

**Multiband Gutzwiller-Theorie
des
Bandmagnetismus
von
LaO-Eisen-Arsenid**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Tobias Schickling

aus

Fulda

Marburg/Lahn, 2012

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität (Hochschulkennziffer: 1180) als
Dissertation angenommen am 14.02.2012

Erstgutachter: Prof. Dr. Florian Gebhard

Zweitgutachter: Prof. Dr. Götz Seibold

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2012

Die Wissenschaft fängt
eigentlich erst da an,
interessant zu werden, wo sie
aufhört.

(Justus von Liebig)

Abstract

In this work we apply the Gutzwiller theory for various models for LaOFeAs. It was discovered in 2008 that doped LaOFeAs is superconducting below a temperature of $T_c=28$ K. Soon after that discovery, more iron based materials were found which have an atomic structure that is similar to the one of LaOFeAs and which are also superconducting. These materials form the class of iron-based superconductors. Many properties of this material class are in astonishing agreement with the properties of the cuprates. Therefore, studying this new material may promote our understanding of high- T_c superconductivity.

Despite great efforts, however, Density Functional Theory calculations cannot reproduce the small magnetic moment in the ground state of undoped LaOFeAs. Such calculations overestimate the magnetic moment by a factor 2-3. Within our Gutzwiller approach, we take additional local Coulomb correlations into account. We show that it is necessary to work with the iron $3d$ -orbitals and the arsenic $4p$ -orbitals to obtain a realistic description of LaOFeAs. For a broad parameter regime of the electronic interactions, we find a magnetic moment that is in the region of the experimentally observed values. We claim that the magnetic phase in LaOFeAs can be described as a spin-density wave of Landau-Gutzwiller quasi-particles.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einführung | 5 |
| 1.1. Hochtemperatur-Supraleiter | 5 |
| 1.2. Vielteilchenprobleme und der Zugang über Variationswellenfunktionen | 6 |
| 1.3. Aufbau der Arbeit | 7 |
| 2. Eisen-basierte Hochtemperatur-Supraleiter | 9 |
| 2.1. Kristallstruktur | 10 |
| 2.2. Elektronische und magnetische Struktur | 12 |
| 2.2.1. Vergleich zwischen Experiment und Ergebnissen von Dichte- funktional-Rechnungen | 13 |
| 2.2.2. Lokalisierte Spin-Modelle | 15 |
| 2.3. Ordnungsparameter der Supraleitung | 16 |
| 3. Hubbard-Modell | 19 |
| 3.1. Herleitung | 19 |
| 3.1.1. Hamilton-Operator der Festkörperphysik | 20 |
| 3.1.2. Tight-Binding-Näherung | 22 |
| 3.1.3. Hubbard-Modell-Näherungen | 24 |
| 3.2. Atomarer Hamilton-Operator | 25 |
| 3.2.1. Notation für Mehrband-Modelle | 25 |
| 3.2.2. Atomare Wechselwirkungen in den $3d$ -Orbitalen | 27 |
| 3.3. Tight-Binding-Modelle für LaOFeAs | 31 |
| 3.3.1. Dreiband-Modell | 31 |
| 3.3.2. Fünfband-Modell | 32 |
| 3.3.3. Achtband-Modell | 33 |
| 4. Gutzwiller-Wellenfunktion | 39 |
| 4.1. Prinzip der kleinsten Polarität | 39 |
| 4.2. Gutzwiller-Korrelator | 41 |
| 4.2.1. Einband-Hubbard-Modell | 41 |
| 4.2.2. Mehrband-Hubbard-Modelle | 44 |
| 4.3. Berechnung von Erwartungswerten im Limes hoher Dimensionen . . . | 45 |
| 4.3.1. Lokale Bedingungen | 46 |
| 4.3.2. Skalierung im Limes hoher Dimensionen | 48 |
| 4.3.3. Diagrammatik und Vereinfachungen im Limes hoher Dimensionen | 50 |
| 4.3.4. Lokale Energie | 51 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.5. Erwartungswerte des Elektronentransfers | 53 |
| 4.3.6. Energiefunktional | 55 |
| 4.4. Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen | 58 |
| 5. Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion für LaOFeAs | 63 |
| 5.1. Dreiband-Modell | 63 |
| 5.1.1. Paramagnetische Ergebnisse | 63 |
| 5.1.2. Antiferromagnetische Ergebnisse | 65 |
| 5.2. Fünfband-Modell | 69 |
| 5.2.1. Paramagnetische Ergebnisse | 69 |
| 5.2.2. Antiferromagnetische Ergebnisse | 72 |
| 5.3. Achtband-Modell | 74 |
| 5.3.1. Paramagnetische Ergebnisse | 74 |
| 5.3.2. Antiferromagnetische Ergebnisse | 78 |
| 5.3.3. Dotierung | 82 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 85 |
| 6.1. Zusammenfassung | 85 |
| 6.2. Ausblick | 86 |
| | |
| Anhang | 88 |
| A. Äquivalenz der Gutzwiller-Wellenfunktionen | 89 |
| B. Wick'sches Theorem | 93 |
| C. Berechnung von Erwartungswerten | 95 |
| D. Dispersion der Quasiteilchen | 97 |
| E. Algorithmus zur Minimierung des Energiefunktionals | 99 |
| E.1. Innere Minimierung | 100 |
| E.1.1. Struktur des Energiefunktionals | 100 |
| E.1.2. Algorithmus für die innere Minimierung | 101 |
| E.2. Äußere Minimierung | 104 |
| F. Integrationen im zweidimensionalen Impulsraum | 107 |
| F.1. Tetraedermethode in drei Dimensionen | 107 |
| F.2. Dreiecksmethode in zwei Dimensionen | 109 |
| F.3. Genauigkeit | 112 |
| F.4. Iterative Berechnung der Fermi-Energie | 112 |
| F.5. Berechnung der Dichtematrix und der Energiematrix | 114 |
| G. Parameter der Tight-Binding-Modelle | 119 |
| G.1. Parameter für das Dreiband-Modell | 119 |

| | |
|---|------------|
| G.2. Parameter für das Fünfband-Modell | 122 |
| G.3. Parameter für das Achtband-Modell | 124 |
| Literaturverzeichnis | 131 |
| Veröffentlichungen im Rahmen der Promotion | 138 |
| Lebenslauf | 140 |
| Danksagung | 142 |

1. Einführung

1.1. Hochtemperatur-Supraleiter

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1911 durch Heike Kamerlingh Onnes hat das Phänomen der Supraleitung die Menschen fasziniert. Trotz enormer Forschungsanstrengungen und zahlreicher Erklärungsansätze hat es beinahe 50 Jahre gedauert, bis Bardeen, Cooper und Schrieffer die experimentellen Phänomene mit ihrer mikroskopischen Theorie konsistent erklären konnten (BCS-Theorie) [1–3]. Gemäß der BCS-Theorie führt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer effektiv attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c bilden sich Elektronenpaare, die sich reibungsfrei durch den Kristall bewegen und den elektrischen Strom verlustfrei leiten.

Für technische Anwendungen ist man an einer hohen Sprungtemperatur interessiert, um Supraleiter als Bauteile in elektrischen Schaltungen bei geringem Kühlaufwand integrieren zu können. Allerdings wurde recht bald nach der Formulierung der BCS-Theorie klar, dass die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Größe der kritischen Temperatur begrenzt. Diese Grenze wurde bei ungefähr 30 K vermutet.

So war die Entdeckung von Supraleitung mit einer kritischen Temperatur von 35 K in dotiertem $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ durch Bednorz und Müller im Jahr 1986 ein großer Durchbruch [4]. Bereits ein Jahr später konnte die kritische Temperatur auf 93 K in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gesteigert werden [5]. Die hohen kritischen Temperaturen, aber auch weitere Eigenschaften der neuen Materialien, wie zum Beispiel das Fehlen des Isotopeneffekts, die Nähe zum Mott-Isolator-Übergang oder ihre zweidimensionale Struktur, führten zu dem Schluss, dass die Kuprate eine neue Klasse von Supraleitern bilden, in der die Paarung der Elektronen nicht durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verursacht wird. Obwohl die Forschungstätigkeiten in den folgenden Jahren enorm waren, ist bislang noch nicht abschließend geklärt, welcher Mechanismus für die hohen kritischen Temperaturen letztendlich verantwortlich ist. Die Nähe der supraleitenden Phase zur isolierenden, magnetischen Mott-Phase zeigt, dass die schwer zu behandelnden Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in diesen Materialien eine wichtige Rolle spielen. Bislang gibt es noch keinen allgemeinen Zugang zur befriedigenden Behandlung elektronischer Korrelationen.

Es keimte erneut Hoffnung auf, das Problem der Hochtemperatur-Supraleitung zu lösen, als 2008 in LaO-Eisenarsenid (LaOFeAs) Supraleitung mit einer kritischen

Temperatur von 26 K gefunden wurde [6]. Bereits 2009 wurde dann Supraleitung in $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ mit einer kritischen Temperatur von 56 K gemessen [7]. Die hohen kritischen Temperaturen, die Ähnlichkeit der Gitterstruktur sowie das Auftreten einer antiferromagnetischen Phase lassen vermuten, dass in den Kupferoxiden und in den Eisen-basierten Supraleitern der gleiche Mechanismus für die Supraleitung verantwortlich ist. Im Gegensatz zu den Kupferoxiden ist das Phasendiagramm der Eisen-basierten Supraleiter sehr viel einfacher, denn die magnetische Phase ist metallisch und zeigt experimentell die vertrauten Signaturen einer Fermi-Flüssigkeit. Daher wird vermutet, dass elektronische Korrelationen in dieser Klasse von Supraleitern sehr viel schwächer sind als in den Kupraten. Für schwache Korrelationen liefert die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einen sehr zuverlässigen Startpunkt. Daher waren Theoretiker optimistisch, das Phasendiagramm der Eisen-basierten Supraleiter rasch reproduzieren zu können und der Ursache der Supraleitung auf die Spur zu kommen.

In der Tat reproduziert die Dichtefunktionaltheorie die gemessene Topologie der Fermi-Fläche und die Struktur der magnetischen Ordnung. Allerdings erhält man mit der Dichtefunktionaltheorie die falschen Gitterparameter und ein zu großes magnetisches Moment. Diese signifikanten Defizite belegen, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auch in den Eisen-basierten Supraleitern eine wichtige Rolle spielen. Die Behandlung des elektronischen Vielteilchenproblems ist eine der fundamentalen Aufgaben der theoretischen Festkörperphysik.

1.2. Vielteilchenprobleme und der Zugang über Variationswellenfunktionen

In der Festkörpertheorie müssen sehr viele identische, wechselwirkende Elektronen quantenmechanisch behandelt werden. Die Anzahl an wechselwirkenden Teilchen liegt in der Größenordnung von 10^{23} . Bei dieser Fülle von Teilchen ist die direkte numerische Berechnung eines solchen Vielteilchensystems aussichtslos. Vielmehr müssen vereinfachende Approximationen gemacht werden, die zu besser zu behandelnden Modellen führen. Spielen zum Beispiel Elektron-Elektron-Wechselwirkungen nur eine geringe Rolle, wie dies in vielen einfachen Metallen der Fall ist, so können diese Materialien durch ein effektives Einteilchen-Modell gut beschrieben werden. Ein solches Modell liefert die Dichtefunktionaltheorie. In den Übergangsmetallen und vielen weiteren Materialien ist allerdings eine einfache Dichtefunktional-Rechnung nicht ausreichend.

Für Übergangsmetalle sind Modelle angemessen, die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung noch explizit enthalten. Das einfachste dieser Modelle ist das Hubbard-Modell, das von 1963 bis 1965 von Hubbard in vier Publikationen eingeführt wurde [8–11]. Die Approximationen dieses Modells reduzieren die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auf eine effektive, rein lokale Wechselwirkung. Das Modell ist allerdings noch so kompliziert, dass bisher lediglich für das Einband-Hubbard-Modell

in einer Dimension eine analytische Lösung gefunden wurde. In höheren Dimensionen schlugen alle Ansätze, eine solche Lösung zu finden, bislang fehl.

Ein möglicher Zugang zur Untersuchung des Hubbard-Modells sind Variationswellenfunktionen. Von Gutzwiller wurde 1963 eine solche Wellenfunktion formuliert. Ausgehend von einem System nicht-wechselwirkender Elektronen werden energetisch ungünstige Konfigurationen variationell unterdrückt [12]. Mathematisch formuliert man dies, indem man den Gutzwiller-Operator \hat{P}_G auf die Wellenfunktion unkorrelierter Elektronen $|\Psi_0\rangle$ anwendet. Der Ausdruck für die Wellenfunktion des korrelierten Systems ist somit

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}_G|\Psi_0\rangle. \quad (1.1)$$

Die Variationsparameter in \hat{P}_G werden so gewählt, dass die Grundzustandsenergie bezüglich des Hubbard-Hamilton-Operators \hat{H}

$$E_G = \frac{\langle\Psi_G|\hat{H}|\Psi_G\rangle}{\langle\Psi_G|\Psi_G\rangle} \quad (1.2)$$

minimal wird. Trotz dieses vereinfachten Ansatzes ist die Auswertung von Gleichung (1.2) immer noch ein kompliziertes Vielteilchenproblem. Weitere Approximationen sind notwendig, um die variationelle Grundzustandsenergie zu berechnen.

Ein mögliches Näherungsschema für den Einband-Fall wurde von Gutzwiller selbst vorgeschlagen und ist als Gutzwiller-Approximation bekannt [13]. Die Gutzwiller-Methode liefert eine mikroskopische Theorie für eine Fermi-Flüssigkeit. Sie ist daher bestens geeignet zur Beschreibung der (magnetischen) metallischen Phase der Eisenarsenide. Eine einfache Verallgemeinerung dieses Gutzwiller-Schemas ist allerdings nicht möglich. So gelang erst Bünemann und Weber die Erweiterung der Gutzwiller-Approximation auf Mehrband-Modelle [14, 15]. Gebhard formulierte eine diagrammatische Entwicklung des Erwartungswertes (1.2), die im Limes hoher Dimensionen sehr einfach wird und die die bisherigen Gleichungen der Gutzwiller-Approximation reproduziert [16]. Zusammen mit Bünemann und Weber konnte diese Methode auf Mehrband-Modelle erweitert werden [17–19]. Daher ist es nun möglich, allgemeine Mehrband-Hubbard-Modelle mit Hilfe der Gutzwiller-Wellenfunktion systematisch zu untersuchen.

1.3. Aufbau der Arbeit

In dieser Arbeit werden verschiedene Mehrband-Modelle für LaOFeAs mit Hilfe der Gutzwiller-Wellenfunktion ausgewertet. Dabei zeigen wir, dass ein Fünfband-Modell nicht ausreicht, um die elektronischen Eigenschaften von LaOFeAs zu reproduzieren. Vielmehr liefert erst ein Achtband-Modell mit den fünf Eisen- $3d$ -Elektronen und den drei Arsen- $4p$ -Elektronen pro Einheitszelle befriedigende Ergebnisse.

Um unsere Ergebnisse in den aktuellen Stand der Forschung einordnen zu können, rekapitulieren wir in Kapitel 2 zunächst die experimentellen Eigenschaften von

LaOFeAs. Dabei zeigen wir, dass Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie beziehungsweise lokalen Spin-Modellen die Experimente nicht befriedigend reproduzieren. Es zeigt sich, dass Korrelationen zwischen itineranten Elektronen berücksichtigt werden müssen. Hierzu führen wir in Kapitel 3 die Mehrband-Hubbard-Modelle ein und beschreiben die Tight-Binding-Modelle für die kinetische Energie, die wir unseren Rechnungen zugrunde legen. Das Kapitel 4 enthält eine Einführung in die Gutzwiller-Theorie. Wir diskutieren die Erweiterung des Gutzwiller-Ansatzes auf Multiband-Modelle sowie die Vereinfachungen im Limes unendlicher Dimensionen. Bei den Darstellungen in den Kapiteln 3 und 4 folgen wir den Arbeiten von Bünemann, Weber und Gebhard [19, 20].

Kapitel 5 enthält die Ergebnisse unserer Gutzwiller-Rechnungen zu den verschiedenen Tight-Binding-Modellen. Wir zeigen, dass nur mit Hilfe des Achtband-Modells die experimentellen Daten in einem realistischen Bereich der elektronischen Wechselwirkungen reproduziert werden können. Unsere Rechnungen ergeben Werte für die Größe des magnetischen Moments, die sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die magnetische Phase von LaOFeAs lässt sich als Bandmagnetismus von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen verstehen. In Kapitel 6 fassen wir schließlich unsere Ergebnisse zusammen und geben einen Ausblick auf Forschungsansätze für weitere Arbeiten. Technische Einzelheiten befinden sich in den Anhängen A bis G.

2. Eisen-basierte Hochtemperatur-Supraleiter

Im Jahr 1986 entdeckten Bednorz und Müller die Hochtemperatur-Supraleitung in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ und lösten damit ein Welle von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der neuen Kuprat-Supraleiter aus [4]. Innerhalb eines Jahres gelang es, für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ die kritische Temperatur von 93 K nachzuweisen, die oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff liegt [5]. Der kritischen Temperatur schienen damit keine Grenzen gesetzt und es kam die Hoffnung auf, einen Supraleiter bei Raumtemperatur zu finden.

Relativ früh wurde klar, dass durch den von Bardeen, Cooper und Schrieffer vorgeschlagenen Mechanismus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung solch hohe kritische Temperaturen nicht erreicht werden können. Anfänglich war die Zuversicht groß, den Mechanismus, der zu den hohen kritischen Temperaturen in dieser neuen Klasse von Supraleitern führt, innerhalb kurzer Zeit zu finden. Dies stellte sich allerdings als eine zu optimistische Annahme heraus. Obwohl das Verständnis von Hochtemperatur-Supraleitung seit 1986 enorm zugenommen hat, gibt es noch immer keine befriedigende, mikroskopische Theorie dieses Phänomens. Eine solche mikroskopische Theorie beschrieb zugleich die magnetische isolierende Phase von La_2CuO_4 , die anomale Phase bei schwacher Dotierung mit Ba, die normale metallische Phase bei starker Dotierung und die Supraleitung bei optimaler Dotierung.

Im Jahr 2008 wurde die Entdeckung einer neuen Eisen-basierten Klasse von Hochtemperatur-Supraleitern abermals von Euphorie begleitet. Diese neue Klasse von Supraleitern weist eine hohe Ähnlichkeit mit den Kupraten auf: Beide Materialklassen haben eine ähnliche Gitterstruktur, in der Regel sind die Materialien im undotierten Zustand antiferromagnetisch und eine Dotierung ist notwendig, damit sie supraleitend werden. Man kann also davon ausgehen, dass in beiden Klassen der gleiche Mechanismus für die Supraleitung verantwortlich ist. Allerdings gibt es auch wichtige Unterschiede. Die Phasendiagramme der Eisen-basierten Supraleiter sind bei weitem einfacher. Insbesondere fehlt die „marginal Fermi-liquid“-Phase, die in den Kupraten auftritt und die bisher nur in Ansätzen verstanden wurde. Weiterhin sind die undotierten Grundzustände der Eisen-basierten Supraleiter metallisch, im Gegensatz zu den Kupraten, die im undotierten Grundzustand Mott-Isolatoren sind. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2.1. Das strukturell einfache Phasendiagramm der Eisen-basierten Supraleiter eröffnet die Möglichkeit, ein tiefes Verständnis der Hochtemperatur-Supraleitung zu entwickeln.

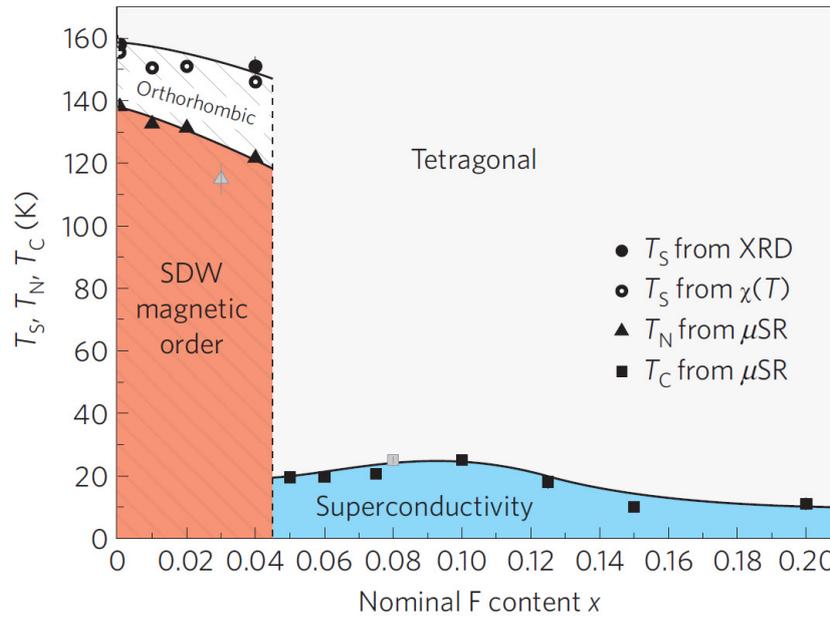


Abbildung 2.1.: Phasendiagramm von $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Fluor-Dotierung x . Aus [21].

Im Jahr 2006 wurde der erste Eisen-basierte Supraleiter entdeckt, das mit Fluor dotierte LaOFeP [22]. Aufgrund der geringen kritischen Temperatur von weniger als 5 K wurde diese Veröffentlichung jedoch kaum beachtet. Erst als an Fluor-dotiertem LaOFeAs im Jahr 2008 Supraleitung mit einer kritischen Temperatur von 28 K gemessen wurde, zogen Eisen-basierte Supraleiter viel Interesse auf sich. In den folgenden Abschnitten werden wir näher auf die Eigenschaften von LaOFeAs eingehen.

2.1. Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von LaOFeAs ähnelt derjenigen der Kuprate. Das charakteristische, strukturelle Kennzeichen der Kuprate ist der geschichtete Aufbau mit einer supraleitenden Schicht aus Kupfer und Sauerstoff. Diese bilden ein quadratisches Gitter. Auf ähnliche Weise findet man dies in LaOFeAs . Hier bilden jeweils Lanthan und Sauerstoff sowie Eisen und Arsen eine Schicht, siehe Abbildung 2.2. „Von oben“ betrachtet formen Eisen und Arsen zusammen auch ein Quadratgitter. Allerdings liegen die beiden Elemente Fe und As nicht exakt in einer Ebene. Vielmehr gibt es zwei Positionen für das Arsen, jeweils oberhalb und unterhalb der Eisenebene.

Das Phasendiagramm von Fluor-dotiertem LaOFeAs in Abbildung 2.1 zeigt, dass es bei einer Temperatur von ungefähr $T_S = 160$ K zu einer strukturellen Transformation kommt. Oberhalb von T_S ist die Struktur von undotiertem LaOFeAs tetragonal, unterhalb dieser Temperatur orthorhombisch.

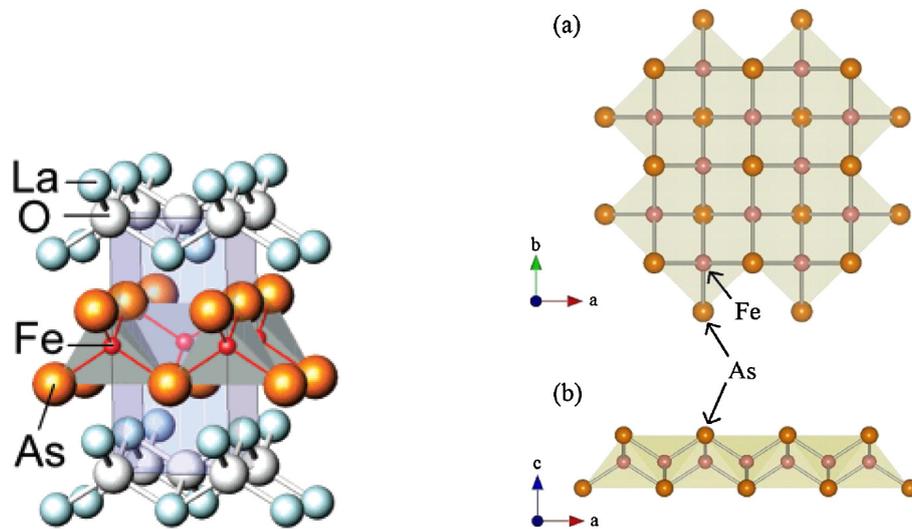


Abbildung 2.2.: Struktur von LaOFeAs. Links: Seitenansicht der Schichtstruktur, bestehend aus Lanthanoxid- und Eisenarsenid-Schichten. Rechts: Die Eisenarsenid-Schicht „von oben“ und „von der Seite“. Aus [6].

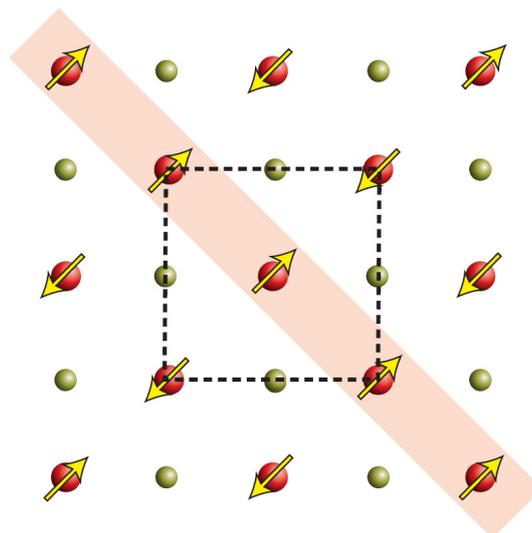


Abbildung 2.3.: Darstellung der magnetischen Ordnung in LaOFeAs. Aus [23].

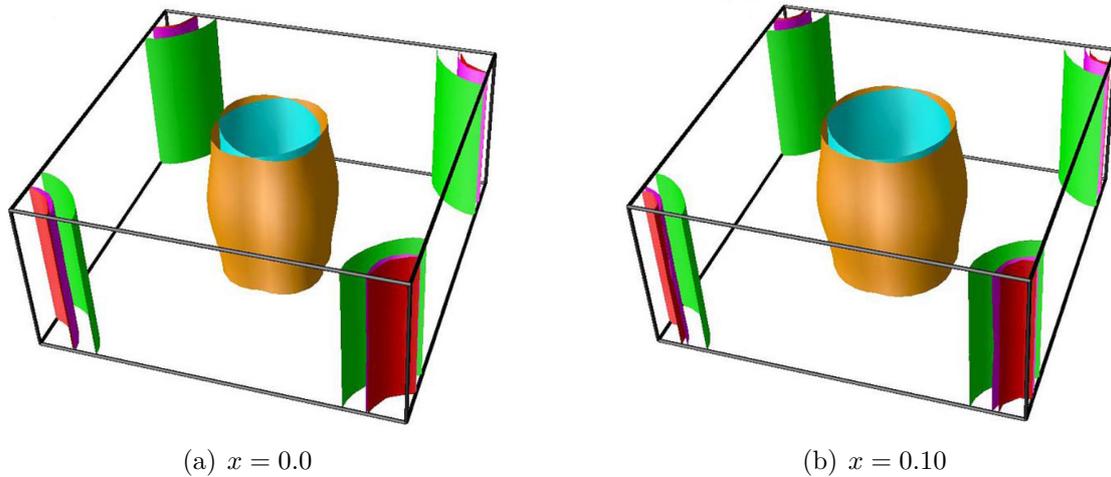


Abbildung 2.4.: Fermi-Fläche für LaOFeAs aus Dichtefunktional-Rechnungen für zwei unterschiedliche Dotierungen. Der Γ -Punkt befindet sich jeweils in den Ecken, M ist im Zentrum und der X -Punkt ist jeweils in der Mitte der Kanten. Aus [25].

Senkt man die Temperatur noch weiter ab, so erhält man bei ungefähr $T_N = 140$ K einen magnetischen Phasenübergang. Oberhalb dieser Temperatur ist das Material paramagnetisch. Dagegen findet man unterhalb dieser Temperatur eine Spin-Dichtewelle. Hierbei ordnen sich Eisenatome in eine Richtung ferromagnetisch und in die dazu senkrechte Richtung antiferromagnetisch. Dies resultiert in einem Streifenmuster, das in Abbildung 2.3 skizziert ist.

Die Nähe von struktureller und magnetischer Transformation lässt vermuten, dass es einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Übergängen gibt. Außerdem findet man in den so genannten 122-Materialien, wie zum Beispiel BaFe_2As_2 , CaFe_2As_2 und SrFe_2As_2 , ebenfalls beide Übergänge, und zwar bei den gleichen Temperaturen $T_S = T_N$ [24].

2.2. Elektronische und magnetische Struktur

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment fällt bei LaOFeAs schwer, da es nicht einfach ist, gute Einkristalle zu wachsen. Daher gibt es bisher noch keine brauchbaren ARPES-Messungen der Bandstruktur und der Fermi-Flächen. In diesem Abschnitt vergleichen wir die bisher erzielten vorläufigen experimentellen Resultate mit den Ergebnissen verschiedener theoretischer Methoden.

2.2.1. Vergleich zwischen Experiment und Ergebnissen von Dichtefunktional-Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie liefert wesentliche Beiträge zum Verständnis der Physik von LaOFeAs. Wenngleich die ersten Rechnungen unterschiedliche und zum Teil widersprüchliche Ergebnisse brachten, so konnten die Ursachen für diese Probleme mittlerweile eingegrenzt werden [25–27]. In LaOFeAs hängen die Ergebnisse der Dichtefunktional-Rechnungen sehr sensitiv von den Eingabeparametern ab [25]. Weiter unten werden wir die Rolle der Gitterstruktur bei der Berechnung des magnetischen Moments detaillierter diskutieren. Zunächst sollen allerdings diejenigen Eigenschaften von LaOFeAs besprochen werden, die durch Dichtefunktional-Rechnungen gut beschrieben werden.

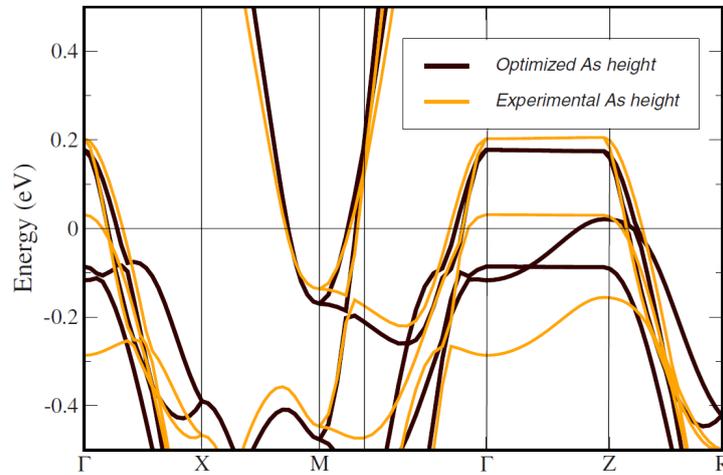


Abbildung 2.5.: Bandstruktur von LaOFeAs aus Dichtefunktional-Rechnungen. Aus [25].

Von diesen gut reproduzierten Eigenschaften ist insbesondere die Topologie der Fermi-Fläche des Materials zu nennen. Wie bereits erwähnt, ist es schwierig, gute ARPES-Daten der Fermi-Fläche zu erhalten. Der Grund hierfür ist die starke Polarisierung der Oberfläche des Materials. Allerdings konnten Singh und Du zeigen, dass die Fermi-Flächen von LaOFeAs und LaOFeP in Dichtefunktional-Rechnungen sehr gut miteinander übereinstimmen [27]. Diese Rechnungen wurden in verschiedenen Arbeiten bestätigt [25, 28]. Für LaOFeP konnte die Fermi-Fläche experimentell sehr gut bestimmt werden und es ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung mit der Theorie [29]. Auch die weniger verlässlichen Messungen der Fermi-Fläche von LaOFeAs scheinen die Dichtefunktional-Rechnungen zu bestätigen [30–32]. Abbildung 2.4 zeigt die Fermi-Flächen von LaOFeAs für das undotierte Material und bei einer Dotierung von $x = 0.10$. Jeweils an den Eckpunkten der dargestellten Brillouin-Zonen befindet sich der Γ -Punkt. Im Zentrum ist der M -Punkt und in der Mitte der Kanten der X -Punkt. Man beachte, dass hier die echte Brillouin-Zone mit zwei Eisenatomen und zwei Arsenatomen gewählt wurde. Weiterhin erkennt man, dass sich am Γ -Punkt zwei Taschen befinden. Die Darstellung der Bandstruktur in

Abbildung 2.5 zeigt, dass diese Taschen Lochcharakter besitzen. Außerdem leitet man aus der gleichen Abbildung ab, dass die Taschen in der Mitte der Brillouin-Zone, am M -Punkt, Elektronentaschen sind.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die k_z -Abhängigkeit der Bandstruktur. Die Abbildung 2.5 zeigt, dass die k_z -Abhängigkeit der Energie nur schwach ist, wenn man mit der experimentellen Kristallstruktur rechnet. Dies rechtfertigt die Beschreibung von LaOFeAs mit Hilfe zweidimensionaler Modelle.

Dichtefunktional-Rechnungen reproduzieren auch die experimentell gefundene magnetische Ordnung in LaOFeAs. Ein Vergleich der Energien verschiedener magnetischer Ordnungen in Dichtefunktional-Rechnungen zeigt, dass der streifenartige Antiferromagnetismus sowohl in der Dichtefunktional-optimierten als auch in der experimentell realisierten Gitterstruktur der stabile Grundzustand ist. In Abbildung 2.3 ist diese magnetische Ordnung skizziert [25, 33].

Die Dichtefunktional-Rechnungen versagen allerdings bei dem Versuch, die Größe des magnetischen Moments in LaOFeAs zu reproduzieren. Erste Messungen ergaben ein außerordentlich kleines magnetisches Moment von $0.36 \mu_B$ [34]. Dies wurde durch neuere Messungen nicht bestätigt. Die Werte dieser Messungen liegen eher bei höheren Werten von $0.63 \mu_B$ [33] beziehungsweise $0.8 \mu_B$ [35]. Obwohl die neueren Ergebnisse um einen Faktor zwei größer sind, liegen sie noch weit entfernt von den Werten der Dichtefunktional-Rechnungen, die ein magnetisches Moment von $1.8 \mu_B$ oder größer ergeben [36–38].

Um die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment aufzulösen, wurde argumentiert, dass die Eisenatome tatsächlich ein so großes magnetisches Moment tragen würden. Experimentell sei dies jedoch nicht zu beobachten, da magnetische Frustration oder Spinfluktuationen dafür verantwortlich seien, dass lediglich ein kleines Moment gemessen werden könne [24]. Allerdings gibt es für diese Vermutungen keine überzeugende mikroskopische Bestätigung.

Herauszustellen ist in diesem Zusammenhang die Bedeutung der zugrunde liegenden Gitterstruktur für die Dichtefunktional-Rechnungen. Es ist einerseits möglich, bei den Rechnungen die experimentelle Gitterstruktur anzusetzen. Andererseits kann man in einer Dichtefunktional-Rechnung die Gitterstruktur variieren und so eine bezüglich der Grundzustandsenergie „optimierte“ Struktur erhalten. Diese optimierte Gitterstruktur zeigt teilweise deutliche Abweichungen von den experimentellen Werten. Hier ist insbesondere die Position des Arsens hervorzuheben, bei der es zu Diskrepanzen von ungefähr 0.1 \AA kommt [39]. Bei der Dichtefunktional-optimierten Struktur beträgt das mit der Lokalen-Dichte-Approximation berechnete magnetische Moment immer noch $1.2 \mu_B$. Fixiert man die Gitterstruktur auf die experimentellen Werte, so erhält man für das magnetische Moment den deutlich höheren Wert von $1.8 \mu_B$ [25]. Ein kleines magnetisches Moment erhält man also in der Dichtefunktionaltheorie bei einer optimierten, aber mit dem Experiment nicht im Einklang stehenden Gitterstruktur. Dagegen ist bei Rechnungen mit der experimentellen Gitterstruktur das magnetische Moment deutlich zu hoch.

2.2.2. Lokalisierte Spin-Modelle

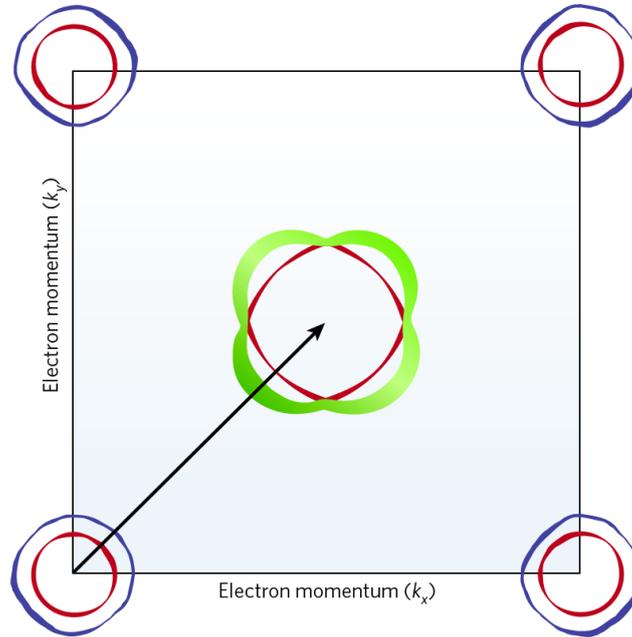


Abbildung 2.6.: Darstellung der typischen Topologie der Fermi-Fläche von Eisen-basierten Supraleitern mit dem Vektor der magnetischen Ordnung $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$. Aus [40].

Die Frage, ob der Magnetismus in LaOFeAs und verwandten Materialien von itineranter Natur ist oder besser durch ein lokales Spin-Modell beschrieben wird, war bereits früh nach der Entdeckung der Supraleitung in LaOFeAs ein kontroverser Punkt und ist es immer noch [23, 26]. Die bisher aufgeführten Ergebnisse gehen von einem itineranten Magnetismus schwach wechselwirkender Elektronen aus. Für dieses Bild spricht die Topologie der Fermi-Fläche. Die Loch- und die Elektronentaschen können durch den (π, π) -Vektor verbunden werden, siehe Abbildung 2.6. Die Taschen sind allerdings nicht perfekt rund, sodass sich keine perfekte „Nesting“-Bedingung ergibt. Da aber die magnetische Ordnung auch durch den $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ -Vektor beschrieben wird, ist dieses Modell ansprechend. ARPES-Messungen an BaFe₂As₂ können ein solches rein itinerantes Modell mit vernachlässigbaren elektronischen Korrelationen nicht bestätigen. Zwischen den Bändern der Spin-Dichte-Welle und den mit dem Vektor \mathbf{Q} zurückgefalteten Bändern des paramagnetischen Zustands gibt es signifikante Unterschiede [41]. Allerdings können in diesem Szenario noch Multiband-Effekte und Elektron-Elektron-Korrelationen einen wichtigen Einfluss haben [23].

Die Beschreibung der Spin-Dichte-Welle in LaOFeAs mit Hilfe von lokalen Spin-Modellen ist naheliegend. Ein Heisenberg-Modell mit der Nächsten-Nachbar-Austauschwechselwirkung J_1 und der Übernächsten-Nachbar-Austauschwechselwirkung J_2 liefert für $J_1 < 2J_2$ den streifenartigen Antiferromagnetismus aus Abbildung 2.3 als Grundzustand. Weiterhin kann mit Hilfe solcher Modelle ein kleiner Wert für das magnetische Moment gefunden werden, wenn Spin-Frustrationen eine Rolle

spielen [26]. Messungen der Spin-Wellen-Anregungen in CaFe_2As_2 unterstützen die Anwendung solcher Modelle, da die Anregungen bis auf eine Ausnahme gut durch ein $J_1 - J_2 - J_c$ -Modell mit Spin $S = 1$ beschrieben werden, wobei J_c die Austauschwechselwirkung nächster Nachbarn in z -Richtung parametrisiert.

Die Spin-Wellen-Anregung in Richtung parallel zu den Streifen des magnetischen Zustands wird allerdings nicht gut reproduziert [42]. Diese Diskrepanz kann aufgelöst werden, wenn man annimmt, dass J_1 parallel und senkrecht zu den Streifen deutlich unterschiedliche Werte annimmt. Diese Annahme wird aber weder durch die Gitterstruktur noch durch Bandstrukturrechnungen gestützt. Sie kann allerdings durch die Einführung eines biquadratischen Austauschterms zwischen nächsten Nachbarn fallen gelassen werden. Die Spin-Wellen-Anregungen werden durch ein solches Modell gut beschrieben, falls man annimmt, dass der Spin die Werte $S = 3/2$ oder $S = 2$ hat [43]. Diese Annahme setzt allerdings große lokale magnetische Momente voraus.

Das grundsätzliche Problem bei der Anwendung von lokalen Spin-Modellen besteht darin, dass sie lediglich magnetische Isolatoren beschreiben. Da die Eisen-basierten Supraleiter jedoch im undotierten Zustand metallisch sind, kann durch solche Modelle sicherlich nur ein Teil der Eigenschaften dieser Materialien erfasst werden. Im Übrigen sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass unsere Ergebnisse keine Anhaltspunkte auf große lokalisierte magnetische Momente liefern.

2.3. Ordnungsparameter der Supraleitung

Neben den oben skizzierten Fragen bezüglich der magnetischen Eigenschaften der Eisen-basierten Supraleiter ist auch die Symmetrie des Ordnungsparameters in diesen Materialien noch nicht eindeutig bestimmt. Während in den Kupraten d -Wellen-Supraleitung vorliegt, geht man in den Eisen-basierten Supraleitern davon aus, dass der Ordnungsparameter eine s_{\pm} -Symmetrie besitzt.

Eine solche Symmetrie wurde bereits sehr früh mit den ersten Bandstrukturrechnungen aufgrund der Fermi-Flächen-Topologie und der Spin-Dichte-Welle in diesem Material vermutet. Typischerweise findet man in den Eisen-basierten Supraleitern zwei oder mehr Elektronentaschen am Γ -Punkt und zwei oder mehr Lochtaschen am M -Punkt. Diese Taschen können durch den Vektor $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ verbunden werden, siehe Abbildung 2.6.

Die Ordnung der Spin-Dichte-Welle ist ebenfalls durch den Vektor \mathbf{Q} bestimmt und es gibt starke Hinweise darauf, dass die Supraleitung in engem Zusammenhang mit den magnetischen Wechselwirkungen steht. Da sich aber zwei Elektronen durch Coulomb-Wechselwirkung abstoßen, muss sich das Vorzeichen des Ordnungsparameters auf den Fermi-Flächen der Taschen ändern, damit magnetische Wechselwirkungen eine effektiv attraktive Wechselwirkung zwischen den Elektronen erzeugen [44]. In weiteren Rechnungen mit verschiedenen Methoden findet man ebenfalls die s_{\pm} -Symmetrie für den Ordnungsparameter [45, 46].

Eine s_{\pm} -Symmetrie bedeutet, dass die Elektronen eine Singlet-Bindung haben und dass in Experimenten zwei Anregungslücken für die Supraleitung gemessen werden sollten. Diese Konsequenzen der s_{\pm} -Symmetrie scheinen durch Experimente bestätigt zu werden [23, 47]. Allerdings bedeutet eine s_{\pm} -Symmetrie auch, dass der Ordnungsparameter keine Knoten aufweist. In diesem Punkt liefern die Experimente, abhängig vom Material, der Theorie widersprechende Ergebnisse. Hierbei seien als Beispiel LaOFeP und BaFeAs genannt, bei denen Experimente Knoten in den Anregungsspektren der Quasiteilchen zeigen. Mögliche Erklärungen für diese experimentellen Befunde sind Unordnung durch Dotierung oder Multiband-Effekte durch die hohe Anzahl an Bändern an der Fermi-Kante [23, 47, 48]. Allerdings führte keiner dieser Erklärungsansätze bisher zu einem Konsens und es scheint, dass der Ordnungsparameter sensitiv vom Material abhängt.

Insgesamt halten wir fest, dass die Eigenschaften des paramagnetischen Metalls die antiferromagnetische und die supraleitende Phase von LaOFeAs bestimmen. Die Probleme der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass elektronische Korrelationen in den Eisen-basierten Supraleitern relevant sind. Die elektronischen Korrelationen führen aber nicht zu einem isolierenden magnetischen Grundzustand in LaOFeAs.

Derzeit gibt es zwei Methoden, um korrelierte Metalle zu beschreiben: die Dynamische Molekularfeldtheorie und die Gutzwiller-Theorie. In dieser Arbeit präsentieren wir Ergebnisse, die wir durch die Anwendung der Gutzwiller-Theorie auf verschiedene Modelle für LaOFeAs erhalten. Wir zeigen, dass das Achtband-Modell, das die Hybridisierung zwischen den Eisen- $3d$ -Orbitalen und den Arsen- $4p$ -Orbitalen explizit enthält, eine realistische Beschreibung des Materials liefert. Das zugehörige Modell wird im folgenden Kapitel motiviert und diskutiert.

3. Hubbard-Modell

Die Formulierung des Hamilton-Operators eines Festkörpers im Vakuum ist in nicht-relativistischer Näherung grundsätzlich sehr einfach. Im Formalismus der ersten Quantisierung ist er durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} H_{\text{FK}} = & \sum_{n=1}^{N_N} \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{e^2}{2} \sum_{n \neq m=1}^{N_N} \frac{Z_n Z_m}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \\ & + \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_C} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{n=1}^{N_N} \sum_{i=1}^{N_C} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (3.1)$$

gegeben. Hierbei bezeichnet N_N die Anzahl der Atomkerne und N_C die Anzahl der Elektronen. Da beide Zahlen in der Größenordnung von 10^{23} liegen, haben wir es mit einem quantenmechanischen Vielteilchenproblem zu tun. Zugleich wissen wir aus Experimenten, dass sich die Energieskala für die auftretenden Effekte im Festkörper von 10^4 eV (Bindung der inneren Elektronen durch die Kerne) bis 10^{-4} eV (Supraleitung) erstreckt. Eine vollständige Lösung des Hamilton-Operators aus Gleichung (3.1) müsste also auf acht Nachkommastellen exakt sein. Weder eine analytische noch eine numerische Lösung dieses Vielteilchenproblems sind zur Zeit vorstellbar.

Das Ziel muss es also sein, durch möglichst wenige physikalisch motivierte Approximationen ein Modell abzuleiten, das möglichst viele Phänomene der Festkörperphysik beschreiben kann. Das Hubbard-Modell, das in einer Reihe von Veröffentlichungen von 1963 bis 1965 von John Hubbard entwickelt wurde, ist das einfachste Modell, welches die Physik von korrelierten Elektronen in einem Festkörper beschreibt [8–11]. Im Folgenden werden die Annahmen nachvollzogen, die zum Hubbard-Modell führen. Weiterhin wird gezeigt, wie sich das Modell für ein Multiband-System von $3d$ -Elektronen formulieren lässt.

3.1. Herleitung des Hubbard-Modells

In diesem Abschnitt werden die drei Approximationen beschrieben, deren Anwendung zum Hubbard-Modell führt: erstens die Entkopplung der Bewegung der Elektronen von der Bewegung der Atomkerne, zweitens die Einschränkung des Elektronentransfers zwischen den Atomen und drittens die Beschränkung auf rein lokale Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Es zeigt sich, dass trotz dieser erheblichen Vereinfachungen eine Vielzahl von physikalischen Effekten durch das Hubbard-Modell erfasst wird.

3.1.1. Vereinfachungen des Hamilton-Operators der Festkörperphysik

Die Annahme, dass die Atome eines Festkörpers eine Gitterstruktur bilden, ist eine erste und experimentell motivierte Approximation, die gemacht wird, um einfachere Modelle zu erhalten. Bei vorgegebener Kristallstruktur kann nun in einem weiteren Schritt angenommen werden, dass das Ionengitter starr ist. Ein starres Gitter von Kristallatomen widerspricht natürlich der Heisenberg'schen Unschärferelation. Man muss diese Näherung hingegen so verstehen, dass die Bewegung von Elektronen und Kristallatomen in erster Ordnung im Entwicklungsparameter $c = (m/M)^{1/4}$ (m : Elektronenmasse, M : Masse eines Kerns) als entkoppelt betrachtet werden kann. Diese Annahme wird im Allgemeinen als adiabatische Born-Oppenheimer-Approximation bezeichnet [49]. Der Einfluss der Kristallatome reduziert sich auf ein statisches Potential.

Somit erhalten wir den stark vereinfachten Hamilton-Operator des elektronischen Problems

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{elec}} &= \hat{T}_c + \hat{V}_{c-I} + \hat{H}_I \\ &= \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - e^2 \sum_{n=1}^{N_N} \sum_{i=1}^{N_C} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_C} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Dieser Operator enthält noch die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_c sowie einen Term, der die Elektronen in einem äußeren, perfekt periodischen Potential V_{c-I} beschreibt, das durch die Ionen erzeugt wird. Des Weiteren wird durch \hat{H}_I die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt. \hat{H}_{elec} ist also in seiner Wirkung auf die Elektronen im Festkörper beschränkt. Doch selbst dieser vereinfachte Hamilton-Operator ist noch zu komplex, als dass eine exakte Lösung dafür gefunden werden könnte.

