

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5807

**Einfluß von
Vierteilcheneffekten auf
die Spindichtekorrelations-
funktion in Hartstoffen**

R. Schütz

Institut für Nukleare Festkörperphysik

August 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5807

**Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die
Spindichtekorrelationsfunktion in Hartstoffen**

Roland Schütz

Institut für Nukleare Festkörperphysik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Einfluß von Vielteilcheneffekten auf die Spindichtekorrelationsfunktion in Hartstoffen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Spindichtekorrelationsfunktion von VN im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie (SDFa) berechnet. Der benutzte Formalismus hat keine anpaßbaren Parameter und verwendet Elektronenstrukturdaten, welche aus KKR- und LMTO-Rechnungen gewonnen werden. Beschränkt man sich in den Rechnungen auf die RPA, kommt es zu einer starken Überschätzung der Spinfluktuationen in VN und ihres Beitrags zur elektronischen spezifischen Wärme und zum Auftreten einer magnetischen Instabilität am Zonenrand. Mittels einer Selbstenergienormierung können die Ergebnisse mit dem Experiment in Einklang gebracht werden. Die Berücksichtigung von Vertexkorrekturen zeigt dagegen keinen Einfluß auf die Spinfluktuationen. Dies kann als Hinweis auf die Existenz eines Migdaltheorems für Paramagnonen in realen Systemen gewertet werden.

Im ersten Teil der Arbeit werden die magnetischen Korrelationsfunktionen χ^P und χ für VN im Rahmen der RPA bestimmt und mit denen anderer Materialien verglichen. Im zweiten Teil wird für VN der Massenoperator Σ selbstkonsistent aus den Elektronenstrukturdaten berechnet. Aus der Kenntnis von Σ wird eine Lebenszeitverbreiterung und eine Verschiebung der Bänder durch die Selbstenergienormierung bestimmt. Die Auswirkungen dieser Korrekturen auf χ^P und χ wird untersucht: Während eine Bandverbreiterung die Spinfluktuationsamplituden stark absenkt, ist die Bandverschiebung ohne wesentliche Bedeutung. Weiterhin wird der Beitrag der selbstenergienormierten Spinfluktuationen zur elektronischen spezifischen Wärme bestimmt. Im dritten Teil der Arbeit wird der irreduzible Vertexanteil erster Ordnung durch die Blochfunktionen der Bandstruktur dargestellt und quantitativ berechnet. Es zeigt sich, daß die Beiträge von Vertexkorrekturen vernachlässigt werden können.

Influence of many-body effects on the spin density correlation function in refractory compounds

Abstract

This thesis deals with the calculation of spin density correlation functions of VN in the framework of the spin density functional theory (SDFA). The formalism employed has no adjustable parameters and uses electronic data from KKR and LMTO band structures. Calculations based upon the random phase approximation (RPA) overestimate spin fluctuations in VN and their contribution to the electronic specific heat and lead to a magnetic instability close to the zone boundary. A self-energy renormalisation brings our results in accord with experiment. Vertex corrections have no influence on spin fluctuations. This is a strong hint for the existence of a Migdal theorem for paramagnons in realistic systems.

In the first part of this work the magnetic correlation functions χ^P and χ of VN are investigated within the RPA and compared with other materials. The knowledge of Σ allows for an investigation of the change of χ^P and χ due to lifetime broadening and displacement of energy bands caused by the self-energy renormalisation. While the broadening accounts for a strong depression of spin fluctuations, the energy corrections show no significant effects. Employing the self-energy renormalised spin fluctuations the contribution to the electronic specific heat is calculated. In the third part of this work a representation of the irreducible vertex contribution of first order in terms of Bloch functions is derived. This formalism is used to obtain a realistic estimate of the magnitude of vertex corrections. We find that vertex corrections are neglectable in the systems under consideration. A short comparison of our methods with jellium calculations and the GWA and some conclusions bring this treatise to its end.

Inhaltsverzeichnis

1 Spinsuszeptibilität von VN	1
1.1 Spinfuktuationen in VN	1
1.2 Ableitung der Spindichtekorrelationsfunktion im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie	2
1.3 Vergleich zweier Methoden zur Berechnung der Korrelationsfunktionen χ^P und χ	7
1.4 ab initio-Berechnung der Spinfuktuationen	13
1.5 Diskussion verschiedener Austausch-Korrelationspotentiale	26
1.6 Spinpolarisierte Rechnungen zur Elektronenstruktur von VN	29
1.7 Vergleich mit NbN	35
1.8 Elektronenstruktur von VN	37
1.8.1 Eigene Rechnungen	37
1.8.2 Experimentelle Befunde	40
2 Erweiterung der RPA	45
2.1 Modelluntersuchungen zur Bandverbreiterung	45
2.2 Berechnung des Massenoperators	48
2.3 Selbstkonsistenzzyklus	54
2.4 Experimente zur statischen homogenen Suszeptibilität von VN	59
2.5 Selbstenergie und spezifische Wärme	64
2.6 Berechnung von λ_{spin} und γ von VN und NbN	67
2.7 Berücksichtigung von Lebensdauerbreiterungen bei der Berechnung der Kopplungsfunktion π	71

3	Vertexkorrektur	74
3.1	Vertexkorrektur in erster Ordnung	74
3.2	Ergebnisse	76
3.3	Modelltheoretische Untersuchungen	79
4	Vergleich mit der GW-Näherung	82
5	Zusammenfassung und Ausblick	85
A	Massenoperator auf der imaginären Frequenzachse	87
B	Massenoperator auf der reellen Frequenzachse	89
C	Verbindung zwischen Σ und λ_{spin}	93
D	Modellmäßige Behandlung von Bandverbreiterungen bei der Berechnung von χ_q^P und π_q	94
E	Numerik zum Vertex	96
F	KKR-Methode	99
G	LMTO-Methode	101
H	Ausnutzung der Kristallsymmetrie	103

Abbildungsverzeichnis

1.1	Transformierter irreduzibler Teil der Brillouinzone für die fcc-Struktur	12
1.2	Brillouinzone für die fcc-Struktur	14
1.3	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN	15
1.4	$\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN	15
1.5	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN	17
1.6	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) . . .	18
1.7	$\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) . . .	18
1.8	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K)	18
1.9	$\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K)	18
1.10	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W)	19
1.11	$\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W)	19
1.12	Vergleich von $\Im\chi^P(q, q; \omega)$ von VN für $q=1.0$ nach Methode A und Methode B	20
1.13	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN	21
1.14	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN	21
1.15	$R_d(\rho, \varepsilon)\rho^{\frac{1}{2}}$ für VN	23
1.16	$R_d(\rho, \varepsilon)\rho^{\frac{1}{2}}$ für V	23
1.17	$R_d^4(\rho, \varepsilon)\rho^2$ für VN	23
1.18	$R_d^4(\rho, \varepsilon)\rho^2$ für V	23
1.19	K_{xc} von VN für verschiedene E_{xc}	28

1.20	Spinorientierungen für AF1- und AF2-Struktur	31
1.21	Totale Zustandsdichten von VN und CrN (paramagnetisch)	32
1.22	Totale Zustandsdichte von CrN (AF2)	32
1.23	Zustandsdichte von CrN für Cr _↑ - und Cr _↓ -Untergitter (AF2)	33
1.24	Totale und partielle Zustandsdichte von NbN	36
1.25	$\Im\chi^P(q, q, \omega)$ und $\Im\chi(q, q, \omega)$ von NbN	36
1.26	Totale und partielle Zustandsdichte VN	38
1.27	Zustandsdichte pro Band bei ε_F für VN	39
1.28	UPS-Zustandsdichte von VN	41
1.29	ARUPS-Bandstruktur von VN in (100)-Richtung	41
1.30	Partielle Zustandsdichte von VN nach Blaha et al	43
1.31	Valenzelektronendichte von VN in der (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene nach Röntgenbeugungsexperimenten	43
2.1	Summe der BZ-Integrationsbeiträge in Abhängigkeit von der Verbreiterung Γ	47
2.2	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (0, 0, 0)$	50
2.3	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (0, 0, 0)$	50
2.4	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, 0, 0)$	50
2.5	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, 0, 0)$	50
2.6	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	51
2.7	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	51
2.8	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	51
2.9	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	51
2.10	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, 0, 0)$	52
2.11	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, 0, 0)$	52
2.12	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, \frac{1}{2}, 0)$	52
2.13	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, \frac{1}{2}, 0)$	52

2.14	$\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	53
2.15	$\Re\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $k = (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	53
2.16	$\Sigma_{k\lambda\lambda}^-(\varepsilon)$ von VN für $\lambda = 4$ getrennt nach Beiträgen des internen Bandindex' λ''	54
2.17	$\Im g_{k\lambda\lambda}^-(\varepsilon)$ von VN für $\lambda = 4, 6$ und $\mathbf{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$	55
2.18	$\Im\bar{\Sigma}_{\lambda\lambda}(\varepsilon)$ von VN für $\lambda = 4$ und Anfangsverbreiterung Γ_{start} sowie $\Im\Sigma_{k\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k}=(\frac{1}{2}, 0, 0)$ und selbstkonsistente Verbreiterung $\bar{\Gamma}$. .	56
2.19	Auswirkung der Selbstenergiekorrektur auf die totale Zustands- dichte von VN	57
2.20	Banddispersion mit Selbstenergiekorrektur in (100)-Richtung bei VN	57
2.21	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{16}, 0, 0)$ mit selbstkonsistenter Band- verbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	58
2.22	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{16}, 0, 0)$ mit selbstkonsistenter Band- verbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	58
2.23	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und $q = (1, 0, 0)$ (X) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	58
2.24	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und $q = (1, 0, 0)$ (X) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	58
2.25	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	59
2.26	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	59
2.27	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	59
2.28	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	59
2.29	$\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	60
2.30	$\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$	60

2.31	Experimentelle statische homogene Suszeptibilität $\chi(T)$ von VN	62
2.32	$\pi(q, q, \omega)$ für q am Γ -Punkt	68
2.33	$\alpha^2 F(q, q, \omega)$ für q am Γ -Punkt	68
2.34	$\pi(q, q, \omega)$ für q in (100)-Richtung	68
2.35	$\alpha^2 F(q, q, \omega)$ für q in (100)-Richtung	68
2.36	$\pi(q, q, \omega)$ für q in (111)-Richtung	69
2.37	$\alpha^2 F(q, q, \omega)$ für q in (111)-Richtung	69
2.38	$\pi(q, q, \omega)$ für q in (110)-Richtung	69
2.39	$\alpha^2 F(q, q, \omega)$ für q in (110)-Richtung	69
2.40	$\pi(q, q, \omega)$ für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$	70
2.41	$\alpha^2 F(q, q, \omega)$ für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$	70
2.42	λ_q -Kurven in verschiedenen \hat{q} -Richtungen	70
2.43	$\pi(q, q, \omega)$ von NbN	71
2.44	$\alpha^2 F_{spin}(q, \omega)$ von NbN	71
2.45	BZ-Integration zur Bestimmung von π_q mit Verbreiterung Γ	72
3.1	Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_1^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	77
3.2	Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_1^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	77
3.3	Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_2^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	78
3.4	Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_2^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	78
3.5	Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_3^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	78
3.6	Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_3^{(1)}$ für $k = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $q = (1, 0, 0)$	78
3.7	Modellfunktion $D_{tr}(q, \omega)$	81

Als Einheiten werden in der gesamten Arbeit atomare Einheiten (a.u.) benutzt. Energien werden in Rydberg ($1\text{Ryd} = 13.6\text{eV}$) angegeben. Längen werden in Bohrschen Radien gemessen ($1\text{BohrscherRadius} = 0.529\text{\AA}$). Wellenzahlen bzw. Impulse werden in der dimensionslosen Einheit von $\frac{2\pi}{\text{a.g.}}$ (a.g. Gitterkonstante) angegeben ($1\text{a.u.} = \frac{2\pi}{\text{a.g.}}\text{d.u.}$). In diesen Einheiten ist die statische homogene, nichtwechselwirkende Spinsuszeptibilität gleich der Zustandsdichte an der Fermikante ($n(\varepsilon_F) = \Re\chi^P(\mathbf{q} = 0, \mathbf{q} = 0; \omega = 0)$) in Zuständen pro Rydberg und Einheitszelle. Um Suszeptibilitäten von atomaren Einheiten auf cgs-Einheiten umzurechnen, müssen die atomaren Größen mit dem Faktor 2.376×10^{-6} multipliziert werden.

Kapitel 1

Spinsuszeptibilität von VN

1.1 Spinfuktuationen in VN

Die 3-d-Übergangsmetallnitride sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von technologischem und grundsätzlichem Interesse [Tot71]. Die besondere Aufmerksamkeit, die gerade VN auf sich gezogen hat, beruht auf einer Arbeit von Rietschel, Winter und Reichardt [Rie80], die Spinfuktuationen für die Absenkung von T_C vom theoretischen Wert von $\approx 30K$ auf den experimentell beobachteten Wert von etwa $9K$ verantwortlich macht.

Spinfuktuationen (Paramagnonen) sind der Vorläufer von Bandferromagnetismus; sie unterdrücken die antiparallele Ausrichtung der Elektronenspins in einem Cooper-Paar und damit die Supraleitung. Die impulsabhängige spektrale Dichte der Paramagnonen ist prinzipiell durch spinpolarisierte Neutronenstreuung meßbar. Allerdings reicht dazu bei vielen Substanzen die Empfindlichkeit dieser Art von Experimenten nicht aus. Der Messung zugänglich ist jedoch in allen Fällen die statische homogene Spinsuszeptibilität, aus der sich mit Hilfe der Zustandsdichte an der Fermikante der Stonerfaktor S ergibt. Er ist ein Maß für die Verstärkung der Spinfuktuationen durch Austausch-Effekte. Einen weiteren Hinweis auf Paramagnonen liefert ihr Beitrag zur effektiven Masse, der in die elektronische spezifische Wärme und den de Haas-van Alphen-Effekt eingeht. Der entscheidende Parameter solcher Messungen ist das mass enhancement $\frac{m^*}{m} = 1 + \lambda$, wobei λ_{phon} und λ_{spin} , die Elektron-Phonon- bzw. Elektron-Spinfuktuations-Kopplungsstärken, die Hauptbeiträge liefern.

Während sich die Einflüsse der Spinfuktuationen und der Gitterschwingungen beim Zustandekommen von m^* addieren, haben sie unterschiedliche Auswir-

kungen auf die Supraleitung: λ_{spin} beschreibt eine repulsive Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Analogie zur spinunabhängigen Coulombwechselwirkung (μ_c^*). Grob gesprochen beträgt die gesamte attraktive Wechselwirkung $\lambda_{phon} - \lambda_{spin} - \mu_c^*$, so daß keine Supraleitung möglich ist, falls gilt $\lambda_{spin} > \lambda_{phon} - \mu_c^*$. Somit sind die großen Werte von S in Pd [Ste88a] und Sc [Göt93b] konsistent mit der Abwesenheit von Supraleitung in diesen Materialien. Es wird auch vermutet, daß der dominante T^2 -Anteil des Widerstands bei tiefen Temperaturen durch Elektron-Paramagnon-Streuung verursacht wird [Zha84].

Die starke Abweichung der supraleitenden Sprungtemperatur in V vom hypothetischen Wert aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung allein wurde in früheren Arbeiten ebenfalls auf die Wirkung von dynamischen Spinanregungen zurückgeführt [Zeh90].

Besonders drastisch wirken sich die Paramagnonen in den Systemen Cr und CrN aus, die den in dieser Arbeit behandelten Systemen im Periodensystem benachbart sind: Dort führen sie zum Auftreten von Spinwellen bzw. antiferromagnetischen Phasenübergängen, so daß die Supraleitung völlig unterdrückt ist [Mor85].

1.2 Ableitung der Spindichtekorrelationsfunktion im Rahmen der Spindichtefunktionaltheorie

Die folgenden quantitativen Untersuchungen beruhen auf dynamischen Erweiterungen der Spindichtefunktionaltheorie (SDFA) und sollen in diesem Kapitel kurz erörtert werden.

Die wichtigste Aussage der von Hohenberg, Kohn und Sham [Hoh64, Koh65] aufgestellten Dichtefunktionaltheorie (DFA) lautet, daß der nichtentartete Grundzustand eines inhomogenen, wechselwirkenden Elektronengases, welches sich in einem äußeren Potential befindet, ein eindeutiges Funktional der Dichte $n(\mathbf{r})$ des Systems ist. Auch alle anderen Observablen des Grundzustands besitzen diese Eigenschaft. Die Grundzustandsenergie ist bezüglich einer Variation der Dichte stationär und wird für die exakte Dichte minimal. Aus diesem Variationsprinzip lassen sich nichtrelativistische Einteilchengleichungen, die sog. Kohn-Sham-Gleichungen ableiten. Sie gelten in verallgemeinerter Form unter Zufügung der

Spindichte $n(\mathbf{r})$ auch für spinpolarisierte Systeme (Spindichtefunktionaltheorie, SDFA). Für ein zeitunabhängiges Magnetfeld $B(\mathbf{r})$ in z-Richtung lauten sie bei $T = 0$ nach [Vos75]

$$\{-\Delta + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] - \sigma_z [B(\mathbf{r}) - v_{xc}^s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]]\} \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\lambda\sigma} \psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

$\varepsilon_{\lambda\sigma}$ ist ein Energieeigenwert, $\psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r})$ eine Eigenfunktion, σ der Spinindex (\uparrow, \downarrow). σ_z ist die Pauli-Spinmatrix. Auch die v_{xc} und v_{xc}^s sind 2x2-Matrizen bezüglich der Spinindizes:

$$v_{xc} = \begin{pmatrix} \hat{v}_{xc} & 0 \\ 0 & \hat{v}_{xc} \end{pmatrix} \quad v_{xc}^s = \begin{pmatrix} \hat{v}_{xc}^s & 0 \\ 0 & -\hat{v}_{xc}^s \end{pmatrix}$$

Bei den Potentialen $\hat{v}_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ und $\hat{v}_{xc}^s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ handelt sich um die Funktionalableitungen von $F_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$, dem Austausch- und Korrelationsbeitrag zur freien Energie, nach der Dichte $n(\mathbf{r})$ bzw. der Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} \hat{v}_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] &= \frac{\delta F_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ \hat{v}_{xc}^s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] &= \frac{\delta F_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta m(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

Weiter ist

$$v_H(\mathbf{r}) = 2 \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

das Hartreepotential aus der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen,

$$v(\mathbf{r}) = -2 \sum_{\mathbf{R}_i} \frac{Z}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

beschreibt die Elektron-Ion-Wechselwirkung. Ω ist das Kristallvolumen, Z die Kernladungszahl und \mathbf{R}_i die Gittervektoren. Die spinabhängigen Elektronendichten lassen sich mit den Eigenfunktionen durch Summation über alle Zustände bis zur Fermienergie ε_F berechnen:

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r})|^2 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\lambda\sigma}) \quad (1.2)$$

Die Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ ist als Differenz der spinabhängigen Elektronendichten $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ definiert: $m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Mit dem Funktional $F_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ bzw. $E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ werden näherungsweise Vielteilcheneffekte berücksichtigt. Die häufigste Näherung hierbei ist die lokale Näherung [Vos75]:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int_{\Omega} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) \quad (1.3)$$

ε_{xc} ist die Austauschkorrelationsenergie eines Elektrons in einem homogenen, wechselwirkenden und spinpolarisierten Elektronengas. Für ε_{xc} existieren geeignete Parametrisierungen. Auf diese wird in Kapitel 1.5 genauer eingegangen. Die selbstkonsistente Lösung des aus (1.1) und (1.2) gebildete Gleichungssystems führt zur Bestimmung der Grundzustandsgrößen $n(\mathbf{r})$, $m(\mathbf{r})$ und Energie.

Die Erweiterung des Formalismus auf zeitabhängige Phänomene erfordert eine Verallgemeinerung der SDFa. Zu diesem Zweck betrachten wir eine mögliche Form der Dysongleichung der Greenschen Funktion im äußeren orts- und zeitabhängigen Magnetfeld $B(\mathbf{r}, t)$ [Ste88a]. Dabei wird nur die Wechselwirkung von B mit den Spins der Elektronen berücksichtigt.

$$\{i\partial_t + \Delta - v_H(\mathbf{r}, t) - v(\mathbf{r}) - v_{xc}[n(\mathbf{r}, t), m_z(\mathbf{r}, t)] - v_{xc}^s[n(\mathbf{r}, t), m_z(\mathbf{r}, t)] + \sigma_z B(\mathbf{r}, t)\}g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \quad (1.4)$$

Terme, die vom elektrischen Feld herrühren, wurden unterdrückt, weil hier nur der magnetische Response interessiert. g ist ebenfalls eine 2x2-Matrix bezüglich der Spinindizes.

$$g = \begin{pmatrix} g_{\uparrow\uparrow} & g_{\uparrow\downarrow} \\ g_{\downarrow\uparrow} & g_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

Gleichung (1.4) nimmt an, daß die Wechselwirkungen im dynamischen Fall dieselbe Struktur wie im statischen Fall haben, also dieselben effektiven Potentiale auftreten. Sie hängen jetzt aber von den momentanen Werten $n(\mathbf{r}, t)$ und $m(\mathbf{r}, t)$, der Ladungs- bzw. Spindichten ab. Retardierungseffekte sind also vernachlässigt. Um Nichtgleichgewichtsgrößen in erster Ordnung des äußeren Magnetfelds zu berechnen, linearisieren wir Gleichung (1.4): Mit

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = g^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') + \delta g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \quad (1.5)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \delta g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = & \int_{\Omega} d\mathbf{r}'' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' g^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - t'') \\ & \left\{ \begin{pmatrix} \delta\hat{v}_H & 0 \\ 0 & \delta\hat{v}_H \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\delta\hat{v}_{xc}}{\delta n} \delta n & 0 \\ 0 & \frac{\delta\hat{v}_{xc}}{\delta n} \delta n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\delta\hat{v}_{xc}}{\delta m} \delta m & 0 \\ 0 & \frac{\delta\hat{v}_{xc}}{\delta m} \delta m \end{pmatrix} \right. \\ & \left. + \begin{pmatrix} \frac{\delta\hat{v}_{xc}^s}{\delta n} \delta n & 0 \\ 0 & -\frac{\delta\hat{v}_{xc}^s}{\delta n} \delta n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\delta\hat{v}_{xc}^s}{\delta m} \delta m & 0 \\ 0 & -\frac{\delta\hat{v}_{xc}^s}{\delta m} \delta m \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{pmatrix} \right\} \\ & g^0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t'' - t') \end{aligned}$$

g^0 ist die Greensche Funktion im Gleichgewicht ohne äußeres Magnetfeld. In niedrigster Näherung ist sie durch Blochvektoren und Energien aus Bandstruk-

turrechnungen darstellbar. Die durch das zeitabhängige Magnetfeld induzierten Ladungsdichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen $\delta n(\mathbf{r}, t)$ und $\delta m(\mathbf{r}, t)$ lassen sich durch Spurbildung aus δg berechnen:

$$\begin{aligned}
\delta n(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{i} \Im \{ \delta g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t, t + \delta) + \delta g_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t, t + \delta) \} \\
&= (g_{0\uparrow\uparrow}g_{0\uparrow\uparrow} + g_{0\downarrow\downarrow}g_{0\downarrow\downarrow}) \left(\delta \hat{v}_H + \frac{\delta v_{xc}}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}}{\delta m} \delta m \right) \\
&\quad + (g_{0\uparrow\uparrow}g_{0\uparrow\uparrow} - g_{0\downarrow\downarrow}g_{0\downarrow\downarrow}) \left(\frac{\delta v_{xc}^s}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}^s}{\delta m} \delta m - B \right) \\
&= \chi^{P(+)} \left(\delta \hat{v}_H + \frac{\delta v_{xc}}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}}{\delta m} \delta m \right) + \chi^{P(-)} \left(\frac{\delta v_{xc}^s}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}^s}{\delta m} \delta m - B \right) \\
\delta m(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{i} \Im \{ \delta g_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t, t + \delta) - \delta g_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t, t + \delta) \} \\
&= (g_{0\uparrow\uparrow}g_{0\uparrow\uparrow} - g_{0\downarrow\downarrow}g_{0\downarrow\downarrow}) \left(\delta \hat{v}_H + \frac{\delta v_{xc}}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}}{\delta m} \delta m \right) \\
&\quad + (g_{0\uparrow\uparrow}g_{0\uparrow\uparrow} + g_{0\downarrow\downarrow}g_{0\downarrow\downarrow}) \left(\frac{\delta v_{xc}^s}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}^s}{\delta m} \delta m - B \right) \\
&= \chi^{P(-)} \left(\delta \hat{v}_H + \frac{\delta v_{xc}}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}}{\delta m} \delta m \right) + \chi^{P(+)} \left(\frac{\delta v_{xc}^s}{\delta n} \delta n + \frac{\delta v_{xc}^s}{\delta m} \delta m - B \right) \\
\delta &= 0+
\end{aligned}$$

Im Spezialfall eines paramagnetischen Systems ist $\chi^{P(-)} = 0$. Weiterhin gilt $\frac{\delta v_{xc}^s}{\delta n} \Big|_{m=0} = 0$ und $\frac{\delta v_{xc}}{\delta m} \Big|_{m=0} = 0$. Damit ist der Dichteresponse vom magnetischen Response entkoppelt. Mittels einer Fouriertransformation kann zudem in den Frequenzraum übergegangen werden. Wir beschäftigen uns also im folgenden mit der Gleichung:

$$\begin{aligned}
\delta m(\mathbf{r}, \omega) &= \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \{ B(\mathbf{r}', \omega) + K_{xc}(\mathbf{r}') m(\mathbf{r}', \omega) \} \quad (1.6) \\
K_{xc}(\mathbf{r}) &= -\frac{\delta \tilde{v}_{xc\uparrow}^s[\mathbf{r}]}{\delta m(\mathbf{r})} \Big|_{m=0}
\end{aligned}$$

mit

$$\chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = -\frac{2}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n + \omega) g^0(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon_n). \quad (1.7)$$

Für $\chi^{P(+)}$ verwenden wir die Bezeichnung χ^P . $\chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ nach (1.7) wird als nichtwechselwirkende bzw. verallgemeinerte Pauliuszeptibilität bezeichnet. Diagrammatisch ist χ^P durch das „Bubble“-Diagramm gegeben. In Termen der retardierten Greenschen Funktion g^r nimmt χ^P die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
\chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon [f(\varepsilon) \Im g^r(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + \omega) g^r(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) \\
&\quad + f(\varepsilon + \omega) g^{r*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + \omega) \Im g^r(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon)] \quad (1.8)
\end{aligned}$$

Die frequenz- und ortsabhängige Spinsuszeptibilität ist durch die Beziehung

$$\delta m(\mathbf{r}, \omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) B(\mathbf{r}', \omega)$$

definiert. Sie erfüllt nach Gleichung (1.6) folgende Integralgleichung:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \int_{\Omega} d\mathbf{r}'' \chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) K_{xc}(\mathbf{r}'') \chi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; \omega) \quad (1.9)$$

Das lokale, ortsabhängige Austauschkorrelationspotential $K_{xc}(\mathbf{r})$ geht als Kern in diese Integralgleichung ein. $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ ist der Erwartungswert des retardierten Spindichte-Spindichtekommutators.

Da sich die auftretenden Ortsintegrationen über das gesamte Kristallvolumen Ω erstrecken, sollte die Gittersymmetrie ausgenutzt werden. Geht man zu Blochfouriertransformierten Größen über, kann das Integrationsgebiet auf das Volumen der Einheitszelle beschränkt werden. Die Ortskoordinaten lassen sich dann lokal angeben:

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} + \mathbf{R}_i \quad (1.10)$$

Dabei ist $\boldsymbol{\rho}$ die Ortskoordinate innerhalb der WS-Zelle des Atoms κ , dessen Position in der Einheitszelle durch $\boldsymbol{\tau}_{\kappa}$ gegeben ist. \mathbf{R}_i beschreibt die Lage der Einheitszelle i im Kristall. Für die Einheitszelle 0 soll gelten: $\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa}$. Damit gilt die Beziehung

$$\chi_{\mathbf{q}}^{(P)}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) = \sum_{\mathbf{R}_i} \chi^{(P)}(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa}, \boldsymbol{\rho}' + \boldsymbol{\tau}'_{\kappa} + \mathbf{R}_i; \omega) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i}$$

Die Blochfouriertransformierte der Integralgleichung (1.9) lautet somit:

$$\begin{aligned} \chi(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) &= \chi^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) \\ &+ \sum_{\kappa''} \int_{\Omega} d\boldsymbol{\rho}'' \chi^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}''\kappa''; \omega) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}''\kappa'') \chi(\boldsymbol{\rho}''\kappa'', \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Zur weiteren Berechnung von $\chi^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ innerhalb der RPA stellt man die Bandstruktur-Greensche Funktion mit Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa)$ dar:

$$g_{\mathbf{q}}^0(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) = \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \frac{\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa')}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k},\lambda} + i\eta} \quad (1.12)$$

Die $\psi_{\mathbf{k},\lambda}$ erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_{\kappa} \int_{\Omega} d\boldsymbol{\rho} \psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}',\lambda'}(\boldsymbol{\rho}\kappa) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (1.13)$$

Die dem Experiment zugänglichen wellenvektorabhängigen Suszeptibilitätsfunktionen $\chi^{(P)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ können durch doppelte Fouriertransformation gewonnen werden:

$$\chi^{(P)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = \sum_{\kappa\kappa'} \int_{\Omega_{WS}} d\rho d\rho' e^{-i\mathbf{q}(\rho-\rho')} e^{-i\mathbf{q}(\tau_{\kappa}-\tau_{\kappa'})} \chi_{\mathbf{q}}^{(P)}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) \quad (1.14)$$

(1.8) bzw. (1.14) werden damit zu:

$$\chi_{\mathbf{q}}^P(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) = \sum_{\lambda\lambda'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega) \psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\rho\kappa) \psi_{\mathbf{k}, \lambda}^*(\rho'\kappa') \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'}(\rho'\kappa') \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'}^*(\rho\kappa) \quad (1.15)$$

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = \sum_{\lambda\lambda'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega) \langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}\lambda \rangle \quad (1.16)$$

$$I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega) = 2 \left[f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) \right] \left[\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \omega} - i\pi\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \omega) \right] \quad (1.17)$$

Der Imaginärteil von $I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ wird im folgenden numerisch mit einem speziellen Tetraeder-Brillouinzone-Integrationsverfahren berechnet. Da es sich bei χ^P um eine kausale Funktion handelt, ist auch ihr Realteil per Kramers-Kronig-Relation zugänglich:

$$\Re \chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \Im \chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (1.18)$$

1.3 Vergleich zweier Methoden zur Berechnung der Korrelationsfunktionen χ^P und χ

Beschränkt man sich zunächst auf die RPA, kann die Pauli-Suszeptibilität χ^P direkt mittels Bandstrukturgrößen nach (1.14) bzw. (1.15) bestimmt werden. Um daraus die wechselwirkende Spinsuszeptibilität χ zu erhalten, muß die Integralgleichung (1.9) gelöst werden. Weil eine Lösung dieser Gleichung aufgrund der darin auftretenden dreidimensionalen Ortsvariablen \mathbf{r} , \mathbf{r}' schwierig ist, benutzen wir eine nach Raumwinkel und Radialkoordinate separierte Darstellung der Größen $\chi^P(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ bzw. $\chi(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$. Sie basiert auf folgender Drehimpulsentwicklung der Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\rho\kappa)$:

$$\psi_{\mathbf{k}, \lambda}(\rho\kappa) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l c_{lm; \mathbf{k}\lambda}^\kappa R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (1.19)$$

Die hierin auftretenden Radialwellenfunktionen $R_l(\rho\kappa, \varepsilon)$ hängen von der Radial- und Teilchenkoordinate (ρ, κ) und dem Energieparameter ε ab. Für die im folgenden angegebene Numerik ist es erforderlich, die Radialwellenfunktionen hinsichtlich ihrer Argumente (ρ, κ) und ε zu separieren. Dazu wurde nach zwei unterschiedlichen Methoden vorgegangen:

Methode A nutzt aus, daß die Radialwellenfunktionen als Funktion der Energie ε glatt und langsam veränderlich sind. Die ε -Abhängigkeit $R_l(\rho\kappa, \varepsilon)$ wird deshalb durch ein Polynom zweiter bis dritter Ordnung approximiert. Die Entwicklungskoeffizienten $\hat{R}_{l\nu}(\rho\kappa)$ werden mittels Least Mean Square Fit für jeden Wert von ρ bestimmt.

$$R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}) = \frac{1}{N_l^{(\kappa)}(\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda})} \sum_{\nu=0}^{n(l,\kappa)} (\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \varepsilon_F)^\nu \hat{R}_{l\nu}(\rho\kappa). \quad (1.20)$$

Bei den $n(l, \kappa)$ handelt es sich um die drehimpulsabhängige Entwicklungsordnung. Die $N_l^{(\kappa)}(\varepsilon)$ sind Nachnormierungsfaktoren, die sich aus der Forderung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^{r_{WS}^\kappa} \rho^2 d\rho (R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}))^2 \\ &= \int_0^{r_{WS}^\kappa} \rho^2 d\rho \left(\frac{1}{N_l^{(\kappa)}(\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda})} \sum_{\nu=0}^{n(l,\kappa)} (\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \varepsilon_F)^\nu \hat{R}_{l\nu}(\rho\kappa) \right)^2 \end{aligned}$$

auf dem gleichen Energiemesh bestimmen lassen, auf dem auch die Radialwellenfunktionen $R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k},\lambda})$ gegeben sind. Damit ist eine Matrixdarstellung von Gleichung (1.15) möglich:

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{q}}^P(\rho\kappa, \rho', \kappa'; \omega) &= \sum_{xx'} Y_{lm}(\hat{\rho}) \hat{R}_{l_1\nu_1}(\rho\kappa) \hat{R}_{l_2\nu_2}(\rho\kappa) \hat{\chi}_{\kappa x \kappa' x'}^P(\omega) \\ &\quad \hat{R}_{l_2\nu_2}(\rho' \kappa') \hat{R}_{l_1\nu_1}(\rho' \kappa') Y_{l'm'}(\hat{\rho}') \end{aligned}$$

mit dem Sammelindex $x = (lm l_1 l_2 \nu_1 \nu_2)$ und

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'}^P(\omega) &= \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{m_1 m_2 m_1' m_2'} \mathcal{N} \int \frac{\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega) g_{lm, l_1 m_1, l_2 m_2} g_{l'm', l_1 m_1', l_2 m_2'} \\ &\quad (\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \varepsilon_F)^{\nu_1} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda'} - \varepsilon_F)^{\nu_2} (\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \varepsilon_F)^{\nu_1'} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda'} - \varepsilon_F)^{\nu_2'} \\ &\quad c_{l_1 m_1; \mathbf{k}, \lambda}^{\kappa\star} c_{l_2 m_2; \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'}^{\kappa} c_{l_1' m_1'; \mathbf{k}, \lambda}^{\kappa'} c_{l_2' m_2'; \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'}^{\kappa'\star} \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\mathcal{N} = \left[N_{l_1}^{(\kappa)}(\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}) N_{l_2}^{(\kappa)}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda'}) N_{l_1'}^{(\kappa')}(\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}) N_{l_2'}^{(\kappa')}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda'}) \right]^{-1} \quad (1.22)$$

Die $g_{lm, l_1 m_1, l_2 m_2} = \int d\Omega Y_{lm}(\Omega) Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega)$ sind die Gauntzahlen bezüglich reeller Kugelfunktionen.

Die Dispersionsrelation (1.18) muß elementweise auf die Matrizen $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}^P(\omega)$ angewandt werden. Die Integralgleichung (1.9) läßt sich so in eine handhabbare Matrixgleichung überführen:

$$\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}(\omega) = \hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}^P(\omega) + \sum_{\kappa'' x''} \hat{\chi}_{\kappa x, \kappa'' x''; \mathbf{q}}^P(\omega) \hat{K}_{\kappa'' x'', \kappa'' x''}^{xc} \hat{\chi}_{\kappa'' x'', \kappa' x'; \mathbf{q}}(\omega) \quad (1.23)$$

Die Elemente der Wechselwirkungsmatrix $\hat{K}_{\kappa x, \kappa' x'}^{xc}$ lauten hierbei:

$$\hat{K}_{\kappa x, \kappa' x'}^{xc} = \int_0^{r_{WS}^{(\kappa)}} \rho^2 d\rho \hat{R}_{l_1 \nu_1}(\rho \kappa) \hat{R}_{l_2 \nu_2}(\rho \kappa) K_{xc}(\rho \kappa) \hat{R}_{l_1' \nu_1'}(\rho \kappa) \hat{R}_{l_2' \nu_2'}(\rho \kappa) \delta_{\kappa \kappa'} \quad (1.24)$$

Die totale Fouriertransformierte (1.14) kann durch Anbringen von Matrixelementvektoren $V_{\kappa x; \mathbf{q}}$ an die Matrizen $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}^P(\omega)$ und $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}(\omega)$ gewonnen werden:

$$\chi^{(P)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \sum_{\kappa x, \kappa' x'} V_{\kappa x; \mathbf{q}} \hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}^P(\omega) V_{\kappa' x'; \mathbf{q}}^* \quad (1.25)$$

$$V_{\kappa x; \mathbf{q}} = 4\pi i^{-l} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}} Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) \int d\rho \rho^2 j_l(|\mathbf{q}| \rho) \hat{R}_{l_1 \nu_1}(\rho \kappa) \hat{R}_{l_2 \nu_2}(\rho \kappa) \quad (1.26)$$

Dabei wurde von der Partialwellenzerlegung ebener Wellen Gebrauch gemacht:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$$

Methode A besteht somit in der numerischen Lösung der Gleichungen (1.21) und (1.23). Bei der Energieentwicklung der Radialfunktionen schließt man mit der Wahl des Grads des Entwicklungspolynoms einen Kompromiß zwischen der erreichbaren Genauigkeit und dem erforderlichen Rechenaufwand, der sich aus der Dimension der Matrizen $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'; \mathbf{q}}^P(\omega)$ und $\hat{K}_{\kappa x, \kappa' x'}^{xc}$ ergibt.

Methode B vermeidet die mit der separablen Darstellung der Radialfunktionen verbundene Näherung, wenn man davon ausgeht, daß die Radialabhängigkeiten der in Gleichung (1.11) vorkommenden Größen durch Interpolationsfunktionen hinreichend genau dargestellt werden können. Die in der Integralgleichung (1.11) vorkommende Größe χ^P wird dann an den Stützstellen ρ_i der Radialkoordinate exakt bestimmt.

Zur Interpolation sämtlicher radialabhängiger Größen zwischen diesen Stützstellen sind bikubische Splines optimal geeignet: Dabei sucht man nicht nach einer einzigen Interpolationsfunktion über den gesamten ρ -Bereich einer zu interpolierenden Funktion $F(\rho)$, sondern nach einzelnen Polynomen dritten Grades

$\xi_i(\rho)$ zwischen je zwei Stützstellen ρ_i und ρ_{i+1} :

$$\xi_i(\rho) = \sum_{\nu=0}^3 \alpha_{i\nu} \rho^\nu$$

Zur Bestimmung der unbekanntenen $\alpha_{i\nu}$ muß ein System aus vier Gleichungen für die Randbedingungen an den Stützstellen gelöst werden:

$$\begin{aligned} \xi_i(\rho_i) &= F(\rho_i) \\ \xi_i(\rho_{i+1}) &= F(\rho_{i+1}) \\ \left. \frac{d\xi_i(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_i} &= \left. \frac{d\xi_{i-1}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_i} = \left. \frac{dF(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_i} \\ \left. \frac{d\xi_i(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{i+1}} &= \left. \frac{d\xi_{i+1}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{i+1}} = \left. \frac{dF(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{i+1}} \end{aligned}$$

Da die Ableitungen $\left. \frac{d\xi_i(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_i}$ durch Differenzenquotienten gebildet werden, gehen in das Gleichungssystem die vier Stützstellen ρ_{i-1} , ρ_i , ρ_{i+1} und ρ_{i+2} ein. Die Funktionen $\xi_i(\rho)$ sind linear in diesen Stützstellen. Sammelt man die Terme zu jeder Stützstelle ρ_j aus allen Interpolationsfunktionen $\xi_i(\rho)$ und addiert sie zu einer neuen Funktion $\Phi_j(\rho)$ zusammen, so gilt:

$$F(\rho) \approx \sum_j \Phi_j(\rho) F(\rho_j)$$

Mit den $\Phi_j(\rho)$ ist folgende Darstellung der Integralgleichung (1.11) möglich:

$$\begin{aligned} \chi(\rho_i \kappa, \rho_j \kappa'; \omega) &= \chi^P(\rho_i \kappa, \rho_j \kappa'; \omega) + \sum_{\kappa''} \sum_{\nu} \int_{\Omega} d\rho'' \rho''^2 \chi^P(\rho_i \kappa, \rho_{\nu} \kappa''; \omega) \Phi_{\nu}(\rho'') \\ &\quad K_{xc}(\rho'' \kappa'') \Phi_{\nu}(\rho'') \chi(\rho_{\nu} \kappa'', \rho_j \kappa'; \omega) \end{aligned}$$

Die Genauigkeit der Interpolation ist über den Abstand der Stützstellen ρ_i beeinflussbar. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß 10 Stützstellen vom jeweiligen Atomzentrum κ bis zum Wigner-Seitz-Radius r_{WS}^{κ} bereits ausreichen, um sehr gute Übereinstimmung sämtlicher radialabhängiger Größen der vorkommenden Gleichungen mit ihren Interpolierten zu gewährleisten.

Mit **Methode B** erhält man wie mit **Methode A** die Suszeptibilität χ durch Lösung einer Matrixgleichung, nur treten jetzt zu den Drehimpulsindizes die Indizes der radialen Stützstellen.

