda_{spin} = 0.43$ entnommen werden kann.

Papaconstantopoulos et al haben λ_{phon} für Sc in einer fiktiven bcc-Struktur berechnet. Dadurch ergeben sich zum Teil deutliche Unterschiede für die Phaseshifts und die Verhältnisse n_i/n_j^{β} . Das Ergebnis für η ist mit 3.3 um einen Faktor 2 größer als unser Ergebnis (1.65). Andererseits sind die Abweichungen für λ_{phon} nicht so groß. Bei Papaconstantopoulos et al wird der Wert für $1/\langle \omega^2 \rangle$ in McMillans Formel über die Debyetemperatur bestimmt, doch zeigen unsere Rechnungen, daß die energetisch tiefliegenden Moden mit einem größeren Gewicht in Gleichung (7.12) eingehen, als dies in einer Theorie, in der mittlere Frequenzquadrate durch Debyetemperaturen ersetzt werden, zum Ausdruck kommt.

Mac Donald (1981) hat λ_{spin} für ein Modell berechnet, in dem die d-Elektronen über ein kurzreichweitiges, repulsives Potential wechselwirken. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten (z.B. Berk und Schrieffer 1966) berücksichtigt Mac Donald die Bandbreite der d-Elektronen durch einen Parameter f , der gerade angibt, bis zu welchem Grad das d-Band besetzt ist. Mit $f = 0.25$ und dem Stonerfaktor $S = 4.0$ erhält er $\lambda_{spin} = 0.71$. Bei unseren Rechnungen ist $f = 0.682$ bzw. 0.327 für Band 3 und 4, sodaß die in das Modell eingehenden Parameter mit unseren vergleichbar sind. Der erhebliche Unterschied für λ_{spin} aber macht deutlich, daß solche Modellrechnungen nur für qualitative Aussagen brauchbar sind, so z.B. für eine Abschätzung der Größenordnung von λ_{spin} . Ist man an quantitativen Aussagen interessiert, gibt es keine Alternative zu den hier präsentierten, numerisch extrem aufwendigen Rechnungen, in der die Gitterstruktur voll berücksichtigt wird und Vielteilcheneffekte im Rahmen der SDFA behandelt werden.

Eine kleine Korrektur für den Zahlenwert von λ_{spin} könnte sich ergeben, wenn man die Annahme der Isotropie für den Azimutalwinkel ϕ fallen läßt, und $\alpha^2 F^{spin}(\vec{q}, \omega)$ auch für q-Vektoren außerhalb der $q_x - q_z$ -Ebene berechnet. So ergibt sich z.B. für den Stonerfaktor bei $\vec{q} = (0, 0.217, q_z^{BZ})$ ein knapp 10% größerer Wert im Vergleich zu $\vec{q} = (0.25, 0, q_z^{BZ})$, wobei beide q-Vektoren bzgl. der BZ-Grenze in q_x bzw. q_y -Richtung die gleiche Position aufweisen. Unsicherheiten für λ_{spin} ergeben sich aus der starken Abhängigkeit von $S(0)$ vom Koppelungspotential, zumal dieses direkt als auch indirekt über $\text{Im } \chi^s$ in $\alpha^2 F^{spin}$ eingeht.

Um einen Eindruck über den Einfluß von K_{xc} zu gewinnen, haben wir in (7.7) das Koppelungspotential VWN und JMW verwendet, wobei $\text{Im } \chi^s$ in beiden Fällen mit dem VWN-Potential berechnet wurde. λ_{spin} hängt dabei nicht sonderlich stark vom verwendeten Potential ab, doch könnte sich eine stärkere Abhängigkeit von K_{xc} ergeben, wenn das entsprechende Potential auch für die Berechnung von $\text{Im } \chi^s$ verwendet wird.

Wie in Kapitel 4 bereits ausgeführt ist, ließen sich Unsicherheiten dieser Art durch Monte Carlo Rechnungen für die Grundzustandsenergie eines Elektronengases mit partieller Magnetisierung beseitigen.

Der relativ große Wert für λ_{spin} erklärt auch das Nichtvorhandensein einer supraleitenden Phase in Sc, obwohl die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung allein einen solchen Phasenübergang möglich erscheinen läßt.

8. Berechnung von magnetischen Eigenschaften und NMR-Eigenschaften für den Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_7$

8.1 Einleitung und Motivation

Die von Bednorz und Müller (1986) in der keramischen Substanz $(La, Ba)_2CuO_4$ entdeckte Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von ungefähr 30K hat eine selten erlebte Forschungsaktivität sowohl im experimentellen wie im theoretischen Bereich initiiert. Innerhalb kurzer Zeit wurde in zahlreichen keramischen Materialien Supraleitung bei immer höheren Übergangstemperaturen gefunden. Anfang 1987 entdeckten Wu et al (1987) in der Substanz $YBa_2Cu_3O_7$ Supraleitung bei 92K, in den Verbindungen $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{1+n}$ ($n=0,1,2$) haben Maeda et al (1988) und Chu et al (1988) Supraleitung bis zu etwa 110K gefunden. In der Systemklasse $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}$ (Sheng et al 1988) befindet sich der Supraleiter mit der derzeit höchsten Übergangstemperatur ($T_c \simeq 125K$ für $n=2$).

In all diesen Verbindungen gibt es mindestens eine Cu-O-Ebene, denen man heute die entscheidende Rolle bei der Supraleitung zuschreibt.

Schon bald nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter kam die Frage auf, ob und inwieweit die SDFA in der Lage ist, die elektronische Struktur dieser Substanzen richtig zu beschreiben. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, daß die SDFA für La_2CuO_4 und $YBa_2Cu_3O_6$, die einen isolierenden, antiferromagnetisch geordneten Grundzustand aufweisen, metallisches Verhalten voraussagt (Matheiss 1987, Temmerman et al 1987). Darüberhinaus haben Untersuchungen der Spinsuszeptibilität in La_2CuO_4 (Winter et al 1990) gezeigt, daß dieses System weit von einem antiferromagnetischen Phasenübergang entfernt ist und auch für den Wellenvektor am X-Punkt keine magnetische Instabilität vorliegt (s. auch Leung et al 1988).

Das Versagen der SDFA wurde auf eine nicht adäquate Erfassung der in diesen Systemen wichtigen Korrelationseffekte zurückgeführt und hat viele Theoretiker veranlaßt, sich intensiv mit Modellen zu beschäftigen, die für korrelierte Systeme konzipiert sind. Hier sind vor allem das Einband- und Dreiband-Hubbard-Modell (Anderson 1987, Emery 1987) sowie das t-J-Modell (Zhang und Rice 1988) zu nennen (s. auch Emery 1991 und die darin enthaltenen Referenzen).

Durch Ersetzen des dreiwertigen La durch zweiwertiges Ba oder Sr wird $La_{2-x}Sr(Ba)_xCuO_4$ für $x \geq 0.05$ metallisch und hat für $0.08 < x < 0.25$ einen supraleitenden Grundzustand, für größere x zeigt sich nur noch das metallische Verhalten. Untersuchungen dieser nichtstöchiometrischen Verbindung im Bereich der metallischen Phase sind im Rahmen der KKR-CPA Legierungstheorie möglich und wären von großem Interesse, doch sind damit weitere Näherungen und Komplikationen verbunden.

In dieser Hinsicht liegt für $YBa_2Cu_3O_7$ ein günstigere Situation vor, denn aufgrund der Stöchiometrie dieser Substanz können wir den in Kapitel 3 abgeleiteten Formalismus, der ganz

entscheidend von der Blochsymmetrie der Zustände Gebrauch macht, zur Berechnung von Korrelationsfunktionen verwenden.

Ferner erhält man, im Gegensatz zu La_2CuO_4 , bei SDFA-Rechnungen für $YBa_2Cu_3O_7$ den richtigen, nämlich metallischen Grundzustand und es besteht eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der berechneten Fermifläche und der experimentell bestimmten (Cam-puzano et al 1990, Haghighi et al 1991, Kido et al 1991).

Rechnungen für die Ladungsdichten im Rahmen der SDFA zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (s. z.B. den Übersichtsartikel von Pickett 1989), das gleiche gilt für Größen, die mit Ladungsdichten verknüpft sind. Hier sind z.B. Phononenfrequenzen (Pickett 1989) und mit Einschränkungen elektrische Feldgradienten (Schwarz et al 1990, Singh et al 1992) zu nennen. Im Falle der Phononenfrequenzen trifft dies sogar auf das La_2CuO_4 zu (Cohen et al 1988).

Es bestehen Unsicherheiten, ob die SDFA auch in der Lage ist, magnetische Eigenschaften richtig wiederzugeben. Dieser Frage soll hier mit der Untersuchung und Berechnung der Knight Verschiebung, der statisch homogenen Suszeptibilität sowie der dynamischen Größe Spin-Gitter Relaxationszeit in der Formulierung magnetischer Korrelationsfunktionen nachgegangen werden.

8.2 Die Gitterstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$

$YBa_2Cu_3O_7$ kristallisiert in einer einfach orthorhombischen Gitterstruktur (Raumgruppe Pmmm oder D_{2h}^1), die in Abbildung 42 auf Seite 94 dargestellt ist. Die Koordinaten der Atome sind der Arbeit von Capponi et al (1987) entnommen. Die Gitterkonstanten a, b, c betragen bei T = 5K 3.8128, 3.8806 und 11.6303 Å.

Charakteristisch für die Substanz sind die Cu-O-Ebenen (Cu 2, O 2 (in \vec{a} -Richtung) und O 3 (in \vec{b} -Richtung)) und die längs \vec{b} ausgerichteten Cu-O-Ketten. Da sich die z-Koordinaten von Cu 2, O 2 und O 3 unterscheiden, weist die Cu-O-Ebene eine gewellte Form auf. Jeweils oberhalb und unterhalb des Cu 1-Atoms befinden sich die apex-Sauerstoffe (O 1), wobei der Abstand zwischen Cu 1 und O 1 der kürzeste zwischen zwei Atomen ist. Die Ba-Atome haben ungefähr die gleiche z-Koordinate wie die apex-Sauerstoffe und bilden mit diesen Ba-O-Ebenen zwischen den Cu-O-Ebenen und den Cu-O-Ketten. Das Y-Atom schließlich nimmt einen hochsymmetrischen Platz zwischen den Cu-O-Ebenen ein.

8.3 Die Bandstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$

Die Bandstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$ wurde mit der LMTO-ASA-Methode in einer Zwei-Panel-Rechnung ermittelt. Austausch- und Korrelationseffekte wurden im Rahmen der SDFA be-

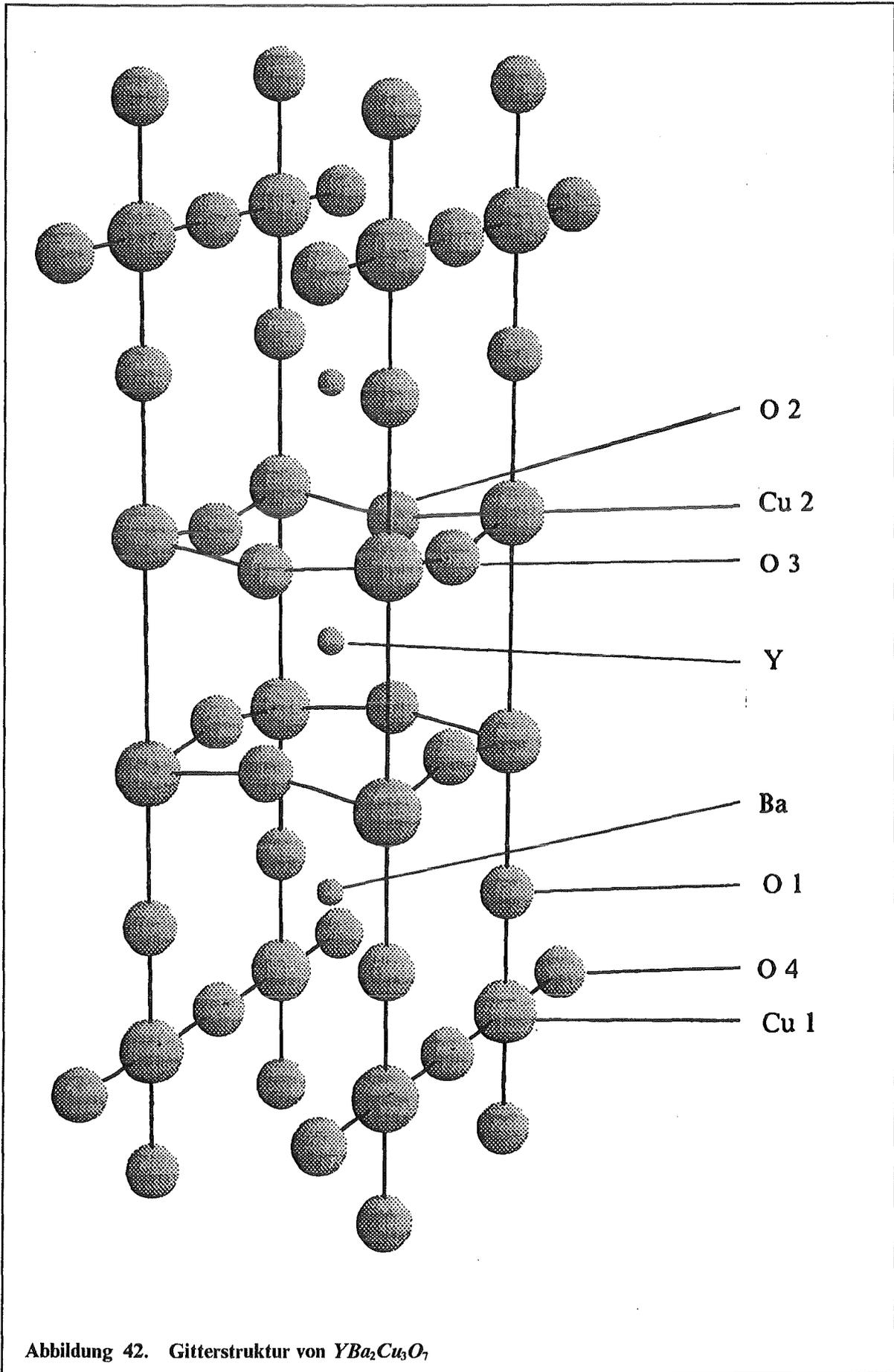


Abbildung 42. Gitterstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$

rücksichtigt. Zum Vergleich wurden auch KKR-Rechnungen für eine geringere Anzahl von \vec{k} -Punkten durchgeführt.

Für die Rechnungen wurde die leichte orthorhombische Verzerrung von ungefähr 1.8% vernachlässigt, was aber nicht heißt, daß wir eine tetragonale Symmetrie vorliegen haben. Diese ist durch die Cu-O-Kette gebrochen. Eine tetragonale Symmetrie ist in $YBa_2Cu_3O_6$ gegeben, wo gerade die O 1-Atome fehlen.

Um die Konvergenz und die Stabilität der Bandstrukturechnungen (LMTO und KKR) zu verbessern, wurde senkrecht zur Cu-O-Kette eine sogenannte empty sphere plaziert. Dieses fiktive Atom, auf das praktisch keine Ladungsdichte entfällt, hilft auch, die an dieser Stelle etwas offene Struktur besser auszufüllen. Für die Wigner-Seitz-Radien wurden folgende Werte gewählt: O und empty sphere 2.0 a.u., Cu 2.4 a.u., Ba und Y 3.854 a.u., sodaß das Volumen dieser Kugeln gerade dem Volumen der Einheitszellen entspricht (für die Gitterkonstante \tilde{a} der tetragonalen Einheitszelle wurde $\tilde{a} = (a + b)/2$ gesetzt).

An den O-Atomen wurden Drehimpulse bis $l=d$ berücksichtigt, an den Ba-, Cu- und Y-Atomen ist zusätzlich die f-Streuung enthalten. Für die empty sphere erwies sich die Entwicklung bis $l=p$ als ausreichend.

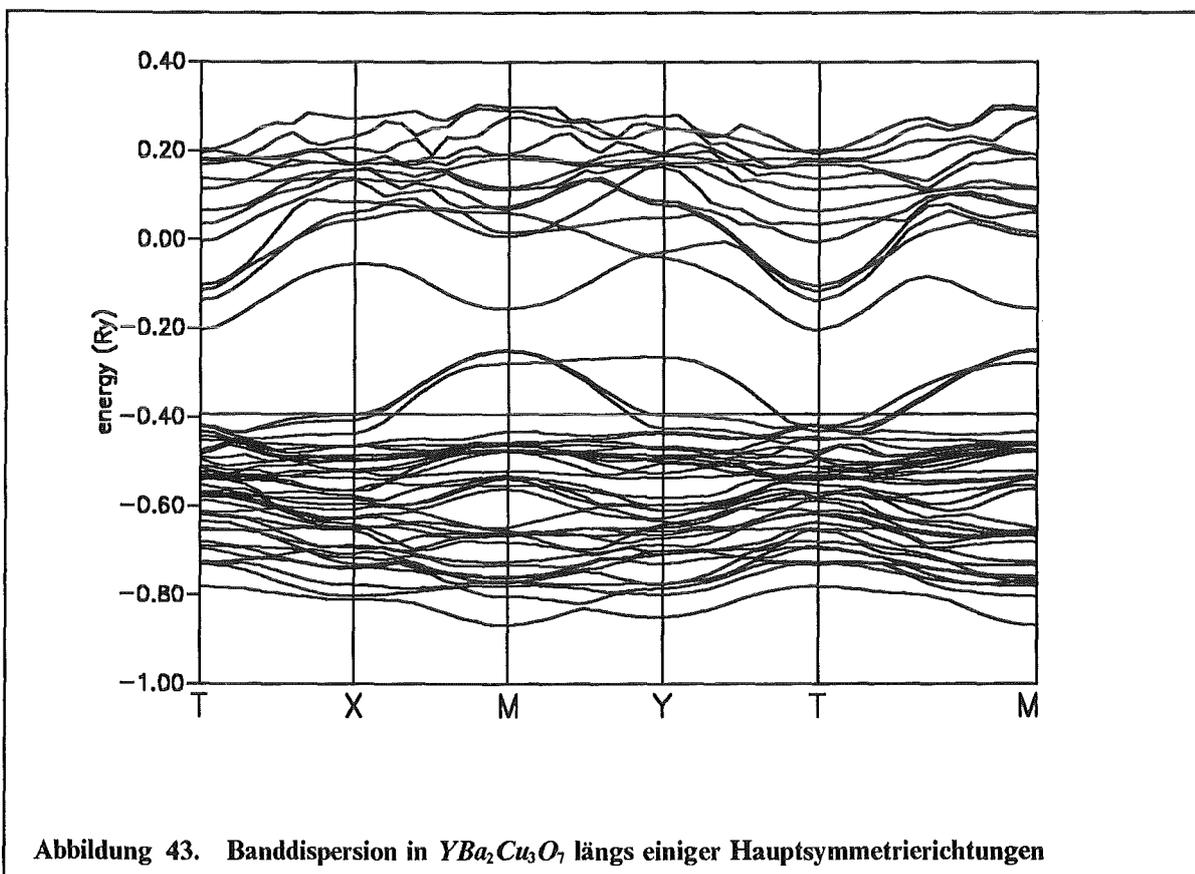
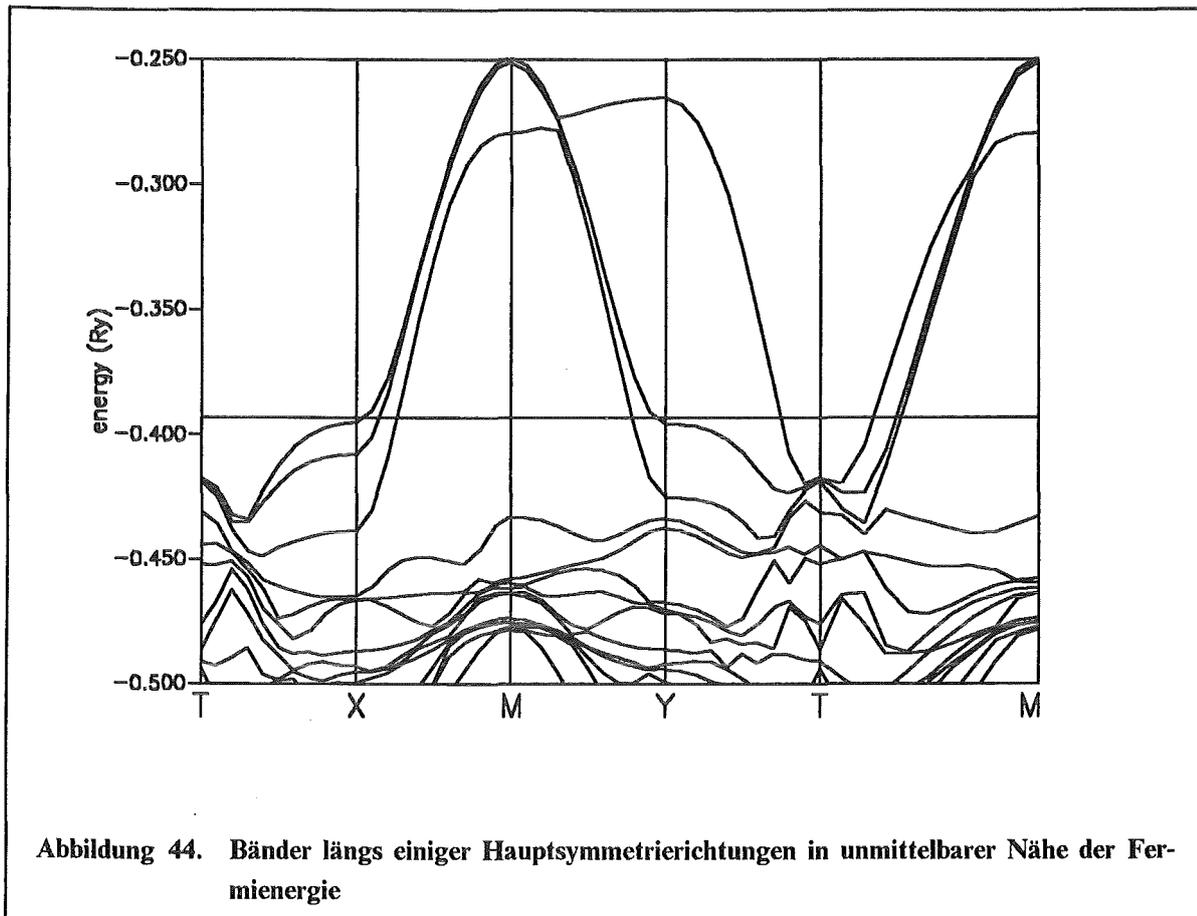


Abbildung 43. Banddispersion in $YBa_2Cu_3O_7$ längs einiger Hauptsymmetrierichtungen



8.3.1 LMTO-Ergebnisse

Im unteren Panel befanden sich die Y 4p, Ba 5s und 5p sowie die O 2s semi-core-Zustände, die praktisch keine Dispersion und keine Hybridisierung zeigen. Der höchstgelegene dieser 18 semi-core-Zustände ist gegenüber dem untersten Valenzband des zweiten Panels um ungefähr 0.4 Ry abgesetzt.

Die Bandstruktur längs einiger Hauptsymmetrierichtungen im irreduziblen Teil der tetragonalen BZ ist in Abbildung 43 auf Seite 95 dargestellt, Abbildung 44 zeigt die Bänder, die sich in unmittelbarer Umgebung der Fermikante ($\epsilon_F = -0.397$ Ry) befinden. Unterhalb der Fermikante liegen dicht benachbart 33 Zustände, deren Bandbreite jeweils 0.05 - 0.10 Ry beträgt. Der Charakter dieser Zustände ist bei Mittelung über die gesamte BZ durch stark hybridisierende Cu 3d und O 2p-Niveaus dominiert, doch konzentriert man sich auf einzelne \vec{k} -Punkte, so sind auch Ba und Y f-Beimischungen nicht vernachlässigbar. In Tabelle 19 auf Seite 97 sind die dominierenden Charaktere der Bänder 1 bis 44 für den Γ - und den X-Punkt sowie im BZ-Mittel eingetragen, darüberhinaus die Energieeigenwerte dieser Bänder am Γ - und X-Punkt. Man erkennt, daß ein Zustand, der an einem \vec{k} -Punkt hauptsächlich Anteile der Cu-O-Ebenen enthält, an einem anderen \vec{k} -Punkt von Anteilen der Cu-O-Kette dominiert sein kann (z.B. Bänder 32 bis 36).

Die Bänder 34, 35 und 36 schneiden die Fermikante und weisen eine relativ große Bandbreite von 0.2 Ry auf. Die Bänder 34 und 35 können den Cu-O-Ebenen zugeordnet werden, wohingegen Band 36 einen Zustand der Cu-O-Kette darstellt.

| band | $\varepsilon(\Gamma)$ | Γ | $\varepsilon(X)$ | X | $\langle \Omega_{BZ} \rangle$ |
|------|-----------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1 | -.3847 | O1 p 52 Cu1 d 30 Cu1 s 7 | -.4146 | O1 p 42 Cu1 d 19 O2 p 12 | O1 p 29 Cu1 d 13 O2 p 12 |
| 2 | -.3364 | O2 p 28 O3 p 25 Y s 17 | -.4056 | O2 p 51 Cu2 d 26 Cu2 s 12 | O2 p 18 O3 p 18 Cu2 d 12 |
| 3 | -.3316 | O2 p 38 O3 p 23 Y d 20 | -.3813 | O2 p 37 Cu2 d 28 O1 p 11 | O2 p 19 O3 p 17 Cu2 d 15 |
| 4 | -.3308 | O3 p 37 O2 p 23 Y d 21 | -.3448 | O2 p 29 O1 p 21 Cu2 d 14 | Cu1 d 17 O3 p 16 O1 p 14 |
| 5 | -.2980 | O2 p 48 O3 p 11 Cu2 p 11 | -.3410 | O1 p 38 Cu1 d 16 Ba s 13 | O3 p 20 Cu2 d 19 O2 p 18 |
| 6 | -.2952 | O3 p 48 O2 p 11 Cu2 p 11 | -.3339 | O1 p 44 Ba d 11 Cu2 d 10 | Cu2 d 22 O2 p 21 O3 p 20 |
| 7 | -.2838 | O1 p 58 CU1 P 8 Cu2 d 7 | -.3203 | O1 p 34 O4 p 19 O3 p 16 | Cu2 d 19 O2 p 19 O3 p 18 |
| 8 | -.2589 | O3 p 30 O2 p 27 Y d 26 | -.3129 | O1 p 50 Cu1 d 25 Ba d 18 | O1 p 15 O3 p 14 O2 p 14 |
| 9 | -.2545 | O4 p 62 CU1 P 17 O1 p 7 | -.2957 | O3 p 44 Cu2 d 20 O1 p 8 | O3 p 17 O2 p 17 Cu2 d 15 |
| 10 | -.2392 | O3 p 45 Cu2 d 12 O4 p 10 | -.2925 | O2 p 46 Cu2 d 25 Y d 25 | O3 p 17 O2 p 16 Cu2 d 14 |
| 11 | -.2222 | Cu1 d 77 O1 p 16 Ba f 3 | -.2579 | O3 p 32 O2 p 20 Cu1 d 10 | O2 p 16 Cu1 d 15 Cu2 d 14 |
| 12 | -.2213 | Cu1 d 78 O1 p 15 Ba f 3 | -.2578 | O3 p 32 O4 p 18 Y s 17 | Cu1 d 18 O3 p 16 O1 p 14 |
| 13 | -.2169 | O2 p 45 Cu2 d 23 Y f 8 | -.2518 | O1 p 30 O3 p 21 Y d 15 | Cu1 d 17 O2 p 16 Cu2 d 14 |
| 14 | -.1905 | Cu1 d 85 Cu1 s 2 Ba p 1 | -.2439 | O3 p 60 Cu2 d 18 Cu2 p 10 | Cu2 d 15 O2 p 15 Cu1 d 14 |
| 15 | -.1840 | O4 p 49 Cu2 d 12 Ba d 10 | -.2322 | Cu2 d 40 O2 p 34 Y f 9 | Cu2 d 20 O3 p 17 Cu1 d 14 |
| 16 | -.1832 | Cu1 d 96 Cu2 d 2 O4 d 1 | -.2311 | O3 p 45 Cu2 d 27 Y p 13 | O1 p 18 Cu2 d 17 Cu1 d 15 |
| 17 | -.1745 | Cu2 d 40 O2 p 31 O3 p 15 | -.2129 | O3 p 46 Cu2 d 33 Y d 8 | O1 p 19 Cu1 d 16 O3 p 16 |
| 18 | -.1744 | Cu2 d 40 O3 p 32 O2 p 15 | -.2005 | O3 p 30 Cu2 d 29 O2 p 11 | O2 p 25 O3 p 19 Cu2 d 15 |
| 19 | -.1544 | Cu2 d 95 Cu1 d 2 Y d 1 | -.1869 | Cu1 d 93 Cu2 d 3 O2 p 1 | Cu1 d 27 O1 p 17 Cu2 d 16 |
| 20 | -.1457 | Cu2 d 67 O2 p 17 Y f 5 | -.1802 | O4 p 48 O1 p 12 O3 p 11 | Cu2 d 27 O2 p 16 O3 p 16 |
| 21 | -.1402 | Cu2 d 58 O1 p 13 O3 p 9 | -.1697 | Cu1 d 91 Cu2 d 3 Cu1 s 1 | Cu2 d 36 Cu1 d 21 O1 p 13 |
| 22 | -.1378 | Cu2 d 96 Y f 2 O3 d 1 | -.1694 | O4 p 48 O1 p 19 Cu2 d 12 | Cu2 d 41 Cu1 d 25 O1 p 10 |