Die ersten beiden Terme der Gleichung (3.2) definieren eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung mit dem Operator

$$\hat{H}_{\text{op}} = \hat{T}_c + \hat{V}_{c-I} = \sum_{i=1}^{N_C} \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{N_C} \bar{H}_{\text{op}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.3)$$

mit

$$V(\mathbf{r}_i) = -e^2 \sum_{n=1}^{N_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|} . \quad (3.4)$$

Diese ist, zumindest numerisch, immer lösbar. Somit ist es gerade die Wechselwirkung \hat{H}_I der Elektronen untereinander, die die Lösung des Hamilton-Operators für einen Festkörper so kompliziert macht.

Um eine (approximative) Lösung des Hamilton-Operators in Gleichung (3.2) zu erhalten, bietet es sich an, den Formalismus der zweiten Quantisierung zu verwenden.

Dies hat den Vorteil, dass die Fermionenstatistik der Elektronen bereits berücksichtigt ist. Zuvor muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Elektronen einen Spin tragen. Somit wird der Hamilton-Operator aus Gleichung (3.2) zu

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{H}_{\text{elec}} \otimes \mathbb{1} , \quad (3.5)$$

wobei $\mathbb{1}$ die Einheitsmatrix im Spin-Raum bezeichnet. Aus Gleichung (3.2) wird

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{H}_{\text{op}} + \hat{H}_{\text{I}} . \quad (3.6)$$

Um nun Gleichung (3.6) im Formalismus der zweiten Quantisierung zu schreiben, führen wir die Feldoperatoren $\hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r})$ und $\hat{\Psi}_{\text{s}}^{\dagger}(\mathbf{r})$ mit dem Spinindex $s = \uparrow, \downarrow$ ein. Somit ergibt sich für den Hamilton-Operator der Ausdruck

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{elec}} &= \sum_{\text{s}} \int d^3r \hat{\Psi}_{\text{s}}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{op}}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \sum_{\text{s}, \text{s}'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}_{\text{s}}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\text{s}'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \hat{H}_{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\Psi}_{\text{s}'}(\mathbf{r}') \hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\text{s}} \int d^3r \hat{\Psi}_{\text{s}}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}) \right) \hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\text{s}, \text{s}'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}_{\text{s}}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\text{s}'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \hat{\Psi}_{\text{s}'}(\mathbf{r}') \hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (3.7)$$

wobei $\hbar \equiv 1$ gesetzt wurde. Es sei eine Transformation der Feldoperatoren auf eine andere Basis durch

$$\hat{\Psi}_{\text{s}}(\mathbf{r}) = \sum_{\zeta} \Phi_{\zeta}(\mathbf{r}) \hat{c}_{\zeta, \text{s}} \quad (3.8)$$

gegeben. Mit der Definition $\Sigma \equiv (\zeta, s)$ erhält man in der neuen Basis für den Hamilton-Operator den Ausdruck

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \sum_{\Sigma, \Sigma'} \epsilon_{\Sigma, \Sigma'} \hat{c}_{\Sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\Sigma'} + \frac{1}{2} \sum_{\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4} U^{\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4} \hat{c}_{\Sigma_1}^{\dagger} \hat{c}_{\Sigma_2}^{\dagger} \hat{c}_{\Sigma_3} \hat{c}_{\Sigma_4} \quad (3.9)$$

mit

$$\epsilon_{\Sigma, \Sigma'} = \delta_{\text{s}, \text{s}'} \int d\mathbf{r} \Phi_{\zeta}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \Phi_{\zeta'}(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

und

$$U^{\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4} = \delta_{\text{s}_1, \text{s}_4} \delta_{\text{s}_2, \text{s}_3} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\Phi_{\zeta_1}^*(\mathbf{r}) \Phi_{\zeta_2}^*(\mathbf{r}') \Phi_{\zeta_3}(\mathbf{r}') \Phi_{\zeta_4}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (3.11)$$

Die Kronecker-Deltas in (3.10) und (3.11) beschreiben die Erhaltung des Spins bei der Berechnung der kinetischen und der potentiellen Energie.

3.1.2. Tight-Binding-Näherung

Im folgenden Unterabschnitt wollen wir den Hamilton-Operator aus Gleichung (3.9) vereinfachen, indem wir die Tight-Binding-Näherung einführen. Hierbei folgen wir der Ableitung aus [50].

Zunächst ist festzuhalten, dass die Wahl der Basis in Gleichung (3.8) vollkommen allgemein war. Um die Tight-Binding-Näherung zu erhalten, suchen wir als Basisfunktionen Orbitale, die am Gitterplatz \mathbf{R}_i lokalisiert sind. Hierzu betrachten wir zunächst atomare Wellenfunktionen $\phi_\gamma(\mathbf{r})$, die eine Basis des Hilbert-Raums bilden sollen. Der Index $\gamma = (\mathbf{R}_i, \ell)$ sei hierbei ein gemeinsamer Index für den Gitterplatz \mathbf{R}_i und das Orbital ℓ . Es wird nicht vorausgesetzt, dass zwei Funktionen $\phi_\gamma(\mathbf{r})$ und $\phi_{\gamma'}(\mathbf{r})$ orthogonal zueinander sind. Das Skalarprodukt ist vielmehr durch

$$\langle \phi_\gamma | \phi_{\gamma'} \rangle = \int d^3r \phi_\gamma^*(\mathbf{r}) \phi_{\gamma'}(\mathbf{r}) = \delta_{\gamma, \gamma'} + S_{\gamma, \gamma'} \quad (3.12)$$

gegeben. Aufgrund der Definition des Skalarproduktes ist die Matrix \tilde{S} mit den Einträgen $S_{\gamma, \gamma'}$ hermitesch. Nun definieren wir die Matrix

$$\tilde{M} = (1 + \tilde{S})^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}\tilde{S} + \frac{3}{8}\tilde{S}^2 - \dots \quad (3.13)$$

Da \tilde{S} hermitesch ist, ist \tilde{M} wohldefiniert. Mit der so gewonnen Matrix führen wir neue Basiszustände $|\bar{\phi}_\gamma\rangle$ durch

$$|\bar{\phi}_\gamma\rangle = \sum_{\gamma'} M_{\gamma', \gamma} |\phi_{\gamma'}\rangle \quad (3.14)$$

ein. Diese sind nun orthogonal zueinander, wie man durch die Bildung des Skalarprodukts

$$\langle \bar{\phi}_\gamma | \bar{\phi}_{\gamma'} \rangle = \sum_{\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}'} M_{\tilde{\gamma}, \gamma}^* \underbrace{\langle \phi_{\tilde{\gamma}} | \phi_{\tilde{\gamma}'} \rangle}_{[\tilde{M}^{-1} \tilde{M}^{-1}]_{\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}'}} M_{\tilde{\gamma}', \gamma'} = \delta_{\gamma, \gamma'} \quad (3.15)$$

erkennt. Die Gleichung (3.14) zeigt, dass jetzt nicht mehr nur die Orbitale eines einzelnen Gitterplatzes \mathbf{R}_i zu den neuen Zuständen $\bar{\phi}_\gamma(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \bar{\phi}_\gamma \rangle$ beitragen. Die Zustände $|\bar{\phi}_\gamma\rangle$ sind vielmehr eine Linearkombination von Orbitalen aller Gitterplätze (Wannier-Orbitale). Falls allerdings die Matrixelemente $S_{\gamma, \gamma'}$ klein sind, so bedeutet dies, dass die Wellenfunktionen an den Gitterplätzen \mathbf{R}_i und \mathbf{R}_j nur wenig überlappen. In diesem Fall kann man die neuen Wellenfunktionen $\bar{\phi}_\gamma(\mathbf{r})$ näherungsweise als atomar lokalisiert betrachten.

Nun berechnen wir die Matrix des Einteilchen-Hamilton-Operators in der Basis der $\bar{\phi}_\gamma(\mathbf{r})$ und erhalten

$$H_{\ell, \ell'}^{0; i} = \langle \bar{\phi}_{i; \ell} | \hat{H}_{\text{op}} | \bar{\phi}_{i; \ell'} \rangle \quad (3.16)$$

Diese Matrix wird anschließend mit Hilfe der unitären Transformationsmatrix \tilde{T}^i

diagonalisiert. Die neue Matrix enthält die Eigenwerte von $H_{\ell;\ell'}^{0;i}$ auf der Diagonalen,

$$\sum_{\ell_1, \ell'_1} T_{\ell, \ell_1}^i \left(H_{\ell_1, \ell'_1}^{0;i} \right) \left(T_{\ell'_1, \ell}^i \right)^* = \delta_{\ell, \ell'} \epsilon_{i; \ell}, \quad (3.17)$$

mit den zugehörigen Eigenfunktionen

$$\psi_{i; \ell}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell'} T_{\ell', \ell}^i \bar{\phi}_{i; \ell'}(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Da die Wellenfunktionen $\bar{\phi}_{i; \ell}(\mathbf{r})$ am Gitterplatz \mathbf{R}_i lokalisiert waren, gilt dies auch für die neuen Funktionen $\psi_{i; \ell}(\mathbf{r})$. Weiterhin besitzen die Eigenfunktionen $\psi_{i; \ell}(\mathbf{r})$ die Symmetrie des Gitterplatzes \mathbf{R}_i und lassen sich daher durch die Darstellung der Punktsymmetriegruppe von \mathbf{R}_i klassifizieren.

Nun können wir den Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators aus Gleichung (3.6) in zweiter Quantisierung in der Basis der $\psi_{i; \ell}(\mathbf{r})$ -Funktionen schreiben und finden

$$\hat{H}_{\text{op}} = \sum_{i, j} \sum_{\tau, \tau'} t_{i, j}^{\tau, \tau'} \hat{c}_{i, \tau}^\dagger \hat{c}_{j, \tau'} . \quad (3.19)$$

Hierbei ist $\tau = (\ell, s)$ ein Orbital-Spin-Index und die Parameter $t_{i, j}^{\tau, \tau'}$ sind analog zu Gleichung (3.10) definiert. Für die lokalen Parameter $t_{i, i}^{\tau, \tau'}$ gilt

$$t_{i, i}^{\tau, \tau'} = \delta_{\tau, \tau'} \epsilon_{i, \tau} . \quad (3.20)$$

Der Operator für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in dieser Basis und in zweiter Quantisierung zu

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4} \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} U_{i_1, i_2, i_3, i_4}^{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} \hat{c}_{i_1, \tau_1}^\dagger \hat{c}_{i_2, \tau_2}^\dagger \hat{c}_{i_3, \tau_3} \hat{c}_{i_4, \tau_4} . \quad (3.21)$$

Die Tensorelemente $U_{i_1, i_2, i_3, i_4}^{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4}$ sind analog zu Gleichung (3.11) definiert.

Bis hierhin haben wir, ausgehend von Gleichung (3.9), den Hamilton-Operator nicht weiter vereinfacht. Vielmehr haben wir den Operator lediglich in die Basis der $\psi_{i; \ell}(\mathbf{r})$ -Wellenfunktionen transformiert. In der Tight-Binding-Näherung geht man nun davon aus, dass die Werte für die Elektronentransferelemente $t_{i, j}^{\tau, \tau'}$ (mit $i \neq j$) mit größer werdendem Abstand der Gitterplätze i und j schnell abfallen. Somit vereinfacht man den Hamilton-Operator, indem man den Elektronentransfer auf wenige Nachbarn einschränkt.

Beispielsweise wird für ein Einband-Modell (das heißt $\tau = \tau'$) oft die Näherung

$$t_{i, j} = \begin{cases} (-t) & \text{falls } \mathbf{R}_i \text{ und } \mathbf{R}_j \text{ nächste Nachbarn sind} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.22)$$

verwendet ($t > 0$ ist konstant). Die Näherung wird verbessert, indem man den Elektronentransfer zu weiter entfernten Nachbarn berücksichtigt. Dies bedeutet, dass man Parameter t_1, t_2, \dots für den Elektronentransfer zu den nächsten Nachbarn, übernächsten Nachbarn usw. einführt.

3.1.3. Hubbard-Modell-Näherungen

Bislang haben wir nur den Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators aus (3.9) vereinfacht. Allerdings wurde bereits im Unterabschnitt 3.1.1 gezeigt, dass es gerade die Terme der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind, die die Lösung des Modells sehr schwierig machen. Jedoch darf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aus Gleichung (3.9) aufgrund ihrer Stärke speziell in Übergangsmetallen nicht vernachlässigt werden.

Die entscheidende Annahme von Hubbard war, dass die *intraatomaren* Wechselwirkungen den wichtigsten Anteil beitragen und die Physik des Systems maßgeblich bestimmen. *Interatomare* Wechselwirkungen werden gemäß dieser Annahme vernachlässigt. Dies bedeutet, dass sich der Hamilton-Operator der Wechselwirkungen aus Gleichung (3.21) zu

$$\hat{H}_I = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} U_i^{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} \hat{c}_{i, \tau_1}^\dagger \hat{c}_{i, \tau_2}^\dagger \hat{c}_{i, \tau_3} \hat{c}_{i, \tau_4} = \sum_i \hat{H}_{I, i} \quad (3.23)$$

vereinfacht. Der Hamilton-Operator für das Multiband-Hubbard-Modell lautet daher

$$\hat{H}_{\text{MB}} = \sum_{i, j} \sum_{\tau, \tau'} t_{i, j}^{\tau, \tau'} \hat{c}_{i, \tau}^\dagger \hat{c}_{j, \tau'} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} U_i^{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} \hat{c}_{i, \tau_1}^\dagger \hat{c}_{i, \tau_2}^\dagger \hat{c}_{i, \tau_3} \hat{c}_{i, \tau_4}. \quad (3.24)$$

Nimmt man gemäß Hubbard weiter an, dass nur ein Band relevant ist und die Elektronen nur zwischen benachbarten Atomen tunneln, so erhält man das Einband-Modell

$$\hat{H}_{\text{SB}} = (-t) \sum_{\langle i, j \rangle, s} \hat{c}_{i, s}^\dagger \hat{c}_{j, s} + U \sum_i \hat{n}_{i, \uparrow} \hat{n}_{i, \downarrow}, \quad (3.25)$$

wobei $\hat{n}_{i, s} = \hat{c}_{i, s}^\dagger \hat{c}_{i, s}$ den Besetzungsoperator für ein Elektron am Gitterplatz \mathbf{R}_i mit Spin $s = \uparrow, \downarrow$ bezeichnet.

Obwohl das Modell auf starken Vereinfachungen beruht, enthält es immer noch eine Vielzahl von physikalischen Effekten. Diese reichen von der Beschreibung von magnetischen Eigenschaften wie Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus bis hin zur Beschreibung des Mott-Isolator-Übergangs. Selbst für dieses stark vereinfachte Modell ist es sehr schwierig, eine Lösung zu finden. Eine analytische Lösung gibt es bis jetzt lediglich für den eindimensionalen Fall. Für die höherdimensionalen Fälle findet man nur approximative Lösungen.

Obwohl die nicht-lokale Coulomb-Wechselwirkung in Mehrband-Hubbard-Modellen

nicht explizit auftritt, wird sie aber in der Regel bei der Beschreibung von Materialien nicht komplett vernachlässigt. Die Transfermatrixelemente $t_{i,j}^{\tau,\tau'}$ werden üblicherweise aus Dichtefunktional-Rechnungen gewonnen. Diese berücksichtigen die Coulomb-Wechselwirkungen auf dem Niveau einer Molekularfeld-Näherung. Auf diese Weise fließen durch die Transfermatrixelemente nicht-lokale Coulomb-Wechselwirkungen auch in Mehrband-Hubbard-Modelle ein.

3.2. Atomarer Hamilton-Operator

Im Mehrband-Hubbard-Modell (3.24) verbleibt nur die rein lokale Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen in den Spin-Orbitalen $\tau = (l, s)$. Zur genaueren Untersuchung des atomaren Hamilton-Operators \hat{H}_I aus Gleichung (3.23) ist es notwendig, eine Notation einzuführen, die atomare Konfigurationen eindeutig beschreibt und für unsere Zwecke geeignet ist. Dies erfolgt im ersten Unterabschnitt dieses Abschnitts. Im zweiten Teil des Abschnitts werden die atomaren Wechselwirkungen beschrieben, wie sie in den $3d$ -Orbitalen auftreten. Diese sind für die Physik der Übergangsmetalle maßgeblich.

3.2.1. Notation für Mehrband-Modelle

Zur Einführung der Notation für Elektronenkonfigurationen auf einem Gitterplatz gehen wir von N Orbitalen aus, die beschrieben werden sollen. Der Index für den Gitterplatz wird im Folgenden unterdrückt. Ein Orbital kann mit je einem Elektron mit Spin $s = \uparrow, \downarrow$ besetzt werden. In der Summe ergeben sich $2N$ verschiedene Orbital-Spin-Zustände, die mit $\sigma = 1, \dots, 2N$ gekennzeichnet werden. Die Gesamtzahl der verschiedenen Konfigurationen auf einem Gitterplatz beträgt 2^{2N} . Sie bilden eine Basis des Hilbert-Raums und für die Konfigurationen sollen folgende Regeln gelten:

- i) Der Ausdruck

$$I \in \{\emptyset; (1); (2); \dots; (2N); (1, 2); \dots; (2N - 1, 2N); \dots; (1, \dots, 2N)\} \quad (3.26)$$

definiert eine atomare Konfiguration durch die Besetzung der Orbitale. Hierbei seien die Elemente in einer Konfiguration I geordnet, das heißt $I = (\sigma_1, \sigma_2, \dots)$ mit $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots$. Ein leerer Gitterplatz wird durch das mathematische Symbol für die leere Menge, \emptyset , bezeichnet.

Weiterhin sollen die mathematischen Regeln für Mengen auch für die Konfigurationen I anwendbar sein. In der Konfiguration $I_1 \cup I_2$ seien also diejenigen Orbitale besetzt, die in I_1 oder in I_2 besetzt sind. Dementsprechend steht $I_1 \cap I_2$ für eine Konfiguration, in der nur diejenigen Orbitale besetzt sind, die sowohl in I_1 als auch in I_2 besetzt sind. In der Konfiguration $I_1 \setminus I_2$ sollen nur diejenigen Orbitale aus I_1 besetzt sein, die nicht in I_2 besetzt sind. Zuletzt

sind im Komplement einer Konfiguration $\bar{I} = (1, 2, \dots, 2N) \setminus I$ alle diejenigen Orbitale besetzt, die nicht in I besetzt sind.

- ii) Die Anzahl der Elektronen in einer Konfiguration I sei durch den Ausdruck $|I|$ gegeben, das heißt

$$|\emptyset| = 0; |(1)| = 1; |(2)| = 1; \dots; |(1, 2)| = 2; \dots; \dots; |(2N - 1, 2N)| = 2; \dots; |(1, 2, \dots, N)| = N. \quad (3.27)$$

- iii) Um einen Zustand mit der Konfiguration I zu erzeugen, wird der Operator \hat{C}_I^\dagger eingeführt. Dieser ist durch

$$|I\rangle = \hat{C}_I^\dagger |0\rangle = \prod_{\sigma \in I} \hat{c}_\sigma^\dagger |0\rangle = \hat{c}_{\sigma_1}^\dagger \dots \hat{c}_{\sigma_{|I|}}^\dagger |0\rangle \quad (3.28)$$

definiert. Die Operatoren $\hat{c}_{\sigma_i}^\dagger$ sind in aufsteigender Reihenfolge geordnet, das heißt $\sigma_1 < \sigma_2 < \dots$. Analog definieren wir den Vernichtungsoperator \hat{C}_I einer Konfiguration I durch

$$\hat{C}_I = \prod_{\sigma \in I} \hat{c}_\sigma = \hat{c}_{\sigma_1} \dots \hat{c}_{\sigma_{|I|}}. \quad (3.29)$$

In dieser Definition werden Vernichtungsoperatoren allerdings in absteigender Reihenfolge geordnet, das heißt $\sigma_1 > \sigma_2 > \dots$.

- iv) Um eine Konfiguration I zu erweitern oder zu reduzieren, führen wir eine Vorzeichenfunktion durch

$$\text{sign}(\sigma, I) = \langle I \cup \sigma | \hat{c}_\sigma^\dagger | I \rangle \quad (3.30)$$

ein. Falls $\sigma \in I$, wird der Funktion der Wert Null zugeordnet. Falls es eine gerade (ungerade) Anzahl von Permutationen benötigt, um den Operator \hat{c}_σ^\dagger an seinem entsprechenden Platz einzufügen, wird der Funktion der Wert $\text{sign}(\sigma, I) = \pm 1$ zugeordnet. Dieser Platz ist durch Gleichung (3.28) definiert. Die Bezeichnung

$$\text{sign}(J, I) = \prod_{\sigma \in J} \text{sign}(\sigma, I) \quad (3.31)$$

ist eine nützliche Verallgemeinerung von $\text{sign}(\sigma, I)$.

- v) Der Transferoperator des Zustandes $|I_2\rangle$ auf den Zustand $|I_1\rangle$ ist durch $\hat{m}_{I_1, I_2} = |I_1\rangle\langle I_2|$ gegeben. Im Formalismus der zweiten Quantisierung nimmt er mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren folgenden Ausdruck an:

$$\hat{m}_{I_1, I_2} = \hat{C}_{I_1}^\dagger \hat{C}_{I_2} \prod_{\sigma \in J} (1 - \hat{n}_\sigma). \quad (3.32)$$

Die Konfiguration J ist hierbei durch den Ausdruck $J = \overline{I_1 \cup I_2}$ gegeben. Der Besetzungsoperator $\hat{m}_I = |I\rangle\langle I|$ bildet einen Spezialfall der obigen Gleichung

und kann zu

$$\hat{m}_I = |I\rangle\langle I| = \prod_{\sigma \in I} \hat{n}_\sigma \prod_{\gamma \in \bar{I}} (1 - \hat{n}_\gamma) \quad (3.33)$$

vereinfacht werden.

Wie wir bereits oben erwähnt haben, bilden die Zustände $|I\rangle$ eine Basis des Hilbert-Raums. Der atomare Hamilton-Operator $\hat{H}_{I,i}$ aus Gleichung (3.23) ist im Allgemeinen in dieser Basis nicht diagonal. Jedoch kann man eine unitäre Transformation $T_{I,\Gamma}$ auf die Eigenbasis $|\Gamma\rangle$ von $\hat{H}_{I,i}$ finden. Die Zustände $|\Gamma\rangle$ können also als eine Linearkombination der Besetzungszustände $|I\rangle$ aus Gleichung (3.28) geschrieben werden,

$$|\Gamma\rangle = \sum_I T_{I,\Gamma} |I\rangle. \quad (3.34)$$

Da die Zustände $|\Gamma\rangle$ Eigenzustände von $\hat{H}_{I,i}$ sind, findet man die Gleichung

$$\hat{H}_{I,i} = \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} |\Gamma\rangle\langle\Gamma|. \quad (3.35)$$

E_{Γ} ist hier die Eigenenergie zum Zustand $|\Gamma\rangle$. In der Basis der Eigenzustände nimmt der Besetzungoperator aus Gleichung (3.33) die Form

$$\hat{m}_{\Gamma} = |\Gamma\rangle\langle\Gamma| = \sum_{I,I'} T_{I',\Gamma}^* T_{I,\Gamma} |I\rangle\langle I'| \quad (3.36)$$

an.

3.2.2. Atomare Wechselwirkungen in den 3d-Orbitalen

Die 3d-Orbitale spielen eine wesentliche Rolle, wenn man die Eigenschaften von Übergangsmetallen beschreiben möchte. Rechnungen der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass sich in LaOFeAs alle fünf Orbitale in der Nähe der Fermi-Energie befinden. Für eine umfassende Beschreibung dieses Materials müssen daher alle 3d-Orbitale berücksichtigt werden.

In sphärischer Symmetrie und ohne äußeres Feld sind die 3d-Orbitale fünffach entartet und besitzen die Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 2$. Eine ausführliche Diskussion der Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen und der Verkomplizierung im Fall von Symmetriebrechungen findet sich in [51]. In diesem Unterabschnitt folgen wir der kompakteren Darstellung aus [20].

In der Basis der Kugelkoordinaten nehmen die 3d-Orbitale die Form

$$\varphi_m(r, \phi, \theta) = R(r) Y_{2,m}(\phi, \theta) \quad (3.37)$$

an. Die Wellenfunktion der Orbitale ist also ein Produkt aus der radialen Wellenfunktion $R(r)$ und den sphärisch harmonischen Funktionen $Y_{lm}(\phi, \theta)$. Berechnet man die Energie mit dem atomaren Hamilton-Operator, so sind diese Orbitale in sphäri-

scher Symmetrie entartet. Diese Entartung wird in kubischer Symmetrie teilweise aufgehoben. Die $3d$ -Orbitale spalten auf in drei energetisch entartete t_{2g} -Orbitale

$$\varphi_\zeta(r, \phi, \theta) = -\frac{i}{\sqrt{2}}R_{t_{2g}}(r)[Y_{2,2}(\phi, \theta) - Y_{2,-2}(\phi, \theta)] \sim xy, \quad (3.38)$$

$$\varphi_\eta(r, \phi, \theta) = -\frac{i}{\sqrt{2}}R_{t_{2g}}(r)[Y_{2,1}(\phi, \theta) - Y_{2,-1}(\phi, \theta)] \sim xz, \quad (3.39)$$

$$\varphi_\xi(r, \phi, \theta) = \frac{i}{\sqrt{2}}R_{t_{2g}}(r)[Y_{2,1}(\phi, \theta) + Y_{2,-1}(\phi, \theta)] \sim yz \quad (3.40)$$

und zwei energetisch entartete e_g -Orbitale

$$\varphi_u(r, \phi, \theta) = R_{e_g}(r)Y_{2,0}(\phi, \theta) \sim (3z^2 - r^2), \quad (3.41)$$

$$\varphi_v(r, \phi, \theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}R_{e_g}(r)[Y_{2,2}(\phi, \theta) + Y_{2,-2}(\phi, \theta)] \sim (x^2 - y^2). \quad (3.42)$$

Um den atomaren Hamilton-Operator der $3d$ -Orbitale im Formalismus der zweiten Quantisierung zu schreiben, müssen die Coulomb-Matrixelemente der Gleichung (3.21) berechnet werden. Man erhält für die $3d$ -Orbitale

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & \frac{1}{2} \sum_{b,s} U(b, b) \hat{n}_{b,s} \hat{n}_{b,\bar{s}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{b \neq b' \\ s, s'}} (U(b, b') - \delta_{s, s'} J(b, b')) \hat{n}_{b,s} \hat{n}_{b', s'} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{b \neq b'} J(b, b') [(\hat{c}_{b\uparrow}^\dagger \hat{c}_{b\downarrow}^\dagger \hat{c}_{b'\downarrow} \hat{c}_{b'\uparrow} + \text{h.c.}) + \sum_s \hat{c}_{b,s}^\dagger \hat{c}_{b'\bar{s}}^\dagger \hat{c}_{b\bar{s}} \hat{c}_{b',s}] \\ & + \sum_{\substack{t, e (\neq) e' \\ s, s'}} (T(t; e, e') - \delta_{s, s'} A(t; e, e')) \hat{n}_{t,s} \hat{c}_{e, s'}^\dagger \hat{c}_{e', s'} \\ & + \sum_{t, e (\neq) e'} A(t; e, e') \left[(\hat{c}_{t,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{t,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{e,\downarrow} \hat{c}_{e',\uparrow} + \text{h.c.}) + \sum_s \hat{c}_{t,s}^\dagger \hat{c}_{e,\bar{s}}^\dagger \hat{c}_{t,\bar{s}} \hat{c}_{e',s} \right] \\ & + \sum_{\substack{t (\neq) t' (\neq) t'' \\ s, s'}} S(t, t'; t'', e) (\hat{c}_{t,s}^\dagger \hat{c}_{t', s'}^\dagger \hat{c}_{t'', s'} \hat{c}_{e, s} + \text{h.c.}) . \end{aligned} \quad (3.43)$$

Hier ist b ein Orbitalindex, bei dem über alle $3d$ -Orbitale summiert wird, bei (t, t', t'') wird über die t_{2g} -Orbitale summiert und bei (e, e') über die e_g -Orbitale. Weiterhin gelte die Konvention $\bar{\uparrow} = \downarrow$ und $\bar{\downarrow} = \uparrow$. Eine Symmetriebetrachtung zeigt, dass lediglich zehn der Matrixelemente $U(b, b')$, $J(b, b')$, $T(t; e, e')$, $A(t; e, e')$ und $S(t, t'; e, e')$, die in Gleichung (3.43) auftreten, voneinander unabhängig sind. Fünf dieser unabhängigen Größen sind die Coulomb-Integrale

$$U(u, v), U(\zeta, \zeta), U(\xi, \eta), U(\zeta, u), U(\zeta, v), \quad (3.44)$$

die durch den Ausdruck

$$U(b, b') = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' |\varphi_b(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\varphi_{b'}(\mathbf{r}')|^2 \quad (3.45)$$

gegeben sind. Weitere vier der unabhängigen Parameter sind durch die Austauschintegrale

$$J(u, v), J(\xi, \eta), J(\zeta, u), J(\zeta, v) \quad (3.46)$$

mit

$$J(b, b') = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_b^*(\mathbf{r}) \varphi_{b'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_b(\mathbf{r}') \varphi_{b'}(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

gegeben. Der zehnte unabhängige Parameter ist durch das Integral

$$S(\eta, \xi; \zeta, u) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_\eta^*(\mathbf{r}) \varphi_\xi^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_\zeta(\mathbf{r}') \varphi_u(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

definiert.

Die übrigen Matrixelemente aus Gleichung (3.43) können durch die zehn oben definierten Parameter auf folgende Art ausgedrückt werden:

$$U(u, u) = U(v, v) = U(u, v) + 2J(u, v) , \quad (3.49a)$$

$$U(\xi, u) = U(\eta, u) = (U(\zeta, u) + 3U(\zeta, v))/4 , \quad (3.49b)$$

$$U(\xi, v) = U(\eta, v) = (3U(\zeta, u) + U(\zeta, v))/4 , \quad (3.49c)$$

$$J(\xi, u) = J(\eta, u) = (J(\zeta, u) + 3J(\zeta, v))/4 , \quad (3.49d)$$

$$J(\xi, v) = J(\eta, v) = (3J(\zeta, u) + J(\zeta, v))/4 , \quad (3.49e)$$

$$T(\eta; u, v) = \sqrt{3}(U(\zeta, u) - U(\zeta, v))/4 = -T(\xi; u, v) , \quad (3.49f)$$

$$A(\eta; u, v) = \sqrt{3}(J(\zeta, u) - J(\zeta, v))/4 = -A(\xi; u, v) , \quad (3.49g)$$

$$S(\xi, \eta; \zeta, u) = S(\eta, \xi; \zeta, u) , \quad (3.49h)$$

$$S(\zeta, \xi; \eta, u) = -2S(\eta, \xi; \zeta, u) , \quad (3.49i)$$

$$S(\xi, \eta; \zeta, v) = -\sqrt{3}S(\eta, \xi; \zeta, u) , \quad (3.49j)$$

$$S(\zeta, \xi; \eta, u) = \sqrt{3}S(\eta, \xi; \zeta, u) . \quad (3.49k)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die radialen Wellenfunktionen der t_{2g} - und der e_g -Orbitale übereinstimmen, das heißt es gelte die Relation

$$R_{t_{2g}}(r) = R_{e_g}(r) = R(r) , \quad (3.50)$$

so ergeben sich nur noch drei freie Parameter, die die Matrixelemente aus Gleichung (3.43) bestimmen („Sphärische Approximation“). Diese drei Parameter sind zum Beispiel die sogenannten Racah-Parameter

$$A = F^0 - \frac{1}{9}F^4 , \quad (3.51a)$$

$$B = \frac{1}{49}(F^2 - \frac{5}{9}F^4), \quad (3.51b)$$

$$C = \frac{5}{63}F^4, \quad (3.51c)$$

die über die Slater-Condon-Parameter

$$F^k = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R^2(r_1) R^2(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \quad (3.52)$$

definiert sind [51]. Damit kann man die zehn unabhängigen Parameter aus den Gleichungen (3.44), (3.46) und (3.48) ausdrücken durch

$$U(u, v) = A - 4B + C, \quad (3.53a)$$

$$J(u, v) = 4B + C, \quad (3.53b)$$

$$U(\zeta, \zeta) = A + 4B + 3C, \quad (3.53c)$$

$$U(\xi, \eta) = A - 2B + C, \quad (3.53d)$$

$$J(\xi, \eta) = 3B + C, \quad (3.53e)$$

$$U(\zeta, u) = A - 4B + C, \quad (3.53f)$$

$$U(\zeta, v) = A + 4B + C, \quad (3.53g)$$

$$J(\zeta, v) = C, \quad (3.53h)$$

$$J(\zeta, u) = 4B + C, \quad (3.53i)$$

$$S(\eta, \xi; \zeta, u) = -\sqrt{3}B. \quad (3.53j)$$

Die Einschränkung des Parameterraumes hat den Vorteil, dass die Racah-Parameter B und C für freie Ionen gemessen werden können. In einer ersten Approximation kann man bei Rechnungen für einen Festkörper diese atomaren Werte von B und C verwenden. Es muss nur noch der Racah-Parameter A bestimmt werden, zum Beispiel durch eine Anpassung an experimentelle Daten.

Für Eisenionen misst man die Relation $C/B \approx 4$ [51]. Wir nehmen an, dass diese Relation auch für die Eisenatome in LaOFeAs gilt. Weiterhin bezeichnen wir mit U die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen in einem Orbital. U' sei die mittlere Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen in verschiedenen Orbitalen und J sei der mittlere Wert für die Hund'sche Wechselwirkung. Mit Hilfe des festen Verhältnisses zwischen B und C werden diese Größen durch die Racah-Parameter durch

$$U = A + 16B, \quad (3.54a)$$

$$U' = A + 3B, \quad (3.54b)$$

$$J = \frac{13}{2}B \quad (3.54c)$$

berechnet. Für Fe^{2+} findet man den Racah-Parameter $B^{2+} = 0.113 \text{ eV}$ und für Fe^{3+} findet man den Racah-Parameter $B^{3+} = 0.126 \text{ eV}$ [51]. Extrapoliert man diese Werte

linear, so erhält man für ein Eisenatom den Wert $B = 0.087 \text{ eV}$. Somit finden wir $J_{\text{int}} = 0.57 \text{ eV}$.

Da es keine geeignete Abschätzung gibt, wie man aus den ionischen Racah-Parametern die Parameter im Festkörper ableitet, werden in unseren Rechnungen U und J , und somit auch A und B , als anpassbare Größen betrachtet. Allerdings werden wir sehen, dass diejenigen Werte von J , für die die Gutzwiller-Wellenfunktion die experimentellen Daten reproduziert, erstaunliche nahe bei J_{int} liegen.

3.3. Tight-Binding-Modelle für LaOFeAs

In den folgenden Unterabschnitten stellen wir die Tight-Binding-Modelle dar, die wir verwendet haben, um die Eigenschaften von LaOFeAs zu beschreiben. Die Tight-Binding-Modelle werden aus Dichtefunktional-Rechnungen abgeleitet. Die Bänder, die man aus diesen Rechnungen erhält, sind wesentlich durch die Hybridisierung des Eisens mit dem Arsen bestimmt. Das Dreiband-Modell und das Fünfband-Modell sind effektive Fe-Fe-Modelle, in denen der Elektronentransfer von den Eisenatomen zu den Arsenatomen nicht explizit berücksichtigt wird. Da die Bänder eines effektiven Eisen-Eisen-Modells die Dichtefunktional-Bänder approximieren, enthält ein solches Modell also implizit den Einfluss des Arsens. Dies ist natürlich eine weitere Vereinfachung, sodass für eine genauere Beschreibung das Achtband-Modell, in dem die Arsen- $4p$ -Orbitale explizit enthalten sind, zu bevorzugen ist.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Brillouin-Zone für diese Modelle die doppelte Größe der echten Brillouin-Zone besitzt, da die zwei unterschiedlichen Positionen für das Arsen vernachlässigt werden. Somit enthält der translationsinvariante Bereich des neuen Modells lediglich noch ein Eisenatom. Die Symmetriepunkte in dieser neuen Brillouin-Zone werden in unseren Ergebnissen als $\bar{\Gamma}, \bar{M}, \bar{X}, \bar{Y}$ bezeichnet. Der Vektor für die magnetische Streifenordnung wird zu $\bar{\mathbf{Q}} = (0, \pi)$.

3.3.1. Dreiband-Modell

Das Dreiband-Modell für LaOFeAs wurde von Zhou und Wang vorgeschlagen [52]. Es basiert auf dem Fünfband-Modell von Kuroki *et al.*, vernachlässigt allerdings zwei Bänder in der Nähe der Fermi-Energie, siehe Abbildung 3.1. Dies ist natürlich eine drastische Vereinfachung, die den komplexen Multiband-Eigenschaften des Systems nicht gerecht wird. Daher gehen wir nicht davon aus, dass dieses Modell ein guter Startpunkt für die Beschreibung von LaOFeAs ist. Da allerdings Zhou und Wang ebenfalls Gutzwiller-Rechnungen zum Dreiband-Modell durchgeführt haben, bietet der Vergleich eine gute Möglichkeit zum Test unserer Programme.

Die Reduktion des Modells führt dazu, dass von den fünf $3d$ -Orbitalen das $d_{x^2-y^2}$ - und das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital vernachlässigt werden. Man behält lediglich die t_{2g} -Orbitale d_{xz}, d_{yz} und d_{xy} . Die Parameter dieses Modells findet man in Anhang G.1.

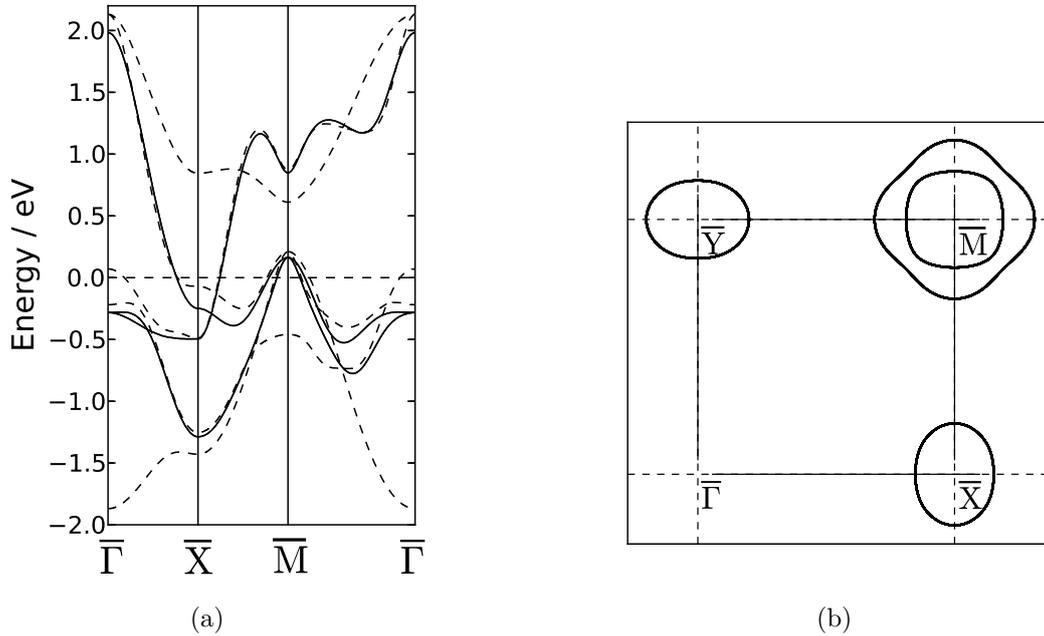


Abbildung 3.1.: Bandstruktur und Fermi-Fläche des Dreiband-Modells für LaOFeAs [52]. Die gestrichelten Linien sind die Bänder des Fünfband-Modells von Kuroki *et al.* [45].

3.3.2. Fünfband-Modell

Aus den im Unterabschnitt 2.2.1 in Abbildung 2.5 gezeigten Dichtefunktional-Rechnungen für den paramagnetischen Zustand von LaOFeAs erkennt man, dass fünf Bänder in der Nähe der Fermi-Energie liegen beziehungsweise diese schneiden. Die fünf Bänder haben hauptsächlich Eisen- $3d$ -Charakter. Dies ist der Grund, weswegen in verschiedenen Arbeiten ein Fünfband-Modell zur Beschreibung des Materials verwendet wird [45, 53, 54].

Das vorliegende Fünfband-Modell wurde von Cao, Hirschfeld und Cheng aus Dichtefunktional-Rechnungen abgeleitet und von Graser *et al.* publiziert [28, 53]. Auch hierbei handelt es sich um ein effektives Eisen-Eisen-Modell, in dem nur der Elektronentransfer zwischen den Eisen- $3d$ -Orbitalen berücksichtigt wird. Die Bänder des Modells sind in Abbildung 3.2(a) zu sehen, die Fermi-Fläche für die effektive Brillouin-Zone mit nur einem Eisenatom ist in Abbildung 3.2(b) gezeigt. Dieses Modell approximiert sehr gut die Ergebnisse der Dichtefunktionaltheorie in der Nähe der Fermi-Energie. Allerdings wird die Hybridisierung des Eisens mit dem Arsen nicht korrekt behandelt und auch der Elektronentransfer zwischen den Arsen- $4p$ -Orbitalen wird vernachlässigt.

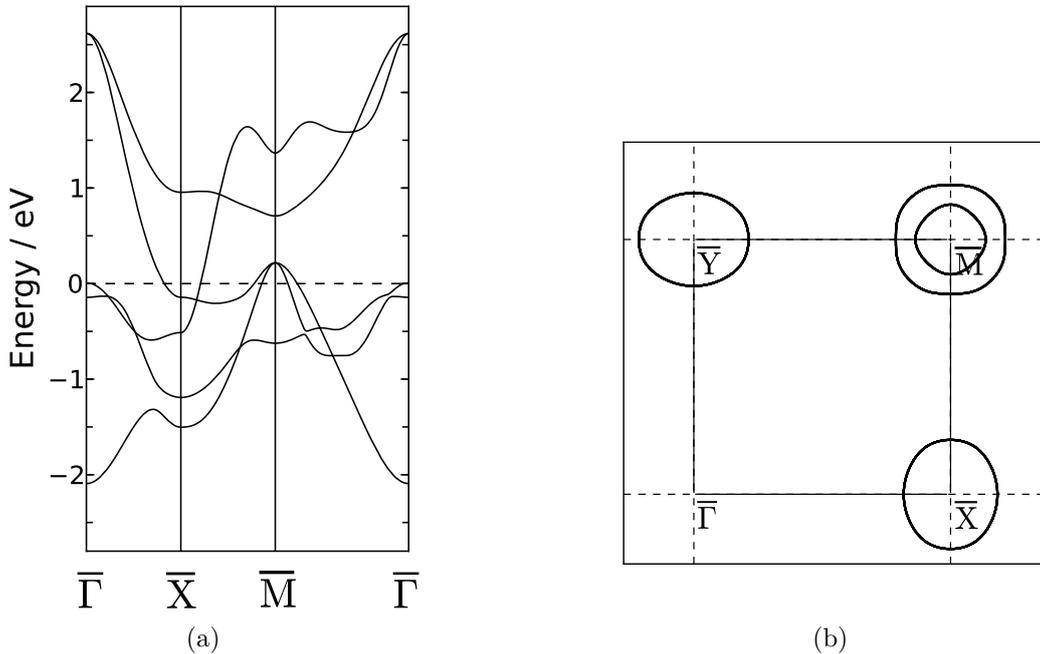


Abbildung 3.2.: Bandstruktur und Fermi-Fläche des Fünfband-Modells für LaOFeAs von Graser *et al.* [53].

3.3.3. Achtband-Modell

Wie wir bereits in den vorangegangenen Abschnitten angesprochen haben, spielt die Hybridisierung zwischen Eisen- $3d$ -Orbitalen und Arsen- $4p$ -Orbitalen eine wichtige Rolle in der Bandstruktur von LaOFeAs. Dies wird ausführlich in der Veröffentlichung von Andersen und Boeri diskutiert [55]. Die beiden Autoren bestätigen, dass sich die Bänder in der Nähe der Fermi-Energie, die man aus Dichtefunktional-Rechnungen erhält, gut durch ein Tight-Binding-Modell basierend auf den Eisen- $3d$ -Orbitalen reproduzieren lassen. Allerdings sind diese Orbitale nicht gut lokalisiert, sodass für eine adäquate Beschreibung Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen, die sich auf Nächsten-Nachbar-Atomen befinden, eine wichtige Rolle spielen.

Andersen und Boeri gelangen erwartungsgemäß zu dem Ergebnis, dass ein Tight-Binding-Modell, das die Arsen- $4p$ -Orbitale berücksichtigt, die Bänder an der Fermi-Energie ebenso gut reproduziert, siehe Abbildung 3.3. In einem solchen Modell sind außerdem die Eisen- $3d$ -Orbitale gut lokalisiert, sodass ein Achtband-Hubbard-Modell die FeAs-Elektronen realistisch modelliert. Ebenso ergibt sich aus dem Tight-Binding-Modell eine realistische Topologie der Fermi-Fläche, siehe Abbildung 3.3. In dieser Abbildung haben wir bereits die Symmetriepunkte eingezeichnet, die später bei der Diskussion der Bänder in der antiferromagnetischen Phase eine Rolle spielen werden.

Neben der Lokalisierung der Eisen- $3d$ -Orbitale kann auch der orbitale Charakter der

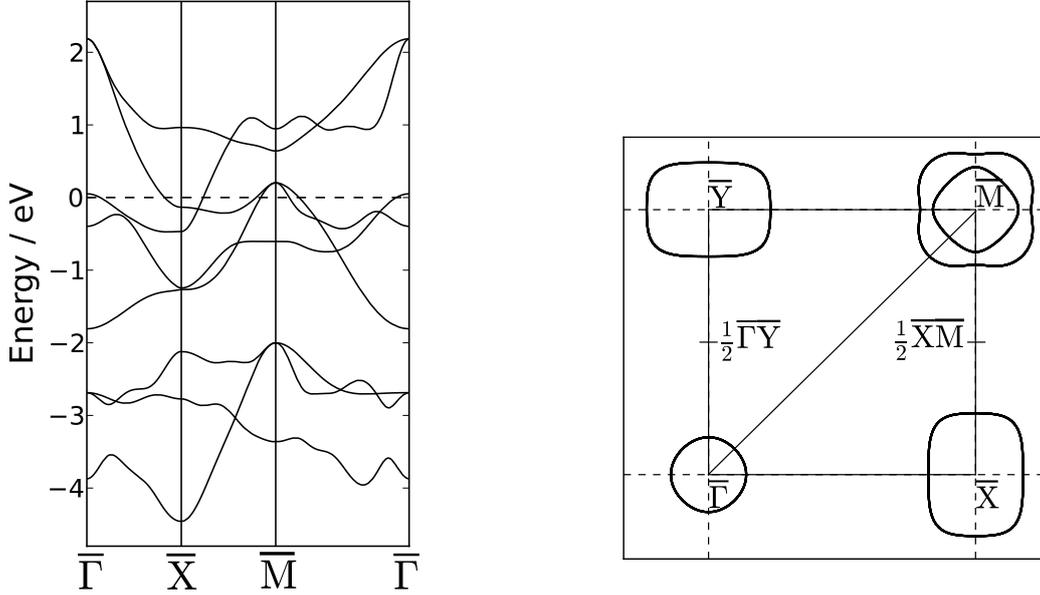


Abbildung 3.3.: Bandstruktur und Fermi-Fläche des Achtband-Modells für LaOFeAs von Andersen und Boeri [55].

Bänder betrachtet werden, um die Auswirkungen der Hybridisierung abzuschätzen. Abbildung 3.4 zeigt die orbitalen Charaktere der Bänder. Hierzu wurde jedes Orbital einzeln betrachtet. Sind die Bänder in der Abbildung breiter gezeichnet, so trägt das Band an dieser Stelle den Charakter des entsprechenden Orbitals. Tragen die Bänder an der gleichen Stelle den Charakter zweier verschiedener Orbitale, so hybridisieren diese Orbitale.