Nachfolgend werden die einzelnen Rechenschritte bei der Implementation dieser Methode skizziert. Zunächst wird der Ausdruck

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda \lambda', LM}(\rho_i \kappa) &= \sum_{lm, l'm'} g_{LM, lm, l'm'} c_{lm; \mathbf{k} \lambda} c_{l'm'; \mathbf{k}+\mathbf{q} \lambda'}^* \\ &\quad R_l(\rho_i \kappa, \varepsilon_{\mathbf{k} \lambda}) R_{l'}(\rho_i \kappa, \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q} \lambda'}) \end{aligned} \quad (1.27)$$

tabelliert. Zur Aufstellung der Matrix $\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^P(\omega)$ werden in beiden Methoden die gleichen BZ-Integrationsbeiträge $I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ benutzt und wir erhalten:

$$\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^P(\omega) = \sum_{\lambda\lambda'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda\lambda', LM}^*(\rho_i \kappa, \rho_j \kappa') I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega) S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda\lambda', LM}(\rho_i \kappa, \rho_j \kappa') \quad (1.28)$$

Die volle Ortsabhängigkeit von χ bzw. χ^P ist dann durch die Beziehung

$$\chi_{\mathbf{q}}^{(P)}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) = \sum_{LM} \sum_{L'M'} \sum_{ij} Y_{LM}(\hat{\rho}_i) \Phi(\rho_i) \chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^{(P)}(\omega) \Phi(\rho_j) Y_{L'M'}(\hat{\rho}_j) \quad (1.29)$$

gegeben.

Um zur Fouriertransformierten analog zu Ausdruck (1.26) zu gelangen, muß die Matrix $\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^{(P)}(\omega)$ wiederum mit geeigneten Vektoren $V_{i\kappa LM; \mathbf{q}}$ multipliziert werden:

$$\chi^{(P)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \sum_{\substack{i\kappa LM \\ j\kappa' L' M'}} V_{i\kappa LM; \mathbf{q}} \chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^{(P)}(\omega) V_{j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}^* \quad (1.30)$$

$$V_{i\kappa LM; \mathbf{q}} = 4\pi i^{-l} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}\kappa} Y_{LM}(\hat{\mathbf{q}}) \int d\rho \rho^2 j_l(|\mathbf{q}| \rho) \Phi_i(\rho)$$

Testrechnungen zeigten, daß die zweite Methode genauere Ergebnisse liefert und zudem mit geringerem Rechenaufwand verbunden ist. Ihre Genauigkeit hängt im wesentlichen nur von der Güte der Interpolationsfunktionen $\Phi_i(\rho)$ ab.

Kommensurables Mesh

Die zur Bestimmung der $I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ nach (1.17) erforderlichen Brillouinzone-Integrationen wurden auf zwei verschiedenen Netzen durchgeführt:

1. auf einem strahlenförmigen Gitter innerhalb des irreduziblen Teils der Brillouinzone [Ste88b] bei der ersten Methode
2. auf einem prismatischen Gitter innerhalb einer transformierten irreduziblen Brillouinzone bei der zweiten Methode

Der transformierte irreduzible Teil der Brillouinzone hat eine einfachere Geometrie. Er muß die Bedingung erfüllen, daß er durch Anwendung der Punktsymmetrieoperationen des Gitters und Addieren von reziproken Gittervektoren

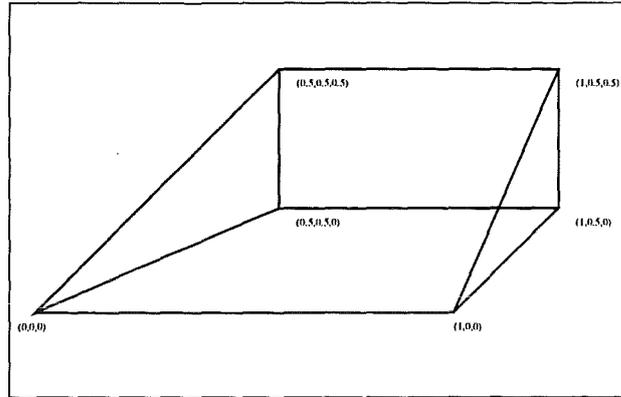


Abbildung 1.1: Transformierter irreduzibler Teil der Brillouinzone für die fcc-Struktur

überdeckungsfrei und volumenfüllend auf die gesamte Brillouinzone abgebildet werden kann. Für die fcc-Struktur hat er die in Abbildung (1.1) gezeigte Gestalt.

Die Verwendung des prismatischen Gitters statt des strahlenförmigen hat mehrere Vorteile: Die Dichte der \mathbf{k} -Punkte ist beim prismatischen Gitter überall in der irreduziblen Brillouinzone gleich. Beim strahlenförmigen Gitter ist die Dichte der \mathbf{k} -Punkte dagegen in der Umgebung des Γ -Punkts am größten und im Außenbereich der Brillouinzone am kleinsten. Um auch in den Bereichen geringer \mathbf{k} -Punktdichte hinreichend viele Gitterpunkte für genaue Brillouinzoneintegrationen zu erreichen, muß eine viel größere Gesamtzahl von Gitterpunkten in Kauf genommen werden. Bei der Verwendung des prismatischen Gitters für unsere Rechnungen reichte etwa ein Zehntel der Gitterpunkte des Strahlenmeshs aus, um dieselbe Genauigkeit bei den Brillouinzoneintegrationen zu erzielen. (Zur Kontrolle der Genauigkeit kann beispielsweise die Zustandsdichte auf dem Gitter nach (1.35) berechnet werden.)

Die Bandstruktur, auf der unsere geschilderten Rechnungen basieren, wird an denselben Gitterpunkten \mathbf{k} der irreduziblen Brillouinzone berechnet. Deshalb steigt der Rechenaufwand der Bandstrukturechnung linear mit der Zahl der berechneten \mathbf{k} -Punkte.

In den Ausdrücken (1.21) bzw. (1.27) treten aber auch Blochkoeffizienten und Bandenergien für Werte von $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ auf. Um sich gesonderte Bandstrukturechnungen für diese Punkte zu ersparen, nutzt man die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\rho\kappa)$ aus (Einzelheiten in Anhang H):

Durch Addition reziproker Gittervektoren und Anwendung von Punktsymmetrieeoperationen des Gitters kann jeder Punkt $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ in einen Punkt \mathbf{k}' transformiert

werden, welcher im irreduziblen Teil der Brillouinzone liegt.

Beim Strahlenmesh wird der Punkt \mathbf{k}' im allgemeinen allerdings kein Meshpunkt der Bandstrukturrechnung sein. Er muß aus unmittelbar benachbarten Meshpunkten der irreduziblen Brillouinzone interpoliert werden. Dieses Verfahren kann in einigen Fällen -wie bei den in dieser Arbeit behandelten 3d-Übergangsmetallverbindungen- zu Ungenauigkeiten führen, weil sich die Komponenten der Blochkoeffizienten $c_{lm;\mathbf{k}\lambda}^{\kappa}$ sehr schnell mit \mathbf{k} ändern.

Diese Interpolation kann mit dem prismatischen Gitter jedoch umgangen werden, indem die Meshpunkte \mathbf{k} und die Vektoren \mathbf{q} kommensurabel gewählt werden: Dies ist dann gegeben, wenn der gegebene \mathbf{q} -Vektor auf einem Gitterpunkt des \mathbf{k} -Meshs liegt.

In einem solchen Fall sind die Wellenfunktionen für alle benötigten $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ mit derselben Genauigkeit bekannt, wie sie sonst nur durch eine Bandstrukturrechnung für jeden $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ -Punkt erzielt werden könnte.

1.4 ab initio-Berechnung der Spinfluktuationen

Auf der Grundlage der in Kapitel 1.8.1 beschriebenen KKR-Bandstrukturrechnungen zu VN wurde die Suszeptibilität gemäß den in Kapitel 1.3 beschriebenen **Methoden A** und **B** berechnet und quantitativ verglichen. Dies gestattet eine detaillierte Beurteilung der Genauigkeit der beiden eingesetzten Verfahren.

Zunächst sollen die aus **Methode B** resultierenden Ergebnisse vorgestellt werden: In früheren Arbeiten wurde bei der Berechnung der Spinsuszeptibilität bei fcc- und bcc-Kristallstrukturen hinsichtlich der \mathbf{q} -Abhängigkeit isotrop genähert; $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ wurde nur für \mathbf{q} in der hochsymmetrischen (100)-Richtung berechnet. Damit war eine enorme Verringerung des Rechenaufwands verbunden.

Um eine mögliche Anisotropie in \mathbf{q} zu berücksichtigen, wurde χ in dieser Arbeit auch für \mathbf{q} -Werte in weiteren Symmetrierichtungen berechnet. Anhand der Abbildung (1.2) der fcc-Brillouinzone kann man sich die Lage sämtlicher verwendeter \mathbf{q} -Werte veranschaulichen:

- Entlang der (100)-Richtung vom Γ - zum X -Punkt wurde an insgesamt 16 äquidistanten Stellen gerechnet.

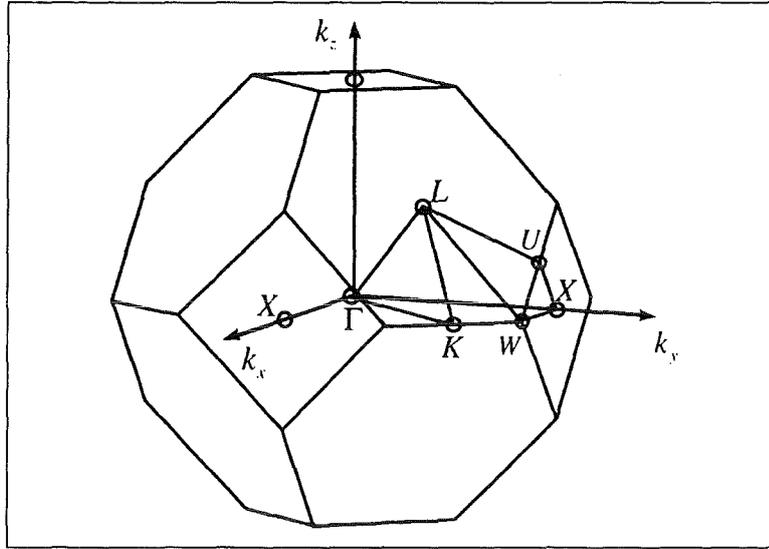


Abbildung 1.2: Brillouinzone für die fcc-Struktur mit eingetragenem irreduziblem Anteil. An den Punkten $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1, 0, 0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $L \approx (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $K \approx (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ und $(1, \frac{1}{4}, 0)$ wurden die Suszeptibilitätsberechnungen durchgeführt. Außerdem wurde χ entlang der Richtung $\Gamma \rightarrow X$ für insgesamt 16 äquidistante \mathbf{q} -Werte gerechnet.

- In der (111)-Richtung vom Γ - zum L -Punkt wurde für die Werte $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $(\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16}) \approx L$ gerechnet.
- In der (110)-Richtung vom Γ - zum K -Punkt wurde für die Werte $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \approx K$ gerechnet.
- Ergänzend wurde noch am Punkt $W = (1, \frac{1}{4}, 0)$ gerechnet.

Je niedriger die Symmetrie eines \mathbf{q} -Punkts, desto höher ist der Aufwand bei der Berechnung von $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$. Der W -Punkt hat die niedrigste Symmetrie aller benutzten Punkte. Der Rechenaufwand am W -Punkt ist viermal so hoch wie an einem Punkt in (100)-Richtung!

Unsere Ergebnisse für die Spektralfunktionen $\Re\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ und $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ sind in den Schaubildern (1.3) und (1.4), sowie (1.6) bis (1.11) zu sehen. In allen untersuchten Raumrichtungen \hat{q} liegt eine markante Abhängigkeit der Kurven von $|\mathbf{q}| = q$ vor.

Zuerst wird die (100)-Richtung diskutiert, welche hinsichtlich der q -Abhängigkeit von $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ am detailliertesten studiert wurde: (Für diese Richtung können die Resultate deshalb in Form der 3d-Plots (1.4) und (1.3) präsentiert werden.)

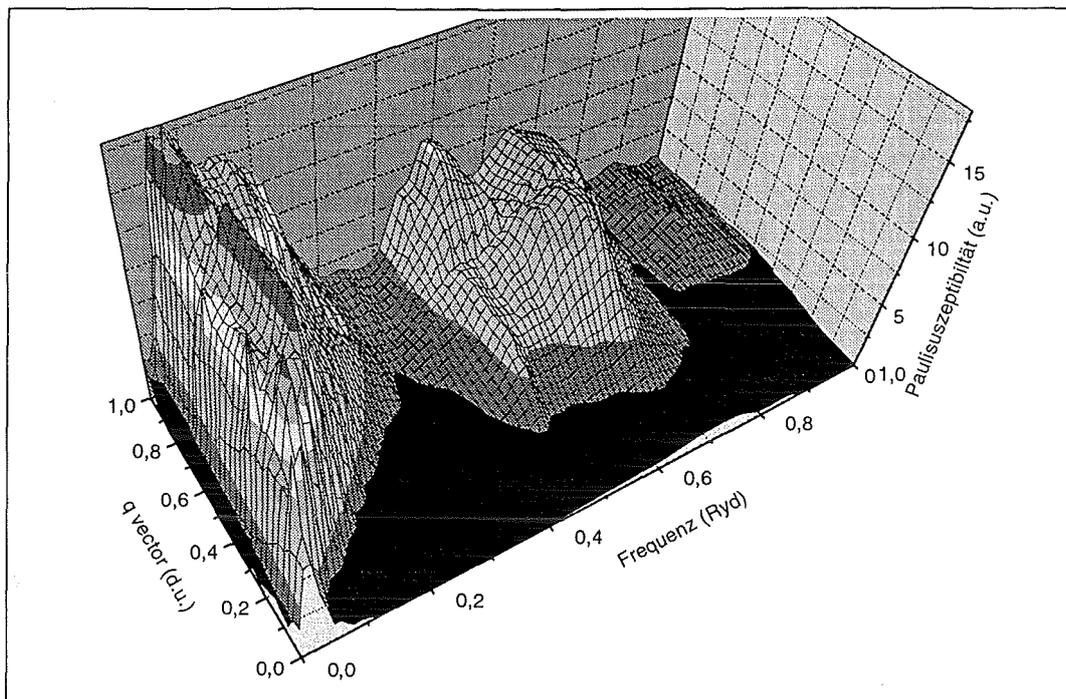


Abbildung 1.3: Imaginärteil der Paulisuszeptibilität $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ von VN in Abhängigkeit von $|\mathbf{q}|$ (\mathbf{q} in (100)-Richtung) und ω

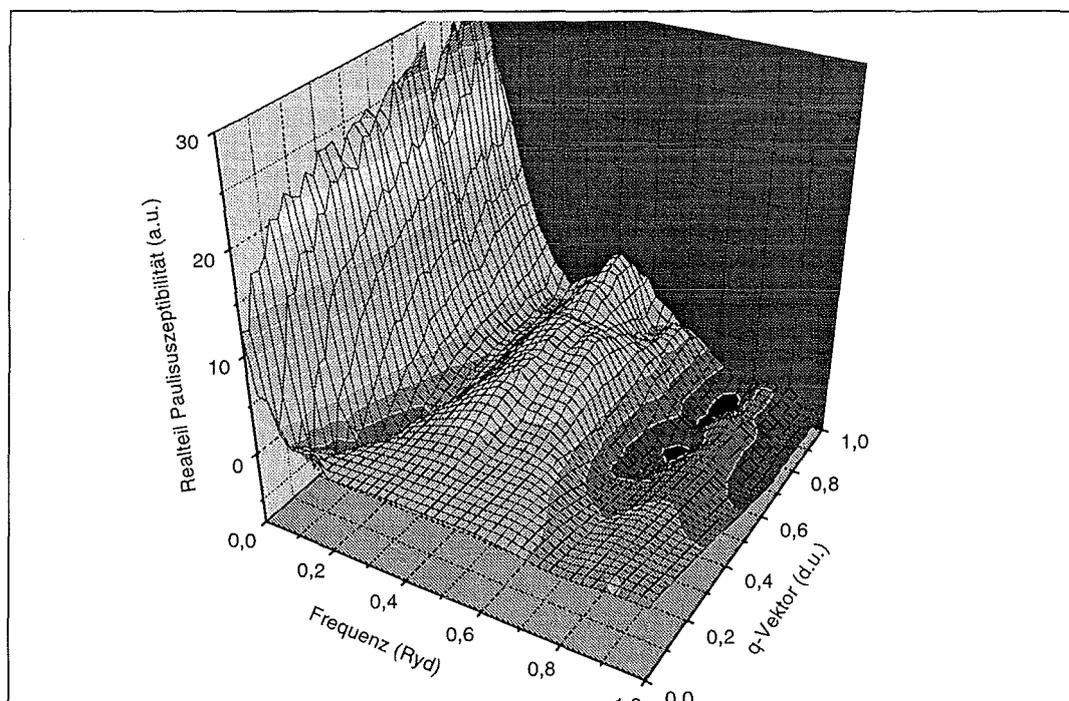


Abbildung 1.4: Realteil der Paulisuszeptibilität $\Re\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ von VN in Abhängigkeit von $|\mathbf{q}|$ (\mathbf{q} in (100)-Richtung) und ω

Wie sich Abbildung (1.3) entnehmen läßt, weist die Kurve von $\Im\chi^P$ für kleine Werte von q einen scharfen Intrabandpeak bei $\omega \approx 0.03\text{Ryd}$ auf. Dieser wird mit wachsendem q rasch abgebaut und verschwindet in der Vorderflanke eines bis $\omega \approx 0.3\text{Ryd}$ ausgedehnten Interbandpeaks. Die Lage des Maximums des Interbandpeaks bei $\omega \approx 0.09\text{Ryd}$ ist nahezu unabhängig von q , nicht aber seine Amplitude: Sie nimmt monoton mit q bis zum Zonenrand hin zu und erreicht dort fast 15.8 a.u.

In Schaubild (1.5) zeigen wir für $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ den Imaginärteil der Paulisuszeptibilität, $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$, zusammen mit den Beiträgen der Interbandübergänge zwischen den Valenzbändern $\lambda/\lambda' = 4, 5, 6$. Diese Übergänge liefern den Hauptbeitrag zum Peak bei $\approx 0.08\text{Ryd}$. Bei $q = 1$ dominiert offensichtlich die Bandkombination 6/4; für kleinere Werte von q geht der Beitrag dieser Übergänge deutlich zurück.

Die Ursache für das Anwachsen des Peaks in $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für $q \rightarrow 1$ ist somit die Zunahme von Übergänge zwischen den t_{2g} -Bändern 6 und 4. Für kleine q unterdrückt zwar die Orthogonalität der Blochzustände diese Interbandübergänge, bei anwachsenden q -Werten werden sie aber groß, weil beträchtliche Überlapps zwischen den Zuständen $\psi_{\mathbf{k}\lambda_1}$ und $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda_2}$ bestehen. So kommt es zu großen Übergangsmatrixelementen $\langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle$ mit denen die betrachteten Beiträge nach (1.16) gewichtet werden.

Im Bereich von $\omega \geq 0.3\text{Ryd}$ ist in Abbildung (1.3) bei größeren q -Werten ein weiterer Peak sichtbar. Er ist hauptsächlich auf Übergänge zwischen den Stickstoff-p-dominierten Bändern 1 bis 3 und den e_g -Bändern 7 und 8 zurückzuführen. Solche Übergänge sind möglich, weil die Bänder 1 bis 3 keine reinen Charaktere aufweisen, sondern in jedem Fall V-d-Beimischungen zeigen. Der etwa um $\omega = 0.6\text{Ryd}$ zentrierte Peak hat aber aufgrund der Gewichtung mit dem Faktor $\frac{1}{\omega}$ bei der Bestimmung der wechselwirkenden Suszeptibilität χ kaum Bedeutung: Entscheidend für die Größe von Enhancementeffekten ist die ansteigende Flanke im niederfrequenten Bereich von $\Im\chi^P$. Da bei der Bildung des Realteils mittels der Kramers-Kronig-Relation (1.18) mit dem Faktor $\frac{1}{\omega}$ gewichtet wird, ist dieser umso größer, je schneller $\Im\chi^P$ mit ω wächst.

Der Verlauf von $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ ist konsistent mit der in Kapitel 1.8.1 noch detaillierter diskutierten Zustandsdichte von VN: Zwischen 0.7Ryd und 0.3Ryd unterhalb der Fermikante ε_F finden wir einen bindenden Zustandsdichtepeak, welcher sich aus Beiträgen der N-2p-dominierten Valenzbänder 1 bis 3 zusammensetzt. Im Bereich von ε_F ist die Zustandsdichte in ihrem besetzten wie in

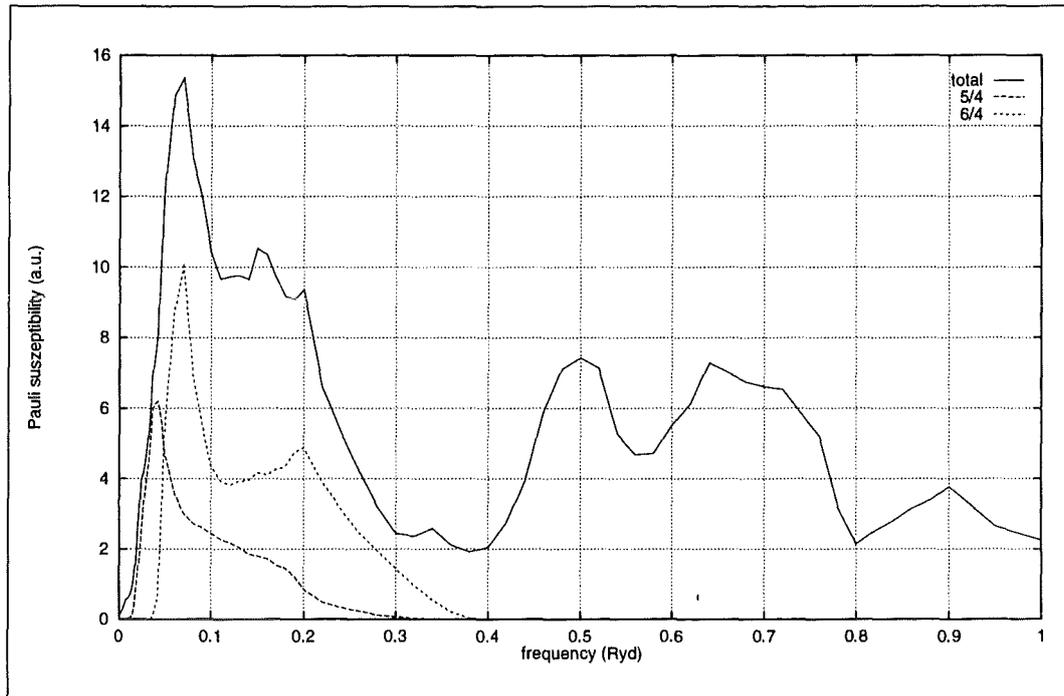


Abbildung 1.5: Imaginärteil der Paulisuszeptibilität $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$

ihrem unbesetzten Teil hoch; ε_F fällt in die steigende Flanke des antibindenden Zustandsdichtepeaks der t_{2g} - und e_g -Valenzbänder. Der Schwerpunkt des Bandes 4 liegt knapp unterhalb der Fermikante, die Schwerpunkte der Bänder 5 und 6 knapp darüber. Die Schwerpunkte der Bänder 7 und 8 folgen im Abstand von jeweils $\approx 0.1\text{Ryd}$. Die Elektronenstreuprozesse, die zur Spinsuszeptibilität beitragen, erfolgen immer zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Band, also über die Fermikante hinweg. Die Peakfrequenz von $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ entspricht genau der Differenz der Schwerpunktsenergien der Bänder 4 und 6 in der Zustandsdichtekurve. Genauso läßt sich der höherfrequente Peak der Spektralfunktion bei $\omega \geq 0.3\text{Ryd}$ verstehen: Die Differenz der Schwerpunktsenergien der Bänder 1 bis 3 und der e_g -Bänder 7 und 8 beträgt etwa $\omega \geq 0.3\text{Ryd}$.

An den in (111)- und (110)-Richtung untersuchten \mathbf{q} -Punkten sowie am W-Punkt erhält man qualitativ sehr ähnliche Kurven für die Spektralfunktion der Paulisuszeptibilität $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$. Typisch ist die Doppelpeak-Struktur mit Peaks bei $\approx 0.09\text{Ryd}$ und $\approx 0.6\text{Ryd}$. Die Peakhöhen hängen vom jeweiligen \mathbf{q} -Vektor ab. Für die (111)-Richtung ist das Maximum der Kurve von $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ für $\mathbf{q} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ höher als das für $\mathbf{q} = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$. Für die (110)-Richtung ist das Maximum für $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ höher als das für $\mathbf{q} = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$.

Hierbei ist zu beachten, daß die wellenvektorabhängige Spinsuszeptibilitäts-

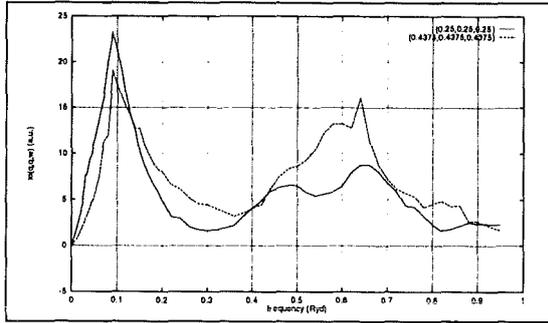


Abbildung 1.6: $\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $\mathbf{q} = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L)

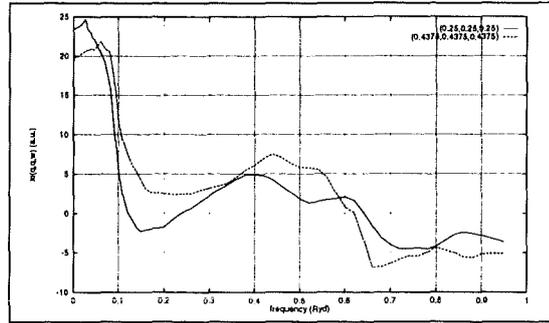


Abbildung 1.7: $\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $\mathbf{q} = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L)

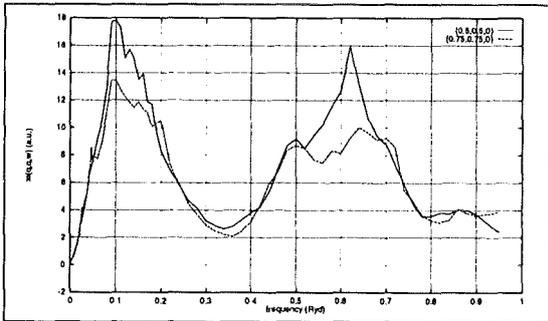


Abbildung 1.8: $\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $\mathbf{q} = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K)

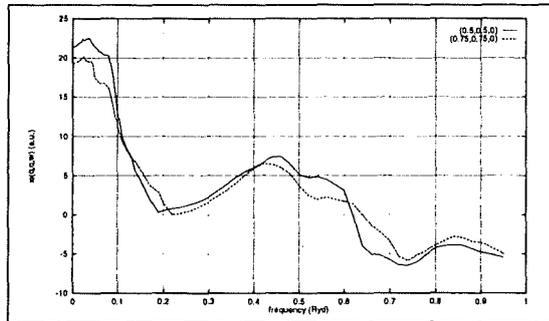


Abbildung 1.9: $\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $\mathbf{q} = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K)

funktion $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ gemäß (1.14) durch Fouriertransformation, also durch Anbringen des Faktors $e^{-i\mathbf{q}(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}')}$ und Integration über die Ortsvariablen $\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}'$, aus der blochfouriertransformierten Größe $\chi_{\mathbf{q}}^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ hervorgeht. In die Integralgleichung (1.11) zur Bestimmung der wechselwirkenden Spinsuszeptibilität geht jedoch die Blochfouriertransformierte $\chi_{\mathbf{q}}^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ ein.

Untersucht wurde daher auch die \mathbf{q} -Abhängigkeit der Blochfouriertransformierten $\chi_{\mathbf{q}}^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$: In allen drei betrachteten Symmetrierichtungen des Kristallgitters nimmt $\chi_{\mathbf{q}}^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ monoton mit q bis an den Zonenrand zu.

Mit **Methode A** erhält man sehr ähnliche Ergebnisse für die Pauliususzeptibilität von VN. Die Kurvenprofile von $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ beider Methoden stimmen sehr gut überein, es gibt aber gewisse Abweichungen in den Amplituden. Exemplarisch ist in Schaubild (1.12) $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ für $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ -nach beiden Methoden berechnet- zu sehen. Auf die Ursachen für die Abweichungen der beiden Methoden kommen wir später zurück.

Wir diskutieren nunmehr die Ergebnisse für die dynamische, wechselwirkende Suszeptibilität von VN in RPA. Sowohl nach **Methode A** als auch nach **Me-**

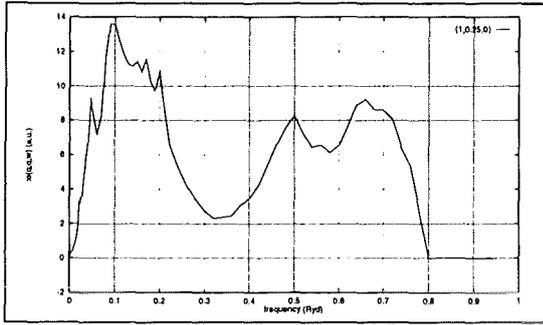


Abbildung 1.10: $\Im\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W)

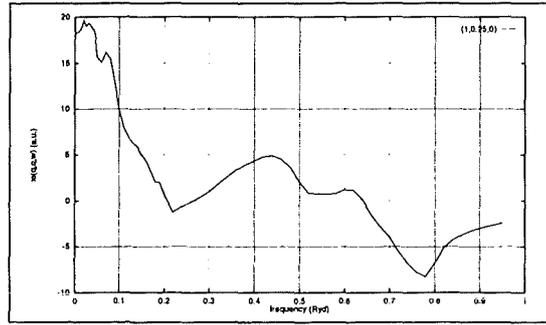


Abbildung 1.11: $\Re\chi^P(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W)

thode B erhalten wir extrem starke Enhancementeffekte am Zonenrand: Das übliche Maß für die Stärke von Enhancement-Effekten ist der Stonerfaktor $S = \frac{\Re\chi(q, q, 0)}{\Re\chi^P(q, q, 0)}$, der Quotient der Realteile von wechselwirkender Suszeptibilität und Pauli-suszeptibilität für den statischen Fall ($\omega = 0$).

Beide Methoden liefern eine starke Zunahme des Stonerfaktors bei Annäherung von q an den Zonenrand. Nach **Methode A** erhält man für $q = (1, 0, 0)$ ein Stonerenhancement von ≈ 6.7 . Nach **Methode B** kommt es für die (100)-Richtung, die (110)-Richtung und den W-Punkt sogar zu einer magnetischen Instabilität am Zonenrand. Um diese Instabilität in der Brillouinzone präziser einzugrenzen, wurde entlang der (100)-Richtung mit **Methode B** an insgesamt 16 Punkten gerechnet. Der Imaginärteil der wechselwirkenden Spinsuszeptibilität, $\Im\chi(q, q; \omega)$, ist für eine Schar von $q = |q|$ -Werten entlang der (100)-Richtung in die Schaubilder (1.13) und (1.14) eingetragen. Der größte dargestellte q -Wert, der noch nicht im Bereich der Instabilität liegt, ist $q = \frac{15}{16}$. In der nachfolgenden Tabelle ist S für VN für q in (100)-Richtung (gerechnet mit **Methode B**) angegeben. Gut läßt sich die extrem starke Zunahme der Enhancementeffekte erkennen, wenn sich q dem Zonenrand nähert. Der Wert für $q = 1.0$ wurde weggelassen, weil er jenseits der magnetischen Instabilität liegt.

q	0.0625	0.1250	0.1875	0.2500	0.3125	0.3750	0.4375	0.5000
S_q^{VN} (Methode B)	2.6963	2.9150	3.3150	3.6095	4.2988	4.6658	5.1040	6.2184
q	0.5625	0.6250	0.6875	0.7500	0.8125	0.8750	0.9375	
S_q^{VN} (Methode B)	7.0646	8.6958	14.1408	16.8064	23.5543	45.2416	91.3612	

Die nächste Tabelle enthält nach **Methode A** bestimmte Stonerfaktoren in (100)-Richtung. Auch diese Daten zeugen von der starken Zunahme der Enhancementeffekte. Es wird aber nur der Maximalwert von ≈ 6.7 erreicht; ein Phasenübergang ergibt sich nicht.

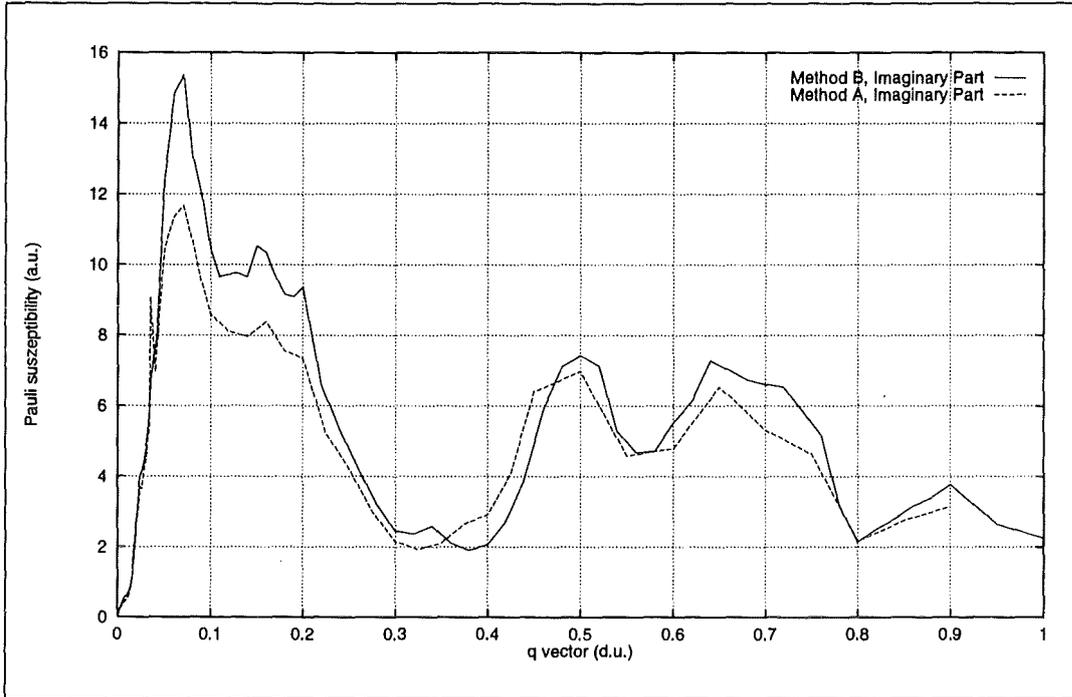


Abbildung 1.12: Vergleich von $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ nach den **Methoden A** und **B**. Eingezeichnet ist auch der nach **Methode B** berechnete Realteil $\Re\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$.

q	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
S_q^{VN} (Methode A)	2.54	2.92	3.50	4.84	6.64

Die Stärke von Enhancementeffekten wird bestimmt durch die Größe des niederfrequenten Interbandpeaks in der Spektralfunktion der Paulisuszeptibilität und durch die Größe des Kopplungsmatrixelements K_{xc} in der Bethe-Salpether-Gleichung (1.11). In elementarem Vanadium ist das Kopplungsmatrixelement an der Fermikante deutlich kleiner als in VN; entsprechend geringer fallen die Enhancementeffekte aus [Ste86]. Der Unterschied in den Spinfluktuationsamplituden, den die beiden Methoden für den niederfrequenten Interbandpeak der Paulisuszeptibilität ergeben, bewirkt somit das Auftreten der Instabilität. Die Ursachen für diese unterschiedlichen Ergebnisse für χ^P wurden im folgenden daher ausführlich diskutiert.

Auffällig ist ausßerdem, daß alle \mathbf{q} -Punkte, für die **Methode B** eine Instabilität liefert, in der $k_x k_y$ -Ebene (am Rande der Brillouinzone) liegen. In der (111)-Richtung ist die Blochfouriertransformierte $\chi_{\mathbf{q}}^P(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ am Zonenrand etwa 10% kleiner als in der $k_x k_y$ -Ebene. Dadurch kommt es trotz der erheblichen Enhancementeffekte (Stonerfaktor ≈ 5.5) in (111)-Richtung nicht zum Phasenübergang. Die Ursache für dieses Phänomen ist die würfelförmige Gestalt der Fermifläche (und anderer Äquienenergieflächen im \mathbf{q} -Raum für Energien $\approx \varepsilon_F$)

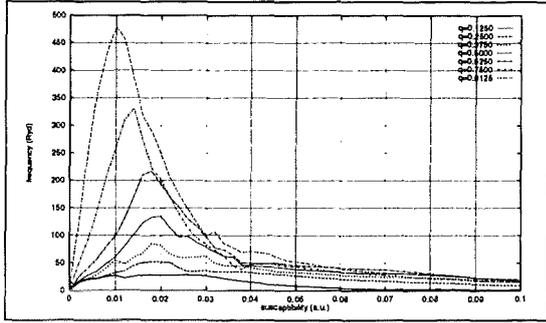


Abbildung 1.13: Imaginärteil der Spinsuszeptibilität $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ von VN in Abhängigkeit von $|\mathbf{q}|$ (\mathbf{q} in (100)-Richtung) und ω in RPA berechnet mit **Methode B**

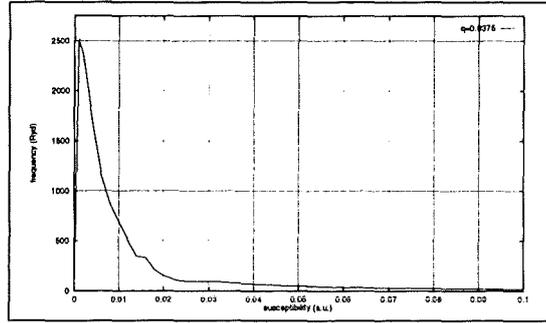


Abbildung 1.14: Imaginärteil der Spinsuszeptibilität $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ von VN für $\mathbf{q} = (\frac{15}{16}, 0, 0)$ in RPA berechnet mit **Methode A**

der t_{2g} -Valenzbänder 4 bis 6: Die zur Spinsuszeptibilität beitragenden Übergänge zwischen diesen Bändern sind dann am größten, wenn der zugehörige \mathbf{q} -Vektor senkrecht auf den Äquienergieflächen der beteiligten Bänder steht.

Aus den bisher diskutierten Ergebnissen schließen wir, daß in VN starke Spinfuktuationen auftreten, ihre Amplituden aber von der RPA überschätzt werden.

Vergleich mit V

Das Stoner-Enhancement S_q^V von V [Ste88a] für \mathbf{q} in (100)-Richtung ist für $q \rightarrow 0$ etwa gleich groß wie in VN. Für $\mathbf{q} \rightarrow 1$ nimmt S_q^V monoton ab (vgl. Tabelle), während S_q^{VN} für VN stark ansteigt.

q	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
S_q^V	2.50	2.15	1.91	1.89	1.81	1.63

Der Grund hierfür liegt darin, daß in V die Fermikante an der fallenden Flanke des bindenden Peaks der Zustandsdichte liegt, der durch einen Bereich niedriger Zustandsdichte vom antibindenden d-Zustandsdichtepeak getrennt ist. Die in VN massiv für größere \mathbf{q} -Werte und kleine ω auftretenden Streuprozesse über die Fermikante in den antibindenden Zustandsdichtepeak sind in V also nur für größere Frequenzen möglich.

Das unterschiedliche Verhalten von S_q in V und VN läßt sich anhand der üblichen modelltheoretischen Formel [Vos75, Kle83]

$$S_q = \frac{\chi}{\chi^P} = \frac{1}{1 - I(\epsilon_F)\chi^{P(V)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}, 0)} \quad (1.31)$$

verstehen. $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, 0)$ ist für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ gleich der Zustandsdichte an der Fermikante $n(\varepsilon_F)$. In guter Näherung kann man sich bei den betrachteten Substanzen auf den d-Drehimpulskanal und (bei VN) auf die V-Komponente beschränken.

Die Kopplungskonstante $I(\varepsilon_F)$ läßt sich mit unseren Daten durch

$$I(\varepsilon_F) = \frac{1}{4\pi} \int d\rho \rho^2 K_{xc}(\rho) R_d^4(\rho, \varepsilon_F) \quad (1.32)$$

berechnen. Das Ergebnis für V stimmt mit $I_V(\varepsilon_F) = 0.026$ gut mit dem Literaturwert von 0.024 [Mor78] überein. Für VN erhalten wir den wesentlichen größeren Wert von 0.036. Da die d-Zustandsdichte an der Fermikante, $n_d(\varepsilon_F)$, mit $21.6 \frac{\text{states}}{\text{atomRyd}}$ in V größer als die von VN mit $16.5 \frac{\text{states}}{\text{atomRyd}}$ ist, ist das Stoner-Enhancement für $q \rightarrow 0$ bei beiden Substanzen etwa gleich. Für $q \rightarrow 1$ fällt S_q für V, während S_q für VN stark ansteigt, weil $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, 0)$ in VN im Unterschied zu V mit q anwächst.

Der Grund, weshalb die Kopplungskonstante I in VN größer als in V ausfällt, liegt in der Energieabhängigkeit der d-Radialwellenfunktionen: Für höhere Energien konzentrieren sie sich im Inneren der WS-Kugel. In den Schaubildern (1.15) und (1.16) ist die Größe $R_d(\rho, \varepsilon)\sqrt{\rho}$ für VN und V für jeweils drei Energien im Vergleich aufgetragen: Für VN wurden als Energien die Fermienergie von V ($\varepsilon_F^V = 0.69\text{Ryd}$), die Fermienergie von VN ($\varepsilon_F^{\text{VN}} = 1.008\text{Ryd}$) und $\varepsilon = 1.23\text{Ryd}$, für V wurden $\varepsilon = 0.36\text{Ryd}$, ε_F^V und $\varepsilon_F^{\text{VN}}$ gewählt. Erkennbar ist, daß in beiden Substanzen der Peak der Kurven bei etwa 0.7 d.u. mit der Energie anwächst, während gleichzeitig der Tail am WS-Radius niedriger wird. (Bei gleichen Energien sind die Werte von $R_d(\rho, \varepsilon)\sqrt{\rho}$ für V etwas größer als für V. Dieser Umstand ist aber unerheblich, weil für die Spinfluktuationen nur die Werte der Radialfunktionen im Bereich der jeweiligen Fermienergie relevant sind.) Wegen der höheren Fermienergie von VN gegenüber V ist der Wert des Integranden $I(\varepsilon_F)$ von (1.32) in VN deutlich größer als in V: In den Schaubildern (1.17) und (1.18) ist hierzu die Größe $R_d^4(\rho, \varepsilon)\rho^2$ geplottet. Die Kurve für VN bei $\varepsilon = \varepsilon_F^{\text{VN}}$ hat einen Maximalwert von ≈ 1.05 , die Kurve für V bei $\varepsilon = \varepsilon_F^V$ hat dagegen nur einen Maximalwert von ≈ 0.7 .