| band | $\epsilon(\Gamma)$ | Γ | $\epsilon(X)$ | X | $\langle \Omega_{BZ} \rangle$ |
|------|--------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| 23 | -.1349 | Cu2 d 42 O4 p 39 Ba s 4 | -.1407 | Cu1 d 53 Cu2 d 31 O1 p 6 | Cu2 d 55 Cu1 d 14 O1 p 8 |
| 24 | -.1278 | Cu2 d 70 Cu1 d 17 O2 p 3 | -.1270 | O4 p 61 O3 p 10 Ba p 7 | Cu2 d 49 Cu1 d 13 O1 p 10 |
| 25 | -.1157 | Cu2 d 51 O3 p 27 O2 p 11 | -.1267 | Cu2 d 47 Cu1 d 31 O3 p 10 | Cu2 d 49 Cu1 d 11 O3 p 8 |
| 26 | -.1151 | Cu2 d 51 O2 p 26 O3 p 11 | -.1222 | Cu1 d 62 O1 p 22 Ba d 5 | Cu2 d 52 O2 p 10 Cu1 d 10 |
| 27 | -.0978 | O2 p 38 O3 p 24 Cu2 d 18 | -.1036 | Cu2 d 66 O1 p 13 O3 p 11 | Cu2 d 59 O3 p 10 O2 p 10 |
| 28 | -.0948 | O3 p 36 O2 p 22 Cu2 d 17 | -.0993 | Cu2 d 78 O2 p 15 Y s 3 | Cu2 d 54 O3 p 10 O2 p 9 |
| 29 | -.0899 | Cu2 d 86 O2 p 4 O3 p 4 | -.0966 | Cu2 d 48 Cu1 d 20 O1 p 17 | Cu2 d 47 Cu1 d 11 O1 p 9 |
| 30 | -.0798 | Cu2 d 74 O2 p 14 O1 p 4 | -.0910 | Cu2 d 74 O2 p 18 Y d 7 | Cu2 d 45 Cu1 d 12 O1 p 10 |
| 31 | -.0557 | Cu2 d 39 O3 p 19 O4 p 19 | -.0705 | Cu2 d 54 O2 p 34 O3 p 4 | Cu2 d 39 O1 p 12 Cu1 d 11 |
| 32 | -.0485 | Cu1 d 49 O1 p 14 Cu2 d 12 | -.0701 | Cu2 d 58 O1 p 16 O3 p 13 | Cu2 d 27 O4 p 19 Cu1 d 17 |
| 33 | -.0352 | O1 p 66 Ba f 13 O4 p 10 | -.0688 | Cu2 d 56 O2 p 32 Y f 7 | Cu2 d 25 O4 p 20 O1 p 16 |
| 34 | -.0226 | O1 p 60 Cu1 d 22 Ba f 11 | -.0428 | Cu2 d 50 Cu1 d 20 O1 p 6 | Cu2 d 42 Cu1 d 13 O3 p 11 |
| 35 | -.0213 | O1 p 60 Cu1 d 21 Ba f 12 | -.0119 | Cu2 d 34 Cu1 d 22 O1 p 12 | Cu2 d 46 O3 p 14 O2 p 12 |
| 36 | -.0213 | O1 p 49 O4 p 22 Ba f 17 | 0.0006 | Cu2 d 65 O2 p 17 Cu2 s 8 | Cu1 d 29 Cu2 d 22 O1 p 14 |
| 37 | 0.1917 | Ba d 55 Ba s 9 Cu1 d 8 | 0.3393 | Ba d 27 O4 p 14 Ba s 9 | Ba d 38 O1 p 8 Cu1 d 5 |
| 38 | 0.2579 | Ba d 78 Ba s 6 O4 p 4 | 0.4393 | Ba d 48 Y d 26 O1 p 13 | Ba d 52 Y d 17 O1 p 4 |
| 39 | 0.2791 | Ba d 29 Ba s 22 Cu2 s 19 | 0.4554 | Ba d 70 O1 p 20 Ba s 4 | Ba d 54 Y d 13 O1 p 4 |
| 40 | 0.2925 | Ba d 58 Y d 25 Y s 3 | 0.4800 | Ba d 69 O1 p 7 O2 p 5 | Ba d 51 Y d 14 Ba s 4 |
| 41 | 0.3903 | Ba d 67 Ba s 11 O1 s 4 | 0.5291 | Ba d 56 O2 p 7 Cu2 s 6 | Ba d 51 Y d 10 Ba s 5 |
| 42 | 0.4297 | Cu2 s 24 Ba d 12 Ba s 7 | 0.5339 | Ba d 87 Cu1 d 2 O2 p 1 | Ba d 45 Y d 9 Cu2 s 5 |
| 43 | 0.4603 | Cu2 s 29 Ba s 17 Y p 14 | 0.5516 | Ba d 52 Ba s 15 Y f 11 | Ba d 45 Y d 11 Ba s 6 |
| 44 | 0.5080 | Y d 31 Ba d 16 Ba p 11 | 0.5537 | Y d 34 Ba d 22 Ba p 10 | Ba d 40 Y d 19 O2 p 4 |

Tabelle 19. Die wichtigsten Charaktere der Zustände (in %) am Γ - und X -Punkt sowie im BZ-Mittel (LMTO-Ergebnisse): Die Energieeigenwerte sind relativ zu ϵ_F angegeben.

| | | | | | | | | |
|------|------|-------|------|------|------|------|------|----------|
| O 2 | O 1 | Cu 2 | O 4 | O 1 | Cu 1 | Ba | Y | Σ |
| 2.46 | 2.27 | 12.69 | 1.32 | 1.11 | 4.63 | 0.19 | 0.89 | 44.28 |

Tabelle 20. Verteilung der DOS an der Fermikante auf die verschiedenen Atome

Dies ist sehr gut an der Fermifläche zu erkennen, die für die Bänder 34 und 35 quasi zwei-dimensional ist und für Band 36 quasi eindimensional (s. Abb. Abbildung 45). Die Zustände oberhalb der Fermikante, die von Band 36 durch ein Gap von ungefähr 0.045 Ry getrennt liegen, sind durch d- und f-Charaktere der Ba- und Y-Atome bestimmt. Um dem schnellveränderlichen Charakter der Zustände Rechnung zu tragen, wurde die Bandstruktur in 5 Ebenen mit $k_z = \text{konst.}$ an jeweils 225 \bar{k} -Punkten berechnet. Abbildung 46 auf Seite 100 zeigt den Verlauf der totalen DOS. Die Fermikante liegt in einem relativ flach verlaufenden Teil der Zustandsdichte, an den sich ein Bereich nahezu konstanter DOS anschließt.

Die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt 44.3 Zustände / (Einheitszelle Ry). Tabelle 20 gibt an, wie sich die Zustandsdichte für ϵ_F auf die einzelnen Atome verteilt. Darüberhinaus zeigen Abbildung 47 auf Seite 100 bis Abbildung 50 auf Seite 102 die DOS für die einzelnen inäquivalenten Atome .

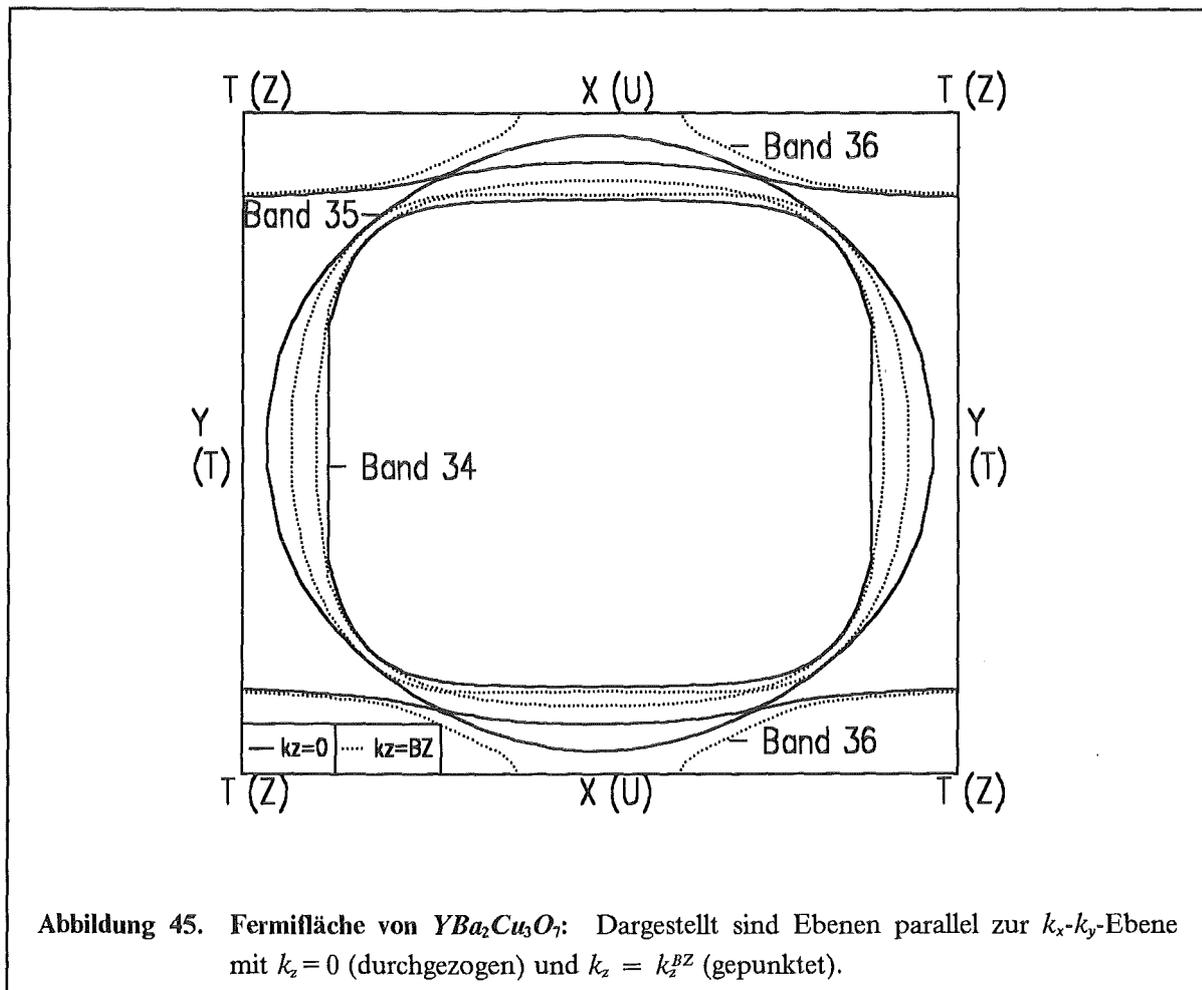
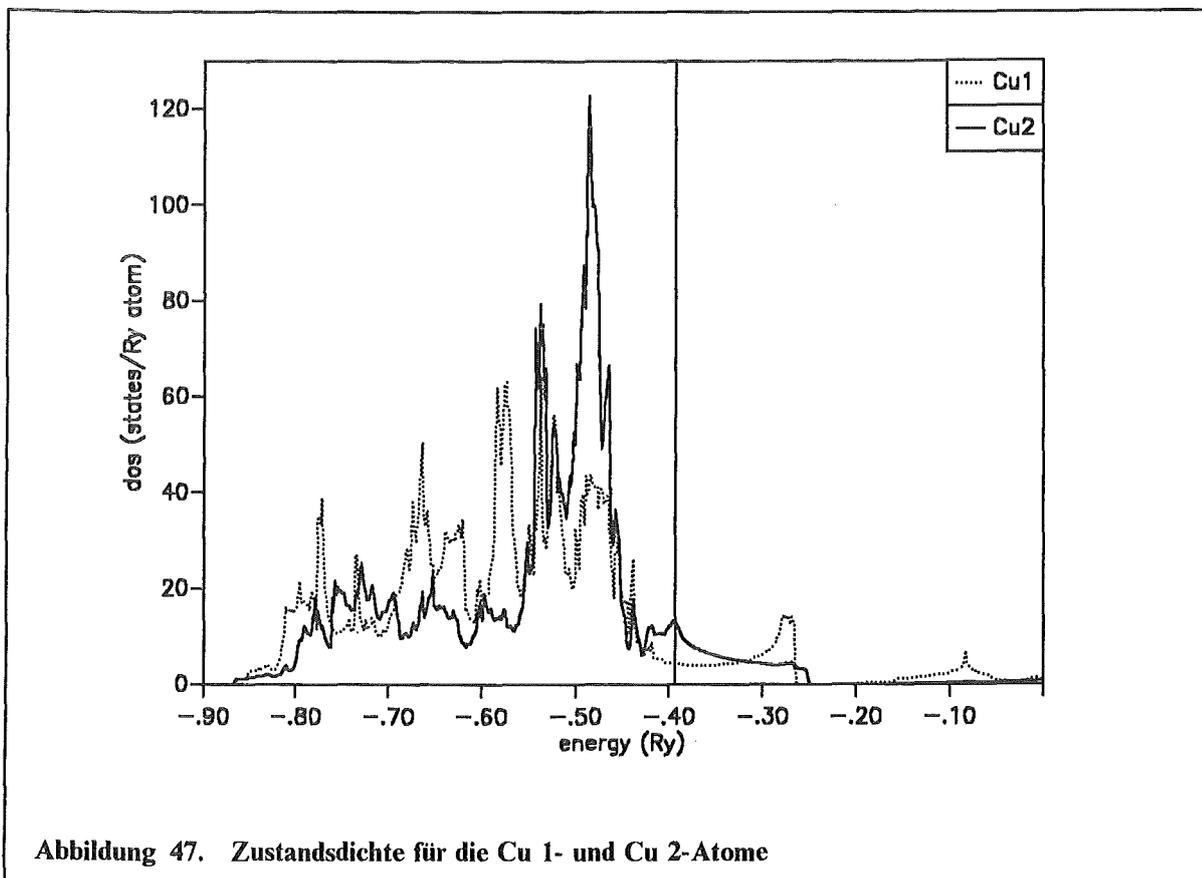
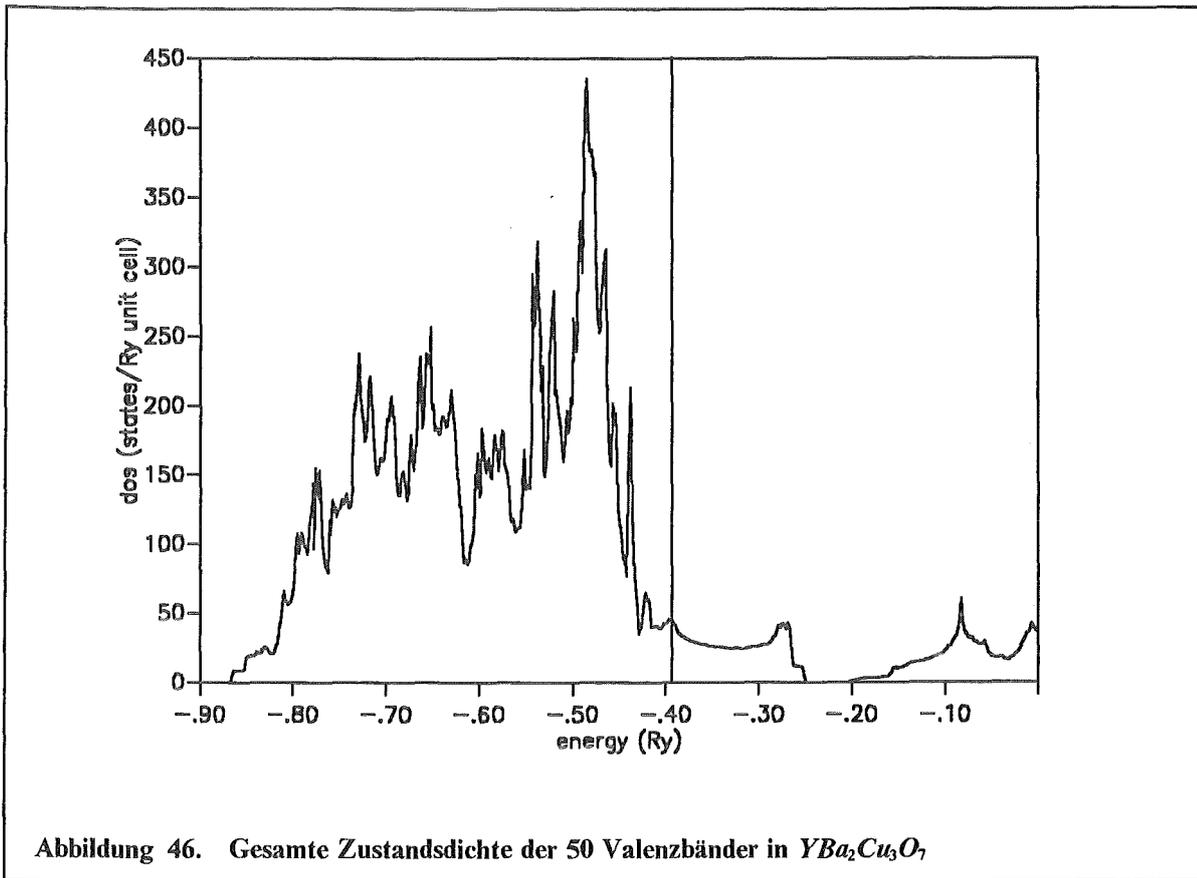
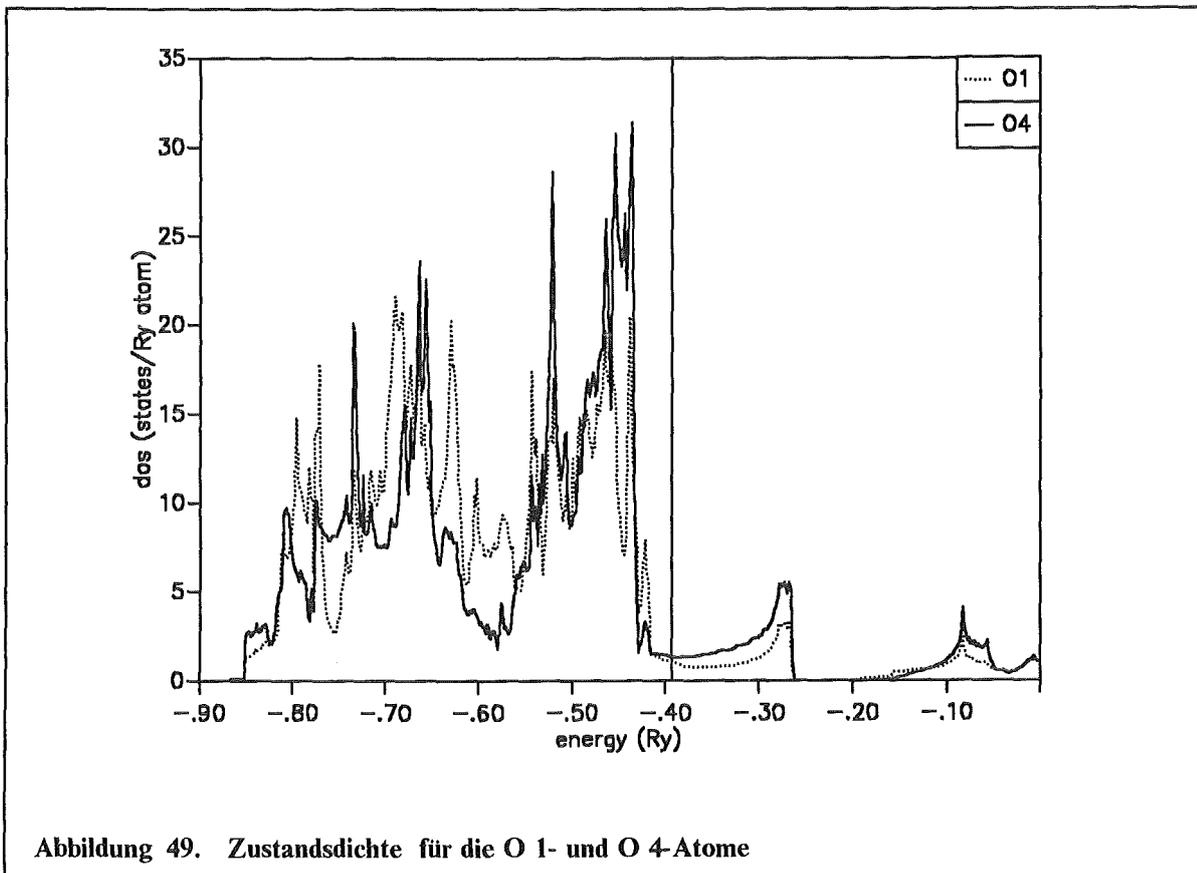
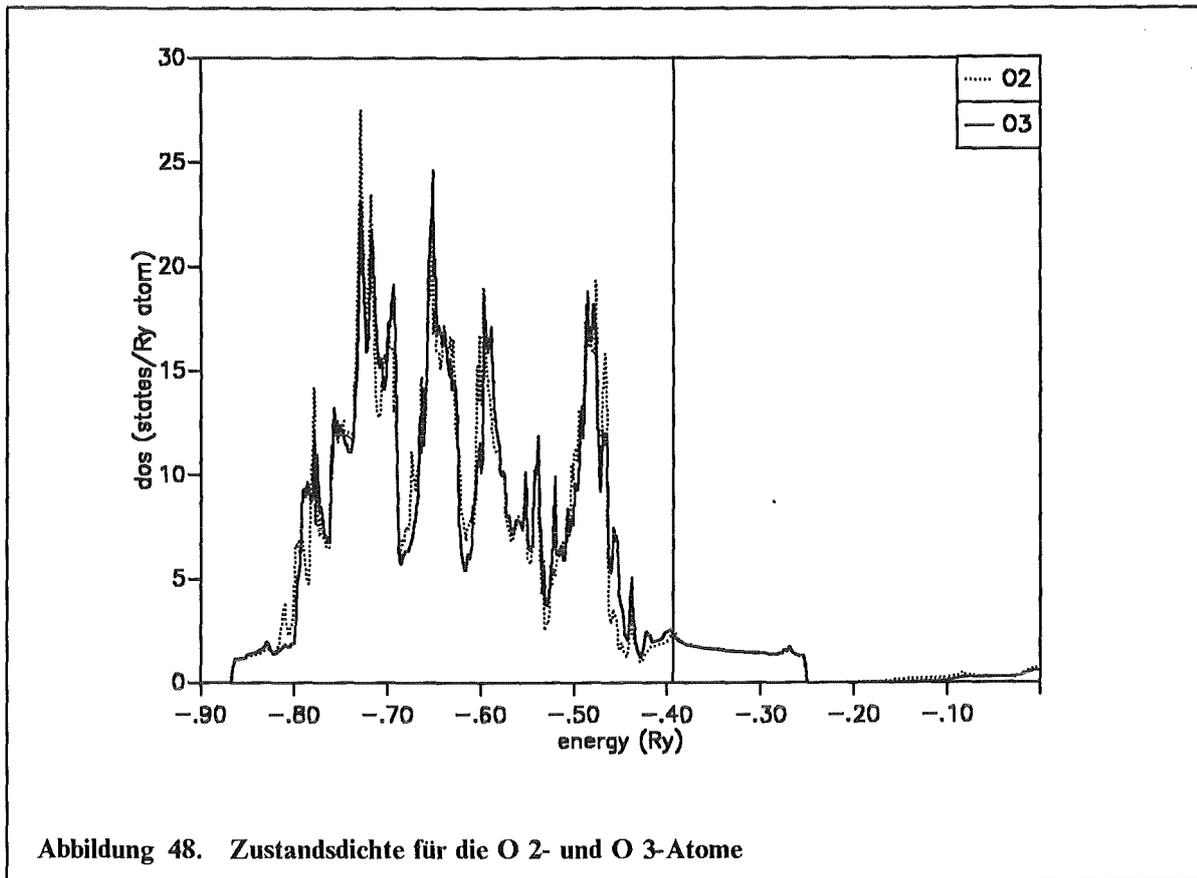
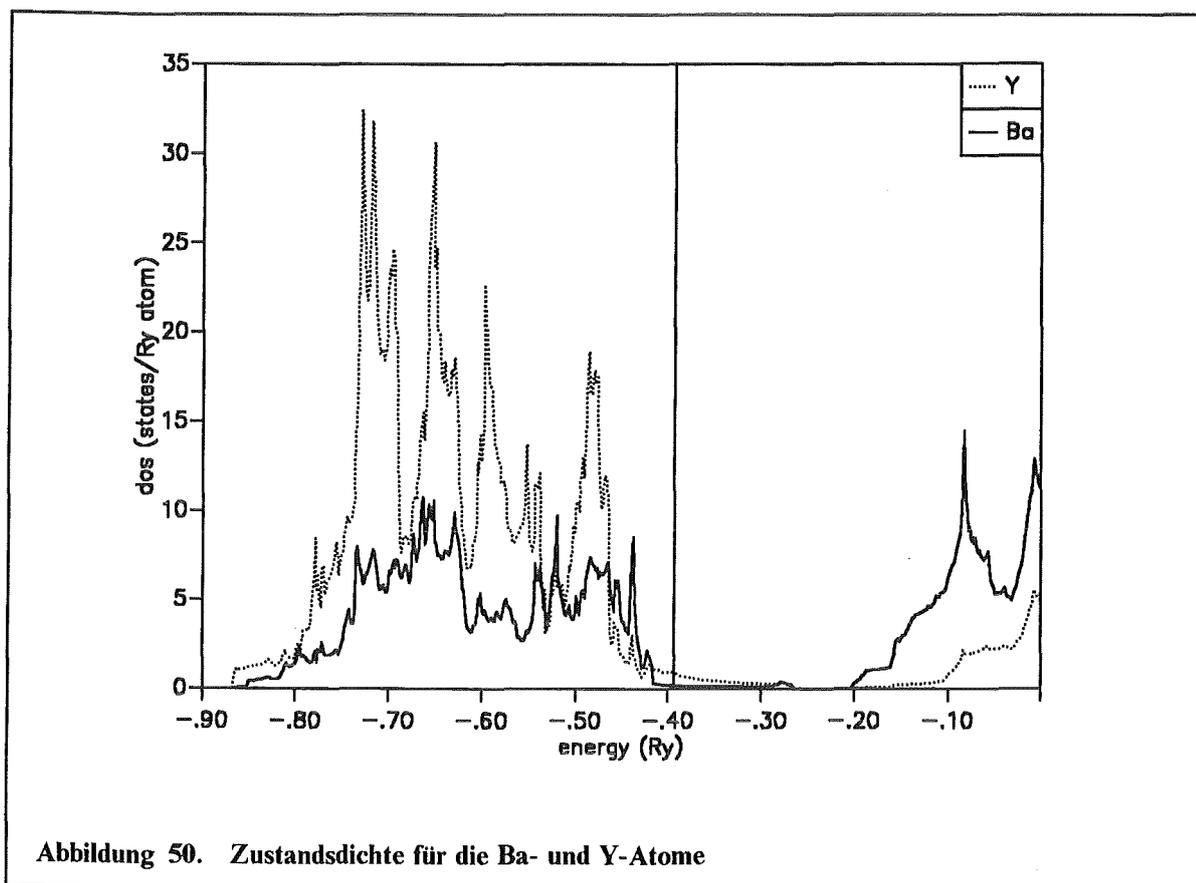


Abbildung 45. Fermifläche von $YBa_2Cu_3O_7$: Dargestellt sind Ebenen parallel zur k_x - k_y -Ebene mit $k_z = 0$ (durchgezogen) und $k_z = k_z^{BZ}$ (gepunktet).







Die schmalen Bänder in unmittelbarer Umgebung der Fermikante ergeben zwischen 0.15 und 0.05 Ry unterhalb ϵ_F einen Bereich sehr hoher Zustandsdichte, der im wesentlichen den Cu- und O-Atomen der Ebene zuzuordnen ist.

Oberhalb des Gaps erhält man nur für die Ba- und Y-Atome, aber auch für den apex- und den Ketten-Sauerstoff eine nennenswerte Zustandsdichte.

8.3.2 KKR-Ergebnisse

Die KKR-Bandstruktur wurde für 300 \vec{k} -Punkte, gelegen in 3 Ebenen mit $k_z = \text{konst.}$ berechnet. Für den besetzten Teil ergeben sich qualitativ keine großen Abweichungen zu den LMTO-Ergebnissen. Die Fermifläche wird von den Bändern 34 bis 36 gebildet, wobei die Bänder 34 und 35 den Cu-O-Ebenen zuzurechnen sind. Band 36 ist ein Zustand, der von der Cu-O-Kette dominiert ist. In Tabelle 21 auf Seite 103 sind die Energieeigenwerte für den Γ - und den X-Punkt und die Charaktere der Zustände in unmittelbarer Umgebung der Fermikante ($\epsilon_F = 0.504$ Ry) für den Γ - und den X-Punkt zusammen mit den BZ-gemittelten Werten angegeben.

