

Verallgemeinerte Gutzwiller-Wellenfunktionen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von

Jörg Bünemann

Juni 1998

Vom Fachbereich Physik der Universität Dortmund als Dissertation angenommen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1998

Prodekan:	Prof. Dr. E. Reya
Erster Gutachter:	Prof. Dr. W. Weber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. Keiter
Vertreter der promovierten wissenschaftlichen Mitarbeiter:	Dr. C. Quitmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hamiltonoperatoren	5
2.1	Hubbard-Modelle	5
2.2	Das atomare Problem	7
2.3	Das Zwei-Band-Modell	10
2.4	Der Limes unendlicher Raumdimension	12
3	Gutzwiller-Wellenfunktionen	15
3.1	Zum Ein-Band-Hubbard-Modell	15
3.1.1	Definition	15
3.1.2	Die Gutzwiller-Näherung	16
3.2	Bisherige Verallgemeinerungen	18
3.3	Mehr-Band-Hubbard-Modelle	20
4	Gutzwiller-Wellenfunktionen in $d = \infty$	23
4.1	Transformation der lokalen Basis	23
4.2	Wahl der Entwicklungsparameter	25
4.3	Diagrammatische Auswertung	27
4.3.1	Anwendung des Wick'schen Theorems	27
4.3.2	Das Linked-Cluster-Theorem	29
4.3.3	Vereinfachungen in unendlicher Raumdimension	32
4.4	Berechnung der atomaren Besetzungen	33
4.5	Bestimmung der kinetischen Energie	35
4.6	Berechnung der lokalen Ein-Teilchen-Dichtematrix	36
5	Spezialfälle	39
5.1	Wellenfunktionen mit verschwindenden Fock-Termen	39
5.2	Hamiltonoperatoren mit Dichte-Wechselwirkungen	41
5.3	Das Zwei-Orbital-Modell	42

5.3.1	Der Ein-Teilchen-Hamiltonoperator	43
5.3.2	Variationelle Grundzustandsenergie	46
5.3.3	Die Hartree-Fock-Näherung	48
6	Numerische Resultate	51
6.1	Der Brinkmann-Rice-Übergang	51
6.2	Itineranter Ferromagnetismus	58
7	Zusammenfassung	67
A	Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung	71
A.1	Ein-Band-Hubbard-Modell	71
A.2	Mehr-Band-Hubbard-Modelle	76
B	Gruppentheoretische Anmerkungen	83

Kapitel 1

Einleitung

Bei der theoretischen Untersuchung von Festkörpern muß man zur Kenntnis nehmen, daß eine Lösung des vollständigen quantenmechanischen Problems in solchen Systemen durch die Vielzahl von gekoppelten Freiheitsgraden grundsätzlich verhindert wird. Die Aufgabe der theoretischen Festkörperphysik ist es daher, Näherungsverfahren zu finden, die bei einer bestimmten Materialklasse und im Hinblick auf die jeweilige physikalische Fragestellung zu einer angemessenen Beschreibung führen. In einem ersten Schritt müssen hierzu diejenigen Anteile im Hamiltonoperator identifiziert werden, die einen dominanten Einfluß auf die zu untersuchenden Größen haben. Auf diese Weise erhält man einfachere Modell-Hamiltonoperatoren, die allerdings in der Regel auch nicht exakt diagonalisiert werden können. Daher müssen in einem zweiten Schritt geeignete Näherungsverfahren zur Behandlung solcher Modellsysteme entwickelt werden. In der Regel lassen sich um so genauere Näherungen finden, je einfacher ein Modell aufgebaut ist. Andererseits kann es sein, daß bestimmte Phänomene, wie sie in realen Materialien vorkommen, im Rahmen zu stark vereinfachter Modelle grundsätzlich nicht verstanden werden können. Im Einzelfall muß daher ein vernünftiger Kompromiß zwischen der experimentellen Relevanz und der theoretischen Handhabbarkeit eines Modells gefunden werden.

Die zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallen und ihren Verbindungen üblicherweise herangezogenen theoretischen Konzepte zeigen in exemplarischer Weise diese beiden konkurrierenden Näherungsphilosophien. Auf der einen Seite findet man "Korrelationstheorien", die sich bemühen, möglichst genaue Aussagen über die einfachsten in Frage kommenden Modelle zu gewinnen. Hierbei handelt es sich insbesondere um das Hubbard-Modell [1] und seine einfachsten Erweiterungen (für einen Überblick: siehe [2]). Auf der anderen Seite stehen Dichtefunktionaltheorien, die im Prinzip zwar sämtliche elektronischen Freiheitsgrade eines Systems berücksichtigen, dabei jedoch auf heuristisch hergeleiteten Energie-Funktionalen basieren.

Die hier vorgelegte Arbeit hat zum Ziel, beide Forderungen an die Qualität einer Näherung zumindest teilweise zu erfüllen. Hierzu wird eine Klasse von Mehr-Band-Hubbard-Modellen eingeführt, die eine angemessene Modellierung von 3d-Übergangsmetallen und ihren Verbindungen gestatten. Zur Untersuchung dieser Hamil-

tonoperatoren verallgemeinern wir Variationswellenfunktionen, wie sie von Gutzwiller zum Ein-Band-Hubbard-Modell vorgeschlagen wurden [3], auf den Fall beliebig vieler Orbitale und werten sie im Limes unendlicher Raumdimension analytisch aus. Für die Teilklasse der Mehr-Band-Hubbard-Modelle mit reinen Dichte-Wechselwirkungen verallgemeinern wir weiterhin die sogenannte Gutzwiller-Näherung zur Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion.

Bei den Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle ist die lokale Elektron-Elektron-Wechselwirkung (U) von der Größenordnung der jeweiligen Bandbreite (W) und hat daher einen dominanten Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme. Das Wechselspiel zwischen der abstoßenden Coulombwechselwirkung, die eine Lokalisierung der Elektronen anstrebt, und der kinetischen Energie, die dieser Lokalisierung entgegenwirkt, führt in der Eisengruppe zu einer Reihe von interessanten Phänomenen:

Zunächst sind an dieser Stelle die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle und ihrer Verbindungen zu nennen. Hier gibt es einerseits die große Klasse magnetischer Isolatoren, bei denen die Coulombwechselwirkung wesentlich größer als die Bandbreite ist ($U \gg W$). In diesen Systemen kommt es zu einer Ausbildung lokaler magnetischer Momente an den Übergangsmetallatomen. Diese Momente sind über Austauschwechselwirkungen gekoppelt, so daß sie im Grundzustand in der Regel antiferromagnetisch, bisweilen aber auch ferromagnetisch geordnet sind. Zur Beschreibung von magnetischen Isolatoren werden üblicherweise Spinmodelle wie das Heisenberg-Modell herangezogen. Im Rahmen einer störungstheoretischen Behandlung lassen sich solche Spinmodelle im Limes großer Coulombwechselwirkung tatsächlich als Grenzfälle rein elektronischer Hamiltonoperatoren herleiten [4, 5].

Magnetische Ordnung tritt in der Eisengruppe jedoch auch bei Metallen auf (für einen Überblick siehe [6, 7, 8]). Dieses Phänomen nennt man itineranten Ferromagnetismus und die bekanntesten Beispielsubstanzen sind die Elementkristalle von Eisen, Kobalt und Nickel. Im Gegensatz zu den magnetischen Isolatoren ist hier weniger klar, welcher Hamiltonoperator sozusagen ein "Minimalmodell" zur Beschreibung solcher Substanzen darstellt. Es gilt mittlerweile zwar als gesichert, daß im Ein-Band-Hubbard-Modell unter bestimmten Bedingungen Ferromagnetismus auftreten kann, doch erscheinen die hierfür erforderlichen Systemparameter (d.h. die lokale Coulombwechselwirkung und der Zustandsdichteverlauf) nicht sehr realistisch (siehe z.B. [9]).

Eine denkbare Verbesserung dieses Modells besteht in der Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Elektronen an unterschiedlichen Gitterplätzen. Hier gibt es Terme (insbesondere den direkten Austausch), die tendenziell eine ferromagnetische Lösung bereits bei kleinerer Coulombwechselwirkung stabilisieren. Auch in diesen Modellen muß jedoch eine sehr asymmetrische Zustandsdichte mit scharfen Maxima an den Bandkanten angesetzt werden, um einen ferromagnetischen Grundzustand zu erhalten [10].

Demgegenüber wird es ein Ergebnis dieser Arbeit sein, daß eine Berücksichtigung der Bandentartung, wie sie in den 3d-Übergangsmetallen immer vorliegt, ganz natürlich zu ferromagnetischen Lösungen führt. Hierzu wird ein Modell mit zwei entarteten

Bändern untersucht, wobei sowohl für die Hüpfmatrixelemente als auch für die lokalen Coulomb- und Austauschwechselwirkungen realistische Parameterwerte angesetzt werden.

Itineranter Ferromagnetismus wurde auch intensiv mit Hilfe der Spindichtefunktionaltheorie untersucht (siehe z.B. [11]). Neben den schon erwähnten grundsätzlichen, konzeptionellen Einwänden gegen diese Methode sind jedoch auch signifikante Unterschiede zum Experiment festzustellen. Zum einen findet man experimentell deutlich größere effektive Massen, was ein Hinweis auf relativ starke Elektronenkorrelationen ist. Zum anderen gibt es im Einzelfall auch deutliche Abweichungen bei der Form der Fermiflächen oder bei der relativen Besetzung der e_g/t_{2g} -Orbitale [12]. Weiterhin zeigen neuere Photoemissionsexperimente, daß die atomare Multiplettstruktur in den itineranten Ferromagneten noch deutlich wiederzufinden ist [13]. Ein Verständnis dieser Experimente ist im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie kaum möglich.

Eine weitere Klasse interessanter Phänomene in den 3d-Übergangsmetallen sind die korrelationsinduzierten Metall-Isolator-Übergänge, z.B. in den Substanzen $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$), NiS oder V_2O_3 [14]. Solche Übergänge treten als Funktion der Temperatur oder des (hydrostatischen oder chemischen) Druckes auf und sind eine direkte Folge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Im Rahmen einer theoretischen Modellierung ist auch von Bedeutung, wie dieser Übergang als Funktion der Systemparameter, z.B. der Coulombwechselwirkung U , abläuft.

Beim sogenannten “Mott-Übergang” [16] ergibt sich oberhalb einer kritischen Wechselwirkungsstärke U_C ein Übergang vom metallischen in den isolierenden Zustand alleine auf Grund der Coulombwechselwirkung der Elektronen. Hierzu ist also weder die Beteiligung schwach korrelierter Ligandenatome (wie beim “Ladungs-Transfer-Übergang”; siehe [15]), noch die Ausbildung einer antiferromagnetischen Bandlücke erforderlich. Das “Standardmodell” zur Untersuchung des Mott-Übergangs ist das Ein-Band-Hubbard-Modell. Da dieser Übergang bei mittlerer Kopplungsstärke auftritt ($U \approx W$), versagen störungstheoretische Näherungsansätze zu seiner Beschreibung. Es ist dagegen schon länger bekannt, daß bei der Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion zum Ein-Band-Hubbard-Modell in unendlicher Dimension ein Mott-Übergang auftritt [17]. Ein Ergebnis dieser Arbeit wird sein, daß sich dieser Übergang in Mehr-Band-Systemen zumindest im Rahmen des Gutzwiller-Verfahrens signifikant von demjenigen im Ein-Band-Fall unterscheiden kann. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Hubbard-Modell zur theoretischen Modellierung von Mott-Übergängen in realen Materialien zu einfach sein könnte.

In Kapitel 2 stellen wir zunächst die allgemeine Klasse von Hamiltonoperatoren vor, die wir in dieser Arbeit untersuchen wollen. Die zugehörige Klasse von Variationswellenfunktionen wird anschließend in Kapitel 3 eingeführt. Weiterhin diskutieren wir dort die Ergebnisse der Gutzwiller-Näherung zum Ein-Band-Modell und geben einen Literaturüberblick über die bisherigen Versuche einer Verallgemeinerung der Gutzwiller-Methode. In Kapitel 4 werten wir die verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen im Limes unendlicher Raumdimension analytisch aus. Die zu den gleichen Ergebnissen führende Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung wird in Anhang A vorgestellt. In Kapitel 5 werten wir die allgemeinen analytischen Ergeb-

nisse aus Kapitel 4 in drei Spezialfällen aus. Hierbei wird insbesondere das Zwei-Band-Modell näher betrachtet, das in Kapitel 6 Gegenstand unserer numerischen Auswertung ist. Dort untersuchen wir sowohl das Auftreten von Metall-Isolator-Übergängen als auch die Ausbildung ferromagnetischer Ordnung.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in den Referenzen [18, 19] veröffentlicht.

Kapitel 2

Hamiltonoperatoren

In diesem Kapitel wird in den Abschnitten 2.1 und 2.2 zunächst die allgemeine Klasse von Hamiltonoperatoren eingeführt, die wir in den folgenden Kapiteln variationell untersuchen wollen. Anschließend betrachten wir in Abschnitt 2.3 ein Zwei-Orbital-Modell etwas detaillierter; dieses wird Gegenstand unserer numerischen Analyse in Kapitel 6 sein. Abschließend diskutieren wir in Abschnitt 2.4 technische Details zur Behandlung von Hubbard-Modellen in unendlicher Raumdimension.