Diskussion der Genauigkeit der Methoden A und B

Weil die abweichenden Ergebnisse für χ^P der Methoden A und B darüber entscheiden, ob unsere Rechnungen im Rahmen der RPA eine magnetische Instabilität am Zonenrand liefern oder nicht, wird nachfolgend die Genauigkeit der beiden Verfahren analysiert.

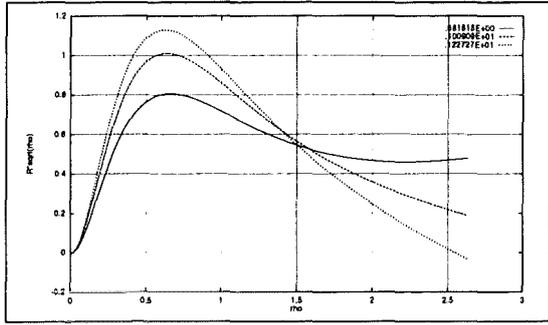


Abbildung 1.15: $R_d(\rho, \varepsilon)\sqrt{\rho}$ für VN

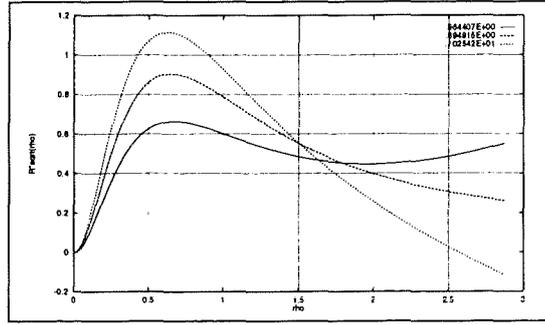


Abbildung 1.16: $R_d(\rho, \varepsilon)\sqrt{\rho}$ für V

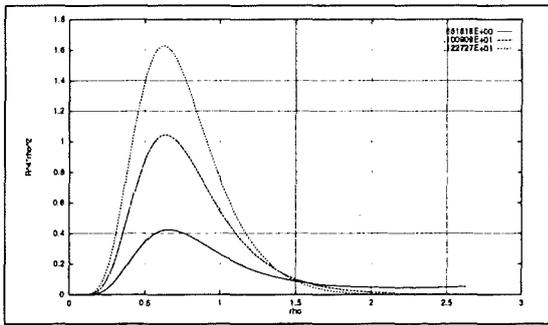


Abbildung 1.17: $R_d^4(\rho, \varepsilon)\rho^2$ für VN

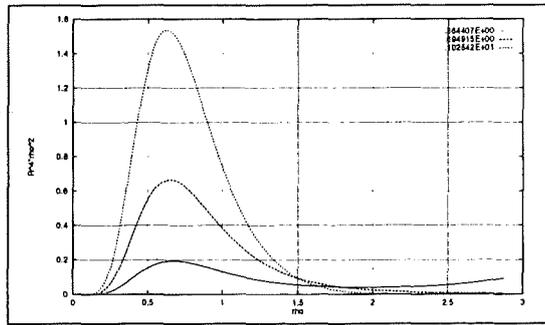


Abbildung 1.18: $R_d^4(\rho, \varepsilon)\rho^2$ für V

Zunächst soll veranschaulicht werden, weshalb die Größe der Enhancementeffekte so empfindlich von den Amplituden von χ^P abhängt. Dazu nähern wir die Matrixgleichung (1.23) durch eine skalare Gleichung, indem wir die Matrizen $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'}^P(\mathbf{q}, \omega)$ und $\hat{\chi}_{\kappa x, \kappa' x'}(\mathbf{q}, \omega)$ durch die Fouriertransformierten $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ und $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ ersetzen. K_{xc} muß wieder gegen einen geeigneten Mittelwert ausgetauscht werden. Bei der Bildung von \bar{K}_{xc} braucht nur das zu $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ hauptbeitragende Matrixelement (d-d-Streuung der V-Komponente) berücksichtigt zu werden. Es verbleibt eine skalare Gleichung der Form

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)}{1 - \chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)\bar{K}_{xc}}. \quad (1.33)$$

Aus den Abbildungen zum Realteil der Paulisuszeptibilität ist ersichtlich, daß $\Re\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für kleine Werte von ω bis $\omega \approx 0.1\text{Ryd}$ auf einem Plateau verläuft, um dann mit einer steilen Flanke auf etwa ein Drittel des Plateau-Werts abzufallen. Der Imaginärteil $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ strebt für $\omega \rightarrow 0$ gegen 0, ist also im ω -Bereich des Peaks von $\Re\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ so klein, daß wir den Nenner in (1.33) als näherungsweise reell ansehen können. Damit hat die Näherungsformel einen Pol für $1 - \chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)\bar{K}_{xc} = 0$: Der Wert von $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ reagiert sehr empfindlich auf Änderungen von $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$.

Im folgenden werden alle Punkte diskutiert, die für die Genauigkeit der beiden Methoden ausschlaggebend sind:

- Die wesentlichste Näherung der **Methode A** besteht in der Energieentwicklung der Radialwellenfunktionen $R_l(\rho\kappa, \varepsilon)$. Da die Entwicklungskoeffizienten $\hat{R}_{l\nu}(\rho\kappa)$ gemäß (1.20) in der vierten Potenz in die Elemente der Wechselwirkungsmatrix $\hat{K}_{\kappa x, \kappa' x'}^{xc}$ nach (1.24) eingehen, wirken sich Ungenauigkeiten bei der Approximation der Radialwellenfunktionen drastisch auf die wechselwirkende Suszeptibilität χ aus. Bei **Methode B** müssen die Radialfunktionen nicht nach der Energie entwickelt werden, die Ungenauigkeiten können nicht auftreten. Die Energieentwicklung der $R_l(\rho\kappa, \varepsilon)$ bei **Methode A** läßt sich vermeiden, wenn man sich auf die Berechnung der Pauliususzeptibilität $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ direkt über Formel (1.16) beschränkt. Die Übergangsmatrixelemente $\langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle$ lauten in Termen der Bandstrukturgrößen:

$$\langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle = 4\pi \sum_{lm\kappa} i^{-l} c_{lm; \mathbf{k}\lambda}^{\kappa*} c_{lm; \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda'}^{\kappa} Y_{lm}(\hat{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_\kappa} \int_0^{r_{\kappa}^*} d\rho \rho^2 j_l(q\rho) R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda'})$$

Die Ergebnisse für $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ nach (1.16) und (1.25) stimmten für $\omega \leq 0.3\text{Ryd}$ sehr gut überein. Für noch größere Frequenzen ω weichen die Kurven um maximal 5% voneinander ab, weil die Energieentwicklung der Radialwellenfunktionen auf die Fermikante bezogen wurde: Je größer ω , desto weiter von ε_F entfernte Bänder tragen zu $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ bei. Je größer aber die Entfernung der Bänder $\varepsilon_{\mathbf{k}, \lambda}$ von der Fermikante ist, desto ungenauer wird die Energieentwicklung der $R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k}, \lambda})$. Die schlechtere Übereinstimmung der Ergebnisse nach (1.16) und (1.25) für größere ω -Werte ist also plausibel. Wegen des Gewichtungsfaktors $\frac{1}{\omega}$ in der Dispersionsrelation wirken sich solche Ungenauigkeiten im höherfrequenten Bereich von $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ nicht auf $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ aus. Die Benutzung der Energieentwicklung in **Methode A** kann somit als Ursache für die Abweichungen der Resultate der beiden Methoden ausgeschlossen werden.

- Die Approximation sämtlicher radialabhängiger Größen in **Methode B** durch bikubische Splines könnte nicht genau genug sein: Auch dies läßt sich durch direkte Berechnung der Übergangsmatrixelemente $\langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle$ mit den Daten der **Methode B** (Radialfunktionen, Bänder, Blochkoeffizienten) überprüfen: $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ wurde also sowohl über Formel (1.16) als

auch über (1.30) bestimmt und verglichen. Die Kurven, die man dabei erhält, sind völlig deckungsgleich (Abweichungen im Promillebereich). Damit ist gezeigt, daß die radialabhängigen Größen in der Tat sehr gut mit den Splineinterpolierten der **Methode B** beschrieben werden können.

- Der Übergang vom Strahlenmesh der **Methode A** zum prismatischen Mesh der **Methode B** könnte Genauigkeitseinbußen bei der Bestimmung der Brillouinzonebeiträge $I_{\lambda\lambda';\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ mit sich bringen: Zwischen den Meshpunkten interpoliert das Brillouinzoneintegrationsverfahren nur linear. Die geringere Dichte der bei **Methode B** verwendeten Meshpunkte könnte zu Ungenauigkeiten beim Abtasten der Banddispersion $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ führen. Um zu testen, ob die Punktdichte des prismatischen Mesh' ausreicht, wurde die Schrittweite des Meshs in k_x, k_y und k_z Richtung jeweils verdoppelt, die Punktdichte also verachtfacht. Sowohl die -nicht matrixelementgewichtete- Summe aller Brillouinzonebeiträge

$$I_{total} = \sum_{\lambda\lambda'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} I_{\lambda\lambda';\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$$

als auch die Pauliususzeptibilität auf dem feineren Mesh unterschieden sich nicht. Die Summen I_{total} der Brillouinzonebeiträge der **Methoden A** und **B** stimmen ebenfalls für alle benutzten Frequenzwerte ω sehr gut überein. Die \mathbf{k} -Meshs beider Methoden sind für eine genaue Brillouinzoneintegration hinreichend.

- Der maximale Drehimpuls l_{max} der Drehimpulsentwicklung (1.19) der Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\rho\kappa)$ der KKR-Bandstrukturrechnung ($l_{max} = 3$ bei V und $l_{max} = 2$ bei N) könnte zu niedrig sein. Wir berechneten deshalb auf dem prismatischen Mesh der **Methode B** die Pauliususzeptibilität gemäß (1.16) für $l_{max} = 4$ bei V und $l_{max} = 3$ bei N. Dabei stellten sich keine beachtenswerten Änderungen im Resultat ein (max. 2%). Zudem wurde im Rahmen der in Kapitel 1.8.1 näher beschriebenen KKR-Bandstrukturrechnungen gute Übereinstimmung der Zustandsdichten mit den Rechnungen anderer Autoren festgestellt. Insbesondere $l_{max} = 3$ für die V-Komponente wird allenthalben für ausreichend (V ist 3d-Übergangsmetall) gehalten. Zu den einschlägigen experimentellen Arbeiten, die in Kapitel 1.8.2 vorgestellt werden, sehen wir ebenfalls keine Widersprüche. Unsere Bandstrukturdaten sind also brauchbar und dem physikalischen Problem angemessen.
- Die Diskrepanzen in der (100)-Richtung zwischen den beiden Methoden könnten von Ungenauigkeiten bei der bei **Methode A** eingesetzten Interpo-

lation der Blochkoeffizienten $c_{lm;\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}$ stammen. Da in (1.16) zwei Matrixelemente auftreten, wirkten sich solche Abweichungen sogar quadratisch auf χ^P aus. Um diese Möglichkeit zu testen, wurden die interpolierten Blochkoeffizienten $c_{lm;\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}^\kappa$ durch direkt mit dem KKR-Bandstrukturprogramm für die Werte $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ bestimmte Blochkoeffizienten ersetzt: Der Austausch bewirkt, daß sich die Resultate der **Methoden A** und **B** für $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ sehr nahe kommen. Die Abweichungen der Ergebnisse der beiden Methoden beruhen somit eindeutig auf der Interpolation der Blochkoeffizienten, die bei **Methode B** durch die Wahl eines den \mathbf{q} -Vektoren kommensurablen Meshs vermieden wurde.

Auf der Basis direkt für alle $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ berechneter Bandstrukturen liefern beide Methoden sehr gut übereinstimmende Ergebnisse für $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ und $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$. Es ist deshalb davon auszugehen, daß diese Korrelationsfunktionen im Rahmen der RPA mit der maximal möglichen Genauigkeit bestimmt und alle Einflüsse numerischer Näherungen auf das Ergebnis eliminiert wurden. Die RPA sagt somit für VN extrem große Spinfluktuationen fast in der gesamten Brillouinzone und eine magnetische Instabilität am Zonenrand vorher. Dies wurde bislang von Experimenten nicht bestätigt. Zur Absicherung des theoretischen Ergebnisses ist es daher sinnvoll, andere, experimentell verfügbare Größen zum Vergleich mit unserer Rechnung heranzuziehen. Dazu bietet sich insbesondere die statische homogene Suszeptibilität, also der Spezialfall $\mathbf{q} = 0, \omega = 0$ an.

1.5 Diskussion verschiedener Austausch-Korrelationspotentiale

Wegen einer möglicherweise großen Empfindlichkeit der wechselwirkenden Spinsuszeptibilität χ auf Veränderungen des Kerns K_{xc} der Bethe-Salpeter-Gleichung (1.9) wurde eine Reihe von Parametrisierungen für das Austausch-Korrelationspotential getestet. Wir geben einen kurzen Überblick über die in der LSD üblicherweise verwendeten Parametrisierungen und zeigen, daß alle verwendeten Potentiale im Falle von VN zu sehr dicht beieinanderliegenden Ergebnissen für χ führen.

Die Austauschkorrelationsenergie ε_{xc} in der lokalen Näherung (1.3) läßt sich in einen Austauschterm ε_x und einen Korrelationsterm ε_c zerlegen:

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

Mit $\xi = \frac{|m|}{n}$ bezeichnet man die relative Magnetisierung. Von Barth und Hedin [Bar72] gewannen einen Ausdruck für $\varepsilon_{xc}(n, \xi)$ mittels einer RPA-artigen Näherung der dielektrischen Funktion. Sie gaben ihn in Form folgender Parametrisierung an:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xc}(r_s, \xi) &= \varepsilon_x(r_s, \xi) + \varepsilon_c(r_s, \xi) \\ &= \varepsilon_x(r_s, 0) + f(\xi)\{\varepsilon_x(r_s, 1) - \varepsilon_x(r_s, 0)\} \\ &\quad + \varepsilon_c(r_s, 0) + f(\xi)\{\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)\}\end{aligned}\quad r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$

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

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

ε_x ist der Hartree-Fock-Beitrag zu ε_{xc} :

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

In ε_c gehen im paramagnetischen und ferromagnetischen Fall zwei Konstanten der Parametrisierung ein:

$$\begin{aligned}\varepsilon_c(r_s, 1/0) &= -c^{f/p}G\left(\frac{r_s}{r^f/p}\right) \\ G(x) &= (1 + x^3)\ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3}\end{aligned}\quad (1.34)$$

Eine Reihe weiterer Autoren, die bei der Berechnung von ε_c über die RPA hinausgingen, übernahmen die von von Barth und Hedin benutzte Parametrisierung, gelangten dann aber zu anderen Werten der Parameter r^p , r^f , c^p und c^f :

Potential	r^p	r^f	c^p	c^f
von Barth und Hedin [Bar72]	30.0	75.0	0.0504	0.0254
Janak, Moruzzi und Williams [Jan75]	21.0	52.9	0.0450	0.0225
Gunnarson und Lundquist [Gun76]	11.4	15.9	0.0666	0.0406
Rajagopal [Raj80]	39.7	70.6	0.0461	0.0263

Ceperley und Alder [Cep80] berechneten mittels Monte Carlo Methoden die totale Energie des homogenen Elektronengases für paramagnetische und ferromagnetische Systeme. Nach Subtraktion der kinetischen Energie und der Austauschenergie erhielten sie die Korrelationsenergie. Sowohl Perdew und Zunger [Per81] als auch Vosko, Wilk und Nussair [Vos80] benutzten diese Monte Carlo Ergebnisse. Während Perdew und Zunger sich ebenfalls der Interpolationsformel (1.34) bedienten, benutzten Vosko, Wilk und Nussair eine Padé-Approximationstechnik.

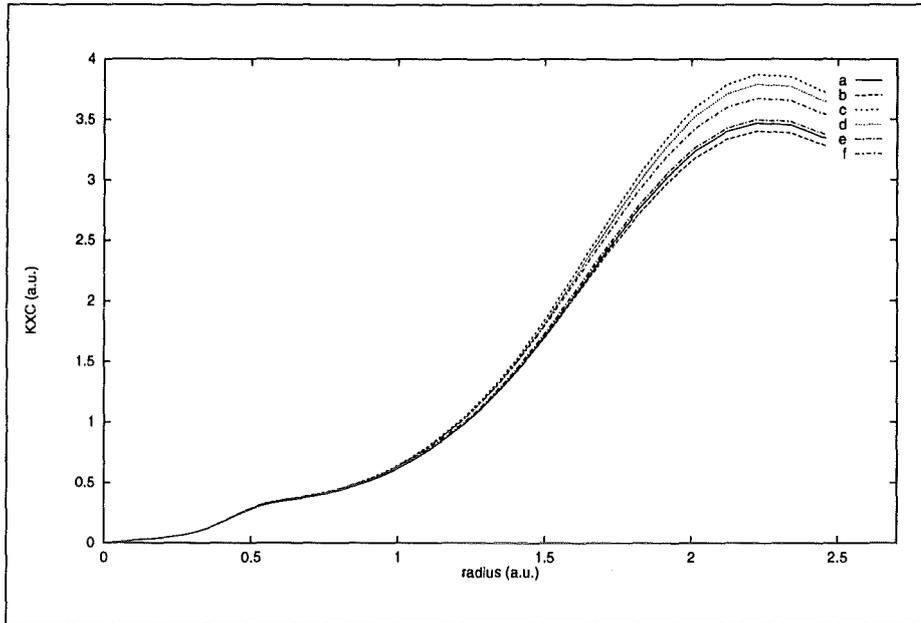


Abbildung 1.19: Kopplungspotentiale K_{xc} der V-Komponente von VN für unterschiedliche Parametrisierungen von E_{xc} :

- a: von Barth-Hedin Parametrisierung [Bar72]
- b: Ceperly-Alder Parametrisierung (Perdew-Zunger) [Per81]
- c: Moruzzi,Janak,Williams Parametrisierung [Jan75]
- d: Gunnarson-Lundqvist (basierend auf von Barth-Hedin) [Gun76]
- e: Rajagopal (basierend auf von Barth-Hedin) [Raj80]
- f: Vosko-Parametrisierung der Ceperley-Alder-Daten [Vos80]

Andere Autoren diskutierten den Einfluß von Nichtlokalitäten im Kopplungspotential. Ein kurzer Abriß der sonst noch erwogenen Modelle für ϵ_{xc} ist bei Götz [Göt93a] nachzulesen.

Wir berechneten den Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung, die Wechselwirkungsmatrix K_{xc} , für VN mit den Kopplungspotentialen der sechs zitierten Arbeiten. Die Kopplungspotentiale sind in Schaubild (1.19) für die V-Komponente geplottet. Die einzelnen Potentiale unterscheiden sich erst in der Nähe des WS-Radius' merklich. Da es sich bei V um ein 3d-Übergangsmetall handelt, sind in der Wechselwirkungsmatrix die Elemente von ausschlaggebender Bedeutung, an denen d-Radialwellenfunktionen beteiligt sind. In Schaubild (1.17) ist die Größe $\rho^2 R_l(\rho, \epsilon_F)^4$ an der Fermikante dargestellt, welche als Faktor im Integranden des wichtigsten Matrixelements auftritt. Der Peak der Kurve liegt weit im inneren der WS-Kugel, in einem Bereich also, in dem sich die diversen Kopplungspotentiale kaum voneinander unterscheiden. Dies führte bei den entsprechenden Rechnungen dazu, daß auch die mit diesen sehr ähnlichen Matrizen K_{xc} berech-

neten Kurven für $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ nur minimal voneinander abwichen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß unsere Ergebnisse für die Korrelationsfunktion $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ kaum von der Wahl eines speziellen Austausch-Korrelationspotentials abhängen.

1.6 Spinpolarisierte Rechnungen zur Elektronenstruktur von VN

Eine weitere Möglichkeit für die Überschätzung der Spinfluktuationen in VN durch die RPA könnte das Vorliegen einer magnetischen Ordnung sein. Bei einer spinpolarisierten Bandstrukturrechnung müßte dann ein nichtverschwindendes magnetisches Moment des Grundzustands gesehen werden.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde eine spinpolarisierte Bandstrukturrechnung für VN durchgeführt. Hierzu wurde jedoch nicht das KKR-, sondern ein LMTO-Bandstrukturverfahren eingesetzt. Die mit der LMTO-Methode erzeugten Einteilchenzustände erfüllen -im Gegensatz zur KKR-Methode- nicht die Genauigkeitsanforderungen, die bei der Berechnung von Korrelationsfunktionen zur Bildung der Matrixelemente $\langle \mathbf{k}\lambda | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}\lambda' \rangle$ wünschenswert ist. Zuverlässige Aussagen über das etwaige Vorliegen eines magnetisch geordneten Grundzustands sind aber durch Anwendung der LMTO möglich.

Die Idee, spinpolarisierte Rechnungen an VN auszuführen, entstammte einem Vergleich mit den Verhältnissen in den Systemen Cr und CrN:

Cr ist das im Periodensystem V benachbarte Element. Metallisches Cr ordnet unterhalb $T_N = 312\text{K}$ antiferromagnetisch mit einer Spinwelle, deren Wellenvektor \mathbf{q} in (100)-Richtung weist und transversal polarisiert ist. Unterhalb einer Spinflüptemperatur von $T_f = 122\text{K}$ ist die Spinwelle longitudinal polarisiert. Bei tiefen Temperaturen beträgt das magnetische Moment an der Maximalamplitude der Spinwelle $0.59\mu_B$ pro Atom. Die magnetische Suszeptibilität in diesem System ist klein, lokale magnetische Momente oberhalb T_N existieren nicht [Mor85].

Bei CrN tritt bei einer Néel-Temperatur von $T=273\text{ K}$ [Ibb92] ein antiferromagnetischer Phasenübergang auf, er wird begleitet von einer orthorombischen Verzerrung des B1-Gitters (Raumgruppe Pnmm) [Ibb92, Cor60, Nas69]. Es ist bislang das einzige Übergangsmetallnitrid oder -carbid, von dem ein solcher Grundzustand bekannt ist. CrN besitzt -wie die meisten Übergangsmetallnitride und

-carbide- NaCl(B1)-Struktur. Allerdings ist aufgrund des zusätzlichen Valenzelektrons bei CrN gegenüber VN die Zustandsdichte an der Fermikante erheblich höher. Dies hat Papaconstantopoulos et al [Pap85] vermuten lassen, daß in CrN ein ferromagnetischer Phasenübergang existiert, weil das Stonerkriterium $In(\varepsilon_F) \geq 1$ schon für den Wellenvektor $\mathbf{q} = 0$ erfüllt ist, das heißt der Nenner in Formel (1.31) ≤ 0 wird. Für I gilt [Vos75, Kle83]:

$$\chi = \mu_B^2 \frac{n(\varepsilon_F)}{1 - I_F n(\varepsilon_F)}$$

Für VN ist das Stonerkriterium wegen der geringeren Zustandsdichte an der Fermikante für $\mathbf{q} = 0$ allerdings nicht erfüllt.

Um konkrete Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde zunächst das System CrN einer spinpolarisierten Bandstrukturrechnung unterzogen. Zum Vergleich kann dabei eine Arbeit von Mavromaras et al [Mav94] herangezogen werden, in der erstmals mit selbstkonsistenten ASW-Bandstrukturrechnungen (augmented spherical waves) die orthorombische, antiferromagnetische Phase genauer untersucht wurde. Die Autoren berechneten die Grundzustandsenergie unter der Annahme einer paramagnetischen (P), einer ferromagnetischen (F) und zweier antiferromagnetischer (AF1, AF2) Konfigurationen.

Die AF1- und AF2-Struktur unterscheiden sich nicht im Aufbau der Elementarzelle, sondern nur durch die Ausrichtung der Spins in Ebenen senkrecht zur c-Richtung: Entweder kompensieren sich die Spinmomente innerhalb jeder Ebene (AF1) oder sie koppeln ferromagnetisch innerhalb einer Ebene und die Ebenen sind wiederum antiferromagnetisch gekoppelt (AF2).

Die Elementarzelle der orthorombischen Struktur enthält vier Metall- und vier N-Atome, deren Relativkoordinaten der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen sind:

Cr \uparrow	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	N	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
	$\frac{7}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{7}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cr \downarrow	$\frac{5}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	N	$\frac{5}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Der Ursprung liegt bezüglich eines Cr-Atoms bei der Position $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0)$. Die Koordinaten sind in Einheiten von $\frac{a}{2}$ gemessen. Die für die Cr-Atome angegebenen Spinorientierungen entsprechen der AF2-Struktur. Die y-Koordinaten sind noch mit dem $\frac{b}{a}$ -Verhältnis, die z-Koordinaten mit dem $\frac{c}{a}$ -Verhältnis zu multiplizieren. Es gilt $\frac{b}{a} = 0.5149$ und $\frac{c}{a} = 0.7181$. Abbildung (1.20) illustriert die Spinorientierungen in den beiden antiferromagnetischen Konfigurationen.

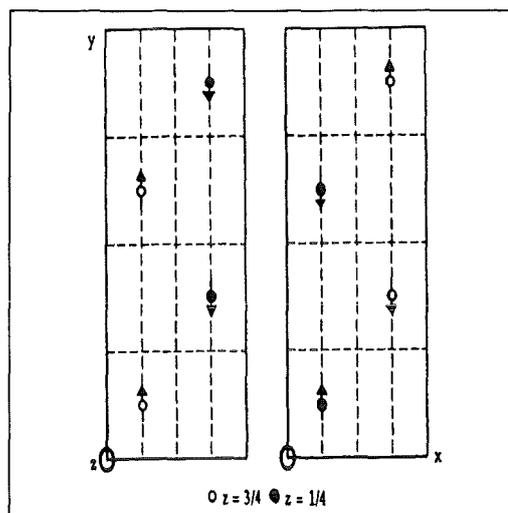


Abbildung 1.20: AF1- und AF2-Struktur

Mavromaras et al zeigten, daß für die Grundzustandsenergien gilt: $E_P > E_F > E_{AF2} > E_{AF1}$. Als magnetische Momente fanden sie $2.44\mu_B$ (AF1) und $2.3\mu_B$ (AF2), was gut mit dem experimentellen Wert von $2.41\mu_B$ [Cor60, Nas69] übereinstimmt ($a = 5.757\text{\AA}$ bei $T=77\text{k}$).

Wir berechneten aus unseren LMTO-Elektronenstrukturdaten die Zustandsdichte für den paramagnetischen Fall und den antiferromagnetischen Fall in der AF2-Konfiguration. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mavromaras ist sehr gut. Die paramagnetische Zustandsdichte ist in Abbildung (1.21) zusammen mit der LMTO-Zustandsdichte von VN -worauf wir später noch eingehen- angegeben, die antiferromagnetische Zustandsdichte ist in Abbildung (1.22) zu sehen: An der Fermikante beträgt die paramagnetische Zustandsdichte nach unserer Rechnung $55 \frac{\text{states}}{\text{f.u.Ryd}}$. Der höhere Wert von $73.44 \frac{\text{states}}{\text{f.u.Ryd}}$ bei Mavromaras et al kommt dadurch zustande, daß die Fermikante bei ihrer Rechnung gerade die Spitze eines sehr scharfen Peaks der Cr-3d-Struktur trifft. Der wesentliche Unterschied der antiferromagnetischen gegenüber der paramagnetischen Zustandsdichte besteht in der Aufspaltung des 3d-Zustandsdichtepeaks an der Fermikante. ϵ_F liegt an der zu einem Minimum hin abfallenden Flanke der Zustandsdichte. Unser Ergebnis für die Zustandsdichte an der Fermikante liegt hier etwas höher als der Wert von $13.89 \frac{\text{states}}{\text{f.u.Ryd}}$ nach [Mav94]. Diese Abweichung ist aber in Anbetracht der großen Steigung der Zustandsdichtekurve im Bereich der Fermikante nicht von Bedeutung.

In Schaubild (1.23) sind zusätzlich die partiellen Zustandsdichten für die bei-

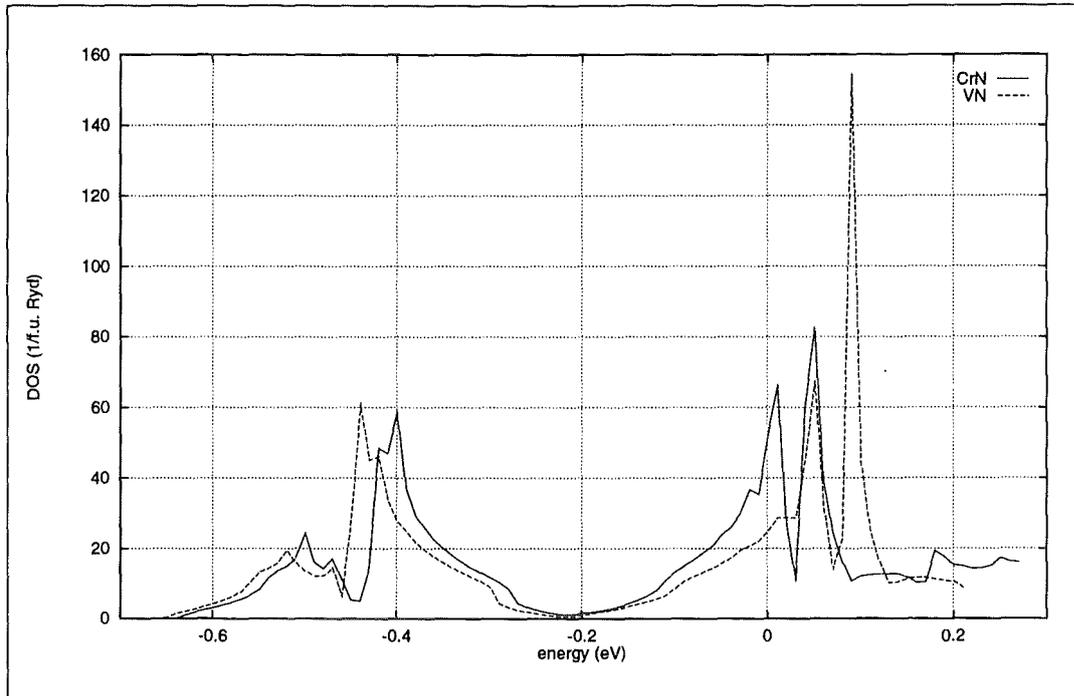


Abbildung 1.21: Totale Zustandsdichten von CrN und VN für die paramagnetische Struktur (1 Formeleinheit (f.u.) entspricht 1 Metall- und 1 N-Atom)

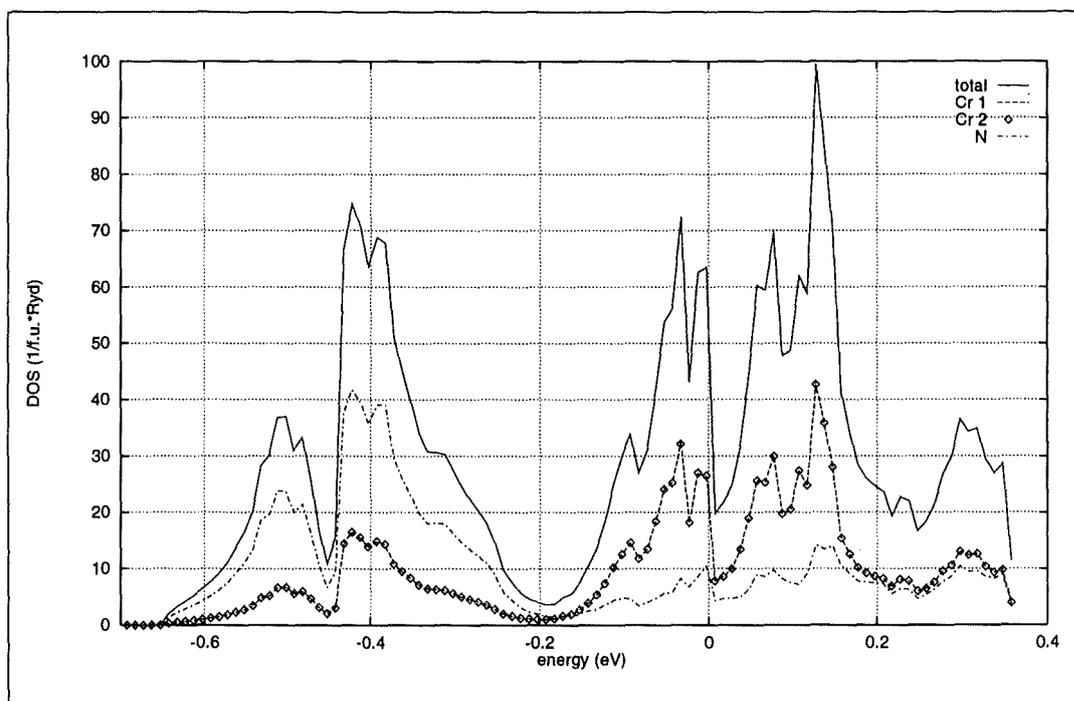


Abbildung 1.22: Totale Zustandsdichten von CrN für die AF2-Struktur (1 Formeleinheit (f.u.) entspricht 2 Cr_{\uparrow} , 2 Cr_{\downarrow} und 4 N-Atomen)

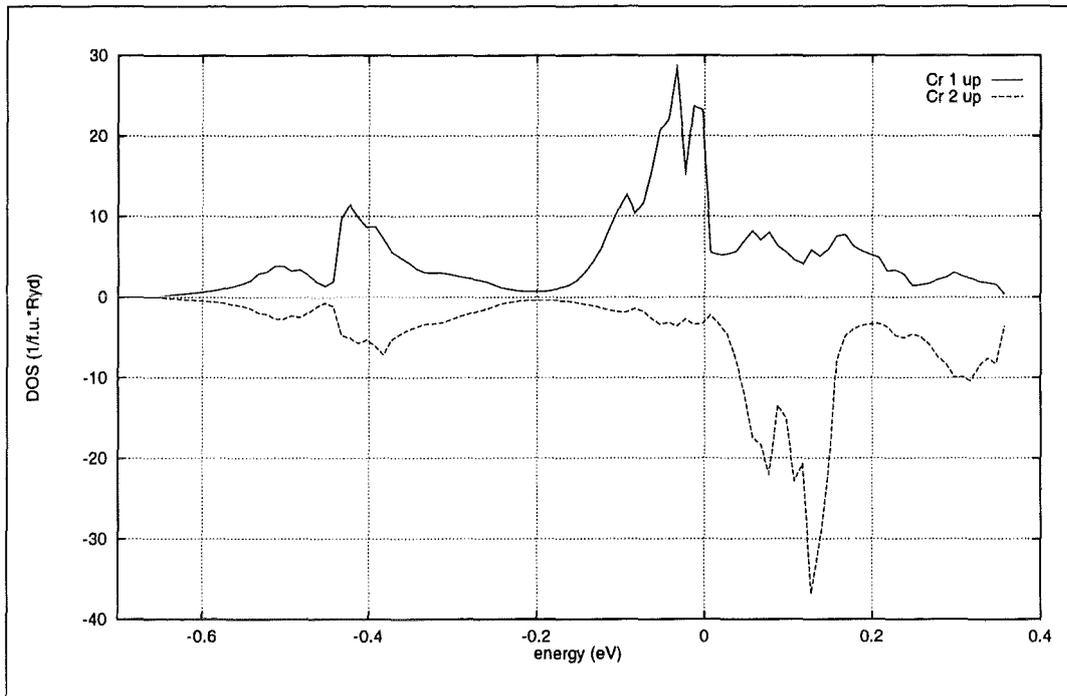


Abbildung 1.23: Zustandsdichten der beiden Cr-Untergitter der AF2-Struktur (1 Formeleinheit (f.u.) entspricht 2 Cr_{\uparrow} , 2 Cr_{\downarrow} und 4 N-Atomen)

den Cr-Untergitter der AF2-Struktur aufgetragen: Auch die partiellen Zustandsdichtekurven weisen an der Fermikante jeweils ein Minimum auf, weswegen die niedrige Gesamtzustandsdichte bei ε_F zustandekommt. Zur Ausbildung eines Gaps -wie etwa in CrO_2 - kommt es jedoch nicht. Dennoch gibt es Ähnlichkeiten in der Zustandsdichte der Systeme CrN und CrO_2 [Mav94]: In CrO_2 existiert ein Gap von 2 eV in der Minoritätsspinzustandsdichte, welches zur vollständigen Polarisierung der Majoritätsspins ($\mu_{\text{Cr}} = 2\mu_B$) führt [Mat92].

Unser Wert für das magnetische Moment der antiferromagnetischen Struktur (AF2) $2.21\mu_B$ ordnet sich gut in die zitierten Werte ein.

Das Auftreten von Antiferromagnetismus hängt nicht sehr stark von der angenommenen Ausrichtung der magnetischen Momente ab, wie Rechnungen zu einer tetragonalen Struktur zeigen: Die Rechnungen zur tetragonalen Struktur führen jedoch nur auf ein Nebenminimum der Grundzustandsenergie und ergeben ein etwas niedrigeres magnetisches Moment von $2.08\mu_B$.

Die Testrechnungen an CrN zeigten, daß unsere LMTO-Rechnungen geeignet sind, die experimentell wie theoretisch abgesicherte magnetische Ordnung des Grundzustands eines dem VN strukturell eng verwandten Systems hinreichend genau zu reproduzieren. Wir können also davon ausgehen, daß sich mit der-

selben Methode auch für VN quantitativ zuverlässige Vorhersagen über dessen magnetische Eigenschaften machen lassen.

Für VN wurde die gleiche magnetische Struktur wie bei CrN angenommen; insgesamt wurden drei magnetische Strukturen für VN gerechnet:

- tetragonale Struktur; die Magnetisierung weist wie der \mathbf{q} -Vektor der Spin-suszeptibilitätsrechnung in (100)-Richtung.
- orthorombische AF1-Struktur wie in CrN nach Corliss et al [Cor60]
- orthorombische AF2-Struktur wie in CrN nach [Nas69]

Die aus den spinpolarisierten Rechnungen resultierende Zustandsdichte von VN unterscheidet sich nur unwesentlich von der für den paramagnetischen Fall mit der KKR-Methode bestimmten. Die Fermikante sitzt ebenfalls an der steigenden Flanke des antibindenden Metall-3d-Peaks.

Die paramagnetische Zustandsdichte von VN ähnelt zudem stark der von CrN. Allerdings ist die Zustandsdichte von CrN aufgrund des zusätzlichen Valenzelektrons am Metall-Atom allgemein größer als die von VN. Die totalen Zustandsdichten von VN und CrN sind zum Vergleich in Schaubild (1.21) übereinandergeplottet.

Die AF1- und AF2-Strukturen sind im Falle von CrN diejenigen mit der niedrigsten Grundzustandsenergie nach [Mav94]. Deshalb vermuteten wir, daß die Situation in VN ähnlich ist. Das für VN berechnete magnetische Moment ist sehr viel kleiner als bei CrN. Es liegt für die drei getesteten Konfigurationen jeweils bei etwa $0.018\mu_B$.

Bei den selbstkonsistenten LMTO-Rechnungen für VN wurde eine Abhängigkeit des berechneten magnetischen Moments von der Zahl der verwendeten \mathbf{k} -Punkte in der Brillouinzone beobachtet: Je feiner das \mathbf{k} -Mesh gewählt wurde, desto geringer fiel das resultierende magnetische Moment aus. Die Konvergenzgeschwindigkeit des selbstkonsistenten LMTO-Verfahrens ist im Fall von VN sehr langsam. Diese Symptome interpretieren wir als Indiz für das Vorliegen starker Spinfluktuationen, die das System in die Nähe eines antiferromagnetischen Phasenübergangs treiben.

Das Bandstrukturprogramm gestattet nur die Berechnung des magnetischen Moments für kommensurable \mathbf{q} -Vektoren. Sollte in VN eine Spinwelle für einen

inkommensurablen Wellenvektor in der Nähe von $|\mathbf{q}| = 1$ ein größeres magnetisches Moment existieren, könnte es also durch diese Art von Rechnungen nicht erfaßt werden.

Die mit der Bandstrukturrechnung erzeugten spinabhängigen Austausch-Korrelationspotentiale $K_{xc\uparrow}$ und $K_{xc\downarrow}$ differieren nur um wenige Prozent vom K_{xc} der nichtspinpolarisierten Rechnung. Aus den gleichen Gründen, die bei der Erörterung des Einflusses unterschiedlicher Parametrisierungen für K_{xc} in Kapitel 1.5 aufgeführt wurden, können sich so geringe Änderungen nicht stark auf die Enhancement-Effekte bei der Spinsuszeptibilität auswirken.

Der Nachweis eines sehr schwachen magnetischen Moments des Grundzustands von VN ist ein Beleg für das massive Auftreten von Spinfluktuationen. Auch das Vorliegen einer Spinwelle kann nicht ausgeschlossen werden. Trotz der sehr ähnlichen Kurvenprofile der totalen Zustandsdichten von VN und CrN, sind die magnetischen Effekte im Gegensatz zu CrN nur sehr schwach ausgeprägt. Eine Überschätzung der Spinfluktuationsamplituden durch Ignorieren einer antiferromagnetischen Ordnung des Grundzustandes liegt in unserer RPA-LSDA-Rechnung damit nicht vor.