Bei Abbildung 3.4 ist zu beachten, dass folgenden Konventionen gelten:

$$d_{xz} \equiv (d_{Xz} - d_{Yz})/\sqrt{2}, \quad (3.55a)$$

$$d_{yz} \equiv (d_{Xz} + d_{Yz})/\sqrt{2}, \quad (3.55b)$$

$$d_{zz} \equiv d_{3z^2-1}, \quad (3.55c)$$

$$d_{XY} \equiv d_{x^2-y^2}, \quad (3.55d)$$

$$p_x \equiv (p_X - p_Y)/\sqrt{2}, \quad (3.55e)$$

$$p_y \equiv (p_X + p_Y)/\sqrt{2}. \quad (3.55f)$$

Man erkennt gut, dass am Punkt \bar{M} das Arsen- p_z -Orbital einen deutlichen Anteil am obersten Band hat. An der gleichen Stelle hat das Band ebenfalls einen starken Beitrag des Eisen- d_{xy} -Orbitals, sodass es zu einer Hybridisierung dieser beiden Orbitale kommt. Die gleiche Beobachtung ergibt sich für das unterste Band am \bar{M} -Punkt. Entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} -Richtung findet man durch Betrachtung des obersten und des untersten Energiebandes, dass das Arsen- p_x -Orbital mit dem Eisen- d_{yz} -Orbital

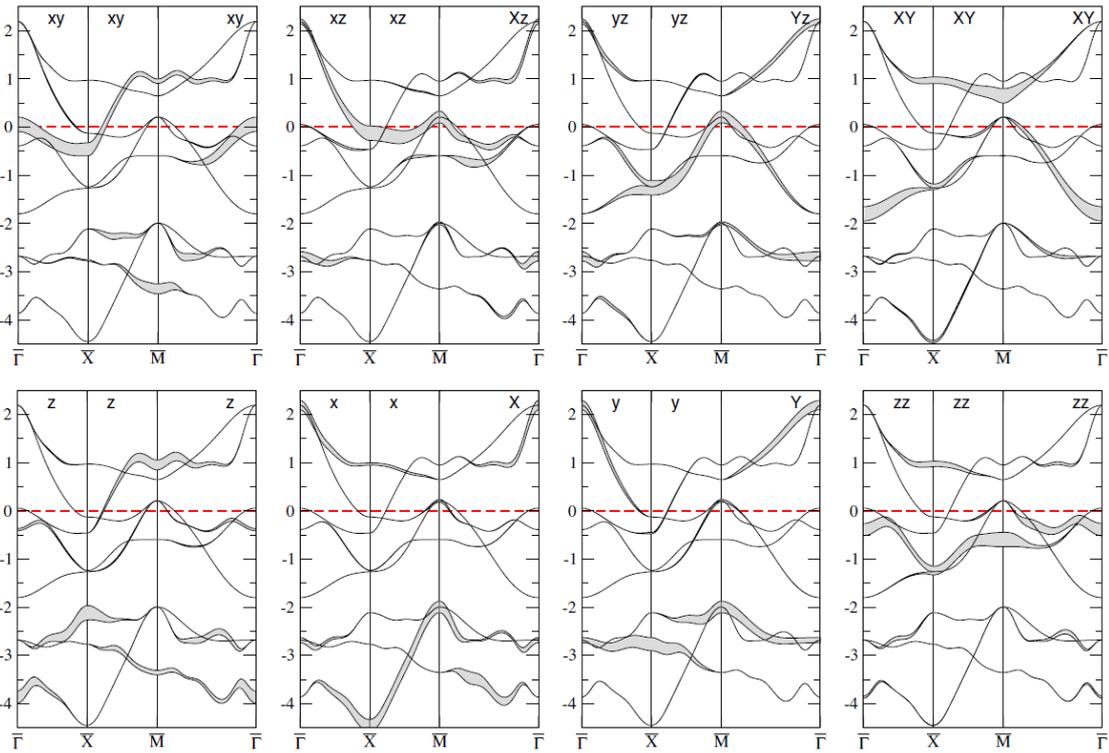


Abbildung 3.4.: Bandstruktur im Achtband-Modell. Die Verbreiterungen zeigen den orbitalen Charakter des Bandes, entsprechend den Kennzeichnungen. Aus [55].

hybridisiert. Gleiches findet man für das Arsen- p_y -Orbital und das Eisen- d_{xz} -Orbital. Hier zeigen das zweite Band von oben und das zweite Band von unten entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} -Richtung, dass es zur Hybridisierung kommt. Schließlich betrachten wir noch die \bar{M} - $\bar{\Gamma}$ -Richtung. Hier zeigen das oberste Energieband und das dritte Energieband von unten, dass das Arsen- p_y -Orbital mit dem Eisen- d_{yz} -Orbital hybridisiert. Weiterhin sieht man am zweiten Energieband von oben und an den zwei unteren Bändern, dass das Arsen- p_x -Orbital mit dem Eisen- d_{xz} -Orbital hybridisiert. Zusätzlich gibt es hier noch eine Beimischung durch das Eisen- d_{zz} -Orbital. Die orbitalen Charaktere zeigen also deutlich die starke Hybridisierung der Eisen- und Arsen-Orbitale. Ein „downfolding“ auf ein Fünfband-Modell ist daher höchst fragwürdig.

Neben der Bandstruktur spielt auch die Kristallfeldenergie der Orbitale eine wichtige Rolle. Für die Arsen- $4p$ -Orbitale liegt diese Energie im Bereich von -1.8 eV, während sie für die Eisen- $3d$ -Orbitale im Bereich von -0.7 eV liegt. Die Aufspaltung beträgt also ungefähr 1.1 eV, wogegen die Bandbreite im Bereich von 7 eV liegt. Berücksichtigt man noch die Charaktere der Energiebänder, die eine starke Hybridisierung anzeigen, so bleibt der Schluss, dass die Bindung zwischen Eisen und Arsen einen stark kovalenten Charakter trägt. Dies rechtfertigt und fordert die Untersuchung von LaOFeAs durch ein Modell, das die Arsen- $4p$ -Orbitale explizit enthält.

Um die magnetischen Eigenschaften von LaOFeAs zu berechnen, haben Andersen

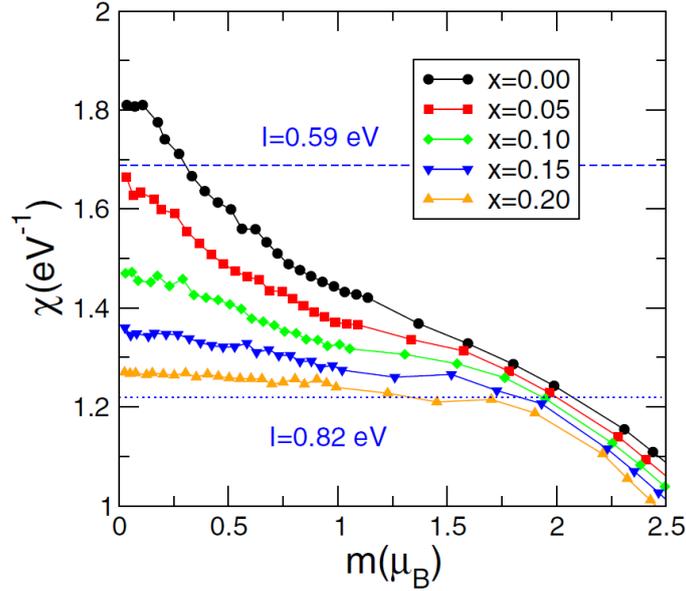


Abbildung 3.5.: Spin-Suszeptibilität χ in Abhängigkeit vom geordneten, magnetischen Moment μ_B bei verschiedenen Werten der Elektrondotierung x . Aus [55].

und Boeri Spin-Dichtefunktional-Rechnungen durchgeführt. Diese ergaben ein geordnetes magnetisches Moment von $m = 2.2 \mu_B$ in der Streifenphase und einen Stoner-Parameter $I_{\text{DFT}} = 0.82 \text{ eV}$. Mit Hilfe der Stoner-Approximation betrachteten Andersen und Boeri auch die Ergebnisse bei Rechnungen mit dem Achtband-Modell. Mit dieser Approximation ergibt sich für den Punkt \mathbf{k} im reziproken Raum die Hamilton-Matrix

$$\hat{H}_{\mathbf{Q}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon(\mathbf{k}) & \frac{1}{2}\Delta \\ \frac{1}{2}\Delta & \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

Die Energieaufspaltung zwischen einem Majoritäts- und einem Minoritätszustand beträgt also $\Delta E = \Delta$. In der Stoner-Theorie ergibt sich außerdem die Energieaufspaltung $\Delta E = mI$, wobei m die Magnetisierung ist und I der Stoner-Parameter. Zusammen erhält man also die Stoner-Gleichung $\Delta = mI$. Diese muss in der Spin-Dichtefunktionaltheorie selbstkonsistent erfüllt sein. Die Stoner-Approximation ermöglicht es, die nicht-wechselwirkende, statische Spin-Suszeptibilität $\chi(m) \equiv m/\Delta$ einfach zu berechnen. In Abbildung 3.5 ist das Ergebnis dieser Rechnung für verschiedene Elektrondotierungen x zu sehen.

Durch die Definition der Spin-Suszeptibilität ergibt sich der Zusammenhang mit dem Stoner-Parameter durch $\chi(m) = 1/I_{\text{DFT}}$. Der Wert $m = 2.2 \mu_B$ der Spin-Dichtefunktionaltheorie weicht stark vom experimentellen Wert für das magnetische Moment ab. Ein Blick auf die Abbildung 3.5 zeigt, dass man einen kleineren Wert für den Stoner-Parameter und entsprechend einen größeren Wert für die Spin-Suszeptibilität bräuchte, um den experimentellen Wert des magnetischen Moments zu erhalten. Im Abschnitt 5.3 werden wir diese Diskussion noch einmal aufgreifen und zeigen, wie sich der Stoner-Parameter in einem Multiband-Hubbard-Modell interpretieren lässt.

Insgesamt belegen die Ergebnisse von Andersen und Boeri, dass mindestens ein Achtband-Hubbard-Modell notwendig ist, um eine realistische Beschreibung von LaOFeAs im Rahmen einer Korrelationstheorie zu erhalten. Eine exakte Lösung eines solchen Modells ist analytisch und numerisch derzeit undenkbar. Zur approximativen Beschreibung von Übergangsmetallen und ihren Verbindungen schlug Gutzwiller eine Vielteilchen-Variationswellenfunktion vor. Diese werden wir im folgenden Kapitel einführen und im Limes hoher Dimensionen näherungsfrei auswerten.

4. Gutzwiller-Wellenfunktion

In diesem Kapitel führen wir die Gutzwiller-Wellenfunktion ein und behandeln die Auswertung von Erwartungswerten mit dieser Wellenfunktion. Ausgehend von den grundlegenden Ideen von Van Vleck beschreiben wir die ursprüngliche Formulierung des Gutzwiller-Korrelators sowie dessen Erweiterung auf Multiband-Modelle. Anschließend diskutieren wir die Berechnung von Erwartungswerten im Limes hoher Dimensionen und erläutern das Konzept der Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen.

4.1. Prinzip der kleinsten Polarität

Das Prinzip der kleinsten Polarität geht auf Ideen von Van Vleck und Hurwitz zurück. Dieses Prinzip basiert auf der Beobachtung, dass das Modell nicht-wechselwirkender Elektronen keine adäquate Beschreibung der Übergangsmetalle bietet. Wir erläutern das Konzept am Beispiel von Nickel und folgen in diesem Abschnitt den Darstellungen in [56,57]. Entsprechend dieser Darstellungen wollen wir im Folgenden davon ausgehen, dass die Bandfüllung von Nickel als $3d^{9.4}4s^{0.6}$ gegeben ist. Neue Rechnungen mögen leicht geänderte Werte geben, allerdings spielt dies in der folgenden Diskussion keine Rolle [19].

Verwendet man $3d^{9.4}4s^{0.6}$ für die Bandfüllung von Nickel, so ergibt sich im atomaren Bild, dass die Nickelatome hauptsächlich eine $3d^9$ - oder eine $3d^{10}$ -Besetzung haben. Solch eine Elektronenverteilung auf dem Gitter ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Betrachtet man dagegen das Bändermodell nicht-wechselwirkender Elektronen, so hat ein beliebiger Gitterplatz mit zehn Spin-Orbitalen die Wahrscheinlichkeit 0.94 für die Besetzung eines Spin-Orbitals. Die Wahrscheinlichkeit einer $3d^n$ -Besetzung berechnet man durch die allgemeine Formel

$$p_{\text{ind}}(n) = 0.94^n \times 0.06^{10-n} \times \binom{10}{n}. \quad (4.1)$$

Mit dieser Formel erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer $3d^7$ -Besetzung den Wert $p_{\text{ind}}(7) \approx 1.68\%$, die Wahrscheinlichkeit für eine $3d^8$ -Besetzung ist $p_{\text{ind}}(8) \approx 9.9\%$. Somit sind im Modell nicht-wechselwirkender Elektronen die Wahrscheinlichkeiten für die $3d^7$ - und $3d^8$ -Besetzung unrealistisch groß. Der Einfluss elektronischer Korrelationen führt dazu, dass die Anzahl solcher $3d^8$ - und $3d^7$ -Besetzungen wesentlich kleiner ist. Der Grund liegt darin, dass große atomare Energien notwendig sind, um eine $3d^7$ - oder $3d^8$ -Besetzung zu erzeugen. Um diese Energien abzuschätzen nehmen

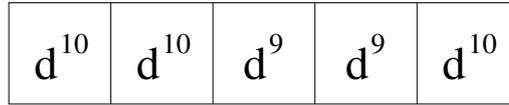


Abbildung 4.1.: Typische Verteilung der Elektronen auf benachbarten Gitterplätzen in Nickel.

wir an, dass es nur die Hubbard-Abstoßung U zwischen den Elektronen auf einem Gitterplatz gibt. Hierbei soll es keine Rolle spielen, ob die Elektronen sich im gleichen Orbital oder in verschiedenen Orbitalen befinden.

Betrachten wir nun den mittleren Gitterplatz in Abbildung 4.1, so sehen wir, dass zwei Elektronentransferprozesse die Besetzung dieses Platzes ändern können. Zum einen ist der Transfer eines Elektrons von links auf den mittleren Gitterplatz möglich. Somit werden die Besetzungen des zweiten Gitterplatzes von links und des mittleren Gitterplatzes vertauscht, siehe Abbildung 4.2(a). Zum anderen kann ein Elektronenaustausch mit dem zweiten Gitterplatz von rechts stattfinden. In diesem Fall ergibt sich eine $3d^8$ -Besetzung und eine $3d^{10}$ -Besetzung, siehe Abbildung 4.2(b).

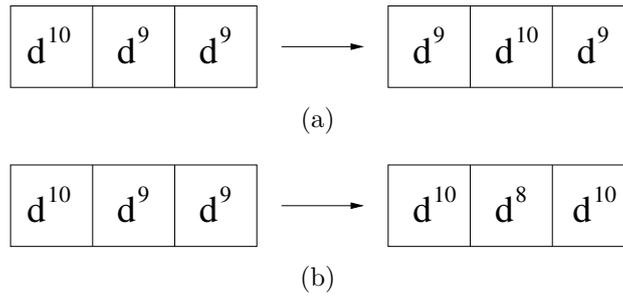


Abbildung 4.2.: Mögliche Änderungen der Elektronenverteilung des mittleren Gitterplatzes aus Abbildung 4.1.

Für nicht-wechselwirkende Elektronen kostet keiner der beiden Prozesse atomare Energie. Nehmen wir jedoch an, dass eine Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen existiert, so muss im zweiten Fall Energie aufgewendet werden, um eine $3d^8$ -Besetzung und eine $3d^{10}$ -Besetzung zu erzeugen. Die Berechnung der benötigten Energie ist relativ einfach. Der Ausdruck für die atomare Energie einer $3d^n$ -Besetzung lautet

$$E(3d^n) = \frac{n(n-1)}{2}U. \quad (4.2)$$

Damit findet man für den Prozess aus Abbildung 4.2(b) die Energie

$$-2E(3d^9) + (E(3d^8) + E(3d^{10})) = U. \quad (4.3)$$

Der Polarisationsprozess 4.2(b) erfordert also die atomare Coulomb-Energie U .

Will man Gitterplätze mit einer noch geringeren Elektronenanzahl erzeugen, so muss man entsprechend mehr atomare Energie aufwenden. Im elektronischen Grundzustand

sollten diese Besetzungen daher eine sehr viel kleinere Wahrscheinlichkeit haben, als sich durch die Formel (4.1) für unabhängige Elektronen ergibt. Als Folge davon sind die Ladungsfluktuationen in einem korrelierten Material unterdrückt. Dies wirkt sich auf den Erwartungswert der kinetischen Energie aus, der – im Gegensatz zu einem Modell mit nicht-wechselwirkenden Elektronen – abhängig von der $3d$ -Besetzung der Gitterplätze ist. Elektronenkorrelationen lassen also eine Renormierung der kinetischen Energie erwarten.

Für große Werte von U sind bei nicht-ganzzahliger Füllung Ladungsfluktuationen trotzdem unumgänglich. Beim Nickel mit der Füllung $3d^{9.4}4s^{0.6}$ würde dies bedeuten, dass wir im Mittel bei 60% der Gitterplätze eine $3d^9$ -Besetzung fänden, während bei 40% der Gitterplätze eine $3d^{10}$ -Besetzung vorläge. Andere Elektronenbesetzungen wären praktisch nicht vorhanden. Van Vleck bezeichnet dies in seiner grundlegenden Arbeit als *Modell der kleinsten Polarität* [56]. Polarität bezeichnet in diesem Zusammenhang die Abweichung der Ladung einer Elektronenkonfiguration vom Mittelwert.

Das Prinzip der kleinsten Polarität liefert aber nur dann vernünftige Resultate, wenn U sehr viel größer als die Bandbreite W der $3d$ -Elektronen ist. Nur in solchen Fällen ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronenbesetzung genügend schmal. In Nickel ist dagegen diese Bandbreite von der Größenordnung der Elektron-Elektron-Abstoßung. Insofern schießt hier das Prinzip der kleinsten Polarität über das angestrebte Ziel hinaus: $3d^8$ - und $3d^7$ -Besetzungen werden nicht komplett unterdrückt, aber ihre Anzahl ist im Vergleich mit den Ergebnissen des nicht-wechselwirkenden Limes stark abgesenkt. Daher muss hier das Prinzip der kleinsten Polarität ersetzt werden durch das *Prinzip der optimalen Polarität* [57]. Dies gelang Gutzwiller mit der Formulierung seiner Variationswellenfunktion, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

4.2. Gutzwiller-Korrelator

In diesem Abschnitt führen wir den Gutzwiller-Korrelator ein. Zunächst beschreiben wir den Ansatz von Gutzwiller für das Einband-Hubbard-Modell. Anschließend verallgemeinern wir die Darstellung auf Modelle mit mehreren Bändern.

4.2.1. Einband-Hubbard-Modell

Betrachten wir zunächst im Einband-Modell einen einzelnen Gitterplatz, so gibt es vier Möglichkeiten der Besetzung. Diese sind der unbesetzte Gitterplatz, der einfach besetzte Gitterplatz mit Spin- \uparrow - oder Spin- \downarrow -Elektron und der doppelbesetzte Gitterplatz. Abbildung 4.3 zeigt diese vier Zustände, die im Folgenden mit $|\emptyset\rangle$, $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ bezeichnet werden.

Im Limes nicht-wechselwirkender Elektronen sind diese vier Konfigurationen bei

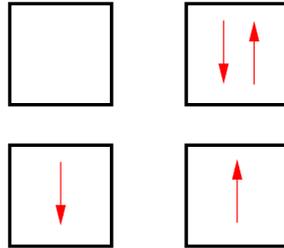


Abbildung 4.3.: Die möglichen Besetzungskonfigurationen eines Gitterplatzes im Einband-Modell.

halber Bandfüllung gleich wahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit, eine dieser Konfigurationen an einem beliebigen Gitterplatz zu finden, beträgt somit $1/4$. Im Hubbard-Modell gibt es eine Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen, sodass die Erzeugung einer Doppelbesetzung $|\uparrow\downarrow\rangle$ die potentielle Energie U erfordert. Somit wird die Anzahl der Doppelbesetzungen ausgehend vom freien Elektronengas abnehmen, wenn die Coulomb-Abstoßung größer wird. Im Limes $U = \infty$ geht die Anzahl der Doppelbesetzungen auf Null zurück.

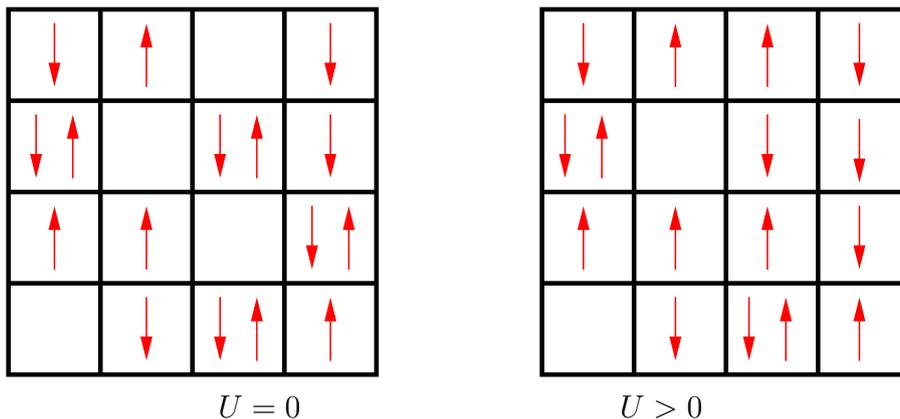


Abbildung 4.4.: Für $U = 0$ ist im Hubbard-Modell mit halber Bandfüllung und gleicher Anzahl von Spin- \uparrow - und Spin- \downarrow -Elektronen ein Viertel der Gitterplätze mit zwei Elektronen besetzt. Wird U größer, nimmt die Anzahl der Doppelbesetzungen ab.

Ausgehend von diesen Beobachtungen formuliert Gutzwiller seine Variationswellenfunktion. Bei $U = 0$ startet Gutzwiller mit der Fermi-See, dem für nicht-wechselwirkende Elektronen energetisch günstigsten Zustand. Für $U > 0$ werden die Doppelbesetzungen unterdrückt. In Abhängigkeit von U erhält man variationell einen Zustand, dessen Energie minimal ist und der eine optimale Anzahl an Doppelbesetzungen enthält.

Dies können wir mathematisch mit Hilfe des Gutzwiller-Operators \hat{P}_G ausdrücken, den wir auf die Fermi-See $|\Psi_0\rangle$ anwenden. Wir erhalten also die Gutzwiller-Variati-

onswellenfunktion als

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}_G|\Psi_0\rangle = \prod_i \hat{P}_i|\Psi_0\rangle = \prod_i g^{\hat{D}_i}|\Psi_0\rangle \quad (4.4)$$

mit $\hat{D}_i = \hat{n}_{i,\uparrow}\hat{n}_{i,\downarrow}$. Für $0 \leq g < 1$ wird die Anzahl der doppelbesetzten Gitterplätze unterdrückt. Der lokale Gutzwiller-Operator \hat{P}_i kann geschrieben werden als

$$\hat{P}_i = 1 - (1 - g)\hat{D}_i, \quad (4.5)$$

da $\hat{D}_i^2 = \hat{D}_i$. Nach dem Ritz'schen Variationsprinzip [58] wird g bestimmt durch die Minimierung des Erwartungswertes der Energie

$$E_g = \frac{\langle \Psi_G | \hat{H}_{SB} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle}. \quad (4.6)$$

Im Fall von nicht-wechselwirkenden Elektronen, das heißt $U = 0$, ergibt sich $g = 1$ und der Gutzwiller-Operator wird zum Identitätsoperator. In diesem Fall entspricht die Gutzwiller-Wellenfunktion dem Einteilchen-Produktzustand. Dagegen führt der Limes $g = 0$ auf eine Wellenfunktion ohne Doppelbesetzungen. Diese Wellenfunktion ist im atomaren Grenzfall, $t = 0$, exakt.

Allerdings unterscheidet sich der atomare Grenzfall erheblich vom Fall $U = \infty$. Während die Elektronen für $t = 0$ unbeweglich sind und auf ihrem jeweiligen Gitterplatz verharren, ist das System im Limes $U = \infty$ stark korreliert. Dies bedeutet, dass sich in diesem Fall die Elektronen noch von Gitterplatz zu Gitterplatz bewegen, wobei sie allerdings Doppelbesetzungen vermeiden ($n_\sigma < 1/2$). Die eingeschränkte Bewegung reduziert die kinetische Energie der Elektronen.

Um den Ansatz von Gutzwiller auf Mehrband-Modelle zu erweitern, müssen wir zunächst den Operator aus Gleichung (4.5) umformulieren. Hierzu bringen wir den lokalen Gutzwiller-Projektor $\hat{P}_i = 1 - (1 - g)\hat{D}_i = g^{\hat{D}_i}$ mit $\hat{D}_i = \hat{n}_{i,\uparrow}\hat{n}_{i,\downarrow}$ auf die Form

$$\hat{P}_i = \prod_I \lambda_I^{\hat{m}_{i,I}} = \sum_I \lambda_I \hat{m}_{i,I}. \quad (4.7)$$

Hierbei bezeichnet I eine der Konfigurationen aus Abbildung 4.3, das heißt es ist $I \in \{|\emptyset\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}$. Für die Operatoren $\hat{m}_{i,I}$ gilt $\hat{m}_{i,I} = |I\rangle\langle I|$, sie sind also Projektoren auf die möglichen Zustände der Gitterplätze, siehe Abschnitt 3.2. Die Parameter λ_I sind die zugehörigen, reellen Variationsparameter.

Da die Zustände $\{|\emptyset\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}$ orthogonal sind, gilt die Relation

$$\hat{m}_{i,I_1} \hat{m}_{i,I_2} = \delta_{I_1, I_2} \hat{m}_{i,I_1} \quad (4.8)$$

aus der das zweite Gleichheitszeichen in Gleichung (4.7) folgt. Die Gutzwiller-Wellenfunktion erhält man wieder durch Anwendung des Gutzwiller-Korrelators $\hat{P}_G = \prod_i \hat{P}_i$

auf einen Einteilchen-Produktzustand $|\Psi_0\rangle$, das heißt,

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \hat{P}_i |\Psi_0\rangle = \prod_i \left(\sum_{I_i} \lambda_{i,I_i} \hat{m}_{i,I_i} \right) |\Psi_0\rangle . \quad (4.9)$$

Diese Darstellung des Gutzwiller-Operators \hat{P}_G bietet den Startpunkt für die Erweiterung der Approximation auf Mehrband-Modelle.

Zunächst klären wir allerdings noch, dass die Korrelatoren aus den Gleichungen (4.5) und (4.7) den gleichen Raum von Variationswellenfunktionen beschreiben. Setzt man für den Projektor $\hat{P} = \prod_I \lambda_I^{\hat{m}_I}$ die Variationsparameter $\lambda_I = 1$ falls $I \neq |\uparrow\downarrow\rangle$ und $\lambda_{|\uparrow\downarrow\rangle} = g$, so sieht man, dass Gleichung (4.5) in Gleichung (4.7) enthalten ist. Aufgrund der Länge des Beweises zeigen wir die Umkehrung des Satzes in Anhang A.

4.2.2. Mehrband-Hubbard-Modelle

Die Gleichung (4.9) dient als unser Ausgangspunkt für die Erweiterung der Gutzwiller-Theorie auf Mehrband-Modelle. Wir berücksichtigen nicht mehr nur die atomaren Konfigurationen des Einband-Modells ($\{|\emptyset\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}$), sondern wir erlauben alle im Unterabschnitt 3.2.1 eingeführten allgemeinen Konfigurationen I . Zusätzlich können wir den Variationsraum weiter vergrößern, indem wir den Transfer zwischen verschiedenen Konfigurationen I, I' zulassen und mit dem allgemeinen Transferoperator $\hat{m}_{i,I_i,I'_i} = |I\rangle_{ii}\langle I'|$ arbeiten. Insgesamt führt diese Erweiterung auf den lokalen Gutzwiller-Operator

$$\hat{P}_i = \sum_{I_i, I'_i} \lambda_{i,I_i, I'_i} \hat{m}_{i,I_i, I'_i} . \quad (4.10)$$

Die Größen λ_{i,I_i, I'_i} sind reelle Variationsparameter. Für die Gutzwiller-Wellenfunktion ergibt sich der Ausdruck

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}_G |\Psi_0\rangle = \prod_i \hat{P}_i |\Psi_0\rangle , \quad (4.11)$$

wobei $|\Psi_0\rangle$ ein allgemeiner Einteilchen-Produktzustand ist.

Bei der Minimierung des Energiefunktional zeigt sich, dass es sinnvoller ist, statt mit den atomaren Konfigurationen I mit den atomaren Eigenzuständen Γ zu arbeiten. Mit Hilfe einer unitären Transformationsmatrix T_{Γ_i, I_i} ist die Transformation des Gutzwiller-Operators auf die Basis $|\Gamma\rangle$ möglich. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, lassen sich die Eigenzustände $|\Gamma\rangle_i$ des atomaren Hamilton-Operators durch eine Linearkombination der Konfigurationen $|I\rangle_i$ darstellen,

$$|\Gamma\rangle_i = \sum_{I_i} T_{I_i, \Gamma_i} |I\rangle_i . \quad (4.12)$$

Der lokale Gutzwiller-Korrelator in der neuen Basis $|\Gamma\rangle_i$ hat die Form

$$\hat{P}_i = \sum_{\Gamma_i, \Gamma'_i} \lambda_{i; \Gamma_i, \Gamma'_i} \hat{m}_{i; \Gamma_i, \Gamma'_i} . \quad (4.13)$$

Die Variationsparameter in der neuen Basis findet man somit mit Hilfe der Relation

$$\lambda_{i; \Gamma_i, \Gamma'_i} = \sum_{I_i, I'_i} T_{I_i, \Gamma_i} T_{I'_i, \Gamma'_i}^* \lambda_{i; I_i, I'_i} . \quad (4.14)$$

Für viele Anwendungen werden wir annehmen, dass \hat{P}_i diagonal in der Basis $|\Gamma\rangle_i$ ist, das heißt, $\lambda_{i; \Gamma_i, \Gamma'_i} = \delta_{\Gamma_i, \Gamma'_i} \lambda_{i; \Gamma_i}$.

4.3. Berechnung von Erwartungswerten im Limes hoher Dimensionen

In diesem Abschnitt berechnen wir die Erwartungswerte der Gutzwiller-Wellenfunktion im Limes hoher Dimensionen. Hierzu betrachten wir im Folgenden lediglich Systeme ohne Supraleitung. Eine Erweiterung des Formalismus auf Systeme mit Supraleitung existiert zwar, allerdings sind die Resultate etwas komplizierter [19].

Für die folgenden Betrachtungen verwenden wir die zwei Basissätze $|\sigma\rangle$ und $|\gamma\rangle$ für die lokalen Einteilchen-Spin-Orbital-Zustände. In der Basis $|\sigma\rangle$ ist das Hubbard-Modell (3.24) formuliert. Die zugehörige unkorrelierte lokale Dichtematrix ist durch

$$C_{i; \sigma \sigma'}^0 = \langle \hat{c}_{i, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i, \sigma'} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.15)$$

gegeben. Diese Dichtematrix ist im Allgemeinen nicht diagonal, allerdings ist sie hermitesch. Daher kann sie durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden. In der Basis $|\gamma\rangle$ sei die lokale Dichtematrix diagonal und wir erhalten

$$H_{i; \gamma \gamma'}^0 = \delta_{\gamma, \gamma'} \langle \hat{h}_{i, \gamma}^\dagger \hat{h}_{i, \gamma} \rangle_{\Psi_0} . \quad (4.16)$$

Die Verwendung der Basis $|\gamma\rangle$ bietet viele technische Vorteile; bei der Berechnung der Erwartungswerte werden wir näher darauf eingehen.

Um physikalische Größen zu berechnen, müssen wir Erwartungswerte der Form

$$\langle \hat{O}_i \rangle_G = \frac{\langle \Psi_0 | \left[\prod_{m \neq i} \hat{P}_m^\dagger \hat{P}_m \right] \hat{P}_i^\dagger \hat{O}_i \hat{P}_i | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \prod_m \hat{P}_m^\dagger \hat{P}_m | \Psi_0 \rangle} \quad (4.17)$$

und

$$\langle \hat{O}_{i,j} \rangle_G = \frac{\langle \Psi_0 | \left[\prod_{m \neq i,j} \hat{P}_m^\dagger \hat{P}_m \right] \hat{P}_j^\dagger \hat{P}_i^\dagger \hat{O}_{i,j} \hat{P}_i \hat{P}_j | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \prod_m \hat{P}_m^\dagger \hat{P}_m | \Psi_0 \rangle} \quad (4.18)$$

für die Operatoren $\hat{O}_i = \hat{n}_{i;I_1,I_2}$ und $\hat{O}_{i,j} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}$ mit $i \neq j$ auswerten. Das Produkt zweier Gutzwiller-Korrelatoren $\hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i$ lässt sich schreiben als

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = \sum_{I_1, I_2} \bar{\lambda}_{I_1, I_2} |I_1\rangle \langle I_2| \quad (4.19)$$

mit

$$\bar{\lambda}_{I_1, I_2} = \sum_{I'} \lambda_{I_1, I'} \lambda_{I', I_2} . \quad (4.20)$$

Aus Gründen der Lesbarkeit unterdrücken wir Gitterplatzindizes. Die Erwartungswerte (4.17) und (4.18) können nun mit Hilfe des in Anhang C beschriebenen diagrammatischen Formalismus berechnet werden. Die Linien der Diagramme sind hierbei durch die Erwartungswerte

$$P_{i,i'}^{\sigma,\sigma'} = \langle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i',\sigma'} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.21)$$

gegeben. Diese diagrammatische Formulierung erlaubt keine exakte Auswertung der Multiband-Gutzwiller-Wellenfunktion für beliebige Wechselwirkungsparameter.

In den folgenden Unterabschnitten präsentieren wir eine veränderte diagrammatische Entwicklung, die eine exakte Auswertung im Limes hoher Dimensionen erlaubt. Hierfür wird das Produkt aus Gutzwiller-Operatoren durch neue Entwicklungsparameter ausgedrückt. In der Folge verschwinden damit lokale Hartree–Fock-Beiträge aus der diagrammatischen Entwicklung. Die verbleibenden Diagramme für die Selbstenergie verschwinden im Limes $d = \infty$, sodass für die Berechnung der Erwartungswerte kein einziges Diagramm ausgewertet werden muss.

4.3.1. Lokale Bedingungen

Bislang wurde das Produkt von Gutzwiller-Operatoren $\hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i$ in Abhängigkeit der Variationsparameter λ_{I_1, I_2} beziehungsweise $\bar{\lambda}_{I_1, I_2}$ geschrieben. Wir führen neue Entwicklungsparameter x_{I_1, I_2} ein, mit denen sich das Produkt der Operatoren nun durch

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = x_{\emptyset, \emptyset} + [\hat{P}^\dagger \hat{P}]^{\text{HF}} , \quad (4.22)$$

$$[\hat{P}^\dagger \hat{P}]^{\text{HF}} = \sum_{I_1, I_2 (|I_i| \geq 1)} x_{I_1, I_2} \left(\hat{C}_{I_1}^\dagger \hat{C}_{I_2} - [\hat{C}_{I_1}^\dagger \hat{C}_{I_2}]^{\text{HF}} \right) \quad (4.23)$$

ausdrücken lässt. Die Operatoren $\hat{C}_{I_1}^\dagger$ und \hat{C}_{I_2} erzeugen die atomaren Konfigurationen I_1 und I_2 und sind gemäß der Gleichungen (3.28) und (3.29) bestimmt.

Die Definition der neuen Hartree–Fock-Operatoren ist durch die Relation

$$[\hat{a}_1 \dots \hat{a}_n]^{\text{HF}} = \langle \hat{a}_1 \dots \hat{a}_n \rangle_{\Psi_0}$$

$$+ \sum'_{\{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}=0} (-1)^{f_s(\{\gamma_i\})} \left\{ \left(\prod_{l=1}^n \hat{a}_l^{\gamma_l} \right) - \left[\prod_{l=1}^n \hat{a}_l^{\gamma_l} \right]^{\text{HF}} \right\} \langle \prod_{l=1}^n \hat{a}_l^{1-\gamma_l} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.24)$$

mit

$$f_s(\{\gamma_i\}) = \sum_{l=1}^n (l - \frac{1}{2}) \gamma_l \quad (4.25)$$

gegeben [20]. Die Operatoren \hat{a} stehen stellvertretend für beliebige Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{i',\sigma'}$. Weiterhin zeigt der Strich an dem Summenzeichen in Gleichung (4.24) an, dass

$$2 \leq \sum_{l=1}^n \gamma_l \leq n - 2 . \quad (4.26)$$

Im Fall $n = 2$ ist

$$[\hat{a}_1 \hat{a}_2]^{\text{HF}} = \langle \hat{a}_1 \hat{a}_2 \rangle_{\Psi_0} . \quad (4.27)$$

Die formal etwas aufwändige Konstruktion der Hartree–Fock-Operatoren stellt sicher, dass die Diagramme, die von den Operatoren

$$\hat{C}_{i,I_1}^\dagger \hat{C}_{i,I_2} - [\hat{C}_{i,I_1}^\dagger \hat{C}_{i,I_2}]^{\text{HF}} \quad (4.28)$$

erzeugt werden, genau $|I_1| = |I_2|$ ein- und auslaufende Linien haben. Diese Linien führen nicht auf den gleichen Gitterplatz zurück. Somit ist gewährleistet, dass in der Entwicklung in Gleichung (4.24) Diagramme mit Hartree–Fock-Blasen nicht vorkommen.

Diagramme, deren Indizes mindestens zwei einlaufende und zwei auslaufende Linien haben, repräsentieren einen Wechselwirkungsprozess zwischen Teilchen. In unserer diagrammatischen Entwicklung sollen nur solche Diagramme auftreten. Um dies zu erreichen, stellen wir an die Entwicklungsparameter aus Gleichung (4.22) die Bedingungen

$$x_{i;I_1,I_2} = 0, \quad \text{falls } |I_1| = |I_2| = 1 . \quad (4.29)$$

Zur Festlegung der Norm setzen wir

$$x_{i;\emptyset,\emptyset} = 1 . \quad (4.30)$$

Diese Bedingungen sollen für alle Gitterplätze i gelten. Mit Gleichung (4.22) folgt, dass die Erwartungswerte die Bedingungen

$$1 = \langle \hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i \rangle_{\Psi_0} , \quad (4.31)$$

$$\langle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma'} \rangle_{\Psi_0} = \langle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma'} \hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i \rangle_{\Psi_0} \quad (4.32)$$

erfüllen müssen. Um diese Relationen abzuleiten, verwendeten wir das Wick'sche Theorem (Anhang B). Weiterhin benutzten wir zur Ableitung der Gleichung (4.32), dass sich an jedem Vertex eines Diagramms mindestens vier Linien treffen. Dies folgt

aus den Bedingungen in Gleichung (4.29) und (4.30). Somit bleibt bei der Kontraktion mit den zwei äußeren Operatoren $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger$ und $\hat{c}_{i,\sigma'}$ mindestens eine Kontraktion der internen Operatoren übrig. Diese verschwindet aufgrund der Konstruktion von $\hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i$ lokal.

Die Bedingungen (4.31) und (4.32) drücken wir mit Hilfe der Variationsparameter $\bar{\lambda}_{I,I'}$ und der Erwartungswerte der unkorrelierten Wellenfunktion m_{I_1,I_2}^0 aus,

$$1 = \sum_{I_1,I_2} \bar{\lambda}_{I_1,I_2} m_{I_1,I_2}^0, \quad (4.33)$$

$$\langle \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} \rangle_{\Psi_0} = \sum_{I_1,I_2,I_3} \langle I_1 | \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} | I_3 \rangle \bar{\lambda}_{I_3,I_2} m_{I_1,I_2}^0. \quad (4.34)$$

Auch hier haben wir die Gitterplatzindizes unterdrückt.

4.3.2. Skalierung im Limes hoher Dimensionen

Berechnet man den Beitrag eines Gitterplatzes zur kinetischen Energie im Hubbard-Modell, so erhält man

$$\epsilon_0 = \sum_j \sum_s t_{i,j} \langle \hat{c}_{i,s}^\dagger \hat{c}_{j,s} \rangle. \quad (4.35)$$

Mit dem Index j summiert man über die nächsten Nachbarn von i und mit dem Index s summiert man über die möglichen z -Projektionen des Spins (\uparrow und \downarrow für Elektronen).

Im Limes hoher Dimensionen ist die Anzahl der nächsten Nachbarn unbeschränkt und daher wird bereits durch diesen Anteil zur Energie deutlich, dass eine Skalierung notwendig ist, um in diesem Limes einen endlichen Wert für die Energie zu erhalten. Bei einem hyperkubischen Gitter gilt für nicht-wechselwirkende Elektronen

$$\langle \hat{c}_{i,s}^\dagger \hat{c}_{j,s} \rangle \sim \frac{1}{(\sqrt{2D})^{\|i-j\|}}. \quad (4.36)$$

Die hier verwendete Metrik ist die „New York-Metrik“. Sie ist durch

$$\|i-j\| = \sum_{l=1}^D |R_{i;l} - R_{j;l}| \quad (4.37)$$

gegeben, wobei $R_{i;l}$ die l -te Komponente des Gittervektors \mathbf{R}_i ist. Für den Energiebeitrag erhält man

$$\epsilon_0 \propto \sum_{r=1}^{\infty} t_r \left(\frac{1}{\sqrt{2D}} \right)^r \times (2D)^r. \quad (4.38)$$

Dieser Wert überschreitet jede Schranke, wenn t_r endlich ist und man über die Zahl $(2D)^r$ von Nachbarn in der r -ten Schale summiert.

Eine von der Dimension abhängige Skalierung ist also notwendig. Für ein hyperkubi-

sches Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 1$ erfüllt

$$t_{i,j} = \frac{\tilde{t}_{i,j}}{\sqrt{2D}^{\|i-j\|}} \quad (4.39)$$

diese Anforderung [59, 60]. In einem Modell, in dem nur das Nächste-Nachbar-Hüpfen erlaubt ist, erhält man den Ausdruck

$$t_{i,j} = t = \frac{\tilde{t}}{\sqrt{2D}} \quad (4.40)$$

für den renormierten Elektronentransfer. Der Parameter \tilde{t} ist unabhängig von der Dimension D .

Berechnet man die Dispersionsrelation eines Teilchens, so ergibt sich der Ausdruck

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{2\tilde{t}}{\sqrt{2D}} \sum_{l=1}^D \cos k_l \quad (4.41)$$

mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = (k_1, \dots, k_D)$ und $k_l \in (-\pi, \pi)$. Für bestimmte Werte des Wellenvektors wie zum Beispiel $\mathbf{k} = (0, \dots, 0)$ divergiert $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ offensichtlich im Limes $D \rightarrow \infty$. Trotzdem bleibt die kinetische Energie pro Gitterplatz endlich. Um dies zu zeigen, definieren wir die Einteilchen-Zustandsdichte durch

$$D_0(\varepsilon) = \lim_{D \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^D} \int d^D k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) . \quad (4.42)$$

Für die Zustandsdichte des hyperkubischen Gitters ergibt sich in dem Limes $D \rightarrow \infty$

$$D_0(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{t}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\tilde{t}^2}\right) . \quad (4.43)$$

Dieses Ergebnis lässt sich mit Hilfe des zentralen Grenzwertsatzes ableiten, siehe [59, 60].

Die mittlere kinetische Energie ist damit durch

$$\epsilon_0 = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon D_0(\varepsilon) \varepsilon \quad (4.44)$$

gegeben und für die Teilchendichte findet man

$$n_s = \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon D_0(\varepsilon) . \quad (4.45)$$

Somit ist gezeigt, dass die kinetische Energie mit der Skalierung des Elektronentransfers aus Gleichung (4.39) endlich ist.

4.3.3. Diagrammatik und Vereinfachungen im Limes hoher Dimensionen

Das Produkt zweier Gutzwiller-Korrelatoren lässt sich durch die in Gleichung (4.22) definierte neue Entwicklung schreiben als

$$\prod_{m \neq i, j} \hat{P}_m^2 = 1 + \sum'_m [\hat{P}_m^2]^{\text{HF}} + \frac{1}{2} \sum'_{m_1, m_2} [\hat{P}_{m_1}^2]^{\text{HF}} [\hat{P}_{m_2}^2]^{\text{HF}} + \dots \quad (4.46)$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, dass alle Gitterplätze m voneinander und von i, j verschieden sind. Die Anwendung des Wick'schen Theorems bei der Berechnung von Erwartungswerten erlaubt die Einführung neuer Linien

$$K_{m,n}^{\sigma, \sigma'} = \langle \hat{c}_{m,\sigma}^\dagger \hat{c}_{n,\sigma'} \rangle_{\Psi_0} - \delta_{n,m} \langle \hat{c}_{m,\sigma}^\dagger \hat{c}_{m,\sigma'} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.47)$$

Mit diesen neuen Linien werden die bisherigen Erwartungswerte $P_{m,n}^{\sigma, \sigma'}$ ersetzt. Der Vorteil besteht darin, dass in der Definition der neuen Linien bereits die Bedingung enthalten ist, dass keine Hartree-Fock-Blasen in der diagrammatischen Entwicklung auftreten. Die Einführung neuer Linien ist gestattet, da alle auftretenden Gitterindizes paarweise verschieden sind.

Ersetzt man die Fermi-Operatoren durch Grassmann-Operatoren $\hat{c}_{i,\sigma}^g$, so erhält man ebenfalls die Linien $K_{m,n}^{\sigma, \sigma'}$. Grassmann-Operatoren gehorchen der Bedingung

$$[\hat{c}_{i,\sigma}^g, \hat{c}_{j,\sigma'}^g]_+ = 0 \quad (4.48)$$

Dies bedeutet, dass alle lokalen Kontraktionen

$$\langle \hat{c}_{i,\sigma}^g \hat{c}_{i,\sigma'}^g \rangle_{\Psi_0} = 0 \quad (4.49)$$

automatisch verschwinden. Die Verwendung von Grassmann-Operatoren statt Fermi-Operatoren führt dazu, dass die Einschränkung der Summationen in Gleichung (4.46) fallen gelassen werden können. Für unbeschränkte Summen können wir das Linked-Cluster-Theorem anwenden [61]. Dadurch kürzt der Nenner in Gleichung (4.17) die unverbundenen Diagramme im Zähler und die Berechnung der Erwartungswerte in Gleichung (4.17) reduziert sich auf die Summe über verbundene Diagramme. In dieser diagrammatischen Entwicklung sind die Vertizes die Parameter x_{i,I_1,I_2} . Die Linien der Diagramme sind durch die Einträge der in Gleichung (4.47) definierten Einteilchen-Dichtematrix $K_{m,n}^{\sigma, \sigma'}$ gegeben. Die zur Auswertung dieser Diagramme notwendigen Regeln sind im Anhang C zusammengefasst.

Wie bereits erwähnt, gewährleisten die in den Gleichungen (4.29) und (4.30) aufgestellten inneren Bedingungen, dass sich immer vier Linien am Vertex eines Diagramms treffen. Falls wir nun Erwartungswerte gemäß Gleichung (4.17) berechnen, so gibt es zwischen zwei inneren Vertizes immer mindestens *drei* unabhängige Pfade. Da die Erwartungswerte $P_{m,n}^{\sigma, \sigma'}$ und somit die Linien im Limes hoher Dimensionen mit

$(1/\sqrt{D})^{\|m-n\|}$ skalieren (siehe Unterabschnitt 4.3.2), verschwinden solche Diagramme für $D \rightarrow \infty$. Dies folgt daraus, dass die Zahl der Nachbarn proportional zu $D^{\|m-n\|}$ ansteigt, aber die Diagramme wie $D^{-3\|m-n\|/2}$ abfallen. Der lokale Beitrag $m = n$ ist Null, siehe Gleichung (4.49). Daher muss *kein* Diagramm mit inneren Vertizes berechnet werden. Für die Erwartungswerte aus den Gleichungen (4.17) und (4.18) erhält man in $D = \infty$ die Ausdrücke

$$\langle \hat{O}_i \rangle_{\Psi_G} = \langle \Psi_0 | \hat{P}_i^\dagger \hat{O}_i \hat{P}_i | \Psi_0 \rangle, \quad (4.50)$$

$$\langle \hat{O}_{i,j} \rangle_{\Psi_G} = \langle \Psi_0 | \hat{P}_i^\dagger \hat{P}_j^\dagger \hat{O}_{ij} \hat{P}_j \hat{P}_i | \Psi_0 \rangle. \quad (4.51)$$

Dieses Ergebnis verwenden wir nun, um das Energiefunktional im Folgenden zu berechnen.