Der Charakter eines Zustandes hängt stark vom \vec{k} -Punkt ab und die Zuordnung zur Cu-O-Ebene oder Cu-O-Kette kann erst anhand der BZ-gemittelten Werte vorgenommen werden.

| band | $\epsilon(\Gamma)$ | Γ | $\epsilon(X)$ | X | $\langle \Omega_{BZ} \rangle$ |
|------|--------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| 23 | -.1804 | O3 p 33 O1 p 18 O4 p 14 | -.1712 | Cu2 d 45 Cu1 d 36 O3 p 6 | Cu2 d 38 O1 p 15 O4 p 13 |
| 24 | -.1788 | O3 p 33 O1 p 19 O4 p 14 | -.1653 | O4 p 52 Cu2 d 17 Ba p 9 | Cu2 d 45 Cu1 d 16 O1 p 11 |
| 25 | -.1560 | O1 p 20 O2 p 20 O4 p 18 | -.1553 | Cu2 d 56 Cu1 d 26 O3 p 9 | Cu2 d 51 Cu1 d 13 O4 p 9 |
| 26 | -.1509 | Cu2 d 30 O3 p 25 Cu1 d 16 | -.1405 | Cu1 d 58 O1 p 24 Ba d 8 | Cu2 d 44 Cu1 d 21 O1 p 10 |
| 27 | -.1505 | Cu2 d 31 O2 p 24 Cu1 d 16 | -.1263 | Cu2 d 44 O1 p 21 O4 p 18 | Cu2 d 49 Cu1 d 15 O1 p 10 |
| 28 | -.1502 | Cu2 d 66 Cu1 d 21 O3 p 4 | -.1232 | Cu2 d 80 O2 p 14 Y d 2 | Cu2 d 53 Cu1 d 14 O3 p 8 |
| 29 | -.1249 | Cu2 d 42 O2 p 23 O3 p 16 | -.1185 | Cu2 d 33 Cu1 d 30 O1 p 22 | Cu2 d 50 Cu1 d 14 O1 p 8 |
| 30 | -.1135 | O1 p 29 Cu2 d 28 O3 p 14 | -.1105 | Cu2 d 74 O2 p 21 Y d 4 | Cu2 d 44 Cu1 d 16 O1 p 10 |
| 31 | -.1058 | Cu2 d 89 O2 p 3 O3 p 3 | -.0976 | Cu2 d 62 O2 p 33 O3 p 1 | Cu2 d 40 Cu1 d 18 O1 p 12 |
| 32 | -.1013 | O1 p 36 Cu1 d 28 Cu2 d 15 | -.0952 | Cu2 d 63 O2 p 32 Y p 2 | Cu2 d 43 Cu1 d 15 O1 p 12 |
| 33 | -.1011 | O1 p 36 Cu1 d 29 Cu2 d 15 | -.0886 | Cu2 d 58 O1 p 22 O3 p 9 | Cu2 d 54 O1 p 15 O3 p 8 |
| 34 | -.0987 | Cu2 d 79 O2 p 9 O3 p 5 | -.0557 | Cu2 d 67 Cu1 d 9 O2 p 7 | Cu2 d 54 O3 p 11 O2 p 10 |
| 35 | -.0866 | Cu2 d 54 O1 p 21 O3 p 10 | -.0393 | Cu1 d 42 O1 p 18 Cu2 d 17 | Cu2 d 49 O3 p 15 O2 p 12 |
| 36 | -.0603 | Cu1 d 49 O1 p 15 Cu2 d 11 | -.0137 | Cu2 d 64 O2 p 20 Cu2 s 5 | Cu1 d 28 Cu2 d 25 O1 p 12 |
| 37 | 0.1254 | Ba d 46 Ba s 11 Cu1 d 10 | 0.2333 | Ba d 24 O4 p 17 Ba f 8 | Ba d 38 Ba f 8 O1 p 7 |
| 38 | 0.1802 | Ba d 27 Y d 19 Cu2 s 13 | 0.3282 | Ba d 41 Y d 34 O1 p 10 | Y d 28 Ba d 16 Cu2 d 10 |
| 39 | 0.2012 | Ba d 79 Ba s 6 O2 p 4 | 0.3552 | O2 p 33 Cu2 d 21 Cu2 p 8 | Ba d 55 Y d 12 Ba f 5 |
| 40 | 0.2255 | Ba d 71 Y d 8 Ba s 3 | 0.3608 | Ba d 71 O1 p 18 Ba s 5 | Ba d 62 Y d 8 Ba f 5 |
| 41 | 0.3068 | Ba d 37 Ba s 20 O1 s 6 | 0.3913 | Y d 85 O3 p 9 Cu2 d 2 | Ba d 50 Y d 15 Ba f 5 |
| 42 | 0.3359 | Ba d 59 Ba s 19 O1 s 5 | 0.4061 | Ba d 68 O1 p 11 O3 p 8 | Ba d 52 Y d 16 Ba f 5 |
| 43 | 0.3929 | Y d 39 Ba f 11 Ba p 11 | 0.4211 | Ba d 81 Ba f 4 Cu1 d 4 | Ba d 46 Y d 18 Ba s 5 |
| 44 | 0.4231 | Ba d 78 O4 p 6 Ba f 4 | 0.4326 | Y d 40 Ba d 29 Ba p 7 | Ba d 46 Y d 17 Ba p 4 |

Tabelle 21. Die wichtigsten Charaktere der Zustände (in %) am Γ - und X -Punkt sowie im BZ-Mittel (KKR-Ergebnisse): Die Energieeigenwerte sind relativ zu ϵ_{Γ} angegeben.

Mit $n(\varepsilon_F) = 41.55$ Zustände/(Einheitszelle Ry) liegt die Zustandsdichte nur knapp unterhalb des LMTO-Wertes. Die unbesetzten Valenzbänder sind auch hier vor allem durch Zustände an den Ba- und Y-Atomen geprägt.

Im Unterschied zur LMTO-Bandstruktur gibt es hier allerdings keinen Gap in der Zustandsdichte.

8.3.3 Vergleich mit anderen Bandstrukturrechnungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse für die Bandstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$ stimmen gut mit den LMTO-Resultaten von Temmerman et al (1987) überein. Auch dieser Rechnung lag eine tetragonale Einheitszelle zugrunde. Der Zahlenwert für die Zustandsdichte an der Fermikante, welche von drei Bändern geschnitten wird, ist 4% kleiner als unser Ergebnis.

Massidda et al (1987) benutzten die LAPW-Methode zur Berechnung der Bandstruktur. Mit einer Breite von rund 9 eV für den gesamten Komplex der Cu-O-Zustände stimmt das Ergebnis dieser Autoren gut mit unserem Wert von 8.5 eV überein. Doch neben den drei Bändern, die in unserer Rechnung die Fermifläche bilden, schneidet bei Massidda et al noch ein viertes Band, welches der Cu-O-Kette zuzuordnen ist, in der Nähe des M-Punktes die Fermikante. Dennoch ist ihr Wert für $n(\varepsilon_F) \approx 46$ Zustände/(Einheitszelle Ry) nur um 4% größer als unser Ergebnis. Die Unterschiede in der Fermifläche könnten ihre Ursache in der leichten orthorhombischen Verzerrung haben, die von diesen Autoren berücksichtigt wurde.

Die LAPW-Methode liegt auch den von Krakauer et al (1988) angegebenen Bandstruktureregebnissen zugrunde. Während die Fermifläche gut mit der von Massidda et al übereinstimmt, beträgt die Zustandsdichte bei Krakauer et al ≈ 75 Zustände/(Einheitszelle Ry). Insbesondere für den apex- und den Ketten-Sauerstoff zeigen sich im Vergleich zu unseren Daten deutliche Abweichungen.

Die von Matheiss und Hamann (1987) durchgeführte LAPW-Rechnung liefert eine Zustandsdichte von über 120 Zustände/(Einheitszelle Ry) an der Fermikante, die von fünf Bändern geschnitten wird. Allerdings wurde bei dieser Arbeit von einer falschen Anordnung der Atome in der Einheitszelle ausgegangen.

8.3.4 Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Fermifläche

Experimente zur Bestimmung der Fermifläche von $YBa_2Cu_3O_7$ wurden mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES), de Haas-Van Alphen Messungen und Elektron-Positron-Vernichtung (ACAR) durchgeführt.

Die von den Bandstrukturrechnungen vorhergesagte quasizweidimensionale Fermifläche der Bänder 34 und 35 wird von ARPES-Resultaten von Campuzano et al (1990) in guter Übereinstimmung bestätigt. In Γ -X- bzw. Z-U- sowie Γ -Y- bzw. Z-T-Richtung erhalten diese Autoren ebenfalls Meßpunkte, die nicht in Einklang mit der theoretischen Fermifläche zu bringen sind. Die von Haghghi et al (1991) durchgeführten ACAR-Experimente ergeben den

von der Cu-O-Kette herrührenden Teil der Fermifläche in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie.

In de Haas-Van Alphen Messungen konnten Kido et al (1991), in Übereinstimmung mit ARPES-Daten von Campuzano et al., den kleinen, um den M-Punkt zentrierten Teil der Fermifläche nachweisen.

Beim Vergleich zwischen der experimentellen und der theoretischen Fermifläche ist zu beachten, daß sich die effektive Elektronenmasse von der Bandmasse unterscheidet, was im Prinzip durch Selbstenergiekorrekturen berücksichtigt werden kann.

Doch kann die bereits gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Fermifläche ohne Selbstenergiekorrekturen und der experimentellen Fermifläche als Indiz dafür angesehen werden, daß es sich bei $YBa_2Cu_3O_7$ (und bei den anderen Hochtemperatursupraleitern) um Systeme handelt, die sich im Rahmen einer Fermiflüssigkeitstheorie beschreiben lassen (Pickett et al 1992).

Damit müssen auch Theorien, die mit der Existenz einer Fermifläche inkompatibel sind (z.B. das RVB-Modell von Anderson 1987), für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften dieser Substanzen als ungeeignet betrachtet werden.

8.4 Berechnung der Suszeptibilität, der Knight Verschiebung und der Spin-Gitter Relaxationszeit

Die im folgenden präsentierten Ergebnisse für χ , K und $1/T_1$ beruhen auf den LMTO-Bandstrukturdaten.

8.4.1 Ergebnisse für die statisch homogene Suszeptibilität

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann die statisch homogene Suszeptibilität χ in einen Spinanteil χ_{spin} und einen orbitalen Anteil χ_{orb} zerlegt werden.

χ_{orb} läßt sich in unserer Formulierung der orbitalen Suszeptibilität in einen diamagnetischen Anteil der Coreelektronen und einen paramagnetischen Beitrag der Valenzelektronen zerlegen: $\chi_{orb} = \chi_{orb}^{para, val} + \chi_{orb}^{dig, core}$.

In den Zahlenwerten für $\chi_{orb}^{dig, core}$ sind neben den Coreelektronen auch die semi-core-Zustände des ersten Panels der LMTO-Rechnung berücksichtigt. $\chi_{orb}^{para, val}$ beinhaltet, wie die Untersuchung der orbitalen Suszeptibilität von Benkowitsch und Winter (1983) mittels einer Ortsraummethode ergab, den Van Vleck Anteil, den Landau Term und die diamagnetische Suszeptibilität der Valenzelektronen.

In Tabelle 22 auf Seite 106 sind für die verschiedenen Richtungen von \vec{H} χ_{spin} , $\chi_{orb}^{para, val}$ und $\chi_{orb}^{dig, core}$ für die verschiedenen Atome κ angegeben. Die Integralgleichung für $\chi_{spin}(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; 0)$ wurde durch den in Anhang A beschriebenen Variationsansatz gelöst. Die Ergebnisse für die

Stonerfaktoren $S^{\kappa\kappa'}$, die für $\kappa = \kappa'$ in Tabelle 23 auf Seite 107 eingetragen sind, hängen praktisch nicht von der Wahl des Kopplungspotentials $K_{\kappa\kappa'}$ ab.

Die stärksten Enhancementeffekte ergeben sich für das Cu-Atom der Ebene , für Cu 1 ist der Stonerfaktor deutlich kleiner und an allen anderen Plätzen findet man eine geringe Erhöhung der Paulisuszeptibilität.

| | | | | | |
|-----------------------------|------|------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | Atom | χ_{spin}^{κ} | $\chi_{orb}^{val\kappa}$ | $\chi^{dia, core \kappa}$ | χ^{κ} |
| | Cu 2 | 106.58 | 259.12 | -8.82 | 356.88 |
| | O 3 | 13.98 | -7.62 | -5.38 | 0.98 |
| | O 2 | 13.74 | -11.38 | -5.38 | -3.02 |
| | Cu 1 | 16.68 | 27.19 | -4.41 | 39.46 |
| | O 1 | 5.90 | 17.80 | -5.38 | 18.32 |
| | O 4 | 3.80 | 7.17 | -2.69 | 8.28 |
| | Y | 3.45 | 13.00 | -18.37 | -1.92 |
| | Ba | 1.04 | 19.76 | -70.34 | -49.54 |
| | sum | 165.17 | 325.04 | -120.77 | 369.44 |
| $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | Atom | χ_{spin}^{κ} | $\chi_{orb}^{val\kappa}$ | $\chi^{dia, core \kappa}$ | χ^{κ} |
| | Cu 2 | 106.58 | 84.58 | -8.82 | 182.34 |
| | O 3 | 13.98 | -3.66 | -5.38 | 4.94 |
| | O 2 | 13.74 | 11.74 | -5.38 | 20.10 |
| | Cu 1 | 16.68 | 95.06 | -4.41 | 107.33 |
| | O 1 | 5.90 | 1.16 | -5.38 | 1.68 |
| | O 4 | 3.80 | 1.05 | -2.69 | 2.16 |
| | Y | 3.45 | 45.44 | -18.37 | 30.52 |
| | Ba | 1.04 | 18.82 | -70.34 | -50.48 |
| | sum | 165.17 | 254.19 | -120.77 | 298.59 |
| $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | Atom | χ_{spin}^{κ} | $\chi_{orb}^{val\kappa}$ | $\chi^{dia, core \kappa}$ | χ^{κ} |
| | Cu 2 | 106.58 | 95.84 | -8.82 | 193.60 |
| | O 3 | 13.98 | 15.02 | -5.38 | 23.62 |
| | O 2 | 13.74 | 1.26 | -5.38 | 9.62 |
| | Cu 1 | 16.68 | 31.89 | -4.41 | 44.16 |
| | O 1 | 5.90 | 8.74 | -5.38 | 9.26 |
| | O 4 | 3.80 | 11.87 | -2.69 | 12.98 |
| | Y | 3.45 | 50.81 | -18.37 | 35.89 |
| | Ba | 1.04 | 31.90 | -70.34 | -37.40 |
| | sum | 165.17 | 247.33 | -120.77 | 291.73 |

Tabelle 22. Die statisch homogene Suszeptibilität von $YBa_2Cu_3O_7$: χ_{spin}^{κ} , $\chi_{orb}^{val\kappa}$, $\chi^{dia, core \kappa}$ und χ^{κ} sind mit der Anzahl der Atome κ multipliziert. Die Zahlenanwerte sind in Einheiten von 10^{-6} emu/mol angegeben.

Während χ_{spin} und $\chi_{orb}^{dig,core}$ isotrop sind, hängt $\chi_{orb}^{para,val}$ stark von der Richtung des Magnetfeldes ab, und für alle Richtungen ist $\chi_{orb}^{para,val}$ größer als χ_{spin} . Dies hat zur Folge, daß auch die Gesamtsuszeptibilität eine deutliche Anisotropie aufweist.

| Atom | Cu 2 | O 3 | O 2 | Cu 1 | O 1 | O 4 | Y | Ba |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| S^* | 1.88 | 1.24 | 1.24 | 1.42 | 1.15 | 1.18 | 1.29 | 1.24 |

Tabelle 23. Stonerfaktoren S^* für die individuellen Atome für $\vec{q} = 0$

Während sich $\chi_{\parallel\vec{a}}$ und $\chi_{\parallel\vec{b}}$ nur um 2% unterscheiden, ergibt sich für den Quotienten $\chi_{\parallel\vec{c}}/\chi_{\perp\vec{c}}$ ungefähr 1.25. Für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ ist vor allem der Beitrag der Cu 2-Atome zu $\chi_{orb}^{para,val}$ entscheidend. Für $\vec{H} \perp \vec{c}$ sind zusätzlich die Anteile $\chi_{orb}^{para,val,Cu1}$, $\chi_{orb}^{para,val,Ba}$ und $\chi_{orb}^{para,val,Y}$ von großer Bedeutung. Obwohl sich $\chi_{\parallel\vec{a}}$ und $\chi_{\parallel\vec{b}}$ geringfügig unterscheiden, ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen $\chi_{\parallel\vec{c}}^{\kappa\vec{a}}$ und $\chi_{\parallel\vec{c}}^{\kappa\vec{b}}$. So ist $\chi_{orb}^{para,val,Cu1}$ für $\vec{H} \parallel \vec{a}$ etwa 60×10^{-6} emu/mol größer als für $\vec{H} \parallel \vec{b}$, doch wird dies durch eine Zunahme von $\chi_{orb}^{para,val,\kappa}$ für $\kappa = O 1$, $O 4$ und Ba bei $\vec{H} \parallel \vec{b}$ gegenüber $\vec{H} \parallel \vec{a}$ nahezu kompensiert. Diese unterschiedlichen Werte von $\chi_{\parallel\vec{c}}^{\kappa\vec{a}}$ und $\chi_{\parallel\vec{c}}^{\kappa\vec{b}}$ sind auf das Nichtvorhandensein einer vierzähligen Symmetrie zurückzuführen.

Die diamagnetsche Suszeptibilität der Coreelektronen ist nach (3.3.6) durch das Radialintegral

$$I = -\frac{e^2}{6mc^2} N_A \int d\vec{\rho} \rho^2 n^{core}(\rho) \quad (8.1)$$

gegeben, sodaß $\chi_{orb}^{dig,core,\kappa}$ mit wachsendem Coreradius stark anwächst.

8.4.1.1 Vergleich mit dem Experiment

Die Suszeptibilität von $YBa_2Cu_3O_7$ wurde in Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes und der Temperatur von zahlreichen Gruppen gemessen. Die Kurven für $\chi(T)$ haben in einem gewissen Temperaturbereich oberhalb T_c eine positive Steigung (Lee und Johnston 1990, Mc Guire et al 1987), falls das Verhalten von $\chi(T)$ nicht durch den Curie-Term paramagnetischer Verunreinigungen oder Defekte bestimmt ist (wie z.B. bei Fukuda et al 1988 oder Miljak et al 1989). In jedem Fall muß die statisch homogene Suszeptibilität als temperaturunabhängiger Anteil von $\chi(T)$ extrahiert werden.

In Tabelle 24 auf Seite 108 werden werden die Zahlenwerte für $\chi_{\perp\vec{c}}$, $\chi_{\parallel\vec{c}}$ und $\Delta\chi = \chi_{\parallel\vec{c}} - \chi_{\perp\vec{c}}$ verschiedener Arbeiten mit dem theoretischen Ergebnis verglichen. Dabei wurde für unsere Arbeit $\chi_{\perp\vec{c}} = 1/2(\chi_{\parallel\vec{a}} + \chi_{\parallel\vec{b}})$ eingesetzt. Während Takigawa et al (1989a) und Lee und Johnston ihre Messungen an im Magnetfeld ausgerichteten Pulverproben durchführten, sind die anderen Zahlenwerte an Einkristallen ermittelt worden. Aus den in den Arbeiten gezeigten Kurven für $\chi(T)$ kann man schließen, daß die Proben von Lee und

Johnston die geringsten Verunreinigungen aufweisen. Für $\chi_{\perp c}$ liegen alle experimentellen Zahlenwerte unterhalb des theoretischen Wertes und die maximale Abweichung beträgt 15%. Das Ergebnis für $\chi_{\parallel c}$ von Takigawa et al liegt 8% unterhalb unserem Resultat, wohingegen der Zahlenwert von Fukuda et al um 12% darüberliegt. Die Abweichungen liegen damit in der gleichen Größenordnung, wie man sie auch bei der Berechnung von χ für Übergangsmetalle erhält.

| Autor | $\chi_{\perp c}$ | $\chi_{\parallel c}$ | $\Delta\chi$ |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lee und Johnston (1990) | 252×10^{-6} | 410×10^{-6} | 158×10^{-6} |
| Fukuda et al (1989) | 285×10^{-6} | 413×10^{-6} | 128×10^{-6} |
| Takigawa et al (1989a) | 250×10^{-6} | 339×10^{-6} | 89×10^{-6} |
| Schreiner (1992) | 280×10^{-6} | 410×10^{-6} | 130×10^{-6} |
| diese Arbeit | 295×10^{-6} | 369×10^{-6} | 74×10^{-6} |
| Miljak et al (1989) | | | 138×10^{-6} |

Tabelle 24. Zahlenwerte für die statisch homogene Suszeptibilität verschiedener experimenteller Arbeiten: Die Ergebnisse sind in emu/mol angegeben.

Deutliche Abweichungen zum Experiment findet man allerdings für $\Delta\chi$. Hierzu muß man allerdings anführen, daß die experimentellen Daten für $\Delta\chi$ stark streuen und daß die für $\chi_{\parallel c}$ bzw. $\chi_{\perp c}$ vorhandenen Abweichungen durch die Differenzbildung bei $\Delta\chi$ noch verstärkt werden.

Takigawa et al, Lee und Johnston und auch Walstedt et al (1988) bemühen sich um eine Zerlegung von χ in einen Spinanteil und einen orbitalen Anteil, die dann noch in eine Verteilung auf die Atome (speziell Cu) ausgedehnt wird. Auf die damit verknüpften Näherungen und mögliche Fehler wird in Abschnitt 8.6 eingegangen (s. auch Götz und Winter 1992b).

8.4.2 Ergebnisse für die Knight Verschiebung

Die verschiedenen Beiträge zur Knight Verschiebung werden gemäß (3.4.14)-(3.4.19) für alle Atome der Einheitszelle berechnet.

In Tabelle 25 auf Seite 109 und Tabelle 26 auf Seite 109 sind die orbitalen Anteile zu K angegeben, die verschiedenen Spinanteile sind in Tabelle 27 auf Seite 110, Tabelle 28 auf Seite 110 und Tabelle 29 auf Seite 111 aufgelistet; die gesamte Knight Verschiebung in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes findet man in Tabelle 27 auf Seite 110 (Spalte 3 bis 5).

| Atom | $K_{orb,para}(\vec{H} \parallel \vec{a})$ | $K_{orb,para}(\vec{H} \parallel \vec{b})$ | $K_{orb,para}(\vec{H} \parallel \vec{c})$ |
|------|---|---|---|
| Cu2 | 0.2155 | 0.2294 | 1.3449 |
| O3 | 0.0054 | 0.0152 | -0.0086 |
| O2 | 0.0143 | 0.0084 | -0.0054 |
| O1 | 0.0053 | 0.0138 | 0.0483 |
| Cu1 | 0.5861 | 0.1591 | 0.2877 |
| O4 | 0.0116 | 0.0303 | 0.0315 |
| Y | 0.0067 | 0.0100 | 0.0185 |
| Ba | 0.0107 | 0.0119 | 0.0274 |

Tabelle 25. Paramagnetischer orbitaler Anteil zur Knightverschiebung für die individuellen Atome für die 3 Richtungen von \vec{H}

| Atom | $K_{orb,para}^{core}$ | $K_{orb,dia}^{core+semicore}$ | $K_{orb,dia}^{val}$ | $K_{orb,dia}$ |
|------|-----------------------|-------------------------------|---------------------|---------------|
| Cu2 | -0.2188 | -0.2188 | -0.0244 | -0.2432 |
| O3 | -0.0270 | -0.0315 | -0.0075 | -0.0390 |
| O2 | -0.0270 | -0.0315 | -0.0075 | -0.0390 |
| O1 | -0.0270 | -0.0315 | -0.0082 | -0.0397 |
| Cu1 | -0.2188 | -0.2188 | -0.0245 | -0.2433 |
| O4 | -0.0270 | -0.0315 | -0.0082 | -0.0397 |
| Y | -0.3597 | -0.3698 | -0.0028 | -0.3726 |
| Ba | -0.6160 | -0.6264 | -0.0011 | -0.6274 |

Tabelle 26. Diamagnetische Beiträge zur Knight Verschiebung

Für den paramagnetischen orbitalen Anteil fällt sowohl der Betrag als auch die Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes auf. So ist beispielsweise für das Cu-Atom in der Ebene $K_{orb,para}$ für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ fast um den Faktor sechs größer als bei $\vec{H} \perp \vec{c}$. Die geringfügige Abweichung zwischen der orbitalen paramagnetischen Verschiebung am Cu 2 für $\vec{H} \parallel \vec{a}$ ($K_{orb,para}^{Cu2,x}$) und $K_{orb,para}^{Cu2,y}$ ist im Nichtvorhandensein einer vierzähligen Symmetrie begründet, die allerdings existiert, wenn man sich auf die Cu-O-Ebene beschränkt.

Die Anisotropie für $K_{orb,para}$ ist am Cu 1-Atom noch ausgeprägter: der kleinste Wert ergibt sich, wenn das Magnetfeld parallel zur Cu-O-Kette anliegt. Für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ bzw. $\vec{H} \parallel \vec{a}$ ist $K_{orb,para}$ um den Faktor 1.8 bzw. 3.7 größer als für $\vec{H} \parallel \vec{b}$.

Für die anderen Atome sind die Werte für $K_{orb,para}$ mit wenigen hundertstel Prozent relativ unbedeutend.

Die diamagnetischen Beiträge zu K , $K_{orb,dia}$ sind in Tabelle 26 für die Core-, Semicore- und Valenzelektronen angegeben. Wie in Abschnitt 5.4 bereits ausführlich diskutiert, trägt aufgrund der Tatsache, daß K die relative Änderung der Kernresonanzfrequenz zu einer diamagnetischen Referenzsubstanz angibt, nur $K_{orb,dia}^{val}$ zur Knight Verschiebung bei. $K_{orb,dia}^{val}$ stellt

wegen seines kleinen Betrags nur eine kleine Korrektur zu $K_{orb,para}$ für den gesamten orbitalen Anteil dar.

| Atom | $K_{s,c}$ | $K(\vec{H} \parallel \vec{a})$ | $K(\vec{H} \parallel \vec{b})$ | $K(\vec{H} \parallel \vec{c})$ |
|------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Cu2 | 0.4454 | 0.6680 | 0.6395 | 1.4531 |
| O3 | 0.0279 | 0.0095 | 0.0604 | 0.0001 |
| O2 | 0.0250 | 0.0587 | 0.0083 | -0.0025 |
| O1 | 0.0023 | - 0.0086 | 0.0024 | 0.0534 |
| Cu1 | 0.2684 | 0.7143 | 0.4114 | 0.5567 |
| O4 | 0.0266 | 0.0228 | 0.0609 | 0.0431 |
| Y | 0.0050 | 0.0081 | 0.0107 | 0.0165 |
| Ba | 0.0114 | 0.0199 | 0.0211 | 0.0372 |

Tabelle 27. Fermikontaktanteil zur Knightverschiebung (Spalte 2) und gesamte Knight Verschiebung (Spalten 3 bis 5)

Der Spinanteil setzt sich aus den Kontaktanteilen für die Valenz- und Coreelektronen (Corepolarisation), die isotrop sind, sowie dem Spin-Dipol-Anteil zusammen, der wegen der nichtkubischen Symmetrie endlich ist. Aufgrund der Anisotropie von $K_{s,dip}$ hängt der gesamte Spinanteil zu K ebenfalls von der Richtung des Magnetfeldes ab.

Der Kontaktanteil der Valenzelektronen $K_{s,c}$ (2. Spalte von Tabelle 27) liegt für die Cu-Atome eine Größenordnung oberhalb des Wertes für die anderen Atome. Für Cu 2 ist $K_{s,c}$ um den Faktor 1.7 größer als für Cu 1, was durch die höhere s-Zustandsdichte an der Fermikante und den größeren Stonerfaktor S^* zu erklären ist.

| Atom | 1s | 2s | 3s | 4s | 5s | total |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu2 | -0.01181 | -0.22932 | 0.14374 | | | -0.09739 |
| O3 | -0.01422 | 0.01319 | | | | -0.00103 |
| O2 | -0.01526 | 0.01353 | | | | -0.00173 |
| O1 | -0.00663 | 0.00569 | | | | -0.00094 |
| Cu1 | -0.00309 | -0.06778 | 0.04343 | | | -0.02744 |
| O4 | -0.00672 | 0.00607 | | | | -0.00065 |
| Y | -0.00020 | -0.00011 | -0.00004 | -0.00188 | | -0.00223 |
| Ba | -0.00003 | -0.00003 | -0.00019 | -0.00004 | -0.00063 | -0.00092 |

Tabelle 28. Corepolarisationsanteil zur Knight Verschiebung für die verschiedenen s-Schalen

Der Corepolarisationsanteil und dessen Zusammensetzung nach den verschiedenen s-Schalen ist in Tabelle 28 wiedergegeben. Während K_{cp} für die einzelnen Schalen kein festes Vorzeichen aufweist, ist die Summe für alle Atome negativ und schwächt somit $K_{s,c}$ ab. Aller-

dings zeigt sich hier nicht die Tendenz der Kompensation von $K_{s,c}$ und $K_{c,p}$, wie dies bei Übergangsmetallen (Ebert et al 1986, Götz und Winter 1993a) üblich ist.

$K_{c,p}$ liefert nur für die Cu-Atome einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur gesamten Knight Verschiebung.

| | | | | |
|-----------------------------|------|---------------|---------------|-------------|
| $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | Atom | $K_{s,dip}^1$ | $K_{s,dip}^2$ | $K_{s,dip}$ |
| | Cu2 | -0.53852 | 0.66744 | 0.12892 |
| | O3 | -0.04385 | 0.02862 | -0.01523 |
| | O2 | -0.04492 | 0.07362 | 0.02870 |
| | O1 | -0.01933 | 0.01217 | -0.00716 |
| | Cu1 | -0.16406 | 0.07570 | -0.08836 |
| | O4 | -0.02097 | 0.01434 | -0.00663 |
| | Y | -0.00768 | 0.00902 | 0.00134 |
| | Ba | -0.00276 | 0.00258 | -0.00018 |
| $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | Atom | $K_{s,dip}^1$ | $K_{s,dip}^2$ | $K_{s,dip}$ |
| | Cu2 | -0.53852 | 0.62506 | 0.08654 |
| | O3 | -0.04385 | 0.06978 | 0.02593 |
| | O2 | -0.04492 | 0.02907 | -0.01585 |
| | O1 | -0.01933 | 0.01467 | -0.00466 |
| | Cu1 | -0.16406 | 0.19994 | 0.03588 |
| | O4 | -0.02097 | 0.03377 | 0.01280 |
| | Y | -0.00768 | 0.00841 | 0.00073 |
| | Ba | -0.00276 | 0.00255 | -0.00021 |
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | Atom | $K_{s,dip}^1$ | $K_{s,dip}^2$ | $K_{s,dip}$ |
| | Cu2 | -0.53852 | 0.32312 | -0.21540 |
| | O3 | -0.04385 | 0.03317 | -0.01068 |
| | O2 | -0.04492 | 0.03206 | -0.01286 |
| | O1 | -0.01933 | 0.03117 | 0.01184 |
| | Cu1 | -0.16406 | 0.21657 | 0.05251 |
| | O4 | -0.02097 | 0.01481 | -0.00616 |
| | Y | -0.00768 | 0.00563 | -0.00205 |
| | Ba | -0.00276 | 0.00315 | 0.00039 |

Tabelle 29. Spin-Dipol-Anteil zur Knight Verschiebung: $K_{s,dip}^1$ und $K_{s,dip}^2$ beziehen sich auf den 1. bzw. 2. Term in (3.4.16).