1.7 Vergleich mit NbN

Die ab-initio Berechnung der Spinfluktuationen von VN wurde im direkten Vergleich mit NbN [Sch93] durchgeführt. Trotz gleicher Kristallstruktur und Anzahl von d-Elektronen, unterscheiden sich diese Hartstoffe erheblich. In Schaubild (1.24) sind die totale Zustandsdichte von NbN und die partiellen Dichten der Nb-d- und N-p-Zustände eingetragen. Die Zustandsdichte an der Fermikante beträgt mit $12.5 \frac{\text{states}}{\text{atomRyd}}$ nur rund die Hälfte der Zustandsdichte bei VN.

Enhancementeffekte sind in NbN nicht von Bedeutung. In Schaubild (1.25) sind für die Wellenvektoren $\mathbf{q} = (0.1, 0, 0)$ und $\mathbf{q} = (1.0, 0, 0)$ die Paulisuszeptibilität $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ und die wechselwirkende Suszeptibilität $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ in Abhängigkeit von ω aufgetragen. Man erkennt, daß die Spinfluktuationsamplituden durch Berücksichtigung der Austausch-Korrelationseffekte nur geringfügig zunehmen.

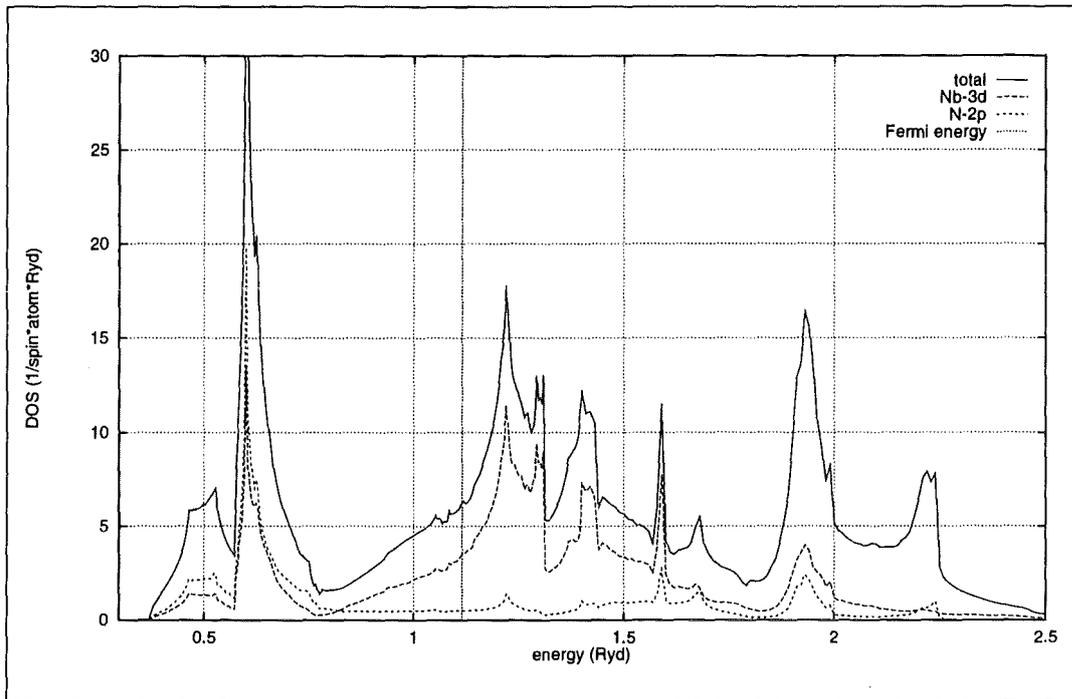


Abbildung 1.24: Totale und partielle Zustandsdichten von NbN

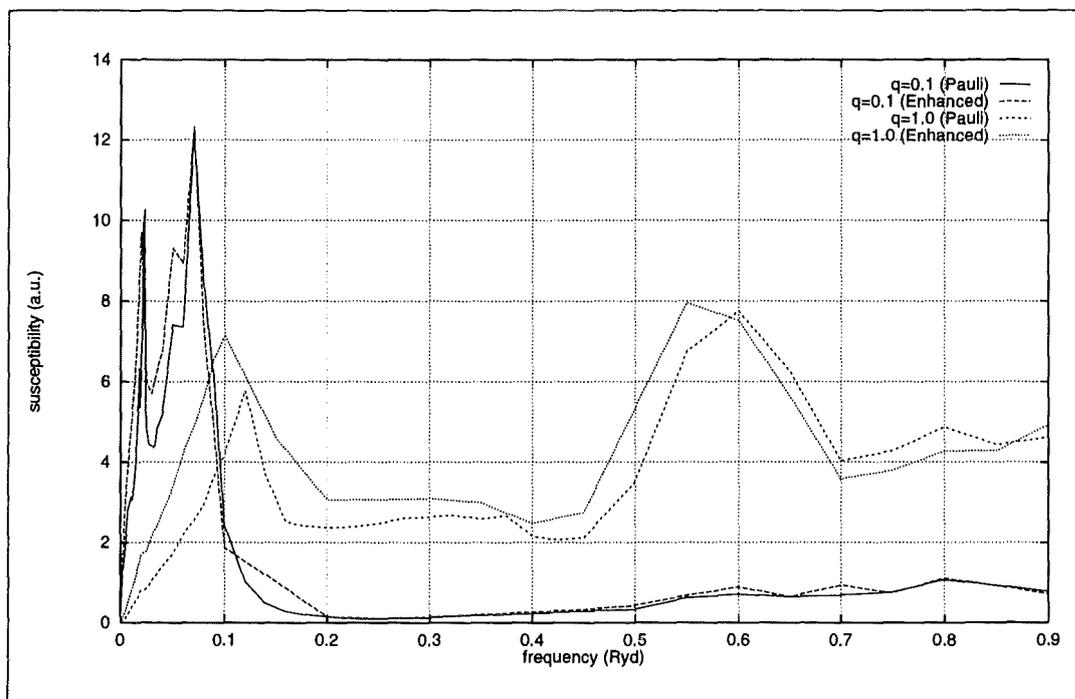


Abbildung 1.25: Imaginärteil der Paulisuszeptibilität, $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$, und der wechselwirkenden Suszeptibilität, $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$, von NbN in Abhängigkeit von ω für $q=0.1$ und $q=1.0$ (q in (100)-Richtung)

1.8 Elektronenstruktur von VN

1.8.1 Eigene Rechnungen

Nur wenn die als Eingabedaten für alle Rechnungen nötigen Energiebänder $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ und Blochzustandsvektoren $c_{lm;\mathbf{k}\lambda}^\kappa$ realistisch sind, können daraus berechnete Folgegrößen wie die Korrelationsfunktionen $\Im\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ und $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ richtig bestimmt werden. Wir haben deshalb unsere Ergebnisse zur Elektronenstruktur von VN ausführlich mit theoretischen und experimentellen Befunden anderer Autoren verglichen.

Unsere Elektronenstrukturdaten wurden mit einer skalarrelativistischen KKR-Bandstrukturrechnung unter Verwendung des Austauschkorrelationspotentials von von Barth und Hedin [Bar72] bestimmt. Mit dem verwendeten Energiebereich von etwa 2.8 Ryd wurden zwölf Valenzbänder erfaßt. Als Gitterkonstante wurden $ag = 7.8232a.u.$ und als muffin-tin Radien $r_{MT}^V = 2.0789a.u.$ und $r_{MT}^N = 1.839a.u.$ benutzt. Am V-Atom wurden Drehimpulskomponenten bis $l = 3$ (f-Streuung), am N-Atom bis $l = 2$ (d-Streuung) berücksichtigt. Das VN_x-System besitzt drei stabile Phasen:

- eine bcc-Phase bis zu $x = 0.15$
- eine hexagonale Phase für $0.37 \leq x \leq 0.49$
- eine fcc-Phase mit NaCl-Struktur für $0.72 \leq x \leq 1.$

Für die in dieser Arbeit durchgeführten ab initio-Berechnungen ist nur die stöchiometrische Stickstoffkonzentration zugänglich. Folglich wurden die Berechnungen für die NaCl-Struktur durchgeführt.

Die totale Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ ist in Abb.(1.26) dargestellt. Sie ist auf ein Atom und eine Spinrichtung normiert und wurde aus der Energiedispersion der Bänder ermittelt [Eco79]:

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \int_{\Omega_{WS}} d\rho \Im g(\rho, \rho, \varepsilon) = \sum_{\lambda} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (1.35)$$

Der bindende Peak in der Zustandsdichte stammt von den ersten drei berechneten Valenzbändern mit einer ausgeprägten Hybridisierung von N-2p- und V-3d-Zuständen. Daran schließt sich ein Gebiet geringer Zustandsdichte an, welchem die wesentlich höhere antibindende Peakstruktur der V-d-Bänder 4 bis 8

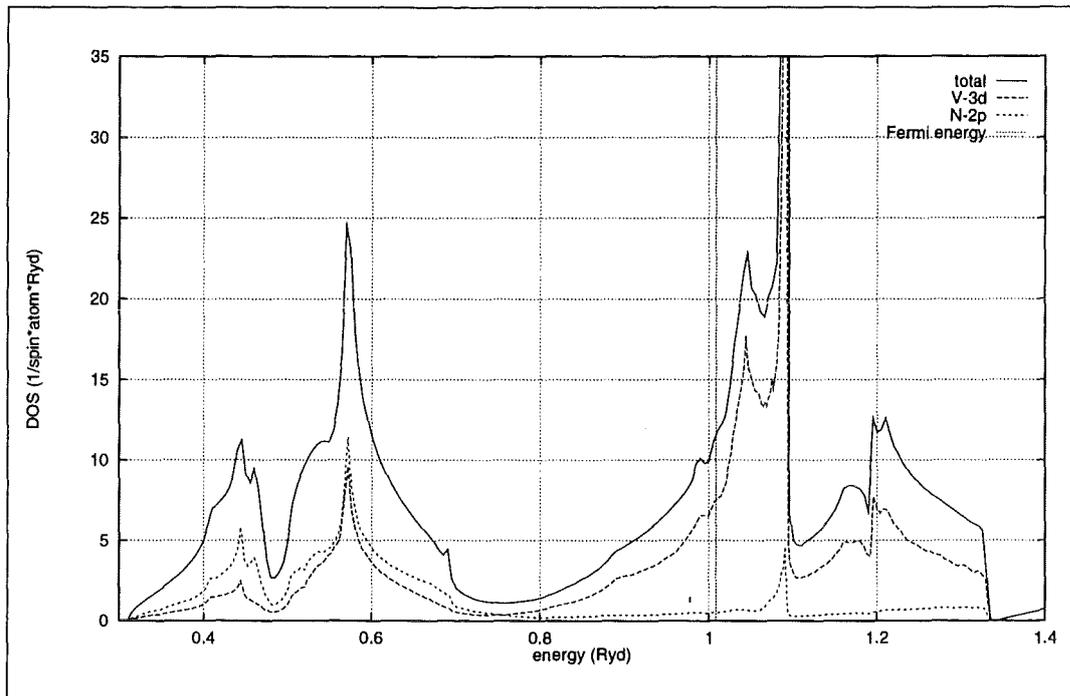


Abbildung 1.26: Totale integrierte Zustandsdichte von VN im Energiebereich der Bandstrukturrechnung

mit t_{2g} - und e_g -Symmetrie folgt. Die Fermikante liegt bei $\epsilon_F = 1.008 \text{ Ryd}$ an der steigenden Flanke dieser Peakstruktur.

Abb.(1.27) löst den Energiebereich um die Fermikante nach den Beiträgen der einzelnen Bänder zur Zustandsdichte auf. Die weiteren Betrachtungen konzentrieren sich vornehmlich auf die t_{2g} -Bänder 4 bis 6. Während der flache, bindende Teil der V-d-Peakstruktur vorwiegend von Beiträgen des Bandes 4 bestimmt wird, besteht der scharfe antibindende Peak direkt oberhalb der Fermikante aus Beiträgen der Bänder 5 und 6.

Die energetisch etwas nach oben abgesetzte Struktur von 1.1 Ryd bis 1.3 Ryd beruht auf den e_g -Bändern 7 und 8. Die noch höher liegenden Bänder sind zu weit von der Fermikante entfernt, um bei für die Spinsuszeptibilität relevanten Übergängen von Bedeutung zu sein.

Soweit sich die Energiebereiche überlappen, besteht gute Übereinstimmung unserer Daten mit den APW-Resultaten von Neckel et al [Nec76]. Eine jüngere Arbeit stammt von Blaha und Schwarz [Bla87a]. Sie ist hier vor allem deshalb interessant, weil sie die konventionelle APW- und die full potential- LAPW-Methode gegenüberstellt. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis daß die Fehler, die durch die Benutzung der muffin-tin-Näherung für das Kristallpotential bei der

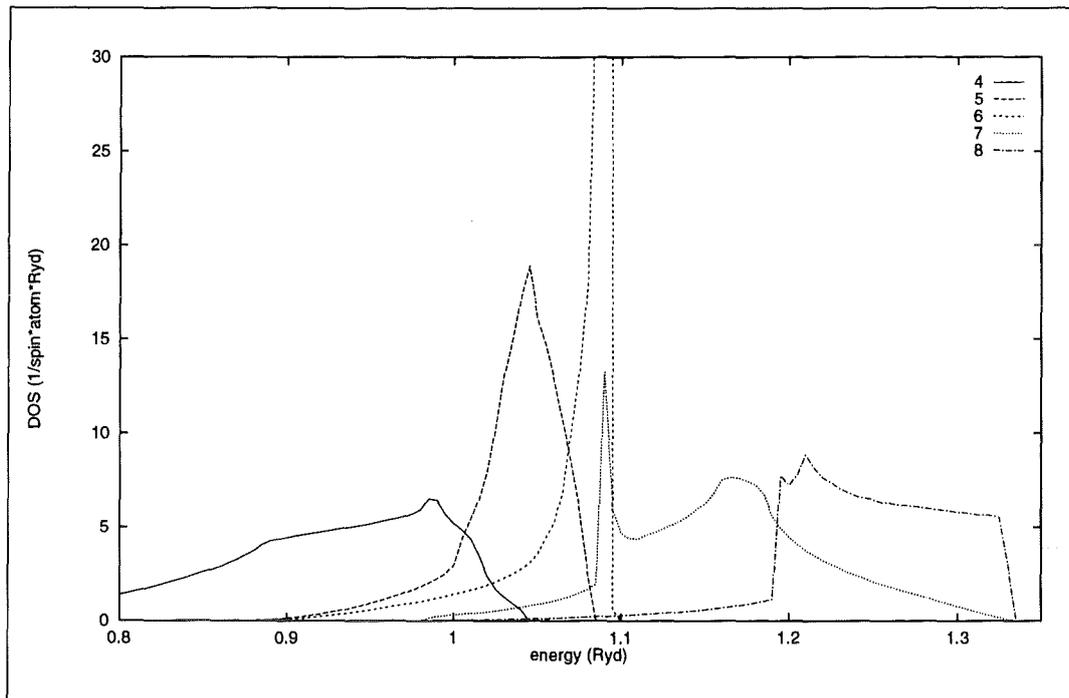


Abbildung 1.27: Zustandsdichte von VN im Bereich um die Fermikante ε_F aufgelöst nach einzelnen Bändern

APW-Rechnung verursacht werden, vernachlässigbar sind. Damit erscheint auch der Gebrauch von muffin-tin-Potentialen im Rahmen dieser Arbeit gerechtfertigt.

Für die Zustandsdichte an der Fermikante $n(\varepsilon_F)$ ergeben sich folgende Werte:

	$n(\varepsilon_F)$ <small>states cellRyd</small>
Marksteiner et al [Mar86]	25.68
Papaconstantopoulos et al [Pap85]	30.48
Geibel et al [Gei85]	26.5
Diese Arbeit	23.20

Die Unterschiede in $n(\varepsilon_F)$ sind aus der Lage der Fermikante an der steilen Flanke des antibindenden d-Peaks erklärbar: Schon eine minimale Verschiebung der Fermikante bewirkt eine große Schwankung in der Zustandsdichte.

Pai, Sathe und Marathe [Pai90] führten selbstkonsistente LCAO-Bandstrukturrechnungen für VN aus. Der berechnete Ladungstransfer beträgt $2.0e$. Dieser Wert ist im Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis von $1.2e$ [Kub87] deutlich zu groß.

1.8.2 Experimentelle Befunde

Im folgenden soll ein kleiner Überblick über experimentelle Arbeiten zur Elektronenstruktur von VN präsentiert werden. Die Meßergebnisse stimmen untereinander gut überein, obwohl verschiedene Untersuchungsmethoden zum Einsatz kamen. Im großen und ganzen wird von den Experimenten die Richtigkeit der Bandstrukturrechnungen für die besetzten Valenzbänder bestätigt. Für die unbesetzten Bänder liegen leider keine Messungen vor.

UPS

In einer vielbeachteten Arbeit von Schubert, Shelton und Wolf [Sch81] wurde an polykristallinen VN_x -Proben mit ($0.0 \leq x < 0.96$) mit winkelintegrierten UPS-Experimenten an He- und Ne-Resonanzlinien die Zustandsdichte im Bereich der Fermikante bestimmt. In Schaubild (1.28) wird ihr Ergebnis mit der von uns berechneten Zustandsdichte verglichen. Die Übereinstimmung ist recht gut, falls man die beim Experiment Verbreiterungen bewirkenden Vielteilcheneffekte berücksichtigt. Die Breite des V-3p-N-2p-Zustandsdichtepeaks von 0.63 Ryd ist in etwa gleich.

ARUPS

Lindström et al [Lin87] nahmen ARUPS-Untersuchungen an einem $VN_{0.89}(100)$ -Einkristall vor. Der Kristall wurde durch Zonenschmelzen aus polykristallinem Material hergestellt und in hochreiner Stickstoffatmosphäre getempert. Für die Messung wurde Synchrotronstrahlung mit Photonenergien von 17 eV bis 60 eV benutzt. Entlang der Γ -X-Richtung wurde die Banddispersion bestimmt und mit der theoretischen Banddispersion von Neckel et al [Nec76] verglichen (Schaubild (1.29)). Die gemessenen Bandbreiten sind deutlich geringer als die theoretisch berechneten. Die beiden experimentell ermittelten Δ_5 -Bänder sind am Γ -Punkt um 0.55 eV nach oben ($\Gamma_{25'}$) bzw. um 1.95 eV nach unten (Γ_{15}) verschoben. Das Minimum des experimentellen Δ_1 -Bandes liegt allerdings nur 0.12 eV unterhalb seines theoretischen Minimums. Der Grund für die erheblichen Diskrepanzen, insbesondere beim Δ_5 -Band, ist nach Meinung der Autoren hauptsächlich die unterstöchiometrische N-Konzentration der Probe. Bei -2.8 eV wurde zudem ein von der Theorie nicht wiedergegebenes Band gefunden, welches ebenfalls durch die Fehlstellen verursacht wird. Rechnungen zu unterstöchiometrischem

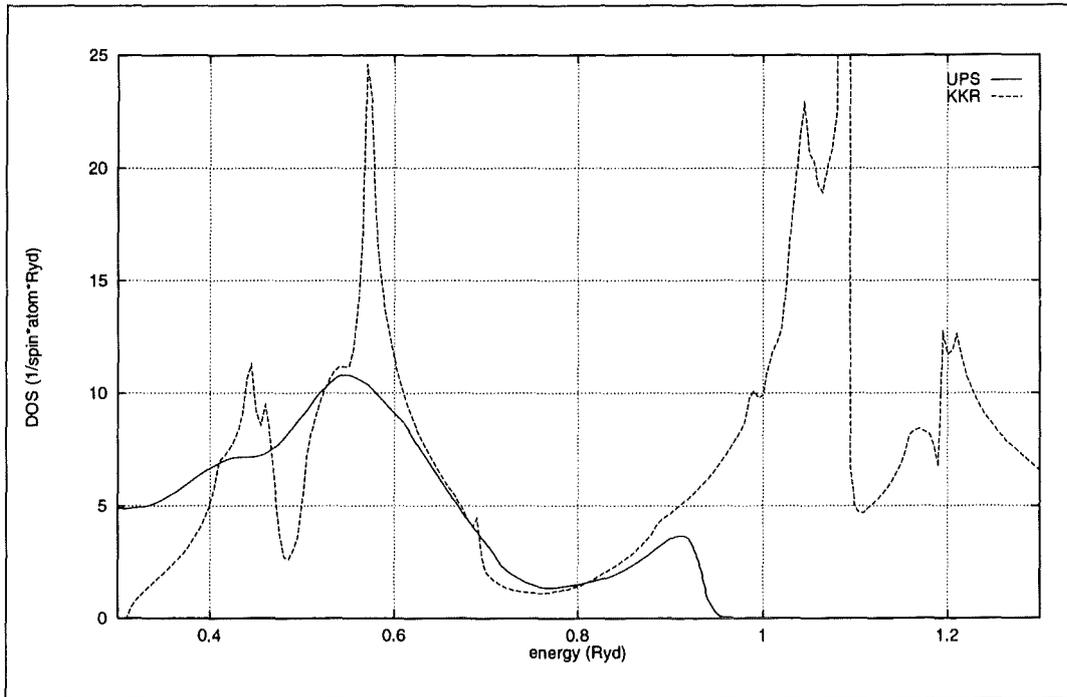


Abbildung 1.28: Von [Sch81] gemessene Zustandsdichte von $\text{VN}_{0.96}$ bei einer Photoelektronenenergie von $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$ im Vergleich mit der theoretischen Zustandsdichte für VN [Sch93] im Bereich um ε_F

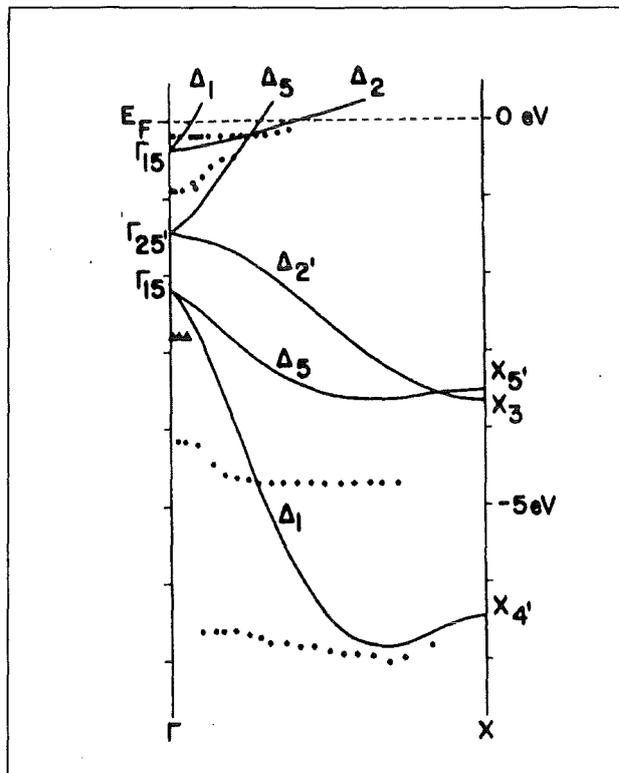


Abbildung 1.29: Vergleich gemessener und theoretischer Bandstruktur

VN [Mar86, Red86] sagen nämlich ein solches Band mit d-Symmetrie bei -2.4 eV vorher.

Außerdem wurde für Zustände knapp unterhalb der Fermikante starkes V $3p \rightarrow 3d$ -Absorptionsresonanzverhalten entdeckt. Dies kann als Hinweis auf den d-Charakter der Zustände bei ε_F gewertet werden.

Röntgenbeugung, XES, XPS

Blaha, Schwarz, Kubel, Flack und Yvon [Bla87b, Kub87] verglichen den besetzten Teil ihrer ab initio berechneten Valenzelektronenzustandsdichte mit Ergebnissen aus hochauflösenden Röntgenbeugungsexperimenten. Die Übereinstimmung ist insgesamt sehr gut. Auffällig ist das gleichzeitige Auftreten von Merkmalen kovalenter und metallischer Bindung: Der kovalente Bindungscharakter beruht auf starken pd_σ -Bindungen, die von der starken Beimischung von V-3d-Zuständen mit e_g -Symmetrie zu den N-2p-Bändern 1 bis 3 herrühren. Der metallische Bindungscharakter stammt von den Bändern 4 bis 6, die zu V-V dd_σ -Bindungen führen. Die große Bedeutung der N-Atome im Zusammenhang mit der kovalenten Bindung verdeutlicht, daß bei der Diskussion des VN-Systems das N-Untergitter keinesfalls ignoriert werden darf, wie gelegentlich behauptet wurde. Ebenfalls gemessen wurden die Besetzung der Valenzorbitale [Kub87]. Die V-3d-Schale enthält demnach $0.54(7)e$ in e_g - und $1.79(5)e$ in t_{2g} -Orbitalen. Dies entspricht einem Besetzungsverhältnis von $\frac{p(t_{2g})}{p(e_g)} = 3.3$. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit unseren Rechnungen: Die e_g -Zustände sind bei uns praktisch unbesetzt, während die t_{2g} -Zustände mit $2.16e$ besetzt sind. Die von Blaha et al beschriebenen V-3d-N-2p-Hybridzustände erkennt man in unserer Zustandsdichte im bindenden Peak. Auch XES-Messungen (Röntgenemissionsspektroskopie) von Mariot et al [Mar90] belegen klar die Existenz dieser Zustände. In Schaubild (1.30) sind die partiellen V-3d- und N-2p-Zustandsdichten aufgetragen. Die Gesamtelektronenzahlen pro Atom betragen nach Blaha et al $21.80(15)e$ für das V-Atom und $8.20(14)e$ am N-Atom. Dies ergibt einen erheblichen Ladungstransfer von $1.20(14)e$.

Im Schnittbild (1.31) ist die gemessene Valenzelektronendichte entlang der $(1\bar{1}0)$ -Ebene aufgetragen. Die Ladungsdichte um das N-Atom besitzt sphärische Symmetrie, wie man es von p-Zuständen in einem oktaedrischen Kristallfeld erwartet. Die Ladungsdichte um das V-Atom wird von den stärker lokalisierten V-3d-Zuständen mit t_{2g} -Symmetrie dominiert.

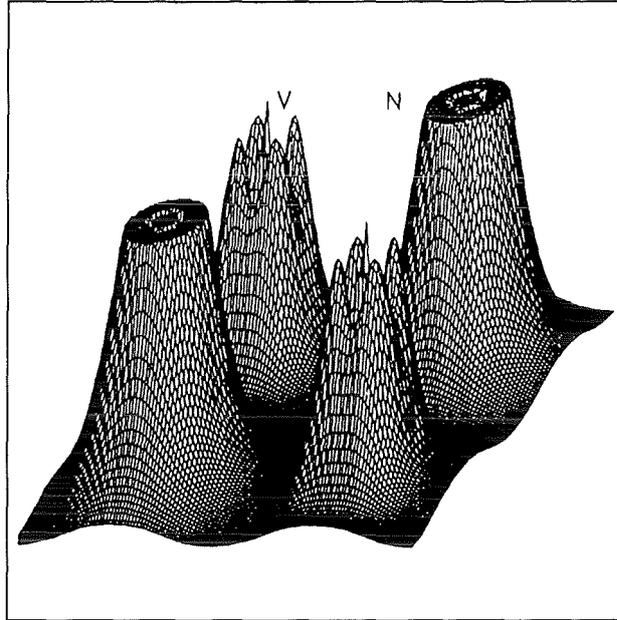


Abbildung 1.30: Partielle Zustandsdichten von VN

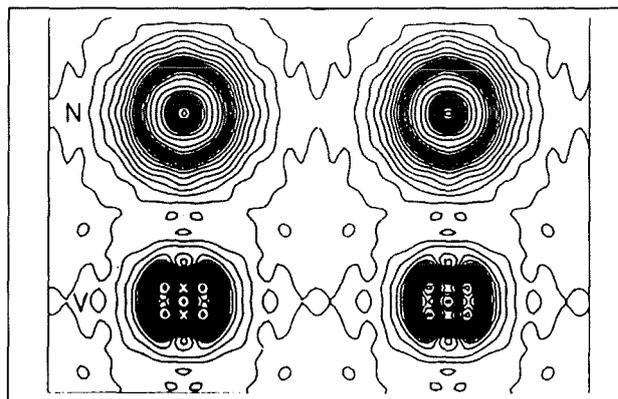


Abbildung 1.31: Valenzelektronendichte von VN in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene. Der Abstand zweier Linien entspricht $0.20e\text{\AA}^{-3}$. Positive Werte sind mit durchgezogenen Linien eingezeichnet, negative Werte mit gestrichelten Linien.

Außerdem entdeckten Kubel et al [Kub87] bei Raumtemperatur eine strukturelle Anomalie: Die mittlere Abweichung der V-Atome von ihrer Ruhelage ($\langle u^2 \rangle_V = 0.00611(3)\text{\AA}^2$) ist wesentlich größer als die der N-Atome ($\langle u^2 \rangle_N = 0.00433(7)\text{\AA}^2$). Bei weiteren Röntgenbeugungsmessungen an einem stöchiometrischen Einkristall [Kub88] fanden sie heraus, daß es sich bei diesem Phänomen um den Vorboten eines strukturellen Phasenübergangs handelt: Die NaCl-Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstante von $a.g. = 4.1328(3)\text{\AA}$ (bei 298 K) transformiert sich bei 205 K in eine tetragonale, nicht zentralsymmetrische Tieftemperaturphase (Raumgruppe $P\bar{4}2m$) mit den Gitterkonstanten $a = 4.1314(3)\text{\AA}$ und $c = 4.1198(3)\text{\AA}$ (bei 45 K). Jeweils vier V-Atome bilden in der Tieftemperaturmodifikation einen tetraederähnlichen Cluster mit Kantenlängen von $2.8534(9)\text{\AA}$ und $2.8515(7)\text{\AA}$. Die Abstände zwischen V-Atomen verschiedener Cluster betragen $2.9147(9)\text{\AA}$ und $2.9853(7)\text{\AA}$ (bei 20 K). Die Existenz des Phasenübergangs wurde durch Messungen der spezifischen Wärme zusätzlich abgesichert. Diese geringe geometrische Verzerrung ist aber nicht geeignet, die magnetische Struktur zu verändern.

AES

Dawson und Tzatzov [Daw91] untersuchten den besetzten Teil der Valenzbandstruktur mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) an VN-Filmen, deren Stöchiometrie durch Sputtern und Ionenimplantation eingestellt wurde. Den V-3d-N-2p-Peak fanden sie wie Schubert et al [Sch81] bei 0.62 Ryd in sehr guter Übereinstimmung mit der Position unserer Rechnung von 0.57 Ryd. Bei anderen Autoren findet man geringfügig niedrigere Werte von 0.57 Ryd [Ind89] bzw. 0.53 Ryd [Lin87]. Etwa 0.04 Ryd unterhalb ε_F sahen Dawson und Tzatzov einen V-3d-Peak, den wir mit dem Peak unseres vierten Valenzbandes mit t_{2g} -Symmetrie identifizieren können. Darüberhinaus fanden sie N-2s-Zustände bei -0.20 Ryd und V-3p-Zustände bei -3.88 Ryd, die jedoch außerhalb des Energiebereichs unserer Bandstrukturrechnung liegen.

Kapitel 2

Erweiterung der RPA

Die LSDA-RPA ist in der Lage, wichtige Merkmale der magnetischen Korrelationsfunktionen richtig zu beschreiben. Wir gelangten zum Ergebnis, daß in VN starke Spinfluktuationen auftreten, die aber quantitativ von der RPA etwas überschätzt werden. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln Vielteilcheneffekte untersucht, die über die RPA hinausgehen.

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 zur spezifischen Wärme, die Zyklotronmassen oder die Amplituden der de Haas-van Alphen Oszillationen. Die Renormierung der Elektronenenergien bewirkt eine Verschiebung und Verbreiterung der Bänder $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$. Die δ -Peaks der Spektralfunktion der Green'schen Funktion werden verschoben und zu Lorentzkurven verbreitert.

Eine weitere Möglichkeit neben der Durchführung von Selbstenergiekorrekturen besteht in einer Vertex-Korrektur, worauf in Kapitel (3) näher eingegangen wird.

2.1 Modelluntersuchungen zur Bandverbreiterung

Die durch eine Selbstenergiekorrektur hervorgerufene Lebensdauererweiterung der Bänder beeinflusst die Resultate der zur Berechnung der Korrelationsfunktionen χ^P und χ erforderlichen Brillouinzoneintegrationen. Um die Relevanz von

Bandverbreiterungen abschätzen zu können, ohne den Massenoperator Σ explizit berechnen zu müssen, modifizierten wir unser Brillouinonen-Integrationsprogramm zur Bestimmung der $I_{\lambda\lambda';\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ nach (1.17) zunächst so, daß es statt der scharfen Bandenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ gaußkurvenförmig verschmierte Bänder verarbeiten kann. Die Halbwertsbreite Γ der Gaußkurven wurde als konstant und für alle Bänder gleich angenommen. Wir experimentierten mit Bandbreiten von bis zu 1 eV. Nachfolgend soll die zur Berücksichtigung der konstanten Bandverbreiterung erforderliche Modifikation unseres Integrationsverfahrens erklärt werden. Außerdem berichten wir über die festgestellten Auswirkungen einer Bandverbreiterung auf die Korrelationsfunktion $\chi_{\mathbf{q}}^P$ und die Kopplungsfunktion $\pi_{\mathbf{q}}$.

Im Integranden des Imaginärteils von Ausdruck (1.17) treten -nach Umformung- zwei δ -Funktionen auf:

$$\Im A_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda\lambda'}(\omega) = 2 \int d\varepsilon f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) \delta(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})$$

Wir ersetzen diese δ -Funktionen durch Gaußfunktionen, die so normiert sind, daß das Integral darüber ebenfalls 1 ergibt. Die Peaks der Gaußfunktionen haben dieselbe Lage wie die δ -Funktionen.

$$\Im \tilde{A}_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda\lambda'}(\omega) = 2 \int d\varepsilon f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)) \sqrt{\frac{\alpha_{\lambda'}}{\pi}} e^{-\alpha_{\lambda'}(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2} \sqrt{\frac{\alpha_{\lambda}}{\pi}} e^{-\alpha_{\lambda}(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})^2}$$

Zur Vereinfachungen setzten wir für die Verbreiterung $\alpha_{\lambda} = \alpha_{\lambda'} = \frac{1}{\Gamma^2}$. Weitere Details sind in Anhang D zu finden.

Die Verbreiterung der Bänder gestattet eine wesentliche Vereinfachung der Brillouinonenintegration. Das aufwendige Tetraederintegrationsverfahren kann bei nicht zu kleinen Imaginärteilen durch ein einfaches Sampling ersetzt werden: Hierzu werden die Energien $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ und $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ von dem regelmäßigen Gitter $\{\mathbf{k}_i\}$, auf dem sie in der Bandstrukturrechnung bestimmt wurden, linear auf ein feineres Gitter $\{\mathbf{k}_j^f\}$ uminterpoliert. Auf dem feinen Gitter wird der Integrand $\Im \tilde{A}_{\mathbf{k}^f\mathbf{q}\lambda\lambda'}(\omega, \Gamma)$ bestimmt und volumengewichtet.

Um das Integrationsverfahren zu testen, kann untersucht werden, ob die Beziehung

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}^f}{\Omega_{BZ}} \Im \tilde{A}_{\mathbf{k}^f\mathbf{q}\lambda\lambda'}(\omega, \Gamma) = \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \Im A_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda\lambda'}(\omega)$$

erfüllt ist, ob also das Brillouinonenintegral gegen das mit unverbreiterten Bändern erzielte Resultat konvergiert, wenn die Verbreiterung Γ gegen 0 strebt.

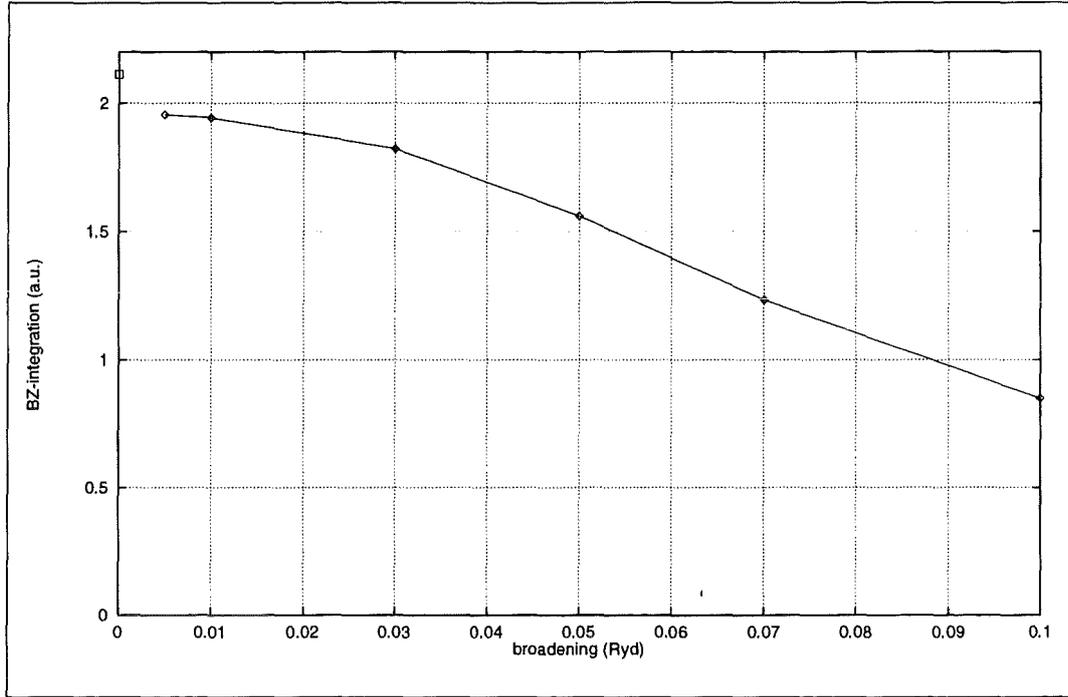


Abbildung 2.1: Summe der BZ-Integrationsbeiträge $\int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}^f}{\Omega_{BZ}} \Im \tilde{A}_{\mathbf{k}^f \mathbf{q} \lambda \lambda'}(\omega, \Gamma)$ als Funktion der Verbreiterung Γ ; $\omega = 0.1 \text{Ryd}$ liegt im Peakbereich von $\Im \chi^P$ für größere \mathbf{q} -Vektoren.

Nach der Implementation des Verfahrens zeigte sich, daß diese Beziehung tatsächlich gut erfüllt ist. Lediglich für sehr kleine Werte von Γ wird das Sampling-Verfahren ungenau, weil es nicht über den aufwendigen Polerkennungsalgorithmus des Tetraederverfahrens verfügt.

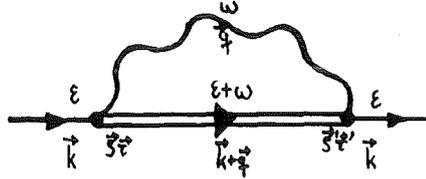
In Schaubild (2.1) ist die Summe $\int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}^f}{\Omega_{BZ}} \Im \tilde{A}_{\mathbf{k}^f \mathbf{q} \lambda \lambda'}(\omega, \Gamma)$ der BZ-Integrationsbeiträge als Funktion physikalisch sinnvoller Verbreiterungen Γ aufgetragen. Der Wert für $\Gamma = 0$ wurde mit dem Tetraederverfahren ermittelt. Berechnet man mit für kleine Verbreiterungen bis $\Gamma \approx 0.01 \text{Ryd}$ bestimmten Brillouinzonebeiträgen nach (1.16) den Imaginärteil der Pauli-suszeptibilität $\Im \chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$, ergeben sich keine großen Abweichungen vom Resultat ohne Verbreiterung. Eine detaillierte Untersuchung der Beiträge zeigte, daß die Verbreiterung der Bänder sich in der Weise auswirkt, daß die einzelnen Beiträge über einen größeren Bereich der Brillouinzone verschmiert werden, ohne dabei ihr Gesamtgewicht zu ändern. Dieser Umstand erlaubt es ja gerade, die Brillouinzoneintegration ohne Genauigkeitsverlust mit einem Samplingverfahren zu bestimmen.

Für größere Verbreiterungen im Bereich von $\approx 0.1 \text{Ryd}$ sinkt die Beitrags-summe monoton auf etwa die Hälfte ihres Werts für $\Gamma = 0 \text{Ryd}$. Treten Lebensverbreiterung dieser Größe auf, kommt es zu einer nahezu linear verlaufenden,

starken Absenkung der Paulisuszeptibilität.

2.2 Berechnung des Massenoperators

Um die bislang nur geschätzte Bandverbreiterung Γ zu berechnen und zusätzlich die Verschiebung der Bänder durch die Selbstenergiekorrektur zu erhalten, werteten wir den Beitrag zur Selbstenergie Σ aus, der durch folgendes Feynmandiagramm dargestellt wird:



Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die blochfouriertransformierte Darstellung des Selbstenergiebeitrags, die dem obenstehenden Feynmandiagramm entspricht:

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon_n) = -\frac{3}{\beta} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \sum_{\omega_\nu} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon_n + \omega_\nu) \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega_\nu) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \quad (2.1)$$

Ziel der Untersuchungen ist die explizite Kenntnis der Abhängigkeit der Größe Σ von den äußeren Variablen \mathbf{k} und ε basierend auf den vorliegenden Elektronenstrukturdaten, der Banddispersion ($\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$) und den Blochfunktionen ($\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa)$). Prinzipiell kann dazu direkt die Matsubaradarstellung (2.1) ausgewertet werden. Σ ist dann aber nur an den diskreten Fermionen-Matsubarafrequenzen ε_n bekannt. Der nötige Formalismus ist in Anhang A zu finden. Ein detaillierteres Bild der Energieabhängigkeit ergibt sich, wenn Σ direkt auf der reellen ε -Achse bestimmt wird. Die Einzelheiten dieses Vorgehens sind in Anhang B geschildert.