4.3.4. Lokale Energie

Betrachten wir die Basis $|I\rangle$, so ergibt sich für den lokalen atomaren Hamilton-Operator \hat{H}_I die Form

$$\hat{H}_I = \sum_{I,I'} E_{I,I'}^{\text{lok}} |I\rangle \langle I'|, \quad (4.52)$$

wobei

$$E_{I,I'}^{\text{lok}} = \langle I | \hat{H}_I | I' \rangle \quad (4.53)$$

gilt. Die beidseitige Projektion mit dem Gutzwiller-Operator ergibt

$$\hat{P}^\dagger \hat{H}_I \hat{P} = \sum_{I_1, \dots, I_4} \lambda_{I_2, I_1}^* \lambda_{I_3, I_4} E_{I_2, I_3}^{\text{lok}} |I_1\rangle \langle I_4|. \quad (4.54)$$

Aus dieser Relation erhält man im Limes hoher Dimensionen für den Erwartungswert der Energie bezüglich der Gutzwiller-Wellenfunktion $\langle \hat{H}_I \rangle_{\Psi_G}$ den Ausdruck

$$\langle \hat{H}_I \rangle_{\Psi_G} = \sum_{I_1, \dots, I_4} \lambda_{I_2, I_1}^* \lambda_{I_3, I_4} E_{I_2, I_3}^{\text{lok}} m_{I_1, I_4}^0. \quad (4.55)$$

Den Erwartungswert m_{I_1, I_4}^0 berechnet man bezüglich der Einteilchen-Produktwellenfunktion mit Hilfe des Wick'schen Theorems. In der Eigenbasis $|\Gamma\rangle$ von \hat{H}_I fällt die numerische Auswertung von Gleichung (4.55) leichter. Der Ausdruck nimmt die Form

$$\langle \hat{H}_I \rangle_{\Psi_G} = \sum_{\Gamma_1, \dots, \Gamma_4} \lambda_{\Gamma_2, \Gamma_1}^* \lambda_{\Gamma_3, \Gamma_4} E_{\Gamma_2, \Gamma_3}^{\text{lok}} m_{\Gamma_1, \Gamma_4}^0 \quad (4.56)$$

an. Hierbei wurden die Abkürzungen

$$\hat{m}_{\Gamma, \Gamma'} = |\Gamma\rangle \langle \Gamma'|, \quad (4.57)$$

$$m_{\Gamma, \Gamma'}^0 = \langle (|\Gamma\rangle \langle \Gamma'|) \rangle_{\Psi_0} \quad (4.58)$$

4. Gutzwiller-Wellenfunktion

verwendet. Die Erwartungswerte m_{Γ_1, Γ_2}^0 können wir mit Hilfe der Transformation aus Gleichung (4.12) durch

$$m_{\Gamma_1, \Gamma_4}^0 = \langle (|\Gamma_1\rangle\langle\Gamma_4|) \rangle_{\Psi_0} = \sum_{I_1, I_2} T_{I_1, \Gamma_1} T_{I_2, \Gamma_4}^* m_{I_1, I_2}^0 \quad (4.59)$$

berechnen. Die Variationsparameter $\lambda_{\Gamma, \Gamma'}$ sind hierbei durch Gleichung (4.14) gegeben. Ebenso werden die Erwartungswerte der Energie $E_{\Gamma_2, \Gamma_3}^{\text{lok}}$ durch

$$E_{\Gamma_2, \Gamma_3}^{\text{lok}} = \sum_{I_1, I_2} T_{I_1, \Gamma_2} T_{I_2, \Gamma_3}^* E_{I_1, I_2}^{\text{lok}} \quad (4.60)$$

transformiert. Für den Fall, dass $|\Gamma\rangle$ die Eigenbasis von \hat{H}_Γ ist und zusätzlich die Matrix der Variationsparameter diagonal sind, das heißt $\lambda_{\Gamma, \Gamma'} = \delta_{\Gamma, \Gamma'} \lambda_\Gamma$, ergeben sich die einfacheren Gleichungen

$$\langle \hat{H}_\Gamma \rangle_{\Psi_G} = \sum_{\Gamma} E_\Gamma \langle \hat{m}_\Gamma \rangle_{\Psi_G}, \quad (4.61)$$

$$\langle \hat{m}_\Gamma \rangle_{\Psi_G} = \lambda_\Gamma^2 \langle \hat{m}_\Gamma \rangle_{\Psi_0} = \lambda_\Gamma^2 m_\Gamma^0. \quad (4.62)$$

Die Einteilchen-Besetzungen sind in der Gutzwiller-Wellenfunktion durch die korrelierte lokale Dichtematrix $C_{\sigma, \sigma'}$ mit

$$C_{\sigma, \sigma'} = \langle \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} \rangle_{\Psi_G} = \langle \hat{P}^\dagger \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} \hat{P} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.63)$$

gegeben. In der Basis $|I\rangle$ nimmt die Dichtematrix den expliziten Ausdruck

$$C_{\sigma, \sigma'} = \sum_{I_1, \dots, I_4} \lambda_{I_4, I_1}^* \lambda_{I_3, I_2} \langle I_4 | \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} | I_3 \rangle m_{I_1, I_2}^0 \quad (4.64)$$

an. Man kann leicht zeigen, dass die in Gleichung (4.64) berechnete korrelierte Dichtematrix $C_{\sigma, \sigma'}$ und die in Gleichung (4.15) definierte unkorrelierte Dichtematrix $C_{\sigma, \sigma'}^0$ gleiche Teilchenzahlen besitzen müssen. Demnach gilt die Relation

$$\sum_{\sigma} C_{\sigma, \sigma} = \sum_{\sigma} C_{\sigma, \sigma}^0. \quad (4.65)$$

Dies beruht darauf, dass der Operator der lokalen Teilchenzahl $\hat{N}_i = \sum_{\sigma} \hat{c}_{i, \sigma}^\dagger \hat{c}_{i, \sigma}$ mit dem Gutzwiller-Operator \hat{P}_i für einen festen Gitterplatz i kommutiert, das heißt

$$\langle \hat{P}_i^\dagger \hat{N}_i \hat{P}_i \rangle_{\Psi_0} = \langle \hat{P}_i^\dagger \hat{P}_i \hat{N}_i \rangle_{\Psi_0}. \quad (4.66)$$

Auf der linken Seite des Gleichheitszeichens steht die Teilchenzahl im korrelierten Fall. Mit Hilfe der Nebenbedingungen (4.32) steht auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens die Teilchenzahl der unkorrelierten Wellenfunktion.

4.3.5. Erwartungswerte des Elektronentransfers

Im folgenden Unterabschnitt berechnen wir die Erwartungswerte des Elektronentransfers der korrelierten Wellenfunktion. Auch hier verwenden wir den Limes der hohen Dimensionen und erhalten, dass lediglich der Erwartungswert

$$\bar{P}_{\sigma,\sigma'}^{i,j} = \langle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma'} \rangle_{\Psi_G} = \langle (\hat{P}_i^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{P}_i) (\hat{P}_j^\dagger \hat{c}_{j,\sigma'} \hat{P}_j) \rangle_{\Psi_0} \quad (4.67)$$

mit $i \neq j$ zu berechnen ist.

Da wir die variationelle Grundzustandsenergie des Hubbard-Modells berechnen, wird der Erwartungswert $\bar{P}_{\sigma,\sigma'}^{i,j}$ noch mit dem Parameter des Elektronentransfers $t_{\sigma,\sigma'}^{i,j}$ multipliziert. Ebenso wie die Erwartungswerte $\langle \hat{c}_{i,s}^\dagger \hat{c}_{j,s} \rangle$ skalieren diese Parameter mit $(1/\sqrt{D})^{\|i-j\|}$ im Limes hoher Dimensionen, siehe Unterabschnitt 4.3.2. Entsprechend der Berechnung der lokalen Energie tragen daher auch nur solche Diagramme zum Ergebnis bei, bei denen lediglich eine Linie die Gitterplätze i und j verbindet. Es ergibt sich somit der Ausdruck

$$\langle \hat{c}_{i,\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma_2} \rangle_{\Psi_G} = \sum_{\sigma'_1, \sigma'_2} q_{\sigma_1}^{\sigma'_1} (q_{\sigma_2}^{\sigma'_2})^* \langle \hat{c}_{i,\sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma'_2} \rangle_{\Psi_0} \quad (4.68)$$

für den Erwartungswert des Elektronentransfers. Die Renormierungsmatrizen $q_{\sigma}^{\sigma'}$ sind abhängig vom Gitterplatz, allerdings wurde der Index aus Gründen der Lesbarkeit unterdrückt.

Mit Hilfe des Wick'schen Theorems können wir Gleichung (4.67) auswerten. Zu berechnen sind im Folgenden Erwartungswerte der Form

$$\langle \hat{P}^\dagger \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{P} \dots \rangle_{\Psi_0} = \sum_{I_1, \dots, I_4} \lambda_{I_2, I_1}^* \lambda_{I_3, I_4} \langle I_2 | \hat{c}_\sigma^\dagger | I_3 \rangle \langle (|I_1\rangle \langle I_4|) \dots \rangle_{\Psi_0} . \quad (4.69)$$

Der Erwartungswert

$$\langle (|I_1\rangle \langle I_4|) \dots \rangle_{\Psi_0} \quad (4.70)$$

muss ausgewertet werden, um die Renormierungsmatrix $q_{\sigma}^{\sigma'}$ zu erhalten. Berechnen wir die Linien $\bar{P}_{\sigma,\sigma'}^{i,j}$, so ist der Ausdruck für diesen Erwartungswert

$$\langle (|I_1\rangle_{ii} \langle I_4|) (|I_2\rangle_{jj} \langle I_3|) \rangle_{\Psi_0} . \quad (4.71)$$

Hierbei sind I_1 und I_4 atomare Konfigurationen auf dem Gitterplatz i . I_2 und I_3 sind die atomaren Konfigurationen auf dem Gitterplatz j .

Das Wick'sche Theorem erlaubt die Auswertung dieses Erwartungswertes. Außerdem betrachten wir wieder nur solche Diagramme, bei denen genau eine Linie die Gitterplätze i und j verbindet. Nach Anwendung des Wick'schen Theorems interessieren daher lediglich die Beiträge, bei denen es genau eine Kontraktion zwischen einem Erzeugeroperator $\hat{c}_{i,\sigma_1}^\dagger$ und einem Vernichtungsoperator \hat{c}_{j,σ_2} gibt. In der weiteren Rechnung betrachten wir nur den Gitterplatz i und unterdrücken den Gitterplatzin-

dex.

Insgesamt sind drei Fälle bei der Auswertung von $\langle (|I_1\rangle\langle I_4|) \dots \rangle_{\Psi_0}$ zu unterscheiden:

1. Fall $\sigma' \in I_1 \cap I_4$, das heißt σ' ist sowohl in I_1 als auch in I_4 ,

$$H_{I_1, I_4}^{\sigma'} = \langle I_1 \setminus \sigma' | \hat{c}_{\sigma'} | I_1 \rangle m_{I_1 \setminus \sigma', I_4}^0. \quad (4.72)$$

2. Fall $\sigma' \in I_1 \setminus (I_1 \cap I_4)$, das heißt σ' ist in I_1 , aber nicht in I_4 ,

$$H_{I_1, I_4}^{\sigma'} = \langle I_1 \setminus \sigma' | \hat{c}_{\sigma'} | I_1 \rangle m_{I_1 \setminus \sigma', I_4}^{0; \sigma'}. \quad (4.73)$$

3. Fall $\sigma' \in \overline{I_1 \cup I_4}$, das heißt σ' ist weder in I_1 noch in I_4 ,

$$H_{I_1, I_4}^{\sigma'} = \langle I_4 | \hat{c}_{\sigma'} | I_4 \cup \sigma' \rangle m_{I_1, I_4 \cup \sigma'}^0. \quad (4.74)$$

Der Erwartungswert $m_{I, I'}^{0; \sigma'}$ ist hierbei analog zu Gleichung (B.10) mit $J = \overline{I \cup I'} \setminus \sigma'$ definiert. Wenn wir noch die Abkürzung $f_{\sigma, I} = \langle I | \hat{c}_{\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\sigma} | I \rangle$ einführen, so können wir $H_{I_1, I_4}^{\sigma'}$ kompakt durch

$$\begin{aligned} H_{I_1, I_4}^{\sigma'} = & (1 - f_{\sigma', I_1}) \langle I_4 | \hat{c}_{\sigma'} | I_4 \cup \sigma' \rangle m_{I_1, I_4 \cup \sigma'}^0 \\ & + \langle I_1 \setminus \sigma' | \hat{c}_{\sigma'} | I_1 \rangle \left(f_{\sigma', I_4} m_{I_1 \setminus \sigma', I_4}^0 + (1 - f_{\sigma', I_4}) m_{I_1 \setminus \sigma', I_4}^{0; \sigma'} \right) \end{aligned} \quad (4.75)$$

ausdrücken. Für die Einträge der Renormierungsmatrix erhalten wir somit den Ausdruck

$$q_{\sigma'}^{\sigma'} = \sum_{I_1, \dots, I_4} \lambda_{I_2, I_1}^* \lambda_{I_3, I_4} \langle I_2 | \hat{c}_{\sigma} | I_3 \rangle H_{I_1, I_4}^{\sigma'}. \quad (4.76)$$

Transformieren wir auch hier die Darstellung der Renormierungsmatrix in die Eigenbasis $|\Gamma\rangle$ des atomaren Hamilton-Operators \hat{H}_I , so erhalten wir

$$q_{\sigma'}^{\sigma'} = \sum_{\Gamma_1, \dots, \Gamma_4} \lambda_{\Gamma_2, \Gamma_1}^* \lambda_{\Gamma_3, \Gamma_4} \langle \Gamma_2 | \hat{c}_{\sigma}^{\dagger} | \Gamma_3 \rangle \sum_{I_1, I_4} T_{I_1, \Gamma_1} T_{I_4, \Gamma_4}^* H_{I_1, I_4}^{\sigma'}. \quad (4.77)$$

Die Ausdrücke für die q -Faktoren vereinfachen sich, falls die lokale Dichtematrix \tilde{C}^0 diagonal ist. Für die Konfigurationen mit Indizes γ , die in Gleichung (4.16) eingeführt wurden, sei dies per Konstruktion gültig. Ist die Dichtematrix diagonal, so gilt $n_{\gamma}^0 = \delta_{\gamma, \gamma'} \langle \hat{h}_{\gamma}^{\dagger} \hat{h}_{\gamma} \rangle_{\Psi_0}$. Mit dieser Relation und mit Hilfe des Wick'schen Theorems erhalten wir bei der Berechnung von

$$\langle (|H_1\rangle\langle H_4|) \dots \rangle_{\Psi_0} \quad (4.78)$$

nur dann einen endlichen Beitrag, falls $\gamma' \in H_1 \setminus (H_1 \cap H_2)$. Ist dies nicht der Fall, so enthält der Operator $|H_1\rangle\langle H_4|$ noch einen Vernichtungsoperator $\hat{h}_{\gamma'}$. Eine Kontraktion dieses Vernichtungsoperators mit einem Erzeugeroperator ungleich $\hat{h}_{\gamma'}^{\dagger}$ ergibt immer Null.

Unter Benutzung des Vernichtungsoperators $\hat{h}_{\gamma'}$ erhalten wir für $H_{H_1, H_2}^{\gamma'}$ den Ausdruck

$$H_{H_1, H_2}^{\gamma'} = \frac{1}{n_{\gamma'}^0} \langle (|H_1\rangle \langle H_4|) \hat{h}_{\gamma'} \rangle_{\Psi_0}. \quad (4.79)$$

Weiterhin wird der durch die Anwendung des Wick'schen Theorems erzeugte Faktor $\langle \hat{h}_{\gamma'}^\dagger \hat{h}_{\gamma'} \rangle_{\Psi_0}$ durch den Faktor $1/n_{\gamma'}^0$ wieder ausgeglichen. Abschließend erhalten wir für die Renormierungsmatrix

$$q_{\gamma'}^{\gamma'} = \frac{1}{n_{\gamma'}^0} \sum_{\Gamma_1, \dots, \Gamma_4} \lambda_{\Gamma_2, \Gamma_1}^* \lambda_{\Gamma_3, \Gamma_4} \langle \Gamma_2 | \hat{h}_{\gamma'}^\dagger | \Gamma_3 \rangle \langle (|\Gamma_1\rangle \langle \Gamma_4| \hat{h}_{\gamma'}) \rangle_{\Psi_0}. \quad (4.80)$$

Die weitere Vereinfachung dieses Ausdrucks ergibt die kompakte Darstellung

$$q_{\gamma'}^{\gamma'} = \frac{1}{n_{\gamma'}^0} \langle \hat{P}^\dagger \hat{h}_{\gamma'}^\dagger \hat{P} \hat{h}_{\gamma'} \rangle_{\Psi_0}. \quad (4.81)$$

In konkreten Anwendungen ist die Gleichung (4.80) zu verwenden.

4.3.6. Energiefunktional

In diesem Unterabschnitt formulieren wir mit Hilfe der bisherigen Ergebnisse das Energiefunktional

$$E_G = \langle \hat{H}_H \rangle_{\Psi_G} \quad (4.82)$$

des Hubbard-Hamilton-Operators bezüglich der Gutzwiller-Wellenfunktion im Limes hoher Dimensionen. Es gilt

$$E_G(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) = E_0(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) + \sum_i E_{i;\text{lok}}(\lambda_i, \tilde{C}_i^0) \quad (4.83)$$

mit

$$E_0(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) = \sum_{i,j} \sum_{\sigma_1, \sigma_1', \sigma_2, \sigma_2'} t_{i,j}^{\sigma_1, \sigma_2} q_{\sigma_1}^{\sigma_1'} (q_{\sigma_2}^{\sigma_2'})^* \langle \hat{c}_{i, \sigma_1'}^\dagger \hat{c}_{j, \sigma_2'} \rangle_{\Psi_0}. \quad (4.84)$$

Das Energiefunktional ist also abhängig von der Einteilchen-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$, der unkorrelierten lokalen Dichtematrix \tilde{C}_i^0 und den Variationsparametern λ_i .

Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass die Bedingungen aus den Gleichungen (4.31) und (4.32) erfüllt werden. Eine Möglichkeit hierfür bestünde darin, die Parameter $\lambda_{i, \Gamma_1, \Gamma_2}$ mit $|\Gamma_1|, |\Gamma_2| \leq 1$ zu fixieren. Falls man so vorgeht, sind diese Parameter abhängig von der unkorrelierten Dichtematrix \tilde{C}_i^0 und den übrigen $\lambda_{i, \Gamma_1, \Gamma_2}$. Eine solche explizite Fixierung ist während einer Minimierung allerdings sehr aufwändig.

Um den verschiedenen Einschränkung formal zu genügen, führen wir stattdessen Lagrange-Parameter ein. Die drei Bedingungen, die bei der Minimierung berücksichtigt

werden müssen, lauten

$$C_{i;\sigma,\sigma'}^0 = \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma'} | \Psi_0 \rangle , \quad (4.85)$$

$$n_i = \sum_{\sigma} n_{i;\sigma}^0 = \sum_{\sigma} C_{i;\sigma\sigma}^0 = \sum_{\sigma} \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma} | \Psi_0 \rangle , \quad (4.86)$$

$$1 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle . \quad (4.87)$$

Hierbei bedeutet Gleichung (4.85), dass sich die Einträge der unkorrelierten lokalen Dichtematrix bei Variation der Wellenfunktion durch die Erwartungswerte der rechten Seite der Gleichung berechnen lassen. Die Gleichung (4.86) fordert, dass während der Variation die lokale Teilchenzahl durch die Spur der lokalen Einteilchen-Dichtematrix gegeben ist. Für translationsinvariante Systeme bedeutet diese Bedingung, dass die Gesamtteilchenzahl festgehalten wird. In Gleichung (4.87) wird die Normierung der Wellenfunktion unter der Variation verlangt. Um die erste Bedingung zu erfüllen, werden die Lagrange-Parameter $\eta_{i;\sigma\sigma'}$ eingeführt. Diese bilden eine Matrix $\tilde{\eta}$. E_F beziehungsweise E^{SP} sind die Lagrange-Parameter, die zur Erfüllung der zweiten und der dritten Bedingung notwendig sind.

Die Grundzustandsenergie ist somit durch

$$E_0^{\text{var}} = \underset{\{\lambda_i\}, \{\eta_{i;\sigma\sigma'}\}, \{\tilde{C}_i^0\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle, E_F, E^{\text{SP}}}{\text{Minimum}} E_C(\{\lambda_i\}, \{\eta_{i;\sigma\sigma'}\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle, E_F, E^{\text{SP}}) \quad (4.88)$$

gegeben, wobei

$$\begin{aligned} E_C = & E_G(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) + \sum_{i;\sigma,\sigma'} [\eta_{i;\sigma\sigma'} (C_{i;\sigma\sigma'}^0 - \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma'} | \Psi_0 \rangle)] \\ & + E_F \left(N - \sum_{i,\sigma} \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma} | \Psi_0 \rangle \right) - E^{\text{SP}} (\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle - 1) \end{aligned} \quad (4.89)$$

ist.

Die Funktionalableitung bezüglich der Einteilchen-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ kann man direkt ausführen. Sie führt zu der effektiven Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^{\text{eff}} |\Psi_0\rangle = E^{\text{SP}}(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) |\Psi_0\rangle , \quad (4.90)$$

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma, \sigma'} \tilde{t}_{i,j}^{\sigma\sigma'} \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{j;\sigma'} - \sum_{i;\sigma,\sigma'} (\eta_{i;\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma,\sigma'} E_F) \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma'} . \quad (4.91)$$

Die renormierten Transfer-Matrixelemente $\tilde{t}_{i,j}^{\sigma\sigma'}$, die in Gleichung (4.91) auftreten, sind durch

$$\tilde{t}_{i,j}^{\sigma_1\sigma_2} = \sum_{\sigma'_1, \sigma'_2} t_{i,j}^{\sigma'_1\sigma'_2} q_{\sigma'_1}^{\sigma_1} (q_{\sigma'_2}^{\sigma_2})^* \quad (4.92)$$

definiert.

Für translationsinvariante Systeme hat der in den Impulsraum transformierte effektive

Hamilton-Operator (4.91) die einfache Form

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \sigma'} \left(\sum_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \epsilon_{\mathbf{k}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} - \eta_{\sigma, \sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'} E_{\text{F}} \right) \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'} \quad (4.93)$$

mit

$$Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} = q_{\tilde{\sigma}}^{\sigma} \left(q_{\tilde{\sigma}'}^{\sigma'} \right)^* \quad (4.94)$$

und

$$\epsilon_{\mathbf{k}; \sigma \sigma'} = \frac{1}{L} \sum_{i \neq j} t_{i,j}^{\sigma, \sigma'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} . \quad (4.95)$$

Die Größe L ist hierbei die Anzahl der Gitterplätze. Mit Hilfe einer unitären Transformation

$$\hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma} = \sum_{\sigma} u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma} , \quad (4.96)$$

$$\hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma}^{\dagger} = \sum_{\sigma} u_{\gamma, \sigma}^*(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} , \quad (4.97)$$

diagonalisiert man \hat{H}^{eff} und erhält

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}, \gamma} (E(\mathbf{k}, \gamma) - E_{\text{F}}) \hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma}^{\dagger} \hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma} . \quad (4.98)$$

Hierbei ist $E(\mathbf{k}, \gamma)$ die Dispersionsrelation in der neuen Basis. Vergleicht man Gleichung (4.98) mit Gleichung (4.93), so erkennt man

$$E(\mathbf{k}, \gamma) = \sum_{\sigma, \sigma'} \left(\sum_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \epsilon_{\mathbf{k}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} - \eta_{\sigma, \sigma'} \right) u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{k}) u_{\gamma, \sigma'}^*(\mathbf{k}) . \quad (4.99)$$

Im Folgenden starten wir vom Grundzustand des Hamilton-Operators aus Gleichung (4.91). Er ist als Produktwellenfunktion von Einteilchen-Zuständen gegeben,

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{E(\mathbf{k}, \tau) \leq E_{\text{F}}} \hat{h}_{\mathbf{k}, \tau}^{\dagger} |\text{vac}\rangle . \quad (4.100)$$

Setzt man nun $|\Psi_0\rangle$ in die Gleichung (4.89) ein, so erhält man das Funktional

$$E_0^{\text{var}} = \underset{\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, \{\eta_i\}, E_{\text{F}}}{\text{Minimum}} \tilde{E}_C(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, E_{\text{F}}) \quad (4.101)$$

mit

$$\tilde{E}_C = E^{\text{SP}}(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, \{\eta_i\}) + E_{\text{lok}}(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}) + E_{\text{F}} N + \sum_{i, \sigma \sigma'} \eta_{i; \sigma \sigma'} C_{i; \sigma \sigma'}^0 . \quad (4.102)$$

In diesem Ausdruck haben wir die Abkürzung

$$E_{\text{lok}}(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}) = \sum_i E_{i;\text{lok}}(\lambda_i, \tilde{C}_i^0) \quad (4.103)$$

eingeführt.

Unser Ziel ist die Minimierung des Funktionals \tilde{E}_C . Die direkte Minimierung dieses Funktionals ist allerdings numerisch sehr aufwändig. Daher muss ein anderer Weg gefunden werden, um die Grundzustandsenergie E_0^{var} zu finden. Der Algorithmus für die numerische Minimierung wird im Anhang E beschrieben. Als Eingabegrößen für diese Minimierung sind unter anderem die unkorrelierte lokale Dichtematrix \tilde{C}^0 sowie der Energietensor

$$E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}; \sigma_1, \sigma_2} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_2} \rangle \quad (4.104)$$

notwendig. Details zur numerischen Auswertung dieser Größen auf der zweidimensionalen Brillouin-Zone findet man in Anhang F.

Für unsere Überlegungen im nächsten Abschnitt seien $\{\bar{\lambda}_i\}, \{\bar{C}_i^0\}, \{\bar{\eta}_i\}$ und \bar{E}_F diejenigen Parameterwerte, für die das Energiefunktional \tilde{E}_C minimal ist. Somit gilt die Relation

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \tilde{E}_C|_{\{x_i\}=\{\bar{x}_i\}} = 0 \text{ für } x_i \in \{\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, \{\eta_i\}, E_F\}. \quad (4.105)$$

Der Ausdruck

$$E_0^{\text{var}} = \tilde{E}_C(\{\bar{\lambda}_i\}, \{\bar{C}_i^0\}, \{\bar{\eta}_i\}, \bar{E}_F) \quad (4.106)$$

stellt die variationelle Grundzustandsenergie dar. Im folgenden Abschnitt zeigen wir, dass $\{\bar{\lambda}_i\}, \{\bar{C}_i^0\}, \{\bar{\eta}_i\}$ und \bar{E}_F die optimalen Werte für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma}^\dagger$ und $\hat{h}_{\mathbf{k}, \gamma}$ bestimmen. Folglich gilt es, das Minimum von \tilde{E}_C auf einem *selbstkonsistenten* Weg zu bestimmen.

4.4. Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen

Die Landau-Theorie besagt: Der Grundzustand $|\Psi_L^0\rangle$ und die elementaren Anregungen in einem System wechselwirkender Fermionen entsprechen qualitativ denen unabhängiger Fermionen. Zu einem Loch in der Fermi-See, $\hat{c}_{\mathbf{p}, \tau}|\Psi_0\rangle$, gibt es also ein Quasiloche in der Fermi-Flüssigkeit, $\hat{v}_{\mathbf{p}, \tau}|\Psi_L^0\rangle$, einem Teilchen oberhalb der Fermi-See, $\hat{c}_{\mathbf{p}, \tau}^\dagger|\Psi_0\rangle$, entspricht ein Quasiteilchen in der Fermi-Flüssigkeit, $\hat{e}_{\mathbf{p}, \tau}^\dagger|\Psi_L^0\rangle$. Quantitativ definiert die Quasiteilchendispeersion $E(\mathbf{p}, \tau)$ die Fermi-Fläche der Quasiteilchen mittels

$$\frac{\langle \Psi_L^0 | \hat{e}_{\mathbf{p}, \tau}^\dagger \hat{v}_{\mathbf{p}, \tau} | \Psi_L^0 \rangle}{\langle \Psi_L^0 | \Psi_L^0 \rangle} = \Theta(E_F - E(\mathbf{p}, \tau)) \quad (4.107)$$

für Erzeugungsoperatoren $\hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger$ und Vernichtungsoperatoren $\hat{v}_{\mathbf{p},\tau}$ von Quasiteilchen im Zustand (\mathbf{p}, τ) . Die Gutzwiller-Wellenfunktion beschreibt eine Näherung für $|\Psi_L^0\rangle$, $|\Psi_L^0\rangle \simeq |\Psi_G\rangle$.

Für die Gutzwiller-Wellenfunktion ergeben sich die Erzeuger- beziehungsweise Vernichtungsoperatoren von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen als

$$\hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger \equiv \hat{P}_G \hat{h}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger \hat{P}_G^{-1}, \quad (4.108a)$$

$$\hat{v}_{\mathbf{p},\tau} \equiv \hat{P}_G \hat{h}_{\mathbf{p},\tau} \hat{P}_G^{-1}. \quad (4.108b)$$

Die so definierten Operatoren $\hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger$ und $\hat{v}_{\mathbf{p},\tau}$ erfüllen die erforderlichen Antikommutator-Relationen für Fermionen, denn

$$[\hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger, \hat{e}_{\mathbf{p}',\tau'}^\dagger]_+ = [\hat{v}_{\mathbf{p},\tau}, \hat{v}_{\mathbf{p}',\tau'}]_+ = 0, \quad (4.109a)$$

$$[\hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger, \hat{v}_{\mathbf{p}',\tau'}]_+ = \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{\tau,\tau'}. \quad (4.109b)$$

Gemäß der Landau Fermi-Flüssigkeitstheorie erhält man Quasilo- und Quasiteilchen-Zustände, indem man diese Operatoren auf den korrelierten Grundzustand $|\Psi_G\rangle$ anwendet. Diese Zustände sind gegeben durch

$$|\Psi_{G,+}^{\mathbf{p},\tau}\rangle_{\mathbf{qp}} \equiv \hat{e}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger |\Psi_G\rangle = \hat{P}_G \hat{h}_{\mathbf{p},\tau}^\dagger |\Psi_0\rangle = \hat{P}_G |\Psi_{0,+}^{\mathbf{p},\tau}\rangle, \quad (4.110)$$

$$|\Psi_{G,-}^{\mathbf{p},\tau}\rangle_{\mathbf{qh}} \equiv \hat{v}_{\mathbf{p},\tau} |\Psi_G\rangle = \hat{P}_G \hat{h}_{\mathbf{p},\tau} |\Psi_0\rangle = \hat{P}_G |\Psi_{0,-}^{\mathbf{p},\tau}\rangle. \quad (4.111)$$

Die Energie einer solchen Anregung berechnet sich aus

$$E_{\pm}^{\text{qp}}(\mathbf{p}, \tau) = \pm(E_{0,\pm}^{\text{var}}(\mathbf{p}, \tau) - E_0^{\text{var}}). \quad (4.112)$$

Hier ist E_0^{var} die Energie des Grundzustands. Die Energie $E_{\pm}^{\text{qp}}(\mathbf{p}, \tau)$ ist der Erwartungswert des Hamilton-Operators \hat{H} bezüglich der Wellenfunktion $|\Psi_{G,\pm}^{\mathbf{p},\tau}\rangle$, das heißt es gilt

$$E_{\pm}^{\text{qp}}(\mathbf{p}, \tau) = \frac{\langle \Psi_{G,\pm}^{\mathbf{p},\tau} | \hat{H} | \Psi_{G,\pm}^{\mathbf{p},\tau} \rangle}{\langle \Psi_{G,\pm}^{\mathbf{p},\tau} | \Psi_{G,\pm}^{\mathbf{p},\tau} \rangle}. \quad (4.113)$$

Eine längere Rechnung zeigt, dass die in Gleichung (4.98) definierte Dispersionsrelation mit der Energie eines Quasiteilchens übereinstimmt. Es gilt also

$$E(\mathbf{p}, \tau) = E^{\text{qp}}(\mathbf{p}, \tau). \quad (4.114)$$

Diese Rechnung wird in Anhang D nachvollzogen.

Die Relation aus Gleichung (4.114) bietet insofern eine Überraschung, als sie zeigt, dass dem effektiven Hamilton-Operator aus Gleichung (4.91) eine physikalische Bedeutung zukommt: Die dort auftretende Dispersionsrelation entspricht den Energieniveaus von Quasiteilchen- beziehungsweise Quasilo- Anregungen. Zudem definiert sie die Fermi-Fläche der Quasiteilchen.

Beim Vergleich des effektiven Hamilton-Operators mit dem ursprünglichen Hamilton-Operator für Mehrband-Modelle fallen zwei deutliche Unterschiede ins Auge. Zum einen finden wir eine Renormierung der kinetischen Energie, die durch die q -Faktoren beschrieben wird. Somit sind die Bänder des effektiven Hamilton-Operators schmaler. Zum anderen führen die als Lagrange-Parameter eingeführten Terme $\eta_{i,\sigma\sigma'}$ zu einer Verschiebung der Energien im effektiven Hamilton-Operator. Damit verschieben sich auch die Quasiteilchen-Bänder gegenüber den ursprünglichen Bändern des Fermi-Gases.

Die q -Faktoren für ein Einband-Hubbard-Modell sind durch den Ausdruck für die kinetische Energie

$$\frac{\langle \Psi_G | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{j;\sigma} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} = q_\sigma^2 \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{j;\sigma} | \Psi_0 \rangle \quad (4.115)$$

definiert. Hierbei sind i und j nächste Nachbarn und q_σ nimmt Werte im Bereich $0 \leq q \leq 1$ an. Weiterhin ist die Bandfüllung sehr wichtig für die Eigenschaften des Modells. Bei Bandfüllungen, die von der halben Füllung abweichen, findet man, dass selbst im Grenzfall $U = \infty$ ein Metall vorliegt. Bei größerem U sind die Elektronen lediglich stärker korreliert. Dieses stark korrelierte System bildet eine Fermi-Flüssigkeit. Man findet die Relation

$$\frac{1}{q^2} = \left(\frac{m^*}{m} \right)_{\text{corr}} \quad (4.116)$$

zwischen den Renormierungsfaktoren für die kinetische Energie und der effektiven Masse m^* der Quasiteilchen der Fermi-Flüssigkeit. Dieser Anteil der Massenrenormierung ist allein durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung gegeben, was in Gleichung (4.116) durch den Zusatz „corr“ angedeutet wird. Betrachtet man die Impulsverteilung $\langle \hat{n}_{k,\sigma} \rangle$ der Gutzwiller-Wellenfunktion, so findet man an der Fermi-Energie eine Unstetigkeit. Diese hat den Betrag $0 < q \leq 1$ und somit zeigt sich, dass auch bei der Gutzwiller-Wellenfunktion die Fermi-Fläche der Fermi-See bestehen bleibt. Die Höhe der Kante verringert sich allerdings auf $0 < q \leq 1$.

Bei halber Bandfüllung findet man im Einband-Hubbard-Modell ein qualitativ anderes Verhalten. Für kleine Werte von U ist der Grundzustand ebenfalls metallisch. Wird U allerdings größer, so findet bei einem kritischen Wert U_{cr} ein Metall-Isolator-Phasenübergang statt. Diesen Phasenübergang nennt man Mott-Übergang. Der Grund für den Mott-Übergang liegt darin, dass mit steigendem U die Elektronen lokalisieren. Bei $U = U_{\text{cr}}$ kann die Coulomb-Abstoßung nicht mehr durch die kinetische Energie überwunden werden und es bildet sich eine Anregungslücke zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband.

Der Mott-Übergang kann von der Gutzwiller-Wellenfunktion nur von der metallischen Seite aus beschrieben werden. In der Nähe des Übergangs gehen die q -Faktoren gegen Null und somit geht die Masse der Quasiteilchen in der Fermi-See gegen unendlich. Da mit der Gutzwiller-Wellenfunktion nur Fermi-Flüssigkeiten sinnvoll beschrieben werden können, bricht die Beschreibung in der Isolator-Phase zusammen.

Die Beobachtung zeigt, dass die Gutzwiller-Wellenfunktion nahe eines Mott-Übergangs keine gute Beschreibung des Systems liefert. Resultate für $q \ll 1$ sind daher fragwürdig. Wir werden sehen, dass für unsere Ergebnisse für LaOFeAs $q_\gamma' \gtrsim 0.8$ gilt. Wir befinden uns also in einem Bereich, in dem die Gutzwiller-Wellenfunktion zuverlässige Ergebnisse liefern sollte.

5. Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion für LaOFeAs

In diesem Kapitel präsentieren wir die Ergebnisse unserer Rechnungen für LaOFeAs. Der erste Abschnitt befasst sich mit den Rechnungen für das Dreiband-Modell, der zweite Abschnitt mit den Rechnungen für das Fünfband-Modell. Wir zeigen, dass keines der beiden Modelle in der Lage ist, die experimentellen Ergebnisse für LaOFeAs adäquat zu beschreiben. Das Achtband-Modell, das wir im dritten Abschnitt behandeln, überwindet die Defizite der beiden anderen Modelle, indem es die Hybridisierung der Eisenorbitale mit den Arsenorbitalen explizit behandelt. Mit Hilfe dieses Modells gelingt es uns, die experimentellen Ergebnisse für LaOFeAs in einem großen Coulomb-Parameter-Bereich zu reproduzieren. Ein Teil der Ergebnisse zum Dreiband- und zum Fünfband-Modell haben wir in [62] veröffentlicht. Weiterhin publizierten wir Ergebnisse zum Achtband-Modell in [63].

5.1. Dreiband-Modell

Das in Unterabschnitt 3.3.1 eingeführte Dreiband-Hubbard-Modell stammt von Zhou und Wang [52]. In ihrer Veröffentlichung präsentieren die Autoren Ergebnisse, die sie mit Hilfe der Hartree-Fock-Approximation und der Gutzwiller-Wellenfunktion im Limes $d = \infty$ erhielten. Hierbei wurde für die lokale Coulomb-Wechselwirkung ein Hamilton-Operator verwendet, der lediglich Dichte-artige Terme enthält. In diesem Abschnitt werden wir die Ergebnisse von Zhou und Wang mit unseren vergleichen. Dies gibt uns eine gute Möglichkeit, unseren Programmcode zu testen. Außerdem verwenden wir in weiteren Rechnungen den vollen atomaren Hamilton-Operator zur Bestimmung der Eigenschaften des Modells.

5.1.1. Paramagnetische Ergebnisse

Die Abbildung 5.1 zeigt die variationelle Grundzustandsenergie des Dreiband-Modells in der Gutzwiller-Approximation in Abhängigkeit von J bei $U = 2.6$ eV. Die blauen Datenpunkte sind die Werte von Zhou und Wang¹, die rote Kurve zeigt unsere Werte.

¹Die Datenpunkte wurden uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

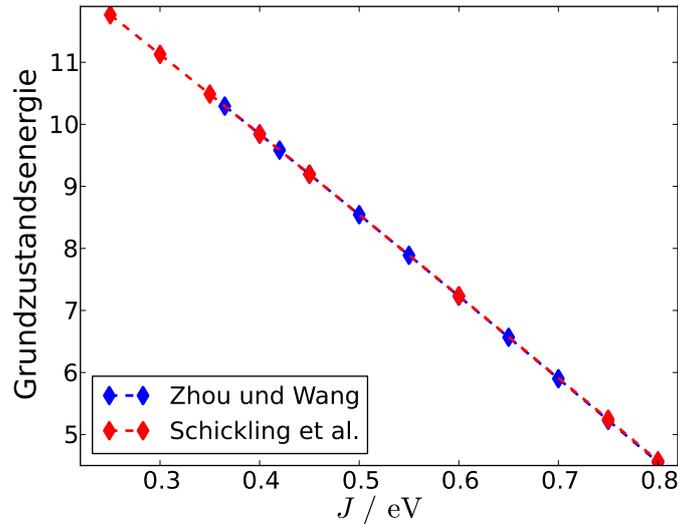


Abbildung 5.1.: Vergleich der Grundzustandsenergien von Zhou und Wang mit unseren Werten für $U = 2.6 \text{ eV}$. Im atomaren Hamilton-Operator wurden lediglich Dichte-artige Terme berücksichtigt.

Beide Kurven stimmen sehr gut miteinander überein, basieren aber auf unabhängig voneinander erstellten Programmen. Dies lässt den Schluss zu, dass beide Studien technisch korrekt sind.

Wir wenden uns nun den Details der paramagnetischen Phase des Dreiband-Modells zu. Zunächst klären wir die Frage, ob die Doppelzählung der Coulomb-Wechselwirkung ein Problem darstellt. Diese Doppelzählung ergibt sich aus der Tatsache, dass Tight-Binding-Modelle aus Ergebnissen von Dichtefunktional-Rechnungen abgeleitet werden. Dort fließt die Coulomb-Wechselwirkung durch einen Hartree-Term und durch das Austausch-Korrelations-Funktional ein. Diese Vorgehensweise entspricht einer Molekularfeldtheorie, welche die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht vollständig behandelt.

Für eine bessere Behandlung der Vielteilchen-Wechselwirkungen mit Hilfe der Gutzwiller-Theorie oder der Dynamischen Molekularfeldtheorie generiert man mit Hilfe der Dichtefunktional-Ergebnisse den Tight-Binding-Hamilton-Operator und addiert hierzu den lokalen, atomaren Hamilton-Operator. Zusammen bilden diese das zu lösende Hubbard-Modell. Durch die dargestellte Vorgehensweise wird die lokale Coulomb-Wechselwirkung allerdings doppelt behandelt. Dies ist in der Literatur als „double-counting“-Problem bekannt. Gegebenenfalls muss diese Doppelzählung der Coulomb-Wechselwirkung korrigiert werden.

Um nun zu sehen, wie sich diese Doppelzählung auf das Dreiband-Modell auswirkt, betrachten wir zunächst Rechnungen ohne Korrekturterme. Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen. In Abbildung 5.2(a) ist die Elektronenbesetzung der Orbitale in Abhängigkeit von J für $U = 2.2 \text{ eV}$, $U = 2.6 \text{ eV}$ und $U = 3.0 \text{ eV}$ dargestellt. Man beachte, dass in der paramagnetischen Phase d_{xz} und d_{yz} entartet

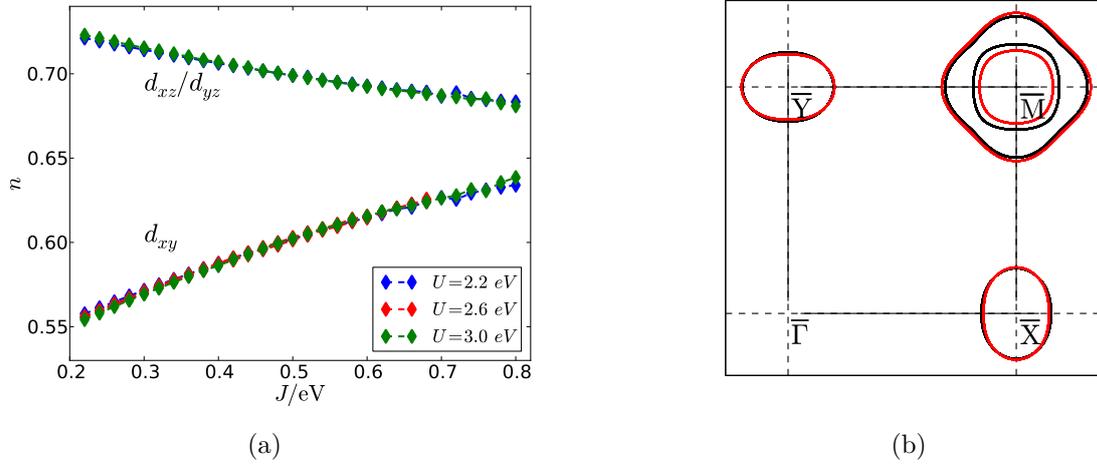


Abbildung 5.2.: Links: Elektronenbesetzung in den Orbitalen im paramagnetischen Zustand. Rechts: Vergleich der unkorrelierten Fermi-Fläche (schwarz) mit der Fermi-Fläche bei $U = 3.0$ eV und $J = 0.60$ eV (rot).

sind. Die Ergebnisse zeigen nun, dass es mit größerem J zu deutlichen Verschiebungen in den Orbitalbesetzungen kommt. Der Parameter U spielt bei diesem Verhalten nur eine untergeordnete Rolle. Falls die Verschiebungen so stark sind, dass sich die Fermi-Flächen-Topologie ändert, können die Ergebnisse eventuell nicht mehr in Einklang mit den experimentellen Daten gebracht werden. Die Abbildung 5.2(b) zeigt die unkorrelierte Fermi-Fläche und die Fermi-Fläche bei $U = 3.0$ eV und $J = 0.60$ eV. Man sieht, dass beide Flächen fast identisch sind. Da dieses Modell bei den genannten Werten von U und J noch metallisch ist und die Physik des Modells sehr stark von der Fermi-Fläche abhängen sollte, kann man also davon ausgehen, dass eine Korrektur der doppelt gezählten Coulomb-Wechselwirkung hier nicht unbedingt notwendig ist, um den Grundzustand und die elementaren Anregungen zu beschreiben. Aufgrund des unbedeutenden Ladungsflusses können wir sinnvolle Rechnungen für die antiferromagnetische Phase durchführen, ohne die Doppelzählung zu korrigieren.

5.1.2. Antiferromagnetische Ergebnisse

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse von Zhou und Wang bei Rechnungen mit dem Dichte-artigen Hamilton-Operator. Diese sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Teil (a) zeigt in einem Phasendiagramm die Grenze des Übergangs zwischen dem paramagnetischen Metall und dem Metall mit der Spin-Dichte-Welle, in Abhängigkeit von U und J . Man sieht, dass bei einem physikalisch sinnvollen Wert von U immer ein endlicher Wert für J notwendig ist, um einen Phasenübergang zu erhalten. In Teil (b) sind das geordnete magnetische Moment sowie die Größe m_{FO} in Abhängigkeit von J bei festem U gezeigt. m_{FO} ist als Differenz der Füllung des d_{yz} - und des d_{xz} -Orbitals definiert, das heißt $m_{FO} = n_{xz} - n_{yz}$. Im paramagnetischen Zustand sind diese

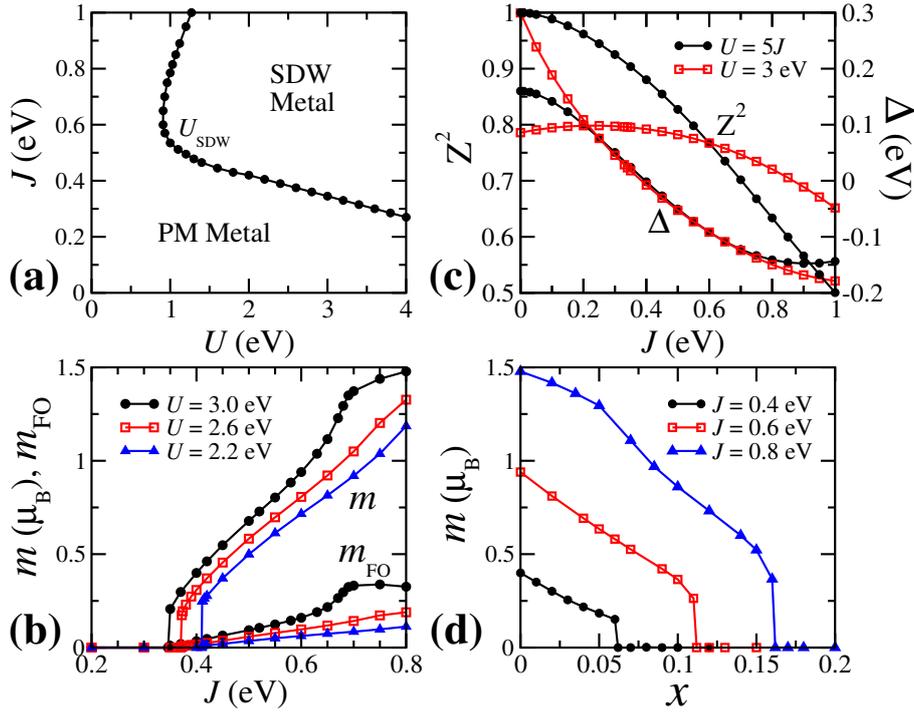


Abbildung 5.3.: Ergebnisse der Gutzwiller-Rechnungen von Zhou und Wang. Aus [52].

beiden Orbitale aufgrund der Symmetrie entartet, sodass gilt $m_{FO} = 0$. Im Zustand mit stabiler Spin-Dichte-Welle wird diese Symmetrie gebrochen und es ergibt sich ein endlicher Wert für m_{FO} . In Teil (c) sind die paramagnetischen Ergebnisse für die Bandbreitenrenormierung Z^2 und die effektive Kristallfeldaufspaltung Δ in Abhängigkeit von J für $U = 5J$ und $U = 3$ eV zu sehen. Schließlich ist in Teil (d) die Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Dotierung x für verschiedene Werte von J und $U = 3.0$ eV aufgetragen.

Teil (b) der Abbildung 5.3 verdient besondere Beachtung. Die Ergebnisse dieser Abbildung zeigen das geordnete magnetische Moment mit dem Ordnungsvektor $\bar{\mathbf{Q}} = (0, \pi)$. Unsere Ergebnisse für diese Größe sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Auch hier ist die Magnetisierung in Abhängigkeit der Hund'schen Austauschspaltung J für jeweils $U = 2.2$ eV, $U = 2.6$ eV und $U = 3.0$ eV aufgetragen. Bei den gepunkteten Linien wurde mit dem atomaren Hamilton-Operator gerechnet, der nur Dichte-artige Terme enthält. Unsere Kurven stimmen sehr gut mit den Kurven von Zhou und Wang überein. Die gestrichelten Kurven zeigen die Ergebnisse für den vollen Hamilton-Operator.