In Tabelle 29 sind die beiden Summanden $K_{s,dip}^1$ und $K_{s,dip}^2$ sowie $K_{s,dip} = K_{s,dip}^1 + K_{s,dip}^2$ in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes angegeben. Für Systeme mit kubischer Symmetrie heben sich $K_{s,dip}^1$ und $K_{s,dip}^2$ gerade auf. $K_{s,dip}$ ist stark anisotrop und kann für verschiedene Richtungen von \vec{H} sogar unterschiedliches Vorzeichen besitzen. Insbesondere für das

Cu 2-Atom ist $K_{s,dip}$ von der gleichen Größenordnung wie $K_{s,c}$ und K_{cp} , sodaß sich für den gesamten Spinanteil zu K eine starke Abhängigkeit von der Richtung von \vec{H} ergibt.

Insgesamt ergibt sich für die beiden Cu-Atome, aber auch für alle O-Atome eine stark anisotrope Knight Verschiebung, was hauptsächlich durch den orbitalen Anteil hervorgerufen wird.

Während sich an den Cu-Atomen Verschiebungen im Bereich von 0.5 bis fast 1.5% ergeben, erreichen diese an den O-Atomen lediglich einige hundertstel Prozent.

8.4.2.1 Vergleich mit dem Experiment

In Tabelle 30 sind die experimentellen Ergebnisse für die Knight Verschiebungen an den Cu-Atomen der Kette bzw. der Ebene von Takigawa et al (1989a), Pennington et al (1989) und Barrett et al (1990) aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die hier berechneten Werte angegeben.

| Atom | | Takigawa et al | Pennington et al | Barrett et al | diese Arbeit |
|------|-----------------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------|
| Cu1 | $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | 1.338 ± 0.015 | 1.38 ± 0.07 | 1.323 | 0.714 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | 0.607 ± 0.015 | 0.55 ± 0.07 | 0.561 | 0.411 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.600 ± 0.01 | 0.60 ± 0.04 | 0.588 | 0.557 |
| Cu2 | $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | 0.607 ± 0.01 | 0.59 ± 0.04 | 0.580 | 0.668 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | 0.607 ± 0.01 | 0.59 ± 0.04 | 0.580 | 0.640 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 1.269 ± 0.01 | 1.267 ± 0.001 | 1.267 | 1.453 |

Tabelle 30. Vergleich zwischen gerechneter und gemessener Knight Verschiebung an den Cu-Atomen

Während die Resultate von Takigawa et al und Barrett et al auf Messungen an im Magnetfeld ausgerichteten Pulverproben beruhen, wurden von Pennington et al Einkristalle verwendet. Die angegebenen Ergebnisse gelten für $T=100K$ und liegen damit oberhalb der Übergangstemperatur T_c zur supraleitenden Phase.

Für $T < T_c$ wird im Rahmen der BCS-Theorie die Spinsuszeptibilität (und der Spinanteil von K) durch die Bildung von Cooperpaaren gemäß

$$\chi(K)_{spin}(T) = Y_l(T) \chi(K)_{spin}(T > T_c) \quad (8.2)$$

abgeschwächt. Y heißt Yosidafunktion und wurde von Yosida (1958) für $l = 0$ und Bildung von Spinsingletts angegeben. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet Y_l , sodaß K ($T=0$) den orbitalen Anteil darstellt, von dem man keine Temperaturabhängigkeit annimmt. Aus dem Verlauf von K (T) bzw. $1/T_1(T)$ für $T < T_c$ kann man Informationen über die Symmetrie der Gap-Funktion gewinnen (Monien und Pines 1990, Barrett et al 1990, Li und Joynt 1993).

In Tabelle 31 auf Seite 113 ist die Zerlegung von K in den Spinanteil und den orbitalen Anteil angegeben.

| Atom | | Takigawa et al | | Barrett et al | | diese Arbeit | |
|------|-----------------------------|----------------|------------|---------------|------------|--------------|------------|
| | | K_{orb} | K_{spin} | K_{orb} | K_{spin} | K_{orb} | K_{spin} |
| Cu1 | $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | 1.18±0.02 | 0.16±0.02 | 1.08±0.04 | 0.24±0.04 | 0.562 | 0.153 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | 0.43±0.02 | 0.18±0.02 | 0.27±0.04 | 0.29±0.04 | 0.135 | 0.277 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.31±0.08 | 0.29±0.08 | 0.25±0.01 | 0.34±0.01 | 0.263 | 0.294 |
| Cu2 | $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | 0.24±0.02 | 0.37±0.02 | 0.28±0.02 | 0.30±0.02 | 0.191 | 0.477 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | 0.24±0.02 | 0.37±0.02 | 0.28±0.02 | 0.30±0.02 | 0.205 | 0.435 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 1.35±0.08 | -0.08±0.08 | 1.28±0.01 | -0.01±0.01 | 1.321 | 0.133 |

Tabelle 31. Aufteilung der Knight Verschiebung an den Cu-Atomen in den orbitalen Anteil (K_{orb}) und den Spinanteil (K_{spin}): Zum Vergleich sind die experimentellen Ergebnisse von Takigawa et al und Barrett et al angegeben.

Die experimentellen Ergebnisse für K^{Cu2} stimmen untereinander in hervorragender Weise überein. Für den Anisotropiequotienten $K_{\perp c}^{Cu2}/K_{\parallel c}^{Cu2}$ besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten (= 2.09, 2.15 und 2.18 in der Reihenfolge wie in Tabelle 30 auf Seite 112) und dem theoretischen Ergebnis (= 2.18 bzw. 2.27 für $\vec{H} \parallel \vec{a}$ bzw. $\vec{H} \parallel \vec{b}$).

Die theoretischen Zahlenwerte für die Absolutbeträge liegen ungefähr 10 bis 15% über den experimentellen und zeigen damit Abweichungen, wie sie auch für Übergangsmetalle üblich sind.

Für die Zerlegung in den Spinanteil und den orbitalen Anteil gibt es kleinere Abweichungen zwischen den Ergebnissen von Takigawa et al und Barrett et al, wobei unsere Werte für K_{spin} bzw. K_{orb} besser mit denen von Takigawa et al übereinstimmen. Während für K_{spin} bzw. K_{orb} Abweichungen zum Experiment bestehen, wird die Anisotropie $K_{\parallel c}^{spin(orb)} - K_{\perp c}^{spin(orb)}$ gut von der Theorie beschrieben.

Für $K_{\parallel c}^{Cu1}$ ist eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu beobachten. Dagegen ergeben sich $\vec{H} \perp \vec{c}$ deutliche Unterschiede für die Absolutbeträge, doch wird die Tendenz der Anisotropie von der Theorie richtig wiedergegeben.

Aus Tabelle 31 ist ersichtlich, daß die Abweichungen von $K_{\perp c}^{Cu1}$ zum Experiment durch den orbitalen Anteil hervorgerufen werden. Dagegen ist $K_{\perp c}^{spin Cu1}$ mit jeweils einem der beiden experimentellen Zahlenwerte kompatibel, die in der Zerlegung nach K_{spin} und K_{orb} zum Teil stark differieren. Für $K_{\parallel c}^{Cu1}$ ist noch anzumerken, daß auch für die Zerlegung in den Spinanteil und den orbitalen Anteil eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment besteht.

Messungen der Knight Verschiebung an den diversen O-Atomen wurden von Takigawa et al (1989b,c) und Kitaoka et al (1989) durchgeführt. In Tabelle 32 auf Seite 114 stellen wir die Zahlenwerte für K (T=160K) und K (T=30K) unseren Ergebnissen für K (T=0K) = K_{orb} und K (T=100K) = K (T > T_c) = $K_{orb} + K_{spin}$ und K (T > T_c) = $K_{orb} + K_{spin}$ gegenüber. Zusätzlich sind in den Spalten 5 und 8 die Werte für K_{spin} angegeben.

| Atom | | Takigawa et al | | | diese Arbeit | | |
|------|-----------------------------|----------------|------------|------------|--------------|--------|------------|
| | | K(160K) | K(30K) | K_{spin} | K(100K) | K(0K) | K_{spin} |
| O 1 | $\vec{H} \perp \vec{c}$ | -0.02 | -0.01±0.01 | -0.01±0.01 | -0.01 | -0.003 | -0.01 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.03 | 0.04±0.01 | -0.01±0.01 | 0.002 | 0.006 | -0.003 |
| O 2 | $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.31 | 0.05±0.01 | 0.26±0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.05 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.17 | 0.01±0.01 | 0.16±0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.007 |
| O 3 | $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.18 | 0.02±0.03 | 0.16±0.01 | -0.003 | -0.01 | 0.01 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.31 | 0.05±0.01 | 0.26±0.01 | 0.01 | -0.002 | 0.01 |
| O 4 | $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.17 | 0.01±0.01 | 0.16±0.01 | 0.06 | 0.008 | 0.05 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.18 | 0.02±0.03 | 0.16±0.01 | 0.0001 | -0.02 | 0.02 |
| O 4 | $\vec{H} \perp \vec{c}$ | 0.23 | | | 0.02 | 0.003 | 0.02 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.22 | 0.13±0.01 | 0.09±0.01 | 0.06 | 0.02 | 0.04 |
| | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | 0.24 | 0.13±0.03 | 0.11±0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.02 |

Tabelle 32. Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Knight Verschiebung für die O-Atome: In der ersten Reihe für $\vec{H} \perp \vec{c}$ (2. Spalte) sind die Ergebnisse für $\vec{H} \parallel \vec{a}$ eingetragen, die für $\vec{H} \parallel \vec{b}$ stehen in der zweiten Reihe.

Die Daten von Takigawa et al stimmen mit denen von Kitaoka et al, die nur über Messungen an den O 2, O 3 und O 4 für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ berichten, bis auf 0.01 bis 0.02% überein.

Für $T=160K$ ist die typische Unsicherheit der experimentellen Resultate $\pm 0.005\%$; für $T=30K$ ergeben sich wegen der notwendigen diamagnetischen Korrektur der Rohdaten, bedingt durch das Eintreten des Magnetfeldes in den Supraleiter, größere Unsicherheiten (s. Takigawa et al 1989d).

Für den apex O besteht eine befriedigende Übereinstimmung für $K(T > T_c)$ und $K(0)$ zwischen den experimentellen Zahlenwerten und den theoretischen (mit Ausnahme der Daten für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ in der zweiten Reihe).

Erhebliche Abweichungen findet man dagegen für die O-Atome der Ebene, wobei diese Unterschiede fast ausschließlich auf den Spinanteil zurückzuführen sind.

Für den O der Kette bestehen starke Abweichungen für $T > T_c$ und $T=0K$ und sowohl der orbitale Anteil als auch der Spinanteil sind in den Rechnungen unterschätzt.

Für die Knight Verschiebung am ^{89}Y haben Alloul et al (1989) etwa $-80 \times 10^{-6}\%$ erhalten. Unsere Rechnungen ergeben ebenfalls einen kleinen Wert ($\approx 0.01\%$), allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen.

8.4.3 Ergebnisse für die Spin-Gitter Relaxationszeit

8.4.3.1 Ohne Berücksichtigung von Enhancementeffekten

In Tabelle 33 auf Seite 116 sind die Spin-Gitter Relaxationszeiten für die Isotope ^{17}O , ^{63}Cu und ^{89}Y in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes zusammengetragen.

Dazu wurde der Ausdruck (3.5.2) berechnet und anstelle von χ_q^s die nichtwechselwirkende Korrelationsfunktion χ_q^p eingesetzt, was bedeutet, daß Enhancementeffekte nicht berücksichtigt sind.

Die größten Relaxationsraten ergeben sich für das Cu-Atom in der Ebene. Für $\vec{H} \perp \vec{c}$ ist $1/T_1T$ um ungefähr 4% größer als für $\vec{H} \parallel \vec{c}$, was vor allem auf den Spin-Dipol-Anteil zurückzuführen ist. Dieser ist für $\vec{H} \perp \vec{c}$ etwa 2.5 mal so groß als für $\vec{H} \parallel \vec{c}$. Da aber der orbitale Anteil gerade für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ maximal ist und der isotrope Fermikontaktanteil über 80% der Relaxationsrate ausmacht, erhält man eine nur schwach ausgeprägte Anisotropie.

Für das Cu 1-Atom erhält man ein nahezu isotropes Ergebnis, das zu 95% vom Fermikontaktanteil bestimmt ist. Der restliche Anteil rührt von der Spin-Dipol-Wechselwirkung her, während die Beiträge der übrigen Terme in \mathcal{H}_{hf} praktisch vernachlässigt werden können.

Für die verschiedenen Sauerstoffatome sind die Relaxationsraten um zwei Größenordnungen kleiner. Bei den Sauerstoffatomen der Cu-O-Ebene (O 2, O 3) ergeben sich für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ die größten Relaxationsraten; sie sind minimal, wenn \vec{H} in Richtung der Anordnung des betreffenden Atome in der Ebene (d.h. O 2 in x, O 3 in y-Richtung) anliegt. Dies ist im wesentlichen auf den Spin-Dipol-Anteil zurückzuführen.

Für das O-Atom der Cu-O-Kette findet man eine nahezu isotrope Relaxationsrate, obwohl der orbitale Anteil und der Spin-Dipol-Beitrag stark von der Richtung des Magnetfeldes abhängen. Allerdings ist der Kontaktanteil hier ebenfalls so dominant, daß die übrigen Anteile keine starke Anisotropie hervorrufen können.

Beim apex-O ist die Relaxationsrate im Vergleich zu O 2 und O 3 nochmals um eine Größenordnung kleiner. Im Gegensatz zu den anderen O-Atomen sind hier der Spin-Dipol-Anteil und der orbitale Anteil dominierend, und es ergibt sich eine stark anisotrope Relaxationsrate, die für $\vec{H} \parallel \vec{b}$ maximal ist.

Für das Y-Atom erhält man eine sehr kleine, nahezu isotrope Relaxationsrate, die im wesentlichen vom Kontaktanteil bestimmt wird.

Tabelle 33. Spin-Gitter Relaxationszeiten für die verschiedenen Cu- und O-Atome sowie für Y

| | Atom | $1/(TT_1)_{s,c}$ | $1/(TT_1)_{s,dip}^e$ | $1/(TT_1)_{s,dip}^d$ | $1/(TT_1)_{orb}^e$ | $1/(TT_1)_{orb}^d$ | $1/(TT_1)_{cp}$ | $1/(TT_1)_{ges}$ |
|-----------------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | Cu 2 | 0.1535×10^1 | 0.4714×10^{-3} | 0.2501×10^0 | 0.8855×10^{-3} | 0.8988×10^{-1} | 0.2495×10^{-1} | 0.1889×10^1 |
| | Cu 1 | 0.9327×10^0 | 0.5130×10^{-3} | 0.3661×10^{-1} | 0.1856×10^{-5} | 0.1002×10^{-3} | 0.3146×10^{-2} | 0.9731×10^0 |
| | O 3 | 0.3553×10^{-2} | 0.2344×10^{-2} | 0.1539×10^{-7} | 0.3855×10^{-3} | 0.1561×10^{-8} | 0.6515×10^{-8} | 0.6282×10^{-2} |
| | O 2 | 0.2907×10^{-2} | 0.1082×10^{-2} | 0.8664×10^{-8} | 0.1304×10^{-2} | 0.1513×10^{-8} | 0.5782×10^{-8} | 0.5293×10^{-2} |
| | O 4 | 0.3588×10^{-2} | 0.6263×10^{-3} | 0.2452×10^{-7} | 0.1411×10^{-3} | 0.1050×10^{-10} | 0.5721×10^{-8} | 0.4356×10^{-2} |
| | O 1 | 0.2560×10^{-4} | 0.5530×10^{-3} | 0.3111×10^{-9} | 0.8789×10^{-5} | 0.6958×10^{-11} | 0.2573×10^{-8} | 0.5874×10^{-3} |
| | Y | 0.1643×10^{-4} | 0.3964×10^{-5} | 0.9821×10^{-8} | 0.5365×10^{-7} | 0.1848×10^{-8} | 0.9156×10^{-7} | 0.2056×10^{-4} |
| $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | Cu 2 | 0.1535×10^1 | 0.4598×10^{-3} | 0.2654×10^0 | 0.9020×10^{-3} | 0.6379×10^{-1} | 0.2495×10^{-1} | 0.1878×10^1 |
| | Cu 1 | 0.9327×10^0 | 0.2154×10^{-3} | 0.5331×10^{-1} | 0.3365×10^{-5} | 0.1148×10^{-3} | 0.3146×10^{-2} | 0.9895×10^0 |
| | O 3 | 0.3553×10^{-2} | 0.9783×10^{-3} | 0.1077×10^{-7} | 0.1081×10^{-2} | 0.1355×10^{-8} | 0.6515×10^{-8} | 0.5612×10^{-2} |
| | O 2 | 0.2907×10^{-2} | 0.2648×10^{-2} | 0.1238×10^{-7} | 0.3607×10^{-3} | 0.1541×10^{-8} | 0.5782×10^{-8} | 0.5915×10^{-2} |
| | O 4 | 0.3588×10^{-2} | 0.2582×10^{-3} | 0.1802×10^{-7} | 0.1404×10^{-3} | 0.9299×10^{-11} | 0.5721×10^{-8} | 0.3987×10^{-2} |
| | O 1 | 0.2560×10^{-4} | 0.5450×10^{-3} | 0.3085×10^{-9} | 0.2317×10^{-3} | 0.6388×10^{-9} | 0.2573×10^{-8} | 0.8022×10^{-3} |
| | Y | 0.1643×10^{-4} | 0.4485×10^{-5} | 0.9119×10^{-8} | 0.2105×10^{-7} | 0.1665×10^{-8} | 0.9156×10^{-7} | 0.2105×10^{-4} |
| $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | Cu 2 | 0.1535×10^1 | 0.6273×10^{-3} | 0.1049×10^0 | 0.2150×10^{-4} | 0.1497×10^0 | 0.2495×10^{-1} | 0.1803×10^1 |
| | Cu 1 | 0.9327×10^0 | 0.5028×10^{-3} | 0.3224×10^{-1} | 0.1519×10^{-5} | 0.3645×10^{-4} | 0.3146×10^{-2} | 0.9686×10^0 |
| | O 3 | 0.3553×10^{-2} | 0.2312×10^{-2} | 0.1009×10^{-7} | 0.7881×10^{-3} | 0.2863×10^{-9} | 0.6515×10^{-8} | 0.6653×10^{-2} |
| | O 2 | 0.2907×10^{-2} | 0.2632×10^{-2} | 0.8219×10^{-8} | 0.1027×10^{-2} | 0.4247×10^{-9} | 0.5782×10^{-8} | 0.6567×10^{-2} |
| | O 4 | 0.3588×10^{-2} | 0.6249×10^{-3} | 0.1866×10^{-7} | 0.8760×10^{-6} | 0.2242×10^{-11} | 0.5721×10^{-8} | 0.4214×10^{-2} |
| | O 1 | 0.2560×10^{-4} | 0.2299×10^{-3} | 0.1323×10^{-9} | 0.2301×10^{-3} | 0.6438×10^{-9} | 0.2573×10^{-8} | 0.4855×10^{-3} |
| | Y | 0.1643×10^{-4} | 0.5929×10^{-5} | 0.1036×10^{-7} | 0.3711×10^{-7} | 0.2217×10^{-8} | 0.9156×10^{-7} | 0.2252×10^{-4} |

8.4.3.2 Vergleich mit dem Experiment

Walstedt et al (1988, 1989) ermittelten die Spin-Gitter Relaxationszeit am Cu 2-Atom in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes im Bereich von 100 bis 300K. Sie finden, daß $1/T_1$ sich nicht proportional zu T verhält, sondern mit einer kleineren Potenz in T anwächst. Zudem erhalten sie eine sehr starke Anisotropie: für $\vec{H} \perp \vec{c}$ ergeben sich Relaxationsraten, die ungefähr 3.5 mal so groß sind als für $\vec{H} \parallel \vec{c}$. Das Anisotropieverhältnis $(1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$ ist schwach temperaturabhängig. Für T=100K betragen die inversen Relaxationszeiten $(1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$ und $(1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}}$ 800 s^{-1} bzw. 2850 s^{-1} und sind damit um die Faktoren 4.5 bzw. 15.2 größer als die theoretisch bestimmten Zahlenwerte.

Pennington et al (1989) haben $1/T_1$ sowohl für die Cu 1- als auch die Cu 2-Atome gemessen. Die Zahlenwerte von $1050 \pm 100 \text{ s}^{-1}$ für $(1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$ und $4700 \pm 300 \text{ s}^{-1}$ für $(1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}}$ am Cu 2-Atom bei T=100K liegen oberhalb der Ergebnisse von Walstedt et al. Das Anisotropieverhältnis $(1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$ ist bei Pennington et al etwa 25% größer als bei Walstedt et al.

Für die inversen Relaxationszeiten $1/T_1$ am Cu 1-Atom erhalten Pennington et al 1100 ± 100 , 900 ± 100 und $800 \pm 100 \text{ s}^{-1}$ für $\vec{H} \parallel \vec{a}$, $\vec{H} \parallel \vec{b}$ und $\vec{H} \parallel \vec{c}$ im Vergleich zu 97, 98.6 und 96.5 s^{-1} bei unserer Rechnung. Damit besteht zwischen den experimentell ermittelten Werten und den theoretischen Ergebnissen eine Abweichung um die Faktoren 11.3, 9.1 und 8.3.

Bei der Messung der Spin-Gitter Relaxationszeit an O 2 und O 3 im Temperaturbereich bis 300K haben Takigawa et al (1989b) für $T > T_c$ ein Verhalten von $1/T_1 \propto T$ gefunden. Für T=200K beträgt $1/T_1$ 72 s^{-1} . Aus der Rechnung erhält man $1/T_1 = 1.24 \text{ s}^{-1}$ für O 3 und $1/T_1 = 1.19 \text{ s}^{-1}$ für O 2. In beiden Fällen ist der theoretische Zahlenwert um den Faktor 60 zu klein.

Wzietek et al (1989) haben T_1 -Messungen am Ketten-Sauerstoff bis 200K durchgeführt. Im Gegensatz zu den T_1 -Messungen am Cu 1, Cu 2 sowie O 2 und O3 findet man hier bei T_c einen Hebel-Slichter-Peak für die Relaxationsrate, die bei T=200K 2.7 s^{-1} beträgt. Die Rechnung ergibt $1/T_1$ 0.837 s^{-1} und unterschätzt damit den experimentellen Wert um den Faktor 3.2.

Alloul et al (1989) haben für $1/T_1 T$ im Temperaturbereich von 150 bis 300K einen konstanten Verlauf mit $1/T_1 T = 2.4 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten. Diese Relaxationsrate ist etwa um den Faktor 11 größer als unser Ergebnis.

8.4.3.3 Einfluß von Enhancementeffekten auf die Spin-Gitter Relaxationszeit

Wie aus (3.5.2) und (3.5.5) folgt, sind die Enhancementeffekte für den Spinanteil von $1/T_1$ durch folgende Quotienten gegeben:

$$B_{l_1 l_2 l'_1 l'_2}(\vec{q}) = \frac{\sum_{LMv_1v_2} \sum_{L'M'v'_1v'_2} \text{Im} \hat{\chi}_{q, \omega_0}^S (LMl_1 l_2 v_1 v_2 \kappa \mid L'M' l'_1 l'_2 v'_1 v'_2 \kappa)}{\sum_{LMv_1v_2} \sum_{L'M'v'_1v'_2} \text{Im} \hat{\chi}_{q, \omega_0}^P (LMl_1 l_2 v_1 v_2 \kappa \mid L'M' l'_1 l'_2 v'_1 v'_2 \kappa)} \quad (8.3)$$

Für die Kontaktwechselwirkung sind dabei die Matrixelemente mit $l_i = l'_i = 0$ entscheidend, für den d-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung sind es die Matrixelemente mit $l_i = l'_i = 2$. Ist die Spinsuszeptibilität im wesentlichen von der partiellen d-Zustandsdichte geprägt, wie es im vorliegenden System für $\kappa = \text{Cu } 2$ der Fall ist, sollte auch der Quotient

$$\tilde{B}(\vec{q}) = \frac{\text{Im} \chi^{S \kappa \kappa}(\vec{q}, \vec{q}; \omega_0)}{\text{Im} \chi^{P \kappa \kappa}(\vec{q}, \vec{q}; \omega_0)} \quad (8.4)$$

eine gute Näherung für die oben erwähnten Matrixelemente von $B(\vec{q})$ mit $l_i = 2$ darstellen. Aussagen über Enhancementeffekte zum Kontaktanteil sind aus der Größe $\tilde{B}(\vec{q})$ allerdings nicht möglich.

Wie der Vergleich zwischen Experiment und Theorie gezeigt hat, bestehen erhebliche Abweichungen für die Anisotropie von $1/T_1$, und es ist gerade der Spin-Dipol-Anteil (d), der diese Anisotropie hervorrufen kann.

Für kleine Frequenzen ω sind die Imaginärteile der Pauliususzeptibilität und der wechselwirkenden Suszeptibilität über folgende Relation verknüpft:

$$\text{Im} \chi^{S \kappa \kappa}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = (S^{\kappa \kappa})^2 \text{Im} \chi^{P \kappa \kappa}(\vec{q}, \vec{q}; \omega) \quad (8.5)$$

Damit erlaubt die Kenntnis des statischen Stonerfaktors $S^{\kappa \kappa}$ Abschätzungen über die Enhancementeffekte zum d-Spin-Dipol-Anteil der Spin-Gitter Relaxationszeit.

Aus diesem Grund wurde die statische wechselwirkende Spinsuszeptibilität für einige q-Vektoren mit Hilfe des Variationsansatzes berechnet, da Rechnungen dieser Art um ein Vielfaches schneller durchzuführen sind als die Berechnung der dynamischen Größen.

In Abbildung 51 auf Seite 119 ist $\text{Im} \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; \omega)$ für $\vec{q} = (0.05, 0, 0)$, $\vec{q} = (0.10, 0, 0)$, $\vec{q} = (0.30, 0, 0)$ und $\vec{q} = (0.50, 0, 0)$ dargestellt. Neben der Pauliususzeptibilität selbst ist bei allen q-Vektoren auch das Ergebnis der BZ-Integration in Abhängigkeit von ω dargestellt.

Für kleine q-Vektoren sind die Matrixelemente (3.2.6) in den Bandindices $\lambda \lambda'$ praktisch orthogonal, sodaß nur Intrabandübergänge zu $\text{Im} \chi^p$ beitragen. Dabei wird der Intrabandpeak für wachsende $|\vec{q}|$ immer breiter. Für $\vec{q} = (0.30, 0, 0)$ beträgt die Breite ungefähr 0.2 Ry, und ein weiterer, breiter Peak, bedingt durch die Interbandübergänge, schließt sich an. Bemerkenswert ist aber weiterhin, wie stark die Intrabandübergänge durch die Matrixelemente betont werden. Für die q-Vektoren am Zonenrand ergeben sich noch stärker strukturierte Kurven mit mehreren Maxima, die sowohl von Intraband- als auch Interbandübergängen herrühren.