Wir konzentrieren uns hier zunächst auf den zweiten Weg, die Berechnung von $\Sigma(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)$ auf der reellen Energieachse. Die Abhängigkeit von den zwei Ortsvariablen ($\boldsymbol{\rho}\kappa$) und ($\boldsymbol{\rho}'\kappa'$) erschwert sowohl die Auswertung von Σ als auch die anschauliche Interpretation der Resultate. Bestens geeignet zur Überwindung der Ortsabhängigkeit ist ein Wechsel in ein anderes Basissystem, das vollständige Orthonormalsystem der Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa)$ zum äußeren Impuls \mathbf{k} . Der

Selbstenergiebeitrag wird somit in Termen von Bandstrukturgrößen ausgedrückt.

$$\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \sum_{\kappa\kappa'} \int d\boldsymbol{\rho} \int d\boldsymbol{\rho}' \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \Sigma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \quad (2.2)$$

Die Ortsabhängigkeit verschwindet, sie wird ersetzt durch eine Matrixdarstellung des Selbstenergiebeitrags bezüglich der Bandindizes λ, λ' . Der wesentliche Vorteil dieser Darstellung ist die direkte Zuordenbarkeit zu den Bandstrukturzuständen, eine große Erleichterung bei der Diskussion der Ergebnisse. Im folgenden werden die Greensche Funktion, g , der Spinfunktionspropagator, $\chi_{\mathbf{q}}$, und der Selbstenergiebeitrag, $\Sigma_{\mathbf{k}}$, in diesem Basissystem dargestellt.

Im Feynmandiagramm zum Beitrag zur normalen Selbstenergie tritt die angezogene Greensche Funktion g auf, die zunächst nicht zur Verfügung steht. Wir ersetzen g deshalb durch die nackte Greensche Funktion g^0 der Bandstruktur. Der damit bestimmte Massenoperator Σ dient als Startwert eines Selbstkonsistenzzyklus: Durch Lösen der Dysongleichung läßt sich aus g^0 und Σ eine verbesserte Näherung für g bestimmen:

$$g = g^0 + g^0 \Sigma g$$

Da g^0 und Σ bezüglich der Basis der Blochfunktionen angegeben sind, handelt es sich bei (2.2) um eine Matrixgleichung in den Bandindizes λ, λ' . Während die Bandstruktur-Greensche Funktion in dieser Darstellung eine Diagonalmatrix ist, trifft dies für g nicht mehr zu. Mit g , der Lösung der Dysongleichung, geht man wieder in (2.1) ein und bestimmt einen verbesserten Wert für Σ . Diese Schleife wird bis zur Konvergenz durchlaufen, daß heißt bis sich Σ und g von Zyklus zu Zyklus nicht mehr nennenswert ändern. Eine sehr anschauliche Information enthält dabei das Auftreten von Außerdiagonalelementen in $g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon)$: Durch die Selbstenergienormierung können aus den Bandstrukturzuständen neue Zustände entstehen.

In den Massenoperator $\Sigma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)$ geht aber nach (2.1) die Blochfouriertransformierte der wechselwirkenden Spinsuszeptibilität, $\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa', \omega)$, ein. Bedingt durch die extrem starken Enhancementeffekte in VN und die magnetische Instabilität am Zonenrand, steht $\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa', \omega)$ zunächst nicht in der gesamten Brillouinzone für den Integranden in (2.1) zur Verfügung. Wie aus den Voruntersuchungen mit einer konstanten Bandverbreiterung hervorgeht, führt bereits die Einführung einer moderaten, physikalisch realistischen Bandverbreiterung zu einer Erniedrigung von $\chi_{\mathbf{q}}^P(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ bzw. $\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$. Wir berechneten deshalb zunächst χ^P für eine konstante Bandverbreiterung von $\Gamma_{\text{start}} = 0.01\text{Ryd}$

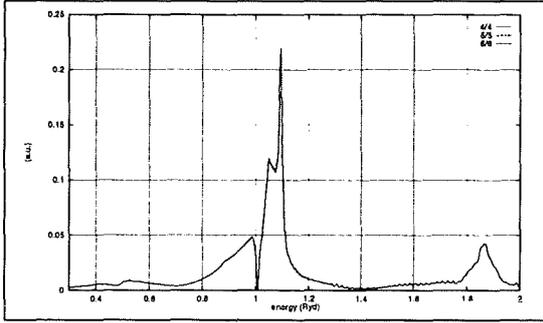


Abbildung 2.2: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$

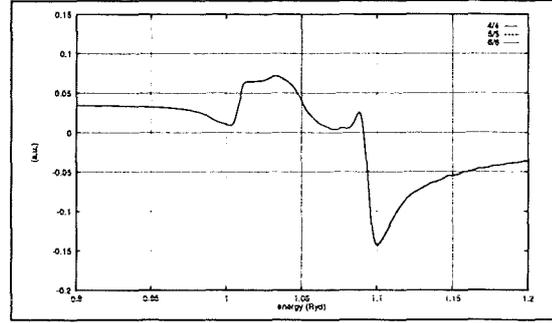


Abbildung 2.3: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$

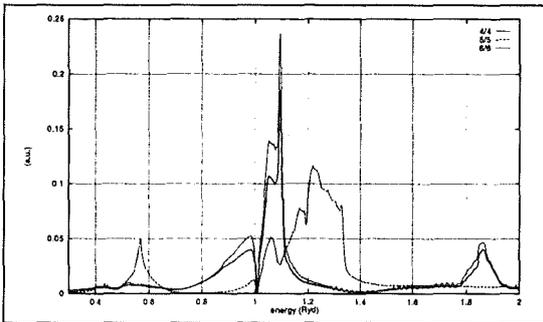


Abbildung 2.4: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$

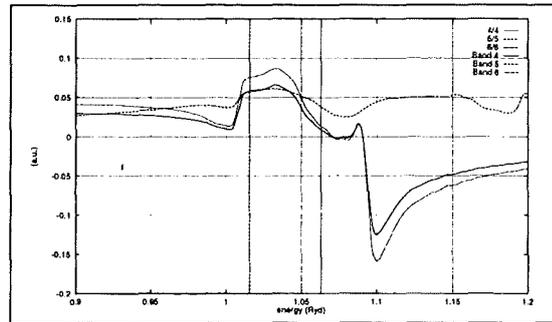


Abbildung 2.5: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$

nach dem in Kapitel 2.1 vorgestellten Verfahren. Mit dem solchermaßen reduzierten $\chi_{\mathbf{q}}^P(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ lösten wir die Bethe-Salpeter-Gleichung und verschafften uns Startwerte für die wechselwirkende Suszeptibilität $\chi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ und $\Sigma_{\mathbf{k}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \epsilon)$. Damit wurden die in den Schaubildern (2.2) bis (2.15) gezeigten Resultate produziert. Aufgetragen wurden der Imaginärteil, $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$, und der Realteil, $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$, der Diagonalelemente der Selbstenergiematrix zu den Bandindizes $\lambda = 4$ bis $\lambda = 6$, gegen den Energieparameter ϵ . In Kapitel 2.3 werden diese Werte für $\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$ und $\chi_{\mathbf{q}}$ als Startwerte eines Selbstkonsistenzzyklus' benutzt.

Die V-3d-Bänder mit t_{2g} -Symmetrie wurden gewählt, weil sie maßgeblich für die magnetischen Eigenschaften des Systems VN sind. Die Koordinaten der insgesamt sieben ausgewählten \mathbf{k} -Punkte in der Brillouinzone sind in den Bildunterschriften jeweils angegeben. Die Kurven sind allesamt stark strukturiert. Gemeinsam ist den Imaginärteilen die Nullstelle bei der Fermienergie ϵ_F . Der Abfall der Kurven zur Fermienergie hin ist quadratisch, wie man es von einer normalen Fermiflüssigkeit erwartet. (In den Schaubildern ist dies aufgrund des gewählten Energiemaßstabs schwer zu erkennen.) Ein weiteres übereinstimmendes Merkmal -insbesondere der Kurven zu den t_{2g} -Bändern- ist der steile Anstieg von der Fermikante zu kleineren oder größeren Energien hin: Die Nullstelle an der Fer-

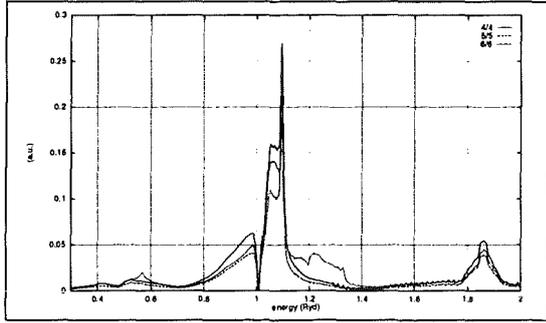


Abbildung 2.6: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

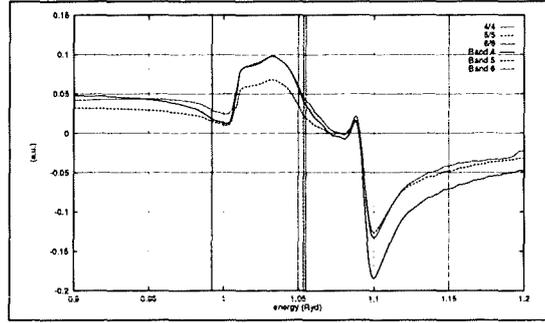


Abbildung 2.7: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

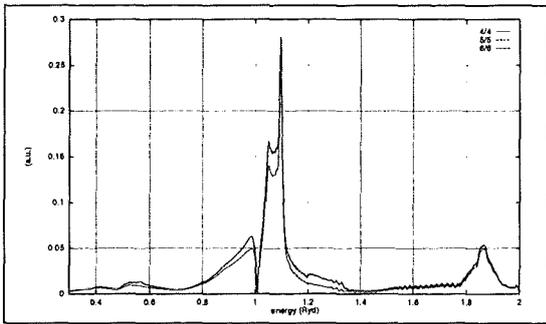


Abbildung 2.8: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

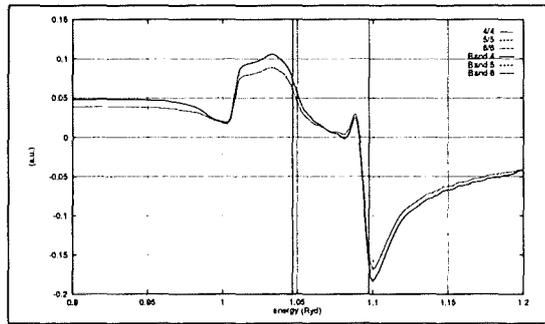


Abbildung 2.9: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

mikante ist von zwei Peaks eingeschlossen. Der Peak überhalb der Fermikante hat, je nach \mathbf{k} -Punkt die dreifache bis vierfache Maximalamplitude des Peaks unterhalb der Fermikante. Der Peak der e_g -Bänder oberhalb der Fermikante ist um etwa 0.2Ryd gegenüber dem der t_{2g} -Bänder nach oben hin verschoben. In den Schaubildern (2.4) und (2.10) sind Peaks eines e_g -Bands zu sehen. Aufgrund einer Bandkreuzung liegt an den entsprechenden \mathbf{k} -Punkten ein e_g -Band tiefer als das höchstliegende e_g -Band. Da die Bänder nach der Energie sortiert sind, hat Band 6 also an diesen Punkten e_g - statt t_{2g} -Symmetrie. An Symmetriepunkten fallen zwei oder -wie am Γ -Punkt in Schaubild (2.2)- sogar alle drei Kurven des Massenoperators zusammen. An diesen \mathbf{k} -Punkten sind auch die zugehörigen Bänder entartet.

Die beschriebenen Peaks der Kurven $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ liegen in denselben Energiebereichen, in denen auch die betreffenden Bänder λ in der Brillouinzone verlaufen. Der enge Zusammenhang der Kurvenform der $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\epsilon)$ mit der Banddispersion wird anhand von Schaubild (2.16) noch deutlicher: Für eine Kurve $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$ sind die einzelnen Beiträge zum jeweiligen internen Bandindex λ'' , über den sonst summiert wird, aufgeschlüsselt (vgl. Anhang B). Die Energielage der Maxima eines jeweiligen Bands λ'' stimmt mit seinem Schwerpunkt in der Bandstruktur bzw.

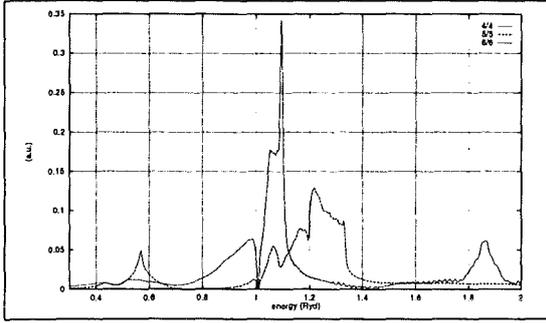


Abbildung 2.10: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$

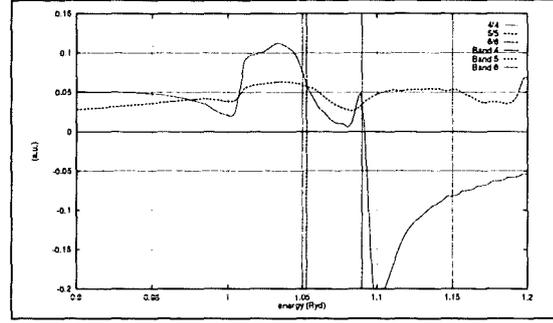


Abbildung 2.11: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, 0, 0)$

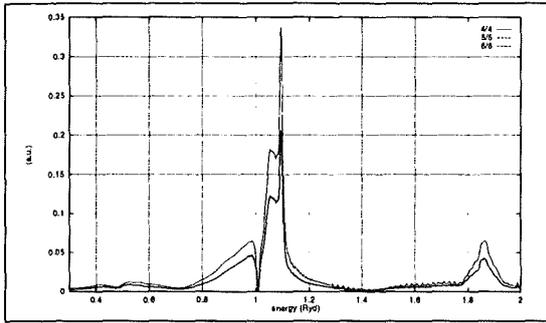


Abbildung 2.12: $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, \frac{1}{2}, 0)$

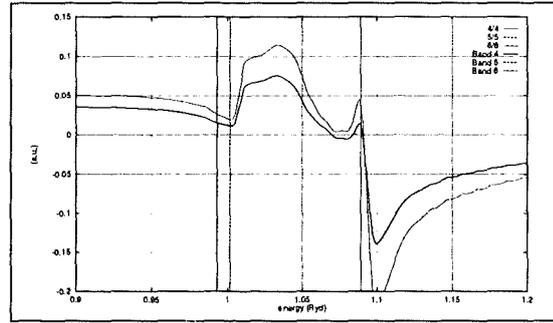


Abbildung 2.13: $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, \frac{1}{2}, 0)$

mit der Position des entsprechenden Peaks in der bandaufgelösten Zustandsdichte (vgl. Schaubild (1.27)) überein. Es sind daher nicht vernachlässigbare Einflüsse der Selbstenergienormierung auf die Bandstruktur zu erwarten.

Selbstenergiematrixelemente $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon)$ mit $\lambda \neq \lambda'$ werden nicht gezeigt, da sie durchweg um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die gezeigten Diagonalelemente sind. Das macht folgende Überlegung plausibel: Stellt man alle in Gleichung (2.1) auftretenden Größen bezüglich Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa)$ dar, treten in der resultierenden Formel Überlappintegrale des Typs

$$X_{\Sigma} = \left(\sum_{\kappa} \int d\boldsymbol{\rho} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \right) \left(\sum_{\kappa'} \int d\boldsymbol{\rho}' \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda''}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \right) \quad (2.3)$$

auf. λ'' ist der schon erwähnte interne Bandindex, über den summiert wird. Der Integrand der \mathbf{q} -Integration besteht aus zwei Faktoren. Jeder Faktor ist ein unabhängiges Ortsintegral über zwei Blochfunktionen. Aufgrund der Orthogonalitätsrelation (1.13) ist für $\lambda \neq \lambda'$ immer ein Faktor klein, wenn der andere groß ist. Damit ist das Produkt der Überlappintegrale immer klein und zwar für jeden \mathbf{q} -Wert. Also muß auch die \mathbf{q} -Integration im Vergleich zum Fall $\lambda = \lambda'$ kleine Ergebnisse liefern. Da die Realteile $\Re\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon)$ sich per Dispersionsrelation aus

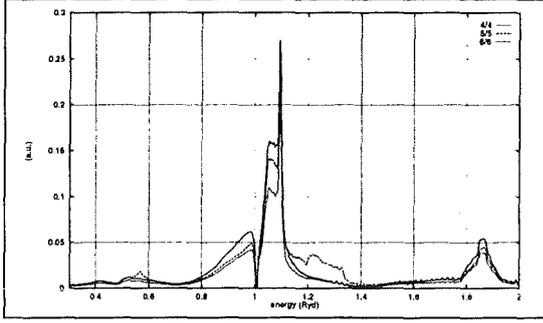


Abbildung 2.14: $\Im \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

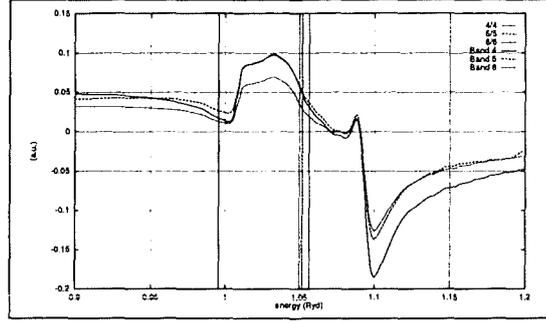


Abbildung 2.15: $\Re \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

den Imaginärteilen $\Im \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon)$ ergeben, haben sie auch dieselbe Größenordnung. Die Selbstenergiematrix ist damit nahezu diagonal. Da ja auch g^0 diagonal ist, zerfällt die Dysongleichung in Einzelgleichungen für jeden Bandindex λ :

$$g_{\mathbf{k}\lambda\lambda} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)} \quad (2.4)$$

Diese Situation bleibt auch in folgenden Selbstkonsistenzzyklen bestehen. Dies ist der Beleg dafür, daß die Wahl der Blochzustände als Orthonormalbasis dem Problem angemessen ist. Im übrigen benutzt auch die GW-Methode [Hyb86, God88, Lin88], auf die in Kapitel 4.1 näher eingegangen wird, LDA-Zustände als Basis und ersetzt sogar näherungsweise Quasiteilchenzustände durch LDA-Zustände.

Das Kurvenprofil sowohl von $\Im \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$ als auch von $\Re \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$ hängt nur schwach von \mathbf{k} ab, wie sich einem Vergleich der Schaubilder (2.2) bis (2.15) entnehmen lässt. Lediglich die Gesamtamplitude schwankt als Funktion von \mathbf{k} : Die größte Kurve ist etwa um den Faktor 1.5 größer als die kleinste zum gleichen Bandindex. Diese moderate \mathbf{k} -Abhängigkeit erlaubt die Verwendung eines \mathbf{k} -gemittelten Massenoperators, mit dem λ_{spin} berechnet werden kann. In die Schaubilder der Realteile, $\Re \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$, sind auch die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$, eingetragen, die in die Dysongleichung (2.4) eingehen.

An den Diagonalelementen der Greenschen Funktion, $g_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$, können Bandverschiebungen und -verbreiterungen direkt abgelesen werden. Dies ist aber nur solange möglich, wie die Spinfunktionsamplituden hinreichend klein sind, um das Quasiteilchenbild nicht zu zerstören. Andernfalls werden die δ -Peaks von $\Im g^0$ nach Lösung der Dysongleichung zu komplizierten Strukturen, die sich den einzelnen Energiebändern nicht mehr zuordnen lassen. Die Anfangsverbreiterung, Γ_{start} , muß deshalb so groß gewählt werden, daß für die $\Im g_{\mathbf{k}\lambda\lambda}^-$ (Definition in

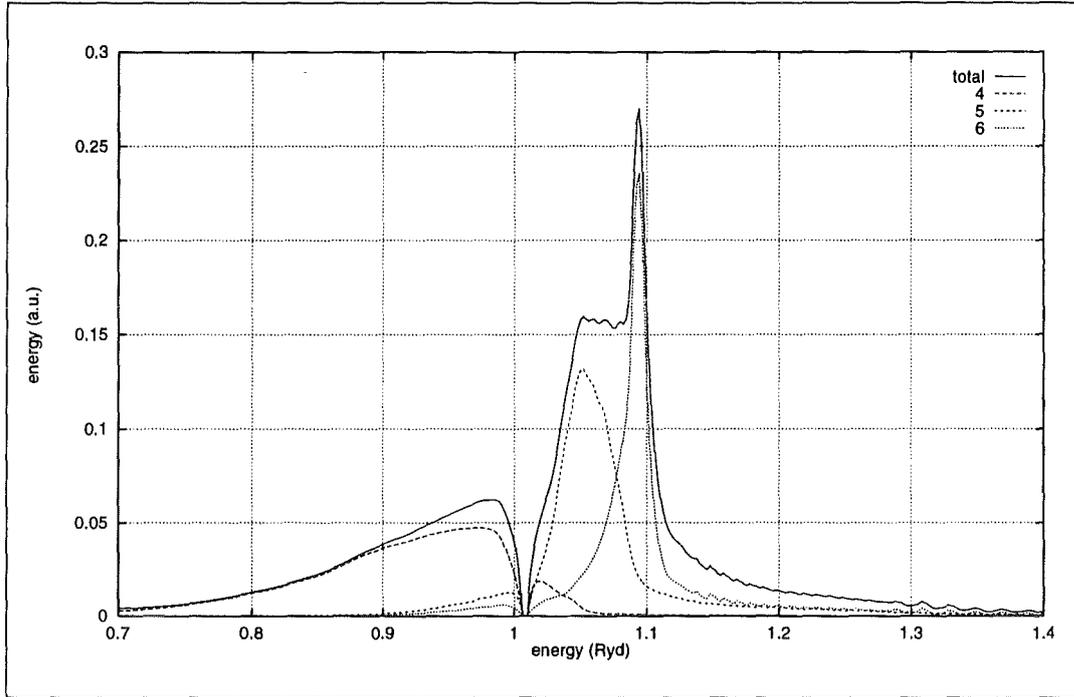


Abbildung 2.16: Massenoperator $\Sigma_{k\lambda\lambda}(\epsilon)$ von VN für die $V-t_{2g}$ -Bänder λ in Abhängigkeit von ϵ . ($\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$)

Anhang B), den Imaginärteil der verbreiterten Greenschen Funktion, das Quasiteilchenbild anwendbar ist.

Für eine geringere konstante Verbreiterung $\Gamma_{\text{test}} = 0.005\text{Ryd}$ ist in Schaubild (2.17) $\Im g_{k\lambda\lambda}^-(\epsilon)$ für $\lambda = 4, 6$ dargestellt. Für $\lambda = 6$ ist bei dieser Verbreiterung im Gegensatz zu $\lambda = 4$ das Quasiteilchenbild nicht anwendbar: Die Kurve ist sehr stark strukturiert, ein eindeutiges Maximum in Form eines einzelnen Peaks ist nicht erkennbar. Generell sind die Auswirkungen der Selbstenergiekorrektur für die Bandenergien $\epsilon_{k\lambda}$ am größten, für die auch $\Im \Sigma_{k\lambda\lambda}$ die größten Amplituden hat, also in den Bereichen bis ca. 0.2Ryd unterhalb und oberhalb der Fermikante. Im Schaubild (2.17) liegt Band 4 bei ca. 0.7Ryd und ist damit nur schwach verbreitert, Band 6 dagegen bei ca. 1.09Ryd ist stark verbreitert.

2.3 Selbstkonsistenzzyklus

Nach der Lösung der Dysongleichung an ausgewählten \mathbf{k} -Punkten mit den Startwerten des Massenoperators für eine konstante Anfangsverbreiterung ließ sich aus den Halbwertsbreiten der Greenschen Funktionen $\Im g_{k\lambda\lambda}^-$ eine neue mittlere

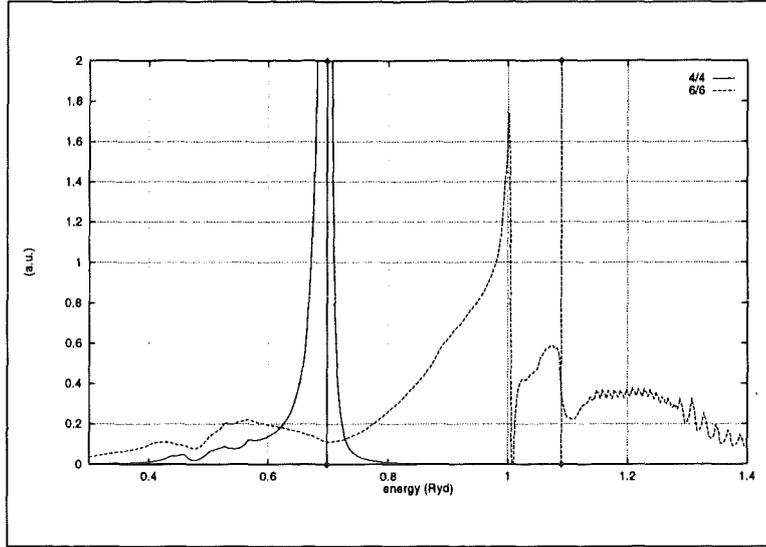


Abbildung 2.17: $\Im g_{k\lambda\lambda}^{-1}(\varepsilon)$ von VN für $\lambda = 4, 6$ und $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$

Verbreiterung Γ ermitteln. Mit dieser Verbreiterung wurden wieder χ^P und Σ bestimmt. Diesen Zyklus setzten wir bis zur Selbstkonsistenz bezüglich der Bandverbreiterung Γ fort. Die selbstkonsistent iterierte Verbreiterung betrug 0.03 Ryd . Der Maximalwert von $\chi_{\mathbf{q}}^P(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ wurde (für größere q -Werte) dabei um durchschnittlich 15% reduziert.

Wir diskutieren zunächst die Ergebnisse für den selbstkonsistenten Massenoperator und die Bandstruktur: In Schaubild (2.18) ist der Imaginärteil des \mathbf{k} -gemittelten Massenoperators, $\Im \bar{\Sigma}_{\lambda\lambda}(\varepsilon)$, für die Anfangsverbreiterung, Γ_{start} , zusammen mit dem Massenoperator $\Im \Sigma_{\lambda\lambda}(\varepsilon)$, für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und die selbstkonsistent bestimmte Bandverbreiterung $\bar{\Gamma}$ geplottet. Die Bandverbreiterung bewirkt eine Absenkung der Amplituden auf etwa ein Fünftel und ein Auseinanderrücken der Peaks um die die Nullstelle an der Fermikante. Deutlich ist hier der quadratische Kurvenverlauf im Bereich von ε_F zu erkennen. Das selbstkonsistente Resultat für $\Im \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}$ ist nahezu \mathbf{k} -unabhängig. Deshalb verzichten wir auch auf die Abbildung weiterer Kurven für andere \mathbf{k} -Werte.

Die geringe Größe der Außerdiagonalelemente der renormierten Greenschen Funktion $\Im g^{-\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ zeigt zudem, daß kaum ein Mischen der Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ durch die Selbstenergiekorrektur auftritt. Dadurch ist es möglich, die Auswirkung der Bandverschiebungen durch die Selbstenergiekorrektur auf χ^P zu untersuchen: Dazu erzeugten wir aus der ursprünglichen Banddispersion $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ die nach Anhang B ermittelten verschobenen Bänder $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$. Mit dieser Banddispersion $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$ bestimmten wir χ^P und verglichen mit dem Resultat ohne Verschiebung:

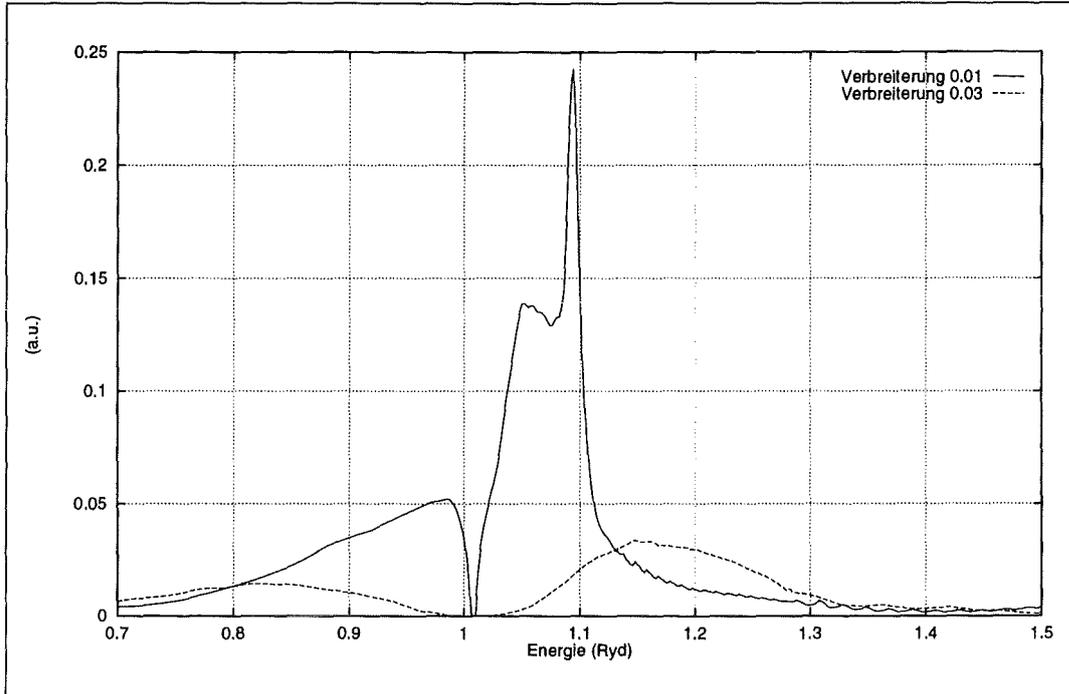


Abbildung 2.18: $\Im\bar{\Sigma}_{\lambda\lambda}(\varepsilon)$ von VN für $\lambda = 4$ und Anfangsverbreiterung Γ_{start} sowie $\Im\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ für $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und selbstkonsistente Verbreiterung $\bar{\Gamma}$

Es stellten sich nur geringfügige Veränderungen ein. Eine genaue Analyse zeigte, daß die Hauptbeiträge $I_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, \omega)$ der Brillouinzoneintegration zwischen den t_{2g} -Bändern von der Verschiebung nicht beeinträchtigt werden, weil die beteiligten Bänder λ, λ' in gleicher Weise um dieselbe Energiedifferenz verschoben werden. Dieses Phänomen läßt sich sehr gut an der Zustandsdichte nachvollziehen: In Schaubild (2.19) sind die totalen Zustandsdichten der unverschobenen Bänder $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ und der verschobenen Bänder $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$ zu sehen. Die Peaks der Zustandsdichtekurve zu den $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$ sind um etwa 0.02Ryd zu höheren Energien verschoben, ohne daß sich ihr Profil oder ihre Amplituden geändert hätten. Damit wandert auch die Fermikante um den gleichen Energiebetrag nach oben; die Zustandsdichte an der Fermikante bleibt gleich.

In Abbildung (2.20) ist ein Beispiel für Bandverschiebungen in VN bei abgesenkten Spinfuktuationsamplituden zu sehen. Die durch die Selbstenergiekorrektur verursachten Bandverschiebungen beeinflussen die Spinfuktuationen in VN somit nicht.

Nachfolgend präsentieren wir unsere Resultate zur wechselwirkenden Spinsuszeptibilität von VN bei Berücksichtigung der selbstkonsistent bestimmten Bandverbreiterungen: Die Kurven wurden für dieselben \mathbf{q} -Werte bestimmt, für die in

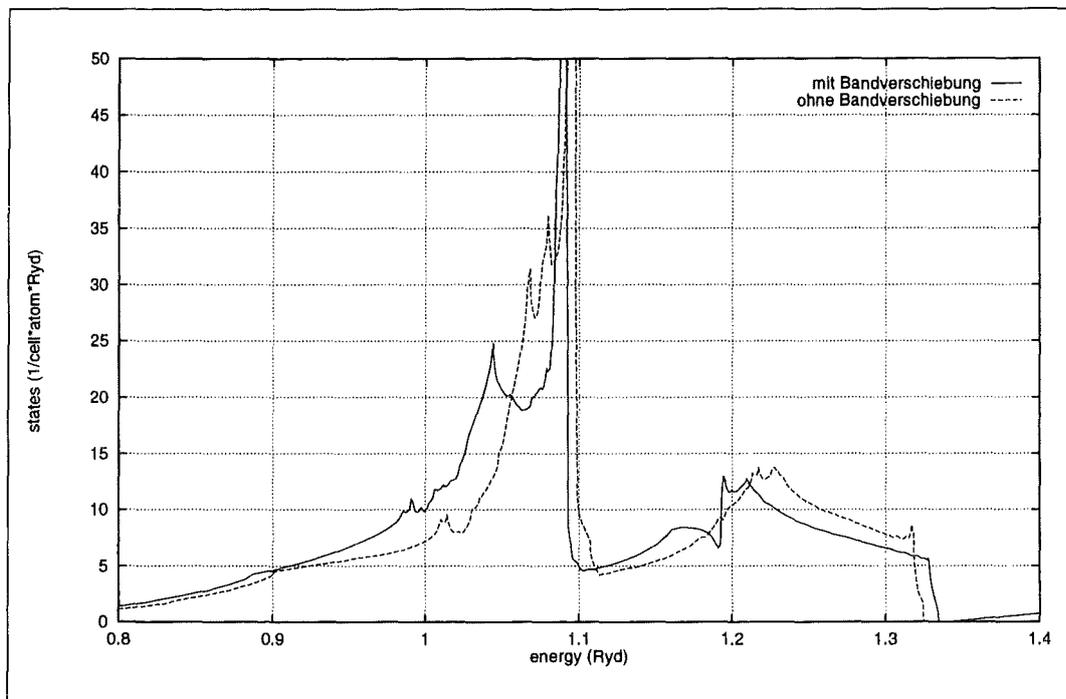


Abbildung 2.19: Totale Zustandsdichte von VN für unverschobene ($\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$) und selbstenergiekorrigierte ($\epsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$) Bänder. Eingetragen ist auch die mitverschobene Fermienergie ϵ_F bzw. ϵ'_F .

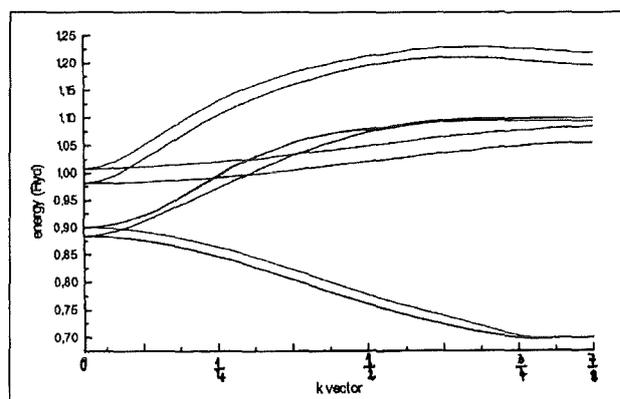


Abbildung 2.20: Banddispersion von VN in (100)-Richtung mit und ohne Selbstenergiekorrektur

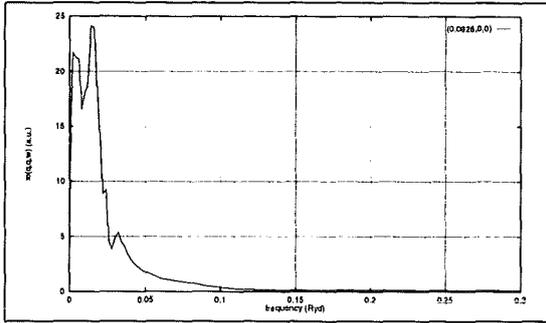


Abbildung 2.21: $\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{16}, 0, 0)$ mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

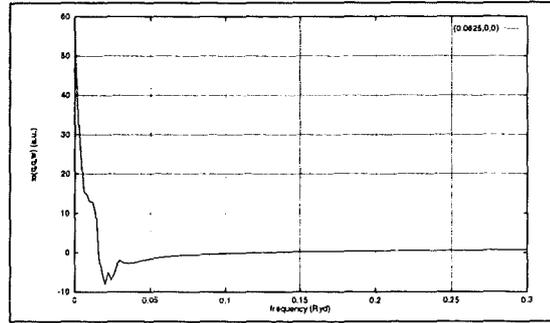


Abbildung 2.22: $\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{16}, 0, 0)$ mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

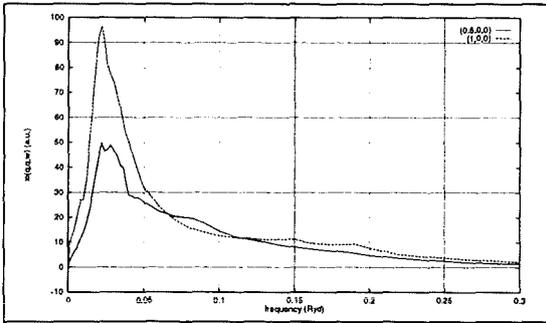


Abbildung 2.23: $\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und $q = (1, 0, 0)$ (X) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

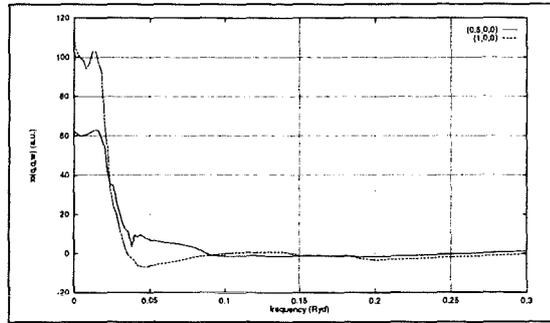


Abbildung 2.24: $\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ und $q = (1, 0, 0)$ (X) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

Kapitel 1.4 die Pauli-suszeptibilität, χ^P , angegeben wurde. Obwohl die Selbstenergiekorrektur zu einer erheblichen Absenkung der Spinfluktuationsamplituden führt, bleiben die Enhancementeffekte in VN dennoch groß. Die Kurve χ ist -wie schon χ^P - anisotrop. Betrachtet man die Blochfouriertransformierte, $\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$, ist entlang der betrachteten Hauptsymmetrierichtungen ein monotoner Anstieg der Spinfluktuationsamplituden zum Zonenrand hin beobachtbar. In der Nähe des Γ -Punkts sind die Enhancementeffekte am kleinsten.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Stonerfaktoren für die betrachteten q -Punkte; gut erkennbar ist auch hier die Zunahme der Enhancementeffekte zum Zonenrand hin.

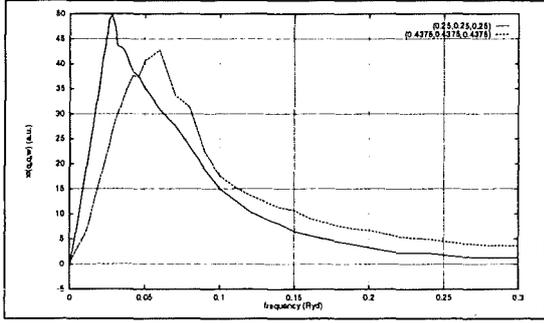


Abbildung 2.25: $\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

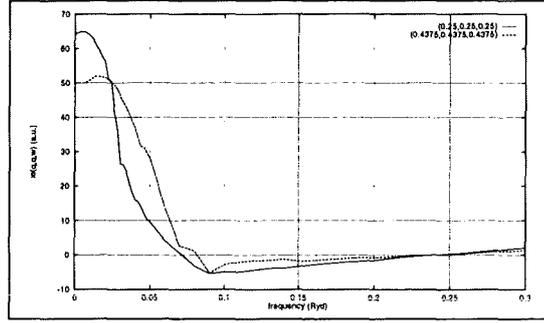


Abbildung 2.26: $\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und $q = (\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$ (L) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

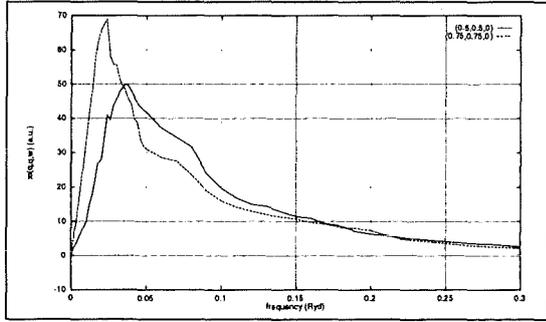


Abbildung 2.27: $\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

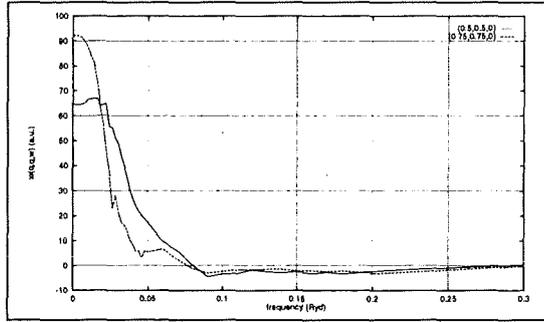


Abbildung 2.28: $\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ und $q = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$ (K) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

q	Sq
$(\frac{1}{16}, 0, 0)$	2.70
$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	2.71
$(1, 0, 0)$	5.61
$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	2.75
$(\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$	2.53
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	3.02
$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$	4.77
$(1, \frac{1}{4}, 0)$	4.89

2.4 Experimente zur statischen homogenen Suszeptibilität von VN

Im Gegensatz zur dynamischen Suszeptibilität ($\omega \neq 0$) ist die statische homogene Suszeptibilität ($\omega = 0, q = 0$) direkt meßbar. Auch zu VN existiert in der Literatur eine Reihe entsprechender experimenteller Arbeiten, von denen nachfolgend einige kurz vorgestellt und mit unseren Ergebnissen verglichen werden.