Der Vergleich des vollen atomaren Hamilton-Operators mit dem Operator, der nur Dichte-artige Terme enthält, zeigt, dass sich die Ergebnisse qualitativ nicht stark unterscheiden. Auch hier ist für kleinere Werte von J die paramagnetische Phase stabil. Bei einem von U abhängigen Wert für J_C findet ein unstetiger Phasenübergang statt und die antiferromagnetische Phase bildet sich aus. Dagegen kommt es beim quantitativen Vergleich der beiden Hamilton-Operatoren zu deutlichen Unterschieden.

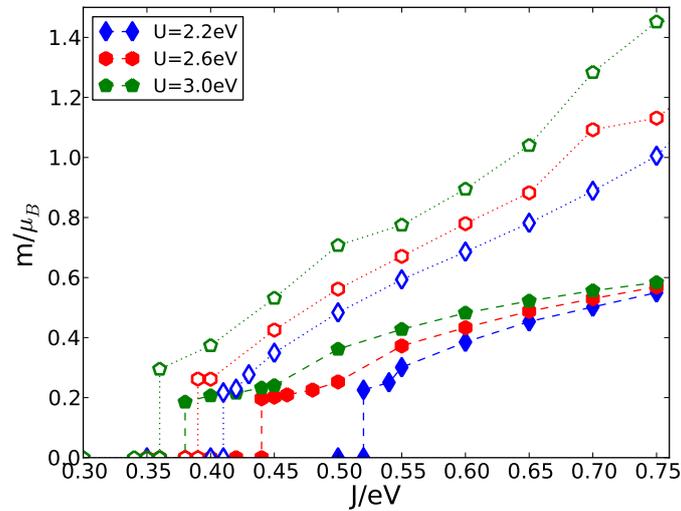


Abbildung 5.4.: Magnetisierung im Dreiband-Modell. Die Kurven zeigen die Ergebnisse für die Rechnungen mit dem vollen atomaren Hamilton-Operator (gestrichelte Linien) sowie für den Hamilton-Operator, der lediglich Dichte-artige Terme enthält (gepunktete Linien).

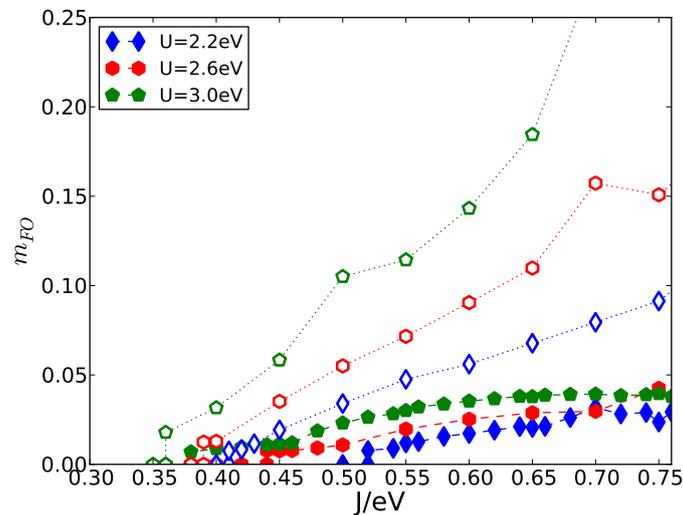


Abbildung 5.5.: Aufhebung der Entartung bei der Besetzung von d_{xz} und d_{yz} im Dreiband-Modell. Auch hier zeigen die Kurven mit gestrichelten Linien die Ergebnisse für die Rechnungen mit dem vollen atomaren Hamilton-Operator. Die Kurven mit gepunkteten Linien zeigen die Ergebnisse für den Hamilton-Operator, der lediglich Dichte-artige Terme enthält.

Je nach Wahl von U und J können hier die Abweichungen einen Faktor zwei betragen. So bleibt das geordnete Moment stets klein, $m \leq 0.6 \mu_B$, wenn die volle atomare Wechselwirkung berücksichtigt wird. Für rein Dichte-artige Wechselwirkungen steigt m als Funktion von J hingegen stetig an.

Weiterhin betrachten wir die Bandasymmetrie $m_{\text{FO}} = n_{xz} - n_{yz}$. Unsere Werte hierfür sind in Abbildung 5.5 zu sehen. Die gepunkteten Kurven geben wieder die Ergebnisse für den Hamilton-Operator an, in dem lediglich Dichte-artige Terme auftauchen, die gestrichelten Linien sind die Ergebnisse der Rechnungen mit dem vollen Hamilton-Operator. Auch hier zeigt der Vergleich zwischen den Ergebnissen von Zhou und Wang aus Abbildung 5.3(b) und unseren Ergebnissen eine gute Übereinstimmung. Allerdings wird der quantitative Unterschied, der durch die Einschränkung des atomaren Hamilton-Operators entsteht, noch deutlicher. Die Abweichungen zwischen den beiden Formen des atomaren Hamilton-Operators können hierbei enorm sein. So unterscheiden sich die Ergebnisse zum Beispiel bei $U = 3.0 \text{ eV}$ und $J = 0.60 \text{ eV}$ um einen Faktor fünf. Werden U und J größer, so vergrößern sich auch die Unterschiede.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Rechnungen zusammen: Wir finden eine quantitative Übereinstimmung mit den Resultaten von Zhou und Wang. Die Werte für die Magnetisierung, welche die Rechnungen mit dem Dreiband-Modell ergeben, liegen für viele U - und J -Werte in dem Bereich, den experimentelle Messungen vorgeben. Hierbei muss betont werden, dass durch die Einbeziehung der Spin-Flip-Terme und des Doppelbesetzungstransfers im atomaren Hamilton-Operator eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment über einen größeren Parameterbereich möglich ist. Es ist offenbar wichtig, mit dem vollen atomaren Hamilton-Operator zu rechnen, um quantitativ korrekte Ergebnisse zu erhalten. Wie wir bereits betont haben, müssen diese Ergebnisse durch die Untersuchung realistischerer Modellsysteme verifiziert werden, denn das Dreiband-Modell ist nicht gut begründet.

5.2. Fünfband-Modell

Im folgenden Abschnitt präsentieren wir unsere Ergebnisse für das Fünfband-Modell von Cao *et al.* [28]. Zunächst vergleichen wir unsere paramagnetischen Ergebnisse für den Dichte-artigen Hamilton-Operator mit den Ergebnissen von Ishida und Liebsch für diesen Operator. Danach diskutieren wir die Änderungen, die auftreten, wenn wir mit dem vollen Hamilton-Operator rechnen. Hierbei werden wir darlegen, dass die Doppelzählung der Coulomb-Wechselwirkung in diesem Modell korrigiert werden muss. Anschließend besprechen wir die Ergebnisse für die antiferromagnetische Phase.

5.2.1. Paramagnetische Ergebnisse

Um die Zuverlässigkeit unserer Gutzwiller-Ergebnisse zu prüfen, vergleichen wir zunächst die orbitalen Dichten in der paramagnetischen Phase in Abhängigkeit von U bei festem Verhältnis $U/J = 4$ mit den DMFT-Ergebnissen von Ishida und Liebsch [54]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Da Ishida und Liebsch mit Dichte-artigem atomaren Hamilton-Operator rechnen, beschränken wir uns bei diesem Vergleich auch auf diese Terme.

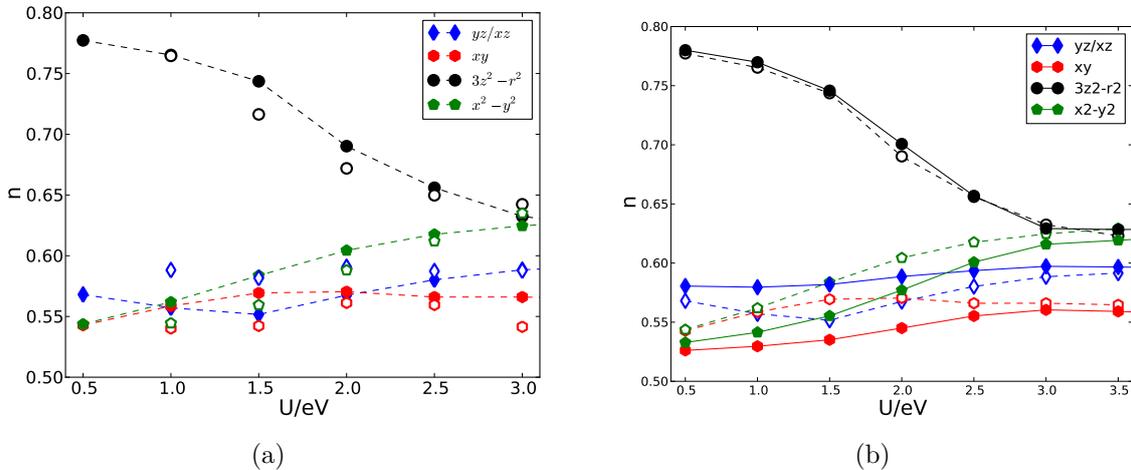


Abbildung 5.6.: Abbildung (a): Elektronenbesetzung der Orbitale im paramagnetischen Zustand. Gefüllte Symbole: Gutzwiller-Theorie. Offene Symbole: DMFT [54]. Abbildung (b): Vergleich der Rechnung mit vollem atomaren Hamilton-Operator (gestrichelte Linien) und Hamilton-Operator mit Dichte-artiger atomarer Wechselwirkung.

Die Abbildung 5.6(a) zeigt, dass die Ergebnisse von DMFT und Gutzwiller-Theorie gut miteinander übereinstimmen. Dies ist nicht überraschend, da in beiden Theorien der Limes unendlich hoher Dimensionen verwendet wird und die Korrelationen moderat sind. In Abbildung 5.6(b) vergleichen wir die Ergebnisse von Rechnungen mit Dichte-artigem Hamilton-Operator mit den Ergebnissen der Rechnungen mit

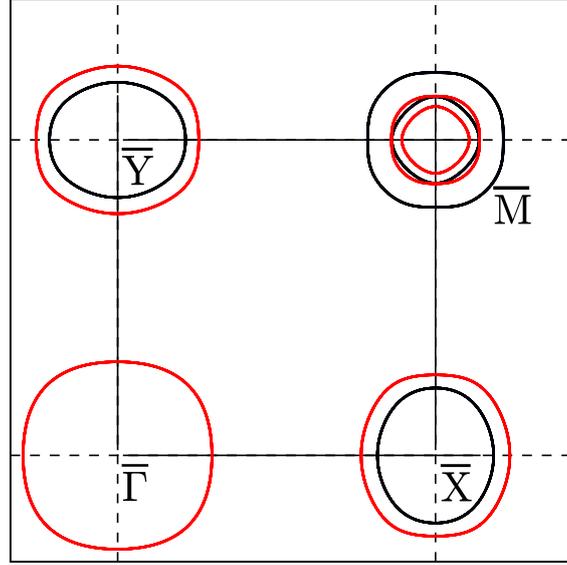


Abbildung 5.7.: Vergleich der unkorrelierten Fermi-Fläche (schwarz) mit der Fermi-Fläche bei $U = 3.0$ eV und $J = 0.60$ eV (rot) ohne Doppelzählungskorrekturen.

dem vollen atomaren Hamilton-Operator. Trotz einer qualitativen Übereinstimmung gibt es erkennbare quantitative Differenzen. Um also physikalische Größen korrekt zu berechnen, muss mit dem atomaren Hamilton-Operator gerechnet werden, der die volle Wechselwirkung zwischen den $3d$ -Elektronen enthält.

Die Abbildung 5.6 zeigt, dass es in beiden Fällen bei steigendem U zu starken Verschiebungen der Elektronendichte in den Orbitalen kommt. Hier scheint die Doppelzählung der Coulomb-Wechselwirkung einen starken Einfluss zu haben. Das betrifft auch die Topologie der Fermi-Fläche. Wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist, verändert sich die Topologie der Fermi-Fläche bei größerem U und J auch qualitativ. Dies steht im Widerspruch zu den Dichtefunktional-Rechnungen, die, zumindest für andere Eisen-basierte Supraleiter, die Topologie der Fermi-Fläche gut reproduzieren. Daher halten wir es für unwahrscheinlich, dass diese starke Änderung der Topologie der Fermi-Fläche einen physikalischen Ursprung hat. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass LaOFeAs metallisch ist und der Magnetismus daher einen starken itineranten Anteil hat. Durch eine falsche Topologie der Fermi-Fläche in der paramagnetischen Phase können also Instabilitäten auftreten, die in der antiferromagnetischen Phase zu falschen Ergebnissen führen.

Daher ist eine Korrektur des Ladungsflusses notwendig. Hierzu addieren wir den Korrekturterm

$$\hat{H}_{\text{corr}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma}^{0;\text{corr}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\uparrow} + \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\downarrow} \right) \quad (5.1)$$

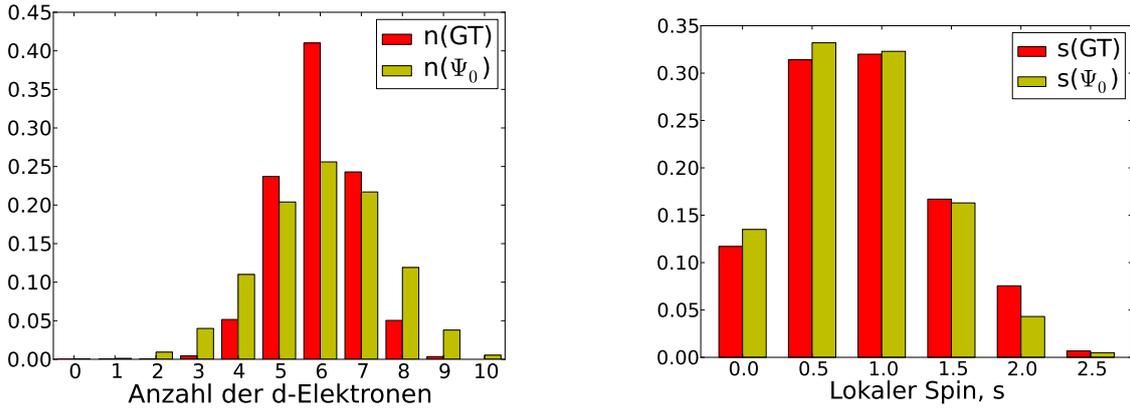


Abbildung 5.8.: Die linke Abbildung zeigt die Verteilung der lokalen Teilchenzahl und die rechte Abbildung zeigt die Verteilung des lokalen Spins für $U = 2.6$ eV und $J = 0.4$ eV.

zum atomaren Hamilton-Operator. Dabei ist σ ein Orbitalindex. Für die Wahl der $\varepsilon_{\sigma}^{0;\text{corr}}$ gibt es verschiedene Verfahren. Wir haben uns dafür entschieden, diese Werte so zu wählen, dass die Elektronendichten der Orbitale im paramagnetischen Grundzustand der Gutzwiller-Wellenfunktion die gleichen Werte wie in der Dichtefunktionaltheorie besitzen. Mit dieser Korrektur bleibt die Topologie der Fermi-Fläche für die von uns gewählten Werte von U und J erhalten. Die im Folgenden aufgelisteten Ergebnisse ergeben sich aus dieser Korrektur und dem vollen atomaren Hamilton-Operator.

Zunächst betrachten wir die Ergebnisse für den lokalen Spin und die lokale Teilchenzahl. Abbildung 5.8 zeigt die Wahrscheinlichkeit dafür, eine Konfiguration mit einem bestimmten Spin beziehungsweise einer bestimmten Anzahl von Teilchen zu finden. Für die Berechnung dieser Werte wurde die paramagnetische Wellenfunktion verwendet. $n(\text{GT})$ beziehungsweise $s(\text{GT})$ bezeichnet in Abbildung 5.8 die Erwartungswerte bezüglich der Gutzwiller-Wellenfunktion $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$. Zum Vergleich tragen wir die Erwartungswerte $n(\Psi_0)$ beziehungsweise $s(\Psi_0)$ auf, die mit der unkorrelierten Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ berechnet wurden. Im vorliegenden Fall, in dem die Elektronendichten bei dem Wert der Dichtefunktionaltheorie fixiert wurden, sind die Werte identisch mit denen, die man aus einer entsprechenden Hartree-Fock-Rechnung erhält.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ und $|\Psi_0\rangle$ gering. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anzahl der Elektronen ist für $|\Psi_0\rangle$ breiter. Hier haben Konfigurationen mit der Elektronenanzahl zwei, drei, neun und zehn noch einen endlichen Beitrag. Für die Gutzwiller-Wellenfunktion $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ gehen diese Wahrscheinlichkeiten bereits gegen Null. Doch auch die Verteilung $n(\text{GT})$ für $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ hat kein scharfes Maximum. Das System befindet sich noch weit entfernt von der „minimalen Polarität“, siehe Abschnitt 4.1.

Betrachten wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den lokalen Spin, so sind die

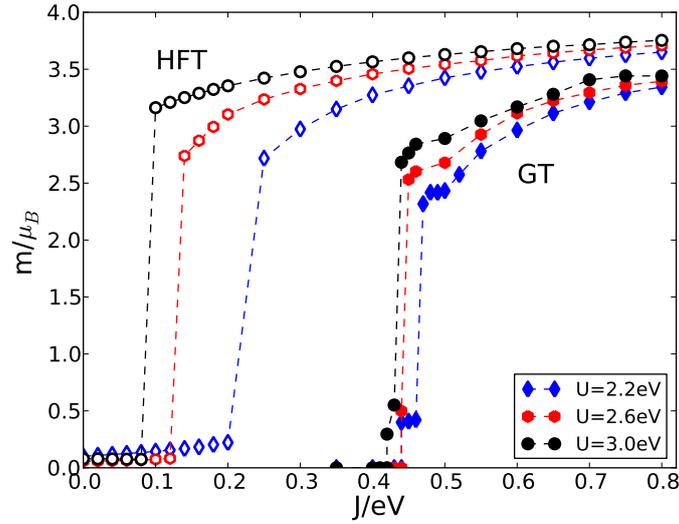


Abbildung 5.9.: Magnetisierung im Fünfband-Modell. Die offenen Symbole zeigen unsere Ergebnisse mit der Hartree–Fock-Näherung, die ausgefüllten Symbole sind unsere Ergebnisse mit der Gutzwiller-Wellenfunktion.

Unterschiede zwischen $s(\text{GT})$ und $s(\Psi_0)$ noch geringer. Mit Hilfe der Verteilung kann man den mittleren lokalen Spin durch

$$\langle (\hat{\mathbf{S}}_i)^2 \rangle = \sum_s p(s) s(s+1) \quad (5.2)$$

berechnen. Hierbei ist $p(s)$ die entsprechende Wahrscheinlichkeit aus der Verteilung. Damit ergibt sich bezüglich $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ der Wert $\langle (\hat{\mathbf{S}}_i)^2 \rangle = 2.013$, für $|\Psi_0\rangle$ ergibt sich der Wert $\langle (\hat{\mathbf{S}}_i)^2 \rangle_0 = 1.808$. Die Breite beider Verteilungen zeigt deutlich, dass man LaOFeAs nur schwerlich durch lokalisierte Spin-Modelle beschreiben kann.

5.2.2. Antiferromagnetische Ergebnisse

Nun betrachten wir die Ergebnisse für die antiferromagnetische Wellenfunktion. Der Ordnungsvektor der magnetischen Phase ist ebenfalls $\bar{\mathbf{Q}} = (0, \pi)$. Das geordnete magnetische Moment für diese Phase ist in Abbildung 5.9 in Abhängigkeit von J für drei verschiedene Werte von U dargestellt. Die Ergebnisse wurden zum einen mit der Hartree–Fock-Approximation und zum anderen mit der Gutzwiller-Theorie berechnet.

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse, die mit der Hartree–Fock-Wellenfunktion gewonnen wurden. Bereits für $J = 0$ ist die paramagnetische Phase instabil gegenüber der antiferromagnetischen Phase. In Abhängigkeit von U kann unterhalb von $J \approx 0.2 \text{ eV}$ ein kleines magnetisches Moment $0.1 - 0.25 \mu_B$ gefunden werden. Bei allen drei Werten von U findet man einen kritischen Wert für J , bei dem der Sprung in eine Phase mit großem magnetischen Moment ($m > 2.5 \mu_B$) stattfindet. Wird J noch

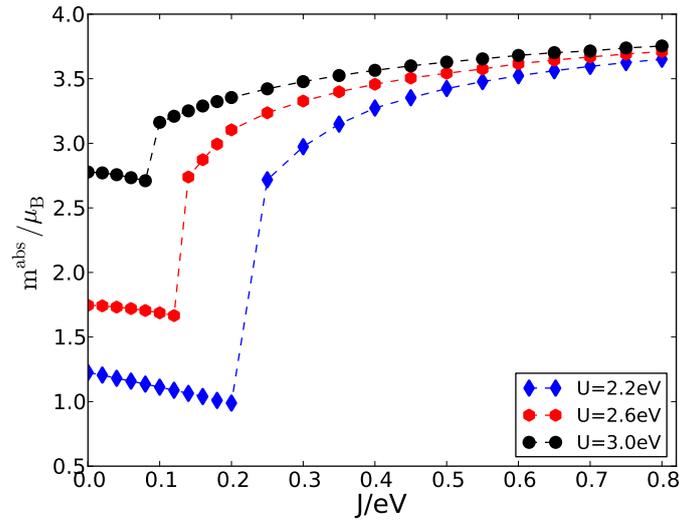


Abbildung 5.10.: Absolute Magnetisierung m^{abs} im Fünfband-Modell mit Hartree-Fock-Näherung.

größer, wächst auch das magnetische Moment langsam weiter an. Hierbei nähern sich die Kurven für die verschiedenen U -Werte einander an.

Untersucht man den Teil der Kurve mit kleinem magnetischen Moment genauer, so stellt man fest, dass es eine zusätzliche Ordnung gibt. Das gesamte magnetische Moment berechnet sich als die Summe der orbitalen magnetischen Momente, das heißt $m = \sum_{\sigma} m_{\sigma}$. Man findet, dass die Werte m_{σ} unterschiedliche Vorzeichen haben, das heißt, dass sich die orbitalen magnetischen Momente teilweise gegenseitig aufheben. Addiert man die Absolutwerte der orbitalen magnetischen Momente, das heißt $m^{\text{abs}} = \sum_{\sigma} |m_{\sigma}|$, so ergibt sich die Kurve aus Abbildung 5.10. Hier sieht man, dass bereits bei kleinem J die paramagnetische Symmetrie deutlich gebrochen ist. Solch ein Verhalten wird auch in den Hartree-Fock-Rechnungen von Bascones *et al.* geschildert [64]. Weiterhin ergibt sich das qualitativ gleiche Bild bei DFT+ U -Rechnungen von Cricchio *et al.* [65]. Qualitativ ähnliche Kurven zu Abbildung 5.9 findet man ebenfalls in einer Veröffentlichung von Yu *et al.* [66]. Hier wurde ein Vierband-Modell, in dem das $d_{z^2-r^2}$ -Orbital vernachlässigt wurde, mit Hilfe der Hartree-Fock-Approximation untersucht. Die Autoren diskutieren allerdings nicht die Möglichkeit einer orbitalen Ordnung.

Betrachten wir hingegen die Gutzwiller-Wellenfunktion, so erkennen wir, dass der paramagnetische Zustand über einen großen Bereich von J -Werten stabil ist. In einem kleinen Bereich um $J = 0.43$ eV findet der Übergang vom Paramagneten zum Antiferromagneten für alle U -Werte statt. In dem Bereich 0.40 eV $< J < 0.45$ eV gilt für das magnetische Moment $m \approx 0.5 \mu_B$. Eine unterschiedliche Ausrichtung der orbitalen magnetischen Momente, wie bei der Hartree-Fock-Wellenfunktion, ist hier nicht zu beobachten. Wählt man $J > 0.45$ eV, so gibt es einen drastischen Übergang zu einer antiferromagnetischen Phase mit großem magnetischen Moment. Hier gilt $m \gtrsim 2.5 \mu_B$. Ähnlich große Werte erhalten Yang *et al.* bei der Auswertung eines

Fünfband-Modells mit der Gutzwiller-Wellenfunktion und der variationellen Monte-Carlo-Methode [67]. Aufgrund des hohen numerischen Aufwands wurden jedoch nur zwei Variationsparameter verwendet.

Die im Vergleich zu der Hartree-Fock-Approximation wesentlich bessere Gutzwiller-Approximation zeigt also, dass die Stabilität der antiferromagnetischen Phase in der Hartree-Fock-Näherung bei weitem überschätzt wird. Nur in einem kleinen Bereich, der sich an die paramagnetische Phase anschließt, ist die antiferromagnetische Phase mit einem kleinen magnetischen Moment stabil. Das bedeutet, dass die Parameter in dem Material sehr fein aufeinander abgestimmt sein müssten, damit dieser Bereich des Modells im Material reproduziert wird. Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, dass dies eine Erklärung für das kleine magnetische Moment ist, da auch in anderen Eisen-basierten Supraleitern solch kleine magnetische Momente beobachtet werden. Daraus schließen wir, dass mit Hilfe des Fünfband-Modells die experimentellen Ergebnisse zu LaOFeAs nicht reproduziert werden können. Offensichtlich spielt die Hybridisierung der Eisen-3*d*-Orbitale mit den Arsen-4*p*-Orbitalen eine wichtige Rolle und sollte daher besser berücksichtigt werden. Das zugehörige Achtband-Modell im nächsten Abschnitt liefert die gewünschte, realistische Beschreibung der Leitungselektronen in LaOFeAs.

5.3. Achtband-Modell

Im Folgenden präsentieren wir Ergebnisse zum Achtband-Modell, die wir mit der Gutzwiller-Approximation erzielt haben. Im ersten und zweiten Unterabschnitt diskutieren wir die Ergebnisse zur paramagnetischen und antiferromagnetischen Phase. Im dritten Unterabschnitt beschreiben wir schließlich den Einfluss der Dotierung auf das geordnete magnetische Moment.

5.3.1. Paramagnetische Ergebnisse

Zunächst müssen wir auch im Achtband-Modell die Frage klären, welchen Einfluss die Doppelzählung der Coulomb-Wechselwirkung hat und wie sie gegebenenfalls korrigiert werden muss. Da das Achtband-Modell aus Eisen-3*d*-Orbitalen und Arsen-4*p*-Orbitalen besteht, ergibt sich eine zusätzliche Komplikation: Die Coulomb-Wechselwirkung tritt in unserem Hubbard-Modell nur in den Eisen-3*d*-Orbitalen auf. Die Elektronen in den Arsen-4*p*-Orbitalen sind davon nicht betroffen. Dies bedeutet, dass Elektronen aus den Eisen-3*d*-Orbitalen in die Arsen-4*p*-Orbitale fließen, um ihre Wechselwirkungsenergie zu verringern. Dieses unphysikalische Verhalten muss sicherlich korrigiert werden.

Diese Korrektur erfolgt wiederum mit Hilfe des Korrekturterms

$$\hat{H}_{\text{corr}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma \in 3d} \varepsilon^{0;\text{corr}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\uparrow} + \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma,\downarrow} \right). \quad (5.3)$$

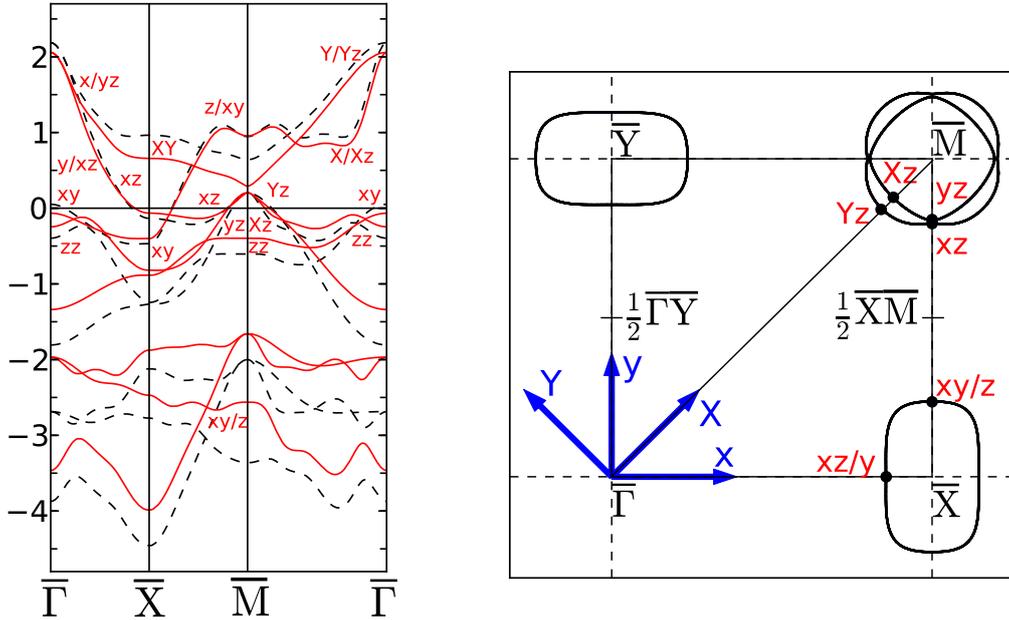


Abbildung 5.11.: Bandstruktur mit dem jeweiligen orbitalen Charakter und Fermi-Fläche in der paramagnetischen Phase für $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV.

Die Energie $\varepsilon^{0;\text{corr}}$ wird so gewählt, dass nach einer paramagnetischen Gutzwiller-Minimierung die Gesamtelektronenzahl der Eisen- $3d$ -Orbitale den Wert aus der Dichtefunktional-Rechnung beibehält. Die einzelnen Besetzungen der $3d$ -Orbitale dürfen sich ändern und tun dies auch. Insgesamt wird von uns nur der p - d -Fluss, nicht aber der Fluss innerhalb der d -Orbitale berichtigt. Korrekturen, wie sie im Fünfband-Modell notwendig waren, werden aber nicht gemacht: Der paramagnetische Fluss innerhalb der d -Orbitale ist klein und die Fermi-Fläche ändert sich nur wenig.

Nach diesen Vorbemerkungen vergleichen wir nun die Ergebnisse der unkorrelierten Bandstruktur mit den Ergebnissen bei endlichem U und J . Es fällt zunächst auf, dass das Band am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, das bei $U = 0$ eV noch knapp oberhalb der Fermi-Energie liegt (siehe Abbildung 3.3), mit größer werdender Wechselwirkung nach unten verschoben wird. Dies führt dazu, dass bei den moderaten Werten $U = 1.8$ eV und $J = 0.45$ eV das Band bereits unterhalb der Fermi-Energie liegt. Bei realistischeren Werten für U und J ändert sich dieses Bild nicht mehr.

Die Abbildung 5.11 zeigt die Bandstruktur und die Fermi-Fläche für $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV. Mit der Verschiebung des Bandes geht eine Veränderung der Topologie der Fermi-Fläche einher. Die Lochtasche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist für kleine Werte für U und J bereits verschwunden. Solch ein Verhalten wurde schon bei Gutzwiller-Rechnungen für Nickel beobachtet [68]. Die geringe Stabilität der Lochtasche am Punkt $\bar{\Gamma}$ zeigt sich auch in Bandstrukturrechnungen, zum Beispiel bei Cao *et al.*, siehe Abbildung 3.2 [28]. Für die Physik des Systems spielt diese Tasche wohl keine große

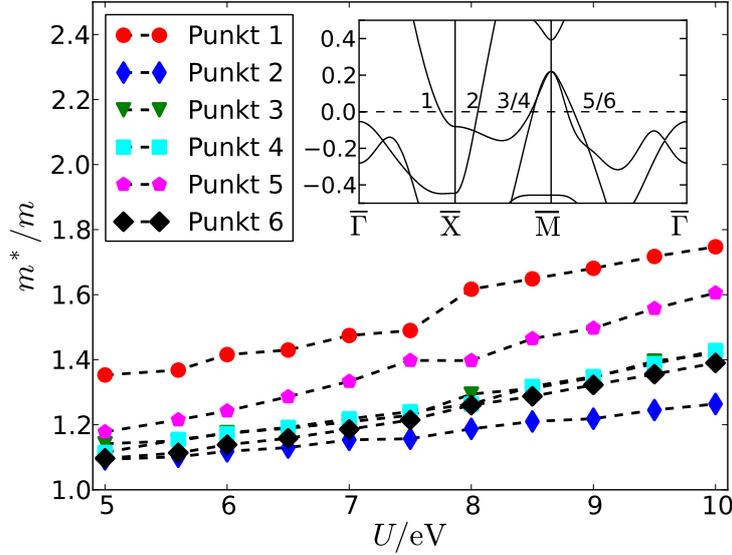


Abbildung 5.12.: Massenrenormierung der Quasiteilchen an der Fermi-Energie für $J/U = 0.075$.

Rolle, da die physikalischen Eigenschaften vielmehr durch die Elektronentaschen am \bar{X} - beziehungsweise \bar{Y} -Punkt und den Lochtaschen am \bar{M} -Punkt dominiert werden.

Die Fermi-Fläche bei $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV zeigt, dass die Korrelationen die Elektronentaschen am \bar{X} - und am \bar{Y} -Punkt kleiner werden lassen. Weiterhin vergrößert sich die innere Lochtasche am \bar{M} -Punkt, während die äußere Tasche entlang der $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} -Linie etwas eingedrückt wird. Insgesamt kann man aber festhalten, dass die Ergebnisse der Dichtefunktionaltheorie nur leicht geändert werden.

Als nächstes betrachten wir die Renormierung der Masse der Quasiteilchen in der paramagnetischen Phase. Diese ist durch die Renormierung der Fermi-Geschwindigkeit definiert, das heißt $m^*/m = v_{F,DFT}/v_F$. Die Ergebnisse für die Renormierung in Abhängigkeit von J bei $J/U = 0.075$ sind in Abbildung 5.12 gezeigt. Die Bezeichnung der Punkte an der Fermi-Kante, an denen die Renormierung der Quasiteilchenmasse bestimmt wurde, sind in der eingefügten Grafik der Abbildung 5.12 eingezeichnet.

Die Renormierung der Quasiteilchenmasse wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt. Als erster Faktor ist der orbitale Charakter des Bandes an der entsprechenden Stelle wichtig. Nur die kinetische Energie der $3d$ -Orbitale wird renormiert. Hat das Band also einen überwiegenden d -Charakter, so entspricht die Renormierung dem q -Faktor für das entsprechende Orbital. Für $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV sind die q -Faktoren der d -Orbitale ähnlich und man findet $q_d^2 \approx 0.65$, sodass der Renormierungsfaktor von reinen d -Bändern $(1/q_d)^2 \approx 1.5$ ist. Wenn ein Band einen höheren p -Charakter hat, so wird die Renormierung der Quasiteilchenmasse kleiner. Erhöht man U um ein Elektronenvolt, so erhöht sich der Renormierungsfaktor um ungefähr 3%.

Der zweite wichtige Faktor für die Größe von m^*/m ist die Verschiebung der Bänder.

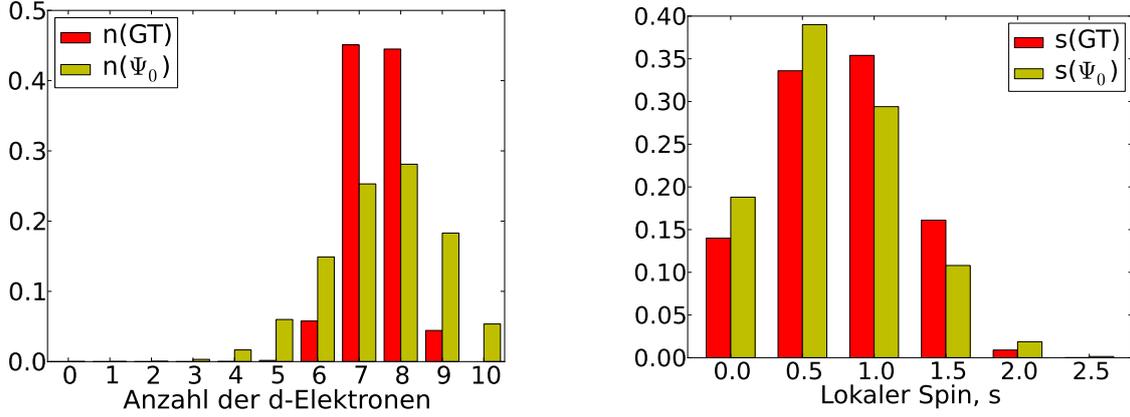


Abbildung 5.13.: Lokale Teilchenzahl und lokaler Spin in der paramagnetischen Phase für $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV.

Wie am Punkt 1 in Abbildung 5.12 zu sehen, kann sich die Steigung eines Bandes in der Nähe der Fermi-Energie stark ändern. Daher kann eine kleine Verschiebung des Bandes einen großen Einfluss auf die Renormierung der Quasiteilchenmasse ausüben. Wie in der unkorrelierten Bandstruktur in Abbildung 3.3 zu sehen ist, wird die Steigung des zweiten Bandes von oben am \bar{X} -Punkt unterhalb der Fermi-Energie schlagartig kleiner. Dieses Band wird durch die Korrelationen nach oben geschoben, siehe Abbildung 5.11. Dies hat einen starken Einfluss auf v_F und damit auch auf m^*/m und führt dazu, dass am Punkt 1 die größte Quasiteilchenrenormierung beobachtet wird.

Ähnliche Ergebnisse für m^*/m werden in verschiedenen Studien gefunden, in denen die Modelle für LaOFeAs mit Hilfe der Dynamischen Molekularfeldtheorie gelöst wurden [69–71]. In diesen Studien werden zwar kleinere Werte für U und größere Werte für das U/J -Verhältnis verwendet, allerdings wird jeweils nur ein Dichte-artiger atomarer Hamilton-Operator benutzt. Die gleichen Einschränkungen gelten auch für eine DFT+Gutzwiller-Studie von Wang *et al.* [72]. Hier werden die Ergebnisse der Gutzwiller-Wellenfunktion als neue Eingabeparameter für die Dichtefunktional-Rechnungen verwendet. Dieser Zyklus wird so lange wiederholt, bis die Ergebnisse konvergieren. In diesen Rechnungen wird die Bandbreite ungefähr um einen Faktor zwei renormiert.

Als letzten Punkt der Ergebnisse in der paramagnetischen Phase betrachten wir die Verteilung der lokalen Teilchenzahl und des lokalen Spins. Abbildung 5.13 zeigt diese Ergebnisse für $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV. Man sieht deutlich, dass die d^7 - und d^8 -Elektronbesetzungen am wahrscheinlichsten sind. Diese Beobachtung passt gut zu dem Ergebnis, dass sich an einem Eisenatom 7.47 Elektronen befinden. Was die lokale Teilchenzahl angeht, unterscheiden sich die Werte der Gutzwiller-Wellenfunktion $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ deutlich von den Ergebnissen der optimalen, unkorrelierten Funktion $|\Psi_0\rangle$. Für diese Funktion ist die Verteilung wesentlich breiter. Daraus lässt sich schließen, dass die Ladungsfluktuationen durch die Korrelationen deutlich unterdrückt werden.

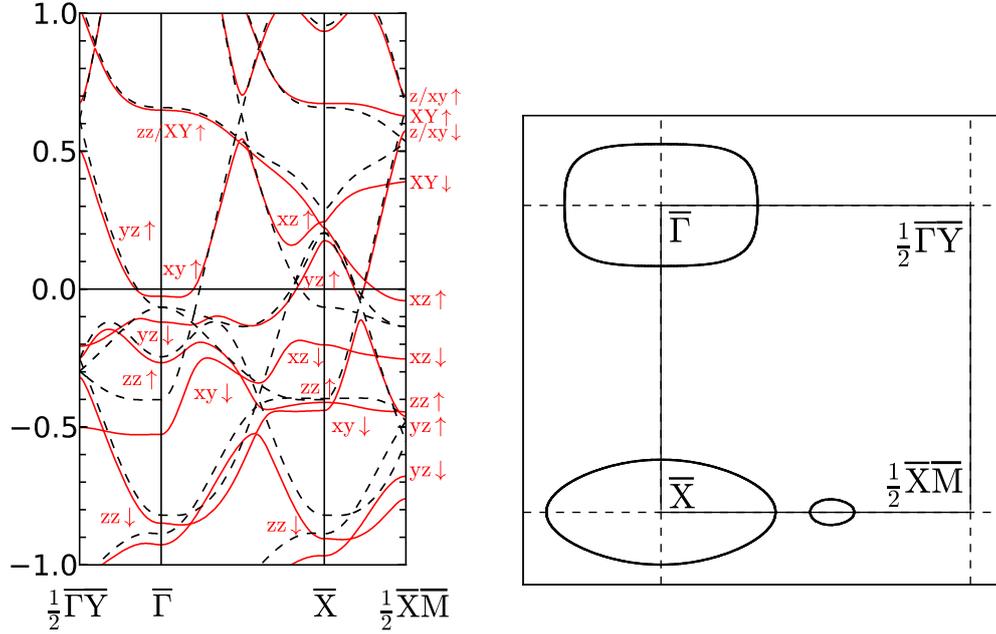


Abbildung 5.14.: Bandstruktur in der antiferromagnetischen Phase bei $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV in der Nähe der Fermi-Energie.

Betracht man dagegen die Verteilung des lokalen Spins, so unterscheiden sich beide Funktionen nur wenig. Beide Verteilungen sind recht breit und nur für $s = 2.5$ ist die Wahrscheinlichkeit fast Null, diese Spinkonfiguration zu finden. Für $s = 2$ ist die Wahrscheinlichkeit ebenfalls reduziert. Wir können wieder den Erwartungswert des lokalen Spins durch $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle = \sum_s p(s)s(s+1)$ berechnen. Für $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$ ergibt sich $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle = 1.62$ und für $|\Psi_0\rangle$ ergibt sich $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle_0 = 1.41$. Diese Werte unterscheiden sich wesentlich von den Werten, die in lokalen Spin-Modellen verwendet werden. Hier legt man $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle_{s=3/2} = 15/4$ für $s = 3/2$ und $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle_{s=1} = 2$ für $s = 1$ zu Grunde. Abschließend berechnen wir noch den Wert für den effektiven, lokalen Spin für $|\Psi_G^{\text{opt}}\rangle$. Mit $\langle(\hat{\mathbf{S}}_i)^2\rangle = s_{\text{eff}}(s_{\text{eff}} + 1) = 1.62$ ergibt sich $s_{\text{eff}} = 0.87$. Somit erhält man für den Erwartungswert des lokalen magnetischen Moments $m_{\text{lok}} = 1.74 \mu_B$. Er ist deutlich größer als das geordnete magnetische Moment. Das lokale Moment und das geordnete Moment unterscheiden sich drastisch. Aus diesen Ergebnissen kann man – wie im Fünfband-Modell – schließen, dass LaOFeAs nicht durch ein lokales Spin-Modell beschrieben werden kann.

5.3.2. Antiferromagnetische Ergebnisse

Die Ergebnisse für die antiferromagnetische Phase zeigen, dass das magnetische Moment in LaOFeAs gut durch den Bandmagnetismus von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen beschrieben wird.

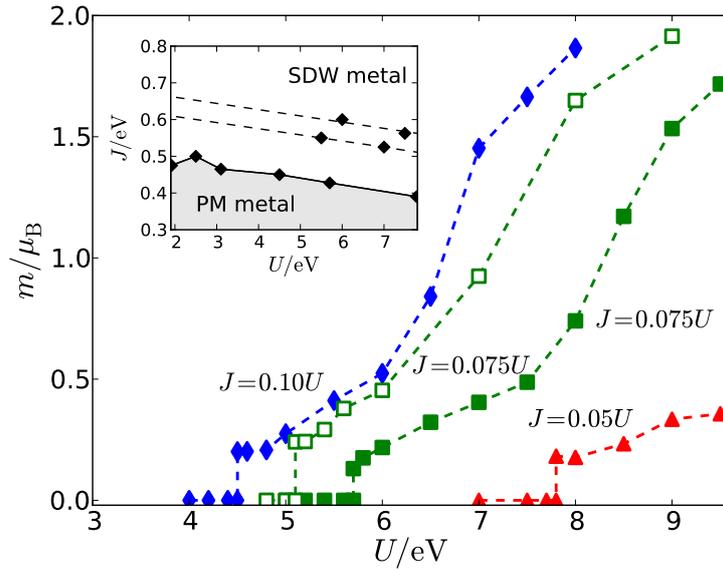


Abbildung 5.15.: Magnetisierung in Abhängigkeit von J bei verschiedenen J/U -Quotienten. Das eingefügte Bild zeigt den Phasenübergang in Abhängigkeit von U und J . Entlang der gestrichelten Linien ist das magnetische Moment nahezu konstant.

Zunächst betrachten wir die Bandstruktur von LaOFeAs in einem Zustand mit endlicher Magnetisierung. Die Abbildung 5.14 zeigt neben den Bändern auch die Fermi-Fläche in dieser Phase. Die durchgängigen, roten Linien in der Bandstruktur in Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse für die Spin-Dichte-Welle bei $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV. Die gestrichelten Linien zeigen die entsprechenden zurückgefalteten Bänder der paramagnetischen Phase. Die Fermi-Fläche wurde ebenfalls für die Spin-Dichte-Welle berechnet.

Wie man sieht, bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Bändern der antiferromagnetischen Phase und den zurückgefalteten Bändern der paramagnetischen Phase. Insbesondere am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, in der Nähe von \bar{X} und zwischen \bar{X} und $(1/2)\bar{X}\bar{M}$ ergeben sich Lücken in den Bändern der Spin-Dichte-Welle und die Topologie der Fermi-Fläche ändert sich. Der irreduzible Teil der Fermi-Fläche besteht nun aus drei Taschen, wobei die Tasche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt eine Elektrontasche ist. Dagegen haben die Taschen am \bar{X} -Punkt und zwischen \bar{X} und $(1/2)\bar{X}\bar{M}$ Lochcharakter.

Das magnetische Moment in Abhängigkeit von U bei festem U/J -Wert ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Die ausgefüllten Datenpunkte zeigen die Ergebnisse bei Rechnungen mit dem vollen atomaren Hamilton-Operator. Die Kurve mit den offenen Symbolen wurde mit dem atomaren Hamilton-Operator berechnet, der lediglich Dichte-artige Terme enthält. Abbildung 5.15 zeigt, dass für einen großen Bereich von U und J das magnetische Moment kleine Werte annimmt. Diese Werte liegen in dem Bereich zwischen $m = 0.3 \mu_B$ und $m = 0.8 \mu_B$, in dem auch die experimentellen Ergebnisse liegen. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass der atomare Hamilton-

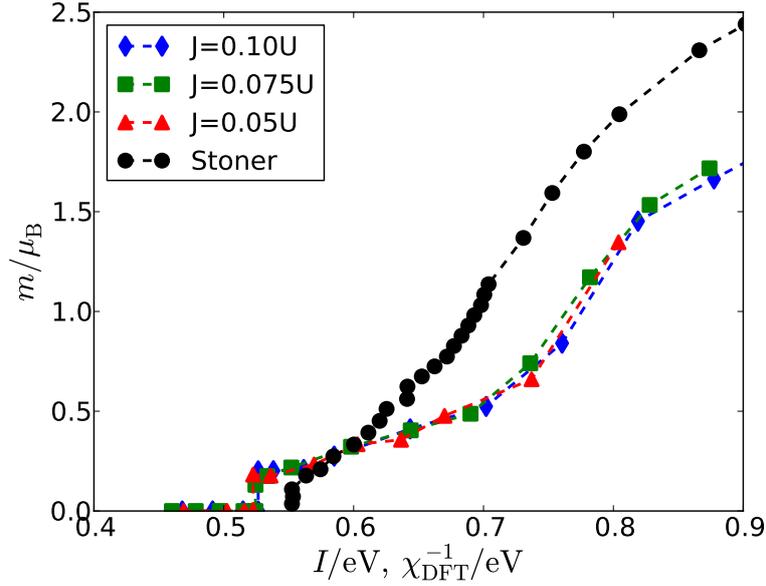


Abbildung 5.16.: Das geordnete magnetische Moment in Abhängigkeit von der Niederenergieskala $I = J + 0.017U$.

Operator einen wichtigen Einfluss auf die Größe des magnetischen Moments hat. Die beiden Kurven für $J = 0.075U$ haben die gleiche Form. Vergleicht man allerdings das magnetische Moment bei festem U , so können Unterschiede von über einem Faktor zwei auftreten. Daher ist es wichtig mit dem vollen atomaren Hamilton-Operator zu rechnen, um quantitativ korrekte Ergebnisse zu erhalten.

Ähnlich kleine Werte für das geordnete magnetische Moment erhalten Aichhorn *et al.* und Yin *et al.* in selbstkonsistenten Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie und der Dynamischen Molekularfeldtheorie (DFT+DMFT) [73, 74]. In beiden Veröffentlichungen stehen die Ergebnisse in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Verwunderlich bei diesen Arbeiten ist allerdings, dass Aichhorn *et al.* mit $U = 2.7$ eV und $J = 0.8$ eV rechnen, während Yin *et al.* $U = 5.0$ eV und $J = 0.7$ eV verwenden.