In Tabelle 34 auf Seite 119 sind die Ergebnisse für die nichtwechselwirkende bzw. wechselwirkende Suszeptibilität zusammen mit dem Stonerfaktor angegeben. Während die nichtwechselwirkende Suszeptibilität als Funktion von $|\vec{q}|$ in (1,0,0)- als auch in (1,1,0)-Richtung nahezu gleichmäßig stark abfällt, zeigt die wechselwirkende Suszeptibilität einen nichtmo-

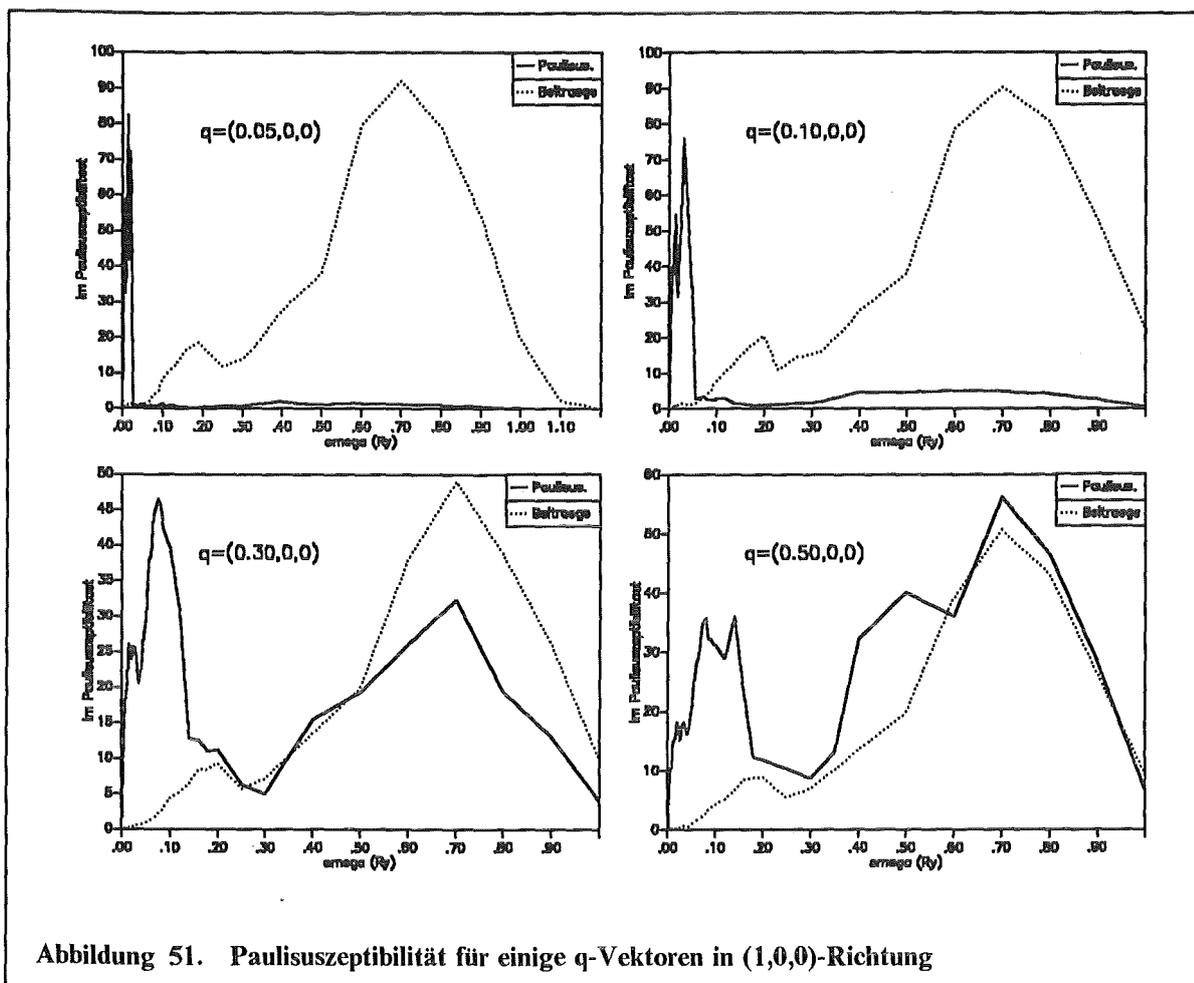


Abbildung 51. Pauliuszeptibilität für einige q -Vektoren in $(1,0,0)$ -Richtung

notonen Verlauf. Dabei hat χ^s in $(1,0,0)$ - und $(1,1,0)$ -Richtung für $q = 0.30$ ein Minimum und wächst zum Zonenrand hin trotz abfallender Pauliuszeptibilität an. Dies ist vor allem auf das Anwachsen der Suszeptibilität der Atome der Cu-O-Ebenen zurückzuführen, was sich auch an der \vec{q} -Abhängigkeit der Stonerfaktoren S^{kk} (s. Tabelle 34) demonstrieren läßt.

| \vec{q} | $Re \chi^p(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ | $Re \chi^s(\vec{q}, \vec{q}; 0)$ | S |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|
| $(0,0,0)$ | 105.21×10^{-6} | 165.18×10^{-6} | 1.57 |
| $(0.05,0,0)$ | 104.67×10^{-6} | 175.37×10^{-6} | 1.68 |
| $(0.10,0,0)$ | 104.31×10^{-6} | 185.68×10^{-6} | 1.78 |
| $(0.30,0,0)$ | 89.54×10^{-6} | 132.01×10^{-6} | 1.47 |
| $(0.50,0,0)$ | 83.93×10^{-6} | 179.65×10^{-6} | 2.14 |
| $(0.30,0.30,0)$ | 76.98×10^{-6} | 136.17×10^{-6} | 1.77 |
| $(0.50,0.50,0)$ | 69.48×10^{-6} | 161.64×10^{-6} | 2.33 |
| $(0,0,0.165377)$ | 101.03×10^{-6} | 296.55×10^{-6} | 2.94 |

Tabelle 34. Pauliuszeptibilität und wechselwirkende Suszeptibilität für einige q -Vektoren in emu/mol: Die Stonerfaktoren wurde mit Hilfe des Variationsprinzips berechnet.

| \vec{q} | S^* für Atom | | | | | | | |
|----------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Cu 2 | O 3 | O 2 | Cu 1 | O 1 | O 4 | Y | Ba |
| (0,10,0,0) | 2.29 | 1.30 | 1.29 | 1.11 | 1.18 | 1.15 | 1.36 | 1.25 |
| (0,30,0,0) | 1.86 | 1.36 | 1.46 | 1.14 | 1.47 | 1.42 | 1.16 | 1.01 |
| (0,50,0,0) | 3.03 | 2.31 | 1.94 | 1.14 | 2.31 | 1.05 | 1.26 | 1.05 |
| (0,30,0,30,0) | 2.23 | 1.40 | 1.43 | 1.16 | 1.48 | 1.43 | 1.10 | 1.01 |
| (0,50,0,50,0) | 3.21 | 2.10 | 2.21 | 1.86 | 2.61 | 1.78 | 1.41 | 1.12 |
| (0,0,0,165377) | 3.82 | 1.93 | 1.91 | 1.14 | 2.72 | 2.55 | 1.32 | 1.21 |

Tabelle 35. Die Stonerfaktoren S^* für einige q-Vektoren

Der Enhancementfaktor für den d-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung ist durch das BZ-Integral I_{BZ} von $\tilde{B}(\vec{q})$ gegeben:

$$I_{BZ} = \int_{-q_{BZ}^z}^{q_{BZ}^z} dq_z \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{q^{BZ}(\phi)} q dq \tilde{B}(\vec{q}) / \int_{-q_{BZ}^z}^{q_{BZ}^z} dq_z \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{q^{BZ}(\phi)} q dq \quad (8.6)$$

Unter der Annahme, daß $\tilde{B}(\vec{q})$ nicht von q_z abhängt, ergibt sich für I_{BZ} 6.5. Dieser Wert würde sich wohl erhöhen, wenn auch Spinfluktuationen in (0,0,1)-Richtung berücksichtigt werden, doch ist zu erwarten, daß sich die Größenordnung von I_{BZ} nicht ändern wird. In Tabelle 35 sind auch die Ergebnisse für $\vec{q} = (0, 0, q_{BZ})$ aufgeführt.

Es soll hier aber nochmals betont werden, daß die vorgestellten Ergebnisse nur den Charakter einer Abschätzung besitzen.

Damit ergibt sich für die Spin-Gitter Relaxationszeit der Cu 2-Atome eine anisotrope Erhöhung von $1/T_1 T$, wobei die Relaxationsrate, wie experimentell beobachtet, für $\vec{H} \perp \vec{c}$ größer ist als für $\vec{H} \parallel \vec{c}$.

Die Enhancementeffekte für den Kontaktanteil, die sich im Rahmen der oben geschilderten Rechnung nicht abschätzen lassen, führen zu einer isotropen Erhöhung von $1/T_1 T$, sodaß das Verhältnis $(1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$, welches unter Berücksichtigung von Enhancementeffekten nur für den d-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung rund 1.4 beträgt, wieder kleiner wird.

Mit Ausnahme des Cu 1-Atoms ist der d-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung für die anderen Atome von untergeordneter Bedeutung. Berechnet man die Enhancementeffekte in der gleichen Weise wie bei Cu 2 für das Cu 1-Atom, so ergibt sich eine Erhöhung dieses Beitrags um etwa 1.7, was die Gesamtrelaxationsrate nur unwesentlich erhöht.

Die Enhancementfaktoren für den p-Anteil der Spin-Dipol-Wechselwirkung können für die O-Atome analog zu den Faktoren für den d-Anteil bei den Cu-Atomen abgeschätzt werden, da hier die dominierenden Matrixelemente der Matrizen $\hat{\chi}_{q, \omega}^s$ und $\hat{\chi}_{q, \omega}^p$ die Drehimpulse $l_i = l_i = 1$ aufweisen. Man erhält folgende Faktoren: 2.96 bzw. 3.08 für die Atome O 2 bzw. O 3 der Cu-O-Ebene, 2.08 für den Ketten-Sauerstoff und 3.74 für den apex-Sauerstoff.

Für die O 2- bzw. O 3-Atome bedeutet dies eine Erhöhung der Relaxationsrate um den Faktor 1.69 bzw. 1.62, doch ist damit der theoretische Zahlenwert etwa 30 mal kleiner als der experimentelle, und es ist nicht davon auszugehen, daß dieser Faktor durch Enhance-

menteffekte für den Kontaktanteil erklärt werden kann. Für das O-Atom der Cu-O-Kette wird die Relaxationsrate durch Enhancementeffekte um ungefähr 10% erhöht, für den apex-O ergibt sich ungefähr eine Erhöhung um Faktor drei.

8.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Suszeptibilität, die Knight Verschiebung und die Spin-Gitter Relaxationszeit

Bevor wir die Ergebnisse für χ , K und $1/T_1$ an dieser Stelle zusammenfassen wollen, soll nochmals daran erinnert werden, daß es sich bei χ und K um statische Größen handelt, in die zudem nur Übergänge für $\vec{q} = 0$ eingehen. $1/T_1$ ist eine dynamische Größe und q -Vektoren der gesamten BZ gehen in die Berechnung ein.

Alle Größen können in einen Spinanteil und einen orbitalen Anteil zerlegt werden, wobei die Spinanteile praktisch durch die Zustände an der Fermikante gegeben sind. Für die orbitalen Anteile dagegen sind Übergänge aus einem großen Bereich der besetzten DOS unterhalb ε_F in Zustände oberhalb ε_F von Bedeutung.

Für die statisch homogene Suszeptibilität ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, auch die Anisotropie wird im Trend richtig wiedergegeben.

Die Resultate für den orbitalen Anteil der Knight Verschiebung am Cu 2 sind im Vergleich zu den Ergebnissen von Takigawa et al (1989a) leicht unterschätzt ($\approx 0.04\%$), die Spinanteile sind im Bereich von 0.06 bis 0.13% überschätzt.

Am Cu 1-Atom stimmen die Ergebnisse für den Spinanteil für $\vec{H} \parallel \vec{a}$ und $\vec{H} \parallel \vec{c}$ mit dem Experiment überein, eine Überschätzung ergibt sich für $\vec{H} \parallel \vec{b}$. Für K_{orb} weichen die Resultate für $\vec{H} \perp \vec{c}$ stark gegenüber dem Experiment ab. Hebt man allerdings das von Zuständen der Cu-O-Kette dominierte Band 32 energetisch an, sodaß es ebenfalls die Fermikante schneidet (vgl. die LAPW-Rechnungen von Massidda et al 1987 und Krakauer et al 1988), erzielt man eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, speziell für $\vec{H} \parallel \vec{b}$. Andererseits ergeben sich auch Konsequenzen für K_{spin} .

Die Größenordnung der Spin-Gitter Relaxationszeit am Cu 1 und Cu 2 läßt sich auch bei Berücksichtigung von Enhancementeffekten unter Zugrundelegung der vorliegenden Bandstruktur nicht erklären. Ebenfalls kann das Anisotropieverhältnis $A = (1/T_1)_{\vec{H} \perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\vec{H} \parallel \vec{c}}$ für das Cu 2-Atom nicht durch die betrachteten Relaxationsmechanismen erklärt werden: für die Spin-Dipol-Wechselwirkung ist A maximal 2.5 (Walstedt et al 1988).

Das Abweichen der Relaxationsrate vom üblichen Fermiflüssigkeitsverhalten ($1/T_1 \propto T$) hat mit dazu beigetragen, eine Beschreibung der Eigenschaften der Hochtemperatursupraleiter außerhalb der Landauschen Fermiflüssigkeitstheorie zu suchen (z.B. marginal Fermi liquid (Varma et al 1989), nested Fermi liquid (Ruvalds und Virostek 1990), short range magnetically correlated Fermi liquid (Kampf und Schrieffer 1990)).

Doch gibt es Modellstudien, die die NMR-Eigenschaften dieser Substanzen innerhalb der Fermiflüssigkeitstheorie erklären (Millis et al 1990, Lu et al 1990). Auf die Arbeit von Millis et al wird in 8.6 eingegangen.

Ganz erhebliche Abweichungen zum Experiment ergeben sich für K und $1/T_1$ an den Sauerstoffatomen der Cu-O-Ebene. In beiden Fällen ist dies auf eine Unterschätzung des Spinanteils, zu dem der Kontaktanteil und der Spin-Dipol-Anteil in etwa gleichem Maße beitragen, zurückzuführen.

Die bestehenden Abweichungen für K und $1/T_1$ am O 4 verringern sich, wenn das Band 32 energetisch angehoben wird, doch es bleiben Differenzen bestehen.

Die besonders eklatanten Unterschiede für K und $1/T_1$ an den O-Atomen der Cu-O-Ebene könnten dadurch erklärt werden, daß die Zustände direkt an der Fermikante einen zu geringen O 2- bzw. O 3-Anteil aufweisen. Berücksichtigt man die leichte Überschätzung von K_{orb}^{Cu2} könnte man zu dem Schluß gelangen, daß die Zustände der Cu-O-Ebene einen zu starken Cu- und einen zu schwachen O-Anteil aufweisen. Eine solche Umverteilung würde aber nicht dazu beitragen, das Problem der Spin-Gitter Relaxationszeit am Cu 2 (und Cu 1) zu erklären.

Massive Umverteilungen könnten sich jedoch ergeben, wenn die in der LSDFA bestehende Inkonsistenz der Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst behoben wird. Auf diesen Punkt werden wir im übernächsten Abschnitt zurückkommen.

8.6 Vergleich mit Modellen

Pennington et al (1989), Mila und Rice (1989a) und Walstedt und Warren (1990) analysieren die Ergebnisse für die Knight Verschiebung und die Spin-Gitter Relaxationszeit auf der Basis eines phänomenologisch abgeleiteten Hyperfeinhamiltonians, in dem die elektronische Struktur mit einem tight-binding Hubbard Modell erfaßt wird. Die Parameter dafür wurden von Mila (1988) durch Anpassung an die Ergebnisse der Bandstrukturechnung von Matheiss (1987) für das dotierte La_2CuO_4 , sowie an Photoemissionsdaten von Shen et al (1987) und optische Messungen von Etemad et al (1988) und Geserich et al (1988) gewonnen.

Der Hyperfeinhamiltonian für das Cu 2-Atom umfaßt bei Mila und Rice die on site Wechselwirkung des Cu Kernspins \vec{I} mit dem Elektronenspin \vec{S} , sowie die Wechselwirkung des Kernspins mit den Elektronenspins benachbarter Cu-Atome, die über die O-Atome der Ebene transferiert wird und isotrop angenommen ist.

$$\mathcal{H}_{hf}^{Cu2} = \sum_{i\alpha} A^\alpha I_i^\alpha S_i^\alpha + \sum_i B \vec{\sigma}_i \vec{I}_i \quad (8.7)$$

Der Summationsindex i erstreckt sich über die benachbarten Cu 2-Atome. A und B bezeichnen Hyperfeinfelder, die Mila und Rice aus einer Analyse experimenteller Daten für die homogene Suszeptibilität und die Knight Verschiebung ermitteln. K_{orb} und χ_{orb} sind über das Hyperfeinfeld A_{orb} , den orbitalen Anteil des Tensors A miteinander verknüpft. A_{orb} ist proportional zu einem mittleren Wert von $\langle 1/r^3 \rangle$, wobei r die Relativkoordinaten des Elektrons bezüglich des Kerns darstellt. Während die Zahlenwerte für K_{orb} und χ_{orb} der Arbeit von

Takigawa et al (1989a) entnommen sind, geht der Wert von $\langle 1/r^3 \rangle$ auf EPR-Messungen am Cu^{2+} -Ion zurück.

Ein analoger Ansatz wird für den Spinanteil A_{spin} aufgestellt. Die Zahlenwerte für χ_{spin} und die verschiedenen Beiträge zu K_{spin} sind wiederum der Arbeit von Takigawa et al entnommen, wobei angenommen wird, daß K_{spin} ($T=0\text{K}$) verschwindet und K_{orb} keine Temperaturabhängigkeit besitzt. χ_{spin} läßt sich aus der Gesamtsuszeptibilität χ , sowie aus χ_{orb} und χ_{dia} berechnen. A_{spin} wird von Mila und Rice in einen Kontaktanteil A_c , einen Corepolarisationsanteil A_{cp} , einen Spin-Dipol-Beitrag A_{dip} sowie einen Spin-Bahn-Kopplungsanteil A_{so} zerlegt. Die Analyse ergibt dabei, daß gerade A_c auf die transferierte Hyperfeinwechselwirkung mit den Spins der benachbarten Cu-Atome (Kette und Ebene) zurückzuführen ist. Hierzu ist eine Hybridisierung des $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit den Cu 4s-Orbitalen der Nachbaratome notwendig. Mit Hilfe der abgeschätzten Hyperfeinfelder berechnen Mila und Rice die Spin-Gitter Relaxationszeiten am Cu 2-Atom für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ und $\vec{H} \perp \vec{c}$. Dabei werden alle in den Teilchenkoordinaten nichtdiagonalen Spindichtekorrelationsfunktionen vernachlässigt, ebenso die Korrelationsfunktion für die Cu 1-Atome. Für das Verhältnis $(1/T_1)_{\perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\parallel \vec{c}}$ erhalten die Autoren 4,8, was etwas oberhalb der experimentellen Werte liegt.

Mit einer ähnlichen Analyse für das Cu 1-Atom ergibt sich für das Verhältnis $(1/T_1)_{\perp \vec{c}} / (1/T_1)_{\parallel \vec{c}} \approx 0.95$, in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

In ihrer Analyse des Van Vleck Anteils von K_{orb} und χ_{orb} gehen Mila und Rice davon aus, daß der Hauptbeitrag zu diesen Größen durch Übergänge zwischen $d_{x^2-y^2}$ und unbesetzten d_{xy} Orbitalen für das planare Cu und solchen zwischen $d_{x^2-y^2}$ und unbesetzten d_{xy} und d_{yz} Orbitalen für Cu 1 zustande kommt. Die Anregungsenergien für diese Übergänge erhalten sie aus Daten für χ_{orb} .

| $\vec{H} \parallel \vec{a}$ | | $\vec{H} \parallel \vec{b}$ | | $\vec{H} \parallel \vec{c}$ | |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| $\lambda \lambda'$ | $K_{orb,para}^{\lambda\lambda'}$ | $\lambda \lambda'$ | $K_{orb,para}^{\lambda\lambda'}$ | $\lambda \lambda'$ | $K_{orb,para}^{\lambda\lambda'}$ |
| 35 34 | 0.01762 | 36 27 | 0.01279 | 35 28 | 0.17342 |
| 35 25 | 0.01112 | 36 35 | 0.01197 | 34 27 | 0.09807 |
| 34 33 | 0.01075 | 36 26 | 0.00961 | 34 29 | 0.07665 |
| 35 29 | 0.00959 | 35 30 | 0.00779 | 36 30 | 0.07261 |
| 35 27 | 0.00878 | 35 34 | 0.00749 | 35 27 | 0.06220 |
| 34 28 | 0.00745 | 34 31 | 0.00657 | 35 30 | 0.05977 |
| 35 26 | 0.00742 | 35 25 | 0.00616 | 35 31 | 0.05813 |
| 34 26 | 0.00715 | 36 29 | 0.00592 | 35 29 | 0.05572 |
| 34 30 | 0.00714 | 35 27 | 0.00585 | 34 26 | 0.04641 |
| 35 30 | 0.00685 | 35 32 | 0.00544 | 34 25 | 0.04577 |

Tabelle 36. Die 10 Bandkombinationen, die für die 3 Richtungen von \vec{H} jeweils den größten Anteil zu $K_{orb,para}$ liefern.

Bei unseren ab initio Rechnungen gibt es keine anpaßbaren Parameter und sowohl K_{orb} als auch χ_{orb} sind durch Übergänge aus besetzten in unbesetzte Zustände, multipliziert mit den

jeweiligen Matrixelementen, gegeben. In Tabelle 36 sind für die drei Richtungen des Magnetfeldes die jeweils zehn größten Beiträge, aufgegliedert nach den Bandindices des besetzten bzw. unbesetzten Bandes, angegeben.

Die Bandkombinationen $\lambda - \lambda'$ hängen stark von der Richtung von \vec{H} ab. Es sind Übergänge aus dem gesamten Bereich hoher Zustandsdichte unterhalb ε_F in den unbesetzten Teil der Bänder 34-36 von Bedeutung. Die Übergänge in Zustände oberhalb des Gaps werden durch den stark unterschiedlichen Charakter der Blochkoeffizienten praktisch komplett unterdrückt. Die zu K_{orb} bzw. χ_{orb} beitragenden Übergänge kommen aus einem recht breiten Anregungsspektrum (≈ 0.25 Ry) und lassen die von Mila und Rice vorgenommene Reduktion auf zwei Anregungsfrequenzen etwas fraglich erscheinen.

Die Verknüpfung von χ_{orb} und K_{orb} über ein Hyperfeinfeld kann eigentlich nur als Näherung betrachtet werden: Während χ_{orb} neben dem diamagnetischen Anteil auch einen Van Vleck Anteil und einen Landau Anteil χ_{orb}^L enthält (Benkowitsch und Winter 1983), besitzt K_{orb} nur den diamagnetischen Anteil und den Van Vleck Anteil (Ebert et al 1986). Verwendet man experimentelle Daten für χ_{orb} , so müßte eine Zerlegung in die drei Anteile vorgenommen werden. Bei Mila und Rice dagegen wird χ_{orb}^L vernachlässigt. Unsicherheiten bestehen auch für den Zahlenwert von $\langle 1/r^3 \rangle$: da dieser Ausdruck stark von der Energie ε abhängt, die Übergänge aber, wie oben gezeigt, aus einem größeren Energiebereich kommen, ist nicht klar, für welchen Wert von $\varepsilon \langle 1/r^3 \rangle$ berechnet werden soll. Ähnliche Unsicherheiten bestehen auch, wenn $\langle 1/r^3 \rangle$ aus experimentellen Untersuchungen an Cu^{2+} -Ionen herangezogen wird.

Ebert et al haben gezeigt, daß sich bei der Berechnung von K_{orb} aus χ_{orb} und dem gemäß Clogston et al (1964) gemittelten Wert für $\langle 1/r^3 \rangle$ für Übergangsmetalle deutliche Unterschiede gegenüber dem Zahlenwert ergeben, welcher durch Auswertung eines zu (3.4.17) äquivalenten Ausdrucks folgt. Ähnlich problematisch ist die Verknüpfung von K_{spin} und χ_{spin} über ein Hyperfeinfeld A_{spin} . Dies läßt sich gut anhand der Ausdrücke für den Fermikontaktanteil zu K und für die statisch homogene Spinsuszeptibilität aufzeigen. Um dies explizit anzugeben, ist in den beiden folgenden Ausdrücken χ^s durch χ^p ersetzt, doch hat dies keine Konsequenz für die resultierenden Schlußfolgerungen: die Spinsuszeptibilität für das Atom κ und der Fermikontaktanteil zu K sind gegeben durch

$$\sum_{\kappa} \chi_{\kappa\kappa'}^p = \lim_{\vec{q}, \omega \rightarrow 0} \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{l_1 m_1 l_2 m_2} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}^-) - f(\varepsilon_{\vec{k}, \lambda'}^-)}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}^- - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda'}^- + \omega + i\eta} \quad (8.8)$$

$$c_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda v_1}^{\kappa l_1 m_1} c_{\vec{k}, \lambda' v_1}^{* \kappa l_1 m_1} c_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda v_2}^{* \kappa' l_2 m_2} c_{\vec{k}, \lambda' v_2}^{\kappa' l_2 m_2}$$

$$K_{s,c}^{\kappa} = \sum_{\kappa'} d\vec{\rho}' d\vec{\rho} I_{\alpha\kappa} \chi_q^p(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; 0) = \lim_{\vec{q}, \omega \rightarrow 0} [I_{\alpha\kappa} \frac{1}{4\pi} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{l_3 m_3 v_3} \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}^-) - f(\varepsilon_{\vec{k}, \lambda'}^-)}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}^- - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda'}^- + \omega + i\eta} \quad (8.9)$$

$$\int d\vec{\rho} R_0(\rho\kappa; \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}^-) R_0(\rho\kappa', \varepsilon_{\vec{k}, \lambda'}^-) \delta_T(\vec{\rho}\kappa)$$

$$c_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda v_1}^{\kappa 00} c_{\vec{k}, \lambda' v_1}^{* \kappa 00} c_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda v_3}^{* \kappa' l_3 m_3} c_{\vec{k}, \lambda' v_3}^{\kappa' l_3 m_3}$$

Während zu χ^p alle Drehimpulskombinationen beitragen, sind für $K_{s,e}^k$ nur die Blochkoeffizienten mit $l=0$ von Bedeutung und es gibt keine einfache Beziehung zwischen den beiden Größen. Die Beschreibung des Zusammenhangs von χ_{spin} und K_{spin} über ein Hyperfeinfeld A_{spin} stellt also einen Mittelungsprozess über verschiedene Drehimpulsquantenzahlen dar. Ähnliches gilt für K_{orb} und χ_{orb} , was sich anhand von (3.3.5) und (3.4.17) belegen läßt (Götz und Winter 1992a).

Zusammenfassend gelangt man zu dem Schluß, daß sich aufgrund der unterschiedlichen Behandlungsweisen und der zum Teil sehr einschneidenden Näherungen und schwer verifizierbaren Annahmen bei Mila und Rice kein quantitativer Zusammenhang zwischen unserer Arbeit und der Analyse im Rahmen eines tight-binding Hubbard Modells herstellen läßt. Im Unterschied zu unserer Methode, die direkt mit dem Experiment vergleichbare Zahlenwerte liefert, kann das Modell keine absoluten Zahlenwerte angeben und muß in der Analyse auf eine ganze Reihe experimenteller Ergebnisse zurückgreifen, die bei uns aus ersten Prinzipien berechnet werden.

In zahlreichen Arbeiten wurde im Rahmen phänomenologischer Modelle die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxationszeit für $T > T_c$ untersucht. Millis et al (1990) haben $1/T_1$ von $YBa_2Cu_3O_7$ im normalleitenden Zustand untersucht. Dieses Modell beschreibt ein einkomponentiges System antiferromagnetisch korrelierter Spins, d.h. die in diesem Modell an den Cu 2-Atomen lokalisierten Spins und die Löcher an den O-Atomen sind in ihrer Spindynamik miteinander verknüpft. Der Hamiltonoperator stellt eine Erweiterung des von Mila und Rice angegebenen Ausdrucks dar:

$$\mathcal{H}_{hf} = {}^{63}\vec{I}_n \vec{A} \vec{S}_n + B \sum_{\delta} {}^{63}\vec{I}_n \vec{S}_{n+\delta} + C \sum_{\delta'} {}^{17}\vec{I}_n \vec{S}_{n+\delta'} + D \sum_{\delta''} {}^{89}\vec{I}_n \vec{S}_{n+\delta''} \quad (8.10)$$

\vec{S} ist der Elektronenspin am Cu-Atom und die Summationsindizes δ , δ' und δ'' erstrecken sich über die den jeweiligen Atomen nächstgelegenen Cu-Atome. Für Cu sind dies 4, für O und Y 2 bzw. 8. Für die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Spinsuszeptibilität nehmen Millis et al folgenden Verlauf an:

$$\chi''(q, \omega \rightarrow 0) = \frac{\pi \chi_0 \omega}{\Gamma} \left(1 + \frac{(\beta/a)^2}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \right) \quad (8.11)$$

Darin ist χ_0 die statisch homogene Suszeptibilität und a die Gitterkonstante. ξ ist die Korrelationslänge der Spinfluktuationen und hat folgende Temperaturabhängigkeit für $T > T_c$:

$$\left(\frac{\xi(T)}{a} \right)^2 = \left(\frac{\xi(0)}{a} \right)^2 \frac{T_x}{T + T_x} \quad (8.12)$$

T_x ist diejenige Temperatur, für die sich eine charakteristische Änderung in $1/T_1(T)$ zeigt und wird dem Experiment entnommen. Γ stellt eine charakteristische Energie der Spinfluktuationen dar. Eine physikalische Interpretation von $\beta = (a/\xi(0))^4 (\bar{\chi}/\chi) (\Gamma/\bar{\Gamma})$, wobei $\bar{\chi}$ und $\bar{\Gamma}$ die Größen für das nichtwechselwirkende System bezeichnen, geben die Autoren nicht an. Die Hyperfeinfelder werden durch Anpassung an die Daten für die Knight Verschiebung

bestimmt, wobei der Quotient $B/4 A_{\perp}$ als weiterer Parameter zu den oben genannten hinzukommt. Die Ausdrücke für die verschiedenen Relaxationsraten lassen sich in Abhängigkeit dieser Parameter angeben und können somit durch Anpassung an das Experiment ermittelt werden. Für ganz bestimmte Parameterwerte kann das Modell die experimentellen Ergebnisse wiedergeben und für $T = 100\text{K}$ ist $\xi = 2.5a$. Insbesondere zielt das Modell darauf ab, die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten für die Relaxationsraten an den Cu-, O- und Y-Atomen durch ein einkomponentiges Spinsystem zu beschreiben und auf eine getrennte Behandlung der Spins am Cu und der Löcher am O, wie dies z.B. bei Monien et al (1989) oder Cox und Tree (1990) durchgeführt wird, zu verzichten.

Bulut et al (1990) gelangen bei ihrer Berechnung der Relaxationsraten und $\chi''(q, \omega)$ für ein Hubbard Modell des Hamiltonians (8.10) zu ähnlichen Ergebnissen wie Millis et al.