2.1 Hubbard-Modelle

Die Verallgemeinerung des ursprünglichen Hubbard-Modells [1] auf Systeme mit beliebig vielen Orbitalen pro Gitterplatz führt auf die folgende allgemeine Klasse von Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = \sum_{i,j;\sigma,\sigma'} t_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma'} + \sum_i \hat{H}_{i,at} \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_{at}. \quad (2.1)$$

Hierbei erzeugt (vernichtet) der Operator $\hat{c}_{i;\sigma}^+$ ($\hat{c}_{i;\sigma}$) ein Elektron im Spin-Orbital-Zustand σ am Gitterplatz i . Die Spin-Orbital-Zustände seien in beliebiger Weise von 1 bis $2N$ numeriert, wobei N die Zahl der Orbitale am jeweiligen Gitterplatz ist. Das zugrundeliegende Gitter muß nicht notwendigerweise periodisch sein, d.h. prinzipiell lassen sich mit der hier präsentierten Methode auch ungeordnete Systeme untersuchen. Speziell sind jedoch auch sämtliche Arten von Verbindungen in dem allgemeinen Ausdruck (2.1) enthalten. Aus diesem Grund ist die Zahl der Orbitale N genau genommen abhängig vom jeweiligen Gitterplatz i , d.h. $N = N_i$. Um die Nomenklatur möglichst einfach zu halten, wird der Index i im folgenden häufig unterdrückt, wenn hierdurch keine Mißverständnisse entstehen. Weiterhin bezeichnen wir die kombinierten Spin-Orbital-Zustände $\sigma = 1, \dots, 2N$ im folgenden kurz als "Orbitale".

Beim ersten Term in (2.1), \hat{H}_1 , handelt es sich um einen geeigneten Ein-Teilchen-Tight-Binding-Hamiltonoperator. Dieser Operator enthält unter anderem die jeweiligen orbitalen Platzenergien $t_{i,i}^{\sigma,\sigma} \equiv \epsilon_{i;\sigma}$ und hierbei insbesondere auch sämtliche Kristallfeldterme. Das Auftreten nicht-diagonaler Kristallfeldterme $t_{i,i}^{\sigma,\sigma'}$ (mit $\sigma \neq \sigma'$) ist

ebenfalls nicht ausgeschlossen. Solche Terme können immer dann auftreten, wenn auf Grund einer zu großen orbitalen Basis (oder äquivalent: einer zu niedrigen Platzsymmetrie) Orbitale zur gleichen Darstellung der Symmetriegruppe gehören. Die Spin-Bahn-Kopplung wird im folgenden vernachlässigt, d.h. die Matrixelemente $t_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ sind spinunabhängig.

Im Hamiltonoperator (2.1) ist nach Hubbard [1] bereits angenommen worden, daß die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen an unterschiedlichen Gitterplätzen zu vernachlässigen ist. Diese Näherung gründet auf der starken Lokalisierung der 3d-Orbitale und der damit verbundenen Kleinheit von Coulombintegralen zwischen Wellenfunktionen an unterschiedlichen Gitterplätzen. Der atomare Hamiltonoperator in (2.1) hat folgende Form

$$\hat{H}_{i,at} = \sum_{\substack{\sigma,\sigma' \\ (\sigma \neq \sigma')}} \mathcal{U}_i^{\sigma,\sigma'} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma'} + \sum_{\substack{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4 \\ ((\sigma_1 < \sigma_2) \neq (\sigma_3 > \sigma_4))}} \mathcal{J}_i^{\sigma_1,\sigma_2;\sigma_3,\sigma_4} \hat{c}_{i,\sigma_1}^+ \hat{c}_{i,\sigma_2}^+ \hat{c}_{i,\sigma_3} \hat{c}_{i,\sigma_4}. \quad (2.2)$$

Der erste Term enthält sämtliche Anteile, die sich als Produkt zweier Dichteoperatoren $\hat{n}_{i,\sigma} \equiv \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma}$ schreiben lassen und wird im folgenden als $\hat{H}_{i,at}^{dens}$ bezeichnet,

$$\hat{H}_{i,at}^{dens} = \sum_{\substack{\sigma,\sigma' \\ (\sigma \neq \sigma')}} \mathcal{U}_i^{\sigma,\sigma'} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma'}. \quad (2.3)$$

Der zweite, austauschartige Term streut zwei Elektronen aus den Zuständen $\sigma_3 > \sigma_4$ in die Zustände $\sigma_1 < \sigma_2$. Die hierbei eingeführte Konvention, wonach Erzeugungsoperatoren (Vernichtungsoperatoren) immer in aufsteigender (absteigender) Reihenfolge bezüglich $\sigma = 1, \dots, 2N$ anzuordnen sind, wird auch in den folgenden Kapiteln beibehalten.

Die Größen \mathcal{U} und \mathcal{J} ergeben sich in bekannter Weise aus dem Formalismus der zweiten Quantisierung (siehe z.B. [20]). Setzen wir vorübergehend $\sigma = (b, s)$, wobei b den Orbital- und s den Spinanteil von σ bezeichnet, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\sigma,\sigma'} &= \int d^3r d^3r' |\varphi_b(r)|^2 \frac{1}{|r-r'|} |\varphi_{b'}(r')|^2 + \\ &\quad - (1 - \delta_{b,b'}) \delta_{s,s'} \int d^3r d^3r' \varphi_b^*(r) \varphi_{b'}^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \varphi_b(r') \varphi_{b'}(r), \end{aligned} \quad (2.4a)$$

$$\mathcal{J}^{\sigma_1,\sigma_2;\sigma_3,\sigma_4} = 2 \int d^3r d^3r' \left(\varphi_{b_1}^*(r) \varphi_{b_2}^*(r') - \varphi_{b_2}^*(r) \varphi_{b_1}^*(r') \right) \frac{1}{|r-r'|} \varphi_{b_3}(r') \varphi_{b_4}(r). \quad (2.4b)$$

Die Funktionen φ_b bilden dabei die jeweilige atomare Ein-Teilchen-Basis.

Die theoretische Behandlung von Mehr-Band-Hubbard-Modellen ist in der Regel deutlich einfacher, wenn der atomare Anteil nur aus rein dichteartigen Termen besteht. Dies gilt auch für die variationelle Auswertung, die wir in dieser Arbeit präsentieren werden. Daher vernachlässigt man häufig die Austauschsterme in (2.2). Es ist jedoch zu beachten, daß die so konstruierten Hamiltonoperatoren dann nicht mehr

die korrekte Spin- und Gitterplatzsymmetrie besitzen. Dieses Problem wird im Zusammenhang mit dem Zwei-Band-Modell noch etwas detaillierter diskutiert (siehe Abschnitt 2.3).

Der Hamiltonoperator (2.1) reduziert sich im Falle von genau einem (jeweils gleichen) Orbital pro Gitterplatz auf das bekannte (Ein-Band-)Hubbard-Modell,

$$\hat{H}_{1B} = \sum_{i,j} t_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} . \quad (2.5)$$

2.2 Das atomare Problem

In den später zu definierenden Variationswellenfunktionen werden Projektoren auf die Eigenzustände der atomaren Hamiltonoperatoren (2.2) benötigt. Daher ist es an dieser Stelle notwendig, zunächst das atomare Problem näher zu untersuchen.

Der atomare Hamiltonoperator (2.2) spannt einen 2^{2N} -dimensionalen Hilbertraum auf. Jeder Eigenzustand von (2.2) gehört zu einer Darstellung der Symmetriegruppe des jeweiligen Gitterplatzes i . Zum Beispiel hat jeder Zustand, als Teil dieser Klassifikation, einen wohldefinierten Gesamtspin. Dies folgt aus der Tatsache, daß der Operator (2.2) mit dem lokalen Gesamtspinoperator \hat{S}_i^2 kommutiert. Das gruppentheoretische Klassifikationsproblem von Mehr-Elektronen-Zuständen in Atomen wurde in einer Reihe von Monographien detailliert untersucht [21, 22]. Im Hinblick auf die 3d-Übergangsmetalle verweisen wir insbesondere auf das Buch von Sugano et al. [23].

Im folgenden Abschnitt wird nun der Gitterplatzindex i durchgehend unterdrückt. Zur Bezeichnung der Mehr-Orbital-Konfigurationen und der zugehörigen Konfigurationszustände führen wir die folgende Nomenklatur ein:

1. Eine Konfiguration ist definiert als Menge von Orbitalzuständen, die an einem gegebenen Gitterplatz besetzt sind. Sie werden im folgenden durch Multi-Indizes der Form

$$I \in \{\emptyset; (1), \dots, (2N); (1, 2), \dots, (2, 3), \dots, (2N-1, 2N); \dots; (1, \dots, 2N)\} . \quad (2.6)$$

bezeichnet. Das Symbol für die leere Menge in (2.6) bedeutet, daß ein Gitterplatz leer ist. Anschließend folgen in (2.6) die $2N$ Ein-Elektron-Zustände, die $N(2N-1)$ Zwei-Elektronen-Zustände, und so weiter, bis zum voll besetzten $2N$ -Elektronen-Zustand, indiziert durch $(1, \dots, 2N)$. Die Reihenfolge der Orbitalindizes soll dabei definitionsgemäß keine Rolle spielen. Daher kann man die Indizes (2.6) als Mengen im üblichen mathematischen Sinne interpretieren. Damit sind auch sämtliche standardmäßigen Mengenoperationen und Relationen wohldefiniert. Zum Beispiel sind in der Konfiguration $I \setminus I'$ nur die Orbitale in I besetzt, die in I' nicht besetzt sind. Das Komplement eines Index I können wir damit definieren als $\bar{I} = (1, 2, \dots, 2N) \setminus I$.

2. Der Absolutwert eines Konfigurationsindex $|I|$ ist definiert als Zahl der Elemente in der zugehörigen Indexmenge, d.h.

$$|\emptyset| = 0; |(\sigma_1)| = 1; |(\sigma_1, \sigma_2)| = 2; \dots; |(1, \dots, 2N)| = 2N. \quad (2.7)$$

3. Ein Konfigurationszustand ist definiert als

$$|I\rangle = |\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{|I|}\rangle = \prod_{n=1}^{|I|} \hat{c}_{\sigma_n}^+ |0\rangle \quad (\sigma_n \in I). \quad (2.8)$$

Die Erzeugungsoperatoren haben hier konventionsgemäß in aufsteigender Reihenfolge bezüglich der Indizes σ_n zu stehen, d.h. $\sigma_i < \sigma_j$ für $i < j$. Ein Konfigurationszustand $|I\rangle$ wird, abgesehen von einer Vorzeichenfunktion, durch Anwendung eines Erzeugungsoperators $\hat{c}_{i;\sigma}^+$ in den Zustand $|I \cup \sigma\rangle$ überführt

$$\hat{c}_{i;\sigma}^+ |I\rangle = \text{fsgn}(\sigma, I) |I \cup \sigma\rangle. \quad (2.9)$$

Die Funktion

$$\text{fsgn}(\sigma, I) \equiv \langle I \cup \sigma | \hat{c}_{\sigma}^+ |I\rangle \quad (2.10)$$

ist dabei gleich 1 (-1), wenn es einer geraden (ungeraden) Zahl von Vertauschungen bedarf, um σ von links an die richtige Stelle im Index I (bei aufsteigender Reihenfolge der Elemente!) zu bringen. Für $I \cap I' = \emptyset$ läßt sich eine Verallgemeinerung dieser Funktion folgendermaßen definieren

$$\text{fsgn}(I', I) \equiv \langle I \cup I' | \prod_{\substack{n=1 \\ (\sigma_n \in I')}}^{|I'|} \hat{c}_{\sigma_n}^+ |I\rangle. \quad (2.11)$$

4. Der Projektionsoperator auf einen Konfigurationszustand $|I\rangle$ ist definiert als

$$\hat{m}_I \equiv \hat{m}_{I,I} \equiv |I\rangle\langle I| = \prod_{\sigma \in I} \hat{n}_{\sigma} \prod_{\sigma \in \bar{I}} (1 - \hat{n}_{\sigma}). \quad (2.12)$$

Aus Gründen der Vollständigkeit erfüllen diese Operatoren die Relation

$$\sum_I \hat{m}_I = \hat{1}. \quad (2.13)$$

Neben den so definierten "Netto"-Besetzungsoperatoren ist es sinnvoll, auch die zugehörigen "Brutto"-Besetzungsoperatoren

$$\hat{n}_{\emptyset} \equiv \hat{1}, \quad (2.14a)$$

$$\hat{n}_I \equiv \prod_{\sigma \in I} \hat{n}_{\sigma}. \quad (2.14b)$$

einzuführen. Brutto- und Netto-Operatoren können jeweils durcheinander ausgedrückt werden, und zwar über die Beziehungen

$$\hat{n}_I = \sum_{I' \supseteq I} \hat{m}_{I'}, \quad (2.15a)$$

$$\hat{m}_I = \sum_{I' \supseteq I} (-1)^{|I' \setminus I|} \hat{n}_{I'} \quad (2.15b)$$

Die Gültigkeit von Gleichung (2.15a) ist evident. Zum Beweis von Gleichung (2.15b) muß die rechte Seite in Gleichung (2.12) ausmultipliziert werden:

$$\begin{aligned}\hat{m}_I &= \hat{n}_I \prod_{\sigma \in \bar{I}} (1 - \hat{n}_\sigma) = \hat{n}_I \sum_{I' \subseteq \bar{I}} (-1)^{I'} \hat{n}_{I'} \\ &= \sum_{I' \subseteq \bar{I}} (-1)^{I'} \hat{n}_{I \cup I'} = \sum_{I' \supseteq I} (-1)^{|I' \setminus I|} \hat{n}_{I'}.\end{aligned}\quad (2.16)$$

Im folgenden wird es sich im allgemeinen als günstiger herausstellen, mit den Netto-Operatoren (2.12) zu arbeiten. Als Projektionsoperatoren haben sie insbesondere die praktische Eigenschaft $\hat{m}_I \hat{m}_{I'} = \delta_{I,I'} \hat{m}_I$.