In Abbildung 5.15 ist deutlich zu sehen, dass die Kurven mit den unterschiedlichen J/U -Werten eine ähnliche Form haben. Durch die Einführung einer Niederenergieskala werden diese Kurven auf eine einzige Kurve projiziert. Zur Ableitung dieser Niederenergieskala betrachten wir das eingefügte Phasendiagramm in Abbildung 5.15. Es zeigt den Phasenübergang zwischen der paramagnetischen Phase und der Spindichte-Welle. Zwischen $U = 3.0$ eV und $U = 8.0$ eV kann die Grenze dieses Phasenübergangs durch eine Gerade approximiert werden. Entlang dieser Geraden ist das magnetische Moment nahezu konstant. Ebenso ist entlang der beiden gestrichelten Linien das magnetische Moment in guter Näherung konstant. Diese Beobachtung wird benutzt, um eine Niederenergieskala zu definieren, zwischen der ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Stärke der Wechselwirkungen und der Größe des magnetischen Moments hergestellt werden kann.

Die Gleichung für die Gerade im Phasendiagramm in Abbildung 5.15 lautet $J_c = I_c - 0.017U$, wobei $I_c = 0.52 \text{ eV}$ derjenige Wert ist, an dem die Gerade die J -Achse schneidet. Weiterhin verlaufen parallel zu dieser Geraden weitere Geraden, entlang derer der Wert für das geordnete magnetische Moment nahezu konstant ist. Die Schnittpunkte I dieser Geraden mit der J -Achse lassen sich aus $I \equiv J + 0.017U$ errechnen. Der Achsenabschnitt I lässt sich als Niederenergieskala identifizieren, die die Größe des magnetischen Moments bestimmt. Die Abhängigkeit des magnetischen Moments von I ist in Abbildung 5.16 zu sehen. In dieser Abbildung fallen die Kurven mit unterschiedlichen J/U -Werten zusammen. Die Abbildung zeigt auch die Abhängigkeit des magnetischen Moments von $\chi_{\text{DFT}}^{-1} = \Delta/m(\Delta)$. Die Ergebnisse hierfür wurden bereits in Abbildung 3.5 gezeigt. Sie erlauben einen Vergleich der Ergebnisse der unkorrelierten Bandstruktur unter Verwendung der Stoner-Approximation mit den Ergebnissen der Gutzwiller-Rechnungen. Die Kurven sind qualitativ sehr ähnlich: In beiden Fällen muss der gleiche Mechanismus für die Magnetisierung verantwortlich sein. Der Magnetismus in diesem System besitzt einen starken itineranten Charakter und kann als Bandmagnetismus von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen verstanden werden. Weiterhin zeigt die effektive Niederenergieskala $I \equiv J + 0.017U$, dass hauptsächlich die Hund'sche Kopplung J die Größe des magnetischen Moments bestimmt.

In diesem Zusammenhang ist es lehrreich, die Größe der Hund'schen Kopplung J näher zu betrachten. Nehmen wir an, dass das geordnete magnetische Moment die Größe $0.7 \mu_B$ besitzt, so hat das zugehörige I den Wert 0.73 eV . Für die drei J/U -Verhältnisse $0.1, 0.075$ und 0.05 findet man die entsprechenden J -Werte $J_{0.1} = 0.62 \text{ eV}$, $J_{0.075} = 0.59 \text{ eV}$ und $J_{0.05} = 0.54 \text{ eV}$. Diese Werte liegen sehr nahe an dem Wert $J_{\text{int}} = 0.57 \text{ eV}$, den wir im Unterabschnitt 3.2.2 durch die lineare Extrapolation der Werte der Eisenionen erhalten haben. Unsere Parameterwahl ist also konsistent.

Unser physikalisches Bild der antiferromagnetischen, metallischen Phase von LaO-FeAs können wir einem weiteren Test unterziehen. Hierzu betrachten wir die Spin-Suszeptibilität $\chi = m/\Delta$. Berechnen wir diese mit der Gutzwiller-Theorie für die drei J/U -Werte, so erhalten wir die drei in Abbildung 5.17 gezeigten Kurven mit ausgefüllten Symbolen. Bei kleinerem J/U -Wert benötigt man ein größeres U , um den gleichen Wert für die Magnetisierung zu erhalten. Daher sind Kurven mit kleinerem J/U -Wert stärker korreliert. Dies steht in Einklang mit der Fermi-Flüssigkeitstheorie. Für Landau-Quasiteilchen berechnet sich die Spin-Suszeptibilität durch

$$\chi = \chi_0 \frac{m^*/m}{1 + F_0^A}. \quad (5.4)$$

Hierbei ist χ_0 die unkorrelierte Suszeptibilität und F_0^A ist der Landau F -Parameter für die magnetische Suszeptibilität. Die Kurven mit offenen Symbolen in Abbildung 5.17 beschreiben die Ergebnisse für $\frac{\chi}{m^*/m}(1 + F_0^A)$ mit $F_0^A = 0.10$. Wir rechnen also die Einflüsse der Korrelationen heraus, einerseits die Erhöhung der Zustandsdichte (erhöhte effektive Masse) und andererseits die Veränderung des Austausch-Korrelationslochs

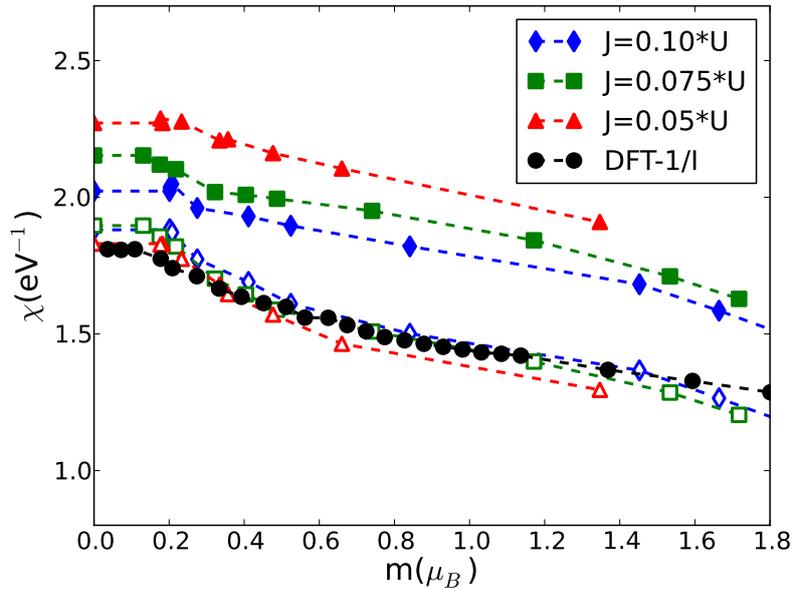


Abbildung 5.17.: Magnetische Suszeptibilität $\chi = m/\Delta$. Die offenen Symbole sind die Datenpunkten für $\frac{\chi}{m^*/m}(1 + F_0^A)$ mit $F_0^A = 0.10$.

(Landau F -Parameter). Für alle Werte von m genügt es, den Landau-Parameter $F_0^A = 0.10$ zu wählen, um eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Stoner-Approximation zu erhalten, $\chi_0 \approx \chi_{\text{DFT}}$. Diese beinahe perfekte Übereinstimmung von χ_0 mit χ_{DFT} zeigt, dass sich die Fermi-Flüssigkeitstheorie für LaOFeAs gut anwenden lässt, und untermauert unsere Vorstellung vom Bandmagnetismus von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen in LaOFeAs.

5.3.3. Dotierung

Zuletzt betrachten wir noch den Einfluss der Dotierung auf das magnetische Moment. Es sei vorweg angemerkt, dass derzeit noch nicht ganz klar ist, wie sich eine Dotierung der Eisen-basierten Supraleiter theoretisch korrekt behandeln lässt. In den Kupraten kann nur in die isolierenden Zwischenschichten dotiert werden, damit Supraleitung in den Kupferoxid-Schichten auftritt. Hier wird durch die Dotierung hauptsächlich die Anzahl der Elektronen in der Kupferoxid-Schicht geändert. Auf diese Weise ist auch eine Dotierung in den Eisen-basierten Supraleitern möglich. Allerdings gibt es auch Materialien, bei denen trotz direkter Dotierung in die Eisenpniktid-Schicht Supraleitung auftritt. Das prominenteste Beispiel dafür ist wohl BaFe_2As_2 . In diesem Material kann ein Teil der Eisenatome durch Kobalt ersetzt werden und man erhält $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [47]. Bislang ist noch unklar, wie eine solche Dotierung am besten in Modellen beschrieben werden kann, da hier noch zusätzliche Effekte, insbesondere Streuung an den Kobaltatomen, auftreten.

In unserer Betrachtung der Dotierung ändern wir nur die Anzahl der Elektronen

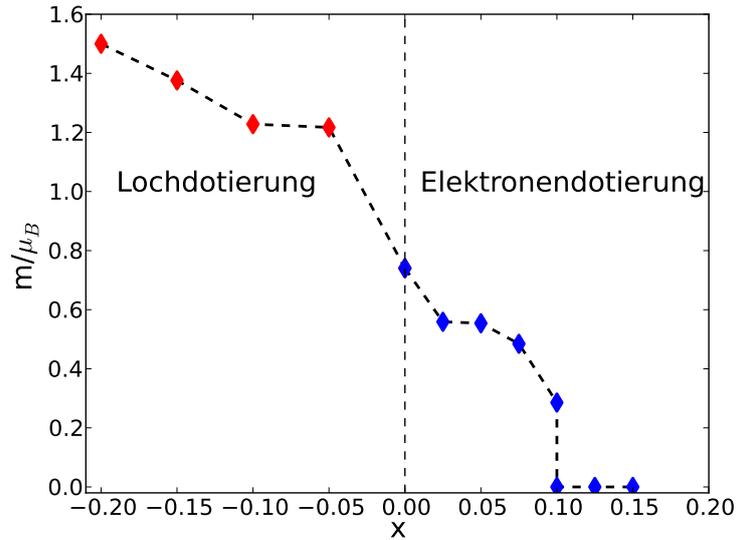


Abbildung 5.18.: Magnetisierung aufgetragen gegen die Dotierung x .

in der Eisenarsenid-Schicht. Alle weiteren Eigenschaften bleiben gleich. Dies entspricht der Approximation starrer Bänder, das heißt, es wird weiterhin der Tight-Binding-Operator verwendet, der für $x = 0$ hergeleitet wurde. Mit einem solchen Vorgehen versuchen wir, die Dotierung in die LaO-Schicht zu beschreiben, bei der die Eigenschaften der FeAs-Schicht weitgehend unverändert bleiben. Um die Elektronenanzahl einzustellen, wird entsprechend das Fermi-Niveau angepasst. Diese Rechnungen wurden bei $U = 8.0$ eV und $J = 0.60$ eV durchgeführt.

Abbildung 5.18 zeigt die Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Dotierung. Nach rechts hin ist die Elektronendotierung aufgetragen. In Übereinstimmung mit dem Experiment wird das magnetische Moment bei steigender Dotierung kleiner. Bei $x_E^c > 0.10$ verschwindet es schließlich. Dieser Wert ist um einen Faktor 2.5 größer als der im Experiment gemessene Wert von $x_E^c \approx 0.04$ [21].

Für die Lochdotierung ergibt sich ein komplett anderes Bild. Hier steigt das magnetische Moment in Abhängigkeit der Dotierung x_L . Bereits eine geringe Dotierung von $x_L = 0.05$ genügt, damit sich das magnetische Moment nahezu verdoppelt. Dies ist ungewöhnlich und kann durch Experimente nicht bestätigt werden. Für LaOFeAs gibt es nach unserem Wissensstand keine Proben mit Lochdotierung. Bei $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ergibt sich mit größerem Kaliumgehalt eine Lochdotierung und das magnetische Moment wird mit größerer Dotierung kleiner und verschwindet bei $x_L^c \approx 0.25$ [47]. Es ist aber unklar, inwiefern sich diese Ergebnisse auf LaOFeAs übertragen lassen.

Abschließend lässt sich feststellen, dass unsere Ergebnisse im Fall einer Elektronendotierung in die isolierende Schicht mit den experimentellen Ergebnissen qualitativ übereinstimmen. Im Fall einer Lochdotierung erhalten wir einen raschen Anstieg des magnetischen Moments. Dieses Ergebnis ist überraschend, allerdings fehlen bislang experimentelle Daten mit denen wir unsere Rechnungen vergleichen können. Solche

Experimente wären wünschenswert, da wir daraus eine Aussage über die Gültigkeit der Approximation starrer Bänder gewinnen könnten. Die bisherigen Ergebnisse bei Dotierung zeigen, dass es auf alle Fälle erforderlich ist, die Gutzwiller-Methode weiter zu entwickeln, um den Ladungsfluss konsistent zu beschreiben.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Materialklasse der Hochtemperatur-Supraleiter zeichnet sich durch starke elektronische Korrelationen aus. Das Phasendiagramm der Kupfer-basierten Supraleiter ist jedoch so komplex, dass eine umfassende Theorie bis heute nicht existiert. Ebenso ist der mikroskopische Paarungsmechanismus der Supraleitung noch nicht vollständig verstanden. Das Phasendiagramm der Eisen-basierten Hochtemperatur-Supraleiter ist strukturell viel einfacher, da selbst die magnetische Phase metallisch ist. Gelingt erst einmal eine zufriedenstellende quantitative Beschreibung der normalleitenden (paramagnetischen und antiferromagnetischen) Phasen, so kann die Erklärung der Supraleitung mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden.

6.1. Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit beschreiben wir die paramagnetische und die antiferromagnetische Phase von Lanthanoxid-Eisenarsenid (LaOFeAs) mit Hilfe der Gutzwiller-Wellenfunktion für Mehrband-Hubbard-Modelle. Die Gutzwiller-Theorie beschreibt eine mikroskopisch fundierte Theorie einer Landau-Fermi-Flüssigkeit und liefert die Bandstruktur der Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen. Für LaOFeAs erklärt die Gutzwiller-Theorie den itineranten Antiferromagnetismus als Bandmagnetismus der Quasiteilchen mit einem kleinen geordneten magnetischen Moment, wie es im Experiment beobachtet wird. In der Dichtefunktionaltheorie und in Hartree-Fock-Rechnungen wird das Moment bei weitem überschätzt. Mit Hilfe der Gutzwiller-Wellenfunktion werden die normalleitenden Phasen von LaOFeAs erfolgreich beschrieben.

Startpunkt der Untersuchungen ist ein Dreiband-Hubbard-Modell für LaOFeAs . Unsere Rechnungen reproduzieren die Ergebnisse anderer Gruppen, sodass wir sicher sein können, dass unser Minimierungsalgorithmus und unsere Programme korrekt arbeiten. Das Dreiband-Modell vernachlässigt zwei Bänder in der Nähe der Fermi-Energie. Daher kann es die Leitungselektronen in LaOFeAs nicht angemessen beschreiben, auch wenn die Ergebnisse – ein kleines magnetisches Moment in einem großen Parameterbereich – ermutigend sind.

Für das realistischere Fünfband-Hubbard-Modell finden wir allerdings, dass die Vorhersagen des Dreiband-Hubbard-Modells nicht reproduziert werden. Im Fünfband-Modell dominieren die paramagnetische Phase für kleine bis mäßig starke Coulomb-Parameter und die antiferromagnetische Phase mit großem geordneten Moment

im verbleibenden Parameterraum. Selbst wenn man berücksichtigt, dass wir die Gutzwiller-Wellenfunktion nur näherungsweise auswerten und diese selbst nur einen approximativen Grundzustand darstellt, so lassen unsere Ergebnisse erkennen, dass auch das Fünfband-Modell keine angemessene Beschreibung der Leitungselektronen in LaOFeAs liefert.

Die Elektronen in den Eisen- $3d$ -Orbitalen und in den Arsen- $4p$ -Orbitalen der FeAs-Ebenen zeigen eine (polar-)kovalente Bindung. In der Bandstruktur spiegelt sich dies dadurch wider, dass die energetisch von den fünf d -artigen Bändern abgespaltenen drei p -artigen Bänder einen erheblichen d -Charakter besitzen. Eine formale Trennung der Bänder („downfolding“) kann zu keinem sinnvollen Hubbard-Modell führen. Daher müssen alle acht Bänder zugleich behandelt werden. Für das Achtband-Hubbard-Modell findet sich tatsächlich ein großer Parameterbereich, für den ein kleines geordnetes magnetisches Moment existiert. Insgesamt kann die antiferromagnetische Phase von LaOFeAs als Bandmagnetismus von Landau-Gutzwiller-Quasiteilchen verstanden werden.

Unsere Ergebnisse liefern nicht nur eine quantitative Beschreibung der magnetischen Phase von LaOFeAs. Sie zeigen insbesondere, dass sowohl elektronische Korrelationen als auch die Arsen- $4p$ -Orbitale explizit berücksichtigt werden müssen, um qualitativ und quantitativ richtige Ergebnisse für LaOFeAs zu erhalten. Eine korrekte mikroskopische Beschreibung der supraleitenden Phase muss die Arsen-Orbitale ebenfalls in die Betrachtungen einbeziehen.

6.2. Ausblick

Aufbauend auf unseren Ergebnissen gibt es verschiedene Möglichkeiten, unsere Arbeit zu erweitern. In diesem kurzen Ausblick zeigen wir vier dieser Möglichkeiten auf.

Tiefere Einblicke in die Physik der Gutzwiller-Wellenfunktion für Multiband-Hubbard-Modelle erlaubt die *zeitabhängige* Gutzwiller-Approximation, wie sie von Seibold für das Einband-Hubbard-Modell eingeführt und in den letzten Jahren von Seibold, Büne-
mann und von Oelsen für Multiband-Hubbard-Modelle ausgearbeitet wurde [75–78]. Mit dieser Methode ist es möglich, dynamische Zweiteilchen-Korrelationsfunktionen für Multiband-Hubbard-Modelle im Rahmen der Fermi-Flüssigkeitstheorie zu berechnen. Die dynamischen Strukturformfaktoren, wie zum Beispiel die Spin-Suszeptibilität, können gemessen werden, sodass ein detaillierter Vergleich mit experimentellen Daten möglich wird.

In Multiband-Hubbard-Modellen arbeiten wir derzeit mit einem fest vorgegebenen Tight-Binding-Operator. Wir müssen aber davon ausgehen, dass die elektronischen Korrelationen den Elektronentransfer ändern. Diese Rückkopplung auf den Elektronentransfer kann durch ein Dichtefunktional+Gutzwiller-Schema berücksichtigt werden [72, 79–81]. Die Implementierung dieses Ansatzes ermöglicht uns, die Änderung des Elektronentransfers und den damit möglicherweise verbundenen Ladungsfluss

genauer zu studieren. Außerdem kann ein solcher Ansatz helfen, die experimentell realisierte Gitterstruktur von LaOFeAs zu reproduzieren.

Weiterhin sollte die supraleitende Phase von Fluor-dotiertem $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ untersucht werden. Die Aufgabe besteht darin zu untersuchen, ob und gegebenenfalls für welche Dotierungen x ein variationeller Grundzustand mit Cooper-Paaren energetisch günstiger als der para- oder antiferromagnetische Gutzwiller-Zustand ist. Die Gutzwiller-Theorie für Wellenfunktionen mit Cooper-Paaren wurde bereits in [19] analytisch ausgearbeitet. Allerdings tritt Supraleitung bei der näherungsfreien Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion im Grenzfall hoher Dimensionen ($D = \infty$) für ein Einband-Modell nicht auf [82]. Das Auftreten von Supraleitung in einem Mehrband-Modell im Grenzfall hoher Dimensionen ist daher unwahrscheinlich. Eine weniger starke Approximation bei der Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion ist also nötig.

In einer neueren Arbeit wurde zusammen mit Gebhard und Bünemann aufgezeigt, wie sich Korrekturen in endlichen Dimensionen mit einer diagrammatischen Störungstheorie systematisch bestimmen lassen [83]. Die (perturbativen) Ergebnisse sind im Bereich von schwachen bis mittelstarken Korrelationen ($U \lesssim W$) sehr zuverlässig. Für das Einband-Hubbard-Modell in zwei Dimensionen konnten so interessante Korrelationsphänomene beschrieben werden, wie zum Beispiel die Verformung der Fermi-Fläche und die Pomeranchuk-Instabilität des Fermi-Körpers. Die Erweiterung des diagrammatischen Formalismus auf Multiband-Hubbard-Modelle ist ein aktuelles Forschungsprojekt.

Die kontrollierte Auswertung magnetischer und supraleitender Gutzwiller-korrelierter Wellenfunktionen für Multiband-Hubbard-Modelle in endlichen Dimensionen ist erreichbar und sollte in naher Zukunft möglich sein. Sie liefert die Basis für eine approximative, aber vernünftige Beschreibung von Übergangsmetallen und ihren Verbindungen, wie zum Beispiel den Eisenarseniden.

A. Äquivalenz der Gutzwiller-Wellenfunktionen

Gemäß der Darstellung aus [20] wird in diesem Abschnitt gezeigt, dass die beiden durch

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \hat{P}_i |\Psi_0\rangle = \prod_{i,I} \lambda_{i;I}^{\hat{m}_{i;I}} |\Psi_0\rangle \quad (\text{A.1})$$

und

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \hat{P}'_i |\Psi'_0\rangle = \prod_i g_i^{\hat{d}_i} |\Psi'_0\rangle \quad (\text{A.2})$$

definierten Gutzwiller-Wellenfunktionen äquivalent sind. Hierzu verwenden wir die Operator-Identitäten

$$\hat{m}_{i;\emptyset} = 1 - \hat{n}_{i;\uparrow} - \hat{n}_{i;\downarrow} + \hat{d}_i, \quad (\text{A.3a})$$

$$\hat{m}_{i;s} = \hat{n}_{i;s} - \hat{d}_i, \quad (\text{A.3b})$$

um den lokalen Gutzwiller-Operator \hat{P}_i aus Gleichung (A.1) durch

$$\hat{P}_i = \left(\frac{\lambda_{i;\emptyset} \lambda_{i;d}}{\lambda_{i;\uparrow} \lambda_{i;\downarrow}} \right)^{\hat{d}_i} \lambda_{i;\emptyset} \left(\frac{\lambda_{i;\uparrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\uparrow}} \left(\frac{\lambda_{i;\downarrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\downarrow}} \quad (\text{A.4})$$

auszudrücken. Indem man $g_i = (\lambda_{i;\emptyset} \lambda_{i;d}) / (\lambda_{i;\uparrow} \lambda_{i;\downarrow})$ setzt, erhält man für Gleichung (A.1) den Ausdruck

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \hat{P}'_i |\Phi_0\rangle \quad (\text{A.5})$$

mit

$$|\Phi_0\rangle = \prod_i \lambda_{i;\emptyset} \left(\frac{\lambda_{i;\uparrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\uparrow}} \left(\frac{\lambda_{i;\downarrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\downarrow}} |\Psi_0\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Vergleicht man nun die Gleichungen (A.2) und (A.5), so erkennt man, dass in dem Fall, in dem $|\Phi_0\rangle$ ein Einteilchen-Produktzustand ist, die Äquivalenz von (A.1) und (A.2) gezeigt ist. Nimmt man an, dass $|\Psi_0\rangle$ ein Einteilchen-Produktzustand ist, so existiert eine Darstellung

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\gamma=1}^N \hat{h}_\gamma^\dagger |0\rangle \quad (\text{A.7})$$

mit den Erzeugungsoperatoren

$$\hat{h}_\gamma^\dagger = \sum_i u_{\gamma,i} \hat{c}_i^\dagger. \quad (\text{A.8})$$

Hierbei ist $u_{\gamma,i}$ eine unitäre Matrix. Setzt man die Ausdrücke (A.7) und (A.8) in Gleichung (A.6) ein, so erhält man

$$|\Phi_0\rangle = \prod_i \lambda_{i;\emptyset} \left(\frac{\lambda_{i;\uparrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\uparrow}} \left(\frac{\lambda_{i;\downarrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\downarrow}} \prod_{\gamma=1}^N \sum_j u_{\gamma,j} \hat{c}_j^\dagger |0\rangle = \prod_{\gamma=1}^N \sum_i \tilde{u}_{\gamma,i} \hat{c}_i^\dagger |0\rangle, \quad (\text{A.9})$$

wobei das zweite Gleichheitszeichen aufgrund der Vertauschungsregeln für Fermionenoperatoren gilt. Hierbei wurde

$$\tilde{u}_{\gamma,i} \equiv \eta_i u_{\gamma,i} \quad (\text{A.10})$$

gesetzt, wobei im Parameter η_i der Einfluss des Ausdrucks

$$\prod_i \lambda_{i;\emptyset} \left(\frac{\lambda_{i;\uparrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\uparrow}} \left(\frac{\lambda_{i;\downarrow}}{\lambda_{i;\emptyset}} \right)^{\hat{n}_{i;\downarrow}} \quad (\text{A.11})$$

zusammengefasst ist. Nun kann man durch

$$\hat{f}_\gamma^\dagger \equiv \sum_i \tilde{u}_{\gamma,i} \hat{c}_i^\dagger \quad (\text{A.12})$$

neue Erzeugungsoperatoren definieren. Mit Hilfe dieser Operatoren kann man den Zustand $|\Phi_0\rangle$ durch

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\gamma=1}^N \hat{f}_\gamma^\dagger |0\rangle \quad (\text{A.13})$$

erzeugen. Jedoch erfüllen diese Operatoren im Allgemeinen nicht die Regeln für fermionische Operatoren, da die Matrix $\tilde{u}_{\gamma,i}$ nicht notwendigerweise unitär ist. Allerdings kann man zum Beispiel mit dem Gram-Schmidt-Verfahren eine Transformationsmatrix $\alpha_{\gamma,\gamma'}$ finden, so dass die Operatoren

$$\hat{g}_\gamma^\dagger = \sum_{\gamma'=1}^{\gamma} \hat{f}_{\gamma'}^\dagger \quad (\text{A.14})$$

den fermionischen Vertauschungsrelationen genügen. Mit diesen neuen Operatoren wird aus Gleichung (A.13)

$$\prod_{\gamma=1}^N \hat{f}_\gamma^\dagger |0\rangle = C^{-1} \prod_{\gamma=1}^N \hat{g}_\gamma^\dagger |0\rangle, \quad (\text{A.15})$$

wobei

$$C \equiv \prod_{\gamma=1}^N \alpha_{\gamma,\gamma} \tag{A.16}$$

ein Renormierungsfaktor ist. Somit ist gezeigt, dass $|\Phi_0\rangle$ ebenfalls ein Einteilchen-Produktzustand ist, und mit diesem Ergebnis sind die Formulierungen der Gutzwiller-Wellenfunktion aus den Gleichungen (A.1) und (A.2) äquivalent.

B. Wick'sches Theorem

Eine vereinfachte Version des Wick'schen Theorems wird in der diagrammatischen Störungsrechnung benötigt. In diesem Abschnitt wird die Ableitung des Theorems kurz dargestellt. Hierbei folgen wir der ausführlicheren Darstellung der Ableitung in [20].

Es sei die Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ als ein Einteilchen-Produktzustand gegeben, das heißt

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\gamma(\text{besetzt})} \hat{h}_\gamma^\dagger |0\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Das Wick'sche Theorem besagt, dass sich Erwartungswerte der Form

$$\langle \hat{c}_{\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{\sigma_2}^\dagger \dots \hat{c}_{\sigma_n}^\dagger \hat{c}_{\sigma'_1} \hat{c}_{\sigma'_2} \dots \hat{c}_{\sigma'_n} \rangle_{\Psi_0} = \Sigma \quad (\text{B.2})$$

als die Determinante

$$\Sigma = \det \begin{pmatrix} C_{\sigma_1, \sigma'_1}^0 & C_{\sigma_1, \sigma'_2}^0 & \dots & C_{\sigma_1, \sigma'_n}^0 \\ C_{\sigma_2, \sigma'_1}^0 & C_{\sigma_2, \sigma'_2}^0 & \dots & C_{\sigma_2, \sigma'_n}^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{\sigma_n, \sigma'_1}^0 & C_{\sigma_n, \sigma'_2}^0 & \dots & C_{\sigma_n, \sigma'_n}^0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

darstellen lassen. Hierbei gilt $C_{\sigma_i, \sigma'_j}^0 = \langle \hat{c}_{\sigma_i}^\dagger \hat{c}_{\sigma'_j} \rangle_{\Psi_0}$. Die Gleichung (B.3) soll im Folgenden bewiesen werden.

$\{|\gamma\rangle\}$ und $\{|\sigma\rangle\}$ seien zwei Basissätze, die durch die unitäre Transformationsmatrix $u_{\gamma, \sigma}$ verbunden sind. Für die entsprechenden Erzeugeroperatoren gilt somit

$$\hat{h}_\gamma^\dagger = \sum_{\sigma} u_{\gamma, \sigma} \hat{c}_\sigma^\dagger, \quad (\text{B.4})$$

$$\hat{c}_\sigma^\dagger = \sum_{\gamma} u_{\gamma, \sigma}^* \hat{h}_\gamma^\dagger. \quad (\text{B.5})$$

Der Erwartungswert Σ kann ebenfalls in der Basis $\{|\gamma\rangle\}$ berechnet werden. Damit ergibt sich

$$\Sigma = \sum_{\gamma_1 \dots \gamma_n; \gamma'_1 \dots \gamma'_n} u_{\gamma_1 \sigma_1}^* \dots u_{\gamma_n \sigma_n}^* u_{\gamma'_1 \sigma'_1} \dots u_{\gamma'_n \sigma'_n} \langle \hat{h}_{\gamma_1}^\dagger \dots \hat{h}_{\gamma_n}^\dagger \hat{h}_{\gamma'_1} \dots \hat{h}_{\gamma'_n} \rangle_{\Psi_0}. \quad (\text{B.6})$$

Der Ausdruck in der obigen Gleichung hat nur dann einen endlichen Wert, wenn die Mengen $\Gamma = \{\gamma_1, \dots, \gamma_n\}$ und $\Gamma' = \{\gamma'_1, \dots, \gamma'_n\}$ miteinander übereinstimmen.

Zusätzlich müssen die Zustände $\gamma_i \in \Gamma$ in $|\Psi_0\rangle$ besetzt sein. Jede Menge Γ führt also zu n Permutationen $P(\{1 \dots n\})$. Die Frage, ob die Permutation gerade oder ungerade ist, bestimmt das Vorzeichen $\text{sign}(P) = \pm 1$. $\text{sign}(P)$ stimmt also gerade mit dem Erwartungswert in Gleichung (B.6) überein. Damit kann man die Gleichung (B.6) als

$$\begin{aligned} \Sigma &= \sum_{\gamma_i(\text{besetzt})} \sum_{P(\{1 \dots n\})} \text{sign}(P) u_{\gamma_1 \sigma_{P(1)}}^* u_{\gamma_1 \sigma_{P(1)}} \cdots u_{\gamma_n \sigma_{P(n)}}^* u_{\gamma_n \sigma_{P(n)}} \\ &= \sum_{P(\{1 \dots n\})} \text{sign}(P) C_{\sigma_1 \sigma'_{P(1)}}^0 \cdots C_{\sigma_n \sigma'_{P(n)}}^0 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

schreiben. Da dies die Leibniz-Darstellung der Determinanten ist, ist Gleichung (B.3) damit gezeigt.

Weiterhin benötigen wir bei unseren Rechnungen noch den Erwartungswert

$$m_{I,I'}^0 = \langle |I\rangle \langle I'| \rangle_{\Psi_0} . \quad (\text{B.8})$$

Hier wurde bereits in Gleichung (3.32) der Ausdruck $|I\rangle \langle I'|$ als Übergangoperator zwischen zwei Konfigurationen I und I' definiert. In der Darstellung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ist dies

$$\hat{m}_{I,I'} = \prod_{\sigma \in I} \hat{c}_\sigma^\dagger \prod_{\sigma' \in I'} \hat{c}_{\sigma'} \prod_{\gamma \in J} (1 - \hat{n}_\gamma) , \quad (\text{B.9})$$

wobei $J = \overline{I \cup I'}$ ist. Auch für den Erwartungswert $m_{I,I'}^0$ lässt sich eine Darstellung als Determinante durch

$$m_{I,I'}^0 = \begin{vmatrix} \Sigma^{I,I'} & \Sigma^{I,J} \\ \Sigma^{J,I'} & \overline{\Sigma}^{J,J} \end{vmatrix} \quad (\text{B.10})$$

finden. Die Einträge $\Sigma^{I,I'}$, $\Sigma^{I,J}$ und $\Sigma^{J,I'}$ sind gemäß Gleichung (B.3) definiert. $\overline{\Sigma}^{J,J}$ ergibt sich als

$$\overline{\Sigma}^{J,J} = \begin{pmatrix} 1 - C_{\sigma_1, \sigma_1}^0 & -C_{\sigma_1, \sigma_2}^0 & \cdots & -C_{\sigma_1, \sigma_{|J|}}^0 \\ -C_{\sigma_2, \sigma_1}^0 & 1 - C_{\sigma_2, \sigma_2}^0 & \cdots & -C_{\sigma_2, \sigma_{|J|}}^0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ -C_{\sigma_{|J|}, \sigma_1}^0 & -C_{\sigma_{|J|}, \sigma_2}^0 & \cdots & 1 - C_{\sigma_{|J|}, \sigma_{|J|}}^0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

mit $\sigma_i \in J$.

C. Berechnung von Erwartungswerten

Um die Gutzwiller-Wellenfunktionen auszuwerten, benötigen wir Erwartungswerte der Form

$$\langle \hat{O}_{i_1} \hat{O}_{i_2} \dots \hat{O}_{i_n} \rangle_{\Psi_0} . \quad (\text{C.1})$$

Die Operatoren \hat{O}_i , deren Erwartungswert zu berechnen ist, sind von der Form

$$\hat{O}_i = \hat{C}_{i_l, I_l}^\dagger \hat{C}_{i_l, I_l'} . \quad (\text{C.2})$$

Hierbei wurden $\hat{C}_{i_l, I_l}^\dagger$ und $\hat{C}_{i_l, I_l'}$ in Gleichung (3.28) und (3.29) definiert. Um solche Erwartungswerte auszuwerten, benötigen wir das in Anhang B abgeleitete Wick'sche Theorem.

Aufgrund der Teilchenzahlerhaltung muss für jeden Gitterplatz die Relation $|I_l| = |I_l'| \forall l$ gelten. Ist dies der Fall, kann man den Erwartungswert (C.1) mit Hilfe einer diagrammatischen Methode nach folgenden Regeln berechnen:

- i) Zeichne n Gitterpunkte mit i_1, \dots, i_n .
- ii) Zeichne für jeden Gitterplatz i_l $|I_l|$ einlaufende und $|I_l'|$ auslaufende Linien, wobei die Linien Indizes $\sigma \in I$ beziehungsweise $\sigma' \in I'$ tragen.
- iii) Finde alle N_D topologisch unterschiedlichen Möglichkeiten, um jede eingehende mit einer ausgehenden Linie zu verbinden.
- iv) Jedes Diagramm hat dann einen Beitrag D_{i_1, \dots, i_n}^m ($m = 1 \dots N_D$), der sich aus dem Produkt über alle Linien zusammensetzt, wobei jede Linie dem Erwartungswert

$$P_{i_l, i_{l'}}^{\sigma_l, \sigma_{l'}} = \langle \hat{c}_{i_l, \sigma_l}^\dagger \hat{c}_{i_{l'}, \sigma_{l'}} \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{C.3})$$

entspricht. Um den Erwartungswert (C.1) korrekt zu berechnen, muss noch das Vorzeichen von D_{i_1, \dots, i_n}^m bestimmt werden. Dies erfordert allerdings etwas mehr Aufwand. Da die Diagramme im Limes hoher Dimensionen ohnehin wegfallen, werden wir uns hier nicht weiter damit beschäftigen.

Physikalisch sinnvolle Größen sind von der Größenordnung $\sim L$. Dies bedeutet, dass auch die Diagramme zur Berechnung physikalischer Größen solche Beiträge liefern. Weiterhin muss beachtet werden, dass es $D^{\|i_l - i_{l'}\|}$ Nachbarn im Abstand $\|i_l - i_{l'}\|$ gibt. Berücksichtigt man nun, dass im Limes hoher Dimensionen die Erwartungswerte

$P_{i_l, i_{l'}}^{\sigma_l, \sigma_{l'}}$ wie

$$P_{i_l, i_{l'}}^{\sigma_l, \sigma_{l'}} \sim \frac{1}{\sqrt{D}^{\|i_l - i_{l'}\|}} \quad (\text{C.4})$$

skalieren, so findet man, dass Diagramme, bei denen Vertizes durch drei oder mehr verschiedene Pfade verbunden sind, im Limes hoher Dimensionen verschwinden. Da die diagrammatische Entwicklung der Gutzwiller-Wellenfunktion gerade so konstruiert wurde, dass dies der Fall ist, verschwinden im Limes $D = \infty$ alle Diagramme mit inneren Vertizes.

D. Dispersion der Quasiteilchen

In diesem Abschnitt wird die Dispersionsrelation der Quasiteilchen hergeleitet. Dabei orientieren wir uns an der Darstellung in [20]. Um Gleichung (4.114) zu beweisen, betrachten wir die Energien E_0^{var} und $E_{0,\pm}^{\text{var}}(\mathbf{p}, \tau)$. Diese können umformuliert werden zu

$$E_0^{\text{var}} = \sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'}(\bar{\lambda}_{i;0}, \bar{C}_{i;0}^0) K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} + E_{\text{lok}}(\bar{\lambda}_{i;0}, \bar{C}_{i;0}^0), \quad (\text{D.1})$$

$$E_{0,\pm}^{\text{var}}(\mathbf{p}, \tau) = \sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'}(\bar{\lambda}_{i;0}, \bar{C}_{i;0}^0 + \Delta_{\pm}(\mathbf{p}, \tau)) \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} \langle \Psi_{0,\pm}^{\mathbf{p}, \tau} | \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'} | \Psi_{0,\pm}^{\mathbf{p}, \tau} \rangle + E_{\text{lok}}(\bar{\lambda}_{i;0}, \bar{C}_{i;0}^0 + \Delta_{\pm}(\mathbf{p}, \tau)), \quad (\text{D.2})$$

wobei

$$K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} \langle \hat{c}_{\mathbf{p}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}, \sigma'} \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{D.3})$$

gilt.

Die Matrix $\Delta_{\pm}(\mathbf{p}, \tau)$ ist durch

$$\Delta_{\pm; \sigma, \sigma'}(\mathbf{p}, \tau) = \pm u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{p}) u_{\gamma, \sigma'}^*(\mathbf{p}) \quad (\text{D.4})$$

gegeben. Sie beschreibt die Änderungen der lokalen Dichtematrix \bar{C}^0 bei der Erzeugung der Quasiteilchen. In Gleichung (4.96) wurden die Koeffizienten $u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{p})$ definiert.

Wertet man nun die \mathbf{k} -Summe aus Gleichung (D.2) aus, so erhält man den Ausdruck

$$\sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} \langle \Psi_{0,\pm}^{\mathbf{p}, \tau} | \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'} | \Psi_{0,\pm}^{\mathbf{p}, \tau} \rangle = K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \pm \epsilon_{\mathbf{p}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{p}) u_{\gamma, \sigma'}^*(\mathbf{p}). \quad (\text{D.5})$$

Dieses Ergebnis kann man in Gleichung (4.113) einsetzen. Durch die Taylor-Entwicklung bis zur Ordnung $(1/L)^0$ erhält man

$$\begin{aligned} \pm E^{\text{qp}}(\mathbf{p}, \tau) = & \pm \sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \epsilon_{\mathbf{p}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{p}) u_{\gamma, \sigma'}^*(\mathbf{p}) \\ & + \sum_{\rho, \rho'} \left[\sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \frac{Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}^0} + \frac{\partial E_{\text{lok}}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}^0} \right] \Delta_{\pm, \rho, \rho'}(\mathbf{p}, \tau). \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Den ersten Term dieser Gleichung kann man durch einen Vergleich mit Gleichung

(4.99) auswerten. Man erhält

$$\pm \sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \epsilon_{\mathbf{p}; \tilde{\sigma} \tilde{\sigma}'} u_{\gamma, \sigma}(\mathbf{p}) u_{\gamma, \sigma'}^*(\mathbf{p}) = \pm E(\mathbf{p}, \tau) + \sum_{\sigma, \sigma'} \eta_{\sigma, \sigma'}^0 \Delta_{\pm; \sigma, \sigma'}(\mathbf{p}, \tau). \quad (\text{D.7})$$

Der zweite Term aus Gleichung (D.6) lässt sich zu

$$\sum_{\sigma, \sigma', \tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'} K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'} \frac{Q_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}_0^0} = \left\langle \frac{\partial}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \hat{H}^{\text{eff}} \right\rangle_{\Psi_0} = \frac{\partial E^{\text{SP}}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}_0^0} \quad (\text{D.8})$$

umschreiben. Hierbei wurde ausgenutzt, dass in der Ableitung von E^{SP} die Abhängigkeit der $K_{\tilde{\sigma}, \tilde{\sigma}'}^{\sigma, \sigma'}$ von $C_{\rho, \rho'}^0$ ignoriert werden kann. Dies ergibt sich daraus, dass die Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ ein Eigenzustand des effektiven Hamilton-Operators \hat{H}^{eff} mit dem zugehörigen Eigenwert E^{SP} ist.

Die Ableitung von E^{SP} kann mit Hilfe der Gleichungen (4.102) und (4.105) zu

$$\frac{\partial E^{\text{SP}}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}_0^0} = - \frac{\partial E_{\text{lok}}}{\partial C_{\rho, \rho'}^0} \Big|_{C^0 = \bar{C}_0^0} - \eta_{\rho, \rho'; 0} \quad (\text{D.9})$$

vereinfacht werden. Dieser Ausdruck, zusammen mit den Relationen aus den Gleichungen (D.6) und (D.7), beweist Gleichung (4.114).

E. Algorithmus zur Minimierung des Energiefunktional

Im folgenden Abschnitt werden wir die Strategie zur numerischen Minimierung des Energiefunktional aus Gleichung (4.83) diskutieren. Hierzu wird die Formulierung des Funktional leicht abgeändert, da dies aus numerischen Gründen vorteilhaft ist. Die Darstellung der Ergebnisse dieses Abschnitts orientiert sich an [84].

Das Energiefunktional aus Gleichung (4.83) hat die Form

$$E_G(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) = E_0(\{\lambda_i\}, \{\tilde{C}_i^0\}, |\Psi_0\rangle) + \sum_i E_{i;\text{lok}}(\lambda_i, \tilde{C}_i^0).$$

Es ist abhängig von der Einteilchen-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$, der unkorrelierten lokalen Dichtematrix \tilde{C}_i^0 und den Variationsparametern λ_i . Allerdings sind $|\Psi_0\rangle$ und die lokale Dichtematrix \tilde{C}_i^0 nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Relation

$$C_{i;\sigma,\sigma'}^0 = \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^\dagger \hat{c}_{i;\sigma'} | \Psi_0 \rangle$$

verbunden. Diese Bedingung muss während der Minimierung gelten.

Betrachtet man die Gleichungen (4.83) und (4.84), so sieht man, dass $|\Psi_0\rangle$ die Energie nur über die nicht-korrelierten Dichten

$$\rho_{(i,\sigma),(j,\sigma')} \equiv \langle \hat{c}_{j,\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} \rangle \quad (\text{E.1})$$

beeinflusst. Das Energiefunktional kann also auch als Energiefunktional der Parameter λ_i und der nicht-korrelierten Dichten $\tilde{\rho}$ geschrieben werden, das heißt

$$E_G = E_G(\{\lambda_i\}, \tilde{\rho}). \quad (\text{E.2})$$

Die zusätzliche Bedingung

$$\tilde{\rho}^2 = \tilde{\rho} \quad (\text{E.3})$$

garantiert, dass $\tilde{\rho}$ die Dichtematrix einer nicht-wechselwirkenden Wellenfunktion ist.

Im Prinzip ist es nun möglich, das Energiefunktional zugleich nach λ_i und $\tilde{\rho}$ zu minimieren. Dies hat sich allerdings als numerisch unvorteilhaft herausgestellt. Daher teilen wir die Minimierung in eine sogenannte innere und eine äußere Minimierung. Bei der inneren Minimierung halten wir $\tilde{\rho}$ fest und minimieren nach λ_i . Bei der äußeren Minimierung minimieren wir das Funktional bezüglich $\tilde{\rho}$ bei festen λ_i .

E.1. Innere Minimierung

Um das Energiefunktional nach den Parametern λ_i zu minimieren, wird es zunächst geeignet umgeformt. Hierzu analysieren wir die Struktur des Energiefunktionals.

E.1.1. Struktur des Energiefunktionals

Bei fester nicht-korrelierter Dichtematrix $\tilde{\rho}$ nimmt das Energiefunktional die Form

$$E_G(\mathbf{v}) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} q_{\sigma_1}^{\sigma'_1} q_{\sigma_2}^{\sigma'_2} E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} + \sum_{Z, Z'} U_{Z, Z'} v_Z v_{Z'} \quad (\text{E.4})$$

an, wobei v_Z als Abkürzung für die neuen Variationsparameter

$$v_Z = \frac{\lambda_{\Gamma, \Gamma'}}{\sqrt{m_{\Gamma}^0 m_{\Gamma'}^0}} \quad (\text{E.5})$$

verwendet wurde. Es gibt n_v von diesen Variationsparametern, die im Folgenden als die Elemente eines Vektors \mathbf{v} betrachtet werden.

Außerdem haben wir den Tensor

$$E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} \equiv \frac{1}{L} \sum_{i, j} t_{i, j}^{\sigma_1, \sigma_2} \langle \hat{c}_{i, \sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{j, \sigma'_2} \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{E.6})$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}; \sigma_1, \sigma_2} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_2} \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{E.7})$$

eingeführt. In Abhängigkeit der neuen Variationsparameter haben die Renormierungsmatrizen des Elektronentransfers die Form

$$q_{\sigma}^{\sigma'}(\mathbf{v}) = \sum_{Z, Z'} S_{\sigma}^{\sigma'}(Z, Z') v_Z v_{Z'} . \quad (\text{E.8})$$

Weiterhin müssen noch die Bedingungen aus den Gleichungen (4.33) und (4.34) beachtet werden. Diese haben in der neuen Schreibweise die Form

$$g_i(\mathbf{v}) = \sum_{Z, Z'} f_i(Z, Z') v_Z v_{Z'} - g_i^0 = 0 \quad (i = 1, \dots, n_c) . \quad (\text{E.9})$$

Es sei angemerkt, dass die Berechnung der Koeffizienten $C_{Z, Z'} = \{S_{\sigma}^{\sigma'}(Z, Z'), f_i(Z, Z'), U_{Z, Z'}\}$ bei festgehaltener Dichtematrix $\tilde{\rho}$ nur einmal erfolgen muss.

Durch die Einführung der Matrix

$$Q_{\sigma}^{\sigma'}(\mathbf{v}) = \sum_{Z, Z'} \bar{S}_{\sigma}^{\sigma'}(Z, Z') v_Z v_{Z'} \quad (\text{E.10})$$

mit den Koeffizienten

$$\bar{S}_{\sigma_1}^{\sigma'_1} = \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} S_{\sigma_2}^{\sigma'_2}(Z, Z') \quad (\text{E.11})$$

kann das Energiefunktional noch weiter vereinfacht werden. Auch hier müssen die Koeffizienten $\bar{S}_{\sigma}^{\sigma'}(Z, Z')$ bei festgehaltener Dichtematrix nur einmal berechnet werden.

Durch die Definition in Gleichung (E.10) erhält das Funktional der Energie die Form

$$E_G(\mathbf{v}) = \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} q_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(\mathbf{v}) Q_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(\mathbf{v}) + \sum_{Z, Z'} U_{Z, Z'} v_Z v_{Z'} . \quad (\text{E.12})$$

Mit dieser neuen Formulierung ist es nun möglich, den Gradienten der Energie, $\mathbf{E}(\mathbf{v})$, sehr effizient zu berechnen. Für die Einträge von $\mathbf{E}(\mathbf{v})$ erhält man

$$E_Z(\mathbf{v}) \equiv \frac{\partial}{\partial v_Z} E_G(\mathbf{v}) \quad (\text{E.13})$$

$$= 2 \sum_{Z'} \left[\sum_{\sigma_1, \sigma'_1} q_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(\mathbf{v}) \bar{S}_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(Z, Z') + S_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(Z, Z') Q_{\sigma_1}^{\sigma'_1}(\mathbf{v}) + U_{Z, Z'} \right] v_{Z'} . \quad (\text{E.14})$$

Ebenso können die Gradienten $\mathbf{F}^i(\mathbf{v})$ der Nebenbedingungen sehr einfach berechnet werden. Für die Einträge dieser Vektoren erhält man

$$F_Z^i(\mathbf{v}) \equiv \frac{\partial}{\partial v_Z} g_i(\mathbf{v}) = 2 \sum_{Z'} f_i(Z, Z') v_{Z'} . \quad (\text{E.15})$$

Bei der Ableitung der beiden Gleichungen (E.13) und (E.15) wurde die Symmetrieeigenschaft $C_{Z, Z'} = C_{Z', Z}$ verwendet.