Mila und Rice (1989b) berechnen die Temperaturabhängigkeit von $1/T_1$ für die Cu-, O- und Y- Atome und verwenden dabei einen Spinhamiltonian, der in seinem Anregungsspektrum einen Gap der Größe Δ besitzt, wobei Δ größer ist als die Präzessionsfrequenz ω_N eines Kernspins. Für $T \ll \Delta$ verhalten sich alle Relaxationsraten gleich und es gilt $1/T_1 \propto T \exp(-\Delta/T)$, während für $T \gg \Delta$ $1/T_1(\text{Cu}) \propto T^2/\Delta$ ist und $1/T_1(\text{O})$ und $1/T_1(\text{Y})$ proportional zu T^3 sind, was im Widerspruch zum Experiment steht.

Abschließend sollten zu der Behandlung der NMR-Eigenschaften im Rahmen von Modellen noch einige Bemerkungen angebracht werden. So haben Millis et al in ihrer Arbeit gezeigt, daß sich die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von $1/T_1$ an den Cu-, O- und Y-Atomen unter ganz bestimmten Annahmen zwar erklären lassen, doch können diese Annahmen, von denen die wichtigste der Verlauf von $\chi''(\vec{q}, \omega \rightarrow 0)$ betrifft, nicht begründet, allerhöchstens motiviert werden. Im Gegensatz zu unserer Studie lassen sich damit die NMR-Eigenschaften im Rahmen des vorgestellten Modells beschreiben. Eine Klärung weiterer wichtiger Eigenschaften, auf die die Spinfluktuationen möglicherweise einen direkten Einfluß besitzen, wie beispielsweise der supraleitende Phasentübergang, steht im Rahmen dieses Modells noch aus.

Die Vorgehensweise in einer parameterfreien Theorie unterscheidet sich grundsätzlich von der in den Modellen. Hier wird nicht einfach ein Verlauf von χ'' angenommen, vielmehr sollte er sich direkt aus der Elektronenstruktur ergeben und wäre dann auch im Detail verstanden.

Die auf der LSDFA beruhende Bandstruktur stimmt in einigen Punkten gut mit experimentellen Daten überein (Fermifläche, statisch homogene Suszeptibilität, Knight Verschiebung). Allerdings erhält man für $\chi''(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$ einen nahezu konstanten Verlauf innerhalb der BZ. Für die Spin-Gitter Relaxationszeit hat dies zur Folge, daß die many-body Effekte nur zu einer mäßigen Erhöhung von $1/T_1$ führen und eine krasse Diskrepanz zum Experiment bestehen bleibt. Diese bestehenden Tatsachen werfen somit die Frage auf, wie die Elektronenstruktur aussehen müßte, um die NMR-Eigenschaften erklären zu können. Darüberhinaus besteht dann auch die Möglichkeit, aus der Kenntnis heraus ein Verständnis für weitere, bisher ungelöste Probleme für dieses System zu entwickeln.

8.7 Einfluß von Selbstenergiekorrekturen

Während die lokale Näherung des DFT (LSDFA) für Systeme mit delokalisierten Elektronen wie z.B. Metalle oder Halbleiter in der Lage ist, Grundzustandseigenschaften in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu beschreiben, ergeben sich Schwierigkeiten für Substanzen mit stärker lokalisierten Elektronen (sehr engen Bändern), wie z.B. Isolatoren, Mott-Isolatoren, Schwere Fermionensysteme oder die keramischen Substanzen wie La_2CuO_4 oder $YBa_2Cu_3O_6$.

In der LSDA ist allerdings eine Inkonsistenz enthalten, die speziell für diese Systeme von Bedeutung ist: die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst. Innerhalb der DFT wird diese Selbstwechselwirkung durch das Austausch-Korrelationsenergiefunktional E_{xc} derart kompensiert, daß für ein einzelnes Elektron in einem Orbital α mit der Dichte $n_{\alpha\sigma}$ gelten muß (Perdew 1983):

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n_{\alpha\sigma}(\vec{r}) n_{\alpha\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n_{\alpha\sigma}] = 0 \quad (8.13)$$

Im Rahmen der LSDA ist diese Bedingung für lokalisierte Elektronen nicht erfüllt, da man in der Regel nicht davon ausgehen kann, die Kompensation eines nichtlokalen Ausdrucks durch einen lokalen zu bewerkstelligen. Daher sind sogenannte Selbstenergiekorrekturen (SIC) notwendig, um (8.13) zu gewährleisten.

Perdew und Zunger (1981) haben Rechnungen im Rahmen der LSDA mit Selbstenergiekorrekturen (SIC-LSDA) für Atome und Moleküle durchgeführt. Für zahlreiche Größen wie z.B. Bindungsenergien, totale Energien oder elektronische Dichten wurden bessere Ergebnisse als bei gewöhnlichen LSDA Rechnungen erzielt.

Winter, Temmerman und Szotek haben den SIC Formalismus in die LMTO Bandstrukturmethode implementiert. Im SIC-LSDA Formalismus hat der Hamiltonoperator die Form (Szotek et al 1993)

$$\mathcal{H}_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) = [\mathcal{H}^{LSDA} - \delta V_\alpha(\vec{r})] \varphi_\alpha(\vec{r}) = \sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha\alpha'} \varphi_{\alpha'}(\vec{r}) \quad (8.14)$$

Das SIC-Potential

$$\delta V_\alpha(\vec{r}) = 2 \int \frac{|\varphi_\alpha(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LSDA}(|\varphi_\alpha(\vec{r})|^2, 0) \quad (8.15)$$

hängt vom Orbital α ab und ist für delokalisierte Zustände vernachlässigbar. Die Lagrange Multiplikatoren $\varepsilon_{\alpha\alpha'}$ in (8.14) garantieren die Orthogonalität der Zustände. SIC-Korrekturen sind dann von Bedeutung, wenn \mathcal{H}_α eine niedrigere Grundzustandsenergie liefert als \mathcal{H}^{LSDA} . Für die technischen Details der Implementierung der Selbstenergiekorrekturen in den gewöhnlichen LSDA-Formalismus sei auf Szotek et al verwiesen.

Für die Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO, NiO und CuO beschreibt die SIC-LSDA sowohl die Breite des Gaps als auch das magnetische Moment in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment (Svane und Gunnarsson 1990, Szotek et al), wohingegen die LSDA kein Gap oder ein viel zu kleines Gap voraussagt.

Selbstenergiekorrekturen sind auch für La_2CuO_4 mit den lokalisierten Cu 3d-Zuständen von Bedeutung. Im Gegensatz zur LSDA, die einen metallischen Grundzustand ergibt, ist die SIC-LSDA in der Lage, die Größe des Gaps und das magnetische Moment in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu beschreiben (Svane 1992, Temmerman et al 1993). In Anbetracht der sehr unterschiedlichen Formalismen für die Behandlung der Selbstenergiekorrekturen bei Temmerman et al und Svane ist hier vor allem die gute Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Autoren hervorzuheben.

Die Selbstenergiekorrekturen bewirken ein Absinken von 9 Cu 3d-Zuständen etwa 12 eV unterhalb des Gaps; der verbleibende Cu d-Zustand befindet sich oberhalb des Gaps, wo die Zustandsdichte vom La-Atom dominiert ist. Im Bereich von etwa 1 bis 6 eV unterhalb des Gaps verteilt sich die DOS in etwa gleichem Maße auf den planaren und den apex-Sauerstoff sowie auf das La, während der Cu-Anteil sehr gering ist.

Eine ähnliche Zustandsdichte mit abgesenkten Cu d-Zuständen und Sauerstoffzuständen unterhalb des Gaps, sowie einem verbleibenden Cu d-Zustand oberhalb, ist auch für $YBa_2Cu_3O_6$ zu erwarten.

Man erwartet auch in $YBa_2Cu_3O_7$ die Absenkung der Cu d-Zustände, allerdings nicht das Auftreten eines magnetischen Moments, da ansonsten die Temperaturabhängigkeit von K und $1/T_1$ für $T < T_c$ nicht erklärt werden können.

Denkt man an Umverteilungen der DOS für $YBa_2Cu_3O_7$, so müssten diese derart sein, daß sich an der Fermikante selbst keine großen Änderungen ergeben. Doch auch für Umverteilungen unterhalb ε_F legen die bereits guten Übereinstimmungen der Ergebnisse für K_{0y}^2 mit dem Experiment gewisse Beschränkungen auf. Für endliche \vec{q} sollten sich jedoch Änderungen ergeben, die für q-Vektoren zum Zonenrand hin (speziell (1,1,0)-Richtung) starke Spinfluktuationen ergeben.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Größen Suszeptibilität, Knight Verschiebung und Spin-Gitter Relaxationszeit mit Hilfe der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktion formuliert. Die Berechnung der Korrelationsfunktionen erfolgte im Rahmen der RPA-SDFA. Die darin eingehenden Bandstruktur-Greenschen Funktionen wurden durch Bandstrukturzustände aus KKR- und LMTO-Rechnungen dargestellt. Dieser für paramagnetische Systeme konzipierte Formalismus hat keine anpaßbaren Parameter und behandelt alle Elektronen in gleicher Weise. Damit läßt er sich auf so unterschiedliche Systeme wie Alkalimetalle, Übergangsmetalle oder keramische Materialien ($YBa_2Cu_3O_7$) anwenden. Grob zerfällt die Arbeit in drei Teile, wobei die Rechnungen an den Alkalimetallen und den Übergangsmetallen in gewisser Weise als Vorstudien zu den Untersuchungen am $YBa_2Cu_3O_7$ angesehen werden können. Doch auch für sich betrachtet stellen diese 'Vorstudien' interessante Untersuchungen dar, denen jeweils neuere Messungen zugrunde lagen.

Im ersten Teil der Anwendungen wurde die druckabhängige Knight Verschiebung $K(p)$ für die Alkalimetalle Na und Li berechnet.

Da Rechnungen dieser Art eine gute Möglichkeit darstellen, verschiedene Näherungen für das Kopplungspotential K_{xc} zu überprüfen, wurden praktisch alle gängigen K_{xc} zur Berechnung herangezogen. Allerdings war keines der Potentiale in der Lage, das von Bertani et al (1990) gefundene Minimum in $K(p)$ für Na zu reproduzieren. Das Potential K_{xc}^{PZ} , welches aus Monte-Carlo Rechnungen für die Grundzustandsenergie eines homogenen Elektronengases abgeleitet ist, gibt den experimentellen Verlauf am besten wieder. Ein Vergleich mit Bandstrukturdaten anderer Arbeiten zeigt, daß diese Diskrepanzen nicht auf Ungenauigkeiten unserer Bandstruktur zurückzuführen sind. Durch leichte Modifikationen an K_{xc}^{PZ} für elektronische Dichten $r_s \gtrsim 3.5$ läßt sich eine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen. Die Abweichungen des so erhaltenen Potentials K_{xc}^{hyp} von K_{xc}^{PZ} sind für den oben genannten Dichtebereich von der gleichen Größenordnung wie die Differenzen zwischen den gängigen Potentialen untereinander.

Auch für den Absolutwert $K(V_0)$ liefert das modifizierte Potential eine bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (etwa 2% Abweichung) als die anderen K_{xc} .

Für Li ergibt sich mit Ausnahme zweier Potentiale eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. In Li, das selbst bei Normaldruck eine größere elektronische Dichte aufweist als Na bei $V/V_0 = 0.65$, stimmen die Potentiale K_{xc}^{PZ} und K_{xc}^{hyp} überein.

Für unser Potential K_{xc}^{hyp} wird keine physikalische Begründung angegeben; vielmehr soll auf die bestehenden Unsicherheiten in K_{xc} hingewiesen werden. In K_{xc}^{PZ} sind diese dadurch bedingt, daß die Monte-Carlo Rechnungen nur für ein paramagnetisches und ein ferromagnetisches Elektronengas durchgeführt wurden und für beliebige Magnetisierungsdichten zwischen diesen beiden Zuständen interpoliert werden muß. Monte-Carlo Rechnungen an einem Elektronengas mit endlicher Magnetisierungsdichte sind daher äußerst wünschenswert.

Unser Potential K_{xc}^{hyp} könnte durch Messungen der druckabhängigen Spinsuszeptibilität in einem ausgedehnten Druckbereich $0.65 \leq V/V_0 \leq 1$ überprüft werden, da sich hier signifikante Abweichungen zu den anderen Potentialen zeigen.

Im zweiten Teil wurden Rechnungen zu magnetischen Eigenschaften und Hyperfeineigenschaften an den d-Übergangsmetallen Sc und Ru durchgeführt.

Während die NMR-Eigenschaften von Sc schon in den 60er Jahren untersucht wurden, liegen Zahlenwerte von K und $1/T_1$ für Ru erst seit kurzer Zeit vor. Für Sc hängen die Ergebnisse für die Spinanteile von χ_0 und K vom Kopplungspotential K_{xc} ab. Dabei ergibt das Potential K_{xc}^{VWN} , welches ebenfalls aus den Monte-Carlo Resultaten von Ceperley und Alder abgeleitet ist, die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, sowohl für die richtungsgemittelten Werte als auch für die Anisotropieverhältnisse von χ_0 und K.

Für Ru besteht praktisch keine Abhängigkeit von der Wahl des Kopplungspotentials. Unser Ergebnis für χ_0 liegt in etwa 10% oberhalb der experimentellen Resultate, was für Rechnungen dieser Art als eine befriedigende Übereinstimmung betrachtet werden kann. Der richtungsgemittelte Wert für K stimmt gut mit dem Experiment überein, kleinere Abweichungen ergeben sich für das Anisotropieverhältnis.

Bei der Berechnung von $1/T_1T$ für Sc in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen findet man eine starke Unterschätzung der Relaxationsrate. Um die bestehende Diskrepanz zum Experiment zu klären, wurde in dieser Arbeit der Einfluß von Vielteilcheneffekten im Rahmen einer ab initio Methode zum ersten Mal untersucht. Dies erforderte die Berechnung der dynamischen Spinsuszeptibilität für q-Vektoren innerhalb der gesamten BZ. Wie die Untersuchung ergab, läßt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen der q-abhängigen Erhöhung der Relaxationsrate und irgendeiner Potenz der statischen Stonerhöhung $S(\vec{q})$ herstellen, wie dies aus Rechnungen am homogenen Elektronengas folgt. Die stärksten Enhancementeffekte ergeben sich für den Kontaktanteil der Valenzelektronen und unser Wert für $1/T_1T$ bei Berücksichtigung der Vielteilcheneffekte liegt im Bereich der stark streuenden experimentellen Werte.

In Ru sollten sich aufgrund der wesentlich schwächeren Spinfluktuationen keine großen Enhancementeffekte zeigen, was auch durch die gute Übereinstimmung für $1/T_1T$ zwischen Experiment und Theorie (in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen) belegt wird.

Der zweite Abschnitt dieses Teils befaßte sich mit dem Beitrag der Spinfluktuationen und der Phononen zur spezifischen Wärme der Elektronen (λ_{spin} bzw. λ_{phon}) in Sc.

In die Berechnung von λ_{phon} gehen neben dem Phononenspektrum und den Polarisationsvektoren die Kopplungsfunktion der Elektronen an die Phononen und das Kopplungspotential der Elektron-Phonon Wechselwirkung ein. Das Phononenspektrum und die Polarisationsvektoren wurden einem Born-von Karman Modell entnommen, welches an gemessene Phononendispersionen angefitet wurde (Reichardt 1992). Die Kopplung der Elektronen an die Phononen wurde nichtlokal durch die Kopplungsfunktion $\sum_j \pi'(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; j, \epsilon_F)$ beschrieben, wobei die Summe über j für $j_{max} = 8$ konvergiert war. Dem Kopplungspotential lag die rigid muffin-tin Näherung (RMTA) zugrunde.

In die Berechnung von λ_{spin} fließen die Spinfluktuationen $\text{Im } \chi_q^s(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$, die Kopplungsfunktion $\pi_q(\vec{\rho}\kappa, \vec{\rho}'\kappa'; \omega)$ und das Kopplungspotential K_{xc} ein. Für π_q muß dabei die Fre-

quenzabhängigkeit berücksichtigt werden, da das Spektrum der Spinfluktuationen ausgehnter ist als das der Phononen, wo man sich in π' auf die Fermikante beschränken kann. Sowohl λ_{spin} als auch λ_{phon} tragen mit 0.42 bzw. 0.47 in etwa gleichem Maße zu λ bei und der Zahlenwert für λ_{phon} ist deutlich größer als der experimentell ermittelte. Entscheidend für den Betrag von λ_{spin} sind dabei die auch für größere Werte von $|\vec{q}|$ starken Spinfluktuationen für $q_z = 0.15$ und $q_z = q_z^{BZ}$. Dies verdeutlicht, daß zum Verständnis dieser Größe die Miteinbeziehung der Bandstruktur unumgänglich ist, und daß Modelle (Schrieffer 1968), in denen ein Zusammenhang zwischen λ_{spin} und dem Stonerfaktor $S(0)$ hergestellt wird, das Problem zu stark vereinfachen.

Bei den Untersuchungen des keramischen Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_7$ stand vor allem die Frage im Vordergrund, ob und inwieweit die LSDFA in der Lage ist, magnetische Eigenschaften richtig zu beschreiben.

Für die statisch homogene Suszeptibilität χ_0 weichen unsere Ergebnisse sowohl für $\vec{H} \parallel \vec{c}$ als auch $\vec{H} \perp \vec{c}$ etwa 10% von den experimentellen Resultaten ab; auch die Anisotropie $\chi_{\perp \vec{c}} - \chi_{\parallel \vec{c}}$ wird im Trend richtig wiedergegeben.

Während alle Teilchen der Einheitszelle in χ_0 eingehen, stellt die Knight Verschiebung eine teilchenspezifische Größe dar. Durch ihre Berechnung kann man beispielsweise zur Klärung der Frage beitragen, ob die LSDFA-Bandstruktur die Hybridisierung der Zustände richtig beschreibt. Für das Cu-Atom der Cu-O-Ebene (Cu 2) findet man für alle Richtungen von \vec{H} eine gute Übereinstimmung zum Experiment, die bestehenden kleinen Abweichungen kommen durch eine Überschätzung des Spinanteils von K zustande.

Für das Cu-Atom der Cu-O-Kette (Cu 1) stimmt $K_{\parallel \vec{c}}$ gut mit dem Experiment überein, Abweichungen ergeben sich für $\vec{H} \perp \vec{c}$, insbesondere für $\vec{H} \parallel \vec{a}$. Diese ergeben sich hier allerdings durch eine Unterschätzung des orbitalen Anteils. Sie verringern sich, wenn das Band 32 energetisch angehoben wird und, wie in anderen Bandstrukturrechnungen, ebenfalls die Fermikante schneidet.

Die Spin-Gitter Relaxationszeit wurde zunächst in der Näherung nichtwechselwirkender Elektronen berechnet. Sowohl für die Cu-Atome der Ebene und der Kette wird die Relaxationsrate um rund eine Größenordnung unterschätzt. Unsere Rechnungen ergeben für das Cu 2-Atom eine nahezu isotrope Relaxationsrate, was ebenfalls im Widerspruch zum Experiment steht. Durch Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten, die hier qualitativ abgeschätzt wurden, erhöhen sich zwar die Relaxationsraten, doch bleiben starke Abweichungen für die Absolutwerte wie auch für die Anisotropie bestehen. Auch für die verschiedenen O-Atome sind die berechneten Zahlenwerte für $1/T_1$ deutlich zu klein.

Betrachtet man nur die statischen Größen χ_0 und K, in deren Berechnung nur $\vec{q} = 0$ eingeht, findet man eine befriedigende Beschreibung der experimentellen Resultate durch die LSDFA; die zu kleinen Werte für die Knight Verschiebung an den O-Atomen könnte man durch einen zu kleinen O-Anteil der Zustände in unmittelbarer Nähe der Fermikante erklären.

Die Ergebnisse für die Spin-Gitter Relaxationszeit legen jedoch die Vermutung nahe, daß die experimentellen Zahlenwerte nur unter Zugrundelegung einer stark geänderten Bandstruktur zu erklären sind. Solche Änderungen könnten sich durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst (SIC) im LSDFA-Hamiltonian ergeben und sind insbesondere für lokalisierte Zustände von Bedeutung. Aber auch die Klärung der

Temperaturabhängigkeit von $1/T_1$, die für die Cu-Atome vom üblichen Fermiflüssigkeitsverhalten abweicht, stellt eine große Herausforderung dar.

Eine interessante Ausdehnung des hier vorgestellten Formalismus zur Berechnung der Korrelationsfunktion bestünde in einer Erweiterung auf endliche Temperaturen und der Miteinbeziehung relativistischer Effekte.

Für das Kopplungspotential wäre eine Untersuchung über den Einfluß von Retardierungseffekten von Bedeutung.

Darüberhinaus lassen sich mit Hilfe der von Winter (1993) innerhalb des gleichen Formalismus abgeleiteten Dichtekorrelationsfunktion interessante Fragestellungen angehen.

Hier wären beispielsweise eine parameterfreie Theorie für das Coulomb-Pseudopotential μ' oder der Einfluß von Phononen, Spinfluktuationen und Dichtefluktuationen auf die supraleitende Übergangstemperatur zu nennen.

Anhang A. Lösung der Integralgleichung für die statische Spinsuszeptibilität durch den Variationsansatz

Unter Ausnutzung des Variationsprinzips für das Funktional $E[n, m]$ haben Vosko und Perdew (1975) gezeigt, daß sich bei Variation der Magnetisierungsdichte $m(\vec{r})$ für die statisch homogene Suszeptibilität eine Variationslösung ergibt, für die gilt:

$$\chi^s(0, 0; 0) > \frac{\chi^p(0, 0; 0)}{1 - I \chi^p(0, 0; 0)} \quad (A.1)$$

$$I = \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \gamma(\vec{r}) K_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \gamma(\vec{r}') \quad (A.2)$$

$$K_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta^2 E[n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})]}{|\delta \vec{m}(\vec{r})| |\delta \vec{m}(\vec{r}')|} \Big|_{\vec{m}=0} \quad (A.3)$$

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{\sum_{\vec{k}, \lambda} \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\vec{k}, \lambda}^-) |\psi_{\vec{k}, \lambda}^-|^2}{\sum_{\vec{k}, \lambda} \delta(\epsilon_F - \epsilon_{\vec{k}, \lambda}^-)} \quad (A.4)$$

In Anwendungen beschränkt man sich meist auf die lokale Formulierung von (A.2) und faßt (A.1) als Gleichung auf. Für Systeme mit nicht zu großer Stonererhöhung (z.B. V) stimmen der Stonerfaktor der Variationslösung und der exakten Lösung (3.2.15) gut überein.

Janak (1977) hat gezeigt, daß unter der Annahme, die wechselwirkende Magnetisierungsdichte $m^s(\vec{r})$ sei der nichtwechselwirkenden $m^p(\vec{r})$ proportional, wobei $m^p(\vec{r}) \propto \gamma(\vec{r})$, ebenfalls die Variationslösung (A.1) folgt.

Dies bedeutet, daß die Variationslösung χ^s und χ^p die gleiche Ortsabhängigkeit besitzen.

$$\chi_q^s(\rho' \kappa, \vec{\rho}' \kappa'; 0) = a^{\kappa \kappa'} \chi_q^p(\rho' \kappa, \vec{\rho}' \kappa'; 0) \quad (A.5)$$

Damit ergibt sich für die Bethe-Salpeter-Gleichung (3.1.26):

$$a^{\kappa \kappa'} \chi_q^p(\vec{\rho} \kappa, \vec{\rho}' \kappa'; 0) = \chi_q^p(\vec{\rho} \kappa, \vec{\rho}' \kappa'; 0) + \sum_{\kappa''} \int d\vec{\rho}'' \chi_q^p(\vec{\rho} \kappa, \vec{\rho}'' \kappa''; 0) K_{xc}(\vec{\rho}'' \kappa'', \vec{\rho}' \kappa'; 0) \chi_q^p(\vec{\rho}'' \kappa'', \vec{\rho}' \kappa'; 0) a^{\kappa'' \kappa'} \quad (A.6)$$

Mit

$$V^{\kappa \kappa'}(l'_1 m'_1 v'_1 l'_2 m'_2 v'_2 \kappa'; \omega) = \sum_{l_1 m_1 v_1} \sum_{l_2 m_2 v_2} \int d\vec{\rho} R_{l_1 v_1}(\rho \kappa) R_{l_2 v_2}(\rho \kappa) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\rho} + \vec{\tau}_\kappa)} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) c_{k \lambda v_1}^{l_1 m_1 \kappa} c_{k + \vec{q} \lambda' v_2}^{* l_2 m_2 \kappa} I_{k \vec{q}}^{\lambda \lambda'}(\omega) c_{k \lambda v_1}^{* l'_1 m'_1 \kappa'} c_{k + \vec{q} \lambda' v'_2}^{l'_2 m'_2 \kappa'} \quad (A.7)$$

$$I_{k\vec{q}}^{AA'}(\omega) = \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_{k,\lambda}^- - \varepsilon_{k+\vec{q},\lambda'}^- - \omega) \quad (A.8)$$

$$K^\kappa(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2 | l'_1 m'_1 v'_1 l'_2 m'_2 v'_2) = \int d\vec{\rho} R_{l_1 v_1}(\rho\kappa) R_{l_2 v_2}(\rho\kappa) R_{l'_1 v'_1}(\rho\kappa) R_{l'_2 v'_2}(\rho\kappa) K_{xc}(\rho\kappa) Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) Y_{l'_1 m'_1}(\hat{\rho}) Y_{l'_2 m'_2}(\hat{\rho}) \quad (A.9)$$

und

$$A^\kappa(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2) = \int d\vec{\rho} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\rho} + \vec{\tau}_\kappa)} R_{l_1 v_1}(\rho\kappa) R_{l_2 v_2}(\rho\kappa) Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) \quad (A.10)$$

erhält man folgendes Gleichungssystem für die Größen $a^{\kappa\kappa'}$

$$\begin{aligned} a^{\kappa\kappa'} & \sum_{l_1 m_1 v_1} \sum_{l_2 m_2 v_2} \int \frac{d\omega}{\omega} V^{\kappa\kappa'}(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2; \omega) A^\kappa(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2) \\ & = \sum_{l_1 m_1 v_1} \sum_{l_2 m_2 v_2} \int \frac{d\omega}{\omega} V^{\kappa\kappa'}(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2; \omega) A^\kappa(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2) \\ & + \sum_{l_1 m_1 v_1} \sum_{l_2 m_2 v_2} \sum_{l'_1 m'_1 v'_1} \sum_{l'_2 m'_2 v'_2} \int \frac{d\omega}{\omega} V^{\kappa\kappa''}(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2; \omega) \\ & K^{\kappa''}(l_1 m_1 v_1 l_2 m_2 v_2 | l'_1 m'_1 v'_1 l'_2 m'_2 v'_2) \int \frac{d\omega}{\omega} V^{\kappa''\kappa'^*}(l'_1 m'_1 v'_1 l'_2 m'_2 v'_2; \omega) a^{\kappa''\kappa'} \end{aligned} \quad (A.11)$$

und kann aus diesen die Stonerfaktoren S^κ ermitteln.

Anhang B. Funktionale für die Austausch-Korrelationsenergie von PZ, VWN, LMH und PW und das Kopplungspotential nach GT

Das Funktional von Perdew und Zunger (PZ)

Das Funktional E_{xc} wird bei Perdew und Zunger (1981) in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil zerlegt:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{PZ}[n, m] &= E_x[n, m] + E_c^{PZ}[n, m] = \\ &= \int d\vec{r} n(\vec{r}) (\varepsilon_x(r_s, \xi) + \varepsilon_c^{PZ}(r_s, \xi)) \end{aligned} \quad (B.1)$$

ε_x ist die in (4.5) angegebene Austauschenergie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas. Die Korrelationsenergie bestimmen Perdew und Zunger durch Parametrisierung der Ceperley-Alder-Daten.