5. Eine weitere wichtige Klasse von Operatoren sind die Konfigurations-Transferoperatoren

$$\hat{m}_{I,I'} \equiv |I\rangle\langle I'|, \quad (2.17)$$

die wir ebenfalls durch die ursprünglichen fermionischen Operatoren ausdrücken wollen. Hierzu setzen wir $J \equiv I \cap I'$, so daß $I = J \cup I_1$, $I' = J \cup I_2$ und $I_1 \cap I_2 = \emptyset$. Der Operator $\hat{m}_{I,I'}$ beschreibt damit die Vernichtung von $|I_1|$ Elektronen in den Orbitalen I_1 und die Erzeugung von $|I_2|$ Elektronen in den Orbitalen I_2 , wobei die übrigen Orbitale J besetzt bleiben. Der Brutto-Operator für solch einen Übergang hat die Form

$$\hat{m}_{I_1, I_2} = \left(\prod_{\substack{n=1 \\ (\sigma_n \in I_1)}}^{|I_1|} \hat{c}_{\sigma_n}^+ \right) \left(\prod_{\substack{n=1 \\ (\sigma_n \in I_2)}}^{|I_2|} \hat{c}_{\sigma_{|I_2|-n}} \right). \quad (2.18)$$

Damit erhält man für den Netto-Operator (2.17)

$$\hat{m}_{I,I'} = \text{fsgn}(J, I_1) \text{fsgn}(J, I_2) \left[\prod_{\sigma \in J} \hat{n}_\sigma \prod_{\sigma \in \bar{J} \setminus (I_1 \cup I_2)} (1 - \hat{n}_\sigma) \right] \hat{m}_{I_1, I_2}. \quad (2.19)$$

Man beachte die Gültigkeit der folgenden praktischen Beziehung

$$\hat{m}_{I_1, I_2} \hat{m}_{I_3, I_4} = \delta_{I_2, I_3} \hat{m}_{I_1, I_4}, \quad (2.20)$$

die sich leicht mit Hilfe der Darstellung (2.17) beweisen läßt.

Die Konfigurationszustände $|I\rangle$ bilden eine Basis für den atomaren Hilbertraum. Daher können wir den atomaren Hamiltonoperator (2.2) folgendermaßen schreiben

$$\hat{H}_{at} = \sum_I \mathcal{H}_{I,I} \hat{m}_I + \sum_{I(\neq)I'} \mathcal{H}_{I,I'} \hat{m}_{I,I'}, \quad (2.21)$$

wobei

$$\mathcal{H}_{I,I} = \sum_{\sigma, \sigma' (\in I)} \mathcal{U}^{\sigma, \sigma'}, \quad (2.22a)$$

$$\mathcal{H}_{I,I'} \equiv \mathcal{H}_{J \cup (\sigma_1, \sigma_2), J' \cup (\sigma_3, \sigma_4)} = \delta_{J, J'} \mathcal{J}^{\sigma_1, \sigma_2; \sigma_3, \sigma_4} \quad (\text{für } I \neq I'). \quad (2.22b)$$

Die Eigenzustände von (2.21) lassen sich also durch eine Diagonalisierung der Hamiltonmatrix \tilde{H}_{at} mit den Elementen

$$(\tilde{H}_{at})_{I,I'} = \langle I | \hat{H}_{at} | I' \rangle = \mathcal{H}_{I,I'} \quad (2.23)$$

gewinnen. Eine solche Diagonalisierung ist zumindest numerisch immer möglich, und zwar vermittelt einer unitären Matrix \tilde{T} ,

$$\tilde{T}^+ \tilde{H}_{at} \tilde{T} = \text{diag}(E_\Gamma) . \quad (2.24)$$

Damit erhalten wir die Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ des atomaren Hamiltonoperators

$$|\Gamma\rangle = \sum_I T_{I,\Gamma} |I\rangle , \quad (2.25a)$$

$$\hat{H}_{at} |\Gamma\rangle = E_\Gamma |\Gamma\rangle , \quad (2.25b)$$

und können (2.2) in der Form

$$\hat{H}_{at} = \sum_\Gamma E_\Gamma \hat{m}_\Gamma , \quad (2.26)$$

schreiben. Die hierbei eingeführten Projektionsoperatoren

$$\hat{m}_\Gamma \equiv |\Gamma\rangle \langle \Gamma| \quad (2.27a)$$

$$= \sum_{I,I'} T_{I,\Gamma} \hat{m}_{I,I'} T_{\Gamma,I'}^+ \quad (T_{\Gamma,I'}^+ \equiv T_{I',\Gamma}^*) \quad (2.27b)$$

lassen sich mit Hilfe der Gleichung (2.19) auch als Funktionen der ursprünglichen fermionischen Operatoren schreiben. Sie erfüllen ebenfalls eine Vollständigkeitsrelation der Form

$$\sum_\Gamma \hat{m}_\Gamma = \hat{1} . \quad (2.28)$$

Da der Hamiltonoperator (2.2) nur Konfigurationen I mit gleicher Teilchenzahl mischt, sind sowohl \tilde{H}_{at} als auch \tilde{T} blockdiagonal hinsichtlich der Unterräume gleicher Teilchenzahl. Sämtliche orbitalen Ein-Teilchen-Energien wurden per Definition dem Tight-Binding-Operator \hat{H}_1 in (2.1) zugeschrieben, so daß die Blöcke mit Null- oder Ein-Teilchen-Zuständen in \tilde{H}_{at} gleich Null sind. Die zugehörigen Blöcke in \tilde{T} sind daher durch die Bedingung (2.24) nicht festgelegt. Für $\Gamma = I = \emptyset$ setzen wir aus diesem Grund $T_{\emptyset,\emptyset} \equiv 1$. Die Matrixelemente für $|\Gamma| = |I| = 1$ werden an einer späteren Stelle geeignet festgelegt.

2.3 Das Zwei-Band-Modell

Zur Verdeutlichung der allgemeinen Betrachtungen im letzten Abschnitt diskutieren wir nun den Hamiltonoperator eines Systems mit zwei entarteten e_g Orbitalen. Dieses System wird auch Gegenstand der numerischen Auswertung in Kapitel 6 sein.

Tabelle 2.1: Darstellungen, Spin-Quantenzahlen, Energien und Erwartungswert-Nomenklatur für die 16 Eigenzustände des Zwei-Orbital-Modells

#	atomare Eigenzustände $ \Gamma\rangle$	Symmetrie	S_{at}	S_{at}^z	Energie E_Γ	$\langle \hat{n}_\Gamma \rangle$
1	$ 0, 0\rangle$	a_1	0	0	0	e
2	$ \uparrow, 0\rangle$	e_g	1/2	1/2	0	s_\uparrow
3	$ 0, \uparrow\rangle$	e_g	1/2	1/2	0	s_\uparrow
4	$ \downarrow, 0\rangle$	e_g	1/2	-1/2	0	s_\downarrow
5	$ 0, \downarrow\rangle$	e_g	1/2	-1/2	0	s_\downarrow
6	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	3A_2	1	1	$U' - J$	$d_t^{\uparrow\uparrow}$
7	$(\uparrow, \downarrow\rangle + \downarrow, \uparrow\rangle)/\sqrt{2}$	3A_2	1	0	$U' - J$	d_t^0
8	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	3A_2	1	-1	$U' - J$	$d_t^{\downarrow\downarrow}$
9	$(\uparrow, \downarrow\rangle - \downarrow, \uparrow\rangle)/\sqrt{2}$	1E	0	0	$U' + J$	d_E
10	$(\uparrow\downarrow, 0\rangle - 0, \uparrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$	1E	0	0	$U - J_C$	d_E
11	$(\uparrow\downarrow, 0\rangle + 0, \uparrow\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$	1A_1	0	0	$U + J_C$	d_A
12	$ \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle$	E_g	1/2	1/2	$U + 2U' - J$	t_\uparrow
13	$ \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle$	E_g	1/2	1/2	$U + 2U' - J$	t_\uparrow
14	$ \downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$	E_g	1/2	-1/2	$U + 2U' - J$	t_\downarrow
15	$ \uparrow\downarrow, \downarrow\rangle$	E_g	1/2	-1/2	$U + 2U' - J$	t_\downarrow
16	$ \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\rangle$	A_1	0	0	$2U + 4U' - 2J$	f

Die beiden e_g -Orbitale indizieren wir durch $b = 1, 2$. Dann nimmt der allgemeine atomare Hamiltonoperator (2.2) die folgende Form an

$$\begin{aligned} \hat{H}_{at} = & U \sum_b \hat{n}_{b,\uparrow} \hat{n}_{b,\downarrow} + U' \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{n}_{1,\sigma} \hat{n}_{2,\sigma'} - J \sum_{\sigma} \hat{n}_{1,\sigma} \hat{n}_{2,\sigma} \\ & + J \sum_{\sigma} \hat{c}_{1,\sigma}^+ \hat{c}_{2,-\sigma}^+ \hat{c}_{1,-\sigma} \hat{c}_{2,\sigma} + J_C (\hat{c}_{1,\uparrow}^+ \hat{c}_{1,\downarrow}^+ \hat{c}_{2,\downarrow} \hat{c}_{2,\uparrow} + \hat{c}_{2,\uparrow}^+ \hat{c}_{2,\downarrow}^+ \hat{c}_{1,\downarrow} \hat{c}_{1,\uparrow}) . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Die Coulomb- und Austauschintegrale sind hierbei gegeben durch

$$U = \int d^3r d^3r' |\varphi_1(r)|^2 \frac{e^2}{|r - r'|} |\varphi_1(r')|^2 , \quad (2.30a)$$

$$U' = \int d^3r d^3r' |\varphi_1(r)|^2 \frac{e^2}{|r - r'|} |\varphi_2(r')|^2 , \quad (2.30b)$$

$$J = \int d^3r d^3r' \varphi_1^*(r) \varphi_2(r) \frac{e^2}{|r - r'|} \varphi_1(r') \varphi_2^*(r') , \quad (2.30c)$$

$$J_C = \int d^3r d^3r' \varphi_1^*(r) \varphi_2(r) \frac{e^2}{|r - r'|} \varphi_1^*(r') \varphi_2(r') . \quad (2.30d)$$

Bei der Herleitung von Gleichung (2.29) ist bereits verwendet worden, daß Integrale der Form

$$\int d^3r d^3r' |\varphi_b(r)|^2 \frac{e^2}{|r - r'|} \varphi_b^*(r') \varphi_b(r') \quad (2.31)$$

für $b \neq b'$ aus Symmetriegründen verschwinden. Der rein dichteartige Hamiltonoperator H_{at}^{dens} dieses Systems besteht aus der ersten Zeile in (2.29). Die vier Parameter

Tabelle 2.2: Spin-Quantenzahlen, Energien und Erwartungswert-Nomenklatur für die sechs Zwei-Elektron-Zustände des Zwei-Orbital-Modell mit reiner Dichte-Dichte Wechselwirkung

#	Konfigurationen $ I\rangle$	S_{at}^z	Energie U_I	$\langle \hat{m}_I \rangle$
6	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	1	$U' - J$	$d_1^{\uparrow\uparrow}$
7	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	-1	$U' - J$	$d_1^{\downarrow\downarrow}$
8	$ \downarrow, \uparrow\rangle$	0	U'	d_s
9	$ \uparrow, \downarrow\rangle$	0	U'	d_s
10	$ \uparrow\downarrow, 0\rangle$	0	U	d_c
11	$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	0	U	d_c

(2.30) sind nicht unabhängig voneinander. Da die e_g Orbitale immer reell gewählt werden können, gilt zum einen

$$J = J_C, \quad (2.32)$$

zum anderen folgt aus der Symmetrie der e_g Orbitale für die Integrale (2.30)

$$U - U' = 2J. \quad (2.33)$$

Die Gültigkeit dieser Relation ergibt sich auch aus einer Betrachtung des Mehr-Elektronen-Spektrums: Von den 16 Konfigurationszuständen des Zwei-Orbital-Atoms werden nur die sechs Zwei-Elektronen-Zustände durch die nicht dichteartigen Austauschsterme im Hamiltonoperator (2.29) gemischt. Nach einer Diagonalisierung dieses Unterraums erhält man die in Tabelle 2.1 angegebenen Eigenzustände. Diese müssen nach Darstellungen der Symmetriegruppe klassifizierbar sein. Für einen n -Elektronen-Unterraum erhält man die Darstellungen durch Ausreduktion der jeweiligen Produktdarstellung. So folgt für die Zwei-Elektronen-Zustände (siehe z.B. [23])

$${}^2e_g \otimes {}^2e_g = {}^3A_2 \oplus {}^1E \oplus {}^1A_1. \quad (2.34)$$

In Übereinstimmung mit der ersten Hund'schen Regel bilden die Zustände mit der niedrigsten Energie $U' - J$ ein Spintriplett (3A_2). Weiterhin gibt es drei Singlett-Zustände innerhalb der Darstellungen 1E und 1A_1 . Da 1E eine zweidimensionale Darstellung ist, müssen die beiden Energien $U' + J$ und $U - J_C = U - J$ gleich sein (siehe Tabelle 2.1). Hieraus folgt direkt Gleichung (2.33).

Die Energien der Zwei-Elektronen-Zustände im Hamiltonoperator H_{at}^{dens} sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Das Spektrum erfüllt offenbar nicht die durch (2.34) gegebenen Symmetrieforderungen. Insbesondere ist der Grundzustand mit der Energie $U' - J$ nicht dreifach spinentartet, wie es die erste Hund'sche Regel verlangt.

2.4 Der Limes unendlicher Raumdimension

Der Hamiltonoperator (2.1) sollte im Limes unendlicher Raumdimension eine mittlere kinetische Energie pro Gitterplatz ergeben, die von gleicher (endlicher) Größen-

ordnung ist, wie die mittlere Wechselwirkungsenergie. Hierzu müssen die Hüpfmatrixelemente $t_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ in geeigneter Weise mit der Raumdimension d skaliert werden.

Eine systematische Untersuchung von fermionischen Systemen in unendlicher Raumdimension begann mit der Arbeit von Metzner und Vollhardt [24]. Ein Überblick zu dieser Thematik findet sich in den Referenzen [2, Kap. 5], [25], und [26]. In diesem Abschnitt stellen wir nur kurz die wesentlichen Resultate vor, die bei der analytischen Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktionen in Kapitel 4 benötigt werden.