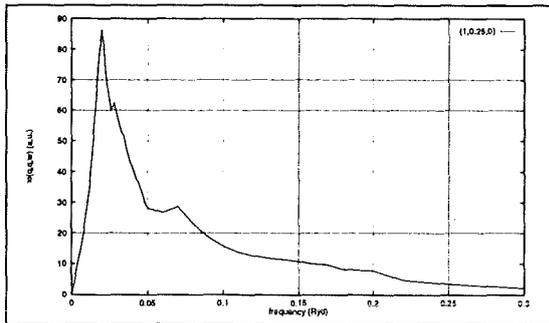


Abbildung 2.29: $\Im\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

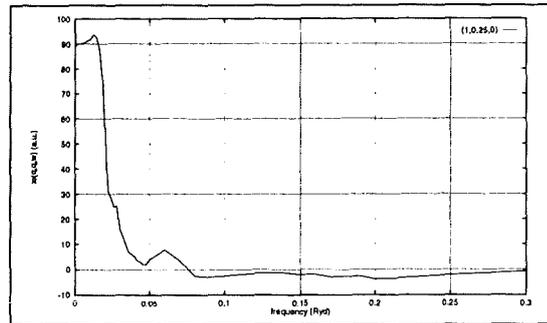


Abbildung 2.30: $\Re\chi(q, q, \omega)$ von VN für $q = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (W) mit selbstkonsistenter Bandverbreiterung $\bar{\Gamma} = 0.03\text{Ryd}$

Es soll damit gezeigt werden, daß unsere Rechnungen für die statische homogene Suszeptibilität vernünftige Resultate liefern.

Der kleinste und der größte Meßwert für die statische homogene Suszeptibilität unterscheiden sich (für $T = 0\text{K}$) gerade um den Faktor zwei: Costa und Conte [Cos64] geben den Wert $\chi = 120 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ an, Ajami und MacCrone [Aja75] den Wert $\chi = 240 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$. Die große Streuung der Meßwerte beruht auf Schwierigkeiten bei der Probenpräparation: Bei der Herstellung von VN mittels der Gas-Metall-Reaktion



müssen selbst kleinste Kontaminationen mit Sauerstoff und ferromagnetischen Substanzen unbedingt vermieden werden. Hochreines Vanadium wird in einer Stickstoff-Edelgas-Atmosphäre auf Temperaturen zwischen 1200°C ($x = 1$) und 1450°C erhitzt; der Gleichgewichtstickstoffgehalt x wird über den Stickstoffpartialdruck eingestellt. Das Erreichen der stöchiometrischen N-Konzentration ist schwierig. Jüngere Arbeiten profitierten hier von Sputter- und Ionenimplantationsverfahren dünner Filme. VN ist von goldgelber Farbe, die bei unterstöchiometrischer Zusammensetzung etwas blasser wird.

Daß es extrem schwierig ist, ferromagnetische Verunreinigungen der Proben zu vermeiden, zeigt die schon zitierte Arbeit von Ajami und MacCrone [Aja75]. Dort findet sich der höchste aller hier angegebenen Meßwerte. Die Autoren maßen χ mit Pulverproben für unterschiedliche Stöchiometrien und Temperaturen. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 77 K und 300 K nach der Curie-Methode durchgeführt, bei der aus der Kraft auf die Probe in einem magnetischen Feldgradienten als Funktion des Ortes auf die Suszeptibilität geschlossen wird. Für die magnetische Suszeptibilität ergab sich:

x in VN _x	$\chi \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$		
	T=300 K	T=77 K	T=0 K
0.75	116	113	112
0.84	122	116	113
0.87	134	127	124
0.91	157	148	145
1.00	256	244	240

Die Werte für T=0 K wurden nicht gemessen, sondern extrapoliert. Die Temperaturabhängigkeit von χ ist sehr schwach. Ajami und MacCrone deuteten dies als Hinweis für das Fehlen einer magnetischen Ordnung. Es läßt sich eine deutliche Abhängigkeit von χ von der Stickstoffkonzentration erkennen: Für $x \rightarrow 1$ steigt χ stark an.

Zhao et al [Zha84] kontrollierten diesen starken Anstieg mit ihren Messungen nach. Ihre Messungen wurden mit einem Suszeptometer vorgenommen.

x in VN _x	$\chi \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$			
	T=15 K	T=77 K	T=100 K	T=300 K
0.88	143	140	141	147
0.91	140	137	138	148
0.94	159	159	156	154
0.96	163	162	163	170
0.97	160	159	160	165

Wie sich ihrer Wertetabelle entnehmen läßt, wurde der starke Anstieg von χ bei Annäherung an $x = 1$ nicht beobachtet. Allerdings wurde die stöchiometrische Konzentration nicht erreicht. Die Meßwerte streuen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration erheblich, so daß sich kein einfacher Zusammenhang zwischen χ und x erkennen läßt. Dennoch dürfte für die stöchiometrische Zusammensetzung $\chi \approx 160 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ gelten.

Bereits die Messungen von Costa und Conte [Cos64], King und Sebra [Kin65] und Ducastelle und Costa [Duc70] ergaben niedrigere Werte für die magnetische Suszeptibilität im Bereich von $\chi = 120 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ bis $\chi = 130 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ ohne Hinweis auf einen starken Anstieg für $x \rightarrow 1$.

Die neueste Messung stammt von Geibel et al [Gei85]. Diese Autoren führten hochgenaue Messungen mit einem SQUID und einer Faraday-Waage aus und gelangten zu einem Wert von $\chi = 142 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$. Sie stellten fest, daß die von Ajami und MacCrone gemessenen, wesentlich höheren Werte wohl durch ferromagnetische Verunreinigungen der Probe verursacht wurden. In diesem Zusammenhang verwiesen sie auf die wesentlich höheren Magnetfeldstärken in ihren eigenen Experimenten von bis zu 6 T gegenüber nur 1 T bei Ajami und MacCrone. Die

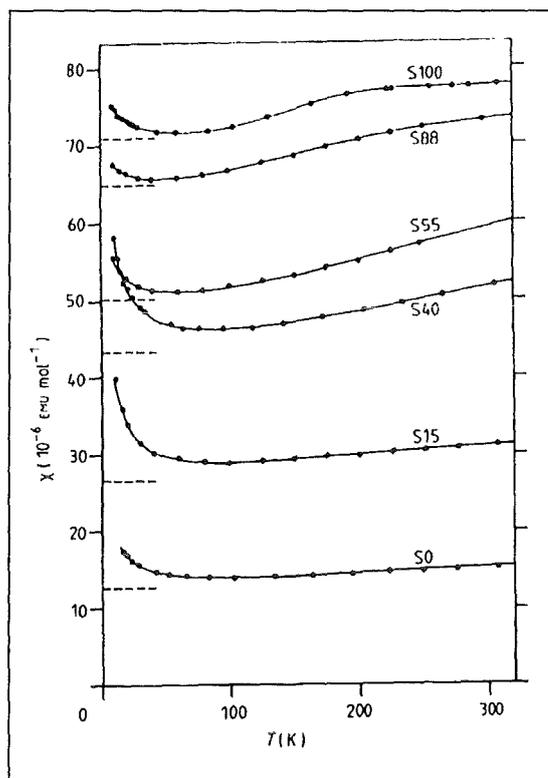


Abbildung 2.31: Magnetische Suszeptibilität χ nach [Gei85] für VN in Abhängigkeit von T. Die χ -Skala ist auf ein halbes Mol bezogen und muß daher für Vergleiche mit zwei multipliziert werden. Die Probe S100 hat stöchiometrische Konzentration. χ fällt monoton mit T. Der Anstieg für $T \rightarrow 0$ wird durch paramagnetische Verunreinigungen verursacht. Der Meßwert für $T = 0\text{K}$ wurde extrapoliert. Insgesamt ist die Temperaturabhängigkeit aber -in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten- nur gering.

Meßkurven von Geibel et al sind in Schaubild (2.31) für einige ihrer Proben angegeben. Die Probe mit der Bezeichnung S100 hat stöchiometrische Konzentration. Die relative Meßgenauigkeit wurde mit 1% (SQUID) bis 2% (Waage) angegeben.

Unser Wert von $\chi_{\text{spin}} = 127 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ liegt etwas unter dem Resultat von Geibel et al von $\chi = 142 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$. In die statische homogene Suszeptibilität gehen nur die Pauliususzeptibilität und der Stonerfaktor S ein. Die Pauliususzeptibilität für $\mathbf{q} = 0$ und $\omega = 0$ ist identisch mit der spinsummierten Zustandsdichte an der Fermikante $n(\varepsilon_F)$. $n(\varepsilon_F)$ aber ist nur eine Bandstruktureigenschaft. Unser Ergebnis hierzu von $n(\varepsilon_F) = 23.2 \frac{\text{states}}{\text{cell Ryd}}$ steht in Einklang mit den Arbeiten anderen Autoren [Nec76, Mar86, Pap85, Gei85]. Als Stonerfaktor S_q^{VN} erhalten wir bei VN für $\mathbf{q} = 0$ (extrapoliert) 2.6. Ein Stonerenhancement dieser Größe ist für die gefundene Zustandsdichte plausibel. Obendrein liegt dieser Wert sehr dicht bei

dem von $S_q^V = 2.7$ (extrapoliert) für metallisches V. Da die Spinfuktuationen in VN vom V-Untergitter dominiert werden, ist davon auszugehen, daß im Bezug auf die statische homogene Suszeptibilität große Ähnlichkeiten zwischen Metall und Verbindung bestehen.

Dieser Befund verifiziert auch die Resultate für χ_{spin} für endliche \mathbf{q} - und ω -Werte, weil unser Wert für die statische homogene Suszeptibilität mit demselben Formalismus und nicht etwa mit der einfachen Beziehung $\chi_{spin} = Sn(\epsilon_F)$ bestimmt wurde.

Der orbitale Beitrag χ_{orb} zu der von Geibel et al gemessenen gesamten Suszeptibilität χ müßte folglich klein und positiv (paramagnetisch) sein, um völlige Übereinstimmung unserer Resultate für die Spinsuszeptibilität χ_{spin} mit dem Experiment zu ergeben. Eine quantitative Bestimmung von χ_{orb} ist möglich, erfolgt in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht. Eine Betrachtung der Verhältnisse in reinem V ist allerdings möglich: Götz und Winter [Göt89] berechneten die orbitale Suszeptibilität von V, χ_{orb}^V , ab initio mit demselben Formalismus, mit dem in unserer Arbeit χ_{spin}^{VN} bestimmt wurde. Die Fourierkomponente $m_\alpha(\mathbf{q}, \omega)$ der durch die Kopplung eines äußeren, zeitabhängigen Feldes H_0 an die orbitale Bewegung der Elektronen induzierten Magnetisierungsdichte ist gegeben durch:

$$m_\alpha(\mathbf{q}', \omega) = \sum_{\beta} \chi_{0\alpha,\beta}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \omega) H_{0\beta}.$$

Der Suszeptibilitätstensor χ_0 läßt sich ausdrücken als die Differenz der paramagnetischen Stromdichtekorrelationsfunktion und eines Terms, der proportional zur Zahl n der Elektronen in der Einheitszelle ist:

$$\chi_{0\alpha,\beta}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \omega) = \frac{2}{\pi q^2 q'^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dt e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r}' - \mathbf{q}'\mathbf{r} + \omega t)} \theta(t) \quad (2.5)$$

$$\langle [(\mathbf{q} \times \mathbf{j}_p(\mathbf{r}, t))_\alpha, \mathbf{j}_{p\delta}(\mathbf{r}', 0)] \rangle_{q_\gamma \epsilon_{\delta\beta\gamma}} - \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{\alpha,\beta} \frac{2n}{q^2}$$

Für χ_{orb}^V ergab sich $188 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$. Zusammen mit dem Resultat von Stenzel et al [Ste88a] für χ_{spin}^V von $163 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ erhält man somit $351 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ für die gesamte statische homogene Suszeptibilität. Dieser Wert stimmt in befriedigender Weise mit einer Messung von Hechtfisher [Hec76] von $\chi_{exp}^V = 308 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ überein.

Also ist auch in V der Wert χ_{orb} positiv. Der absolute Zahlenwert für χ_{orb} hängt jedoch von der Bandfüllung ab. Bei halber Bandfüllung wird χ_{orb} maximal. Die Füllung des V-3d-Bandes in VN und V ist ebenfalls ähnlich. Da der

Wert für χ_{orb} jedoch wesentlich empfindlicher von der Kristallstruktur als χ_{spin} abhängt, sind Aussagen über die Größe von χ_{orb}^{VN} nur spekulativ. Zur genauen Quantifizierung könnte auch χ_{orb}^{VN} mit den in dieser Arbeit erstellten Elektronenstrukturdaten für VN nach Formel (2.5) berechnet werden.

Es läßt sich konstatieren, daß unsere Resultate für die statische homogene Suszeptibilität χ_{spin}^{VN} mit dem Experiment verträglich sind und die Richtigkeit unserer Methode, auch was ihre Anwendung auf größere Wellenvektoren betrifft, bestätigen.

2.5 Selbstenergie und spezifische Wärme

Die Berechnung des McMillan-Parameters λ_{spin} bzw. der effektiven Masse m^* gestattet den direkten Vergleich mit Meßdaten der elektronischen spezifischen Wärme. Mit unseren selbstenergiekorrigierten Resultaten zur Spinsuszeptibilität von VN konnten wir einen mit dem Experiment verträglichen Wert von λ_{spin} bestimmen.

Ist man am Einfluß der Spinfluktuationen auf die spezifische Wärme der Elektronen interessiert, benötigt man einen Ausdruck für die Entropie oder das thermodynamische Potential. Der nötige Formalismus wurde von Stenzel [Ste88a] ausführlich erläutert und soll hier nur verkürzt wiedergegeben werden. Nach Luttinger [Lut60] läßt sich das thermodynamische Potential einer normalen Fermiflüssigkeit als Funktional τ -geordneter Greenscher Funktionen darstellen.

$$\Omega[g] = \frac{\Phi[g]}{\beta} - \frac{1}{\beta} \{ [\ln(-g^{-1})](\bar{1}, \bar{1}) - \Sigma(\bar{1}, \bar{1}', g)g(\bar{1}', \bar{1}) \} \quad (2.6)$$

1 steht für $(\mathbf{r}_1, \tau_1, \sigma_z)$ und $\Phi[g]$ für die Summe aller nichtzusammenhängender Graphen ohne Einteilchen-Selbstenergiebeiträge. Über Variable, die einen Querstrich tragen, ist zu summieren bzw. zu integrieren. Die $\bar{\tau}$ -Integrationen erstrecken sich über das Intervall $[0, -i\beta]$. Die Selbstenergie Σ ergibt sich durch Funktionalableitung von Φ nach g :

$$\Sigma(1, 1'; g) = \frac{\delta\Phi[g]}{\delta g(1, 1')} \quad (2.7)$$

Zusammen mit der Dysongleichung für g bildet Gleichung (2.6) ein geschlossenes Gleichungssystem, welches bei Kenntnis der Greenschen Funktion g_0 des wechselwirkungsfreien Systems gelöst werden kann. Nach Riedel [Rie68] kann so

ein Ausdruck für den elektronischen Anteil an der Entropie hergeleitet werden. Berücksichtigt man nur die in T linearen Terme ergibt sich folgender Ausdruck für λ_{spin} :

$$\begin{aligned} \left(\frac{m^*}{m}\right)_{spin} &= 1 + \lambda_{spin} \\ &= -\frac{1}{\pi n(\varepsilon_F)} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Im g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_F) \left\{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \Re \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Zur Berechnung von λ_{spin} werden folglich die Greensche Funktion des wechselwirkenden Systems und die Selbstenergie Σ in der Nähe der Fermikante benötigt. Für Σ verwendet man den Ausdruck

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n) = -\frac{3}{\beta} \sum_{\omega_\nu} K_{xc}(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n + \omega_\nu) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_\nu) K_{xc}(\mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

Die Summe erstreckt sich über die diskreten Bosonen-Matsubarafrequenzen $\omega_\nu = \frac{2\pi i\nu}{\beta}$. Die ε_n sind Fermionen-Matsubarafrequenzen. Der Faktor 3 berücksichtigt eine longitudinale und zwei transversale Spinmoden. Das Potential K_{xc} , welches die Kopplung zwischen Elektronen und Spinfluktuationen beschreibt, ist im Rahmen der SDFR-RPA identisch mit dem Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung bei der Bestimmung von χ . Setzt man Σ analytisch fort, erhält man

$$\begin{aligned} \Re \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) &= \frac{3}{\pi^2} K_{xc}(\mathbf{r}) K_{xc}(\mathbf{r}') \int_0^\infty d\omega \left\{ \Im \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \frac{1}{2} \chi^P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right\} \\ &\quad \int_{-\infty}^\infty dx \Im g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; x) \left\{ \frac{h(\omega) + f(x)}{x - \omega - \varepsilon} + \frac{h(\omega) + f(-x)}{x + \omega - \varepsilon} \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$h(\omega)$ ist die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion. Setzt man (2.10) in (2.9) ein und führt eine Blochfouriertransformation aus, ergibt sich bei T = 0K für λ_{spin} :

$$\lambda_{spin} = \left(\frac{m^*}{m}\right)_{spin} - 1 = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} 3 \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega) &= \sum_{\kappa\kappa'} \int_{\Omega_{WS}} d\rho d\rho' K_{xc}(\rho\kappa) \pi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) \\ &\quad \Im \chi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) K_{xc}(\rho'\kappa') \end{aligned} \quad (2.12)$$

$\pi_{\mathbf{q}}$ wird als Kopplungsfunktion bezeichnet. Sie ist durch folgendes Energieintegral gegeben:

$$\begin{aligned} \pi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega) &= \frac{\omega}{\pi^3 n(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^\infty dx \left\{ \frac{\theta(\varepsilon_F - x)}{(x - \omega - \varepsilon_F)^2} + \frac{\theta(x - \varepsilon_F)}{(x + \omega - \varepsilon_F)^2} \right\} \\ &\quad \sum_i e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} \Im g(\rho\kappa, \rho'\kappa' \mathbf{R}_i; \varepsilon_F) \Im g(\rho'\kappa' \mathbf{R}_i, \rho\kappa; x) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Zu beachten ist, daß zur Berechnung von $\pi_{\mathbf{q}}$ die Greenschen Funktion g des wechselwirkenden Systems benötigt wird, die zunächst nicht zur Verfügung steht. Näherungsweise verwenden wir statt der renormierten Greenschen Funktion die Bandstruktur-Greensche Funktion. Im Kapitel 2.3 dieser Arbeit wird gezeigt, wie Σ und g bis zur Selbstkonsistenz berechnet werden können.

Bei der praktischen Ausführung der Rechnungen geht man analog zur Berechnung von χ vor. Für $\pi_{\mathbf{q}}$ erhält man schließlich (unter Verwendung der Bandstruktur-Greenschen Funktion):

$$\begin{aligned} \pi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}, \kappa, \boldsymbol{\rho}', \kappa'; \omega) = & \\ & \frac{\omega}{\pi n(\varepsilon_F)} \sum_{\lambda\lambda'} \int \frac{d\hat{\mathbf{k}}}{d\Omega_{BZ}} \sum_{k_P(\lambda\lambda', \hat{\mathbf{k}})} \psi_{k_P\hat{\mathbf{k}}, \lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{k_P\hat{\mathbf{k}}, \lambda}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \psi_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \\ & k_P^2 \left| \frac{\partial \varepsilon_{k\hat{\mathbf{k}}, \lambda}}{\partial k} \right|_{k=k_P}^{-1} \left\{ \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'})}{(\varepsilon_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'} - \omega - \varepsilon_F)^2} + \frac{\theta(\varepsilon_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'} - \varepsilon_F)}{(\varepsilon_{k_P\hat{\mathbf{k}}+\mathbf{q}, \lambda'} + \omega - \varepsilon_F)^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Wir dehnten die in dieser Arbeit erstmals eingesetzte und in Kapitel 1.3 vorgestellte Berechnungsmethode von $\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ in der Darstellung (1.29) mit splineinterpolierten Radialfunktionen auf den Formalismus zur Bestimmung von λ_{spin} aus. Damit ist es möglich, die bei der Bestimmung von $\chi(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ gebildeten Matrizen $\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega)$ und $\hat{K}_{i\kappa, j\kappa'}^{xc}$ in Formel (2.12) zur Berechnung von $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ weiterzuverwenden:

Zur Bestimmung von $\pi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ aus (2.14) wird zunächst völlig analog zu $\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega)$ nach Formel (1.28) die Matrix $\pi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega)$ aufgestellt. Lediglich die Brillouinonenbeiträge $I_{\lambda\lambda'; \mathbf{k}}(\mathbf{q}, \omega)$ müssen durch die entsprechenden Beiträge des Integrals

$$I_{\mathbf{q}\lambda\lambda'}^{(\pi)} = \int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \left\{ \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'} - \omega - \varepsilon_F)^2} + \frac{\theta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'} - \varepsilon_F)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda'} + \omega - \varepsilon_F)^2} \right\} \quad (2.15)$$

ersetzt werden. $\pi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$ ergibt sich dann zu

$$\pi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) = \sum_{LM} \sum_{L'M'} \sum_{ij} Y_{LM}(\hat{\rho}_i) \Phi(\rho_i) \pi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega) \Phi(\rho_j) Y_{L'M'}(\hat{\rho}_j).$$

Aus dem Produkt der Matrizen $\chi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega)$, $\pi_{i\kappa LM, j\kappa' L' M'; \mathbf{q}}(\omega)$ und $\hat{K}_{i\kappa, j\kappa'}^{xc}$ ergibt sich gemäß (2.12) nach Spurbildung $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$.

Die verbleibende zweifache Integration über \mathbf{q} und ω nach (2.11) wird numerisch ausgeführt.

2.6 Berechnung von λ_{spin} und γ von VN und NbN

Wir berechneten für VN (und für NbN als Vergleichssystem) nach dem in Kapitel 2.5 beschriebenen Formalismus die Größen π , $\alpha^2 F_{spin}$ und λ_{spin} . Unsere Ergebnisse stellen wir nachfolgend vor.

Weil die anschauliche Diskussion der Größe $\pi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}, \kappa, \boldsymbol{\rho}', \kappa'; \omega)$ aufgrund ihrer komplizierten Ortsabhängigkeit Schwierigkeiten bereitet, diskutieren wir wie bei der Berechnung der Spinfluktuationen stattdessen die Fouriertransformierte $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$. Diese Größe kann analog zu (1.30) hergestellt werden. Wir berechneten $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ für dieselben \mathbf{q} -Vektoren wie schon die Spektralfunktion $\Im\chi^{(P)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ (Schaubilder (2.32) bis (2.40)). Bedingt durch die große Zahl der bei der BZ-Integration auftretender Beiträge verlaufen die Kurven von $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ glatt.

$\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ wird maximal für $\omega \rightarrow 0$ und $\mathbf{q} \rightarrow 0$, zwischen $\omega = 0.05\text{Ryd}$ und $\omega = 0.1\text{Ryd}$ fallen die Kurven stark ab: Wie aus Formel (2.13) ersichtlich, tragen zu $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ sowohl virtuelle Übergänge von besetzten Zuständen ($< \varepsilon_F$) zur Fermienergie als auch von der Fermikante zu unbesetzten Zuständen ($> \varepsilon_F$) bei. Der Wellenvektor \mathbf{q} entspricht dem Wellenvektor der Spinfluktuation, die am Streuprozeß beteiligt ist. Das bedeutet, daß bei kleinen Wellenvektoren hauptsächlich Intradbandübergänge der Bänder, welche die Fermifläche aufbauen, für den starken Anstieg von $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ verantwortlich sind. Die Hauptrolle spielen die t_{2g} -Bänder 4 bis 6.

Die Größe $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ wurde unter Verwendung der selbstenergienormierten, wechselwirkenden Spinsuszeptibilität, χ , bestimmt. Die Abhängigkeit ihrer Amplituden von \mathbf{q} ist nichtmonoton und kann nicht durch eine einfache analytische Beziehung beschrieben werden. $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ von VN ist in den Schaubildern (2.35) bis (2.41) für eine Reihe von \mathbf{q} -Werten zu sehen. Wie ein Vergleich mit den $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ -Kurven zeigt, spiegeln sich die Strukturen der Spektralfunktionen in $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ wider. Bedingt durch die diskutierte Frequenzabhängigkeit von $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ kommen diese Strukturen bei kleinen ω noch stärker heraus als bei den Kurven von $\Im\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$.

Aus den Kurven für $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ läßt sich gemäß Gleichung (2.11) λ_{spin} berechnen. Zuerst wurde die ω -Integration für jeden einzelnen \mathbf{q} -Wert durchgeführt. Die so erhaltenen Größen $\lambda_{\mathbf{q}}$ sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

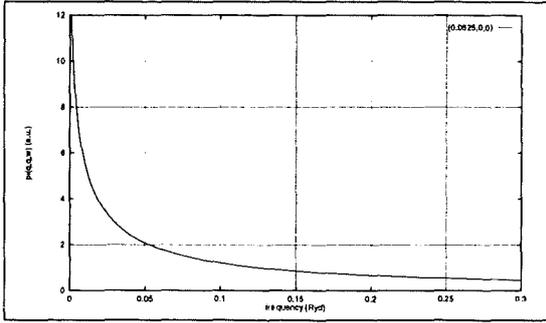


Abbildung 2.32: $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} am Γ -Punkt

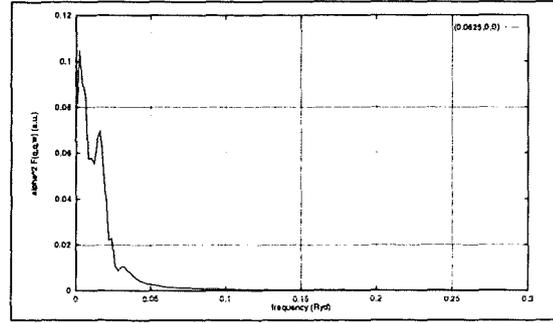


Abbildung 2.33: $\alpha^2 F(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} am Γ -Punkt

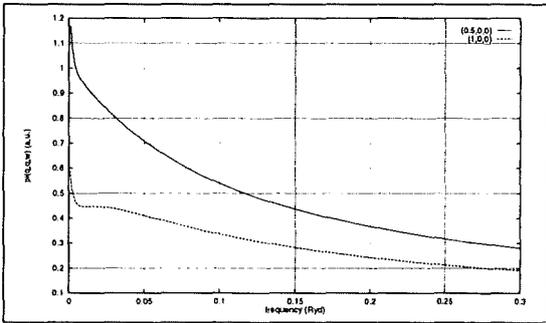


Abbildung 2.34: $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} in (100)-Richtung am X-Punkt und bei $(\frac{1}{2}, 0, 0)$

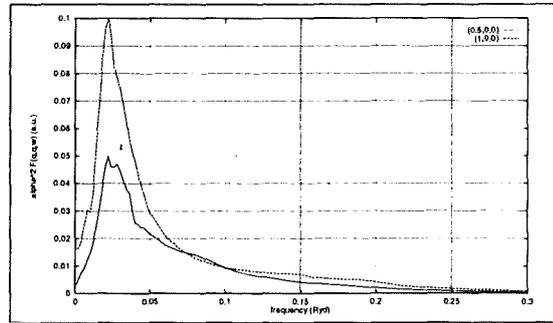


Abbildung 2.35: $\alpha^2 F(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} am X-Punkt und bei $(\frac{1}{2}, 0, 0)$

\mathbf{q}	$\lambda_{\mathbf{q}}$
$(\frac{1}{16}, 0, 0)$	1.6065
$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	0.5146
$(1, 0, 0)$	1.0170
$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	0.4357
$(\frac{7}{16}, \frac{7}{16}, \frac{7}{16})$	0.2580
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	0.3700
$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$	0.7734
$(1, \frac{1}{4}, 0)$	0.7288

Aus den $\lambda_{\mathbf{q}}$ ergibt sich λ_{spin} nach (2.11) zu:

$$\lambda_{spin} = \int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \lambda_{\mathbf{q}} = \frac{\int d\Omega_{\hat{q}} \int_0^{q_{BZ}(\Omega_{\hat{q}})} q^2 dq \lambda_{\mathbf{q}}}{\frac{1}{3} \int d\Omega_{\hat{q}} q_{BZ}^3(\Omega_{\hat{q}})} = \int d\Omega_{\hat{q}} \lambda(\hat{q})$$

Um λ_{spin} genau zu berechnen, wäre die Kenntnis von $\lambda_{\mathbf{q}}$ für mehr als die behandelten \mathbf{q} -Werte wünschenswert. Für die einzelnen Richtungen erhielten wir für $\lambda(\hat{q})$ folgende Werte:

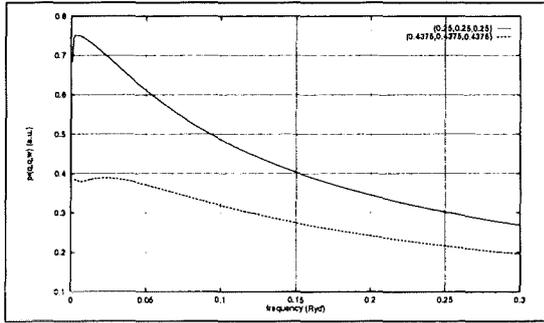


Abbildung 2.36: $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} in (111)-Richtung am L-Punkt und bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

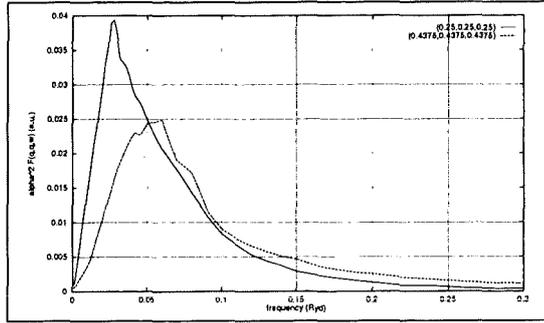


Abbildung 2.37: $\alpha^2 F(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} am L-Punkt und bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

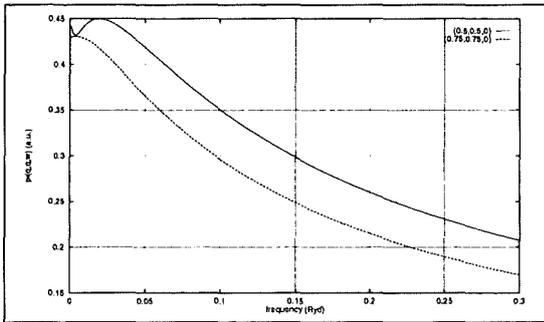


Abbildung 2.38: $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} in (110)-Richtung am K-Punkt und bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

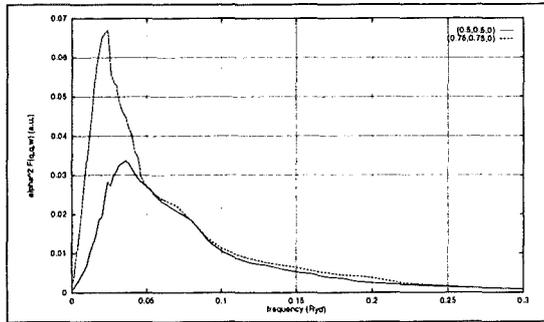


Abbildung 2.39: $\alpha^2 F(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für \mathbf{q} am K-Punkt und bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Richtung	$\lambda(\hat{q})$
(100)	0.8590
(110)	0.5240
$\Gamma \rightarrow W$	0.4968
(111)	0.3253

Durch lineare Mittelwertbildung erhalten wir daraus: $\lambda_{spin} = 0.55$. Über

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(\epsilon_F) (1 + \lambda_{spin} + \lambda_{phon}) \quad (2.16)$$

läßt sich die spezifische Wärme berechnen. Nimmt man für λ_{phon} den Wert 1.1, der aus Leitfähigkeitsexperimenten gefolgert wurde [Zas88], ergibt sich mit unserem theoretischen Wert für λ_{spin} die spezifische Wärme zu $\gamma_{theor} = 10.68 \frac{mJ}{molK^2}$. Wegen der Unsicherheit des experimentellen Werts für λ_{phon} und der geringen Zahl verfügbarer \mathbf{q} -Punkte bei der Berechnung von λ_{spin} , schätzen wir die Genauigkeit für γ_{theor} auf $\approx 20\%$.

In der Literatur findet man experimentelle Werte von Geibel et al [Gei85] von $\gamma = 4.59 \frac{mJ}{molK^2}$ und Toth et al [Tot71, Pes67] von $\gamma = 8.6 \frac{mJ}{molK^2}$. Die von

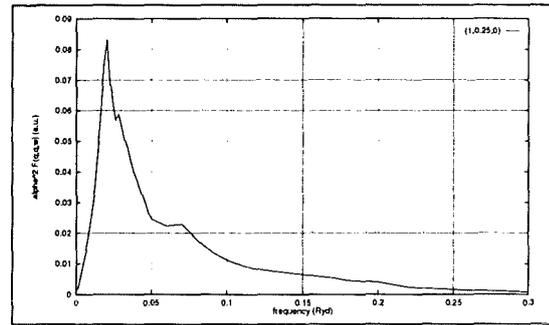
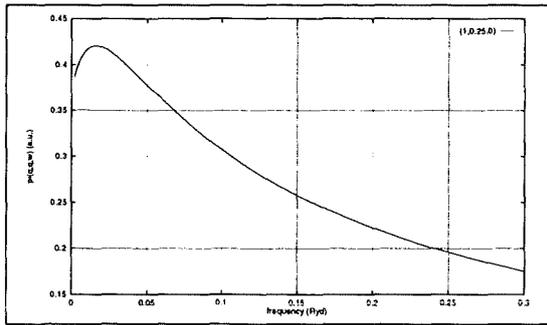


Abbildung 2.40: $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für $\mathbf{q} = (1, \frac{1}{4}, 0)$ (auf der Verbindungslinie zwischen X- und W-Punkt)

Abbildung 2.41: $\alpha^2 F(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ für $\mathbf{q} = (1, \frac{1}{4}, 0)$

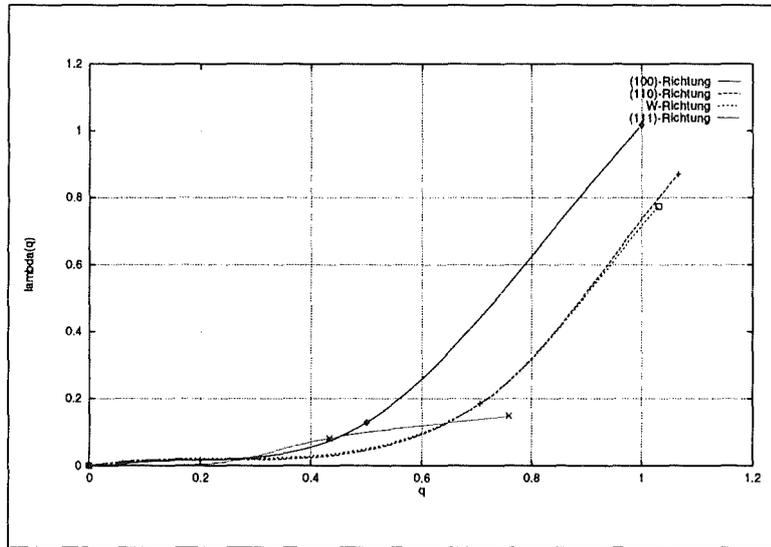


Abbildung 2.42: $\lambda_{\mathbf{q}}$ -Kurven in verschiedenen $\hat{\mathbf{q}}$ -Richtungen

Geibel et al angegebene Zahl ist sicher zu niedrig, weil sich damit ein Wert von $\lambda = \lambda_{spin} + \lambda_{phon} \approx 0.14$ ergäbe. Die Werte sind etwas unsicher, da sie durch Extrapolation von $C(T)$ für $T \rightarrow 0$ aus experimentellen Daten für $T > T_C$ bestimmt wurden. Im Rahmen der von Theorie und Experiment erreichten Genauigkeit ist das theoretische Ergebnis also mit dem Experiment von Toth kompatibel.

In der Vergleichssubstanz NbN, in der Spinfluktuationen von geringer Bedeutung sind, ergibt sich ein erheblich geringerer Beitrag der Spinfluktuationen zur effektiven Masse. λ_{spin} für NbN beträgt nur 0.04. In den Schaubildern (2.43) und (2.44) sind die Kurven für $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ bzw. $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ für NbN für eine Reihe von \mathbf{q} -Werten zu sehen: Alle Kurven fallen wesentlich kleiner als die entsprechenden Kurven für VN aus. (Dies gilt -aufgrund der geringeren Zustandsdichte an der Fermikante in NbN- auch für die Kopplungsfunktion.)

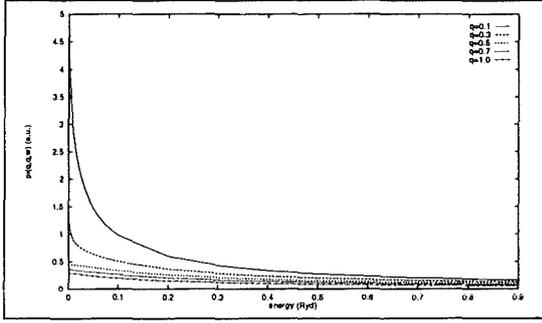


Abbildung 2.43: Kopplungsfunktion $\pi(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ von NbN für verschiedene Werte von $|\mathbf{q}|$

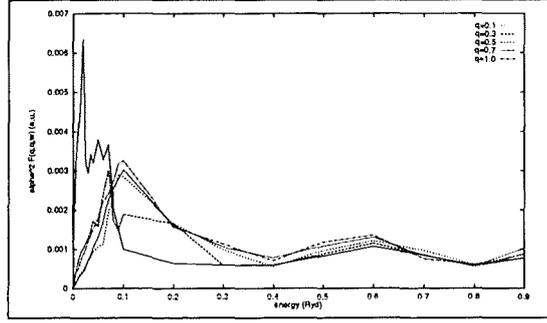


Abbildung 2.44: $\alpha^2 F_{spin}(\mathbf{q}, \omega)$ von NbN für verschiedene Werte von $|\mathbf{q}|$

2.7 Berücksichtigung von Lebensdauerverbreiterungen bei der Berechnung der Kopplungsfunktion π

Bei der Berechnung von λ_{spin} könnte sich eine Bandverbreiterung gemäß Formel (2.12) für $\alpha^2 F_{spin}$ nicht nur über die Amplituden der Spinfluktuationen $\chi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ auswirken, sondern auch über die Kopplungsfunktion $\pi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$. Deshalb mußten auch die Brillouinzone-Integrationsbeiträge zur Kopplungsfunktion gemäß (2.14) auf ihre Abhängigkeit von Bandverbreiterungen untersucht werden:

Auszugehen ist vom Brillouinzoneintegral $I_{\mathbf{q}\lambda\lambda'}^{(\pi)}$ nach (2.15). Es läßt sich ebenfalls auf eine Form bringen, in der δ -Funktionen im Integranden bei den Bandenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ bzw. $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ auftreten.

$$I_{\mathbf{q}\lambda\lambda'}^{(\pi)} = \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)}$$

$$\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) \left[\frac{\theta(\varepsilon_F - x)}{(x - \varepsilon_F - \omega)^2} + \frac{\theta(x - \varepsilon_F)}{(x - \varepsilon_F + \omega)^2} \right]$$

Da die Übergänge, die zur Kopplungsfunktion beitragen, immer direkt von bzw. zur Fermienergie stattfinden, genügt es, am Term $\delta(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})$ eine Verbreiterung vorzunehmen. Wir ersetzen ihn durch eine Lorentz-Funktion $\frac{\Gamma}{(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2 + \Gamma^2}$ (Einzelheiten in Anhang D).

Im Schaubild (2.45) ist der Wert von $\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)}$ für festes $\omega = 0.02\text{Ryd}$ und für physikalisch plausible Verbreiterungen Γ von 0.01Ryd und 0.02Ryd in Abhängigkeit von der Bandenergie $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ aufgetragen. Als ω -Wert wurde das Maximum

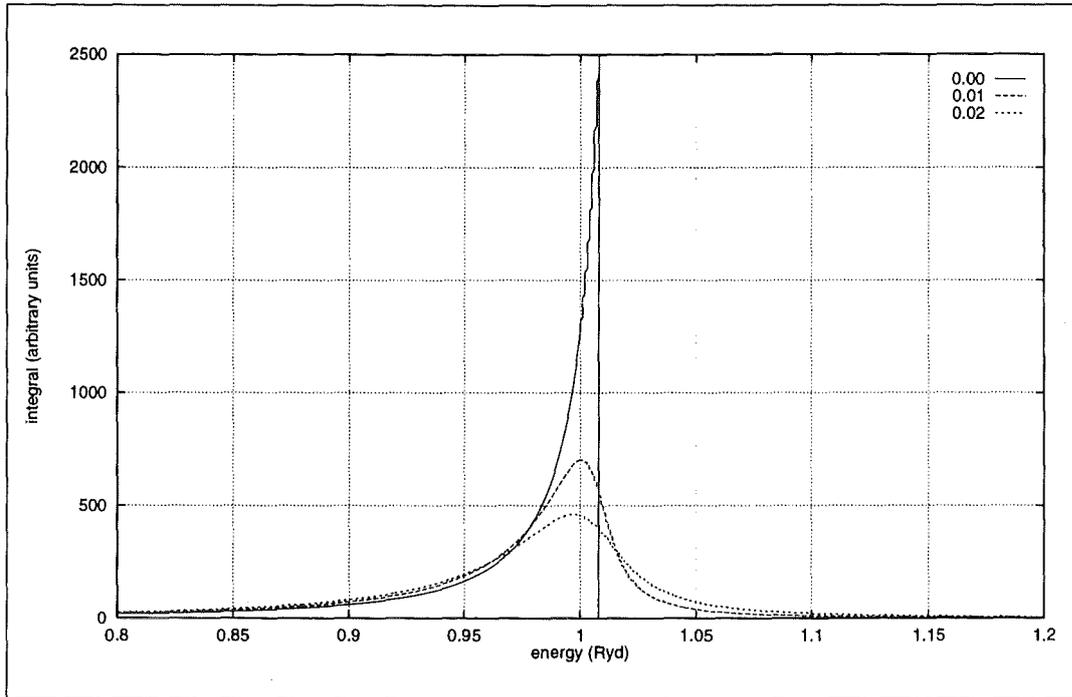


Abbildung 2.45: $\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)}$ für verschiedene Verbreiterungen Γ

der Kopplungsfunktion $\pi_{\mathbf{q}}(\rho_{\kappa}, \rho'_{\kappa'}; \omega)$ gewählt. Für den Energiebereich von $\approx \varepsilon_F - 0.03\text{Ryd}$ bis ε_F ($\varepsilon_F = 1.008\text{Ryd}$) hat die Verbreiterung erheblichen Einfluß auf den BZ-Integrationsbeitrag zur Kopplungsfunktion: Es kommt zu einer starken Reduktion des Beitrags auf etwa ein Drittel des Resultats für $\Gamma = 0\text{Ryd}$. Bei der Einführung einer energieunabhängigen Verbreiterung Γ muß es daher zu einer Absenkung von $\pi_{\mathbf{q}}(\rho_{\kappa}, \rho'_{\kappa'}; \omega)$ kommen, weil bei den Hauptbeiträgen zur Kopplungsfunktion die Bandenergie $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}$ in den Energiebereich zwischen 0.98Ryd und ε_F fällt.