Für $r_s \geq 1$ gilt:

$$\varepsilon_c^{PZ p/f} = \gamma^{p/f} / (1 + \beta_1^{p/f} \sqrt{r_s} + \beta_2^{p/f} r_s) \quad (B.2)$$

Für Dichten $r_s < 1$ wird ε_c^{PZ} an die bekannte r_s -Abhängigkeit von ε_c angepaßt:

$$\varepsilon_c^{PZ p/f} = A^{p/f} \ln(r_s) + B^{p/f} + C^{p/f} r_s \ln(r_s) + D^{p/f} r_s \quad (B.3)$$

p/f stehen für die Korrelationsenergie in einem paramagnetischen/ferromagnetischen Elektronengas. Für endliche, von null verschiedene Magnetisierungsdichten verwenden Perdew und Zunger die von von Barth und Hedin (1972) angegebene Interpolationsformel:

$$\varepsilon_c^{PZ}(r_s, \xi) = \varepsilon_c^{PZ p}(r_s, 0) + f(\xi) [\varepsilon_c^{PZ f}(r_s, 1) - \varepsilon_c^{PZ p}(r_s, 0)] \quad (B.4)$$

$$f(\xi) = \frac{1}{2^{4/3} - 2} \{(1 + \xi)^{(5/3)} + (1 - \xi)^{(5/3)} - 2\} \quad (B.5)$$

In Tabelle 37 sind die Konstanten aus (B.2) und (B.3) zusammengefaßt

| | p | f | | p | f |
|-----------|---------|---------|---|---------|---------|
| γ | -0.2846 | -0.1686 | A | 0.0622 | 0.0311 |
| β_1 | 2.1058 | 2.7962 | B | -0.096 | -0.0538 |
| β_2 | 0.6668 | 0.5222 | C | 0.0040 | 0.0014 |
| | | | D | -0.0232 | -0.0096 |

Tabelle 37. Konstanten für die Parametrisierung der Korrelationsenergie nach Perdew und Zunger

Das Funktional von Vosko, Wilk und Nusair (VWN)

Bei Vosko, Wilk und Nusair (1980) werden ebenfalls die Ceperley-Alder-Daten für die Parametrisierung der Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases verwendet. Die Aufteilung in den Austausch- und Korrelationsanteil erfolgt wie in (B.1). Für $\varepsilon_c(r_s, \xi)$ erhalten die Autoren :

$$\varepsilon_c^{VWNplf} = A^{plf} \left\{ \ln \frac{x^2}{F(x)} + \frac{2b^{plf}}{Q^{plf}} \operatorname{atan} \frac{Q^{plf}}{2x + b^{plf}} - \frac{b^{plf} x_0^{plf}}{F(x_0^{plf})} \left[\ln \frac{(x - x_0^{plf})^2}{F(x)} + \frac{2(b^{plf} + 2x_0^{plf})}{Q^{plf}} \operatorname{atan} \frac{Q^{plf}}{2x + b^{plf}} \right] \right\} \quad (B.6)$$

$$F(x) = x^2 + b^{plf}x + c^{plf} \quad Q^{plf} = \sqrt{4c^{plf} - (b^{plf})^2} \quad x = \sqrt{r_s}$$

Für die Berechnung des Ausdrucks

$$\alpha_c(r_s) = \frac{\partial^2 \varepsilon_c(r_s, \xi)}{\partial \xi^2} \Big|_{\xi=0} \quad (B.7)$$

der für das Kopplungspotential benötigt wird, kann die gleiche Padé-Approximationstechnik wie für ε_c verwendet werden: Für große elektronische Dichten ($r_s \ll 1$) besitzt α_c die gleiche r_s -Abhängigkeit wie ε_c (Brueckner und Sawada 1958, Shastry 1977). Die r_s -Abhängigkeit für kleine elektronische Dichten erhalten VWN auf folgende Weise: Es ist

$$\Delta \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \xi) = \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \xi) - \varepsilon_c^{VWN}(r_s, 0) \quad (B.8)$$

$\Delta \varepsilon_c^{VWN}$ approximieren sie durch den folgenden Ausdruck:

$$\Delta \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \xi) = \frac{\Delta \varepsilon_c^{VWN}(r_s, 1)}{\Delta \varepsilon_c^{RPA}(r_s, 1)} \Delta \varepsilon_c^{RPA}(r_s, \xi) \quad (B.9)$$

wobei $\Delta \varepsilon_c^{RPA}$ analog zu (B.8) definiert ist. ε_c^{RPA} ist die Korrelationsenergie in RPA-Näherung und wird ebenfalls in der Form (B.6) dargestellt.

Damit hat

$$\alpha_c(r_s) = \frac{\Delta \varepsilon_c^{VWN}(r_s, 1)}{\Delta \varepsilon_c^{RPA}(r_s, 1)} \frac{\partial^2 \Delta \varepsilon_c^{RPA}(r_s, \xi)}{\partial \xi^2} \Big|_{\xi=0} \quad (B.10)$$

die gleiche r_s -Abhängigkeit wie ε_c und kann durch die gleiche Padé-Approximation mit anderen Parametern (s. Tabelle 38 auf Seite 137) gefittet werden.

| | ε_c^e | ε_c^f | α_c |
|-------|-------------------|-------------------|--------------|
| A | 0.0621814 | 0.0310907 | -0.033773727 |
| x_0 | -0.10498 | -0.32500 | -0.00475840 |
| b | 3.72744 | 7.06042 | 1.13107 |
| c | 12.9352 | 18.0578 | 13.0045 |

Tabelle 38. Parameter A, x_0 , b und c der Padé-Approximation für ε_c^e , ε_c^f und α_c .

Das nichtlokale Funktional von Langreth, Mehl und Hu (LMH)

LMH schreiben die Austausch-Korrelationsenergie als Summe eines lokalen Funktionals und eines nichtlokalen. Für das lokale Funktional empfehlen sie die Verwendung der vBH-Parametrisierung von E_{xc} .

$$E_{xc}^{LMH} = E_{xc}^{LSDA-RPA} + J \int d\vec{r} \left[-\frac{7}{9 \cdot 2^{1/3}} \left\{ \frac{(\nabla n_{\uparrow})^2}{n_{\uparrow}^{4/3}} + \frac{(\nabla n_{\downarrow})^2}{n_{\downarrow}^{4/3}} \right\} + \frac{2}{d} \frac{(\nabla n)^2}{n^{4/3}} e^{-F} \right] \quad (B.11)$$

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \quad J = \pi / [8 (3 \pi^2)^{4/3}]$$

$$F = 2\sqrt{3} f |\nabla n| / n k_{FT} \quad k_{FT} = 2 (3n/\pi)^{1/6} \quad (B.12)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1 + \xi)^{5/3} + (1 - \xi)^{5/3}]^{1/2} \quad \xi = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n} \quad (B.13)$$

Unter Vernachlässigung von Termen proportional zu ∇m und Δm erhält man für das Kopplungspotential:

$$K_{xc}^{LMH} = K_{xc}^{LSDA-RPA} - \frac{56}{27} J \frac{\Delta n}{n^{7/3}} - \frac{196}{81} J \frac{(\nabla n)^2}{n^{10/3}} - \frac{10}{9} J \frac{(\nabla n)^2}{n^{10/3}} e^{-F} \quad (B.14)$$

Das nichtlokale Funktional von Perdew und Wang (PW)

Perdew und Wang nehmen ebenfalls eine Zerlegung von E_{xc} in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil vor.

$$E_{xc}^{PW} = E_x^{PW} + E_c^{PW} \quad (B.15)$$

Dabei ist E_x^{PW} durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$E_x^{PW}[n] = A_x \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r}) F(s) \quad (B.16)$$

$$A_x = -\frac{3}{2} (3/\pi)^{(1/3)} \quad s = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{(1/15)}$$

Für spinpolarisierte Rechnungen ist der Austauschanteil gegeben durch:

$$E_x^{PW}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} E_x^{PW}[2n_\uparrow] + \frac{1}{2} E_x^{PW}[2n_\downarrow] \quad (B.17)$$

Das Funktional für E_c setzt sich aus dem lokalen Funktional, basierend auf den Ceperley-Alder-Daten, und einem nichtlokalen Ausdruck zusammen.

$$E_c^{PW}[n_\uparrow, n_\downarrow] = E_c^{SDF A - CA} + \int d\vec{r} \frac{1}{d} e^{-\Phi} C(n) \frac{|\nabla n|^2}{n^{4/3}} \quad (B.18)$$

$E_c^{SDF A - CA}$ bezeichnet die Korrelationsenergie nach Vosko, Wilk und Nusair. C und ϕ sind wie folgt definiert:

$$C(n) = 0.003334 + 2 \frac{0.002568 + 0.023266r_s + 7.389 \times 10^{-6}r_s^2}{1 + 8.723r_s + 0.472r_s^2 + 0.07389r_s^3} \quad (B.19)$$

$$\Phi = 1.745 \tilde{f} [C(\infty)/C(n)] |\nabla n| / n^{7/6} \quad \tilde{f} = 0.11 \quad (B.20)$$

Das Kopplungspotential $K_{xc}(n; \vec{q})$ nach Geldart und Taylor

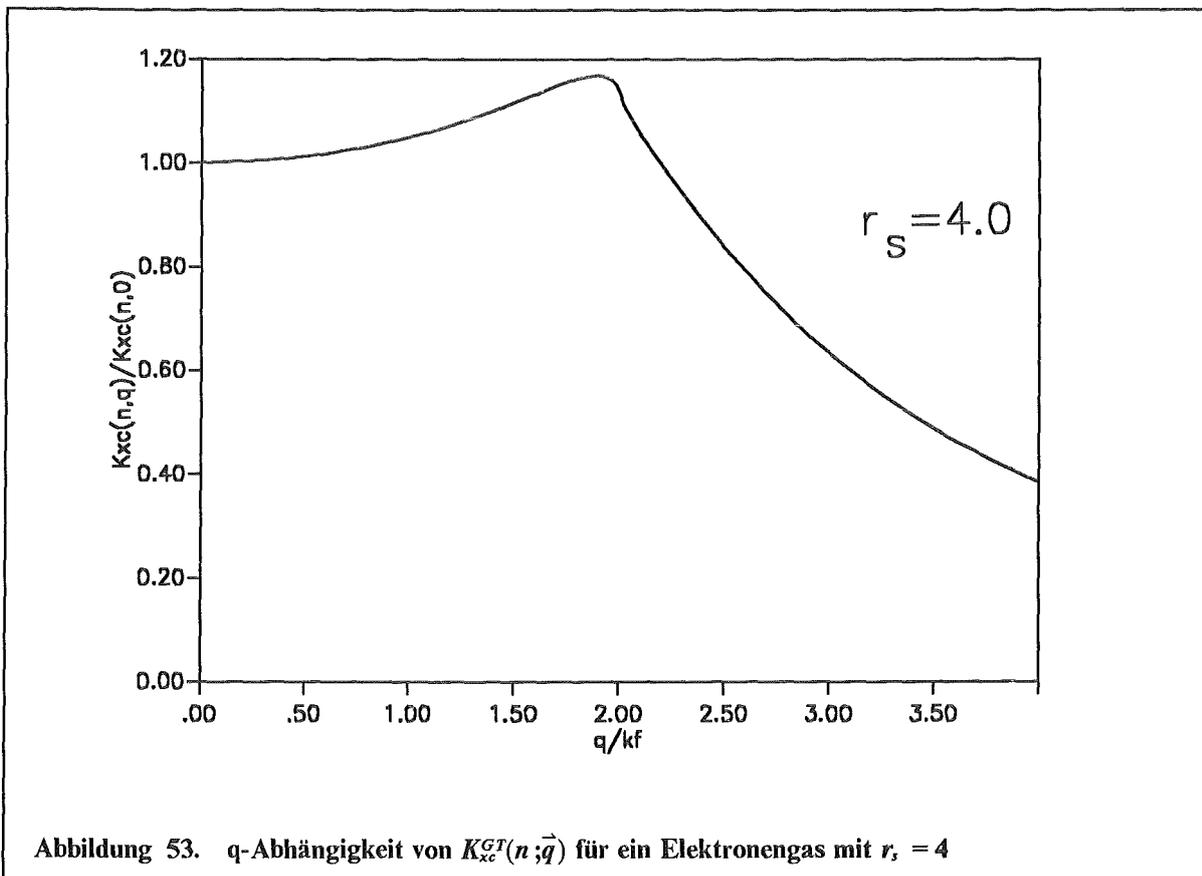
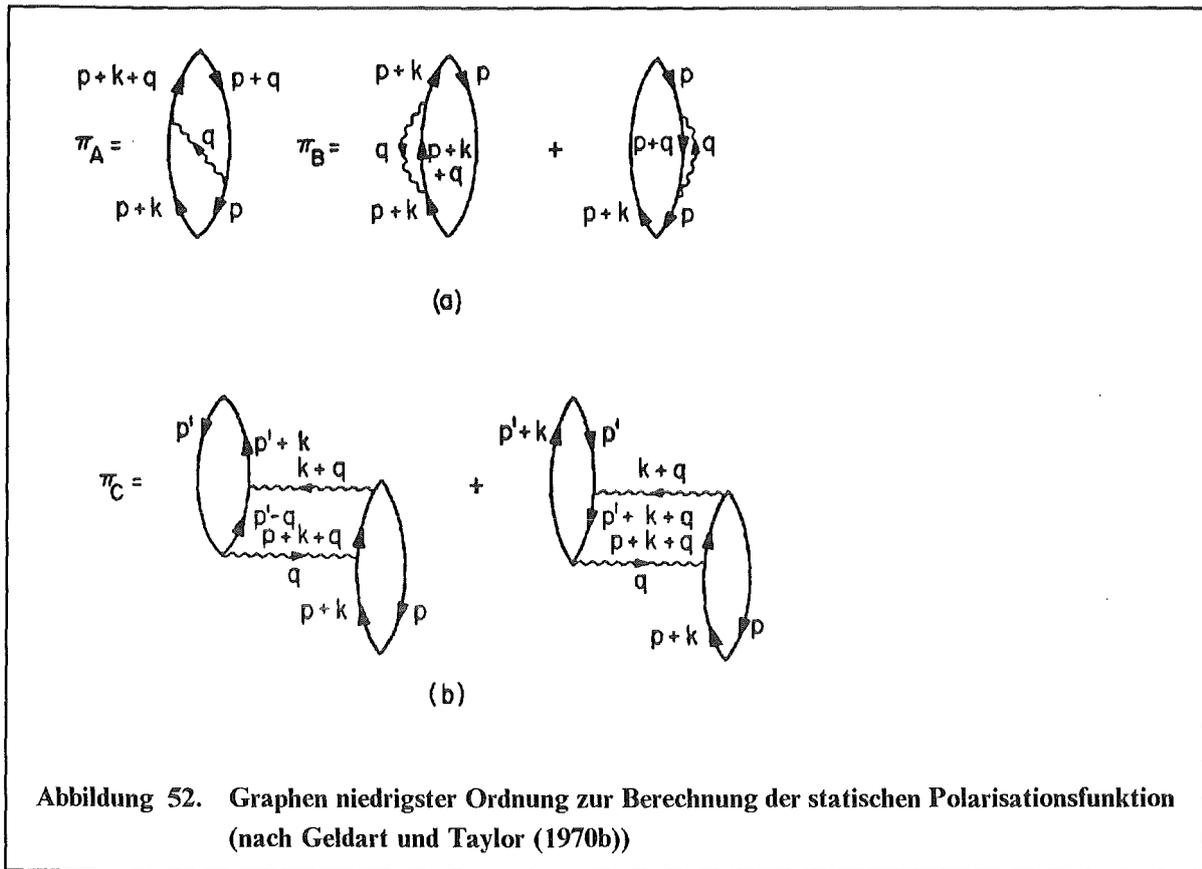
Geldart und Taylor (1970a,b) haben die statische Polarisationsfunktion für ein wechselwirkendes Elektronengas berechnet, wobei die von ihnen berücksichtigten Graphen in niedrigster Ordnung bzgl. der Wechselwirkung in Abbildung 52 auf Seite 139 dargestellt sind. Der Beitrag der Graphen höherer Ordnung (die entsprechenden Leiterdiagramme zu den Graphen (a) und (b)) wird näherungsweise berücksichtigt.

Während für die Dichteantwort die Graphen (a) und (b) beitragen, sind für die Magnetisierungsdichteantwort nur die Graphen (a) von null verschieden.

Geldart und Taylor haben die Polarisationsfunktion mit der statischen RPA-Abschirmung und der Thomas-Fermi(TF)-Abschirmung ermittelt und keine großen Unterschiede gefunden. Ihren angegebenen Resultaten, die die Berechnung von $\chi^{(P)}(n; \vec{q})$ ermöglichen, liegt die TF-Abschirmung zugrunde.

Abbildung 53 auf Seite 139 zeigt den Verlauf von $K_{xc}(n; \vec{q}) / K_{xc}(n; 0)$ für $r_s = 4.0$. Für $q \lesssim 2k_F$ zeigt sich ein schwacher Anstieg, für größere Werte von q fällt $K_{xc}(n; \vec{q}) / K_{xc}(n; 0)$ ab. Während die q -Abhängigkeit in das nichtlokale Kopplungspotential eingeht, ist in der lokalen Näherung nur $K_{xc}(n; 0)$ entscheidend.

Wie die Ergebnisse für die Knight Verschiebung in Na und Li zeigen, stimmen die Potentiale K_{xc}^{PZ} und $K_{xc}^{GT \text{ lokal}}$ nahezu überein. Dies zeigt, daß die Graphen (a) in Abbildung 52 auf Seite 139 und die entsprechenden Graphen höherer Ordnung die entscheidenden Diagramme für K_{xc} darstellen.



Anhang C. Spin-Gitter Relaxationszeit für Systeme mit hexagonaler Symmetrie

In diesem Anhang wollen wir die Formeln für die einzelnen Beiträge zur Spin-Gitter Relaxationszeit angeben. Die Ausdrücke wurden von Asada und Terakura (1982) für Blochzustände in tight-binding Darstellung abgeleitet. Für den innerhalb der WS-Zelle normierten Zustand

$$|\vec{k} \lambda \sigma\rangle = \sum_{\Gamma\gamma l} a_{k\lambda\sigma}^{\Gamma\gamma l} |\Gamma\gamma l \sigma, \varepsilon_{\vec{k}, \lambda}^-\rangle \quad (C.1)$$

gibt es für die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Kernniveau m nach n

$$W_{mn} = \frac{2\pi k_B T}{\hbar} \sum_{k\lambda\sigma} \sum_{k'\lambda'\sigma'} |\langle \vec{k} \lambda \sigma; m | \mathcal{H}_{hf} | \vec{k}' \lambda' \sigma'; n \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}\lambda}^- - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'\lambda'}^- - \varepsilon_F) \quad (C.2)$$

Terme, die im Drehimpuls l und der Wechselwirkung \mathcal{H}_{hf} diagonal sind, darüberhinaus solche, die entweder in l oder in der Wechselwirkung nichtdiagonale Form aufweisen und solche, die in l und der Wechselwirkung nichtdiagonal sind.

Im Unterschied zu Asada und Terakura sind unsere Rechnungen konsequent skalarrelativistisch, und daher ergeben sich andere Definitionen für die Hyperfeinfelder H_s , H_p und H_d (Blügel et al (1987)); ferner verwenden wir eine andere Definition für das Corepolarisationshyperfeinfeld (Ebert et al 1986).

$$H_s = \frac{8\pi}{3} \mu_B \int r^2 dr \frac{r_T/2}{4\pi r^2} \frac{R_s(r)^2}{[(1 + E/2mc^2)r + r_T/2]} \quad r_T = \frac{Ze^2}{mc^2} \quad (C.3)$$

$$H_{l \neq s} = 2\mu_B \int r^2 dr \frac{R_l(r)^2}{r^3 [(1 + (E - V)/2mc^2)]} \quad (C.4)$$

$$H_{cp} = \frac{\mu_B N_A K_{cp}}{\chi_{spin}(0, 0; 0)} \quad (C.5)$$

Die in den folgenden Formeln auftretenden Größen n_{Tl} und Ω_l^p sind in (7.21) bzw. (7.22) definiert; θ gibt den Winkel zwischen dem Magnetfeld und der kristallographischen \vec{c} -Achse an.

a) Diagonal im Drehimpuls und in der Wechselwirkung

$$(1/T_1)_{s,c} = 4\pi k_B T / \hbar (\hbar \gamma_N H_s)^2 (n_{A',1}^s)^2 \quad (C.6)$$

$$c(1/T_1)_{p,orb} = 4\pi k_B T / \hbar (\hbar \gamma_N H_p)^2 [2 n_{E'}^p n_{A'',1}^p + n_{E'}^p (n_{E'}^p - n_{A'',1}^p) \sin^2 \theta] \quad (C.7)$$

$$(1/T_1)_{p,dip} = \frac{1}{100} 4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N H_p)^2 [(38 (n_{E'}^p)^2 + 18 n_{E'}^p n_{A''_1}^p + 4(n_{A''_1}^p)^2) + (-15(n_{E'}^p)^2 + 9 n_{E'}^p n_{A''_1}^p + (n_{A''_1}^p)^2) \sin^2 \theta] \quad (C.8)$$

$$(1/T_1)_{p,q} = \frac{3}{50} 4\pi k_B T/\hbar (e^2 Q q_p)^2 [(8 (n_{E'}^p)^2 + 2 n_{E'}^p n_{A''_1}^p) - (5 n_{E'}^p + 2 n_{A''_1}^p) (n_{E'}^p - n_{A''_1}^p) \sin^2 \theta] \quad (C.9)$$

$$(1/T_1)_{d,orb} = 4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N H_d)^2 [(2 n_{E''}^d (2 n_{E'}^d + 3 n_{A'_1}^d)) + (4 (n_{E'}^d)^2 + (n_{E''}^d)^2 - 2 n_{E'}^d n_{E''}^d - 3 n_{E''}^d n_{A'_1}^d) \sin^2 \theta] \quad (C.10)$$

$$(1/T_1)_{d,dip} = \frac{1}{196} 4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N H_d)^2 [2(2 (n_{A'_1}^d)^2 + 4 (n_{E'}^d)^2 + 19 (n_{E''}^d)^2 + 24 n_{A'_1}^d n_{E'}^d + 18 n_{E'}^d n_{E''}^d + 3 n_{E''}^d n_{A'_1}^d) + 3(2 (n_{A'_1}^d)^2 + 4 (n_{E'}^d)^2 - 5 (n_{E''}^d)^2 - 8 n_{A'_1}^d n_{E'}^d + 6 n_{E'}^d n_{E''}^d + n_{E''}^d n_{A'_1}^d) \sin^2 \theta] \quad (C.11)$$

$$(1/T_1)_{d,cp} = 4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N H_{cp})^2 ((n_{A'_1}^d)^2 + 2 (n_{E'}^d)^2 + 2(n_{E''}^d)^2) \quad (C.12)$$

$$(1/T_1)_{d,q} = \frac{1}{98} 4\pi k_B T/\hbar (e^2 Q q_d)^2 [2(12 (n_{E''}^d)^2 + 16 n_{A'_1}^d n_{E'}^d + 6 n_{E'}^d n_{E''}^d + n_{E''}^d n_{A'_1}^d) + 3(2 (n_{A'_1}^d)^2 + 4 (n_{E'}^d)^2 - 5 (n_{E''}^d)^2 - 8 n_{A'_1}^d n_{E'}^d + 6 n_{E'}^d n_{E''}^d + n_{E''}^d n_{A'_1}^d) \sin^2 \theta] \quad (C.13)$$

b) Diagonal im Drehimpuls und nichtdiagonal in der Wechselwirkung

$$(1/T_1)_d^{cp dip} = \frac{1}{14} 4\pi k_B T/\hbar \hbar \gamma_N^2 H_{cp} H_d [(2 (n_{E'}^d)^2 - (n_{A'_1}^d)^2 - (n_{E''}^d)^2) (2 - 3 \sin^2 \theta)] \quad (C.14)$$

c) Nichtdiagonal im Drehimpuls und diagonal in der Wechselwirkung

$$(1/T_1)_{p,d}^{orb} = -4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N)^2 H_p H_d 2 |\Omega_{E'}^{pd}|^2 \sin^2 \theta \quad (C.15)$$

$$(1/T_1)_{p,d}^{dip} = -4\pi k_B T/\hbar (\hbar \gamma_N)^2 H_p H_d \frac{1}{35} |\Omega_{E'}^{pd}|^2 (2 + 3 \sin^2 \theta) \quad (C.16)$$

$$(1/T_1)_{p,d}^q = 4\pi k_B T/\hbar (e^2 Q)^2 q_p q_d \frac{6}{35} |\Omega_{E'}^{pd}|^2 \{1 + 20/[(2I-1)(2I+3)]\} \sin^2 \theta \quad (C.17)$$

d) Nichtdiagonal im Drehimpuls und nichtdiagonal in der Wechselwirkung

$$(1/T_1)_{s d}^{c cp} = 4\pi k_B T / \hbar (\hbar \gamma_N)^2 H_s H_{cp} 2 |\Omega_{A'_1}^{sd}|^2 \quad (C.18)$$

$$(1/T_1)_{s d}^{c dip} = 4\pi k_B T / \hbar (\hbar \gamma_N)^2 H_s H_d \frac{1}{7} |\Omega_{A'_1}^{sd}|^2 (-2 + 3 \sin^2 \theta) \quad (C.19)$$

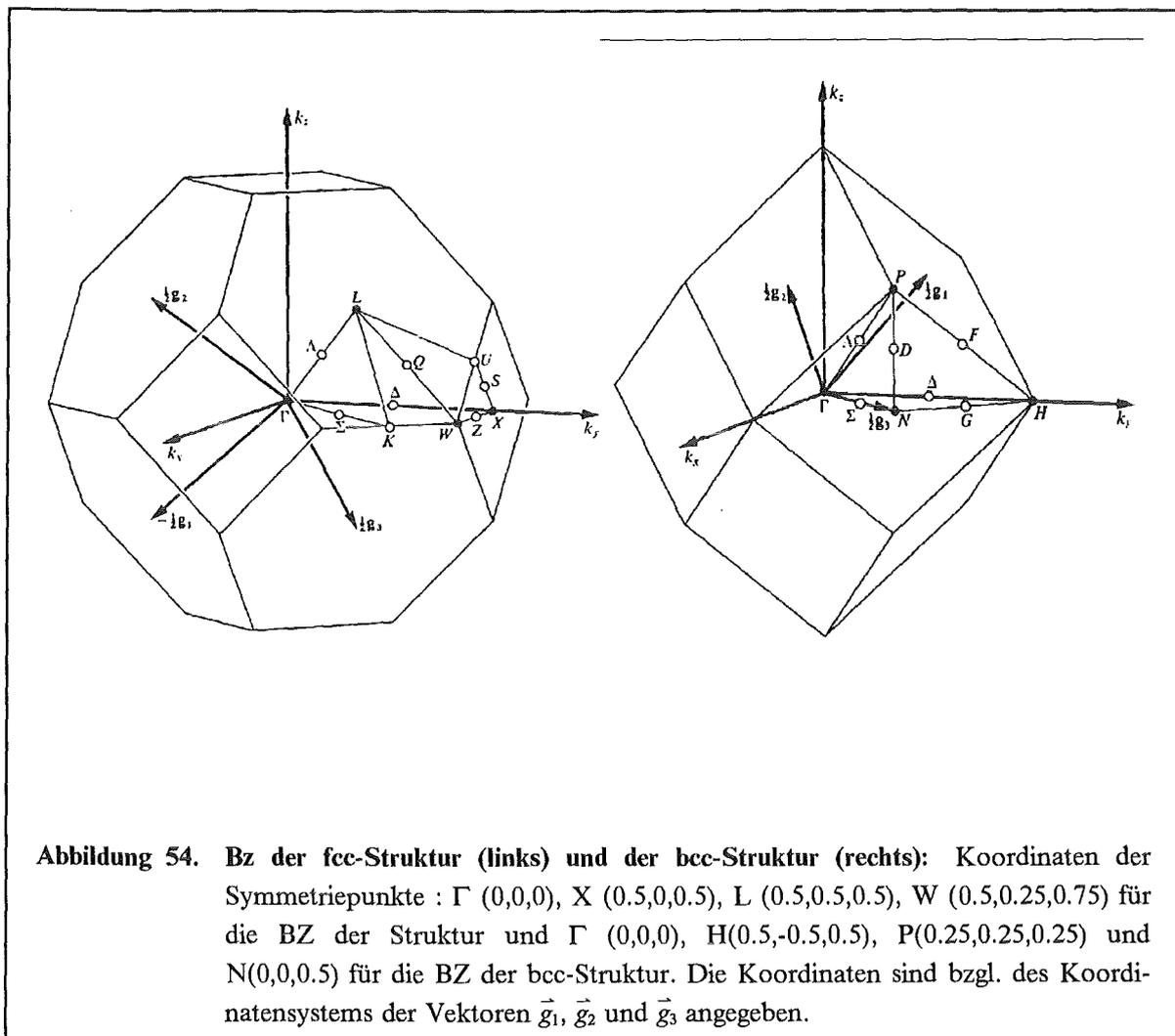
$$(1/T_1)_{p d}^{cp dip} = 4\pi k_B T / \hbar (\hbar \gamma_N)^2 H_p H_{cp} \frac{1}{5} |\Omega_{E'}^{pd}|^2 (2 - 3 \sin^2 \theta) \quad (C.20)$$

Die Hyperfeinkopplungskonstanten $q_{p(d)}$ für die quadrupole Hyperfeinwechselwirkung \mathcal{H}_q sind wie folgt definiert:

$$q_l = [3(2I + 3)/10 I^2 (2I - 1)]^{1/2} \int r^2 dr \frac{R_l(r)^2}{r^3} \quad (C.21)$$

Die Formel für $(1/T_1)_{d,q}$ ist in der von Markendorf et al (1992) korrigierten Form angegeben.

Anhang D. Abbildungen der BZ und der irreduziblen Anteile



In Abbildung 54 sind die BZ der fcc- bzw. bcc-Struktur dargestellt. Neben den irreduziblen Teilen der BZ sind wichtige Symmetriepunkte eingetragen. Von denen in dieser Arbeit behandelten Substanzen liegt Li bei $V/V_0 = 0.72$ in der fcc-Struktur vor, für die anderen Werte von V/V_0 hat man, ebenso wie für Na bei allen Gitterkonstanten, eine bcc-Struktur gegeben. Abbildung 55 auf Seite 144 zeigt die BZ für die hcp-Struktur, in der Sc und Ru vorliegen. Die BZ der einfach orthorhombischen Struktur ist die Abbildung 56 auf Seite 144 wiedergegeben. Diese Struktur (mit $a = b$) liegt unseren Rechnungen zu $YBa_2Cu_3O_7$ zugrunde.