Die geeignete Skalierung der Matrixelemente $t_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ in einem hyperkubischen Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 1$ ist gegeben durch [26]

$$t_{i,j}^{\sigma,\sigma'} = \bar{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \frac{1}{\sqrt{2d}^{|i-j|}}. \quad (2.35)$$

Hierbei mißt die sogenannte ‘‘New-York’’-Metrik

$$|i - j| \equiv \sum_{l=1}^d |i_l - j_l| \quad (2.36)$$

den Abstand zweier Gitterpunkte i und j . Die Parameter $\bar{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ sind von der Größenordnung der Korrelationsparameter U zu wählen.

Um die Skalierung (2.35) plausibel zu machen, wollen wir kurz den Ein-Band-Fall untersuchen und dabei nur ein Hüpfmatrixelemente $t = \bar{t}/\sqrt{2d}$ zu den nächsten Nachbarn berücksichtigen. In diesem Fall erhalten wir als Dispersionsrelation

$$\epsilon_k = \frac{2\bar{t}}{\sqrt{2d}} \sum_{l=1}^d \cos(k_l) \quad (k = (k_1, k_2, \dots, k_d)). \quad (2.37)$$

Für bestimmte Werte von k (z.B. $k = 0$) divergiert ϵ_k offenbar. Trotzdem ergibt sich mit der Dispersion (2.37) eine endliche Energie pro Gitterplatz. Dies läßt sich zeigen, indem wir die Zustandsdichte

$$D_0(\epsilon) = \lim_{d \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (2.38)$$

berechnen. Vorab betrachten wir hierzu die Fouriertransformierte von (2.38),

$$D_0(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D_0(\epsilon) \exp(i\tau\epsilon) \quad (2.39a)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{d \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^d} \left[\int_{-\pi}^{\pi} dk \exp\left(i\tau \frac{2\bar{t}}{\sqrt{2d}} \cos(k)\right) \right]^d. \quad (2.39b)$$

Den Integranden in (2.39b) entwickeln wir nach Potenzen von $\sqrt{1/d}$, und zwar bis zur Ordnung $1/d$. Der Term erster Ordnung ($\sim \sqrt{1/d}$) verschwindet bei der Integration über k . Mit Hilfe der Darstellung für die Exponentialfunktion $e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + x/n)^n$ erhalten wir

$$D_0(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{d \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^d} \left(2\pi - \bar{t}^2 \frac{\pi}{d} \tau^2 \right)^d \quad (2.40a)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\bar{t}^2}{2} \tau^2\right]. \quad (2.40b)$$

Die Rücktransformation ergibt damit für die Zustandsdichte (2.38)

$$D_0(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{t}^2}} \exp\left[-\frac{\bar{t}^2}{2}\epsilon^2\right]. \quad (2.41)$$

Die Ein-Teilchen-Energie pro Gitterplatz

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon D_0(\epsilon)\epsilon \quad (2.42)$$

ist somit für alle Bandfüllungen endlich, obwohl die Energie pro Teilchen auf Grund der Divergenzen von (2.37) im Limes $\epsilon_F \rightarrow -\infty$ durchaus divergieren kann.

Für die spätere, diagrammatische Auswertung der verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen müssen wir noch wissen, wie Erwartungswerte der Form

$$P_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \equiv \langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} \rangle_{\Phi_0} \quad (2.43)$$

mit der Dimension d skalieren. Die Anzahl der Nachbarn j eines Gitterplatzes i mit einem festem Abstand $|i-j|$ ist von der Ordnung $d^{|i-j|}$. Da wir nun gezeigt haben, daß der Erwartungswert für die Ein-Teilchen-Energie pro Gitterplatz

$$\langle \hat{H}_1 \rangle_{\Phi_0} = \frac{1}{L} \sum_{i,j;\sigma,\sigma'} t_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} \rangle_{\Phi_0}, \quad (2.44)$$

bei der gewählten Skalierung endlich ist, folgt mit Hilfe von (2.35):

$$P_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \sim \frac{1}{\sqrt{2d}^{|i-j|}}. \quad (2.45)$$

Kapitel 3

Gutzwiller-Wellenfunktionen

In diesem Kapitel wird zunächst die Gutzwiller-Wellenfunktion zum Ein-Band-Hubbard-Modell definiert und mit Hilfe der Gutzwiller-Näherung ausgewertet (Abschnitt 3.1). Danach fassen wir in Abschnitt 3.2 die bisherigen Ergebnisse zur Verallgemeinerung der Gutzwiller-Methode zusammen. Abschließend führen wir in Abschnitt 3.3 unsere allgemeine Klasse von Gutzwiller-Wellenfunktionen zur Untersuchung der Hamiltonoperatoren (2.1) ein.

3.1 Gutzwiller-Wellenfunktionen zum Ein-Band-Hubbard-Modell

3.1.1 Definition

Zur Untersuchung der Grundzustandseigenschaften des Ein-Band-Hubbard-Modells (2.5),

$$\hat{H}_{1B} = \sum_{i,j} t_{i,j} \sum_{\sigma=1,2} \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma} + U \sum_i \hat{m}_{i;12} \hat{n}_{i;1} \hat{n}_{i;2} \quad (3.1)$$

schlug Gutzwiller die folgende Variationswellenfunktion vor [3]:

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i g^{\hat{m}_{i;12}} |\Phi_0\rangle = \prod_i (1 + (g-1)\hat{m}_{i;12}) |\Phi_0\rangle . \quad (3.2)$$

$|\Phi_0\rangle$ ist hierbei eine beliebige, normierte Ein-Teilchen-Produkt-Wellenfunktion und g ein reeller Variationsparameter. Erwartungswerte von Operatoren \hat{O} in den Wellenfunktionen $|\Psi_G\rangle$ und $|\Phi_0\rangle$ schreiben wir im folgenden als

$$O^0 \equiv \langle \hat{O} \rangle_0 = \langle \Phi_0 | \hat{O} | \Phi_0 \rangle , \quad (3.3a)$$

$$O \equiv \langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi_G | \hat{O} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} . \quad (3.3b)$$

Durch die Variation von g läßt sich die mittlere Zahl doppelt besetzter Gitterplätze

$$m_{12} \equiv \frac{1}{L} \sum_i \langle \hat{m}_{i;12} \rangle$$

regulieren. Falls $|\Phi_0\rangle$ translationsinvariant und $g = 1$ ist, erhält man für m_{12} den statistischen Erwartungswert $m_{12}^0 = n_1^0 n_2^0$. Im entgegengesetzten Fall $g \rightarrow 0$ geht entweder m_{12} (bei höchstens halber Bandfüllung) oder die mittlere Zahl leerer Plätze m_\emptyset (bei mindestens halber Bandfüllung) gegen Null. Die Wellenfunktion $|\Psi_G\rangle$ liefert daher in beiden Limiten $U \rightarrow 0$ und $U \rightarrow \infty$ jeweils den exakten Grundzustand des Hamiltonoperators (3.1).

3.1.2 Die Gutzwiller-Näherung

Für alle endlichen Werte von U muß der Erwartungswert des Hamiltonoperators (3.1) in der Variationswellenfunktion (3.2) bestimmt und bezüglich g minimiert werden. Eine solche Auswertung stellt jedoch ein nicht-triviales Viel-Teilchen-Problem dar und ist bislang nur in den Grenzfällen einer und unendlicher Raumdimension gelungen (siehe Abschnitt 3.2).

Gutzwiller selbst hatte bereits eine Näherung zur Bestimmung der variationellen Grundzustandsenergie vorgeschlagen [3]. Später stellte sich heraus, daß diese sogenannte ‘‘Gutzwiller-Näherung’’ im Limes unendlicher Raumdimension exakt wird. Eine Herleitung der Gutzwiller-Näherung zum Ein-Band-Modell wird im Zusammenhang mit ihrer Verallgemeinerung auf den Mehr-Band-Fall in Anhang A präsentiert. An dieser Stelle stellen wir nur kurz die Ergebnisse vor und diskutieren sie.

Im Rahmen der Gutzwiller-Näherung muß die Translationsinvarianz von $|\Phi_0\rangle$ und damit auch von $|\Psi_G\rangle$ vorausgesetzt werden. Eine solche Einschränkung ist bei der analytischen Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktionen in unendlicher Dimension nicht erforderlich (siehe Kapitel 4). Aufgrund der Translationsinvarianz sind alle lokalen Erwartungswerte gitterplatzunabhängig. Speziell gilt in der Gutzwiller-Näherung für die lokale Dichte

$$n_\sigma = n_\sigma^0. \quad (3.4)$$

Weiterhin existiert eine eindeutige Beziehung zwischen dem Erwartungswert für eine Doppelbesetzung und dem Variationsparameter g ,

$$g^2 = \frac{m_{12}m_\emptyset}{m_1m_2} = \frac{m_{12}(1 - n_1 - n_2 + m_{12})}{(n_1 - m_{12})(n_2 - m_{12})}. \quad (3.5)$$

Diese Gleichung erlaubt eine Ersetzung des ursprünglichen Variationsparameters g durch den neuen Parameter m_{12} . Damit erhält man für den Erwartungswert eines Hüpfoperators in (3.1)

$$\langle \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma} \rangle = q_\sigma \langle \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma} \rangle_0, \quad (3.6)$$

wobei

$$q_\sigma = \frac{1}{n_\sigma(1 - n_\sigma)} (\sqrt{m_\emptyset m_\sigma} + \sqrt{m_{\bar{\sigma}} m_{12}})^2 \quad (\bar{\sigma} \neq \sigma) \quad (3.7)$$

eine reelle Zahl zwischen 0 und 1 ist. Wie man leicht zeigen kann, ergeben sich die beiden Grenzwerte folgendermaßen:

$$q_\sigma = 1 \quad \text{für } m_{12} = n_1 n_2 = m_{12}^0 \text{ (unkorrelierter Limes)}, \quad (3.8a)$$

$$q_\sigma = 0 \quad \text{für } n_1 + n_2 = 1 \text{ (halbe Bandfüllung) und } m_{12} = 0. \quad (3.8b)$$

Durch Fouriertransformation von Gleichung (3.6) erhält man die k -Raum-Verteilungsfunktion

$$n_{k;\sigma} = \langle \hat{c}_{k;\sigma}^\dagger \hat{c}_{k;\sigma} \rangle = q_\sigma n_{k;\sigma}^0 + n_\sigma (1 - q_\sigma) . \quad (3.9)$$

Setzen wir (o.B.d.A.) $t_{ii} = 0$, so gilt

$$\sum_k \epsilon_k = 0 \quad (\epsilon_k \equiv \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{ik(r_i - r_j)} t_{ij}) . \quad (3.10)$$

Die variationelle Grundzustandsenergie pro Gitterplatz ist damit gegeben durch

$$E_g = \sum_{\sigma=1,2} q_\sigma \epsilon_\sigma + U m_{12} , \quad (3.11)$$

wobei ϵ_σ die integrierte Ein-Teilchen-Energie ist:

$$\epsilon_\sigma \equiv \frac{1}{L} \sum_k \epsilon_k n_{k;\sigma}^0 . \quad (3.12)$$

Da die unkorrelierte k -Raum-Verteilung die Form

$$n_{k;\sigma}^0 = \Theta(\epsilon_k - \epsilon_{F;\sigma}) \quad (\epsilon_{F;\sigma} : \text{Fermi-Energie}) \quad (3.13)$$

hat, ergibt sich in (3.9) an der Fermi-Kante ein Sprung vom Betrag q_σ . Aus der Theorie der Greensfunktionen ist bekannt, daß dieser Sprung in Fermiflüssigkeiten mit der effektiven Masse m_σ^* der Quasiteilchen an der Fermi-Kante zusammenhängt. Falls die Selbstenergie in der Nähe der Fermi-Kante nur schwach von der Wellenzahl k abhängt, läßt sich zeigen [27, 28], daß

$$\frac{m_\sigma^*}{m_{el}} \sim \frac{1}{q_\sigma} \quad (3.14)$$

gilt. Im Falle $q_\sigma \rightarrow 0$ divergiert also die effektive Masse. Diese Divergenz tritt bei halber Bandfüllung ($n_\sigma = 1/2$) tatsächlich auf. Für eine paramagnetische Wellenfunktion setzen wir $q \equiv q_1 = q_2$, $\epsilon/2 \equiv \epsilon_1 = \epsilon_2$ und aus der Minimierung von (3.11) ergibt sich dann

$$m_{12} = \frac{1}{4} \left[1 - \frac{U}{U_C} \right] , \quad (3.15a)$$

$$q = 1 - \left(\frac{U}{U_C} \right)^2 , \quad (3.15b)$$

wobei $U_C \equiv 8|\epsilon|$. Bei $U = U_C$ kommt es also zu einem Metall-Isolator-Übergang, der in der Literatur üblicherweise als Brinkmann-Rice-Übergang [17] bezeichnet wird. Die Aussagekraft dieses Überganges wird jedoch aus zwei Gründen erheblich in Frage gestellt:

Zum einen handelt es sich hierbei um einen Übergang in den atomaren ($U = \infty$) Zustand. Ein solcher Übergang erscheint relativ unrealistisch, da Hüpfprozesse bei

einem endlichen Wert von U noch einen kleinen Energiegewinn bieten sollten. Diese sind in der Gutzwiller-Näherung für $U > U_C$ jedoch vollständig unterdrückt ($q = 0$). Auf Grund von Hüpfprozessen entsteht außerdem eine antiferromagnetische Instabilität [4], die im Rahmen des obigen paramagnetischen Ansatzes überhaupt nicht berücksichtigt werden kann.

Der zweite wesentliche Einwand ergibt sich aus einer analytischen Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion (3.2). Hier konnte gezeigt werden, daß der Brinkmann-Rice-Übergang in allen endlichen Raumdimensionen nicht auftritt und daher ein Artefakt des Limes unendlicher Dimension sein könnte [29].