Der Imaginärteil der Selbstenergie $\Im\Sigma(\varepsilon)$ und damit die Verbreiterung verschwindet jedoch für $\varepsilon = \varepsilon_F$. Bei den meisten BZ-Integrationsbeiträgen liegt die Bandenergie $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ knapp unterhalb der Fermikante. Moduliert man die Verbreiterung $\Gamma(\varepsilon)$ entsprechend dem Kurvenprofil von $\Im\Sigma(\varepsilon)$, so ist sie somit für die meisten Beiträge zu $\pi_{\mathbf{q}}$ nahezu null. Für die übrigen Beiträge, die zu weiter von ε_F entfernten Werten von $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ gehören, ist der Einfluß selbst einer großen Verbreiterung gering.

Bei der Verwendung einer energieabhängigen Verbreiterung erhielten wir folglich nahezu identische BZ-Integrationsergebnisse wie für $\Gamma = 0$. (Für die Ausführung der gesamten BZ-Integration auf dem Computer ersetzt wird hierbei

den analytischen Ausdruck für $\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}^{(\pi)}$ durch ein einfaches Samplingverfahren.) Damit wirkt sich eine energieabhängige Verbreiterung insgesamt nicht auf die Kopplungsfunktion und damit auch nicht auf λ_{spin} aus.

Beim Studium des Einflusses von Selbstenergiekorrekturen auf χ^P wurden nur energieunabhängige Bandverbreiterungen betrachtet. Das Maximum der Pauli-suszeptibilität liegt in VN bei $\omega \approx 0.09\text{Ryd}$, also erheblich höher als das Maximum der Kopplungsfunktion bei $\omega \approx 0.02\text{Ryd}$. Die Energien der an den Hauptbeiträgen zu χ^P beteiligten Bänder liegen weit von der Nullstelle bei $\varepsilon = \varepsilon_F$ entfernt im Bereich der Peaks von $\Im\Sigma(\varepsilon)$. Die Annahme einer mittleren, energieunabhängigen Verbreiterung $\Gamma \neq 0$ ist bei der Berechnung von χ^P gerechtfertigt!

Selbstenergiekorrekturen wirken sich auf λ_{spin} somit nur über die Spinsuszeptibilität χ , nicht aber über die Kopplungsfunktion π aus.

Kapitel 3

Vertexkorrektur

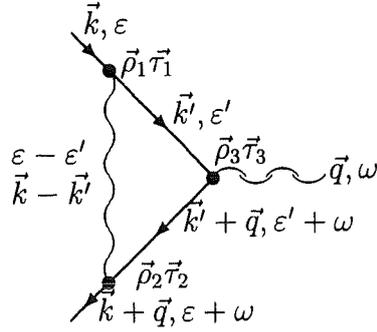
3.1 Vertexkorrektur in erster Ordnung

Neben Selbstenergiekorrekturen müssen Vielteilcheneffekte bei einer störungstheoretischen Behandlung in erster Ordnung auch durch eine Vertexkorrektur berücksichtigt werden.

Im Falle der Elektron-Phonon-Kopplung gilt das sogenannte Migdaltheorem [Mig58], welches besagt, daß Vertexkorrekturen gegenüber der nackten Wechselwirkung vernachlässigbar klein sind. Für Paramagnonen wurde lange -gestützt auf eine entsprechende Untersuchung von Hertz, Levin und Beal-Monod [Her76]-angenommen, daß eine vergleichbare Aussage nicht gilt. Eine spätere Arbeit von Hänisch [Hän84] widerspricht jedoch dieser Ansicht.

Wir stellen nachfolgend unseren Formalismus vor, der mit detaillierten Elektronenstrukturdaten statt eines Jellium-Modells arbeitet, um den Einfluß von Vertexkorrekturen erster Ordnung auf die Paulisuszeptibilität quantitativ zu berechnen.

Der irreduzible Vertexanteil erster Ordnung wird durch folgendes Feynman-diagramm beschrieben:

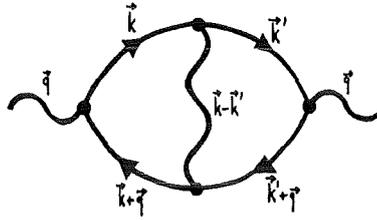


Es ist somit der folgende Ausdruck auszuwerten:

$$\Gamma^{(1)}(\rho_1 \kappa_1, \rho_2 \kappa_2, \rho_3 \kappa_3; \mathbf{k}, \varepsilon, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \varepsilon + \omega_\nu) = \int d\varepsilon' \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}'}{\Omega_{BZ}} \quad (3.1)$$

$$\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\rho_1 \kappa_1, \rho_2 \kappa_2, \varepsilon - \varepsilon') g_{\mathbf{k}'}(\rho_1 \kappa_1, \rho_3 \kappa_3, \varepsilon') g_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(\rho_3 \kappa_3, \rho_2 \kappa_2, \varepsilon' + \omega_\nu)$$

Um den Einfluß auf die Paulisuszeptibilität zu ermitteln, muß das Feynmanprogramm für den Vertex erster Ordnung mit zwei Elektronenpropagatoren zu einer Paarblase mit einem Spinfluktationspropagator im Inneren ergänzt werden:



Wertet man dieses Diagramm -analytisch auf die reelle Frequenzachse fortgesetzt- aus, kann man direkt mit dem Beitrag nullter Ordnung zu χ^P vergleichen, der in der RPA der leeren Paarblase entspricht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Ortsintegrale über $(\rho_1 \kappa_1)$ und $(\rho_2 \kappa_2)$ ausgeführt werden können, was die Interpretation der Ergebnisse erleichtert.

$$\chi^{P(1)}(\rho_3 \kappa_3, \rho_4 \kappa_4; \omega) = \int d\varepsilon \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \int d\rho_1 \int d\rho_2 g_{\mathbf{k}}(\rho_4 \kappa_4, \rho_1 \kappa_1, \varepsilon)$$

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\rho_2 \kappa_2, \rho_4 \kappa_4, \varepsilon + \omega) \Gamma^{(1)}(\rho_1 \kappa_1, \rho_2 \kappa_2, \rho_3 \kappa_3; \mathbf{k}, \varepsilon, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \varepsilon + \omega)$$

Die verbleibende Ortsabhängigkeit von $(\rho_3 \kappa_3)$ und $(\rho_4 \kappa_4)$ kann -wie bei der Berechnung von χ^P in der RPA- durch eine doppelte Fouriertransformation gemäß (1.14) beseitigt werden:

$$\chi^{P(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega) = \sum_{\kappa_3 \kappa_4} \int_{\Omega_{WS}} d\rho_3 d\rho_4 e^{-i\mathbf{q}(\rho_3 - \rho_4)} e^{-i\mathbf{q}(\tau_{\kappa_3} - \tau_{\kappa_4})} \chi^{P(1)}(\rho_3 \kappa_3, \rho_4 \kappa_4; \omega)$$

Das weitere Vorgehen gleicht dem auch bei der Berechnung des Massenoperators eingeschlagenen Weg: Sämtliche beteiligte Größen werden bezüglich der Basis der Blochfunktionen dargestellt. Der so entstehende Ausdruck kann als Produkt von insgesamt acht Blochfunktionen bzw. vier Überlappintegralen mit Beiträgen der Integrationen über \mathbf{k} , \mathbf{k}' , ε und ε' geschrieben werden. Der Faktor mit den Überlappintegralen lautet:

$$\begin{aligned}
X_{\Gamma} = & \left(\sum_{\kappa_4} \int d\rho_4 e^{i\mathbf{q}(\rho_4 + \boldsymbol{\tau}_{\kappa_4})} \psi_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}(\rho_4 \kappa_4) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}^*(\rho_4 \kappa_4) \right) \\
& \left(\sum_{\kappa_1} \int d\rho_1 \psi_{\mathbf{k}'\lambda}(\rho_1 \kappa_1) \psi_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}^*(\rho_1 \kappa_1) \right) \\
& \left(\sum_{\kappa_3} \int d\rho_3 e^{-i\mathbf{q}(\rho_3 + \boldsymbol{\tau}_{\kappa_3})} \psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}(\rho_3 \kappa_3) \psi_{\mathbf{k}'\lambda}^*(\rho_3 \kappa_3) \right) \\
& \left(\sum_{\kappa_2} \int d\rho_2 \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}(\rho_2 \kappa_2) \psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}^*(\rho_2 \kappa_2) \right) \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Die Formulierung von Vertexkorrekturen mittels Blochfunktionen führt somit auf Produkte vieler Überlappintegrale, schon in erster Ordnung treten bereits vier auf! Für unsere Untersuchungen sind insbesondere große \mathbf{q} -Werte (am Zonenrand) interessant, für die in nullter Ordnung $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}; \omega)$ besonders groß wird.

Wie sich dem vollständigen Formalismus in Anhang E entnehmen läßt, lassen sich die Integrationen über die inneren Variablen \mathbf{k} , \mathbf{k}' , ε und ε' mit denselben numerischen Verfahren ausführen, die auch bei der Berechnung der magnetischen Korrelationsfunktionen benutzt werden.

Der Gesamtausdruck für den Beitrag erster Ordnung zu χ^P läßt sich damit ebenso wie der Beitrag nullter Ordnung durch Bandstrukturgrößen ausgedrücken und mit unseren Elektronenstrukturdaten explizit auswerten.

3.2 Ergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse der Berechnung des Beitrags erster Ordnung, $\chi^{P(1)}$, präsentiert: Während die Beiträge der Brillouinzoneintegrationen in der selben Größenordnung wie bei der Berechnung der magnetischen Korrelationsfunktionen und des Massenoperators liegen, ist das Produkt (3.2) der Überlappintegrale für fast alle Konstellationen von \mathbf{k} , \mathbf{q} und \mathbf{k}' sehr klein. Unsere Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß allein aus der Darstellung mittels Blochfunktionen

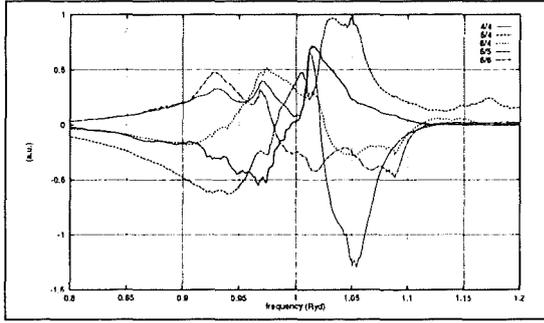


Abbildung 3.1: Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_1^{(1)}$ für $\mathbf{k} = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ für die hauptbeitragenden Bandkombinationen λ/λ'

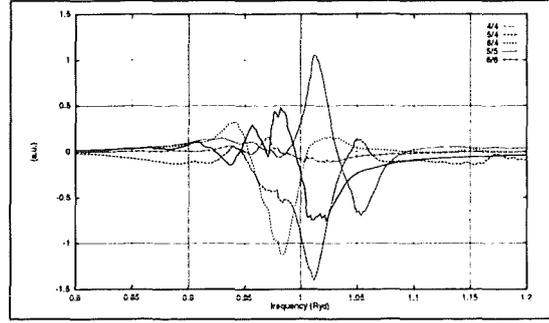


Abbildung 3.2: Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_1^{(1)}$

an der Zahl der auftretenden Überlappintegrale sich die Größenordnung der Vertexbeiträge abschätzen läßt: Je mehr Überlappintegrale auftreten, desto kleiner ist das Ergebnis.

In den Schaubildern (3.1) bis (3.6) sind Real- und Imaginärteile der Beitragssummen der Brillouinzoneintegrationen, die zur Bestimmung von $\Gamma^{(1)}$ ausgeführt werden müssen, für die wichtigsten Kombinationen der internen Bandindizes λ/λ' , einen exemplarischen \mathbf{k} -Wert und $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ in Abhängigkeit von ε ausgeplottet. Die gezeigten Größen entsprechen $I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}')$ gemäß Formel (E.2) (im Anhang) summiert über \mathbf{k}' . Zur Bestimmung von $\Gamma^{(1)}$ in voller Ortsabhängigkeit gemäß (3.1) muß nach (E.1) bei der \mathbf{k}' Integration mit Blochfunktionen gewichtet und über λ und λ' summiert werden. In den Schaubildern werden Beiträge zu $\Gamma_1^{(1)}$, $\Gamma_2^{(1)}$ und $\Gamma_3^{(1)}$ gezeigt: Wie im Anhang E näher erläutert, sind bei der Fortsetzung von (3.1) auf reelle ε und ω drei analytische Bereiche zu unterscheiden, man erhält daher auch drei Teilausdrücke für die Integrationsbeiträge. (Bei der Berechnung von $\chi^{P(1)}$ nach (E.3) benötigt man $\Gamma_1^{(1)}$, $\Gamma_2^{(1)}$ und $\Gamma_3^{(1)}$.)

Die Beiträge $I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}')$ stammen aus einem ca. 0.4Ryd breiten Streifen um die Fermienergie ε_F . Die größten Beiträge stammen von den t_{2g} -Bändern 4 bis 6. Für ω wurde für das Beispiel ein Wert von $\omega = 0.1$ Ryd, also im Peakbereich von χ^P , gewählt. Die gezeigten Werte liegen in der Größenordnung von $\mathcal{O}(1)$ und haben wechselndes Vorzeichen. Die Größenordnung der Beiträge ist dieselbe wie bei den Brillouinzoneintegrationen bei der Berechnung von $\chi^{P(0)}$ oder Σ . Obwohl die Form der Kurven stark von \mathbf{k} abhängt, bleibt die Größenordnung der Beiträge in der gesamten Brillouinzone überall gleich.

Zur Berechnung von $\chi^{P(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ muß gemäß (E.4) noch über \mathbf{k} und ε

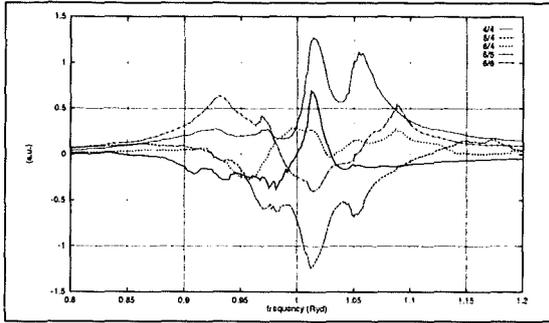


Abbildung 3.3: Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_2^{(1)}$ für $\mathbf{k} = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ für die hauptbeitragenden Bandkombinationen λ/λ'

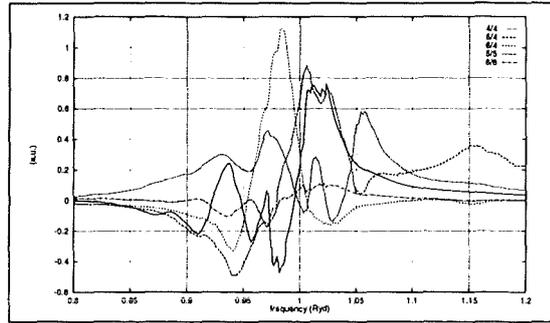


Abbildung 3.4: Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_2^{(1)}$

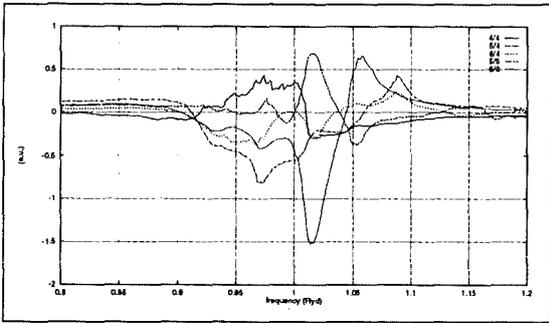


Abbildung 3.5: Realteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_3^{(1)}$ für $\mathbf{k} = (\frac{6}{16}, \frac{1}{16}, \frac{1}{16})$ und $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ für die hauptbeitragenden Bandkombinationen λ/λ'

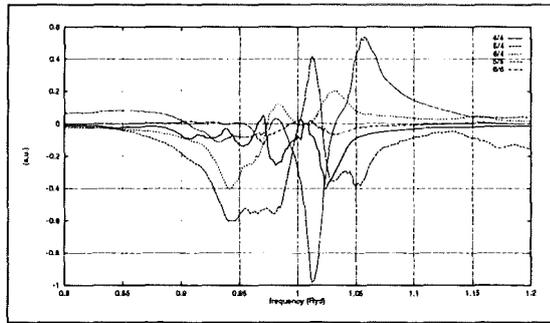


Abbildung 3.6: Imaginärteil der BZ-Beitragssummen zu $\Gamma_3^{(1)}$

integriert werden. Außerdem kommen weitere vier Blochfunktionen hinzu (vgl. (3.2)). Der Beitrag $\chi^{P(1)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$ fällt damit durchweg um zwei Größenordnungen kleiner aus als der Beitrag nullter Ordnung, $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}, \omega)$, weil er mit den Überlappintegralen multipliziert werden muß. Der Beitrag erster Ordnung ist damit vernachlässigbar. Damit ist gezeigt, daß es für die Behandlung der Vielteilcheneffekte in erster Ordnung hinreicht, eine Selbstenergienormierung vorzunehmen.

Diese Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß der Hauptgrund für die geringe Bedeutung der Vertexkorrekturen die Gitterstruktur ist, welche verursacht, daß die Einteilchenzustände Blochzustände und nicht ebene Wellen sind. Im übrigen stehen diese numerischen Resultate in qualitativem Einklang mit der eingangs zitierten Arbeit von Hänisch [Hän84]. Im nächsten Kapitel soll deshalb etwas genauer auf die modelltheoretischen Untersuchungen zur Größenordnung der Vertexkorrekturen eingegangen werden.

3.3 Modelltheoretische Untersuchungen

Die modelltheoretische Arbeit von Hertz et al [Her76] argumentiert im Jellium-Modell, beschränkt sich auf den Spezialfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow 0$ und betrachtet nur das Diagramm erster Ordnung für den Vertex.

Hertz et al gingen von der Gleichung

$$\Gamma^{(1)}(k, k+q) = i \int \frac{d^4 k'}{(2\pi)^4} g^3 \chi(k'-q) G(q) G(k'+q) \quad (3.3)$$

aus und verglichen dann die Verhältnisse bei Phononen und Paramagnonen. Die Kopplungskonstante g ist somit entweder die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g_{ep} oder, für Paramagnonen, die kurzreichweitige Hubbard-Wechselwirkung I . Für den Propagator der Anregung, χ , gilt im Falle von Phononen $\chi \propto \frac{1}{\omega_D}$ mit der Debye-Frequenz ω_D , im Falle von Paramagnonen $\chi \propto \frac{n(\varepsilon_F)}{1-I n(\varepsilon_F)} \approx \frac{1}{\omega_{sf}}$. (3.3) kann so genähert werden zu

$$\Gamma^{(1)}(k, k+q) = \frac{i g^3}{\omega_0} \int_{-\omega_0}^{\omega_0} \frac{d k'_0}{2\pi} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} G(k') G(k'+q) \approx g \frac{n(\varepsilon_F) g^2 \omega_0}{\omega_0 \varepsilon_F}.$$

ω_0 ist dabei ω_D bzw. ω_{sf} . ω_0 wird dabei als cutoff benutzt, um der Frequenzabhängigkeit von χ Rechnung zu tragen. Für Phononen gelangt man zum bekannten Migdal-Resultat

$$\frac{\Gamma^{(1)}}{g} = \frac{n(\varepsilon_F) g_{ep}^2 \omega_D}{\omega_D \varepsilon_F} \ll 1.$$

Für Paramagnonen dagegen ergibt sich

$$\frac{\Gamma^{(1)}}{g} = \frac{n(\varepsilon_F) I^2 \omega_{sf}}{\omega_{sf} \varepsilon_F} = \mathcal{O}(1).$$

Diese Abschätzungen folgen aus der Tatsache, daß g_{ep} klein gegen die Elektronenenergien ist (Ionen sind schwerer als Elektronen!), für Paramagnonen als Fermionen-Anregungen des Elektronensystems aber $g n(\varepsilon_F) = \mathcal{O}(1)$ gilt. Außerdem sind Phononen im Gegensatz zu Paramagnonen propagierende Anregungen, was sich in einer unterschiedlichen Verteilung der spektralen Dichte bemerkbar macht. Für Paramagnonen ist das spektrale Gewicht auf kleine Energien für sehr große Wellenlängen konzentriert. Hertz et al kamen somit zu dem Schluß, daß die Vertexkorrektur erster Ordnung von derselben Größenordnung wie der nackte Vertex ist.

Hänsch diskutierte den Einfluß von Vertexbeiträgen auf λ_{spin} auf der Grundlage des schon von Doniach und Engelsberg [Don66] herangezogenen freie Elektronen-Modells mit parabolischer d-Banddispersion. Er berechnete das mass enhancement

$$\lambda = -\frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma^r(k, \omega)\Big|_{k=k_F, \omega=0}$$

über die Wardidentität

$$\lim_{\Omega, q \rightarrow 0} \Gamma(k, k+q, \omega, \Omega+\omega) = 1 - \frac{\partial}{\partial\omega}\Sigma^r(k, \omega) \quad (3.4)$$

mit der skalaren Vertexfunktion $\Gamma(k, k+q, \omega, \Omega+\omega)$. An Diagrammen wird die Leitersumme der transversalen Spinfluktuationsbeiträge berücksichtigt.

Für den transversalen Spinfluktationspropagator D_{tr} wird zum einen die schon von Doniach und Engelsberg [Don66] vorgeschlagene Approximation

$$D_{tr}(q, \omega) = I \left[Q + \frac{1}{12} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + i \frac{\pi}{2} \frac{\omega}{v_F q} \theta \left(1 - \left| \frac{\omega}{v_F q} \right| \right) \right]^{-1} \quad (3.5)$$

$$Q = \frac{1 - \text{In}(\epsilon_F)}{\text{In}(\epsilon_F)}$$

mit einem cut-off von $q \leq q_0 = k_F$ benutzt. Zum anderen wird D_{tr} durch die Lindhard-Funktion $u(q, \omega)$ und die Stärke des kurzreichweitigen Kontaktpotentials I dargestellt [Ber66]:

$$D_{tr}(q, \omega) = I^2 \frac{u(q, \omega)}{1 - Iu(q, \omega)}$$

Dieses Modell erscheint für d-Elektronen gerechtfertigt, wenn der langreichweitige Anteil der Coulombwechselwirkung durch die leichteren s-Elektronen abgeschirmt wird.

Beide Ansätze für D_{tr} ergeben keine nennenswerten Änderungen von $\lambda_{spin}(\omega)$ im Vergleich zum Resultat nullter Ordnung. für kleine Werte von ω . Auch im höherfrequenten Bereich ($\omega > \omega_0 \approx 0.4\epsilon_F$) stellen sich erst bei Kopplungsstärken $\text{In}(\epsilon_F) \lesssim 1$ Unterschiede zur nullten Ordnung ein. (ω_0 liegt beim Peak der von Rietschel, Winter und Reichardt [Rie80] für VN benutzten q-gemittelten Spektralfunktion der Paramagnonen.)

Die Folgerungen von Hänsch sind in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, während die Argumente von Hertz et al nicht stichhaltig sind, da in dieser Arbeit nur ein Diagramm zur Vertexkorrektur berücksichtigt und auch nur für den relativ unwichtigen Fall $q, \omega \rightarrow 0$ betrachtet wird.

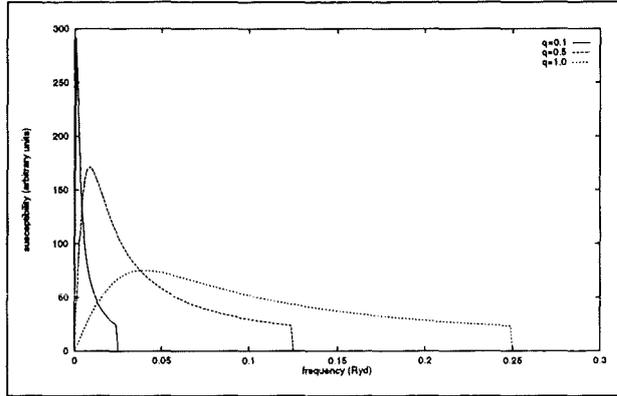


Abbildung 3.7: Modellfunktion $D_{tr}(q, \omega)$ [Don66] für verschiedene Werte von q

Der charakteristische Unterschied unserer Arbeit gegenüber den besprochenen Modellen ist die Verwendung realistischer Blochzustände statt ebener Wellen. Zudem sei noch einmal daran erinnert, daß die Verwendung ebener Wellen zu einer starken Überschätzung der in den höheren Diagrammen auftretenden Matrixelemente führt; die Überlapps von Blochfunktionen verschiedener Bänder und \mathbf{k} -Vektoren sind wesentlich kleiner. Dieser Effekt wirkt sich für größere q -Werte noch stärker aus, weil in den Überlappintegralen (3.2) dann Blochfunktionen zu sehr verschiedenen Wellenvektoren \mathbf{k} und $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ bzw. \mathbf{k}' und $\mathbf{k}' + \mathbf{q}$ auftreten. In unseren Betrachtungen sind Vertexkorrekturen für endliche q aufgrund der sehr kleinen Matrixelemente vernachlässigbar. Zumindest für VN gilt also im Falle von magnetischen Fluktuationen ein effektives Migdaltheorem.

Kapitel 4

Vergleich mit der GW-Näherung

Die vorgestellte Selbstenergiekorrektur weist große formale Ähnlichkeiten zur GW-Näherung (GWA) [Hyb86, God88, Lin88] auf. Ein Vergleich der beiden Verfahren ist daher sehr instruktiv.

Ausgangspunkt soll die Quasiteilchengleichung im Rahmen der Greenfunktionsstechnik

$$\begin{aligned} H\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) &= H_0\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}') = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) \\ H_0 &= T + V_I(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

sein. H_0 beinhaltet also neben der kinetischen auch die potentielle Energie bezüglich der Ionenrümpfe und der Valenzelektronen. Die Selbstenergie Σ berücksichtigt Vielteilcheneffekte. LDA und GWA approximieren Σ auf unterschiedliche Weise:

$$\begin{aligned} \Sigma^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) &= V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \Sigma^{GWA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) &= \int d\omega \frac{e^{-i\omega 0^+}}{-2\pi i} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \varepsilon - \omega) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \end{aligned} \quad (4.1)$$

G ist die Greensche Funktion nach (1.12). Σ^{GWA} erhält man somit als Faltung der vollen Greenfunktion mit der abgeschirmten Coulombwechselwirkung W durch Integration entlang der reellen Achse. (Daher stammt der Name GWA.) Dieser Ausdruck entspricht in dieser Arbeit dem Ausdruck (B.2).

Eine Korrektur der LDA-Bandenergien erhält man mit der Quasiteilchengleichung zu

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} &= \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{GWA} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} \\ &= \int d\rho \int d\rho' [\psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA}(\mathbf{r})]^* [\Sigma^{GWA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) - \Sigma^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.2)$$

Man benötigt weiterhin die Näherung $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) \approx \psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA}(\mathbf{r})$, die nach [Hyb86] gerechtfertigt erscheint, weil sich die Quasiteilchen-Wellenfunktionen kaum von den LDA-Wellenfunktionen unterscheiden. Diese Beobachtung wurde ja auch im Rahmen dieser Arbeit gemacht.

Die GWA fußt auf einer von Hedin [Hed65] vorgeschlagenen Störungsentwicklung des Selbstenergieoperators:

$$\begin{aligned}\delta(1, 2) &= [i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_0(1)]G(1, 2) - \int d(3)\Sigma(1, 3)G(3, 2) \\ W(1, 2) &= v(1, 2) + \int d(3)d(4)v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2) \\ \Sigma(1, 2) &= \frac{i}{\hbar} \int d(3)d(4)W(1^+, 3)G(1, 4)\Gamma(4, 2; 3) \\ \Gamma(4, 2; 3) &= \delta(4, 2)\delta(4, 3) + \int d(i)d(j)d(k)d(l)\frac{\delta\Sigma(4, 2)}{\delta G(k, l)}G(k, i)G(j, l)\Gamma(i, j; 3) \\ P(1, 2) &= -\frac{i}{\hbar} \int d(i)d(j)G(1, i)G(j, 1^+)\Gamma(i, j; 2)\end{aligned}$$

Dabei bedeutet $1 \hat{=} (\mathbf{r}_1, t_1)$ und $1^+ \hat{=} (\mathbf{r}_1, t_1 + 0^+)$. Die abgeschirmte Wechselwirkung W , die Polarisation P , die Vertexfunktion Γ und die Greensche Funktion G werden also in einem Gleichungssystem miteinander verknüpft. Entwickelt man die Vertexfunktion in eine Störungsreihe, ergibt sich durch diese Gleichungen auch eine Störungsentwicklung der übrigen Größen. Insbesondere läßt sich damit die Reihe der Selbstenergiebeiträge bezüglich der nackten Wechselwirkung v umordnen in eine solche bezüglich der abgeschirmten Wechselwirkung W , von der man ein verbessertes Konvergenzverhalten erwartet. Begonnen wird mit $\Gamma \approx \Gamma^{GWA}(4, 2; 3) = \delta(4, 2)\delta(4, 3)$ als erster Näherung der Vertexfunktion. Damit gelangt man auch zu Näherungen der übrigen am Gleichungssystem beteiligten Größen. Die Ausführung der Funktionalableitung liefert dann eine verbesserte Vertexfunktion.

Die einfachste und verbreitetste Näherung ist $\Gamma = 1$, was einer Vernachlässigung aller weiteren Vertexkorrekturen entspricht. Die Reihe für W bricht damit nach der ersten Ordnung ab und man erhält den Ausdruck (4.1) für die Selbstenergie. Die Polarisation P hat in dieser Näherung die aus der RPA erkannte Form (Bubble-Diagramm).

Unsere Arbeit geht über die GWA hinaus, indem -wie in Kapitel 3.1 näher erläutert- bei der Polarisation und damit auch bei der Wechselwirkung Vertexkorrekturen in erster Ordnung berücksichtigt werden. Beim Kopplungsmechanismus handelt es sich allerdings nicht um die Coulombwechselwirkung, sondern um Spinfluktuationen.

Auch die Konstruktion des Selbstkonsistenzzyklus' mit Hilfe der Dysongleichung in dieser Arbeit unterscheidet sich von der in der GWA üblichen [Hot90]: Die GWA-Bandenergien erhält man in erster Näherung nach (4.2) aus der Fixpunktgleichung:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)} = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} + \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} | \Delta \Sigma(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)}) | \psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} \rangle \quad (4.3)$$

Da der LDA-Hamiltonoperator hermitesch ist, können die Zustände $|\psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA}\rangle$ als Orthonormalbasis des Ein-Teilchen-Zustandsraums gewählt werden. Die Quasiteilchenzustände besitzen bezüglich dieser Basis die eindeutige Darstellung:

$$|\psi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle = \sum_{\lambda'} \alpha_{\mathbf{k}\lambda\lambda'} |\psi_{\mathbf{k}\lambda'}^{LDA}\rangle \quad \alpha_{\mathbf{k}\lambda\lambda'} = \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}\lambda'}^{LDA} | \Delta \Sigma(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) | \psi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda'}}$$

Aus den $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)}$ erhält man über

$$\alpha_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{(1)} = \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}\lambda'}^{LDA} | \Delta \Sigma(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)}) | \psi_{\mathbf{k}\lambda}\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda'}}$$

eine bessere Näherung $\alpha_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{(1)}$ für die Wellenfunktionsmatrix und -ohne zusätzlichen Rechenaufwand- verbesserte Quasiteilchenenergien:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(2)} = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} + \sum_{\lambda'} \alpha_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{(1)} \langle \psi_{\mathbf{k}\lambda}^{LDA} | \Delta \Sigma(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^{(1)}) | \psi_{\mathbf{k}\lambda'}^{LDA} \rangle$$

Unser Selbstkonsistenzzyklus löst nicht die Fixpunktgleichung (4.3), sondern ermittelt aus der Kenntnis von Σ auf der reellen Frequenzachse und Lösen der Dysongleichung mit den Quasiteilchenpeaks von $\Im g_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ eine selbstkonsistente Bandverbreiterung und \mathbf{k} -abhängige Bandverschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = \varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$. (Der Aufwand bei der Bestimmung von Σ ist allerdings sehr hoch, weil dazu zunächst die Bestimmung von χ nötig ist.)

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Frage untersucht, inwieweit die mit der RPA-SDFA für das System VN gefundenen extremen Spinfluktuationsamplituden in Verbindung mit einer magnetischen Instabilität am Zonenrand durch die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten mit dem Experiment in Einklang gebracht werden können. Die der Arbeit zugrundeliegenden Elektronenstrukturen wurden mit KKR- und LMTO-Rechnungen gewonnen. Der Formalismus zur Bestimmung der Spindichtekorrelationsfunktion hat keine anpaßbaren Parameter.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die numerischen Methoden zur Berechnung der Spindichtekorrelationsfunktion weiterentwickelt, um die Einflüsse numerischer Näherungen auf das Ergebnis der RPA zu minimieren. Weiterhin wurden unsere Ergebnisse zur statischen homogenen Suszeptibilität und zur Elektronenstruktur einem detaillierten Vergleich mit dem Experiment unterzogen.

Im zweiten Teil wurden Selbstenergiekorrekturen bei der Berechnung der Spinfluktuationen berücksichtigt. Die hierdurch bedingte Lebenszeitverbreiterung der Energiebänder führte zu einer starken Absenkung der Größen χ^P , χ und Σ . Die mittlere Bandverbreiterung wurde iterativ bis zur Selbstkonsistenz bestimmt, was die durch die Spinfluktuationen in RPA geschaffene magnetische Instabilität am Zonenrand beseitigt. Der Massenoperator Σ wurde für Matsubarafrequenzen und auf der reellen Frequenzachse ebenfalls selbstkonsistent berechnet. Die Berücksichtigung der aus der Lösung der Dysongleichung erhaltener Bandverschiebungen zeigte keine wesentlichen Auswirkungen auf die magnetischen Korrelationsfunktionen. Der MacMillan-Parameter λ_{spin} bzw. der Einfluß der Spinfluktuationen auf die elektronische spezifische Wärme wurde berechnet; Kompatibilität mit dem Experiment besteht.

Im dritten Teil wurde die Frage geklärt, ob neben Selbstenergiekorrekturen auch Vertexkorrekturen bei der Aufstellung von χ^P berücksichtigt werden müssen. Wir fanden durch eine quantitative Berechnung des Beitrags des irreduziblen Vertexanteils erster Ordnung aus unseren Elektronenstrukturdaten, daß solche Beiträge zur Pauliususzeptibilität vernachlässigt werden können.

Insbesondere der letzte Schwerpunkt dieser Arbeit eröffnet Perspektiven für weitere, interessante Untersuchungen: Kann man unser Ergebnis für Vertexkorrekturen in VN dahingehend verallgemeinern, daß in realen Systemen ein Migdaltheorem für Paramagnonen gilt? Darüberhinaus läßt sich mit Hilfe der von Winter [Win93] innerhalb des gleichen Formalismus abgeleiteten Dichtekorrelationsfunktion eine parameterfreie Theorie für das Coulomb-Pseudopotential μ_c^* oder den kombinierten Einfluß von Phononen, Spinfluktuationen und Dichtefluktuationen auf die supraleitende Übergangstemperatur angehen.

Anhang A

Massenoperator auf der imaginären Frequenzachse

Zur Berechnung thermodynamischer Größen und von λ_{spin} reicht es aus, wenn der Massenoperator auf der imaginären Achse an diskreten Matsubarafrequenzen ε_n bekannt ist. Zur Berechnung des normalen Selbstenergiegraphen kann hierbei von Gleichung (2.9) ausgegangen werden. Mit (1.12) lautet seine Matsubaradarstellung:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon_n) &= \frac{3}{i\beta} \sum_{\omega_\nu} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega_\nu) \\ &\quad \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda} + \omega_\nu}. \end{aligned}$$

Mit der Dispersionsrelation (analog zu (1.18))

$$\chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega_\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega \omega}{\omega^2 - \omega_\nu^2} \Im \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega_\nu)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon_n) &= K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \int_0^\infty d\omega \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega_\nu) \\ &\quad \sum_{\lambda} \int d\omega \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \Phi(\omega, \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi(\omega, \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}) &= \frac{6}{\pi i \beta} \sum_{\nu} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_\nu^2} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda} + \omega_\nu} \\ &= \frac{6}{\pi i \beta} \left\{ \frac{1}{\omega} \frac{1}{\frac{(2n+1)i\pi}{\beta} + \frac{2\nu i\pi}{\beta} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}} \right. \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\nu > 0} \frac{\omega}{\omega^2 + \frac{4\pi^2\nu^2}{\beta^2}} \frac{2 \left(\frac{(2n+1)i\pi}{\beta} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda} \right)}{(\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda})^2 + \frac{4\pi^2\nu^2}{\beta^2}} \left. \right\}$$

Die Funktion $\Phi(\omega, \varepsilon)$ ist substanzunabhängig und kann tabelliert werden; sie läßt sich dann auf das jeweilige Energieargument $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}$ interpolieren. Um den Massenoperator bei der Fermienergie, $\Sigma_{\mathbf{k}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \varepsilon_n) \Big|_{\varepsilon_F}$, zu bestimmen, kann $\Sigma_{\mathbf{k}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \varepsilon_n)$ auf die reelle Achse fortgesetzt werden. Mit den Σ -Werten an den Matsubarafrequenzen ε_n kann hierzu ein entsprechendes Interpolationspolynom aufgestellt und für $\Im\varepsilon = 0$ ausgewertet werden.

Anhang B

Massenoperator auf der reellen Frequenzachse

Zur Berechnung von Bandverschiebungen wird der Massenoperator auf der gesamten reellen Achse benötigt. Dazu wird (2.9) fouriertransformiert und analytisch fortgesetzt unter Berücksichtigung zweier Verzweigungsschnitte bei $\Im\omega = 0$ und $\Im(\varepsilon + \omega) = 0$.

Für den retardierten und den avancierten Massenoperator erhält man:

$$\begin{aligned}\Sigma_{\mathbf{k}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) &= -\frac{3}{\pi i} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \int d\omega \\ &\left\{ h(\omega) [\chi_{\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') - \chi_{\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa')] g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega) \right. \\ &\quad \left. - f(\varepsilon + \omega) \chi_{\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') [g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega) - g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega)] \right\} \\ \Sigma_{\mathbf{k}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) &= -\frac{3}{\pi i} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \int d\omega \\ &\left\{ h(\omega) [\chi_{\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') - \chi_{\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa')] g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega) \right. \\ &\quad \left. - f(\varepsilon + \omega) \chi_{\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') [g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega) - g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega)] \right\}\end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}\Sigma_{\mathbf{k}}^{\pm}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) &= \frac{1}{2} [\Sigma_{\mathbf{k}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \pm \Sigma_{\mathbf{k}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)] \\ \chi_{\mathbf{q}}^{\pm}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') &= \frac{1}{2} [\chi_{\mathbf{q}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa') \pm \chi_{\mathbf{q}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa')] \\ g_{\mathbf{k}}^{\pm}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) &= \frac{1}{2} [g_{\mathbf{k}}^r(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \pm g_{\mathbf{k}}^a(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)]\end{aligned}$$

ergibt sich für $T = 0K$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) = & \quad (B.1) \\ & - \frac{3}{\pi i} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \int_0^{\varepsilon_F - \varepsilon} d\omega \chi_{\mathbf{q}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon + \omega) \\ & - \frac{3}{\pi i} K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \theta(\varepsilon - \varepsilon_F) \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_F} d\omega \chi_{\mathbf{q}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon - \omega) \end{aligned}$$

Für $\chi_{\mathbf{q}}^{-}$ kann nämlich der Imaginärteil der nicht selbstenergienormiert berechneten wechselwirkenden Spinsuszeptibilität eingesetzt werden:

$$\chi_{\mathbf{q}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) = -\Im \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega)$$

Bildet man nun $\Sigma_{\mathbf{k}}^{+}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)$ mit der Dispersionsrelation

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{+}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) = \frac{1}{\pi i} \wp \int \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon} \Sigma_{\mathbf{k}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon'), \quad (B.2)$$

hat man den retardierten und den avancierten Massenoperator durch bereits bekannte Größen dargestellt:

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{\pm}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) = \Sigma_{\mathbf{k}}^{+}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \pm \Sigma_{\mathbf{k}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \quad (B.3)$$

Für die numerische Auswertung stellt man $\Sigma_{\mathbf{k}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon)$ bezüglich der Basis der Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ der Bandstrukturrechnung dar:

$$\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon) = \sum_{\kappa\kappa'} \int d\boldsymbol{\rho} \int d\boldsymbol{\rho}' \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \Sigma_{\mathbf{k}}^{-}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \varepsilon) \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \quad (B.4)$$

Für g^{-} gemäß wird ebenfalls nach (1.12) die Darstellung mittels Blochfunktionen eingesetzt:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{-}(\varepsilon) &= -3i\theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \int_0^{\varepsilon_F - \varepsilon} d\omega A_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{+}(\varepsilon) \\ &\quad - 3i\theta(\varepsilon - \varepsilon_F) \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_F} d\omega A_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{-}(\varepsilon) \\ A_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\pm}(\varepsilon) &= \sum_{\kappa\kappa'} \int d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\rho}' K_{xc}(\boldsymbol{\rho}\kappa) K_{xc}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \\ &\quad \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{q}}{\Omega_{BZ}} \Im \chi_{\mathbf{q}}(\boldsymbol{\rho}\kappa, \boldsymbol{\rho}'\kappa'; \omega) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}\lambda'}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \\ &\quad \sum_{\lambda''} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda''}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda''}^*(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \delta(\varepsilon \pm \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda''}) \quad (B.5) \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der selbstenergienormierten retardierten und avancierten Green'schen Funktion muß die Dysongleichung mit dem retardierten bzw. dem avancierten Massenoperator nach (B.3) gelöst werden. Wegen der Darstellung von

Σ und g bezüglich der Wellenfunktionsbasis genügt es, dazu je ein lineares Gleichungssystem in den Bandindizes λ, λ' zu lösen:

$$\sum_{\lambda'} \left[(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \delta_{\lambda\lambda'} - \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\mathbf{r}}(\varepsilon) \right] g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\mathbf{r}}(\varepsilon) = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{B.6})$$

Wie später noch näher erläutert, ist die komplexen, energieabhängige Matrix

$$g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\bar{}}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left[g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\mathbf{r}}(\varepsilon) - g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\mathbf{a}}(\varepsilon) \right]$$

diagonaldominant. Gegenüber den δ -Peaks der „nackten“ Greenschen Funktion g^0 an den ursprünglichen Bandenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ sind die Peaks der Kurven $\Im g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\bar{}}(\varepsilon)$ verbreitert und verschoben: Um zu neuen Bandenergien $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$ zu gelangen, müssen also nur die Maxima der Kurven $\Im g_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}^{\bar{}}(\varepsilon)$ aufgesucht werden. Die Halbwertsbreite der Peaks entspricht der Bandverbreiterung.