E.1.2. Algorithmus für die innere Minimierung

Um nun das Energiefunktional zu minimieren, betrachten wir die Variationsparameter v_Z als die Elemente eines n_v -dimensionalen Raumes. Die Bedingungen aus den Gleichungen (E.9) definieren eine $(n_v - n_c)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit M_C auf diesem Raum. Diese Mannigfaltigkeit muss den Vektor \mathbf{v} enthalten, für den die Energie minimal ist. Da man dieses Problem im Allgemeinen nicht analytisch lösen kann, muss man sich numerischer Methoden bedienen.

Um das Energiefunktional zu minimieren, benötigen wir dessen Gradienten (E.13) sowie den Gradienten der Nebenbedingungen (E.15). Diese wurden mit $\mathbf{E}(\mathbf{v})$ beziehungsweise $\mathbf{F}^i(\mathbf{v})$ bezeichnet. Den Startpunkt für die Minimierung bildet der unkorrelierte Grenzfall \mathbf{v}_0 . Bei diesem gilt $\lambda_{\Gamma, \Gamma'} = \delta_{\Gamma, \Gamma'}$. Somit ist sichergestellt, dass der Startpunkt \mathbf{v}_0 in der Mannigfaltigkeit M_C enthalten ist.

Wollten wir während der gesamten Minimierung immer in M_C bleiben, so bedeutete dies einen sehr hohen Rechenaufwand. Es ist daher sinnvoller, kleine Schritte zu einem Punkt $\bar{\mathbf{v}}_1$ zuzulassen, der nicht in M_C liegt, das heißt $\bar{\mathbf{v}}_1 \notin M_C$. Allerdings wird gefordert, dass der Punkt $\bar{\mathbf{v}}_1$ in $M_{||}(\mathbf{v}_0)$ liegt, $\bar{\mathbf{v}}_1$ soll sich also im Tangentialraum des Punktes \mathbf{v}_0 befinden. Von $\bar{\mathbf{v}}_1$ aus gehen wir zurück in die Mannigfaltigkeit M_C zu einem Punkt \mathbf{v}_1 . Falls die Energie $E_G(\mathbf{v}_1)$ kleiner ist als $E_G(\mathbf{v}_0)$, verwenden wir \mathbf{v}_1 als neuen Startpunkt. Im Folgenden werden diese Schritte detailliert dargestellt:

- i) Wir starten mit einem Punkt \mathbf{v}_0 , der in der Mannigfaltigkeit M_C liegt, das heißt, er erfüllt die Bedingungen (E.9).
- ii) An diesem Punkt berechnen wir die Gradienten $\mathbf{E}(\mathbf{v}_0)$ und $\mathbf{F}^i(\mathbf{v}_0)$.
- iii) Wir zerlegen $\mathbf{E}(\mathbf{v}_0)$ in einen tangentialen Anteil $\mathbf{E}_{||}(\mathbf{v}_0)$ und einen normalen Anteil $\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{v}_0)$ bezüglich M_C , das heißt,

$$\mathbf{E}(\mathbf{v}_0) = \mathbf{E}_{||}(\mathbf{v}_0) + \mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{v}_0) . \quad (\text{E.16})$$

Für den tangentialen Anteil von $\mathbf{E}(\mathbf{v}_0)$ gilt die Relation

$$\mathbf{E}_{||}(\mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{F}^i(\mathbf{v}_0) = 0 \quad \forall i. \quad (\text{E.17})$$

Nun wird die Komponente $\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{v}_0)$ durch eine Linearkombination der $\mathbf{F}^i(\mathbf{v}_0)$ ausgedrückt. Es ergibt sich

$$\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{v}_0) = \sum_{l=1}^{n_c} \alpha_l \mathbf{F}^l(\mathbf{v}_0) . \quad (\text{E.18})$$

Wird die Gleichung (E.16) mit einem Vektor $\mathbf{F}^j(\mathbf{v}_0)$ multipliziert, so erhält man

$$\mathbf{E}(\mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{F}^j(\mathbf{v}_0) = \sum_i \mathbf{F}^i(\mathbf{v}_0) \cdot \mathbf{F}^j(\mathbf{v}_0) \alpha_i = \sum_i W_{i,j}(\mathbf{v}_0) \alpha_i . \quad (\text{E.19})$$

Die hier eingeführte Matrix $W_{i,j}$ ist symmetrisch und lokal durch

$$W_{i,j}(\mathbf{v}) = \mathbf{F}^i(\mathbf{v}) \cdot \mathbf{F}^j(\mathbf{v}) \quad (\text{E.20})$$

definiert. Falls die Vektoren $\mathbf{F}^i(\mathbf{v})$ linear unabhängig sind, ist $\tilde{W}(\mathbf{v})$ invertierbar. Falls die Nebenbedingungen aus den Gleichungen (E.9) redundant sind, sind die Vektoren $\mathbf{F}^i(\mathbf{v})$ nicht linear unabhängig. In diesem Fall müssen die Redundanzen bezüglich der Nebenbedingungen vor der Minimierung beseitigt werden. Die Koeffizienten α_i aus Gleichung (E.18) können dann durch Lösen des Gleichungssystems (E.19) bestimmt werden. Somit finden wir den Ausdruck

$$\mathbf{E}_{||}(\mathbf{v}_0) = \mathbf{E}(\mathbf{v}_0) - \sum_{i=1}^{n_c} \alpha_i \mathbf{F}^i(\mathbf{v}_0) \quad (\text{E.21})$$

für die tangentielle Komponente von $\mathbf{E}(\mathbf{v}_0)$.

- iv) Mit diesem Ausdruck können wir nun einen kleinen Schritt in die Richtung $-\mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{v}_0)$ gehen. Wir erhalten den Vektor

$$\bar{\mathbf{v}}_1 = \mathbf{v}_0 - \beta \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{v}_0) . \quad (\text{E.22})$$

Der Parameter β , der die Schrittweite bestimmt, kann auf mehrere Arten gewählt werden. Der Vektor $\bar{\mathbf{v}}_1$ liegt nicht in der Mannigfaltigkeit M_C . Daher ist das Kriterium, dass $\mathbf{E}(\bar{\mathbf{v}}_1)$ eine niedrigere Energie besitzen soll als $\mathbf{E}(\mathbf{v}_0)$, nicht besonders geeignet. Als Alternative wählen wir

$$\Delta g(\bar{\mathbf{v}}_1) = \sum_i [g_i(\bar{\mathbf{v}}_1)]^2 \quad (\text{E.23})$$

als ein Maß für die Abweichung von den Einschränkungen in den Gleichungen (E.9). Weiterhin setzen wir eine Schranke Δg_c und wählen β so, dass Δg diese Schranke nicht überschreitet. Den Algorithmus kann man so einstellen, dass die Schranke Δg_c selbstständig angepasst wird, falls bei der Rückkehr zur Mannigfaltigkeit M_C kein ausreichender Energiegewinn erreicht wird.

- v) Nun suchen wir einen Punkt $\mathbf{v}_1 \in M_C$, der möglichst nahe an $\bar{\mathbf{v}}_1$ liegt. Hierzu ist es sinnvoll, zunächst den Gradienten $\mathbf{F}^i(\bar{\mathbf{v}}_1)$ zu berechnen. Dann werden die Koeffizienten γ_i so bestimmt, dass die Bedingungen

$$g_i(\bar{\mathbf{v}}_1 + \sum_j \gamma_j \mathbf{F}^j(\bar{\mathbf{v}}_1)) = 0 \quad \forall i \quad (\text{E.24})$$

erfüllt sind. Eine direkte Lösung der Gleichungen (E.24) ist allerdings sehr aufwändig. Alternativ betrachten wir die lineare Taylor-Entwicklung von Gleichung (E.24) mit Entwicklungsparameter γ_j ,

$$g_i(\bar{\mathbf{v}}_1) + \sum_j \gamma_j W_{i,j}(\bar{\mathbf{v}}_1) = 0 \quad \forall i. \quad (\text{E.25})$$

Dieses Gleichungssystem wird numerisch gelöst und man erhält den neuen Vektor

$$\bar{\mathbf{v}}'_1 = \bar{\mathbf{v}}_1 + \sum_i \gamma_i \mathbf{F}^i(\bar{\mathbf{v}}_1) . \quad (\text{E.26})$$

Der neue Vektor $\bar{\mathbf{v}}'_1$ liegt im Allgemeinen noch nicht auf der Mannigfaltigkeit M_C . Allerdings ist $\bar{\mathbf{v}}'_1$ meist näher an M_C als $\bar{\mathbf{v}}_1$, da $\Delta g(\bar{\mathbf{v}}'_1) < \Delta g(\bar{\mathbf{v}}_1)$. Die iterative Wiederholung der Schritte, ausgehend von den Gleichungen (E.24) bis zur Gleichung (E.26), führt also auf einen Vektor $\mathbf{v}_1 \in M_C$.

- vi) Falls die Energie am Punkt \mathbf{v}_1 kleiner ist als am Punkt \mathbf{v}_0 , das heißt $E_G^i(\mathbf{v}_1) < E_G^i(\mathbf{v}_0)$, so startet man den Algorithmus erneut am Punkt (ii). Hier wird \mathbf{v}_0 durch \mathbf{v}_1 ersetzt. Falls allerdings $E_G^i(\mathbf{v}_1) > E_G^i(\mathbf{v}_0)$ gilt, muss man die Grenze Δg_c herabsetzen. In diesem Fall startet man wieder am Punkt (iv). Weiterhin

wird die Konvergenz des Algorithmus durch das Maß von $\mathbf{E}_{||}$ bestimmt. Die Länge dieses Vektors geht in der Nähe eines Minimums \mathbf{v}^{\min} von $E_G^i(\mathbf{v})$ gegen Null für Vektoren $\mathbf{v} \in M_C$.

E.2. Äußere Minimierung

Mit Hilfe der in der inneren Minimierung gewonnenen Parameter \mathbf{v}^{\min} muss nun die Energie

$$E_G(\tilde{\rho}) = \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma, \sigma'} \bar{t}_{i,j}^{\sigma, \sigma'}(\tilde{\rho}) \rho_{(j\sigma'), (i\sigma)} + L \sum_{Z, Z'} U_{Z, Z'}(\tilde{\rho}) v_Z^{\min} v_{Z'}^{\min} \quad (\text{E.27})$$

bezüglich $\tilde{\rho}$ minimiert werden. In dieser Gleichung wurden die renormierten Elemententransferelemente

$$\bar{t}_{i,j}^{\sigma_1, \sigma_2}(\tilde{\rho}) = \sum_{\sigma'_1, \sigma'_2} q_{\sigma'_1}^{\sigma_1}(\tilde{\rho}) q_{\sigma'_2}^{\sigma_2}(\tilde{\rho}) t_{i,j}^{\sigma'_1, \sigma'_2} \quad (\text{E.28})$$

mit den Renormierungsfaktoren

$$q_{\sigma'}^{\sigma}(\tilde{\rho}) = \sum_{Z, Z'} S_{\sigma'}^{\sigma}(Z, Z'; \tilde{\rho}) v_Z^{\min} v_{Z'}^{\min} \quad (\text{E.29})$$

eingeführt.

Zusätzlich müssen noch die Bedingungen aus den Gleichungen (4.33), (4.34), (E.3) sowie

$$g_i(\tilde{\rho}) = \sum_{Z, Z'} f_i(Z, Z', \tilde{\rho}) v_Z^{\min} v_{Z'}^{\min} - g_i^0 = 0 \quad (i = 1, \dots, n_c) \quad (\text{E.30})$$

beachtet werden.

Die lokalen Elemente der Dichtematrix

$$C_{\sigma, \sigma'}^0 = \rho_{(i\sigma'), (i\sigma)} \quad (\text{E.31})$$

spielen bei der Minimierung nach $\tilde{\rho}$ eine besondere Rolle, da die Koeffizienten

$$\begin{aligned} U_{Z, Z'}(\tilde{\rho}) &= U_{Z, Z'}(\tilde{C}^0), \\ S_{\sigma'}^{\sigma}(Z, Z'; \tilde{\rho}) &= S_{\sigma'}^{\sigma}(Z, Z'; \tilde{C}^0), \\ f_l(Z, Z', \tilde{\rho}) &= f_l(Z, Z', \tilde{C}^0) \end{aligned}$$

nur von ihnen abhängen. Halten wir also \tilde{C}^0 fest, so muss lediglich die Energie

$$E_{G,0}(\tilde{\rho}) \equiv \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma, \sigma'} \bar{t}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \rho_{(j\sigma'), (i\sigma)} \quad (\text{E.32})$$

minimiert werden.

Bei dieser Minimierung müssen die Nebenbedingungen (E.3) und (E.31) eingehalten

werden. Dies geschieht durch die Einführung von Lagrange-Parametern $\eta_{\sigma,\sigma'}$ und $\Omega_{(i\sigma),(j\sigma')}$, was zum Lagrange-Funktional

$$L_G \equiv E_{G,0}(\tilde{\rho}) - \sum_{\sigma,\sigma'} \eta_{\sigma,\sigma'} \sum_i (C_{\sigma,\sigma'}^0 - \rho_{(i\sigma'),(i\sigma)}) - \sum_{i,j} \sum_{\sigma,\sigma'} \Omega_{(i\sigma),(j\sigma')} [\tilde{\rho}^2 - \tilde{\rho}]_{(j\sigma'),(i\sigma)} \quad (\text{E.33})$$

führt. Wenn die Dichtematrix durch

$$\rho_{\gamma,\gamma'} = \langle \hat{c}_{\gamma'}^\dagger \hat{c}_\gamma \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{E.34})$$

mit der unkorrelierten Einteilchen-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ definiert ist, ergibt sich als Bedingung für das Minimum von Gleichung (E.33) der Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial \rho_{\gamma',\gamma}} L_G(\tilde{\rho}) = 0. \quad (\text{E.35})$$

Dies führt auf die Matrixgleichung

$$\tilde{H} = \tilde{\rho} \tilde{\Omega} + \tilde{\Omega} \tilde{\rho} - \tilde{\Omega} \quad (\text{E.36})$$

für die Matrix des Hamilton-Operators \tilde{H} mit den Einträgen

$$H_{\gamma,\gamma'} = \frac{\partial}{\partial \rho_{\gamma',\gamma}} (E_{G,0}(\tilde{\rho}) - \sum_{\sigma,\sigma'} \eta_{\sigma,\sigma'} \sum_i (C_{\sigma,\sigma'}^0 - \rho_{(i\sigma'),(i\sigma)})) . \quad (\text{E.37})$$

Die Gleichung (E.36) ist erfüllt, falls $\tilde{\rho}^2 = \tilde{\rho}$ und

$$[\tilde{H}, \tilde{\rho}] = 0. \quad (\text{E.38})$$

Somit müssen der Hamilton-Operator \tilde{H} und die Dichtematrix $\tilde{\rho}$ die gleiche Einteilchen-Eigenbasis haben. Daher folgt, dass $|\Psi_0\rangle$ der Grundzustand von

$$\hat{H}_0^{\text{eff}} = \sum_{\gamma,\gamma'} H_{\gamma,\gamma'} \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_{\gamma'} = \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma,\sigma'} (\bar{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'} + \delta_{i,j} \eta_{\sigma,\sigma'}) \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma'} \quad (\text{E.39})$$

ist. Die Lagrange-Parameter $\eta_{\sigma,\sigma'}$ müssen hier so gewählt werden, dass die Relation $C_{\sigma,\sigma'}^0 = \langle \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma'} \rangle_{\Psi_0}$ erfüllt ist.

Mit Hilfe von $|\Psi_0\rangle$ kann der Tensor für die kinetische Energie aus Gleichung (E.6) neu berechnet werden. Mit den neuen kinetischen Energien wird wieder eine innere Minimierung durchgeführt und das Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Selbstkonsistenz bezüglich $|\Psi_0\rangle$ erreicht ist. Ist dies der Fall, so haben wir die Energie $E = E(\tilde{C}^0)$, die minimal bezüglich der lokalen Dichtematrix ist.

Um nun die Grundzustandsenergie zu erhalten, müssen wir noch die Energie bezüglich der lokalen Dichtematrix minimieren. Hier ist die Nebenbedingung zu beachten, dass die Teilchenzahl $\sum_\sigma C_{\sigma,\sigma} = N/L$ fest ist.

Diese Art der Minimierung ist allerdings recht umständlich. Alternativ erfolgt unsere innere Minimierung daher bezüglich eines festen Satzes von Kristallfeldparametern $\eta_{\sigma,\sigma'}$. Wir wählen die Fermi-Energie dementsprechend so, dass die Teilchenzahl den vorgegebenen Wert hat, und bestimmen $|\Psi_0\rangle$ durch die Besetzung der Einteilchen-Zustände bis zur Fermi-Energie. Somit erhalten wir ein Energiefunktional $E_0 = E_0(\tilde{\eta})$, das wir in der äußeren Minimierung bezüglich $\eta_{\sigma,\sigma'}$ minimieren.

In dieser Arbeit lag die Anzahl der η -Parameter zwischen sechs für das Dreiband-Modell und zwölf für das Achtband-Modell. Die Minimierung dieser Parameter erfolgte, indem numerisch der Gradient des Energiefunktional bezüglich dieser Parameter berechnet wurde. Mit Hilfe dieses Gradienten und der GNU Scientific Library wurde das Energiefunktional durch den „Steilster Abfall“-Algorithmus minimiert [85]. Für zwölf äußere Parameter war der numerische Aufwand dieses Verfahrens noch im Rahmen, sodass diese Rechnungen problemlos auf unserem Rechen-Cluster ausgeführt werden konnten. Falls die Anzahl an äußeren Parametern allerdings noch größer werden sollte, müssen verbesserte Verfahren zur Minimierung des Energiefunktional eingesetzt werden [84].

F. Integrationen im zweidimensionalen Impulsraum

Die Fermi-Energie E_F ist eine der wichtigsten Größen bei der Minimierung des Energiefunktionals (4.83). Die numerische Genauigkeit bei der Bestimmung von E_F beeinflusst wesentlich die numerische Genauigkeit weiterer Grundzustandsgrößen wie der Dichtematrix und der Grundzustandsenergie. Wir ermitteln E_F , indem wir durch eine Integration über die Brillouin-Zone die Zustandsdichte $D(E)$ berechnen. Die mittlere Elektronenanzahl n an einem Gitterplatz ist vorgegeben. Mit Hilfe der Zustandsdichte wird die Energie E_{cr} bestimmt, bei der sich gerade n Elektronen in der Brillouin-Zone befinden. Somit stimmen die Energie E_{cr} und die gesuchte Fermi-Energie E_F überein.

Die Methoden, um die Zustandsdichte und im weiteren auch die Dichtematrix und den Energietensor zu berechnen, sind in diesem Anhang beschrieben. Die Abschnitte stammen aus der Diplomarbeit „Gutzwiller-Theorie für Mehrband-Modelle in zwei Dimensionen“ von T. Schickling, 2009 [86]. In dieser Arbeit wird die Gutzwiller-Theorie zur Behandlung von Dreiband-Modellen von Na_xCoO_2 verwendet.

F.1. Tetraedermethode in drei Dimensionen

Führt man numerische Integrationen zur Bestimmung der Zustandsdichte im Impulsraum aus, hat man die Wahl zwischen verschiedenen Methoden. Die Anforderungen an die gewählte Methode sind hohe Genauigkeit bei hoher Effizienz. In unserem Fall verwenden wir ein Verfahren, das von Rath und Freeman 1975 vorgestellt wurde [87]. Hierbei wird die dreidimensionale Brillouin-Zone in Tetraeder zerlegt, an deren Eckpunkten die Energien bestimmt werden. Mit diesen Energien der Eckpunkte kann man mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung die Energien für Punkte im Inneren der Tetraeder approximieren. Im Folgenden soll das Verfahren kurz vorgestellt werden.

Die Zustandsdichte im dreidimensionalen Raum ist im Fall mehrerer Bänder i mit den Dispersionsrelationen $E_i(\mathbf{k})$ im Allgemeinen durch

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{\text{BZ}} \delta(E_i(\mathbf{k}) - E) d^3k \quad (\text{F.1})$$

definiert. Dies kann noch vereinfacht werden, indem man die Delta-Funktion auswer-

tet. Hiermit erhält man die Relation

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{E_i(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k})|}. \quad (\text{F.2})$$

Die Berechnung der Zustandsdichte bei einer Energie E erfolgt somit durch Integration über die Fläche konstanter Energie E . Zerlegt man nun die Brillouin-Zone in Tetraeder und berechnet $D(E)$ numerisch für eine Dispersionsrelation $E_i(\mathbf{k})$ mit n Bändern, so erhält man näherungsweise

$$D(E) \simeq \frac{2}{V} \sum_{i,r} \frac{S_i(E, \mathbf{k}_r)}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}_r)|}, \quad (\text{F.3})$$

wobei $S_i(E, \mathbf{k}_r)$ die Größe der Fläche konstanter Energie E im Tetraeder r und Band i ist. $|\nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}_r)|$ ist der Betrag des Gradienten der Energie des Bandes i an einem Punkt \mathbf{k}_r der Fläche. Der Index i läuft über alle Bänder; der Faktor zwei ergibt sich aufgrund der Spinartung von $E_i(\mathbf{k})$.

Zur Vereinfachung wollen wir von jetzt an ein Einband-Modell betrachten, das heißt es ist nur jeweils ein Energiewert pro \mathbf{k} -Punkt zugelassen. Zerlegt man die Brillouin-Zone in Tetraeder, erhält man an den Ecken jeweils einen Wert für die Energie, das heißt vier Werte E_i mit $i = 1, 2, 3, 4$. Diese vier Werte werden so benannt, dass die folgende Ordnung

$$E_4 \leq E_3 \leq E_2 \leq E_1 \quad (\text{F.4})$$

gilt. Zu den vier Energien gehört jeweils ein Ortsvektor \mathbf{k}_i des Impulsraums. Die Energie $E(\mathbf{k})$ für einen Vektor \mathbf{k} aus dem Inneren eines Tetraeders wird durch die Taylor-Entwicklung

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_4) + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_4) \quad (\text{F.5})$$

approximiert. In dieser Gleichung wurden die Abkürzungen

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 [E(\mathbf{k}_i) - E(\mathbf{k}_4)] \mathbf{r}_i \quad (\text{F.6})$$

mit

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}'_j = \delta_{ij} \quad (\text{F.7})$$

und

$$\mathbf{k}'_j = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_4, \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{F.8})$$

verwendet. Schreibt man nun die Vektoren \mathbf{r}_i als

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3 / \zeta, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{k}'_3 \times \mathbf{k}'_1 / \zeta, \quad \mathbf{r}_3 = \mathbf{k}'_1 \times \mathbf{k}'_2 / \zeta, \quad (\text{F.9})$$

wobei $\zeta = \mathbf{k}'_1 \cdot (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3)$ das 6-fache Volumen des Tetraeders ist, so erhält man

$$D_r(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \frac{dS(E)}{|\mathbf{b}|} \quad (\text{F.10})$$

als Beitrag des r -ten Tetraeders zur Zustandsdichte. Ω ist das Volumen der Brillouin-Zone. Die Größe $dS(E)$ ist nun abhängig von den Energien der vier Eckpunkte E_i und von der Relation zwischen $E(\mathbf{k})$ und den E_i . Rath und Freeman geben die Größe der Fläche

$$dS(E) = \begin{cases} f_0 & E_4 \leq E \leq E_3 \\ f_0 - f_1 & E_3 \leq E \leq E_2 \\ f_3 & E_2 \leq E \leq E_1 \\ 0 & E \leq E_4 \text{ und } E_1 \leq E \end{cases} \quad (\text{F.11})$$

mit

$$f_0 |\mathbf{b}|^{-1} = \frac{\zeta}{2} \frac{(E - E_4)^2}{(E_3 - E_4)(E_2 - E_4)(E_1 - E_4)} \quad (\text{F.12})$$

$$f_1 |\mathbf{b}|^{-1} = \frac{\zeta}{2} \frac{(E - E_3)^2}{(E_3 - E_4)(E_2 - E_3)(E_1 - E_3)} \quad (\text{F.13})$$

$$f_3 |\mathbf{b}|^{-1} = \frac{\zeta}{2} \frac{(E - E_1)^2}{(E_1 - E_4)(E_1 - E_3)(E_1 - E_2)} \quad (\text{F.14})$$

an.

Diese Methode besitzt den Vorteil, dass sie relativ einfach und dadurch leicht zu implementieren ist. Da lediglich die Energien an den Eckpunkten der Tetraeder und das Volumen der Tetraeder benötigt werden, ist die Methode zudem sehr schnell. Hinzu kommt, dass die Form der Tetraeder keine Rolle spielt und jede Brillouin-Zone in Tetraeder aufgeteilt werden kann. Aufgrund der linearen Approximation der Energie im Inneren der Tetraeder kann die Genauigkeit der Ergebnisse leicht durch die Anzahl der Tetraeder reguliert werden. Im folgenden Abschnitt wird diese Methode auf den zweidimensionalen Fall übertragen.

F.2. Dreiecksmethode in zwei Dimensionen

Die Zustandsdichte bei einer Energie E aus Gleichung (F.1) wird in zwei Dimensionen zu

$$D(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \sum_i \int_{E_i(\mathbf{k})=E} \frac{dl}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k})|}, \quad (\text{F.15})$$

also zu einem Linienintegral entlang einer Linie konstanter Energie E . Ω ist hier die Fläche der Brillouin-Zone.

Entsprechend des vorigen Abschnitts wird die Brillouin-Zone zunächst in Dreiecke aufgeteilt. Unsere Aufteilung erfolgt so, dass alle Dreiecke die gleiche Größe haben. Eine andere Aufteilung wurde ebenfalls getestet, brachte aber keine Vorteile bei der Genauigkeit und erhöhte die Rechenzeit. Durch die Vorgabe der maximalen Größe eines Dreiecks kann deren Anzahl variiert werden.

Da wir ein Dreiband-Modell behandeln, besitzt jeder Punkt der Brillouin-Zone drei Eigenenergien, die sich durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators ergeben. Nach der Einteilung der Brillouin-Zone in Dreiecke werden jedem Eckpunkt eines Dreiecks seine drei Eigenenergien zugeordnet. Nun wird für jedes Dreieck und jedes der Bänder eine Taylor-Entwicklung um den Punkt mit der jeweils niedrigsten Energie durchgeführt.

Da für jedes Band die gleiche Rechnung vorzunehmen ist und das Kreuzen von Bändern ausgeschlossen werden kann, werden wir uns bei der folgenden Herleitung wieder auf den Fall eines Bandes beschränken. Das Kreuzen der Bänder können wir ausschließen, da sich unsere Integrationen auf den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone beschränken. Eine Entartung aufgrund der Symmetrie gibt es daher lediglich am Rand dieses irreduziblen Teils entlang der Hochsymmetrielinien; dies hat keinen Einfluss auf das Ergebnis der Rechnungen. Weiterhin wurde ebenfalls eine zufällige Entartung der Energien von uns für Na_xCoO_2 im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone ausgeschlossen.

Es sollen drei Punkte der Brillouin-Zone betrachtet werden, die nicht auf einer Geraden liegen und die die Ortsvektoren \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 und \mathbf{k}_3 besitzen. Diese Punkte spannen ein Dreieck auf und haben die zugehörigen Energien

$$E_1 = E(\mathbf{k}_1) , \quad E_2 = E(\mathbf{k}_2) , \quad E_3 = E(\mathbf{k}_3) . \quad (\text{F.16})$$

Auch hier sei die Benennung so gewählt, dass die Reihenfolge $E_3 \leq E_2 \leq E_1$ gilt. Nun definieren wir die Vektoren

$$\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 , \quad \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 . \quad (\text{F.17})$$

Für einen Punkt aus dem Inneren des aufgespannten Dreiecks mit dem Ortsvektor \mathbf{k} approximieren wir die Energie mit einer Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung durch

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_3) + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_3) . \quad (\text{F.18})$$

Hier haben wir die Abkürzung

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^2 [E(\mathbf{k}_i) - E(\mathbf{k}_3)] \cdot \mathbf{r}_i \quad (\text{F.19})$$

verwendet. Die Vektoren \mathbf{r}_i ($i = 1, 2$) sind so definiert, dass

$$\mathbf{k}'_i \cdot \mathbf{r}_j = \delta_{ij} \quad (\text{F.20})$$

gilt. Diese Relation ergibt sich, wenn man

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\mathbf{k}'_2}{\xi} \quad (\text{F.21})$$

und

$$\mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\mathbf{k}'_1}{\xi} \quad (\text{F.22})$$

setzt. ξ ist definiert als

$$\xi = \mathbf{e}_z \cdot (\mathbf{k}_1 \times \mathbf{k}_2) \quad (\text{F.23})$$

mit $\mathbf{k}_i = (k'_{ix}, k'_{iy}, 0)$. Der Betrag von ξ entspricht der zweifachen Fläche des Dreiecks. Im Gegensatz zu Rath und Freeman geben wir nicht die Länge des Linienelements $dl(E)$ zur Berechnung von $D(E)$ an; dies wäre äquivalent zu dem Vorgehen in [87]. Stattdessen unterteilen wir das Intervall der auftretenden minimalen und maximalen Energie $[E_{\min}, E_{\max}]$ in Werte mit gleichen Abständen und erhalten so eine Energiediskretisierung. Für zwei Werte E^i und E^{i+1} aus der Energiediskretisierung gilt

$$E^{i+1} = E^i + \Delta E, \quad (\text{F.24})$$

wobei wir durch die Größe der Energiedifferenz ΔE die Feinheit der Energiediskretisierung vorgeben. Wir berechnen nun nicht die Zustandsdichte für eine Energie E , sondern für ein Intervall E^i . Daher benötigen wir das Integral

$$\int_{E^i}^{E^{i+1}} D_r(E) dE = N_r(E^i). \quad (\text{F.25})$$

$N_r(E^i)$ wird nun berechnet, indem man von dem Anteil $df(E^{i+1})$ der Fläche des Dreiecks mit Energie kleiner E^{i+1} denjenigen Flächenanteil $df(E^i)$ mit Energie kleiner E^i subtrahiert. Den so gebildeten Wert muss man noch durch die Gesamtfläche des Dreiecks teilen. Man erhält also

$$N_r(E^i) \simeq \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \frac{df_r(E^{i+1}) - df_r(E^i)}{|\xi|/2} \quad (\text{F.26})$$

als den Beitrag des r -ten Dreiecks zum Integral über die Zustandsdichte bei der Energie E^i . Der Faktor zwei resultiert aus der Spinartung. Die Zustandsdichte $D_r(E^i)$ erhält man durch

$$D_r(E^i) \simeq \frac{N_r(E^i)}{\Delta E}. \quad (\text{F.27})$$

Für eine beliebige Energie E sind insgesamt vier Fälle zu unterscheiden. Der Anteil der Dreiecksfläche mit Energie kleiner E am Dreieck ist dann jeweils

$$\frac{df(E)}{|\xi|/2} = \begin{cases} 0 & , \text{ falls } E \leq E_3 \\ \frac{(E - E_3)^2}{(E_1 - E_3)(E_2 - E_3)} & , \text{ falls } E_3 \leq E \leq E_2 \leq E_1 \\ \frac{(E_1 - E)^2}{(E_1 - E_2)(E_1 - E_3)} & , \text{ falls } E_3 \leq E_2 \leq E \leq E_1 \\ 1 & , \text{ falls } E_1 \leq E, \end{cases} \quad (\text{F.28})$$

wobei wieder beachtet werden muss, dass $|\xi|$ die zweifache Fläche des Dreiecks ist.

F.3. Genauigkeit

Die Genauigkeit der Dreiecksmethode ist abhängig von der Anzahl der Dreiecke und von der Größe der Energiediskretisierung. Eine größere Anzahl von Unterteilungen der Energiediskretisierung führt dazu, dass der Wert für ΔE kleiner und somit die Auflösung besser wird. Allerdings steigt die Rechenzeit mit Vergrößerung der Unterteilungen auch linear an.

Erhöht man die Anzahl der Dreiecke, hat dies mehrere Auswirkungen auf die Genauigkeit. Zum einen werden die Fehler, die bei der numerischen Integration auftreten, verkleinert. Zum anderen ist die lineare Taylor-Approximation einer Energie $E(\mathbf{k})$ aus dem Inneren eines Dreiecks besser, wenn das Dreieck kleiner ist. Doch eine Erhöhung der Dreieckszahl führt ebenfalls zu einem linearen Anstieg der Rechenzeit. In Tabelle F.1 sind die Werte für die Fermi-Energie für zwei verschiedene Größen der Energiediskretisierung mit 10^4 und 10^6 Unterteilungen angegeben, sowie für 32768 beziehungsweise 262144 Dreiecke.

| | 32768 | 262144 |
|--------|----------------------|----------------------|
| 10^4 | 0.478005723747913 eV | 0.478007112837687 eV |
| 10^6 | 0.478064119602678 eV | 0.478082750132725 eV |

Tabelle F.1.: Fermi-Energie für 32768 und 262144 Dreiecke und 10^4 beziehungsweise 10^6 Unterteilungen der Energiediskretisierung.

Der Vergleich der Werte zeigt, dass die Anzahl der Dreiecke einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Genauigkeit hat als die Größe der Energiediskretisierung. Beide Maßnahmen erhöhen allerdings die Rechenzeit um ein Vielfaches, wobei die Vergrößerung der Energiediskretisierung auch den größeren Einfluss hat. Allerdings ist der genaue Wert der Fermi-Energie notwendig, um die Teilchenzahl zu fixieren. Nur dann kann der Minimierungsalgorithmus zu sinnvollen Ergebnissen führen.

Im folgenden Abschnitt wird eine Methode zur Berechnung der Fermi-Energie eingeführt, die eine deutlich höhere Genauigkeit des Ergebnisses bei moderatem Anstieg der Rechenzeit liefert.

F.4. Iterative Berechnung der Fermi-Energie

Wie Tabelle F.1 zeigt, erhöht sich die Genauigkeit der Fermi-Energie vor allem durch eine Verkleinerung der Energiedifferenz ΔE . Ein kleinerer Wert für ΔE führt allerdings dazu, dass die Anzahl der Unterteilungen in der Energiediskretisierung sehr groß wird. Berechnet man für diese große und genaue Energiediskretisierung die Zustandsdichte für alle möglichen Energien, wird dies sehr zeitaufwändig. Zusätzlich ist dieses Vorgehen auch ineffizient, da man lediglich an der Fermi-Energie – und somit an einer hohen Auflösung der Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie –

interessiert ist. Die im Folgenden beschriebene Idee ermöglicht es, einen genauen Wert für die Fermi-Energie bei geringem Anstieg der Rechenzeit zu erhalten.

Zählt man die Dreiecke, bei denen die Fermi-Energie zwischen den Energien der Eckpunkte liegt, das heißt

$$E_3 \leq E_F \leq E_1, \quad (\text{F.29})$$

so beobachtet man, dass dies in der Regel weniger als zehn Prozent aller Dreiecke sind. Nur diese Dreiecke haben einen Anteil an der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie E_F . Die Idee ist somit, in einem ersten Durchgang die Zustandsdichte mit Hilfe einer groben Energiediskretisierung zu bestimmen. Mit Hilfe dieser groben Energiediskretisierung wird ein erster, relativ ungenauer Wert für die Fermi-Energie berechnet. Dieser wird im Folgenden mit $E_{F,\text{grob}}$ bezeichnet. Danach wird eine zweite, feine Energiediskretisierung konstruiert. Diese feine Diskretisierung beinhaltet Energien im Intervall $[E_{F,\text{grob}} - \kappa, E_{F,\text{grob}} + \kappa]$, wobei κ die maximale Energiedifferenz zwischen zwei Eckpunkten eines Dreiecks aus der Aufteilung der Brillouin-Zone ist. Nun wird in einem zweiten Durchgang die Zustandsdichte mit Hilfe der feinen Energiediskretisierung in dem Intervall $[E_{F,\text{grob}} - \kappa, E_{F,\text{grob}} + \kappa]$ bestimmt. Zu dieser höher aufgelösten Zustandsdichte tragen nur Dreiecke bei, deren \mathbf{k} -Punkte Energien in $[E_{F,\text{grob}} - \kappa, E_{F,\text{grob}} + \kappa]$ besitzen. Da dies in der Regel wenige Dreiecke sind, wird diese zweite Berechnung relativ schnell ausgeführt. Jetzt kann der Wert $E_{F,\text{fein}}$ für die Fermi-Energie bestimmt werden, der nun wesentlich genauer als $E_{F,\text{grob}}$ ist.

| | 32768 | 262144 |
|--------|----------------------|----------------------|
| 10^4 | 0.478064685226542 eV | 0.478083939411323 eV |
| 10^6 | 0.478064701119714 eV | 0.478083941685308 eV |

Tabelle F.2.: Fermi-Energie für 32768 und 262144 Dreiecke und 10^4 beziehungsweise 10^6 Unterteilungen der groben Energiediskretisierung. Die feine Energiediskretisierung besitzt 10^6 Unterteilungen.

In Tabelle F.2 sind vier Werte für $E_{F,\text{fein}}$ aufgelistet. In den Zeilen steht die Anzahl der Unterteilungen der groben Energiediskretisierung, in den Spalten steht die Anzahl der Dreiecke. Die feine Energiediskretisierung war bei allen Rechnung 10^6 -mal unterteilt. Man erkennt, dass eine Verfeinerung der groben Energiediskretisierung bei 32768 beziehungsweise bei 262144 Dreiecken die Werte für die Fermi-Energie lediglich an der siebten beziehungsweise achten Nachkommastelle ändert. Dagegen ist die Differenz der Fermi-Energien zwischen 32768 und 262144 Dreiecken bei beiden Einteilungen der groben Energiediskretisierung ungefähr 2×10^{-5} eV. Damit ist klar, dass die Unterteilung der groben Energiediskretisierung in 10^4 Schritte bei bis zu 262144 Dreiecken bereits sehr genau ist (falls die feine Energiediskretisierung in 10^6 Bereiche unterteilt ist).

Ein Vergleich der Fermi-Energien für 32768 Dreiecke und 10^4 Unterteilungen der groben Diskretisierung aus Tabelle F.2 und Tabelle F.1 zeigt, dass die Fermi-Energie, die mit einer zusätzlichen feinen Energiediskretisierung berechnet wurde, viermal genauer ist. Die Genauigkeit der Fermi-Energie ist nun nicht mehr von der Größe

der Diskretisierung abhängig, sondern von der Anzahl der Dreiecke.

In Abschnitt F.5 werden wir sehen, dass die innere Minimierung bereits sinnvolle Ergebnisse liefert, falls die Fermi-Energie in der oben beschriebenen Weise berechnet wird und Integrationen auf der Brillouin-Zone mit einer Unterteilung in nur 32768 Dreiecke durchgeführt werden. Dies ermöglicht eine schnelle und genaue Berechnung der minimalen Energie, der Dichtematrix und der renormierten Elektronentransfer-elemente.

F.5. Berechnung der Dichtematrix und der Energiematrix

Für die Minimierung des Energiefunktionals aus Gleichung (4.83) benötigen wir den Tensor

$$E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma'_1, \sigma'_2} = \frac{1}{L} \sum_k \epsilon_{\mathbf{k}; \sigma_1 \sigma_2} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_2} \rangle_{\Psi_0}, \quad (\text{F.30})$$

der bereits in Gleichung (E.6) eingeführt wurde. Außerdem ist die unkorrelierte lokale Dichtematrix

$$C_{\sigma, \sigma'}^0 = \langle \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} \rangle_{\Psi_0} = \frac{1}{L} \sum_k \langle \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'} \rangle_{\Psi_0} \quad (\text{F.31})$$

erforderlich. Aufgrund der Symmetrie unserer Orbitale wird die Dichtematrix diagonal. Der Energietensor vereinfacht sich zu

$$E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2} = \frac{1}{L} \sum_k \delta_{\sigma_1 \sigma'_1} \delta_{\sigma_2 \sigma'_2} \epsilon_{\mathbf{k}; \sigma_1 \sigma_2} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma'_2} \rangle_{\Psi_0}. \quad (\text{F.32})$$

Die Größen in den Gleichungen (F.31) und (F.32) erhält man durch Integration über die Brillouin-Zone. Bei der numerischen Berechnung verwenden wir diejenige Einteilung der Brillouin-Zone in Dreiecke, die bereits zur Berechnung der Zustandsdichte konstruiert wurde. Um nun die Summe in Gleichung (F.31) beziehungsweise in Gleichung (F.32) auszuführen, wird für jedes der Dreiecke an einem \mathbf{k} -Punkt im Dreieck der effektive Hamilton-Operator berechnet. Man erhält

$$H_{\sigma, \sigma'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\mathbf{k}; \sigma \sigma'} \quad (\text{F.33})$$

für die Matrixeinträge des Hamilton-Operators. Wird $\hat{H}_{\sigma, \sigma'}^{\text{eff}}(\mathbf{k})$ nun diagonalisiert, ergeben sich die Eigenwerte $E_\gamma(\mathbf{k})$ mit den Eigenvektoren $\mathbf{a}_{\mathbf{k}; \gamma}$. Gleichung (F.31) wird also zu

$$\langle \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\sigma'} \rangle_{\Psi_0} = \sum_l \sum_\gamma a_{\mathbf{k}_l; \gamma, \sigma} a_{\mathbf{k}_l; \gamma, \sigma'} \Delta_{l, \gamma}. \quad (\text{F.34})$$

Die Summe l ist hier die Summe über alle Dreiecke, in die die Brillouin-Zone zerlegt wurde. Für den Energietensor gilt entsprechend

$$E_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2} = \frac{1}{L} \sum_l \sum_\gamma \epsilon_{\mathbf{k}_l; \sigma_1 \sigma_2} a_{\mathbf{k}_l; \gamma, \sigma_1} a_{\mathbf{k}_l; \gamma, \sigma_2} \Delta_{l, \gamma} . \quad (\text{F.35})$$

Den Vektor \mathbf{k}_l , mit dem wir für das l -te Dreieck die Einträge $H_{\sigma, \sigma'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}_l)$ des Hamilton-Operators berechnen, wählen wir als den Schwerpunkt des Dreiecks. Hat das l -te Dreieck also die drei Eckpunkte $\mathbf{v}_{l,1}$, $\mathbf{v}_{l,2}$ und $\mathbf{v}_{l,3}$, so verwenden wir

$$\mathbf{k}_l = (\mathbf{v}_{l,1} + \mathbf{v}_{l,2} + \mathbf{v}_{l,3})/3 . \quad (\text{F.36})$$

Mit dieser Berechnung von \mathbf{k}_l ist sichergestellt, dass der Vektor immer im Inneren des Dreiecks liegt.

Der Faktor $\Delta_{l, \gamma}$, der in den Gleichungen (F.34) und (F.35) auftaucht, spielt eine wichtige Rolle. Wenn wir lediglich eine numerische Integration ausführen würden, wäre $\Delta_{l, \gamma}$ nur die Fläche des l -ten Dreiecks. Da wir aber Erwartungswerte im Grundzustand berechnen wollen, ist ein Zustand γ für den Punkt \mathbf{k}_l im Impulsraum nur dann besetzt, falls $E_F > E_\gamma(\mathbf{k}_l)$. Wir schreiben $\Delta_{l, \gamma}$ als

$$\Delta_{l, \gamma} = \Theta_{l, \gamma} \text{surf}(l) , \quad (\text{F.37})$$

wobei $\text{surf}(l)$ die Fläche des l -ten Dreiecks ist. Die einfachste Wahl für $\Theta_{l, \gamma}$ ergibt sich mit

$$\Theta_{l, \gamma} = \begin{cases} 0 & , \text{ falls } E_F < E_\gamma(\mathbf{k}_l) \\ 1 & , \text{ falls } E_F \geq E_\gamma(\mathbf{k}_l) \end{cases} . \quad (\text{F.38})$$

Durch $\Theta_{l, \gamma}$ und somit auch durch $\Delta_{l, \gamma}$ wird also die Theta-Funktion $\Theta(E_F - E(\mathbf{k}))$ berücksichtigt, die bei der Berechnung der Grundzustandsgrößen sicherstellt, dass lediglich Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt sind. Das Ergebnis dieser Rechnungen sind die rote und die blaue Kurve in Abbildung F.1. Dort wurde die minimale Energie gegen die effektive Kristallfeldaufspaltung Δ^{eff} aufgetragen. Man erkennt, dass man bei dieser Wahl von $\Delta_{l, \gamma}$ die Brillouin-Zone in sehr viele Dreiecke aufspalten müsste, um vernünftige Ergebnisse zu erhalten. Da dies die Rechnungen sehr viel zeitaufwändiger gestalten würde, ist eine bessere Wahl von $\Delta_{l, \gamma}$ notwendig.

Die Idee, die sich als entscheidende Verbesserung herausgestellt hat, besteht darin, dass $\Delta_{l, \gamma}$ lediglich derjenige Bruchteil der Dreiecksfläche ist, dessen Energien $E(\mathbf{k})$ kleiner als die Fermi-Energie sind. $E(\mathbf{k})$ wird hierbei wieder durch die in Abschnitt F.2 eingeführte Taylor-Entwicklung berechnet. Damit wird $\Delta_{l, \gamma}$ zu $\Delta_{l, \gamma}(E_F)$ und ist unabhängig von den Eigenenergien $E_\gamma(\mathbf{k}_l)$. Wir erhalten

$$\Delta_{l, \gamma}(E_F) = \Theta_{l, \gamma}(E_F) \text{surf}(l) . \quad (\text{F.39})$$

Die Eckpunkte des l -ten Dreiecks sollen die Energie $E_{l, \gamma}^1$, $E_{l, \gamma}^2$ und $E_{l, \gamma}^3$ haben. Diese

seien wieder in der Reihenfolge

$$E_{l,\gamma}^3 \leq E_{l,\gamma}^2 \leq E_{l,\gamma}^1 \quad (\text{F.40})$$

geordnet. $\Theta_{l,\gamma}(E_F)$ wird nun durch

$$\Theta_{l,\gamma}(E_F) = \begin{cases} 0 & , \text{ falls } E_F < E_{l,\gamma}^3 \\ 1 & , \text{ falls } E_F \geq E_{l,\gamma}^1 \\ \frac{\text{surf}(l, E_F)}{\text{surf}(l)} & , \text{ falls } E_{l,\gamma}^1 \geq E_F \geq E_{l,\gamma}^3 \end{cases} \quad (\text{F.41})$$

bestimmt. Der Wert der Funktion $\text{surf}(l, E_F)$ ist der Inhalt der Fläche des l -ten Dreiecks, bei dem die Punkte Energien kleiner als die Fermi-Energie besitzen.

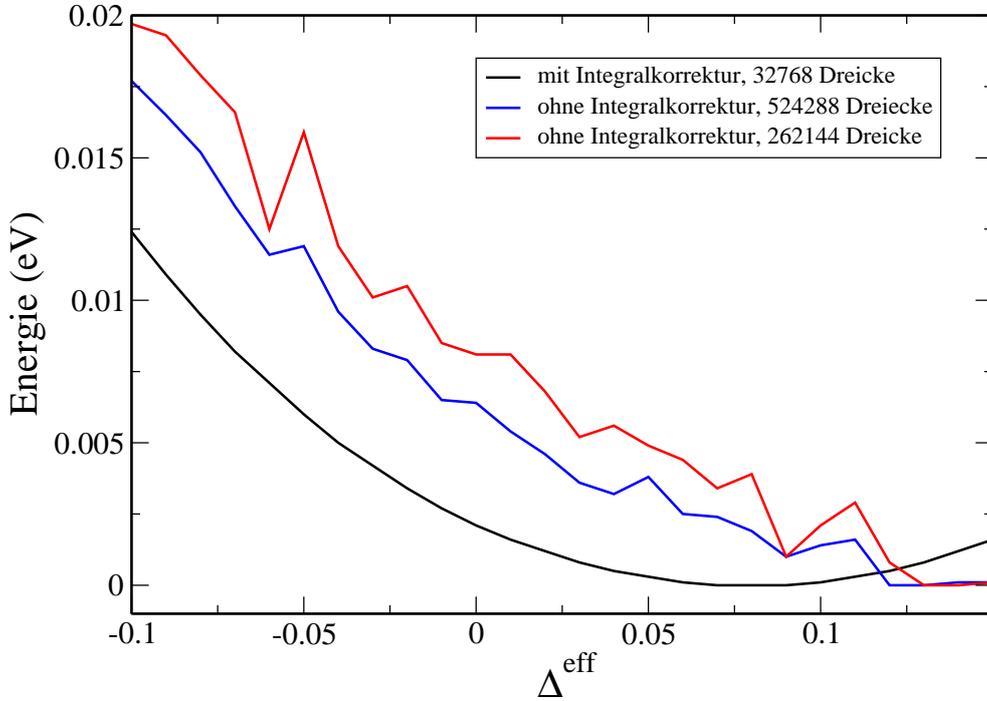


Abbildung F.1.: Die minimale Energie aus der Minimierung aufgetragen gegen die effektive Kristallfeldaufspaltung. Verwendet wurde $H_{\text{Op}}[Z]$ bei $U = 1.0$ eV und $J = 0$ mit und ohne Integralkorrektur bei verschiedener Anzahl von Dreiecken.