Gutzwillers ursprüngliche Motivation zur Einführung seiner variationellen Methode war die Untersuchung von itinerantem Ferromagnetismus im Ein-Band-Hubbard-Modell. Hier kam er zu dem Schluß, daß Ferromagnetismus in diesem Modell nur bei unrealistisch großen Korrelationsparametern zu erwarten ist.

3.2 Bisherige Verallgemeinerungen des Gutzwiller-Verfahrens

Nach der Einführung der Gutzwiller-Wellenfunktion zum Ein-Band-Hubbard-Modell und ihrer approximativen Auswertung im Rahmen der Gutzwiller-Näherung hatten spätere analytische Arbeiten im wesentlichen zwei Ziele vor Augen. Zum einen gab es Anstrengungen, diese Wellenfunktion mit Hilfe kontrollierterer Näherungen oder, wenn möglich, sogar exakt auszuwerten. Zum anderen hatte eine Reihe von Arbeiten zum Ziel, die Gutzwiller-Näherung zur Anwendung auf kompliziertere Hamiltonoperatoren zu verallgemeinern.

Eine analytische Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion zum Ein-Band-Modell gelang bisher in zwei Fällen. In einer Raumdimension ($d = 1$) konnten für die paramagnetische und translationsinvariante Gutzwiller-Wellenfunktion sowohl die variationelle Grundzustandsenergie [30] als auch Korrelationsfunktionen [31] analytisch bestimmt werden. Im entgegengesetzten Limes unendlicher Raumdimension ($d \rightarrow \infty$) gelang es ebenfalls einen analytischen Ausdruck für die variationelle Grundzustandsenergie herzuleiten, wobei hier keinerlei Einschränkungen hinsichtlich der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ in (3.2) gemacht werden mußten [30, 32]. Wie bereits erwähnt, stellte sich im Rahmen dieser Rechnungen heraus, daß die Gutzwiller-Näherung in unendlicher Dimension exakt wird. Weiterhin konnten in diesem Limes Korrelationsfunktionen sowie $(1/d)$ -Korrekturen systematisch berechnet werden [29, 32]. Abgesehen von Korrelationsparametern U in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs erwiesen sich die $(1/d)$ -Korrekturen als marginal. Daher kann die Gutzwiller-Näherung im physikalisch relevanten Fall $d = 3$ als relativ verläßlich angesehen werden. Diese Einschätzung wird auch durch eine numerische Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktion bestätigt [33].

Angesichts des einfachen Ergebnisses (3.11) im Ein-Band-Fall erwies es sich als überraschend schwierig, das Gutzwiller-Verfahren auf kompliziertere Hamiltonoperatoren zu verallgemeinern. Neben der Frage, in welcher Form die Variationswellenfunktion

für solche komplizierteren Systeme zu wählen sind, bestand das Problem vor allem darin, die Gutzwiller-Näherung geeignet zu verallgemeinern.

Die Schwierigkeiten beginnen bereits damit, eine transparente Formulierung der Gutzwiller-Näherung zum Ein-Band-Modell zu entwickeln. Während die ursprünglichen Arbeiten von Gutzwiller [3] an dieser Stelle noch relativ undurchsichtig waren, leiteten Ogawa et. al. [34] und später Vollhardt [35] die Gutzwiller-Näherung mit Hilfe einfacher kombinatorischer Argumente her. Auch ihre Formulierung stellte jedoch keine mathematisch definierte Näherungsvorschrift dar, die sich in eindeutiger Weise auf kompliziertere Systeme hätte erweitern lassen.

Bereits die Behandlung einer antiferromagnetischen Wellenfunktion zum Ein-Band-Modell erwies sich als erhebliches Problem. Hierzu gab es verschiedene Versuche, die sich nicht nur widersprachen, sondern zum Teil auch zu unphysikalischen Ergebnissen führten [34, 36]. Erwartet man von einer korrekten Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung, daß sie im Limes unendlicher Dimension exakt wird, so muß man im nachhinein feststellen, daß alle diese früheren Versuche zum Antiferromagnetismus fehlerhaft waren (siehe [37, 38]).

Eine Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung auf Systeme mit mehr als einem Orbital pro Gitterplatz erwies sich ebenfalls als nicht trivial. Die einfachste Erweiterung des Ein-Band-Modells ist das periodische Anderson-Modell, in dem sich an jedem Gitterplatz ein zweites, unkorreliertes Orbital befindet, das über Hybridisierungsterme an das korrelierte Orbital gekoppelt ist. In diesem Fall hat die Variationswellenfunktion die gleiche Form (3.2) wie im Ein-Band-Modell, wobei die Ein-Teilchen-Produkt-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ allerdings beide Bänder beschreibt. Beim periodischen Anderson-Modell treten bereits alle technischen Schwierigkeiten auf, die lange Zeit eine erfolgreiche Erweiterung der Gutzwiller-Näherung auf allgemeine Mehr-Band-Systeme verhindert haben. Die Hybridisierung zwischen den beiden Orbitalen führt dazu, daß die Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ kein Eigenzustand der jeweiligen Teilchenzahl-Operatoren für die beiden Orbitale ist. Daher verändert der Korrelationsoperator in (3.2) die relative Besetzung der beiden Orbitale, d.h. im allgemeinen ist $n_\sigma \neq n_\sigma^0$. Im Rahmen der rein phänomenologischen Herleitung der Gutzwiller-Näherung in Ref. [34, 35] ist dann nicht mehr klar, wie die verallgemeinerten q -Faktoren für Hüpfprozesse zwischen unterschiedlichen Orbitalen zu bestimmen sind. Für das periodische Anderson-Modell gelang es Vulovic und Abrahams, dieses Problem zu lösen [39] (siehe auch [40]). Insbesondere erkannten sie die Notwendigkeit, anstelle von $|\Phi_0\rangle$ eine neue Ein-Teilchen-Wellenfunktion einzuführen, deren Erwartungswerte im Ausdruck für die variationelle Grundzustandsenergie erscheinen. Auch ihr Formalismus konnte jedoch nicht in einfacher Weise auf beliebige Mehr-Band-Systeme erweitert werden.

Ein System mit zwei korrelierten Orbitalen pro Gitterplatz wurde im Rahmen des Gutzwiller-Verfahrens zuerst von Gutzwiller und Chao untersucht [41, 42]. Die von ihnen gewählte Variationswellenfunktion ließ jedoch die Herleitung eines analytischen Ausdrucks für die Grundzustandsenergie nicht zu. In einer Arbeit von Okabe gelang es, die Gutzwiller-Näherung mit Hilfe der kombinatorischen Argumente aus [34, 35] auf rein dichteartige Mehr-Band-Modelle zu erweitern, sofern diese kei-

ne Hybridisierungsterme im Ein-Teilchen-Hamiltonoperator enthalten [43, 44]. Eine Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung auf beliebige Mehr-Band-Modelle mit reiner Dichte-Wechselwirkung wurde zum ersten mal in den Referenzen [45, 46],[46] vorgestellt. In Anhang A geben wir für diese Ergebnisse eine deutlich einfachere Herleitung an (siehe auch [47]).

Die analytische Auswertung von verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen im Limes unendlicher Raumdimension ist bislang nur für das periodische Anderson-Modell gelungen [48]. Die mit Hilfe der Gutzwiller-Näherung hergeleiteten Ergebnisse von Vulovic und Abrahams konnten in diesem Zusammenhang bestätigt werden.

Eine alternative Herleitung des Energiefunktionals der Gutzwiller-Näherung im Ein-Band-Fall gelang Kotliar und Ruckenstein im Rahmen einer Hilfsbosonen-Mean-Field-Näherung [49]. Mit dieser Methode erhält man ein Funktional für die freie Energie bei endlichen Temperaturen. Im Gegensatz zum variationell kontrollierten Fall $T = 0$ besitzt diese Methode bei endlichen Temperaturen jedoch keine Schrankeigenschaften.

Eine Verallgemeinerung der Hilfsbosonen-Methode auf spezielle Mehr-Band-Modelle wurde von Hasegawa [50] und Fresard und Kotliar [51] vorgenommen. Ihre Ergebnisse ergeben sich bei $T = 0$ als Spezialfälle der allgemeinen Resultate, die wir in dieser Arbeit herleiten werden.

3.3 Gutzwiller-Wellenfunktionen für Mehr-Band-Hubbard-Modelle

Die Gutzwiller-Wellenfunktion (3.2) gehört zur Klasse der “Jastrow-artigen” Wellenfunktionen, d.h., sie sind gegeben als Vielteilchen-Korrelator \hat{P} , der auf einen Ein-Teilchen-Produkt-Zustand $|\Phi_0\rangle$ wirkt,

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}|\Phi_0\rangle . \quad (3.16)$$

Solche Wellenfunktionen wollen wir nun auch zur Untersuchung des allgemeinen Hamiltonoperators (2.1) einführen.

Für $|\Phi_0\rangle$ lassen wir erneut den gesamten Raum der Ein-Teilchen-Wellenfunktionen des jeweiligen Systems zu. Da eine Ein-Teilchen-Wellenfunktion viele atomare Zustände enthält, die hinsichtlich des Wechselwirkungsoperators (2.2) energetisch ungünstig sind, sollte der Korrelator \hat{P} gestatten, solche Zustände geeignet zu unterdrücken. Die allgemeinste Form einer solchen Gutzwiller-Wellenfunktion läßt sich schreiben als

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}|\Phi_0\rangle = \prod_i \hat{P}_i|\Phi_0\rangle \quad (3.17a)$$

$$\hat{P}_i = \prod_{\Gamma} \lambda_{i;\Gamma}^{\hat{m}_{i;\Gamma}} = \prod_{\Gamma} [1 + (\lambda_{i;\Gamma} - 1) \hat{m}_{i;\Gamma}] = 1 + \sum_{\Gamma} (\lambda_{i;\Gamma} - 1) \hat{m}_{i;\Gamma} , \quad (3.17b)$$

wobei die Variationsparameter $\lambda_{i,\Gamma}$ positiv und reell zu wählen sind. Bei den beiden Umformungen in (3.17b) wurde die Projekteigenschaft $\hat{m}_\Gamma \hat{m}_{\Gamma'} = \delta_{\Gamma,\Gamma'} \hat{m}_\Gamma$ verwendet. Man beachte, daß die Zustände Γ in (3.17b) im allgemeinen auch vom Gitterplatz i abhängen. Erwartungswerte von Operatoren in $|\Psi_G\rangle$ und $|\Phi_0\rangle$ bezeichnen wir im folgenden analog zu (3.3).

Die Wellenfunktionen (3.17) liefern sowohl im Limes verschwindender, als auch unendlich großer Korrelationsparameter (atomarer Limes) den exakten Grundzustand der Hamiltonoperatoren (2.1). Im ersten Fall werden alle $\lambda_{i,\Gamma} = 1$ gesetzt, und für $|\Psi_G\rangle = |\Phi_0\rangle$ wählen wir den Grundzustand des Ein-Teilchen-Operators \hat{H}_1 in (2.1). Im atomaren Limes ist an jedem Gitterplatz i der atomare Grundzustand $|\Gamma_0\rangle$ besetzt. Ein solcher Zustand läßt sich mittels (3.17) konstruieren, indem $\lambda_{i,\Gamma_0} \neq 0$ und $\lambda_{i,\Gamma'} = 0$ (für $\Gamma' \neq \Gamma_0$) gesetzt werden.

Vergleicht man den Variationsansatz (3.17) im Ein-Band-Fall,

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \lambda_{i;\emptyset}^{\hat{m}_{i;\emptyset}} \lambda_{i;1}^{\hat{m}_{i;1}} \lambda_{i;2}^{\hat{m}_{i;2}} \lambda_{i;12}^{\hat{m}_{i;12}} |\Phi_0\rangle, \quad (3.18)$$

mit der ursprünglichen Formulierung (3.2) von Gutzwiller, so fallen zwei Unterschiede auf:

1. Die Variationsparameter in (3.18) sind abhängig vom jeweiligen Gitterplatz i . Hierbei handelt es sich um eine echte Verallgemeinerung des Ansatzes (3.2), die allerdings nur von Bedeutung ist, wenn eine Wellenfunktion mit gebrochener Translationssymmetrie untersucht werden soll.
2. Der Ansatz (3.18) enthält für jeden der vier atomaren Zustände (\emptyset), (1), (2), und (12) jeweils einen eigenen Variationsparameter, während in der ursprünglichen Formulierung von Gutzwiller nur ein Variationsparameter für die Zahl der doppelt besetzten Plätze auftauchte. Fixiert man jedoch die jeweilige Gesamtzahl der Elektronen für beide Spinrichtungen und beachtet die Vollständigkeitsrelation (2.13), so sind die Parameter λ_\emptyset , λ_1 , und λ_2 eindeutige Funktionen von λ_{12} . Mit dem Ansatz (3.18) wird also für gitterplatzunabhängige Variationsparameter der gleiche variationelle Raum aufgespannt wie durch (3.2).