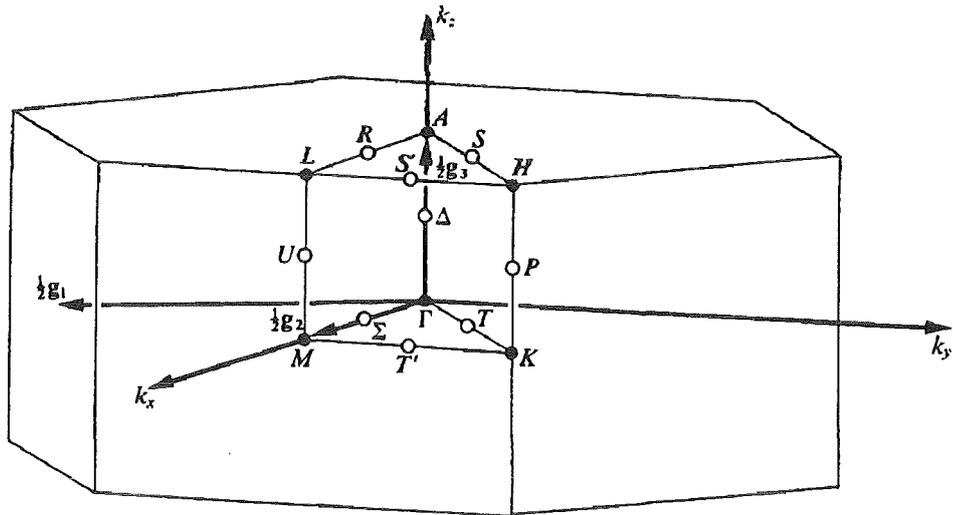


Abbildung 55. BZ der hcp-Struktur: Koordinaten der Symmetriepunkte: Γ (0,0,0), M (0,0.5,0), A (0,0,0.5), L = (0,0.5,0.5), K (- 1/3,2/3,0), H (- 1/3,2/3,0.5). Die Koordinaten sind bzgl. des Koordinatensystems der Vektoren \vec{g}_1 , \vec{g}_2 und \vec{g}_3 angegeben.

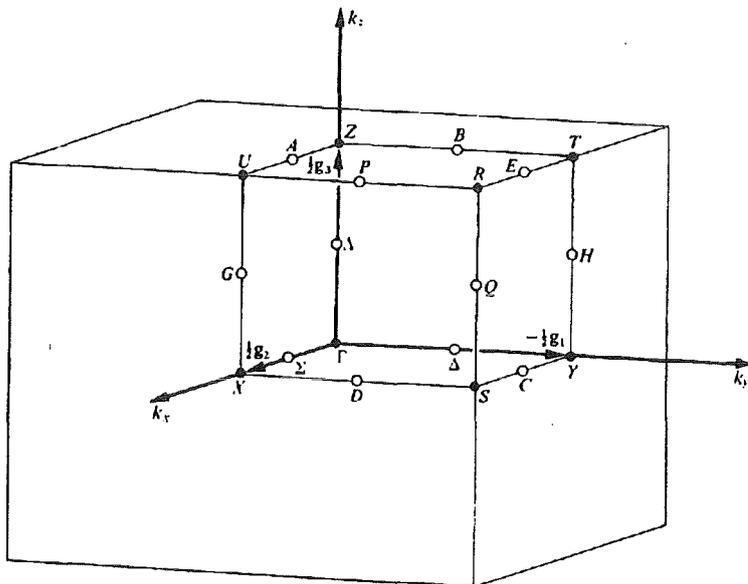


Abbildung 56. BZ der einfach orthorhombischen Struktur: Koordinaten der Symmetriepunkte (bzgl. des Koordinatensystems \vec{g}_1 , \vec{g}_2 , \vec{g}_3): Γ (0,0,0), Y (-0.5,0,0), X (0,0.5,0), Z (0,0,0.5), U (0,0.5,0.5), T (-0.5,0,0.5), S (-0.5,0.5,0), R (-0.5,0.5,0.5).

Anhang E. Ausnutzen von Symmetrioperationen bei der Berechnung der Spindichte- und Stromdichtekorrelationsfunktionen

Bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen und der daraus abgeleiteten Größen Suszeptibilität, Knight Verschiebung und Spin-Gitter Relaxationszeit kann man sich zunächst auf einen irreduziblen Teil der BZ beschränken. Durch Anwenden von Symmetrioperationen und Summation über dieselben erhält man schließlich die interessierenden Größen für die gesamte BZ.

Durch Anwenden einer Symmetrioperation O_j auf den Zustand $\psi_{\vec{k}\lambda}$ ergibt sich der Zustand $\psi_{O_j\vec{k}\lambda}$, der wie folgt definiert ist:

$$\psi_{O_j\vec{k}\lambda}(\vec{\rho}\kappa) = \sum_{lm} c_{O_j\vec{k}\lambda}^{lm\kappa} Y_{lm}(\hat{\rho}) R_l(\rho\kappa) \quad (E.1)$$

wobei der gedrehte Blochkoeffizient gegeben ist durch

$$c_{O_j\vec{k}\lambda}^{lm\kappa} = \sum_{m'} c_{\vec{k}\lambda}^{lm'\tilde{\kappa}} D_{mm'}^l(O_j) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}(O_j,\kappa)} \quad (E.2)$$

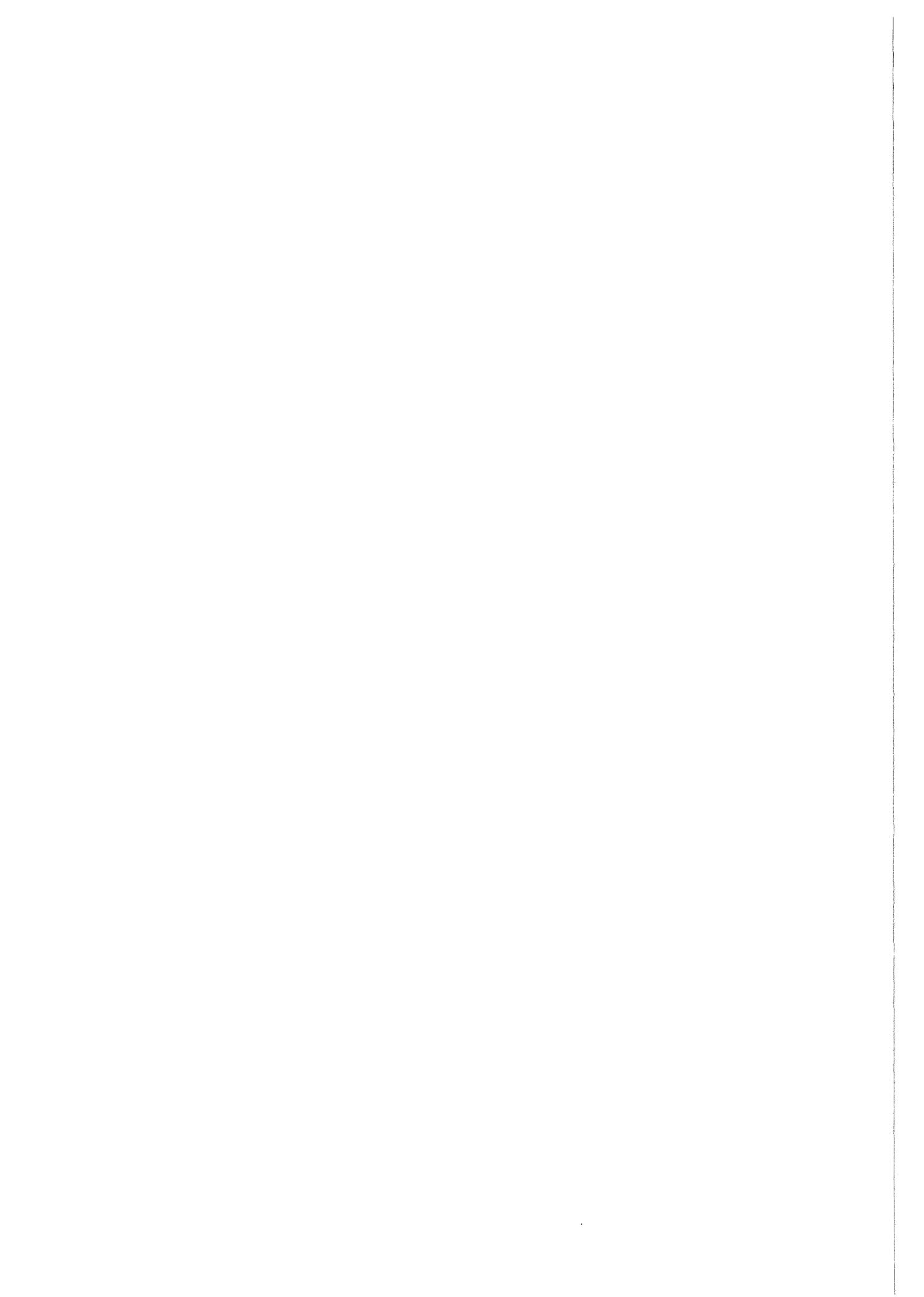
In (E.2) bezeichnen die $D_{mm'}^l$ Matrixdarstellungen der Symmetrioperationen, $\tilde{\kappa}$ hängt von κ und O_j ab und berücksichtigt, daß äquivalente Atome bei Symmetrioperationen ineinander übergehen können.

Der Phasenfaktor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ ist für mehrkomponentige Systeme relevant. Bei diesen können die Punktoperationen aus der Einheitszelle hinausführen.

Für kubsiche Systeme hat man die volle O_h -Symmetrie mit 48 Symmetrioperationen, die in allen möglichen Permutationen und Vorzeichenänderungen des Tripels (a,b,c) bestehen. Bei orthorhombischer Struktur fallen die Permutationen weg und es verbleiben acht Operationen der O_h -Symmetrie. Für die hexagonale Struktur existieren 24 Operationen und die Punktgruppe ist nicht symmorph, d. h. ein Teil der Symmetrioperationen läßt sich nicht als Überlagerung einer Rotation und einer Translation um einen primitiven Gittervektor ausdrücken, vielmehr kommen noch Translationen um nichtprimitive Gittervektoren hinzu.

Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wälzt man die Symmetrioperationen von den Blochkoeffizienten auf Kugelfunktionen, Phasenfaktoren o. ä. ab.

Bei Stenzel (1988) wird dies für die Spindichtekorrelationsfunktion durchgeführt, bei Götz (1989) ist das Vorgehen für die Stromdichtekorrelationsfunktion angegeben.



Literaturverzeichnis

- Alloul H., Ohno T. und Mendels P. 1989 Phys. Rev. Lett. **63**, 1700
- Andersen O. K. 1973 Solid State Commun. **13**, 133
- Andersen O. K. 1975 Phys. Rev. B. **12**, 3084
- Anderson P. W. 1987 Science **235**, 1196
- Asada A., Terakura T. und Jarlberg T. 1981 J. Phys F: Met. Phys. **11**, 1847
- Asada T. und Terakura K. 1982 J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 1387
- Asada T. und Terakura K. 1983 J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 799
- Bagno P., Jepson O. und Gunnarsson O. 1989 Phys. Rev. B **40**, 1997
- Barnes R. G., Borsa F., Segel S. L. und Torgeson D. R. 1965 Phys. Rev. **137A**, 1828
- Barrett S. E., Durand D. J., Pennington C. H., Slichter C. P., Friedmann T. A., Rice J. P. und Ginsberg D. M. 1990 Phys. Rev. B **41**, 6283
- Bednorz G. und Müller K. A. 1986 Z. Phys. B **64**, 189
- Benedek G. B. und Kushida T. 1958 J. Phys. Chem. Solids **5**, 241
- Benkowitzsch J. und Winter H. 1983 J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 991
- Berk N. F. und Schrieffer J. R. 1966 Phys. Rev. Lett. **17**, 433
- Bertani R., Mali M., Roos J. und Brinkmann D. 1990 J. Phys. C: Condes. Matter **2**, 7911
- Bloembergen N. und Rowland T. J. 1953 Acta Met. **1**, 731, und erratum 1955 Acta Met. **3**, 74
- Blügel S., Akai H., Zeller R. und Dederichs P. H. 1987 Phys. Rev. B **35**, 3271
- Bohm D. und Pines D. 1951 Phys. Rev. **82**, 625
- Bradley C. J. und Cracknell A. P. 1972 The Mathematical Theory of Symmetry in Solids (Clarendon Press: Oxford), 66
- Brevard C. und Granger P. 1981 J. Chem. Phys. **75**, 4175
- Brueckner K. A. und Sawada K. 1958 Phys. Rev. **112**, 338
- Bulut N., Hone D. W., Scalapino D. J. und Bickers N. E. 1990 Phys. Rev. B **41**, 1797
- Burgstaller A. 1992 private Mitteilung
- Burgstaller A., Ebert H. und Voitländer J. 1992 Proceedings of the IXth International Conference on Hyperfine Interactions, Toyonaka, Osaka, Japan
- Campuzano J. C., Jennings G., Faiz M., Beaulaigue L., Veal B. W., Liu J. Z., Paulikas A. P., Vandervoort K., Claus H., List R. S., Arko A. J. und Bartlett R. J. 1990 Phys. Rev. Lett. **64**, 2308
- Capponi J. J., Chaillout C., Hewat A. W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau B., Soubeyraux J. L., Tholence J. L. und Tournier R. 1987 Europhys. Lett. **3**, 1301
- Carter G. C., Bennett L. H. und Kahan D. J. 1977 Metallic Shifts in NMR, Part I, Progress in Materials Science **20** (Pergamon: Oxford)
- Ceperley D. M. 1978 Phys. Rev. B **18**, 3126
- Ceperley D. M. und Alder B. J. 1980 Phys. Rev. Lett. **45**, 566
- Chu C. W., Bechtold J., Guo L., Hor P. H., Huang Z. J., Meng R. L., Sun Y. Y., Wang Y. Q. und Xue Y. Y. 1988 Phys. Rev. Lett. **60**, 941
- Clogston A.M., Jaccarino V. und Yafet Y. 1964 Phys. Rev. A **134**, 650
- Cohen M. H., Goodings D. A. und Heine V. 1959 Proc. Phys. Soc. **73**, 811

- Cohen R. E. W., Pickett W. E., Boyer L. L. und Krakauer H. 1988 Phys. Rev. Lett. **60**, 817
- Cox D. L. und Trees B. R. 1990 Phys. Rev. B **41**, 11290
- Das S. G. 1976 Phys. Rev. B **13**, 3978
- Das T. P. und Sondheimer E. H. 1960 Phil. Mag. **5**, 529
- Ebert H. und Akai H. 1992 preprint
- Ebert H., Winter H. und Voitländer J. 1986 J. Phys. F **16**, 1133
- Economou E. N. 1979 Green's Functions in Quantum Physics, Springer Series in Solid State Sciences 7 (Springer-Verlag: Berlin)
- Emery V. J. 1987 Phys. Rev. Lett. **58**, 2794
- Emery V. J. 1991 Physica B **169**, 17
- Etemad S., Aspnes D. E., Kelly M. K., Thompson R., Tarascon J. M. und Hull G. W. 1988 Phys. Rev. B **37**, 3396
- Fermi E. 1928 Z. Phys. **48**, 73
- Flotow H. E. und Osborne D. W. 1967 Phys. Rev. **160**, 467
- Fukuda K., Shamato S., Sato M. und Oka K. 1988 Solid State Commun. **65**, 1323
- Gaspari G. D., Shyu W. M. und Das T. P. 1964 Phys. Rev. A **134**, 852
- Gaspari G. D. und Gyorffy B. L. 1972 Phys. Rev Lett. **28**, 801
- Geldart D. J. W. und Taylor R. 1970a Can. J. Phys. **48**, 155
- Geldart D. J. W. und Taylor R. 1970b Can. J. Phys. **48**, 167
- Geserich H. P., Scheiber G., Geerk J., Li H. C., Linker G., Assmus W. und Weber W. 1988 Europhys. Lett. **6**, 277
- Glötzel D., Rainer D. und Schober H. R. 1979 Z. Phys. B **35**, 317
- Götz W. 1989 Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- Götz W. und Winter H. 1989 Solid State Commun. **72**, 739
- Götz W. und Winter H. 1991 J. Phys. C: Condens. Matter **3**, 8931
- Götz W. und Winter H. 1992a J. Phys: Condens. Matter **4**, 6253
- Götz W. und Winter H. 1992b Solid State Commun. **82**, 457
- Götz W. und Winter H. 1993a J. Phys C: Condens. Matter **5**, 1707
- Götz W. und Winter H. 1993b J. Phys C: Condens. Matter **5**, 1721
- Goldman D. T. 1972 American Institute of Physics Handbook 3rd edn (McGraw-Hill: New York) table 8b-1
- Gunnarsson O. und Lundqvist B. I. 1976 Phys. Rev. B **13**, 4274
- Gupta R. P. und Freeman A. J. 1976 Phys. Rev. Lett. **36**, 613
- Guthrie A. N. und Bourland L. T. 1931 Phys. Rev. **37**, 303
- Haghighi H., Kaiser J. H., Rayner S., West R. N., Liu J. Z., Shelton R., Howell R. H., Solal F. und Fluss M. J. 1991 Phys. Rev. Lett. **67**, 382
- Hebborn J. E. 1962 Proc. Phys. Soc. **80**, 1237
- Hebborn J. E. und Stephen M. J. 1962 Proc. Phys. Soc. **80**, 991
- Hedin L. und Lundqvist B. I. 1971 J. Phys. C **4**, 2064
- Hohenberg P. und Kohn W. 1964 Phys. Rev. **136**, B864
- Hu C. D. und Langreth D. C. 1985 Phys. Scr. **32**, 391
- Isaacs L. L. und Lam D. J. 1970 J. Phys. Chem. Solids **31**, 2581
- Janak J. F. 1977 Phys. Rev. B **16**, 255
- Janak J. F., Moruzzi V. L. und Williams A. R. 1975 Phys. Rev. B **12**, 1257
- Jepsen O., Andersen O. K. und Mackintosh A. R. 1975 Phys. Rev. B **12**, 3084

- Kampf A. und Schrieffer J. R. 1990 Phys. Rev. B **41** , 6399
- Keiser G. und Wu F. Y. 1972 Phys. Rev. A **6** , 2369
- Kido G., Komorita K., Katayama-Yoshida H. und Takahashi T. 1991 J. Phys. Chem. Solids **52** , 1465
- Kitaoka Y., Berthier Y., Bataud P., Horvatic M., Ségransan P., Berthier C., Katayama-Yoshida H., Okabe J. und Takahashi T. 1989 Physica C **162-164** , 195
- Knapp G. S. und Jones R. W. 1972 Phys. Rev. B **6** , 1761
- Knight W. D. 1949 Phys. Rev. **76** , 1237
- Kohn W. und Rostokker N. 1954 Phys. Rev. **94** , 1111
- Kohn W. und Sham L. J. 1965 Phys. Rev. **140** , A1133
- Kojima H., Tebble R. S. und Williams D. E. G. 1961 Proc. R. Soc. London Ser A **260** , 237
- Korringa J. 1947 Physica **13** , 392
- Korringa J. 1950 Physica **16** , 681
- Krakauer H., Pickett W. E. und Cohen R. E. 1988 J. Supercond. **1** , 111
- Kushida T. und Murphy J. C. 1980 Phys. Rev. B **21** , 1257
- Kushida T., Murphy J. C. und Hanabusa M. 1976 Phys. Rev. B **13** , 5136
- Langreth D. C. und Mehl M. J. 1983 Phys. Rev. B **28** , 1809
- Langreth D. C. und Perdew J. P. 1977 Phys. Rev. B **6** , 2886
- Langreth D. C. und Perdew J. P. 1980 Phys. Rev. B **21** , 5469
- Lee W. C. und Johnston D. C. 1990 Phys. Rev. B **41** , 1904
- Leung T. C., Wang X. W. und Harmon B. N. 1988 Phys. Rev. B **37** , 384
- Li Q. P. und Joynt R. 1993 Phys. Rev. B **47** , 530
- Lu J. P., Si Q., Kim J. H. und Levin K. 1990 Phys. Rev. Lett. **65** , 2466
- Luttinger J. M. 1960 Phys. Rev. **119** , 1153
- Mac Donald A. H. 1981 Phys. Rev. B **24** , 1130
- Mac Donald A. H., Liu K. L. und Vosko S. H. 1977 Phys. Rev. B **16** , 777
- Mac Donald A. H. und Vosko S. H. 1979 J. Phys. C: Solid State Phys. **12** , 2977
- Mac Donald A. H., Daams J. M., Vosko S. H. und Koelling D. D. 1981a Phys. Rev. B **23** , 6377
- Mac Donald A. H., Liu K. L., Vosko S. H. und Wilk L. 1981b Can. J. Phys. **59** , 500
- Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. und Asano T. 1988 Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **4** , L209
- Maninen M. und Jena P. 1980 J. Phys. F: Met. Phys. **10** , 1567
- Markendorfer R., Schober C., John W. und Sriver H. 1992 preprint
- Massidda S., Yu J., Freeman A. J. und Koelling D. D. 1987 Phys. Lett. A **122** , 198
- Masuda Y. und Hashimoto M. 1969 J. Phys. Soc. Japan **26** , 1058
- Matheiss L. F. 1987 Phys. Rev. Lett. **58** , 1028
- Matheiss L. F. und Hamann D. R. 1987 Solid State Commun. **63** , 395
- Matsumoto M., Staunton J. B. und Strange P. 1991 J. Phys. C: Condens. Matter **3** , 1453
- McGuire T. R., Dinger T. R., Freitas P. J. P., Gallagher W. J., Plaskett T. S., Sandström R. L. und Shaw T. M. 1987 Phys. Rev. B **36** , 4032
- McMillan W. L. 1968 Phys. Rev. **167** , 331
- Mermin N. D. 1965 Phys. Rev. **137A** , 1441
- Mila F. 1988 Phys. Rev. B **38** , 11358

- Mila F. und Rice T. M. 1989a *Physica C* **157**, 561
- Mila F. und Rice T. M. 1989b *Phys. Rev. B* **40**, 11382
- Miljak M., Collin G., Hamzic A. und Zlatic V. 1987 *Europhys. Lett.* **9**, 723
- Millis A. J., Monien H. und Pines D. 1990 *Phys. Rev. B* **42**, 167
- Monien H. und Pines D. 1990 *Phys. Rev. B* **41**, 6297
- Monien H., Pines D. und Slichter C. P. 1989 unveröffentlicht
- Moriya T. 1963 *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 516
- Moruzzi V. L., Janak J. F. und Williams A. R. 1978 *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon: New York)
- Narath A. 1967 *Phys. Rev.* **162**, 320
- Narath A. 1969 *Phys. Rev.* **179**, 359
- Narath A. und Alderman D. W. 1966 *Phys. Rev.* **143**, 328
- Narath A., Fromhold A. T., Jr. und Jones E. D. 1966 *Phys. Rev.* **144**, 428
- Narath A. und Fromhold T., Jr. 1967 *Phys. Lett.* **25A**, 49
- Obata Y. 1963 *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1020
- Obata Y. 1964 *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 2348
- Papaconstantopoulos D. A. 1986 *Handbook of the Bandstructure of Elemental Solids* (Plenum: New York)
- Papaconstantopoulos D. A., Boyer L. L., Klein B. M., Williams A. R., Moruzzi V. L. und Janak J. F. 1977 *Phys. Rev. B* **15**, 4221
- Pennington C. H., Durand D. J., Slichter C. P., Rice J. P., Bukowski E. D. und Ginsberg D. M. 1989 *Phys. Rev. B* **39**, 2902
- Perdew J. P. 1983 *Lecture Notes in Physics* **187**, 127-166, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag: Berlin)
- Perdew J. P. 1986a *Phys. Rev. B* **33**, 8822
- Perdew J. P. 1986b *Phys. Rev. B* **34**, 7406
- Perdew J. P. und Wang Y. 1986 *Phys. Rev. B* **34**, 8800
- Perdew J. P. und Zunger A. 1981 *Phys. Rev. B* **23**, 5048
- Pickett W. E. 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433
- Pickett W. E., Krakauer H., Cohen R. E. und Singh D. J. 1992 *Science* **255**, 46
- Pines D. 1955 *Solid State Physics 1* (Academic Press: New York), 368-450
- Pleschiutchnig J., Blaschko O. und Reichardt W. 1991 *Phys. Rev. B* **44**, 6794
- Rajagopal A. K. 1980 *Advances in Chemical Physics* **XLI**, 59
- Reichardt W. 1992 KfK, private Mitteilung
- Riedel E. 1968 *Z. Phys.* **210**, 403
- Ross J. W., Fradin F. Y., Isaacs L. L. und Lam D. J. 1969 *Phys. Rev.* **183**, 645
- Ruvalds J. und Virosztek A. 1990 *Phys. Rev. B* **42**, 399
- Sahm W. und Schwenk A. 1975 *Z. Naturforsch. Teil A* **30**, 1495
- Schreiner Th. 1992 KfK, private Mitteilung
- Schrieffer J. R. 1968 *J. Appl. Phys.* **39**, 642
- Schwarz K., Ambrosch-Draxl C. und Blaha P. 1990 *Phys. Rev. B* **42**, 2051
- Sen M. und Chatterjee S. 1980 *J. Phys. F: Met. Phys.* **10**, 985
- Shastry B. S. 1977 *Phys. Rev. Lett.* **38**, 449
- Shastry B. S. 1978 *Phys. Rev. B* **17**, 385
- Shen Z., Allen J. W., Yeh J. J., Kang J. S., Ellis W., Spicer W., Lindau I., Maple M. P., Dalichaouch Y. D., Torikachvili M. S., Sun J. Z. und Geballe T. H. 1987 *Phys. Rev. B* **36**, 8414

- Sheng Z. Z., Hermann A. M., El Ali A., Almasan C., Estrada J., Datta T. und Matson R. J. 1988 Phys. Rev. Lett. **60**, 937
- Singh D. J., Schwarz K. und Blaha P. 1992 Phys. Rev. B **46**, 5849
- Slater J. C. 1951 Phys. Rev. **81**, 385
- Slüchter C. P. 1991 Principles of Magnetic Resonance, Springer Series in Solid-State Sciences 1, 3. Aufl. (Springer-Verlag: Berlin)
- Spedding F. H. und Croat J. J. 1973 J. Chem. Phys. **58**, 5514
- Stenzel E. und Winter H. 1985 J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 1571
- Stenzel E. und Winter H. 1986 J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 1789
- Stenzel E. 1988 Dissertation Karlsruhe KfK-Bericht 4377
- Stenzel E., Winter H., Szotek Z. und Temmerman W. M. 1988 Z. Phys. B Condensed Matter **70**, 173
- Stephen M. J. 1962 Proc. Phys. Soc. **79**, 987
- Stierman R. J., Gschneidner K. A., Jr., Tsang T. W. E., Schmidt F. A., Klavins P., Shelton R. N., Queen J. und Legvold S. 1983 J. Magn. Magn. Mater. **36**, 249
- Svane A. 1992 Phys. Rev. Lett. **68**, 1900
- Svane A. und Gunnarsson O. 1990 Phys. Rev. Lett. **65**, 1148
- Szotek Z., Temmerman W. M. und Winter H. 1993 Phys. Rev. B **47**, 4029
- Takigawa M., Hammel P. C., Heffner R. H., Fisk Z., Smith J. L. und Schwarz R. 1989a Phys. Rev. B **39**, 300
- Takigawa M., Hammel P. C., Heffner R. H., Fisk Z., Ott K. C. und Thompson J. D. 1989b Physica C **162-164**, 853
- Takigawa M., Hammel P. C., Heffner R. H., Fisk Z., Ott K. C. und Thompson J. D. 1989c Phys. Rev. Lett. **63**, 1865
- Takigawa M., Hammel P. C., Heffner R. H. und Fisk Z., 1989d Phys. Rev. B **39**, 7371
- Temmerman W. M., Szotek Z., Durham P. J., Stocks G. M. und Sterne P. A. 1987 J. Phys. F: Met. Phys. **17**, L319
- Temmerman W. M., Szotek Z. und Winter H. 1993 Phys. Rev. B **47**, 11533
- Thomas L. H. 1927 Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542
- Townes C. H., Herring C. und Knight W. D. 1950 Phys. Rev. **77**, 852
- Tsang T. W. E., Gschneidner K. A., Jr., Schmidt F. A. und Thome D. K. 1985 Phys. Rev. B **31**, 235
- Tterlikkis L., Mahanti S. D. und Das T. P. 1969 Phys. Rev. **178**, 630
- Varma C. M., Littlewood P. B., Schmitt-Rink S., Abrahams E. und Ruckenstein A. E. 1989 Phys. Rev. Lett. **63**, 1996
- Von Barth U. und Hedin L. 1972 J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629
- Vosko S. H. und Perdew J. P. 1975 Can. J. Phys. **53**, 1385
- Vosko S. H., Wilk L. und Nusair M. 1980 Can. J. Phys. **58**, 1200
- Walstedt R. E., Warren W. W., Bell R. F., Brennert G. F., Espinosa G. F., Cava R. J., Schneemayer L. F. und Waszczak J. V. 1988 Phys. Rev. B **38**, 9299
- Walstedt R. E., Warren W. W., Bell R. F. und Espinosa G. P. 1989, Phys. Rev. B **40**, 2572
- Walstedt R. E. und Warren W. W. 1990 Science **248**, 1082
- Wilk L., Mac Donald A. H. und Vosko S. H. 1979 Can. J. Phys. **57**, 1065
- Wilk L. und Vosko S. H. 1981 Can. J. Phys. **59**, 888
- Winter H. 1993 Z. Phys. B **91**, 343
- Winter H., Szotek Z. und Temmerman W. M. 1990 Z. Phys. B **79**, 241
- Winter H., Szotek Z. und Temmerman W. M. 1992 Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science (Materials

Research Society Pittsburg, Pennsylvania),
71-83

Wu K. U., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor
P. H., Meng R. L., Guo L., Huang Z. J.,
Wang Y. Q. und Chu C. W. 1987 Phys.
Rev. Lett. *58* , 908

Wzietek P., Köngeter D., Auban P.,
Jérôme D., Bassat J. M., Coutures J. P.,
Dubois B. und Odier Ph. 1989 Europhys.
Lett. *8* , 363

Yafet Y. und Jaccarino V. 1964 Phys. Rev.
133 , A1630

Yosida K. 1958 Phys. Rev. *110* , 769

Zaremba E. und Zobin D. 1980 Phys. Rev.
Lett. *44* , 175

Zehder R. C. und Winter H. 1990 J. Phys.
C: Condens. Matter *2* , 7479

Zhang F. C. und Rice T. M. 1988 Phys.
Rev. B *37* , 3759