Diese Wahl von $\Delta_{l,\gamma}(E_F)$ ist insofern fehlerhaft, als dass der Punkt \mathbf{k}_l nicht unbedingt in dem Bereich liegen muss, in dem die Energie kleiner als die Fermi-Energie ist. Ist das der Fall, verwendet man damit Eigenvektoren, die nicht aus diesem Bereich sind. Dies spielt eine Rolle, falls bei der numerischen Integration nur sehr wenige Dreiecke verwendet werden. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen allerdings, dass bei unserer Wahl der Parameter dieser Fehler vernachlässigbar ist.

Die schwarze Kurve aus Abbildung F.1 zeigt das Ergebnis, das man mit der oben

eingeführten Korrektur erhält. Bereits bei einer kleinen Anzahl von Dreiecken ist die Kurve glatt, eine Kurve mit größerer Anzahl von Dreiecken wäre mit der schwarzen Kurve sogar deckungsgleich. Der numerische Fehler für die Werte der minimalen Energie ist kleiner als 10^{-4} eV und weitere Vergleiche zeigen, dass dies auch für die Werte der Energiematrix und der Dichtematrix gilt. Mit der oben gezeigten genauen Berechnung der Fermi-Energie und der Korrektur des Integrals bei der Berechnung der Energiematrix benötigen die Rechnungen nur relativ wenig Zeit, bei kleinem numerischen Fehler. Dadurch ist es möglich, eine Vielzahl von Kombinationen mit verschiedenen Parameterwerten zu untersuchen.

G. Parameter der Tight-Binding-Modelle

In diesem Abschnitt werden die Parameter für die verwendeten Tight-Binding-Modelle in tabellarischer Form aufgeführt.

G.1. Parameter für das Dreiband-Modell

Die Parameter für das Dreiband-Modell sind der Veröffentlichung von Zhou und Wang entnommen [52]. Die Eisen- t_{2g} -Orbitale werden durch xz , yz und xy bezeichnet. Die Einträge des 3×3 -Hamilton-Operators sind durch

$$\langle \alpha, \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k}, \beta \rangle \equiv H_{a,b} = H_{b,a}^*$$

gegeben. Hier sind a, b Abkürzungen für die Orbitale xz, yz und xy . Im Folgenden geben wir die Matrixelemente an.

Für die orbital-diagonalen Elemente ergeben sich die folgenden Einträge des Hamilton-Operators:

$$\begin{aligned} H_{xz,xz} &= \epsilon_{xz} + 2t_{xz,xz}^{10} \cos k_x + 2t_{yz,yz}^{10} \cos k_y + 4t_{xz,xz}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{xz,xz}^{20} \cos 2k_x + 2t_{yz,yz}^{20} \cos 2k_y + 4t_{yz,yz}^{21} \cos 2k_x \cos k_y \\ &\quad + 4t_{xz,xz}^{21} \cos k_x \cos 2k_y + 4t_{xz,xz}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y , \\ H_{yz,yz} &= \epsilon_{xz} + 2t_{yz,yz}^{10} \cos k_x + 2t_{xz,xz}^{10} \cos k_y + 4t_{yz,yz}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{yz,yz}^{20} \cos 2k_x + 2t_{xz,xz}^{20} \cos 2k_y + 4t_{xz,xz}^{21} \cos 2k_x \cos k_y \\ &\quad + 4t_{yz,yz}^{21} \cos k_x \cos 2k_y + 4t_{yz,yz}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y , \\ H_{xy,xy} &= \epsilon_{xy} + 2t_{xy,xy}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{xy,xy}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{xy,xy}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad + 4t_{xy,xy}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) + 4t_{xy,xy}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y . \end{aligned}$$

Die nicht-diagonalen Einträge des Hamilton-Operators sind

$$\begin{aligned} H_{xz,yz} &= -4t_{xz,yz}^{11} \sin k_x \sin k_y - 4t_{xz,yz}^{21} (\sin 2k_x \sin k_y + \sin k_x \sin 2k_y) \\ &\quad - 4t_{xz,yz}^{22} \sin 2k_x \sin 2k_y , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -iH_{xz,xy} &= 2t_{xz,xy}^{10} \sin k_x + 4t_{xz,xy}^{11} \sin k_x \cos k_y + 2t_{xz,xy}^{20} \sin 2k_x \\
 &\quad + 4t_{xz,xy}^{21} \sin k_x \cos 2k_y - 4t_{yz,xy}^{21} \sin 2k_x \cos k_y \\
 &\quad + 4t_{xz,xy}^{22} \sin 2k_x \cos 2k_y , \\
 -iH_{yz,xy} &= -2t_{xz,xy}^{10} \sin k_y + 4t_{yz,xy}^{11} \cos k_x \sin k_y - 2t_{xz,xy}^{20} \sin 2k_y \\
 &\quad + 4t_{yz,xy}^{21} \cos k_x \sin 2k_y - 4t_{xz,xy}^{21} \cos 2k_x \sin k_y \\
 &\quad + 4t_{yz,xy}^{22} \cos 2k_x \sin 2k_y .
 \end{aligned}$$

Hierbei sind noch die Relationen

$$\begin{aligned}
 H_{yz,xz} &= H_{xz,yz} , \\
 H_{xy,xz} &= H_{xz,xy}^* , \\
 H_{xy,yz} &= H_{yz,xy}^*
 \end{aligned}$$

zu beachten. Im Folgenden werden noch die Matrixelemente für den Elektronen-
transfer aufgelistet. Die Energien für den Elektronentransfer zu nächsten Nachbarn
sind

$$\begin{aligned}
 t_{xz,xz}^{10} &= 0.0541 \text{ eV} , \\
 t_{yz,yz}^{10} &= 0.0416 \text{ eV} , \\
 t_{xy,xy}^{10} &= -0.109 \text{ eV} , \\
 t_{xz,xy}^{10} &= -0.3463 \text{ eV} .
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente zu übernächsten Nachbarn sind

$$\begin{aligned}
 t_{xz,xz}^{11} &= 0.0391 \text{ eV} , \\
 t_{yz,yz}^{11} &= 0.0391 \text{ eV} , \\
 t_{xy,xy}^{11} &= 0.3379 \text{ eV} , \\
 t_{xz,yz}^{11} &= 0.1225 \text{ eV} , \\
 t_{xz,xy}^{11} &= -0.0261 \text{ eV} , \\
 t_{yz,xy}^{11} &= 0.0261 \text{ eV} .
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente zu drittnächsten Nachbarn sind

$$\begin{aligned}
 t_{xz,xz}^{20} &= -0.0892 \text{ eV} , \\
 t_{yz,yz}^{20} &= 0.0389 \text{ eV} , \\
 t_{xy,xy}^{20} &= 0.0143 \text{ eV} , \\
 t_{xz,xy}^{20} &= 0.0105 \text{ eV} .
 \end{aligned}$$

Die Matrixelemente zu viertnächsten Nachbarn sind

$$\begin{aligned}t_{xz,xz}^{21} &= 0.0162 \text{ eV} , \\t_{yz,yz}^{21} &= -0.0084 \text{ eV} , \\t_{xy,xy}^{21} &= -0.0164 \text{ eV} , \\t_{xz,yz}^{21} &= 0.0229 \text{ eV} , \\t_{xz,xy}^{21} &= -0.0048 \text{ eV} , \\t_{yz,xy}^{21} &= 0.0224 \text{ eV} .\end{aligned}$$

Die Matrixelemente zu fünftnächsten Nachbarn sind

$$\begin{aligned}t_{xz,xz}^{22} &= 0.0033 \text{ eV} , \\t_{yz,yz}^{22} &= 0.0033 \text{ eV} , \\t_{xy,xy}^{22} &= -0.0061 \text{ eV} , \\t_{xz,yz}^{22} &= -0.0005 \text{ eV} , \\t_{xz,xy}^{22} &= -0.0116 \text{ eV} , \\t_{yz,xy}^{22} &= 0.0116 \text{ eV} .\end{aligned}$$

Weiterhin gilt für die Kristallfeldenergien $\epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0.0$ und $\epsilon_{xy} = 0.16 \text{ eV}$.

G.2. Parameter für das Fünfband-Modell

Hier beschreiben wir den Hamilton-Operator für das Fünfband-Modell von Cao *et al.* [28]. Die Darstellung folgt der Veröffentlichung von Graser *et al.* [53]. Die folgenden Gleichungen enthalten die Abhängigkeit der kinetischen Energie vom \mathbf{k} -Punkt. Hierbei gilt

$$H_{a,b}(\mathbf{k}) \equiv H_{a,b} = H_{b,a}^* = \xi_{a,b} ,$$

wobei a und b aus der Menge der Eisen-3d-Orbitale stammen.

Die Kristallfeldenergien ϵ_i (in eV) sind $\epsilon_1 = 0.13$, $\epsilon_3 = -0.22$, $\epsilon_4 = 0.3$, und $\epsilon_5 = -0.211$, wobei $i = 1$ zu d_{xz} gehört, $i = 2$ zu d_{yz} , $i = 3$ zu $d_{x^2-y^2}$, $i = 4$ zu d_{xy} und $i = 5$ zu $d_{3z^2-r^2}$. Die Einträge des Tight-Binding-Operators sind:

$$\begin{aligned} \xi_{11/22} &= 2t_{x/y}^{11} \cos k_x + 2t_{y/x}^{11} \cos k_y + 4t_{xy}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad \pm 2t_{xx}^{11} (\cos 2k_x - \cos 2k_y) + 4t_{xxy/xyy}^{11} \cos 2k_x \cos k_y \\ &\quad + 4t_{xyy/xyx}^{11} \cos 2k_y \cos k_x + 4t_{xxyy}^{11} \cos(2k_x) \cos(2k_y) , \\ \xi_{33} &= 2t_x^{33} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{xy}^{33} \cos k_x \cos k_y + 2t_{xx}^{33} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) , \\ \xi_{44} &= 2t_x^{44} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{xy}^{44} \cos k_x \cos k_y + 2t_{xx}^{44} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad + 4t_{xxy}^{44} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos 2k_y \cos k_x) + 4t_{xxyy}^{44} \cos 2k_x \cos 2k_y , \\ \xi_{55} &= 2t_x^{55} (\cos k_x + \cos k_y) + 2t_{xx}^{55} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad + 4t_{xxy}^{55} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos 2k_y \cos k_x) + 4t_{xxyy}^{55} \cos 2k_x \cos 2k_y , \\ \xi_{12} &= -4t_{xy}^{12} \sin k_x \sin k_y - 4t_{xxy}^{12} (\sin 2k_x \sin k_y + \sin 2k_y \sin k_x) \\ &\quad - 4t_{xxyy}^{12} \sin 2k_x \sin 2k_y , \\ \xi_{13/23} &= \pm 2it_x^{13} \sin k_{y/x} \pm 4it_{xy}^{13} \sin k_{y/x} \cos k_{x/y} \\ &\quad \mp 4it_{xxy}^{13} (\sin 2k_{y/x} \cos k_{x/y} - \cos 2k_{x/y} \sin k_{y/x}) , \\ \xi_{14/24} &= 2it_x^{14} \sin k_{x/y} + 4it_{xy}^{14} \cos k_{y/x} \sin k_{x/y} + 4it_{xxy}^{14} \sin 2k_{x/y} \cos k_{y/x} , \\ \xi_{15/25} &= 2it_x^{15} \sin k_{y/x} - 4it_{xy}^{15} \sin k_{y/x} \cos k_{x/y} - 4it_{xxyy}^{15} \sin 2k_{y/x} \cos 2k_{x/y} , \\ \xi_{34} &= 4t_{xxy}^{34} (\sin 2k_y \sin k_x - \sin 2k_x \sin k_y) , \\ \xi_{35} &= 2t_x^{35} (\cos k_x - \cos k_y) + 4t_{xxy}^{35} (\cos 2k_x \cos k_y - \cos 2k_y \cos k_x) , \\ \xi_{45} &= 4t_{xy}^{45} \sin k_x \sin k_y + 4t_{xxyy}^{45} \sin 2k_x \sin 2k_y . \end{aligned}$$

Die Integrale für den Elektronentransfer zwischen gleichen 3d-Orbitale sind in Tabelle G.1 aufgeführt, die Integrale für den Transfer zwischen unterschiedlichen 3d-Orbitalen in Tabelle G.2. Die Tabellen wurden ebenfalls der Veröffentlichung von Graser *et al.* entnommen [53].

| t_i^{mm} | $i = x$ | $i = y$ | $i = xy$ | $i = xx$ | $i = xxy$ | $i = xyy$ | $i = xxyy$ |
|------------|---------|---------|----------|----------|-----------|-----------|------------|
| $m = 1$ | -0.14 | -0.4 | 0.28 | 0.02 | -0.035 | 0.005 | 0.035 |
| $m = 3$ | 0.35 | | -0.105 | -0.02 | | | |
| $m = 4$ | 0.23 | | 0.15 | -0.03 | -0.03 | | -0.03 |
| $m = 5$ | -0.1 | | | -0.04 | 0.02 | | -0.01 |

Tabelle G.1.: Die Integrale für den Elektronentransfer zwischen gleichen $3d$ -Orbitalen. Die Einheit ist eV.

| t_i^{mn} | $i = x$ | $i = xy$ | $i = xxy$ | $i = xxyy$ |
|------------|---------|----------|-----------|------------|
| $mn = 12$ | | 0.05 | -0.015 | 0.035 |
| $mn = 13$ | -0.354 | 0.099 | 0.021 | |
| $mn = 14$ | 0.339 | 0.014 | 0.028 | |
| $mn = 15$ | -0.198 | -0.085 | | -0.014 |
| $mn = 34$ | | | -0.01 | |
| $mn = 35$ | -0.3 | | -0.02 | |
| $mn = 45$ | | -0.15 | | 0.01 |

Tabelle G.2.: Die Integrale für den Elektronentransfer zwischen unterschiedlichen $3d$ -Orbitalen. Die Einheit ist eV.

G.3. Parameter für das Achtband-Modell

In diesem Abschnitt erfolgt die Darstellung des Hamilton-Operators von Andersen und Boeri [55]. Hierbei bezeichnen X, Y und Z jeweils die verallgemeinerten Wannier-Funktionen $p_X = (p_x + p_y)/\sqrt{2}$, $p_Y = (p_x - p_y)/\sqrt{2}$ und $p_Z = p_z$ der Arsen-4 p -Orbitale.

Die Eisen-3 d -Orbitale werden durch Xz, Yz, xy, XY und zz bezeichnet, wobei die Relationen $d_{Xz} = (d_{xz} + d_{yz})/\sqrt{2}$, $d_{Yz} = (d_{xz} - d_{yz})/\sqrt{2}$, $d_{xy} = d_{xy}$, $d_{XY} = d_{x^2-y^2}$ und $d_{zz} = d_{3z^2-1}$ gelten. Die Einträge des 8×8 -Hamilton-Operators sind durch

$$\langle a, \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k}, b \rangle \equiv H_{a,b} = H_{b,a}$$

gegeben. Hier sind a, b Abkürzungen für die Orbitale, zum Beispiel Xz, Y . Im Folgenden geben wir die Matrixelemente an. Die mit \approx angegebenen Ausdrücke enthalten die Parameterwerte des Tight-Binding-Operators. Die Werte sind in meV angegeben. Der Nullpunkt der Energie wurde auf die Fermi-Energie der Dichtefunktional-Rechnungen gelegt.

Die diagonalen Einträge des Hamilton-Operators sind durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\begin{aligned} H_{Xz,Xz} &= \epsilon_{xz} - 2t_{Xz,Xz}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 2t_{Xz,Xz}^{11} \cos(k_x + k_y) \\ &\quad + 2t_{Yz,Yz}^{11} \cos(k_x - k_y) + 2t_{Xz,Xz}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad - 2t_{Xz,Xz}^{21} (\cos(2k_x + k_y) + \cos(k_x + 2k_y)) + 2t_{Xz,Xz}^{22} \cos 2(k_x + k_y) \\ &\approx (-652) - 2(88) (\cos k_x + \cos k_y) + 2(16) \cos(k_x + k_y) \\ &\quad + 2(10) \cos(k_x - k_y) + 2(2) (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad - 2(5) (\cos(2k_x + k_y) + \cos(k_x + 2k_y)) + 2(0) \cos 2(k_x + k_y) , \\ H_{xy,xy} &= \epsilon_{xy} + 2t_{xy,xy}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{xy,xy}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{xy,xy}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad + 4t_{xy,xy}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) + 4t_{xy,xy}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y \\ &\approx (-723) + 2(228) (\cos k_x + \cos k_y) + 4(-38) \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2(-15) (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\quad + 4(16) (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) \\ &\quad + 4(-12) \cos 2k_x \cos 2k_y , \\ H_{XY,XY} &= \epsilon_{XY} + 2t_{XY,XY}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{XY,XY}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{XY,XY}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) \\ &\approx (-753) + 2(-306) (\cos k_x + \cos k_y) + 4(21) \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2(23) (\cos 2k_x + \cos 2k_y) , \\ H_{zz,zz} &= \epsilon_{zz} + 2t_{zz,zz}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{zz,zz}^{11} \cos k_x \cos k_y \\ &\quad + 2t_{zz,zz}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 4t_{zz,zz}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 4t_{zz,zz}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y \\
 \approx & (-615) + 2(-64)(\cos k_x + \cos k_y) + 4(-37) \cos k_x \cos k_y \\
 & + 2(8)(\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 4(11)(\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) \\
 & + 4(-8) \cos 2k_x \cos 2k_y , \\
 H_{X,X} = & \epsilon_x + 2t_{X,X}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 2t_{X,X}^{11} \cos (k_x + k_y) \\
 & + 2t_{X,X}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 2t_{X,X}^{21} (\cos (2k_x + k_y) + \cos (k_x + 2k_y)) \\
 & + 2t_{X,X}^{22} \cos 2(k_x + k_y) + 2t_{X,X}^{2-2} \cos 2(k_x - k_y) \\
 & + 2t_{X,X}^{31} (\cos (3k_x + k_y) + \cos (k_x + 3k_y)) + 2t_{X,X}^{33} \cos 3(k_x + k_y) \\
 & + 2t_{X,X}^{3-3} \cos 3(k_x - k_y) + 2t_{X,X}^{40} (\cos 4k_x + \cos 4k_y) \\
 \approx & (-1930) + 2(238)(\cos k_x + \cos k_y) + 2(533) \cos (k_x + k_y) \\
 & + 2(-22)(\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 2(16)(\cos (2k_x + k_y) + \cos (k_x + 2k_y)) \\
 & + 2(114) \cos 2(k_x + k_y) + 2(-33) \cos 2(k_x - k_y) \\
 & + 2(36)(\cos (3k_x + k_y) + \cos (k_x + 3k_y)) + 2(16) \cos 3(k_x + k_y) \\
 & + 2(12) \cos 3(k_x - k_y) + 2(17)(\cos 4k_x + \cos 4k_y) , \\
 H_{z,z} = & \epsilon_z - 2t_{z,z}^{10} (\cos k_x + \cos k_y) + 4t_{z,z}^{11} \cos k_x \cos k_y \\
 & + 2t_{z,z}^{20} (\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 4t_{z,z}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) \\
 & + 4t_{z,z}^{22} \cos 2k_x \cos 2k_y + 2t_{z,z}^{30} (\cos 3k_x + \cos 3k_y) \\
 & + 4t_{z,z}^{31} (\cos 3k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 3k_y) + 2t_{z,z}^{40} (\cos 4k_x + \cos 4k_y) \\
 \approx & (-1748) - 2(320)(\cos k_x + \cos k_y) + 4(90) \cos k_x \cos k_y \\
 & + 2(-16)(\cos 2k_x + \cos 2k_y) + 4(-13)(\cos 2k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 2k_y) \\
 & + 4(-29) \cos 2k_x \cos 2k_y + 2(-22)(\cos 3k_x + \cos 3k_y) \\
 & + 4(-29)(\cos 3k_x \cos k_y + \cos k_x \cos 3k_y) + 2(-14)(\cos 4k_x + \cos 4k_y) .
 \end{aligned}$$

Die nicht-diagonalen Einträge des Hamilton-Operators sind

$$\begin{aligned}
 H_{Xz,Yz} = & -2t_{Xz,Yz}^{10} (\cos k_x - \cos k_y) \\
 \approx & -2(-142)(\cos k_x - \cos k_y) , \\
 H_{Xz,X} = & 2t_{Xz,X}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \cos \frac{k_x + k_y}{2} - 2t_{Yz,Y}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \cos \frac{k_x - k_y}{2} \\
 & + 2t_{Xz,X}^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}} \left(\cos \frac{3k_x + k_y}{2} + \cos \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
 & + 2t_{Xz,X}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \cos \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2t_{Xz,X}^{\frac{5}{2}\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{5k_x + k_y}{2} + \cos \frac{k_x + 5k_y}{2} \right) \\
 & + 2t_{Xz,X}^{\frac{3}{2}\frac{5}{2}} \left(\cos \frac{3k_x + 5k_y}{2} + \cos \frac{5k_x + 3k_y}{2} \right) \\
 \approx & 2(724) \cos \frac{k_x + k_y}{2} - 2(-488) \cos \frac{k_x - k_y}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2(-55) \left(\cos \frac{3k_x + k_y}{2} + \cos \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
& + 2(64) \cos \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2(6) \left(\cos \frac{5k_x + k_y}{2} + \cos \frac{k_x + 5k_y}{2} \right) \\
& + 2(-7) \left(\cos \frac{3k_x + 5k_y}{2} + \cos \frac{5k_x + 3k_y}{2} \right), \\
H_{Xz,Y} = & 2t_{Xz,Y}^{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{3k_x + k_y}{2} - \cos \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
& + 2t_{Xz,Y}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{3k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
& + 2t_{Xz,Y}^{\frac{5}{2}-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{5k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 5k_y}{2} \right) \\
& + 2t_{Xz,Y}^{\frac{5}{2},\frac{3}{2}} \left(\cos \frac{5k_x + 3k_y}{2} - \cos \frac{3k_x + 5k_y}{2} \right) \\
& + 2t_{Xz,Y}^{\frac{5}{2}-\frac{3}{2}} \left(\cos \frac{5k_x - 3k_y}{2} - \cos \frac{3k_x - 5k_y}{2} \right) \\
& + 2t_{Xz,Y}^{\frac{7}{2}-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{7k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 7k_y}{2} \right) \\
\approx & 2(21) \left(\cos \frac{3k_x + k_y}{2} - \cos \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
& + 2(8) \left(\cos \frac{3k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
& + 2(7) \left(\cos \frac{5k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 5k_y}{2} \right) \\
& + 2(8) \left(\cos \frac{5k_x + 3k_y}{2} - \cos \frac{3k_x + 5k_y}{2} \right) \\
& + 2(6) \left(\cos \frac{5k_x - 3k_y}{2} - \cos \frac{3k_x - 5k_y}{2} \right) \\
& + 2(5) \left(\cos \frac{7k_x - k_y}{2} - \cos \frac{k_x - 7k_y}{2} \right), \\
H_{xy,Xz} = & -2t_{xy,Xz}^{10} (\sin k_x + \sin k_y) + 2t_{xy,Xz}^{11} \sin(k_x + k_y) \\
& - 2t_{xy,Xz}^{21} (\sin(2k_x + k_y) + \sin(k_x + 2k_y)) \\
\approx & -2(-82) (\sin k_x + \sin k_y) + 2(-96) \sin(k_x + k_y) \\
& - 2(-13) (\sin(2k_x + k_y) + \sin(k_x + 2k_y)), \\
H_{xy,zz} = & -4t_{xy,zz}^{11} \sin k_x \sin k_y - 4t_{xy,zz}^{21} (\sin 2k_x \sin k_y + \sin k_x \sin 2k_y) \\
& - 4t_{xy,zz}^{22} \sin 2k_x \sin 2k_y \\
\approx & -4(29) \sin k_x \sin k_y - 4(-12) (\sin 2k_x \sin k_y + \sin k_x \sin 2k_y)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -4(8) \sin 2k_x \sin 2k_y, \\
 H_{xy,z} &= -4t_{xy,z}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2} - 4t_{xy,z}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \sin \frac{3k_x}{2} \sin \frac{3k_y}{2} \\
 &\approx -4(519) \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2} - 4(-21) \sin \frac{3k_x}{2} \sin \frac{3k_y}{2}, \\
 H_{xy,X} &= 2t_{xy,X}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \sin \frac{k_x + k_y}{2} + 2t_{xy,X}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{3k_x + k_y}{2} + \sin \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
 &\quad + 2t_{xy,X}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \sin \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2t_{xy,X}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} - \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
 &\quad + 2t_{xy,X}^{\frac{5}{2}\frac{3}{2}} \left(\sin \frac{5k_x + 3k_y}{2} + \sin \frac{3k_x + 5k_y}{2} \right) \\
 &\approx 2(222) \sin \frac{k_x + k_y}{2} + 2(53) \left(\sin \frac{3k_x + k_y}{2} + \sin \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) \\
 &\quad + 2(-56) \sin \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2(20) \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} - \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
 &\quad + 2(22) \left(\sin \frac{5k_x + 3k_y}{2} + \sin \frac{3k_x + 5k_y}{2} \right), \\
 H_{XY,Xz} &= -2t_{XY,Xz}^{10} (\sin k_x - \sin k_y) + 2t_{XY,Yz}^{11} \sin(k_x - k_y) \\
 &\quad - 2t_{XY,Xz}^{21} (\sin(2k_x + k_y) - \sin(k_x + 2k_y)) \\
 &\approx -2(-30) (\sin k_x - \sin k_y) + 2(18) \sin(k_x - k_y) \\
 &\quad - 2(9) (\sin(2k_x + k_y) - \sin(k_x + 2k_y)), \\
 H_{XY,zz} &= 2t_{XY,zz}^{10} (\cos k_x - \cos k_y) + 2t_{XY,zz}^{20} (\cos 2k_x - \cos 2k_y) \\
 &\quad + 4t_{XY,zz}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y) \\
 &\approx 2(-167) (\cos k_x - \cos k_y) + 2(14) (\cos 2k_x - \cos 2k_y) \\
 &\quad + 4(8) (\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y), \\
 H_{XY,z} &= 4t_{XY,z}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} - \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2} \right) \\
 &\approx 4(14) \left(\cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} - \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2} \right), \\
 H_{XY,X} &= 2t_{XY,X}^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \sin \frac{k_x - k_y}{2} + 2t_{XY,X}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} + \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
 &\approx 2(624) \sin \frac{k_x - k_y}{2} + 2(-30) \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} + \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right), \\
 H_{zz,z} &= 4t_{zz,z}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} - 4t_{zz,z}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} + \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2} \right) \\
 &\quad + 4t_{zz,z}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\approx 4(-406) \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} - 4(-43) \left(\cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} + \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2} \right) \\
&\quad + 4(11) \cos \frac{3k_x}{2} \cos \frac{3k_y}{2} , \\
H_{zz,Xz} &= 2t_{zz,Xz}^{11} \sin(k_x + k_y) + 2t_{zz,Xz}^{20} (\sin 2k_x + \sin 2k_y) \\
&\quad - 2t_{zz,Xz}^{21} (\sin(2k_x + k_y) + \sin(k_x + 2k_y)) \\
&\approx 2(58) \sin(k_x + k_y) + 2(-9) (\sin 2k_x + \sin 2k_y) \\
&\quad - 2(15) (\sin(2k_x + k_y) + \sin(k_x + 2k_y)) , \\
H_{zz,X} &= 2t_{zz,X}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \sin \frac{k_x + k_y}{2} + 2t_{zz,X}^{\frac{3}{2}-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} - \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
&\quad + 2t_{zz,X}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \sin \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2t_{zz,X}^{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} \sin \frac{5(k_x + k_y)}{2} \\
&\approx 2(307) \sin \frac{k_x + k_y}{2} + 2(-13) \left(\sin \frac{3k_x - k_y}{2} - \sin \frac{k_x - 3k_y}{2} \right) \\
&\quad + 2(71) \sin \frac{3(k_x + k_y)}{2} + 2(13) \sin \frac{5(k_x + k_y)}{2} , \\
H_{X,Y} &= 2t_{X,Y}^{10} (\cos k_x - \cos k_y) + 2t_{X,Y}^{20} (\cos 2k_x - \cos 2k_y) \\
&\quad + 4t_{X,Y}^{21} (\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y) + 2t_{X,Y}^{40} (\cos 4k_x - \cos 4k_y) \\
&\approx 2(-70) (\cos k_x - \cos k_y) + 2(13) (\cos 2k_x - \cos 2k_y) \\
&\quad + 4(25) (\cos 2k_x \cos k_y - \cos k_x \cos 2k_y) + 2(-16) (\cos 4k_x - \cos 4k_y) , \\
H_{z,Xz} &= -2t_{z,Xz}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{3k_x + k_y}{2} + \sin \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) + 2t_{z,Xz}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} \sin \frac{3k_x + 3k_y}{2} \\
&\approx -2(-57) \left(\sin \frac{3k_x + k_y}{2} + \sin \frac{k_x + 3k_y}{2} \right) + 2(-16) \sin \frac{3(k_x + k_y)}{2} , \\
H_{z,X} &= 2t_{z,X}^{10} (\sin k_x + \sin k_y) + 2t_{z,X}^{11} \sin(k_x + k_y) \\
&\quad + 2t_{z,X}^{31} (\sin(3k_x + k_y) + \sin(k_x + 3k_y)) \\
&\approx 2(-273) (\sin k_x + \sin k_y) + 2(-72) \sin(k_x + k_y) \\
&\quad + 2(22) (\sin(3k_x + k_y) + \sin(k_x + 3k_y)) .
\end{aligned}$$

Die folgenden Symmetrierelationen ergänzen die Einträge des Hamilton-Operators:

$$\begin{aligned}
H_{Y,Y}(k_x, k_y) &= H_{X,X}(k_x, -k_y) , \\
H_{Yz,Yz}(k_x, k_y) &= H_{Xz,Xz}(k_x, -k_y) , \\
H_{Yz,X}(k_x, k_y) &= -H_{Xz,Y}(k_x, -k_y) , \\
H_{Yz,Y}(k_x, k_y) &= -H_{Xz,X}(k_x, -k_y) , \\
H_{z,Y}(k_x, k_y) &= -H_{z,X}(k_x, -k_y) , \\
H_{z,Yz}(k_x, k_y) &= H_{z,Xz}(k_x, -k_y) , \\
H_{zz,Y}(k_x, k_y) &= -H_{zz,X}(k_x, -k_y) ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{zz,Yz}(k_x, k_y) &= H_{zz,Xz}(k_x, -k_y) , \\
 H_{XY,Y}(k_x, k_y) &= -H_{XY,X}(k_x, -k_y) , \\
 H_{XY,Yz}(k_x, k_y) &= H_{XY,Xz}(k_x, -k_y) , \\
 H_{xy,Y}(k_x, k_y) &= H_{xy,X}(k_x, -k_y) , \\
 H_{xy,Yz}(k_x, k_y) &= -H_{xy,Xz}(k_x, -k_y) , \\
 H_{xy,XY}(k_x, k_y) &= 0 .
 \end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [1] L. N. Cooper. *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*. Physical Review, 104:1189, 1956.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Physical Review, 108:1175, 1957.
- [3] J. Schmalian. *Failed Theories of Superconductivity*. In L. N. Cooper and D. Feldman, editors, *BCS: 50 Years*. World Scientific, Singapore, 2011.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Possible high- T_c superconductivity in the $Ba\hat{a}^{\wedge}La\hat{a}^{\wedge}Cu\hat{a}^{\wedge}O$ system*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 64:189, 1986.
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical Review Letters, 58:908, 1987.
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. *Iron-based layered superconductor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K*. Journal of the American Chemical Society, 130:3296, 2008.
- [7] G. Wu, Y. L. Xie, H. Chen, M. Zhong, R. H. Liu, B. C. Shi, Q. J. Li, X. F. Wang, T. Wu, Y. J. Yan, J. J. Ying, and X. H. Chen. *Superconductivity at 56 K in samarium-doped $SrFeAsF$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 21:142203, 2009.
- [8] J. Hubbard. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 276:238, 1963.
- [9] J. Hubbard. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 277:237, 1964.
- [10] J. Hubbard. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 281:401, 1964.
- [11] J. Hubbard. *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. The Atomic Representation*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 285:542, 1965.

- [12] M. C. Gutzwiller. *Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals*. Physical Review Letters, 10:159, 1963.
- [13] M. C. Gutzwiller. *Correlation of Electrons in a Narrow s Band*. Physical Review, 137:A1726, 1965.
- [14] J. Büneemann and W. Weber. *Generalized Gutzwiller method for $n \geq 2$ correlated bands: First-order metal-insulator transitions*. Physical Review B, 55:4011, 1997.
- [15] J. Büneemann and W. Weber. *The generalized Gutzwiller method for $n \geq 2$ correlated orbitals: Itinerant ferromagnetism in d_{eg} -bands*. Physica B: Condensed Matter, 230-232:412, 1997.
- [16] F. Gebhard. *Gutzwiller correlated wave functions in finite dimensions d : A systematic expansion in $1/d$* . Physical Review B, 41:9452, 1990.
- [17] J. Büneemann, F. Gebhard, and W. Weber. *Gutzwiller-correlated wave functions for degenerate bands: exact results in infinite dimensions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 9:7343, 1997.
- [18] J. Büneemann, W. Weber, and F. Gebhard. *Multiband Gutzwiller wave functions for general on-site interactions*. Phys. Rev. B, 57:6896, 1998.
- [19] J. Büneemann, F. Gebhard, T. Ohm, S. Weiser, and W. Weber. *Gutzwiller-Correlated Wave Functions: Application to Ferromagnetic Nickel*. In A. V. Narlikar, editor, *Frontiers in Magnetic Materials*. Springer, Berlin, 2005.
- [20] J. Büneemann. *The Gutzwiller Variational Theory and Related Methods for Correlated Electron Systems*. Habilitationsschrift, Marburg, 2009.
- [21] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. E. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner. *The electronic phase diagram of the $LaO_{1-x}F_xFeAs$ superconductor*. Nature materials, 8:305, 2009.
- [22] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. *Iron-based layered superconductor: $LaOFeP$* . Journal of the American Chemical Society, 128:10012, 2006.
- [23] J. Paglione and R. L. Greene. *High-temperature superconductivity in iron-based materials*. Nature Physics, 6:645, 2010.
- [24] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono. *To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report*. Journal of the Physical Society of Japan, 78:062001, 2009.
- [25] I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik, and D. J. Singh. *Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides*. Physical Review B, 78:085104, 2008.
- [26] T. Yildirim. *Origin of the 150-K Anomaly in $LaFeAsO$: Competing Antiferro-*

- magnetic Interactions, Frustration, and a Structural Phase Transition*. Physical Review Letters, 101:057010, 2008.
- [27] D. J. Singh and M.-H. Du. *Density Functional Study of LaFeAsO_{1-x}F_x: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism*. Physical Review Letters, 100:237003, 2008.
- [28] C. Cao, P. J. Hirschfeld, and H.-P. Cheng. *Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in LaFeAsO_{1-x}F_x: Effective Hamiltonian from ab initio studies*. Physical Review B, 77:220506(R), 2008.
- [29] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. G. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen. *Electronic structure of the iron-based superconductor LaOFeP*. Nature, 455:81, 2008.
- [30] C. Liu, Y. Lee, A. Palczewski, J.-Q. Yan, T. Kondo, B. Harmon, R. McCallum, T. Lograsso, and A. Kaminski. *Surface-driven electronic structure in LaFeAsO studied by angle-resolved photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 82:075135, 2010.
- [31] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, and I. R. Fisher. *ARPES studies of the electronic structure of LaOFe(P,As)*. Physica C: Superconductivity, 469:452, 2009.
- [32] L. Yang, B. Xie, Y. Zhang, C. He, Q. Ge, X. Wang, X. Chen, M. Arita, J. Jiang, K. Shimada, M. Taniguchi, I. Vobornik, G. Rossi, J. Hu, D. Lu, Z. Shen, Z. Lu, and D. Feng. *Surface and bulk electronic structures of LaFeAsO studied by angle-resolved photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 82:104519, 2010.
- [33] N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. Fernández-Díaz, and M. Braden. *Crystal and magnetic structure of the oxypnictide superconductor LaFeAsO_{1-x}F_x: A neutron-diffraction study*. Physical Review B, 82:184521, 2010.
- [34] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai. *Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO_{1-x}F_xFeAs systems*. Nature, 453:899, 2008.
- [35] H.-F. Li, W. Tian, J.-Q. Yan, J. L. Zarestky, R. McCallum, T. Lograsso, and D. Vaknin. *Phase transitions and iron-ordered moment form factor in LaFeAsO*. Physical Review B, 82:064409, 2010.
- [36] L. Boeri, M. Calandra, I. I. Mazin, O. Dolgov, and F. Mauri. *Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe₂As₂*. Physical Review B, 82:020506(R), 2010.
- [37] M. Zbiri, H. Schober, M. Johnson, S. Rols, R. Mittal, Y. Su, M. Rotter, and D. Johrendt. *Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in BaFe₂As₂: Effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering*. Physical Review B,

- 79:064511, 2009.
- [38] D. J. Singh. *Electronic structure of Fe-based superconductors*. Physica C: Superconductivity, 469:418, 2009.
- [39] Z. P. Yin, S. Lebègue, M. J. Han, B. P. Neal, S. Y. Savrasov, and W. E. Pickett. *Electron-Hole Symmetry and Magnetic Coupling in Antiferromagnetic LaFeAsO*. Physical Review Letters, 101:047001, 2008.
- [40] I. I. Mazin. *Superconductivity gets an iron boost*. Nature, 464:183, 2010.
- [41] M. Yi, D. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, M. Hashimoto, R. Moore, I. I. Mazin, D. J. Singh, Z. Hussain, I. Fisher, and Z.-X. Shen. *Unconventional electronic reconstruction in undoped (Ba,Sr)Fe₂As₂ across the spin density wave transition*. Physical Review B, 80:174510, 2009.
- [42] J. Zhao, D. T. Adroja, D.-X. Yao, R. Bewley, S. Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, J. Hu, and P. Dai. *Spin waves and magnetic exchange interactions in CaFe₂As₂*. Nature Physics, 5:555, 2009.
- [43] D. Stanek, O. P. Sushkov, and G. S. Uhrig. *Self-consistent spin-wave theory for a frustrated Heisenberg model with biquadratic exchange in the columnar phase and its application to iron pnictides*. Physical Review B, 84:064505, 2011.
- [44] I. I. Mazin and J. Schmalian. *Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview*. Physica C: Superconductivity, 469:614, 2009.
- [45] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki. *Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x*. Physical Review Letters, 101:087004, 2008.
- [46] L. Wang, U. Köhler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler, and B. Büchner. *Thermal expansion of LaFeAsO_{1-x}F_x: Evidence for high-temperature fluctuations*. Physical Review B, 80:094512, 2009.
- [47] H.-H. Wen and S. Li. *Materials and Novel Superconductivity in Iron Pnictide Superconductors*. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2:121, 2011.
- [48] I. I. Mazin. *Iron superconductivity weathers another storm*. Physics, 4:2, 2011.
- [49] N. Ashcroft and D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia, 1976.
- [50] P.-O. Löwdin. *On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals*. J. Chem. Phys., 18:365, 1950.
- [51] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York, 1970.
- [52] S. Zhou and Z. Wang. *Electron Correlation and Spin Density Wave Order in Iron Pnictides*. Physical Review Letters, 105:096401, 2010.

-
- [53] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino. *Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides*. New Journal of Physics, 11:025016, 2009.
- [54] H. Ishida and A. Liebsch. *Fermi-liquid, non-Fermi-liquid, and Mott phases in iron pnictides and cuprates*. Physical Review B, 81:054513, 2010.
- [55] O. K. Andersen and L. Boeri. *On the multi-orbital band structure and itinerant magnetism of iron-based superconductors*. Annalen der Physik, 523:8, 2011.
- [56] J. H. Van Vleck. *Models of Exchange Coupling in Ferromagnetic Media*. Reviews of Modern Physics, 21:220, 1953.
- [57] P. Fazekas. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. World Scientific, Singapore, 1999.
- [58] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics*. Wiley-Interscience, New York, 2006.
- [59] W. Metzner. *Variational theory for correlated lattice fermions in high dimensions*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 77:253, 1989.
- [60] E. Müller-Hartmann. *Correlated fermions on a lattice in high dimensions*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 74:507, 1989.
- [61] P. Horsch and P. Fulde. *On the theory of electronic correlations in solids*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 36:23, 1979.
- [62] T. Schickling, F. Gebhard, and J. Bünemann. *Antiferromagnetic Order in Multi-band Hubbard Models for Iron Pnictides*. Physical Review Letters, 106:146402, 2011.
- [63] T. Schickling, F. Gebhard, J. Bünemann, L. Boeri, O. K. Andersen, and W. Weber. *Gutzwiller Theory of Band Magnetism in LaOFeAs*. Phys. Rev. Lett., 108:36406, 2012.
- [64] E. Bascones, M. J. Calderón, and B. Valenzuela. *Low Magnetization and Anisotropy in the Antiferromagnetic State of Undoped Iron Pnictides*. Physical Review Letters, 104:227201, 2010.
- [65] F. Cricchio, O. Grånäs, and L. Nordström. *Low spin moment due to hidden multipole order from spin-orbital ordering in LaFeAsO*. Physical Review B, 81:140403(R), 2010.
- [66] R. Yu, K. T. Trinh, A. Moreo, M. Daghofer, J. A. Riera, S. Haas, and E. Dagotto. *Magnetic and metallic state at intermediate Hubbard U coupling in multiorbital models for undoped iron pnictides*. Physical Review B, 79:104510, 2009.
- [67] F. Yang, H. Zhai, F. Wang, and D.-H. Lee. *Electronic instabilities in iron-based superconductors: A variational Monte Carlo study*. Physical Review B, 83:134502, 2011.
- [68] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Ohm, S. Weiser, and W. Weber. *Spin-Orbit*

- Coupling in Ferromagnetic Nickel*. Physical Review Letters., 101:236404, 2008.
- [69] S. L. Skornyakov, N. A. Skorikov, A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, and V. I. Anisimov. *LDA+DMFT spectral functions and effective electron mass enhancement in the superconductor LaFePO*. Physical Review B, 81:174522, 2010.
- [70] M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges, and S. Biermann. *Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework: Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO*. Physical Review B, 80:085101, 2009.
- [71] P. Hansmann, R. Arita, A. Toschi, S. Sakai, G. Sangiovanni, and K. Held. *Dichotomy between Large Local and Small Ordered Magnetic Moments in Iron-Based Superconductors*. Physical Review Letters, 104:197002, 2010.
- [72] G. T. Wang, Y. Qian, G. Xu, X. Dai, and Z. Fang. *Gutzwiller Density Functional Studies of FeAs-Based Superconductors: Structure Optimization and Evidence for a Three-Dimensional Fermi Surface*. Physical Review Letters, 104:047002, 2010.
- [73] M. Aichhorn, L. Pourovskii, and A. Georges. *Importance of electronic correlations for structural and magnetic properties of the iron pnictide superconductor LaFeAsO*. Physical Review B, 84:054529, 2011.
- [74] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. *Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides*. Nature materials, 10:1, 2011.
- [75] G. Seibold, E. Sigmund, and V. Hizhnyakov. *Unrestricted slave-boson mean-field approximation for the two-dimensional Hubbard model*. Physical Review B, 57:6937, 1998.
- [76] G. Seibold and J. Lorenzana. *Time-Dependent Gutzwiller Approximation for the Hubbard Model*. Physical Review Letters, 86:2605, 2001.
- [77] E. von Oelsen, G. Seibold, and J. Bünemann. *Time-Dependent Gutzwiller Theory for Multiband Hubbard Models*. Physical Review Letters, 107:076402, 2011.
- [78] E. von Oelsen, G. Seibold, and J. Bünemann. *Time-dependent Gutzwiller theory for multi-band Hubbard models*. New Journal of Physics, 13:113031, 2011.
- [79] K. Ho, J. Schmalian, and C. Wang. *Gutzwiller density functional theory for correlated electron systems*. Physical Review B, 77:073101, 2008.
- [80] X. Y. Deng, L. Wang, X. Dai, and Z. Fang. *Local density approximation combined with Gutzwiller method for correlated electron systems: Formalism and applications*. Physical Review B, 79:075114, 2009.
- [81] Y. X. Yao, J. Schmalian, C. Z. Wang, K. M. Ho, and G. Kotliar. *Comparative study of the electronic and magnetic properties of BaFe₂As₂ and BaMn₂As₂*

- using the Gutzwiller approximation.* Physical Review B, 84:245112, 2011.
- [82] J. Bünemann. *Persönliche Mitteilung.*
- [83] J. Bünemann, T. Schickling, and F. Gebhard. *Fermi surface of two dimensional Hubbard models.* arXiv, 1108.4284, 2011.
- [84] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Schickling, and W. Weber. *Numerical Minimisation of Gutzwiller Energy Functionals.* arXiv, 1111.4112, 2011.
- [85] M. Galassi, J. Davies, J. Theiler, B. Gough, G. Jungman, P. Alken, M. Booth, and F. Rossi. *GNU Scientific Library Reference Manual.* Network Theory Limited, third edition, 2009.
- [86] T. Schickling. *Gutzwiller-Theorie für Mehrband-Modelle in zwei Dimensionen.* Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2009.
- [87] J. Rath and A. J. Freeman. *Generalized magnetic susceptibilities in metals: Application of the analytic tetrahedron linear energy method to Sc.* Physical Review B, 11:2109, 1975.

Veröffentlichungen im Rahmen der Promotion

Angenommene Arbeiten

- T. Schickling, F. Gebhard, and J. Bünemann.
Antiferromagnetic Order in Multiband Hubbard Models for Iron Pnictides.
Physical Review Letters, 106:146402, 2011.
- T. Schickling, F. Gebhard, J. Bünemann, L. Boeri, O. K. Andersen, and W. Weber.
Gutzwiller Theory of Band Magnetism in LaOFeAs.
Physical Review Letters, 108:36406, 2012.
- J. Bünemann, F. Gebhard, T. Schickling, and W. Weber.
Numerical Minimisation of Gutzwiller Energy Functionals.
arXiv, 1111.4112, 2011. Angenommen zur Veröffentlichung in physica status solidi (b).

Eingereichte Arbeiten

- J. Bünemann, T. Schickling, and F. Gebhard.
Fermi surface of two-dimensional Hubbard models.
arXiv, 1108.4284, 2011. Eingereicht zur Veröffentlichung in Europhysics Letters.

Lebenslauf

Geburtsdatum 29.11.1982
Geburtsort Fulda, Hessen

Schulische Ausbildung

1989 - 1993 Don-Bosco-Grundschule, Künzell
1993 - 2002 Gymnasium Freiherr-vom-Stein-Schule, Fulda

Zivildienst

Juli 2002 - April 2003 Zivildienst am Klinikum Fulda

Studium

Oktober 2003 - Februar 2009 Studium im Fach Diplom-Physik an der Philipps-Universität Marburg

März 2004 - Februar 2009 Stipendiat der *Studienstiftung des deutschen Volkes*

September 2006 - Juni 2007 Auslandsstudium im Rahmen des Erasmus-Programms am University College Cork, Irland

Februar 2009 Abschluss des Studiums mit der Diplomarbeit „Gutzwiller-Theorie für Mehrband-Modelle in zwei Dimensionen“

seit März 2009 Doktorand am Lehrstuhl für Theoretische Vielteilchenphysik der Philipps-Universität Marburg bei Prof. Dr. F. Gebhard

Stipendiat der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Graduiertenkollegs „Electron-Electron Interactions in Solids“

Danksagung

Insbesondere danke ich Prof. Florian Gebhard für die Betreuung meiner Promotionsarbeit. Neue Blickwinkel, die sich durch unsere häufigen Diskussionen ergaben, verhalfen mir zu einem besseren Verständnis der Festkörperphysik und der Gutzwiller-Theorie. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Götz Seibold für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin auch Dr. Jörg Bünemann für die gute und lehrreiche Zusammenarbeit. Unser intensiver Austausch, seine zahlreichen Ideen und seine Erfahrungen im Bereich der Gutzwiller-Rechnungen waren mir eine unschätzbare Hilfe in allen Phasen meiner Promotion. Danken möchte ich auch Dr. Lilia Boeri, Prof. Dr. Werner Weber und Prof. Dr. Ole K. Andersen. Auf ihrer Vorarbeit und ihren Ideen konnte ich aufbauen und unsere unterschiedlichen Sichtweisen halfen mir, immer wieder neue Aspekte meiner Arbeit zu betrachten. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Angehörigen meiner Arbeitsgruppe, die mir während meiner Promotion auf verschiedenste Weise hilfreich zur Seite standen. Insbesondere möchte ich hierbei Dr. Alexander Mai und Marina Koch erwähnen, mit deren Hilfe ich viele kleinere und größere Probleme bewältigen konnte.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Janna, Bianca und Christopher, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben. Schließlich bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung im Rahmen des Europäischen Graduiertenkollegs 790.