Im Falle von Hamiltonoperatoren mit reiner Dichte-Wechselwirkung projizieren die Korrelatoren (3.17b) auf die atomaren Konfigurationszustände $|I\rangle$,

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i \prod_I \lambda_{i;I}^{\hat{m}_{i;I}} |\Phi_0\rangle. \quad (3.19)$$

Für diesen variationellen Raum läßt sich eine alternative Darstellung finden,

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}' |\Psi_0\rangle, \quad (3.20a)$$

$$\hat{P}' = \prod_i \prod_{I (|I| \geq 2)} g_{i;I}^{\hat{m}_{i;I}}. \quad (3.20b)$$

Die beiden Ein-Teilchen-Wellenfunktionen $|\Psi_0\rangle$ und $|\Phi_0\rangle$ werden durch folgende Transformation aufeinander abgebildet,

$$|\Psi_0\rangle = \hat{P}_{SP}|\Phi_0\rangle, \quad (3.21a)$$

$$\hat{P}_{SP} = \prod_i \eta_{i;\emptyset} \prod_{\sigma=1}^{2N} \eta_{i;\sigma}^{\hat{n}_{i;\sigma}}. \quad (3.21b)$$

Dabei sind die Parameter $g_{i;I}$, $\eta_{i;\emptyset}$ und $\eta_{i;\sigma}$ als Funktion der $\lambda_{i;I}$ gegeben durch

$$\eta_{i;\emptyset} = \lambda_{i;\emptyset}, \quad (3.22a)$$

$$\eta_{i;\sigma} = \frac{\lambda_{i;\sigma}}{\lambda_{i;\emptyset}}, \quad (3.22b)$$

$$g_{i;I} = \frac{\lambda_{i;I} \lambda_{i;\emptyset}^{|I|-1}}{\prod_{\sigma \in I} \lambda_{i;\sigma}} \quad (|I| \geq 2). \quad (3.22c)$$

Die Darstellung (3.20) wurde bei der Behandlung von rein dichteartigen Hamiltonoperatoren in Ref. [18] gewählt. Sie erweist sich jedoch bei Hamiltonoperatoren mit voller atomarer Wechselwirkung als ungünstig.

Kapitel 4

Gutzwiller-Wellenfunktionen in unendlicher Raumdimension

In diesem Kapitel werden wir die verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen im Limes unendlicher Raumdimension analytisch aus. Die Rechnung wird in folgende Schritte unterteilt:

Im Abschnitt 4.1 nehmen wir eine Transformation der lokalen Basis vor. Diese ist erforderlich, um zu garantieren, daß Erwartungswerte von lokalen Hüpfprozessen in $|\Phi_0\rangle$ verschwinden. Anschließend werden die Korrelationsoperatoren (3.17b) nach sogenannten “Hartree-Fock-Operatoren” entwickelt, deren diagrammatische Beiträge sich in unendlicher Dimension leicht auswerten lassen. In Abschnitt 4.3 stellen wir die diagrammatische Theorie zur Berechnung der relevanten Erwartungswerte vor. Diese Theorie basiert im wesentlichen auf dem Wick’schen Theorem und dem Linked-Cluster-Theorem. In den drei letzten Abschnitten werden die Erwartungswerte der lokalen Besetzungen und des Ein-Teilchen-Operators \hat{H}_1 in unendlicher Dimension explizit berechnet.

4.1 Transformation der lokalen Basis

Bei einem allgemeinen $|\Phi_0\rangle$ ist die wechselwirkungsfreie lokale Ein-Teilchen-Dichtematrix \tilde{C}_i^0 mit den Elementen

$$C_{i;\gamma,\gamma'}^0 \equiv \langle \Phi_0 | \hat{c}_{i;\gamma}^+ \hat{c}_{i;\gamma'} | \Phi_0 \rangle \quad (4.1)$$

nicht diagonal. In vielen Fällen wird es zwar möglich sein, $|\Phi_0\rangle$ so zu wählen, daß die Diagonalität von \tilde{C}_i^0 gewährleistet ist (siehe Anhang B); in diesem Kapitel betrachten wir jedoch den allgemeinsten Fall.

Bei der diagrammatischen Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktionen müssen wir für die zugrundeliegende orbitale Basis verlangen, daß die Ein-Teilchen-Dichtematrix diagonal ist. Aus diesem Grund führen wir zunächst die folgende unitäre Transformation durch:

$$\hat{h}_{i;\sigma}^+ = \sum_{\gamma} F_{i;\sigma,\gamma}^+ \hat{c}_{i;\gamma}^+, \quad (4.2a)$$

$$\hat{h}_{i;\sigma} = \sum_{\gamma} F_{i;\gamma,\sigma} \hat{c}_{i;\gamma} \quad (4.2b)$$

Diese diagonalisiere die Matrix (4.1), was auf Grund der Hermitizität von \tilde{C}_i^0 immer möglich ist,

$$\tilde{F}_i^+ \tilde{C}_i^0 \tilde{F}_i = \text{diag}(n_{i;\sigma}^{h,0}) . \quad (4.3)$$

Per Konstruktion ist die wechselwirkungsfreie, lokale Ein-Teilchen-Dichtematrix \tilde{H}_i^0 in der neuen Basis nun diagonal,

$$H_{i;\sigma,\sigma'}^0 \equiv \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i;\sigma}^+ \hat{h}_{i;\sigma'} | \Phi_0 \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i;\sigma}^+ \hat{h}_{i;\sigma} | \Phi_0 \rangle = \delta_{\sigma,\sigma'} n_{i;\sigma}^{h,0} . \quad (4.4)$$

Für ein gegebenes $|\Phi_0\rangle$ ist die Matrix \tilde{F}_i festgelegt, und die lokalen Besetzungen $n_{i;\sigma}^{h,0}$ ergeben sich als Eigenwerte von \tilde{C}_i^0 .

Die in Kapitel 2 eingeführte Nomenklatur zur Beschreibung des atomaren Systems überträgt sich direkt auf die hier definierte neue Basis. So bezeichnen wir Konfigurationszustände als

$$|\mathcal{H}\rangle = \prod_{n=1}^{|\mathcal{H}|} \hat{h}_{\sigma_n}^+ |0\rangle \quad (\sigma_n \in \mathcal{H}) . \quad (4.5)$$

Da die Mehr-Elektronen-Zustände $|\mathcal{H}\rangle$ ebenfalls eine Basis für den atomaren Hamiltonoperator bilden, lassen sich die atomaren Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ und die zugehörigen Projektionsoperatoren $m_{\Gamma} = |\Gamma\rangle\langle\Gamma|$ folgendermaßen entwickeln:

$$|\Gamma\rangle = \sum_{\mathcal{H}} A_{\mathcal{H},\Gamma} |\mathcal{H}\rangle , \quad (4.6a)$$

$$\hat{m}_{\Gamma} = \sum_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} A_{\mathcal{H},\Gamma} \hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} A_{\Gamma,\mathcal{H}'}^+ . \quad (4.6b)$$

Die Elemente der unitären Matrix \tilde{A} sind hierbei gegeben durch

$$A_{\mathcal{H},\Gamma} = \langle \mathcal{H} | \Gamma \rangle = \sum_I T_{I,\Gamma} \langle \mathcal{H} | I \rangle , \quad (4.7a)$$

$$\langle \mathcal{H} | I \rangle = \det(F_{\gamma_i, \sigma_j}) \quad , \quad (\gamma_i \in I, \sigma_j \in \mathcal{H}) . \quad (4.7b)$$

Die Umkehrabbildung zu (4.7a) hat die Form

$$T_{I,\Gamma} = \sum_{\mathcal{H}} A_{\mathcal{H},\Gamma} \langle I | \mathcal{H} \rangle . \quad (4.8)$$

Genauso wie die Matrix \tilde{T} ist auch \tilde{A} block-diagonal bezüglich der Zustände mit gleicher Teilchenzahl. Die Gleichungen (4.7) sind jedoch nur für $|\Gamma| = |\mathcal{H}| \geq 2$ definiert, da die Zustände $|\Gamma\rangle$ im Falle $|\Gamma| < 2$ durch den atomaren Hamiltonoperator nicht festgelegt werden. Für $\Gamma = \mathcal{H} = \emptyset$ setzen wir daher $A_{\emptyset,\emptyset} \equiv 1$. Die Matrixelemente von $A_{\mathcal{H},\Gamma}$ mit $|\Gamma| = |\mathcal{H}| = 1$ werden an einer späteren Stelle so gewählt, daß die analytische Auswertung unserer Wellenfunktionen in unendlicher Dimension gelingt.

In der neuen Basis vereinfachen sich die Erwartungswerte in der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$. Mit Hilfe des Wick'schen Theorems [52] und unter Ausnutzung der Diagonalität von \tilde{H}^0 erhalten wir zum Beispiel

$$\langle \Phi_0 | m_{\mathcal{H},\mathcal{H}'}^{h,0} | \Phi_0 \rangle = \delta_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} m_{\mathcal{H}}^{h,0} \quad (4.9)$$

wobei

$$m_{\mathcal{H}}^{h,0} = \prod_{\sigma \in \mathcal{H}} n_{\sigma}^{h,0} \prod_{\sigma \in \overline{\mathcal{H}}} (1 - n_{\sigma}^{h,0}) . \quad (4.10)$$

Damit folgt für den unkorrelierten Erwartungswert eines Projektionsoperators (4.6b)

$$m_{\Gamma}^0 = \sum_{\mathcal{H}} |A_{\mathcal{H},\Gamma}|^2 m_{\mathcal{H}}^{h,0} . \quad (4.11)$$

4.2 Wahl der Entwicklungsparameter

Für die diagrammatische Auswertung der Gutzwiller-Wellenfunktionen in unendlicher Dimension ist es sinnvoll, die relevanten Operatoren durch sogenannte Hartree-Fock-Operatoren $\hat{n}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'}^{HF}$ auszudrücken. Diese werden folgendermaßen definiert.

Für $\mathcal{H} = \mathcal{H}'$ ist

$$\hat{n}_{\mathcal{H},\mathcal{H}}^{HF} \equiv \hat{n}_{\mathcal{H}}^{HF} \equiv \prod_{\sigma \in \mathcal{H}} \hat{n}_{\sigma}^{HF} , \quad (4.12a)$$

mit

$$\hat{n}_{\sigma}^{HF} \equiv \hat{n}_{\sigma}^h - n_{\sigma}^{h,0} . \quad (4.12b)$$

Im Falle $\mathcal{H} \neq \mathcal{H}'$ setzen wir $\mathcal{J} \equiv \mathcal{H} \cap \mathcal{H}'$, $\mathcal{H} \equiv \mathcal{J} \cup \mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}' \equiv \mathcal{J} \cup \mathcal{H}_2$ und definieren

$$\hat{n}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'}^{HF} \equiv \left[\prod_{\sigma \in \mathcal{J}} \hat{n}_{\sigma}^{HF} \right] \hat{n}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} .$$

Die Hartree-Fock-Operatoren bilden atomar ebenfalls einen vollständigen Satz, denn jeder Operator $\hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'}$ läßt sich als Linearkombination von diesen schreiben. Das gleiche gilt dann wegen (4.6b) auch für die Operatoren \hat{m}_{Γ} . Der große praktische Nutzen der Operatoren $\hat{n}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'}^{HF}$ zeigt sich, wenn man zum Beispiel Erwartungswerte der Form

$$\langle \Phi_0 | n_{i_1; \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_1}^{HF} n_{i_2; \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_2}^{HF} \dots | \Phi_0 \rangle$$

bildet. Falls die Gitterplätze i_1, i_2, \dots alle ungleich sind, erhält man nach Anwendung des Wick'schen Theorems ausschließlich Ein-Teilchen-Beiträge $P_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ (siehe Gleichung (2.43)), die unterschiedliche Gitterplätze miteinander verbinden. Das Auftreten lokaler Terme der Form $P_{i,i}^{\sigma,\sigma'}$ ist per Definition ausgeschlossen. Für $\sigma \neq \sigma'$ verschwinden diese Erwartungswerte ("Fock-Terme") wegen Gleichung (4.4) und für $\sigma = \sigma'$ ("Hartree-Terme") werden sie auf Grund der Definition (4.12b) eliminiert.

Das Verschwinden lokaler Beiträge führt diagrammatisch zu großen Vorteilen. Bei den Erwartungswerten $P_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$, die zwei Gitterplätze miteinander verbinden, hatten wir gezeigt, daß diese im Limes unendlicher Raumdimension verschwinden (siehe Gleichung 2.45). Demgegenüber sind die lokalen Beiträge immer von der Ordnung

Eins. Da diese für die Hartree-Fock-Operatoren per Definition verschwinden, wird unsere diagrammatische Auswertung im Limes unendlicher Raumdimension erheblich vereinfacht.

Das Quadrat des Gutzwiller-Korrelators (3.17b) läßt sich mit Hilfe der Operatoren für die Konfigurationszustände $|\mathcal{H}\rangle$ folgendermaßen schreiben

$$\hat{P}^2 = 1 + \sum_{\Gamma} (\lambda_{\Gamma}^2 - 1) \hat{m}_{\Gamma} = 1 + \sum_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} y_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}, \quad (4.13a)$$

$$y_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \equiv \sum_{\Gamma} (\lambda_{\Gamma}^2 - 1) A_{\mathcal{H}, \Gamma} A_{\Gamma, \mathcal{H}'}^+. \quad (4.13b)$$

Da jeder Operator $\hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}$ durch Hartree-Fock-Operatoren ausgedrückt werden kann, ist folgende Entwicklung immer möglich

$$\sum_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} y_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} = \sum_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} x_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{n}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}^{HF}. \quad (4.14)$$

Für die spätere Auswertung müssen wir verlangen, daß in der Entwicklung (4.14) auf der rechten Seite nur Operatoren mit $|\mathcal{H}|, |\mathcal{H}'| \geq 2$ auftauchen. Wir fordern also

$$x_{\emptyset, \emptyset} = 0, \quad (4.15a)$$

$$x_{\sigma, \sigma'} = 0 \quad (4.15b)$$

und damit

$$\hat{P}^2 = 1 + \sum_{\substack{\mathcal{H}, \mathcal{H}' \\ (|\mathcal{H}|, |\mathcal{H}'| \geq 2)}} x_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{n}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}^{HF}. \quad (4.16)$$

Die $1 + (2N)^2$ Bedingungen (4.15) lassen sich alternativ auch folgendermaßen formulieren

$$\langle \Phi_0 | \hat{P}^2 | \Phi_0 \rangle = 1, \quad (4.17a)$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{h}_{\sigma}^+ \hat{h}_{\sigma'} \hat{P}^2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{h}_{\sigma}^+ \hat{h}_{\sigma'} | \Phi_0 \rangle. \quad (4.17b)$$

Da $\langle \Phi_0 | \hat{n}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}^{HF} | \Phi_0 \rangle \neq 0$ nur für $\mathcal{H} = \mathcal{H}' = \emptyset$, folgt aus (4.15a) direkt (4.17a). Bei den $(2N)^2$ verbleibenden Gleichungen (4.17b) analysieren wir zunächst den Fall $\sigma = \sigma'$. Der Operator $\hat{n}_{\mathcal{H}}^{HF}$ auf der rechten Seite von (4.16) enthält mindestens zwei Hartree-Fock-Operatoren $(\hat{n}_{\sigma_1}^h - n_{\sigma_1}^{h,0})(\hat{n}_{\sigma_2}^h - n_{\sigma_2}^{h,0})$, die durch einen einzelnen Operator \hat{n}_{σ}^h nicht eliminiert werden können. Die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{n}_{\sigma}^h \hat{n}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}^{HF}$ (mit $\mathcal{H} \neq \mathcal{H}'$) verschwinden wegen der Fock-Terme aus dem Elektronentransfer von \mathcal{H}' nach \mathcal{H} .