Für die Kurven $\Im g^{\bar{}}$ läßt sich eine Summenregel herleiten. Für die thermischen Erwartungswerte von $g^{\mathbf{r}}$ bzw. $g^{\mathbf{a}}$ gilt:

$$g_{\mathbf{a}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \frac{1}{i} \theta(t) \langle \{ \psi(\mathbf{r}, t), \psi^*(\mathbf{r}', 0) \} \rangle$$

Fouriertransformation in der Zeitvariablen führt mit der Abkürzung $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ auf:

$$\begin{aligned} g_{\mathbf{a}}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon \pm i\eta) &= \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n | \psi(\mathbf{r}, 0) | m \rangle \langle m | \psi^*(\mathbf{r}', 0) | n \rangle e^{-\beta E_n} \frac{1}{\varepsilon + E_{nm} \pm i\eta} \\ &+ \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n | \psi^*(\mathbf{r}', 0) | m \rangle \langle m | \psi(\mathbf{r}, 0) | n \rangle e^{-\beta E_n} \frac{1}{\varepsilon + E_{mn} \pm i\eta} \\ \frac{i}{\pi} g^{\bar{}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) &= -\frac{1}{2\pi i} [g^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon + i\eta) - g^{\mathbf{a}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon - i\eta)] \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \left[\langle n | \psi(\mathbf{r}, 0) | m \rangle \langle m | \psi^*(\mathbf{r}', 0) | n \rangle \delta(\varepsilon + E_{nm}) \right. \\ &\quad \left. + \langle n | \psi^*(\mathbf{r}', 0) | m \rangle \langle m | \psi(\mathbf{r}, 0) | n \rangle \delta(\varepsilon + E_{mn}) \right] \end{aligned}$$

Integration über ε ergibt:

$$\frac{i}{\pi} \int d\varepsilon g^{\bar{}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon) = \langle n | \{ \psi(\mathbf{r}, 0), \psi^*(\mathbf{r}', 0) \} | n \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Damit gilt:

$$\langle \mathbf{k}\lambda | \int d\varepsilon g^{\bar{}}(\varepsilon) | \mathbf{k}\lambda' \rangle = \frac{\pi}{i} \delta_{\lambda\lambda'}$$

Integriert man also die einzelnen Kurven, aus deren Maximum man die neuen Bandenergien bestimmen kann, über ε auf, muß man den Wert π erhalten. Dies

kann als Test für die Numerik ausgenutzt werden. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Rechnungen war diese Summenregel sehr gut erfüllt.

Berechnet man die Funktionen $g_{\mathbf{k}\lambda\lambda}^-$ für alle \mathbf{k} , für die auch die Banddispersion $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ bekannt ist, kann man aus den Kurvenmaxima die selbstenergiekorrigierte Banddispersion $\varepsilon'_{\mathbf{k}\lambda}$ bestimmen.

Anhang C

Verbindung zwischen Σ und λ_{spin}

Bei Kenntnis des Massenoperators kann man nach (2.9) auch λ_{spin} berechnen. So läßt sich verifizieren, ob die in unseren Methoden eingesetzte Numerik stabil ist. Aus (2.9) folgt:

$$\lambda_{spin} = -\frac{1}{in(\varepsilon_F)} \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \sum_{\kappa\kappa'} \int d\rho \int d\rho' \psi_{\mathbf{k},\lambda}(\rho\kappa) \psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\rho'\kappa') \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \Re \Sigma_{\mathbf{k}}(\rho\kappa, \rho'\kappa', \varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

$\Sigma_{\mathbf{k}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \varepsilon)$ ersetzen wir nach (2.2) wieder durch eine Darstellung $\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda'}(\varepsilon)$ bezüglich der Basis von Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$. Damit läßt sich schreiben:

$$\lambda_{spin} = -\frac{1}{in(\varepsilon_F)} \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \Re \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (\text{C.1})$$

$$= -\frac{1}{in(\varepsilon_F)} \sum_{\lambda} n_{\lambda}(\varepsilon_F) \left\langle \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \Re \Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right\rangle \quad (\text{C.2})$$

Beim letzten Schritt wird angenommen, daß $\Sigma_{\mathbf{k}\lambda\lambda}(\varepsilon)$ in der gesamten Brillouinzone isotrop ist. Im Rahmen dieser Näherung sollte man daher einen \mathbf{k} -Punkt wählen, von dem auch wichtige Beiträge zum Zustandsdichteintegral $\int \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})$ kommen. In der in Kapitel 2.5 vorgestellten Berechnungsmethode für λ_{spin} wird unterstellt, daß $\Re \Sigma$ raumwinkelunabhängig ist. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden zeigt, daß die benutzten Isotropieannahmen gerechtfertigt sind.

Anhang D

Modellmäßige Behandlung von Bandverbreiterungen bei der Berechnung von χ_q^P und π_q

Um eine Bandverbreiterung einzuführen, können die δ -Funktionen des Integranden $\Im A_{\mathbf{k}q\lambda\lambda'}(\omega)$ aus Formel (1.17) durch zwei Gaußfunktionen ersetzt werden:

$$\begin{aligned}\Im A_{\mathbf{k}q\lambda\lambda'}(\omega) &= 2 \int d\varepsilon f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)) \\ &\quad \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) \delta(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \\ \Im \tilde{A}_{\mathbf{k}q\lambda\lambda'}(\omega) &= 2 \int d\varepsilon f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) (1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)) \\ &\quad \sqrt{\frac{\alpha_{\lambda'}}{\pi}} e^{-\alpha_{\lambda'}(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2} \sqrt{\frac{\alpha_{\lambda}}{\pi}} e^{-\alpha_{\lambda}(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})^2}\end{aligned}$$

Elementare Umformungen liefern (für $T = 0K$)

$$\begin{aligned}\Im \tilde{A}_{\mathbf{k}q\lambda\lambda'}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\alpha_{\lambda'}\alpha_{\lambda}}{\alpha_{\lambda'} + \alpha_{\lambda}}} \exp\left\{-\frac{\alpha_{\lambda'}\alpha_{\lambda}}{\alpha_{\lambda'} + \alpha_{\lambda}}(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega)\right\} \\ &\quad \left[\operatorname{sgn}(\varepsilon_F - \varepsilon_0) \operatorname{erf}\left\{|\varepsilon_F - \varepsilon_0| \sqrt{\alpha_{\lambda'} + \alpha_{\lambda}}\right\} \right. \\ &\quad \left. - \operatorname{sgn}(\varepsilon_F - \omega - \varepsilon_0) \operatorname{erf}\left\{|\varepsilon_F - \omega - \varepsilon_0| \sqrt{\alpha_{\lambda'} - \alpha_{\lambda}}\right\} \right] \quad (\text{D.1})\end{aligned}$$

mit der Abkürzung $\varepsilon_0 = \frac{\alpha_{\lambda'}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} + \alpha_{\lambda}\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \omega}{\alpha_{\lambda'} + \alpha_{\lambda}}$. Zur weiteren Vereinfachung wird die Bandverbreiterung energieunabhängig und damit für alle Bänder gleich angesetzt: $\alpha_{\lambda'} = \alpha_{\lambda} = \frac{1}{\Gamma^2}$. Damit wird aus (D.1):

$$\Im \tilde{A}_{\mathbf{k}q\lambda\lambda'}(\omega, \Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Gamma} \exp\left\{-\frac{1}{2\Gamma^2}(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega)^2\right\}$$

$$\left[\operatorname{sgn}\left(\varepsilon_F - \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \omega)\right) \operatorname{erf}\left\{\frac{\sqrt{2}}{\Gamma} \left|\varepsilon_F - \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \omega)\right|\right\} \right. \\ \left. - \operatorname{sgn}\left(\varepsilon_F - \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)\right) \operatorname{erf}\left\{\frac{\sqrt{2}}{\Gamma} \left|\varepsilon_F - \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} + \omega)\right|\right\} \right]$$

Zur Berücksichtigung von Bandverbreiterungen beim Brillouinzoneintegral, welches zur Berechnung der Kopplungsfunktion $\pi_{\mathbf{q}}(\rho\kappa, \rho'\kappa'; \omega)$ ausgeführt werden muß, gingen wir folgendermaßen vor: Auszugehen ist wiederum von der Integration ohne Verbreiterung

$$I_{\mathbf{q}\lambda\lambda'}^{(\pi)} = \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{BZ}} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)}$$

$$\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) \left[\frac{\theta(\varepsilon_F - x)}{(x - \varepsilon_F - \omega)^2} + \frac{\theta(x - \varepsilon_F)}{(x - \varepsilon_F + \omega)^2} \right]$$

Der Term $\delta(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})$ muß somit durch einen Ausdruck ersetzt werden, der einer Verbreiterung Γ des Bandes $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}$ Rechnung trägt. Aus rechentechnischen Gründen wird eine Verbreiterung in Form einer Lorentz-Kurve angesetzt:

$$\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\Gamma}{(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2 + \Gamma^2} \left[\frac{\theta(\varepsilon_F - x)}{(x - \varepsilon_F - \omega)^2} + \frac{\theta(x - \varepsilon_F)}{(x - \varepsilon_F + \omega)^2} \right]$$

$$= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} dx \frac{\Gamma}{(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2 + \Gamma^2} \frac{1}{(x - \varepsilon_F - \omega)^2}$$

$$+ \int_{\varepsilon_F}^{\infty} dx \frac{\Gamma}{(x - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})^2 + \Gamma^2} \frac{1}{(x - \varepsilon_F + \omega)^2}$$

$$= \hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi 1)} + \hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi 2)}$$

Ausführung der Integration über x liefert

$$\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi 1)} = \left[\frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega)^2 + \Gamma^2} \left\{ -(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega) \Gamma \ln|x^2 + \Gamma^2| \right. \right. \\ \left. \left. + ((\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega)^2 - \Gamma^2) \arctan\left(\frac{x}{\Gamma}\right) + 2(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega) \Gamma \ln|(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega) + x| \right\} \right. \\ \left. - \frac{\Gamma}{((\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega)^2 + \Gamma^2)((\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'} - \omega) + x)} \right]_{-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}}^{\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}}$$

Ein analoger Ausdruck läßt sich auch für $\hat{I}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}^{(\pi 2)}$ angeben.

Anhang E

Numerik zum Vertex

Bei der Auswertung des obenstehenden Feynmangraphen geht man im Prinzip genau wie beim Bubble-Diagramm vor: Für $\Im\omega > 0$ sind drei analytische Bereiche zu unterscheiden:

1. $\Im\varepsilon > 0$
2. $\Im\varepsilon < 0, \Im|\omega| > \Im|\varepsilon|$
3. $\Im\varepsilon < 0, \Im|\omega| < \Im|\varepsilon|$

Nach analytischer Fortsetzung erhält man für den ersten der genannten Fälle den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned}\Gamma^{(1)} &= -\frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon' h(\varepsilon' - \varepsilon) g^r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \varepsilon') g^r(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \varepsilon' + \omega) \chi^{ar}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \varepsilon - \varepsilon') \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon' f(\varepsilon') g^{ra}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \varepsilon') g^r(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \varepsilon' + \omega) \chi^r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \varepsilon - \varepsilon') \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon' f(\varepsilon' + \omega) g^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \varepsilon') g^r(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; \varepsilon' + \omega) \chi^r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \varepsilon - \varepsilon')\end{aligned}$$

Benutzt man für die Greensche Funktion die Darstellung (1.12) durch Blochfunktionen und geht zu blochfouriertransformierten Größen über, erhält man für $T = 0K$

$$\begin{aligned}\Gamma^{(1)} &= -\frac{1}{2\pi} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}'}{\Omega_{BZ}} \int_0^\infty d\varepsilon' g_{\mathbf{k}'}^r(1, 3, \varepsilon - \varepsilon') g_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^r(3, 2, \varepsilon - \varepsilon' + \omega) \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{ar}(1, 2, \varepsilon') \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}'}{\Omega_{BZ}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon' g_{\mathbf{k}'}^{ra}(1, 3, \varepsilon') g_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^r(3, 2, \varepsilon' + \omega) \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^r(1, 2, \varepsilon - \varepsilon') \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}'}{\Omega_{BZ}} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F - \omega} d\varepsilon' g_{\mathbf{k}'}^a(1, 3, \varepsilon') g_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{ra}(3, 2, \varepsilon' + \omega) \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^r(1, 2, \varepsilon - \varepsilon')\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $1 = (\rho_1 \kappa_1)$, $2 = (\rho_2 \kappa_2)$ und $3 = (\rho_3 \kappa_3)$. Für die weitere Auswertung sind folgende Beziehungen nützlich:

$$\begin{aligned}\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\bar{a}}(1, 2, \varepsilon') &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{\Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\bar{a}}(1, 2, \varepsilon')}{z - \varepsilon' \mp i\eta} \\ \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{ar}}(1, 2, \varepsilon') &= \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{a}}(1, 2, \varepsilon') - \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon') = -2i \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon') \\ g_{\mathbf{k}}^{\bar{a}}(1, 2, \varepsilon) &= \sum_{\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(1) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(2) \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \pm i\eta} \\ g_{\mathbf{k}}^{\text{ra}}(1, 2, \varepsilon) &= g_{\mathbf{k}}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon) - g_{\mathbf{k}}^{\text{a}}(1, 2, \varepsilon) = (-2\pi i) \sum_{\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}(1) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(2) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})\end{aligned}$$

Für $\Gamma^{(1)}$ läßt sich dann schreiben:

$$\Gamma^{(1)} = \sum_{\lambda, \lambda'} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{d\mathbf{k}'}{\Omega_{BZ}} I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}') \psi_{\mathbf{k}'\lambda}(1) \psi_{\mathbf{k}'\lambda}^*(3) \psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}(3) \psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}^*(2) \quad (\text{E.1})$$

Die Abkürzung $I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}')$ bedeutet hierbei:

$$\begin{aligned}I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}') &= \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda} + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \quad (\text{E.2}) \\ &\left\{ \zeta_1 i\pi \theta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \right. \\ &+ \zeta_2 i\pi \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \text{sgn}(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, |\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}|) \\ &+ \zeta_3 i\pi \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \text{sgn}(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, |\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}|) \\ &+ \zeta_4 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \int dz \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, z) \left[\frac{\wp}{z - \varepsilon + \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}} + \frac{\wp}{z + \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}} \right] \\ &+ \zeta_5 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \int dz \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, z) \left[\frac{\wp}{z - \varepsilon - \omega + \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} + \frac{\wp}{z + \varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} \right] \left. \right\} \\ &+ \frac{\wp}{\varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda} + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} \\ &\left\{ \zeta_6 \theta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \right. \\ &+ \zeta_7 \theta(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, \varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \\ &+ \zeta_8 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \text{sgn}(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, |\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}|) \\ &+ \zeta_9 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \text{sgn}(\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}) \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, |\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}|) \\ &+ \zeta_{10} \frac{1}{i\pi} \int dz \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, z) \left[\frac{\wp}{z - \varepsilon - \omega + \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} - \frac{\wp}{z - \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}} \right] \\ &+ \zeta_{11} \frac{1}{i\pi} \int dz \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, z) \left[\frac{\wp}{z - \varepsilon + \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}} + \frac{\wp}{z + \varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}'\lambda}} \right] \\ &+ \zeta_{12} \frac{1}{i\pi} \int dz \Im \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\text{r}}(1, 2, z) \left[\frac{\wp}{z - \varepsilon - \omega + \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} + \frac{\wp}{z + \varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\lambda'}} \right] \left. \right\}\end{aligned}$$

Analoge Ausdrücke müssen auch für die beiden verbleibenden analytischen Bereiche ermittelt werden. $I_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda \lambda'}^{(\Gamma)}(\mathbf{k}')$ unterscheidet sich allerdings nur geringfügig in den Vorzeichen ζ_i für die drei analytischen Bereiche. Die Vorzeichen werden daher nachfolgend tabellarisch angegeben:

	ζ_1	ζ_2	ζ_3	ζ_4	ζ_5	ζ_6	ζ_7	ζ_8	ζ_9	ζ_{10}	ζ_{11}	ζ_{12}
1	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-
2	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
3	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	+	-

Um den Einfluß der Vertexkorrektur in erster Ordnung auf χ^P zu ermitteln, muß das bisher berechnete Vertexdiagramm mittels zweier Greenscher Funktionen ergänzt werden. So kann direkt der Beitrag zur Paulisuszeptibilität berechnet und mit dem Beitrag der leeren Paarblase der RPA-Rechnung verglichen werden.

$$\begin{aligned} \chi^{P(1)}(1, 2, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon) g^r(1, 2, \varepsilon) g^r(3, 1, \varepsilon + \omega) \Gamma_1^{(1)} & (E.3) \\ &\quad \frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon (f(\varepsilon + \omega) - f(\varepsilon)) g^a(1, 2, \varepsilon) g^r(3, 1, \varepsilon + \omega) \Gamma_2^{(1)} \\ &\quad \frac{1}{2\pi} \int d\varepsilon f(\varepsilon + \omega) g^a(1, 2, \varepsilon) g^a(3, 1, \varepsilon + \omega) \Gamma_3^{(1)} \end{aligned}$$

Nach einigen Umstellungen gelangt man zu

$$\begin{aligned} \chi^{P(1)}(1, 2, \omega) &= -\frac{\pi}{2} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'\bar{\lambda}} + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\bar{\lambda}}) \left[\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}) (\Gamma_1^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}) + \Gamma_2^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}})) \right. \\ &\quad \left. - \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}) (\Gamma_2^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}} - \omega) + \Gamma_3^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}} - \omega)) \right] \\ &\quad + \frac{\wp}{\varepsilon_{\mathbf{k}'\bar{\lambda}} + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\bar{\lambda}}} \left\{ -i\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}) \Gamma_2^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}) + i\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}) \Gamma_2^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left[\frac{\Gamma_1^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}} - \frac{\Gamma_1^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}} - \frac{\Gamma_2^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}} + \frac{\Gamma_2^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F - \omega} d\varepsilon \left[-\frac{\Gamma_2^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}} + \frac{\Gamma_2^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}} + \frac{\Gamma_3^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\lambda}}} - \frac{\Gamma_3^{(1)}(\varepsilon)}{\varepsilon + \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\bar{\lambda}}} \right] \right\} & (E.4) \end{aligned}$$

Um den Beitrag erster Ordnung bei der Berechnung der wellenvektorabhängigen Paulisuszeptibilität $\chi^P(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega)$ berücksichtigen zu können, muß $\chi^{P(1)}(1, 2, \omega)$ analog zu (1.14) fouriertransformiert werden.

Anhang F

KKR-Methode

Mit einer Bandstrukturrechnung werden numerische Lösungen für die Einteilchen-Schrödingergleichung

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) \quad (\text{F.1})$$

bestimmt. Die Eigenwerte $\varepsilon_{\mathbf{k},\lambda}$ ergeben die Banddispersion, die $\psi_{\mathbf{k},\lambda}$ bezeichnen die zugehörigen Eigenfunktionen. $V(\mathbf{r})$ bezeichnet das Kristallpotential. In der KKR-Methode wird diese Differentialgleichung zu einer Integralgleichung in lokalen Koordinaten umgeschrieben:

$$\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) = \sum_{\kappa'} \int_{\Omega_{WS}} d\boldsymbol{\rho}' G_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\tau}'_{\kappa}; \varepsilon) V(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \quad (\text{F.2})$$

$G_{\mathbf{k}}$ ist die Greensche Funktion eines freien Teilchens. Korringa, Kohn und Rostoker [Kor47, Koh54] zeigten, daß die Lösung dieser Gleichung mit einer Variationsrechnung bestimmt werden kann. Gesucht wird $\delta\Lambda = 0$ mit

$$\begin{aligned} \Lambda = & \sum_{\kappa} \int d\boldsymbol{\rho} \psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) V(\boldsymbol{\rho}\kappa) \psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}\kappa) \\ & - \sum_{\kappa\kappa'} \int d\boldsymbol{\rho} \int d\boldsymbol{\rho}' \psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\boldsymbol{\rho}\kappa) V(\boldsymbol{\rho}\kappa) G_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} - \boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\tau}'_{\kappa}; \varepsilon) V(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \psi_{\mathbf{k},\lambda}(\boldsymbol{\rho}'\kappa') \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

Zur Reduktion des Aufwandes wird die muffin-tin Näherung verwendet. Sie nimmt nichtüberlappende kugelsymmetrische Potentiale um die Atomzentren κ mit Radien ρ_{κ}^{MT} und ein konstantes Potential im verbleibenden interstitiellen Bereich an. Damit kann man mit dem in den Koordinaten separablen Lösungsansatz (1.19) in die Gleichung (F.4) eingehen. l_{max} muß so gewählt werden, daß Konvergenz bezüglich der Drehimpulsquantenzahlen eintritt. Die Y_{lm} bezeichnen

die reellen Kugelflächenfunktionen, die R_l sind Lösungen der radialen Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d}{d\rho} + V(\rho\kappa) - \varepsilon \right] R_l(\rho\kappa) = 0 \quad (\text{F.4})$$

Gleichung (F.4) führt dann auf die KKR-Gleichung

$$\det \left| A_{lm\kappa; l'm'\kappa'} + \tilde{\kappa} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\kappa\kappa'} \frac{n'_{l\kappa} - n_{l\kappa} L_{l\kappa}}{j'_{l\kappa} - j_{l\kappa} L_{l\kappa}} \right| = 0 \quad (\text{F.5})$$

Dabei sind $j_{l\kappa}$, $n_{l\kappa}$ die sphärischen Bessel- bzw. Neumannfunktionen genommen an den Radien $\rho = \rho_\kappa^{MT}$ der muffin-tin Kugeln. $L_{l\kappa}$ bezeichnet die logarithmische Ableitung

$$L_{l\kappa} = \frac{dR_l(\rho\kappa)}{d\rho} \frac{1}{R_l(\rho\kappa)} \Big|_{\rho=\rho_\kappa^{MT}}$$

Die Matrixelemente $A_{lm\kappa; l'm'\kappa'}$ hängen von \mathbf{k} und $\tilde{\kappa}$ ($\tilde{\kappa}^2 = \varepsilon - V_0$) sowie vom Kristallgitter ab und werden als Strukturkoeffizienten bezeichnet. Das Potential setzt sich aus einem Hartree-Anteil V_H , dem Austauschkorrelationspotential V_{xc} und einem Wechselwirkungsterm der Elektronen mit dem Atomrümpfen V_{ion} zusammen:

$$\begin{aligned} V(\rho\kappa) &= V_H(\rho\kappa) + V_{xc}(\rho\kappa) + V_{ion}(\rho\kappa) \\ &= 2 \sum_{\kappa_1} \int d\rho_1 \frac{n(\rho_1\kappa_1)}{|\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\tau}_1|} + \frac{\delta E_{xc}[n, m]}{\delta n(\rho\kappa)} + v_{ion}(\rho\kappa) \\ n(\rho\kappa) &= \sum_{\mathbf{k}, \lambda} |\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\rho\kappa)|^2 f(\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}) \end{aligned}$$

Da in das Potential $V(\rho\kappa)$ die Ladungsdichte $n(\rho\kappa)$ eingeht, muß Gleichung (F.1) ausgehend von einem Startpotential $V_{alt}(\rho\kappa)$ selbstkonsistent berechnet werden. Aus den berechneten Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ kann ein neues Potential V_{neu} konstruiert werden, welches dem Potential V_{alt} beigemischt wird. Damit werden erneut Eigenfunktionen bestimmt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Änderung des Potentials in einem Zyklus eine vorgegebene Schranke unterschreitet.

Anhang G

LMTO-Methode

Die LMTO-Methode (linear combination of muffin-tin orbitals) geht auf Arbeiten von Andersen [And73, And75] zurück und stellt im wesentlichen eine Linearisierung der KKR-Methode dar: Die bei der KKR-Methode verwendeten nichtüberlappenden, kugelsymmetrischen Potentialbereiche um die Atomzentren werden soweit aufgebläht, bis die Summe ihrer Volumina gerade das Volumen der WS-Zelle erreicht. Diese Näherung heißt atomic sphere approximation (ASA). Interstitielle Raumbereiche gibt es nicht. Bei relativ offenen Kristallstrukturen kann die ASA durch den Einbau potentialfreier empty spheres verbessert werden; der Raumanteil der WS-Zelle, indem sich Kugeln überlappen, wird so reduziert.

Durch die Wahl $\tilde{\kappa} = 0$ werden die Strukturkoeffizienten $A_{lm\kappa;l'm'\kappa'}$ unabhängig von der Energie, und die KKR-Gleichung (F.5) vereinfacht sich zu:

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

In den Term $S_{L\kappa;L'\kappa'}$ geht die Gitterstruktur -unabhängig von der Gitterkonstante ein, der restliche Ausdruck beinhaltet die Abhängigkeiten vom Potential und von der Energie. Zur weiteren Vereinfachung wird der Term $\frac{L_{l\kappa} + l + 1}{L_{l\kappa} - l}$ linear nach der Energie entwickelt. $L_{l\kappa}$ wird als Variable aufgefaßt, die Radialfunktionen werden folgendermaßen entwickelt:

$$\begin{aligned} R_l(\rho\kappa, L_{l\kappa}) &= R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\nu l\kappa}) + \omega(L_{l\kappa}) \dot{R}_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\nu l\kappa}) \\ \dot{R}_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\nu l\kappa}) &= \left. \frac{\partial R_l(\rho\kappa, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_{\nu l\kappa}} \end{aligned}$$

$\omega(L_{l\kappa})$ stellt den Zusammenhang zwischen $\varepsilon(L_{l\kappa})$ und $\varepsilon_{\nu l\kappa}$ her:

$$\omega(L_{l\kappa}) = - \frac{R_l(\rho\kappa^{MT}, \varepsilon_{\nu l\kappa})}{\dot{R}_l(\rho\kappa^{MT}, \varepsilon_{\nu l\kappa})} \frac{L_{l\kappa} - L_{l\kappa}(\varepsilon_{\nu l\kappa})}{L_{l\kappa} - \dot{L}_{l\kappa}(\varepsilon_{\nu l\kappa})}$$

Durch die Energieentwicklung reduziert sich auch die Säkulargleichung (G.1) auf ein lineares Eigenwertproblem.

Der Index ν kennzeichnet die sog. Panels: Kommen im berechneten Energiebereich Bänder unterschiedlicher Hauptquantenzahl vor, muß eine Mehrpanelrechnung durchgeführt werden. Die Energieentwicklung wird dann um mehrere verschiedene Energieschwerpunkte $\varepsilon_{\nu l \kappa}$ vorgenommen.

Der Darstellung (1.19) der Blochzustände bei der KKR-Methode entspricht in der LMTO-Methode die Darstellung

$$\psi_{\mathbf{k},\lambda}(\rho\kappa) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \left(c_{lm;\mathbf{k}\lambda;1}^{\kappa} R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\nu l \kappa}) + c_{lm;\mathbf{k}\lambda;2}^{\kappa} \dot{R}_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\nu l \kappa}) \right) Y_{lm}(\hat{\rho})$$

Der Vorteil der LMTO-Methode gegenüber der KKR-Methode liegt in ihrem wesentlich geringeren Rechenzeitbedarf durch die Linearisierung des Eigenwertproblems. Hinsichtlich der Genauigkeit ist die KKR-Methode nicht zu übertreffen, weil damit tatsächliche Lösungen der Einteilchen-Schrödingergleichung (F.1) bestimmt werden können.

Anhang H

Ausnutzung der Kristallsymmetrie

Die KKR-Bandstrukturrechnung liefert die Banddispersion $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ und die Blochfunktionen $c_{lm;\mathbf{k}\lambda}$ auf einem Gitter von \mathbf{k} -Vektoren in der ersten Brillouinzone. Der Gesamtverfahrens Aufwand läßt sich drastisch senken, wenn man die Bandstrukturrechnung auf \mathbf{k} -Vektoren im irreduziblen Teil der Brillouinzone beschränkt. Dieser kann für den Fall der kubischen Systeme definiert werden durch die Vorschrift

$$k_z \geq k_x \geq k_y \geq 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z).$$

Die Blochfunktionen besitzen aufgrund der Symmetrie des Hamiltonoperators die Eigenschaft

$$\psi_{\mathcal{O}\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathcal{O}^{-1}\mathbf{r}),$$

wobei \mathcal{O} der Operator für eine der Symmetrieoperationen der Punktgruppe und \mathcal{O}^{-1} sein Inverses ist. Durch die Anwendung von Punktsymmetrieoperationen \mathcal{O} lassen sich die Wellenfunktionen für die gesamte Brillouinzone aus dem irreduziblen Bereich gewinnen. Die Operationen in der Punktgruppe können bezüglich der durch die Quantenzahlen l und m gegebenen Drehimpulsbasis durch die Drehmatrizen

$$S_{lm,l'm'}(\mathcal{O}) = \langle lm | \mathcal{O} | l'm' \rangle$$

dargestellt werden. Die Operationen \mathcal{O} wirken sich auf die Relativkoordinaten folgendermaßen aus:

$$\mathcal{O}\mathbf{r} = \mathcal{O}(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_\kappa) = \mathcal{O}\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa(\mathcal{O},\kappa)} + \mathbf{R}_{i(\mathcal{O},0)}$$

Dabei wurde \mathbf{r} in der zentralen Einheitszelle 0 mit $\mathbf{R}_0 = \mathbf{o}$ angenommen. $\tilde{i}(\mathcal{O}, 0)$ ist diejenige Einheitszelle, in die der gedrehte Vektor $\mathcal{O}\mathbf{r}$ fällt. $\tilde{\kappa}(\mathcal{O}, \kappa)$ ist der Index des Teilchens, dem $\mathcal{O}\mathbf{r}$ in Zelle \tilde{i} am nächsten liegt. Die Einteilchen-Zustände liegen für jeden berechneten \mathbf{k} -Vektor in der separablen Form (1.19) vor. Sie besitzen folgende Transformationseigenschaften:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathcal{O}\mathbf{k};\lambda}(\rho\kappa) &= \sum_{lm} c_{lm;\mathcal{O}\mathbf{k};\lambda}^{\kappa} Y_{lm}(\hat{\rho}) R_l(\rho\kappa, \varepsilon_{\mathbf{k};\lambda}) \\ &= \sum_{lm} c_{\mathcal{O}^{-1}lm;\mathbf{k}\lambda}^{\tilde{\kappa}(\mathcal{O}^{-1}, \kappa)} Y_{lm}(\hat{\rho}) R_l(\rho\tilde{\kappa}(\mathcal{O}^{-1}, \kappa), \varepsilon_{\mathbf{k};\lambda}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n(\mathcal{O}^{-1}, 0)}} \quad (\text{H.1}) \\ \varepsilon_{\mathbf{k};\lambda} &= \varepsilon_{\mathcal{O}\mathbf{k};\lambda}\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde dabei

$$c_{\mathcal{O}^{-1}lm} = \sum_m S_{lm,lm'}(\mathcal{O}^{-1}) c_{lm'}$$

benutzt. $\tilde{\kappa}(\mathcal{O}^{-1}, \kappa)$ ist der Index des Atoms in der Einheitszelle, auf welches Atom κ bei der Anwendung der Operation \mathcal{O}^{-1} transformiert wird. $n(\mathcal{O}^{-1}, 0)$ ist der Index der Einheitszelle, in die der gedrehte Vektor $\mathcal{O}^{-1}\mathbf{r}$ fällt. Der Vektor \mathbf{r} liegt hierbei in Zelle 0.

Um die Punktsymmetrieoperationen auf die Wellenfunktionen anzuwenden, sind folglich nur die Blochvektoren $c_{lm;\mathbf{k}\lambda}^{\kappa}$ mit geeigneten Drehmatrizen zu multiplizieren und mit einem Phasenfaktor zu versehen. Auf die Benutzung des Bandstrukturprogramms für den gedrehten Vektor $\mathcal{O}\mathbf{k}$ kann verzichtet werden.

Sind jedoch Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda}$ zu berechnen, wird man in der Regel keinen \mathbf{k} -Vektor in der irreduziblen Zone finden, welcher auf $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ transformiert werden kann. Deshalb müssen die Blochkoeffizienten interpoliert werden. Aufgrund der schnellen Veränderlichkeit der Komponenten von $c_{lm;\mathbf{k}\lambda}^{\kappa}$ in Abhängigkeit von \mathbf{k} ist eine solche Interpolation recht ungenau.

Literaturverzeichnis

- [Aja75] F. I. Ajami und R. K. MacCrone, *J.Phys.Chem.Solids* **36**, 7 (1975).
- [And73] O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **13**, 133 (1973).
- [And75] O. K. Andersen, *Phys.Rev. B* **12**, 3084 (1975).
- [Bar72] U. von Barth und L. Hedin, *J.Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [Ber66] N. F. Berk und J. R. Schrieffer, *Phys.Rev.Lett.* **17**, 433 (1966).
- [Bla87a] P. Blaha und K. Schwarz, *Phys.Rev. B* **36**, 1420 (1987).
- [Bla87b] P. Blaha, K. Schwarz, F. Kubel und K. Yvon, *Journal of Solid State Chemistry* **70**, 199 (1987).
- [Cep80] D. M. Ceperley und B. J. Alder, *Phys.Rev.Lett.* **45**, 566 (1980).
- [Cor60] L. M. Corliss, N. Elliott und J. M. Hastings, *Phys.Rev.* **117**, 929 (1960).
- [Cos64] P. Costa und R. R. Conte, in *Compounds of Interest in Nuclear Technology* (Edited by J. T. Waber, P. Chiotti und W. N. Miner), S. 3, Metallurgical Society of A.I.M.E, Ann Arbor (1964).
- [Daw91] P. T. Dawson, K. K. Tzatzov, *Surface Science* **249**, 223 (1991).
- [Don66] S. Doniach und S. Engelsberg, *Phys.Rev.Lett.* **17**, 750 (1966).
- [Duc70] F. Ducastelle und P. Costa, *Phys.Lett.* **33A**, 447 (1970).
- [Eco79] E. N. Economou *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid State Sciences 7 (Springer-Verlag: Berlin, 1979).

- [Gei85] C. Geibel, H. Rietschel, A. Junod, M. Pelizzone und J. Muller, *J.Phys. F* **15**, 405 (1985).
- [God88] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys.Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [Göt89] W. Götz und H. Winter, *Solid State Comm.* **72**, 739 (1989).
- [Göt93a] W. Götz, Dissertation Karlsruhe, KFK-Bericht 5240.
- [Göt93b] W. Götz und H. Winter, *J.Phys.: Condens.Matter* **5**, 1721 (1993).
- [Gun76] O. Gunnarson und B. I. Lundqvist, *Phys.Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [Hän84] W. Hänsch, *J.Phys. F: Met.Phys.* **14**, 1931 (1984).
- [Hec76] D. Hechtfisher, *Z.Phys. B* **23**, 255 (1976).
- [Hed65] L. Hedin, *Phys.Rev.* **139**, A796 (1965).
- [Her76] J. A. Hertz, K. Levin und M. T. Beal-Monod, *Solid State Commun.* **18**, 803 (1976).
- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys.Rev.* **136**, B864 (1964).
- [Hot90] R. Hott, Dissertation, MPI Stuttgart (1990).
- [Hyb86] M. S. Hybertsen und S.G. Louie, *Phys.Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [Ibb92] R. M. Ibberson und R. Cywinski, *Physica B* **181**, 329 (1992).
- [Ind89] G. Indlekofer, J.-M. Mariot, W. Lengauer, E. Beauprez, P. Oelhafen und C. F. Hague, *Solid State Commun.* **72**, 419 (1989).
- [Jan75] J. F. Janak, V. L. Moruzzi und A. R. Williams, *Phys.Rev. B* **12**, 1257 (1975).
- [Kin65] D. A. King und F. Sebra, *J.Catalysis* **4**, 430 (1965).
- [Kle83] B. M. Klein, W. E. Pickett, D. A. Papaconstantopoulos und L. L. Boyer, *Phys.Rev. B* **27**, 6721 (1983).
- [Kli85] J. Klima, G. Schadler, P. Weinberger und A. Neckel, *J.Phys. F* **15**, 1307 (1985).
- [Koh54] W. Kohn und N. Rostokker, *Phys.Rev.* **94**, 1111 (1954).

- [Koh65] W. Kohn und L. J. Sham, Phys.Rev. **140**, A1133 (1965).
- [Kor47] J. Koringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [Kub87] F. Kubel, H. D. Flack und K. Yvon, Phys.Rev. B **36**, 1415 (1987).
- [Kub88] F. Kubel, W. Lengauer, K. Yvon, K. Knorr, A. Junod, Phys.Rev. B **38**, 12908 (1988).
- [Lin87] J. Lindström, P. A. P. Lindberg, L.I. Johanson, D. S. L. Law und A. N. Christensen, Phys.Rev. B **36**, 9514 (1987).
- [Lin88] W. von der Linden und P. Horsch, Phys.Rev. B **37**, 8351 (1988).
- [Lut60] J. M. Luttinger, Phys.Rev. **119**, 1153 (1960).
- [Mar86] P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller und P. H. Dederichs, Phys.Rev. B **33**, 812 (1986).
- [Mar90] J.-M. Mariot, C. F. Hague, W. Lengauer, J. Redinger, P. Weinberger und E. Beauprez, Physica Scripta **41**, 584 (1990).
- [Mat92] S. Matar, G. Demazeau, J. Sticht, V. Eyert und J. Kübler, J.Physique **2**, 315 (1992).
- [Mav94] A. Mavromaras, S. Matar, B. Siberchicot und G. Demazeau, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **134**, 34 (1994).
- [Mig58] A. B. Migdal, Sov.Phys. JETP **7**, 496 (1958).
- [Mor85] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer Series in Solid-State Sciences **56**, 1985.
- [Mor78] V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York 1978.
- [Nas69] M. Nasr-Eddine, F. Sayetat und E. F. Bertaut, C.R. Acad.Sci. Paris **2691**, 574 (1969).
- [Nec76] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz, J.Phys. C **9**, 579 (1976).
- [Pai90] V. A. Pai, A. P. Sathe und V. R. Marathe, J.Phys.: Condens.Matter **2**, 9363 (1990).

- [Pal92] B. Palanivel und M. Rajagopalan, *Z.Phys.L: Condens. Matter* **4**, 10377 (1992).
- [Pap85] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Picket, B. M. Klein und L. L. Boyer, *Phys.Rev. B* **31**, 752 (1985).
- [Per81] J. P. Perdew und A. Zunger, *Phys.Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Pes67] N. Pessall, J. K. Hulm, M. S. Walker, Final Report No. AF33, Westinghouse Research Laboratories, 615-2729 (1967) (unveröffentlicht).
- [Raj80] A. K. Rajagopal, *Advances in Chemical Physics* **XLI**, 59 (1980).
- [Red86] J. Redinger, P. Marksteiner und P. Weinberger, *Z.Phys. B* **63**, 321 (1986).
- [Rie68] E. Riedel, *Z.Phys.* **210**, 403 (1968).
- [Rie80] H. Rietschel, H. Winter und W. Reichardt, *Phys.Rev. B* **22**, 4284 (1980).
- [Sch81] W. K. Schubert, R. N. Shelton und E. L. Wolf, *Phys. Rev. B* **23**, 5097 (1981).
- [Sch93] R. Schütz und H. Winter, *Z.Phys. B* **90**, 301 (1993).
- [Ste86] E. Stenzel und H. Winter, *J.Phys. F* **16**, 1789 (1986).
- [Ste88a] E. Stenzel, H. Winter, Z. Szotek und W. M. Temmerman, *Z.Phys. B* **70**, 173 (1988).
- [Ste88b] E. Stenzel, Dissertation Karlsruhe, KFK-Bericht 4377, Anhänge A und B.
- [Tot71] L. E. Toth, *The Transition Metal Carbides and Nitrides*, Vol. 7 of *Refractory Materials Series* (Academic, New York, 1971).
- [Vos75] S. H. Vosko und J. P. Perdew, *Can.J.Phys.* **53**, 1385 (1975).
- [Vos80] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can.J.Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [Web79] W. Weber, P. Roedhammer, L. Pintschovius, W. Reichardt, F. Gompf und A. N. Christensen, *Phys.Rev.Lett.* **43**, 868 (1979).
- [Win93] H. Winter, *Z.Phys.B* **91**, 343.

- [Zeh90] R. C. Zehder und H. Winter, J.Phys. Condens. Mat. **2**, 7479 (1990).
- [Zas88] J. Zasadzinski, K. E. Gray, R. T. Kampwirth und R. Vaglio, Phys.Rev. B **38**, 5065 (1988).
- [Zha84] B. R. Zhao, L. Chen, H. L. Luo, M. D. Jack und D. P. Mullin, Phys.Rev. B **31**, 235 (1985).