Im Falle $\sigma \neq \sigma'$ verlangt die Definition (4.7), daß $\mathcal{H}' = \gamma \cup \sigma$ und $\mathcal{H} = \gamma \cup \sigma'$. Andernfalls ließe sich der Fock-Term von σ nach σ' nicht eliminieren. Der Beitrag verschwindet jedoch trotzdem auf Grund des verbleibenden Hartree-Fock-Operators \hat{n}_{γ}^{HF} für das Orbital γ .

Damit haben wir also gezeigt, daß die Bedingungen (4.17) aus (4.15) folgen. Da es sich hierbei um ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $x_{\emptyset, \emptyset}$ und $x_{\sigma, \sigma'}$ handelt, ist auch der Umkehrschluß erlaubt, sofern (4.17) eine eindeutige Lösung besitzt.

4.3 Diagrammatische Auswertung

4.3.1 Anwendung des Wick'schen Theorems

In diesem Abschnitt wollen wir nun konkret den Erwartungswert des Hamiltonoperators (2.1) in der Gutzwiller-Wellenfunktion (3.2) berechnen. Im einzelnen müssen wir hierzu die beiden Erwartungswerte

$$\langle \hat{m}_{i;\Gamma} \rangle = \frac{\langle \Psi_G | \hat{m}_{i;\Gamma} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle}, \quad (4.18a)$$

$$\langle \hat{c}_{i;\gamma_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma_j} \rangle = \frac{\langle \Psi_G | \hat{c}_{i;\gamma_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma_j} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \quad (4.18b)$$

auswerten. Da sich (4.18b) mit Hilfe der Transformation (4.2) immer schreiben läßt als

$$\langle \hat{c}_{i;\gamma_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma_j} \rangle = \sum_{\sigma_i, \sigma_j} F_{i;\gamma_i, \sigma_i} F_{j;\sigma_j, \gamma_j}^+ \langle \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \rangle, \quad (4.19)$$

werden wir anstelle von (4.18b) im folgenden zunächst den Erwartungswert $\langle \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \rangle$ untersuchen.

Ausgehend von der Definition der Gutzwiller-Wellenfunktion (3.2) erhalten wir

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \langle \Phi_0 | \prod_l \hat{P}_l^2 | \Phi_0 \rangle, \quad (4.20a)$$

$$\langle \Psi_G | \hat{m}_{i;\Gamma} | \Psi_G \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{P}_i \hat{m}_{i;\Gamma} \hat{P}_i \prod_{l \neq i} \hat{P}_l^2 | \Phi_0 \rangle, \quad (4.20b)$$

$$\langle \Psi_G | \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} | \Psi_G \rangle = \langle \Phi_0 | \left(\hat{P}_i \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{P}_i \right) \left(\hat{P}_j \hat{h}_{j;\sigma_j} \hat{P}_j \right) \prod_{l \neq (i,j)} \hat{P}_l^2 | \Phi_0 \rangle. \quad (4.20c)$$

Die Produkte über \hat{P}_l^2 in (4.20) können wir in allen drei Fällen mit Hilfe von (4.16) folgendermaßen umformen:

$$\prod_{\substack{l \\ (\neq i)(\neq j)}} \hat{P}_l^2 = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\substack{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k} \\ (|\mathcal{H}_{l_l}, |\mathcal{H}'_{l_l}| \geq 2)}} \prod_{l=l_1}^{l_k} \left(x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \hat{n}_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l}^{HF} \right). \quad (4.21)$$

Der Strich an der zweiten Summe deutet an, daß hier alle Gitterplätze ungleich sein müssen,

$$i \neq j \neq l_1 \neq \dots \neq l_k. \quad (4.22)$$

Aufgrund der Vollständigkeit der Hartree-Fock-Operatoren können wir für die übrigen Operatoren in (4.20) die folgende Entwicklung vornehmen:

$$\hat{P}_i \hat{m}_{i;\Gamma} \hat{P}_i = \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i} o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i;\Gamma} \hat{n}_{i; \mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{HF}, \quad (4.23a)$$

$$\hat{P}_i \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{P}_i = \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i} z_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i;\sigma_i} \hat{n}_{i; \mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{HF}, \quad (4.23b)$$

$$\hat{P}_j \hat{h}_{j;\sigma_j} \hat{P}_j = \hat{h}_{j;\sigma_j} \sum_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j} z_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{j;\sigma_j} \hat{n}_{j; \mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{HF}. \quad (4.23c)$$

Mit Hilfe der Abkürzung

$$\hat{N}_{l_1, \dots, l_k}^{HF} \equiv \prod_{l=l_1}^{l_k} \hat{n}_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l}^{HF} \quad (4.24)$$

lassen sich die Norm und die Erwartungswerte in (4.20) damit schreiben als

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\substack{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k} \\ (|\mathcal{H}_l|, |\mathcal{H}'_l| \geq 2)}} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \right) \langle \Phi_0 | \hat{N}_{l_1, \dots, l_k}^{HF} | \Phi_0 \rangle \quad (4.25a)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{m}_{i; \Gamma} | \Psi_G \rangle &= \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i} o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \Gamma} \left[\langle \Phi_0 | \hat{N}_i^{HF} | \Phi_0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\substack{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k} \\ (|\mathcal{H}_l|, |\mathcal{H}'_l| \geq 2)}} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \right) \langle \Phi_0 | \hat{N}_{i, l_1, \dots, l_k}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.25b)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} | \Psi_G \rangle &= \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i, \mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j} z_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \sigma_i} z_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{j; \sigma_j} \left[\langle \Phi_0 | \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \hat{N}_{i, j}^{HF} | \Phi_0 \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\substack{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k} \\ (|\mathcal{H}_l|, |\mathcal{H}'_l| \geq 2)}} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \right) \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \hat{N}_{i, j, l_1, \dots, l_k}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.25c)$$

Die in (4.25) stehenden Erwartungswerte in der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ können wir nun mit Hilfe des Wick'schen Theorems [52] auswerten. Ordnen wir jedem Ein-Teilchen-Erwartungswert

$$P_{i, j}^{\sigma, \sigma'} = \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i; \sigma}^+ \hat{h}_{j; \sigma'} | \Phi_0 \rangle \quad (4.26)$$

eine Linie vom Gitterplatz i zum Gitterplatz j zu, so lassen sich sämtliche Beiträge in (4.25) als Diagramme darstellen. Jedes dieser Diagramme besteht aus einer Menge von Gitterpunkten (den sogenannten "Vertices"), die durch Linien der Form (4.26) miteinander verbunden sind. Hierbei ist zwischen "internen" (l_1, \dots, l_k) und "externen" (i, j) Vertices zu unterscheiden. Im Ausdruck für die Norm stehen ausschließlich interne Vertices. Diese liefern jeweils Vertex-Beiträge der Form $x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l}$. In (4.25b) gibt es einen externen Vertex i mit dem Beitrag $o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \Gamma}$ und in (4.25c) die zwei externen Vertices i und j mit den Beiträgen $z_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \sigma_i}$ und $z_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{j; \sigma_j}$.

Bei kleinen atomaren Wechselwirkungen gehen die Variationsparameter λ_Γ gegen Eins und die Entwicklungskoeffizienten $x_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}$ daher gegen Null. Aus diesem Grund könnten die Gleichungen (4.25) als Ausgangspunkt einer störungstheoretischen Entwicklung der Erwartungswerte (4.17) bei kleinen Kopplungen dienen. Hierzu müßte man Regeln entwickeln, um sämtliche Diagramme einer gegebenen Ordnung k systematisch auszuwerten. Die Diagramme werden jedoch, vor allem in Mehr-Band-Systemen, bereits für kleine k sehr kompliziert und es ist zum momentanen Zeitpunkt nicht absehbar, wie ergiebig eine solche störungstheoretische Auswertung sein könnte. Im folgenden werden wir feststellen, daß im Limes unendlicher Raumdimension keinerlei Diagramme ausgewertet werden müssen.

4.3.2 Das Linked-Cluster-Theorem

Analog zur Theorie der Greensfunktionen [52] nehmen wir eine Unterteilung in zusammenhängende und nicht zusammenhängende Diagramme vor. Jedes der Diagramme, die man aus einem Φ_0 -Erwartungswert in (4.25) erhält, läßt sich in eindeutiger Weise als Produkt von zusammenhängenden Diagrammen schreiben. Bei den Diagrammen mit externen Vertices enthält genau einer dieser Faktoren die externen Vertices. Für den Erwartungswert (4.25b) ist dies trivial, da es hier ohnehin nur einen Vertex gibt. Aber auch die beiden externen Vertices i und j in (4.25c) müssen zu einem gemeinsamen, zusammenhängenden Diagramm gehören, da andernfalls bei Anwendung des Wick'schen Theorems ein isoliert stehender Erzeugungs- oder Vernichtungsoperator die Teilchenzahlerhaltung verletzen würde.

Die in (4.25b) und (4.25c) mit den externen Vertices nicht verbundenen Diagramme sind mit denjenigen, die aus der Norm resultieren, topologisch identisch. Unser Ziel wird es daher sein, das Linked-Cluster-Theorem [53] anzuwenden und alle mit den externen Vertices nicht verbundenen Diagramme gegen die Norm zu kürzen.

Eine direkte Anwendung des Linked-Cluster-Theorems ist jedoch auf Grund der Summenbeschränkungen (4.22) nicht möglich. Während sich diese Beschränkung im Falle des Ein-Band-Modells noch problemlos aufheben läßt, bedarf der Mehr-Band-Fall einer genaueren Analyse. Beide Situationen werden wir nun nacheinander diskutieren.

a) Der Ein-Band-Fall

Im Ein-Band-Modell können wir folgende Vereinfachungen vornehmen:

$$\begin{aligned} x_{l;\mathcal{H}_l,\mathcal{H}'_l} &\rightarrow x_l && (\mathcal{H}_l = \mathcal{H}'_l = (12)), \\ o_{\mathcal{H}_i,\mathcal{H}'_i}^{i;\Gamma} &\rightarrow o_{\mathcal{H}_i}^{i;\Gamma} && (\mathcal{H}_i = \mathcal{H}'_i; \Gamma = (\emptyset), (1), (2) \text{ oder } (12)), \\ z_{\mathcal{H}_i,\mathcal{H}'_i}^{i;\sigma_i} &\rightarrow z_{\mathcal{H}_i}^{i;\sigma} && (\mathcal{H}_i = \mathcal{H}'_i), \\ \hat{n}_{l;\mathcal{H}_l,\mathcal{H}'_l}^{HF} &\rightarrow \hat{n}_{l;\mathcal{H}_l}^{HF} && (\mathcal{H}_l = \mathcal{H}'_l). \end{aligned}$$

Damit wird aus (4.25)

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_l \right) \langle \Phi_0 | \prod_{l=l_1}^{l_k} \hat{n}_{l;(12)}^{HF} | \Phi_0 \rangle, \quad (4.27a)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{m}_{i;\Gamma} | \Psi_G \rangle &= \sum_{\mathcal{H}_i} o_{\mathcal{H}_i}^{i;\Gamma} \left[\langle \Phi_0 | \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_l \right) \langle \Phi_0 | \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i}^{HF} \prod_{l=l_1}^{l_k} \hat{n}_{l;(12)}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.27b)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{h}_{i;\sigma}^+ \hat{h}_{j;\sigma} | \Psi_G \rangle &= \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j} z_{\mathcal{H}_i}^{i;\sigma} z_{\mathcal{H}_j}^{j;\sigma} \left[\langle \Phi_0 | \hat{h}_{i;\sigma}^+ \hat{h}_{j;\sigma} \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i}^{HF} \hat{n}_{j;\mathcal{H}_j}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \left(\prod_{l=l_1}^{l_k} x_l \right) \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i;\sigma}^+ \hat{h}_{j;\sigma} \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i}^{HF} \hat{n}_{j;\mathcal{H}_j}^{HF} \prod_{l=l_1}^{l_k} \hat{n}_{l;(12)}^{HF} | \Phi_0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.27c)$$

Die Auswertung der $|\Phi_0\rangle$ -Erwartungswerte in (4.27) führt auf einfache Determinanten. Zum Beispiel erhalten wir für den Erwartungswert in (4.27a)

$$\langle \Phi_0 | \prod_{l=1}^{l_k} \hat{n}_{l;(12)}^{HF} | \Phi_0 \rangle = \begin{vmatrix} P_{l_1, l_1}^{1,1} & 0 & \cdots & P_{l_1, l_k}^{1,1} & 0 \\ 0 & P_{l_1, l_1}^{2,2} & \cdots & 0 & P_{l_1, l_k}^{2,2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ P_{l_k, l_1}^{1,1} & 0 & \cdots & P_{l_k, l_k}^{1,1} & \\ 0 & P_{l_k, l_1}^{2,2} & & & P_{l_k, l_k}^{2,2} \end{vmatrix}. \quad (4.28)$$

Da die Determinante (4.28) verschwindet, wenn zwei der Gitterplätze l_1, \dots, l_k gleichgesetzt werden, können wir die Summationsbeschränkung (4.22) in diesem Fall problemlos aufheben. Eine analoge Argumentation gilt für die Determinanten, die sich in (4.27b) und (4.27c) ergeben (siehe auch [32, 18]). Damit läßt sich das Linked-Cluster-Theorem anwenden und die nicht zusammenhängenden Diagramme in (4.27b) und (4.27c) werden gerade durch die Norm (4.27a) gekürzt.

b) Der Mehr-Band-Fall

Im Mehr-Band-Fall sind die auftretenden Determinanten komplizierter. Betrachten wir exemplarisch wieder den $|\Phi_0\rangle$ -Erwartungswert, der im Normausdruck (4.25a) steht. Dieser kann (abgesehen von einem irrelevanten Vorzeichen) folgendermaßen als Determinante geschrieben werden,

$$\langle \Phi_0 | \prod_{l=1}^{l_k} \hat{n}_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l}^{HF} | \Phi_0 \rangle = \begin{vmatrix} M_{l_1, l_1} & M_{l_1, l_2} & \cdots & M_{l_1, l_k} \\ M_{l_2, l_1} & M_{l_2, l_2} & \cdots & M_{l_2, l_k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ M_{l_k, l_1} & M_{l_k, l_2} & \cdots & M_{l_k, l_k} \end{vmatrix}. \quad (4.29)$$

Hierbei wurden die Untermatrizen

$$M_{i,j} = \begin{pmatrix} P_{i,j}^{\sigma_1, \sigma'_1} & \cdots & P_{i,j}^{\sigma_1, \sigma'_{|\mathcal{H}_j|}} \\ \vdots & & \vdots \\ P_{i,j}^{\sigma_{|\mathcal{H}_i|}, \sigma'_1} & \cdots & P_{i,j}^{\sigma_{|\mathcal{H}_i|}, \sigma'_{|\mathcal{H}_j|}} \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

eingeführt, in denen die Orbitalindizes $\sigma_1, \dots, \sigma_{|\mathcal{H}_i|}$ ($\sigma'_1, \dots, \sigma'_{|\mathcal{H}_j|}$) die Elemente von \mathcal{H}_i (\mathcal{H}_j) sind.

Um das Linked-Cluster-Theorem anwenden zu können, müssen wir zwei Arten von Summationsbeschränkungen aufheben. Betrachten wir zunächst einen festen Vertex l , der nach (4.25a) eine Summe über Konfigurationen $\mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l$ enthält. Die Spin-Orbital-Zustände $\sigma_1, \dots, \sigma_{|\mathcal{H}_l|}$ ($\sigma'_1, \dots, \sigma'_{|\mathcal{H}'_l|}$) sind in diesen beiden Konfigurationen per Definition ungleich, was im Hinblick auf das Linked-Cluster-Theorem ebenfalls eine Summationsbeschränkung darstellt. Diese kann jedoch leicht aufgehoben werden, da die Determinante (4.29) verschwindet, wenn zwei der Zustände $\sigma_1, \dots, \sigma_{|\mathcal{H}_l|}$ oder $\sigma'_1, \dots, \sigma'_{|\mathcal{H}'_l|}$ gleichgesetzt werden.

Die Gleichsetzung zweier Ortsindizes führt jedoch im allgemeinen nicht zum Verschwinden der Determinante (4.29). Seien beispielsweise die beiden Indizes l_1 und l_2 gleich. Dann müssen wir zwei Fälle unterscheiden. Falls sowohl \mathcal{H}_{l_1} und \mathcal{H}_{l_2} als auch \mathcal{H}'_{l_1} und \mathcal{H}'_{l_2} mindestens ein gemeinsames Element haben, gibt es in (4.29) gleiche Spalten oder Zeilen und die Determinante verschwindet. In allen übrigen Fällen ist die Determinante ungleich Null. Daher werden durch eine Gleichsetzung von Vertices (“Vertexkontraktion”) zusätzliche Diagramme geschaffen, die allerdings mit Diagrammen einer niedrigeren Ordnung topologisch identisch sind. Solche zwei Diagramme unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer beiden unterschiedlichen Vorfaktoren,

$$\begin{aligned} (x_{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}})(x_{\mathcal{H}_{l_2}, \mathcal{H}'_{l_2}}) & \quad \text{für das neu geschaffene Diagramm und} \\ (x_{\mathcal{H}_{l_1} \cup \mathcal{H}_{l_2}, \mathcal{H}'_{l_1} \cup \mathcal{H}'_{l_2}}) & \quad \text{für das Diagramm niedrigerer Ordnung.} \end{aligned}$$

Wir können daher die Summationsbeschränkung (4.22) aufheben, wenn wir den dabei gemachten Fehler durch die Einführung effektiver Vertexfaktoren kompensieren,

$$\begin{aligned} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} & \rightarrow \tilde{x}_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l}, \\ o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \Gamma} & \rightarrow \tilde{o}_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \Gamma}, \\ z_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \sigma_i} & \rightarrow \tilde{z}_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \sigma_i}. \end{aligned}$$

Nach dieser “Vertexkorrektur” läßt sich das Linked-Cluster-Theorem anwenden und für die Erwartungswerte $\langle \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \rangle$ und $\langle \hat{m}_{i; \Gamma} \rangle$ erhalten wir damit

$$\begin{aligned} \langle \hat{m}_{i; \Gamma} \rangle & = \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i} o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \Gamma} \left[\left\{ \hat{N}_i^{HF} \right\}_0^V \right. \\ & \quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k}} \left(\prod_{l=1}^{l_k} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \right) \left\{ \hat{N}_{i, l_1, \dots, l_k}^{HF} \right\}_0^V \right], \end{aligned} \quad (4.31a)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \rangle & = \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i, \mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j} \tilde{z}_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i; \sigma_i} \tilde{z}_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{j; \sigma_j} \left[\left\{ \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \hat{n}_{i; \mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{HF} \hat{n}_{j; \mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{HF} \right\}_0^V \right. \\ & \quad \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum'_{l_1, \dots, l_k} \sum_{\mathcal{H}_{l_1}, \mathcal{H}'_{l_1}, \dots, \mathcal{H}_{l_k}, \mathcal{H}'_{l_k}} \left(\prod_{l=1}^{l_k} x_{l; \mathcal{H}_l, \mathcal{H}'_l} \right) \left\{ \hat{h}_{i; \sigma_i}^+ \hat{h}_{j; \sigma_j} \hat{N}_{i, j, l_1, \dots, l_k}^{HF} \right\}_0^V \right]. \end{aligned} \quad (4.31b)$$

Die Klammern $\{\dots\}_0^V$ drücken aus, daß nach Anwendung des Wick’schen Theorems nur die zusammenhängenden Diagramme zu berücksichtigen sind. Da die Anzahl an Vertexkorrekturen immer endlich ist, sind die effektiven Vertexfaktoren prinzipiell berechenbar. Im nächsten Abschnitt werden wir jedoch sehen, daß sie im Limes unendlicher Raumdimension keine Bedeutung haben.

4.3.3 Vereinfachungen in unendlicher Raumdimension

Im Limes unendlicher Raumdimension ($d \rightarrow \infty$) kommt es zu erheblichen Vereinfachungen bei der diagrammatischen Auswertung der Erwartungswerte (4.31). Diese basieren darauf, daß Diagramme, in denen zwei Gitterplätze über mindestens drei Linien miteinander verbunden sind, in unendlicher Dimension verschwinden. Diese Aussage ergibt sich leicht aus der Skalierungsbedingung (2.45).

Betrachten wir zum Beispiel zwei Gitterpunkte i und j , die über drei Linien miteinander verbunden sind. Der Gitterpunkt i sei ein externer Vertex, so daß über j zu summieren ist. Diese Summe können wir in Teilsummen über Schalen von n -ten nächsten Nachbarn aufteilen. Da die Zahl der n -ten nächsten Nachbarn von der Ordnung d^n ist, gibt jede dieser Teilsummen einen Beitrag $\sim d^n d^{-3n/2}$, der für $d \rightarrow \infty$ verschwindet. Die Verallgemeinerung dieser Argumentation auf beliebige Diagramme ist offensichtlich.

Aufgrund der Bedingungen $|\mathcal{H}_l|, |\mathcal{H}'_l| \geq 2$ in (4.31) haben die internen Vertices die Eigenschaft, daß mindestens vier Linien in diese hinein- oder aus ihnen herausführen. Wegen der Diagonalität der Ein-Teilchen-Dichtematrix (4.4) und der Definition der Hartree-Fock-Operatoren ist das Auftreten von lokalen Linien der Form $P_{l,i}^{\sigma_i, \sigma'_i}$ an den internen Vertices ausgeschlossen. Damit ist aber jeder interne Vertex über mindestens vier Linien mit anderen Vertices verbunden, so daß in unendlicher Dimension ausschließlich Diagramme ohne interne Vertices beitragen. Für die gesuchten Erwartungswerte erhalten wir damit

$$\langle \hat{m}_{i;\Gamma} \rangle^{(d \rightarrow \infty)} = \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i} o_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i;\Gamma} \left\{ \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{HF} \right\}_0^V, \quad (4.32a)$$

$$\langle \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \rangle^{(d \rightarrow \infty)} = \sum_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i, \mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j} z_{\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{i;\sigma_i} z_{\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{j;\sigma_j} \left\{ \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \hat{n}_{i;\mathcal{H}_i, \mathcal{H}'_i}^{HF} \hat{n}_{j;\mathcal{H}_j, \mathcal{H}'_j}^{HF} \right\}_0^V. \quad (4.32b)$$

Der Vollständigkeit halber müssen wir noch begründen, warum bei den externen Vertices in (4.32) keine Vertexkorrektur auftritt:

Die Erwartungswertbildung in (4.32a) erzwingt $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}'_i = \emptyset$. Da die zugehörigen Diagramme keine Linien enthalten, können sie nicht durch eine Vertexkontraktion aus größeren Diagrammen gewonnen werden. Die Vertices i und j in (4.32b) können nur durch genau eine Linie verbunden sein, und es gilt $|\mathcal{H}_i|, |\mathcal{H}'_i|, |\mathcal{H}_j|, |\mathcal{H}'_j| \leq 1$. Der Erwartungswert läßt sich daher in folgender Form schreiben

$$\langle \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \rangle = \sum_{\sigma'_i, \sigma'_j} \sqrt{q_{i;\sigma_i}^{\sigma'_i} q_{j;\sigma_j}^{\sigma'_j}} \langle \Phi_0 | \hat{h}_{i;\sigma'_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma'_j} | \Phi_0 \rangle. \quad (4.33)$$

Die Elemente der Matrizen \tilde{q} werden wir im Abschnitt 4.5 konkret berechnen. Da für die inneren Vertices immer $|\mathcal{H}_l|, |\mathcal{H}'_l| \geq 2$ erfüllt ist, können auch die Diagramme in (4.32b) nicht durch eine Vertexkontraktion aus größeren Diagrammen gewonnen werden.

Für die Auswertung in den folgenden Abschnitten sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Erwartungswerte (4.32) offenbar auch folgendermaßen schreiben lassen

$$\langle \hat{m}_{i;\Gamma} \rangle^{(d \rightarrow \infty)} = \langle \Phi_0 | \hat{P}_i \hat{m}_{i;\Gamma} \hat{P}_i | \Phi_0 \rangle, \quad (4.34a)$$

$$\langle \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma_j} \rangle^{(d \rightarrow \infty)} = \langle \Phi_0 | (\hat{P}_i \hat{h}_{i;\sigma_i}^+ \hat{P}_i) (\hat{P}_j \hat{h}_{j;\sigma_j} \hat{P}_j) | \Phi_0 \rangle. \quad (4.34b)$$

4.4 Berechnung der atomaren Besetzungen

In diesem Abschnitt wollen wir die Erwartungswerte der lokalen atomaren Besetzungsoperatoren im Limes unendlicher Raumdimension berechnen. Aus Gleichung (4.34a) erhalten wir direkt mit Hilfe von (3.17b)

$$m_\Gamma = \langle \hat{m}_\Gamma \rangle = \langle \hat{P} \hat{m}_\Gamma \hat{P} \rangle_0 = \lambda_\Gamma^2 m_\Gamma^0. \quad (4.35)$$

Die Variationsparameter λ_Γ können über diese Gleichung durch die Erwartungswerte m_Γ ersetzt werden, die damit als neue Variationsparameter dienen. In diesem Zusammenhang können wir uns leicht davon überzeugen, daß die Bedingung (4.17a),

$$\langle \Phi_0 | \hat{P}^2 | \Phi_0 \rangle = \langle \sum_\Gamma \lambda_\Gamma^2 \hat{m}_\Gamma \rangle_0 = \sum_\Gamma m_\Gamma = 1, \quad (4.36)$$

automatisch erfüllt ist, wenn wir die lokale Vollständigkeit der Erwartungswerte m_Γ beachten. Diese Relation legt uns zum Beispiel den Erwartungswert für das Auftreten eines leeren Gitterplatzes fest,

$$m_\emptyset = 1 - \sum_{\Gamma(\neq \emptyset)} m_\Gamma. \quad (4.37)$$

Für die weitere Rechnung schreiben wir den Operator \hat{P} zunächst in der Form

$$\hat{P} = \sum_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \lambda_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'}, \quad (4.38)$$

wobei wir die Koeffizienten

$$\lambda_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} = \sum_\Gamma A_{\mathcal{H}, \Gamma} \lambda_\Gamma A_{\Gamma, \mathcal{H}'}^+ \quad (4.39)$$

eingeführt haben. In unendlicher Dimension folgt dann für die Erwartungswerte von Besetzungs- und Transferoperatoren der atomaren Konfigurationszustände

$$\begin{aligned} m_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} &= \langle \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \rangle = \langle \hat{P} \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{P} \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \lambda_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \lambda_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \langle \hat{m}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \hat{m}_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathcal{K}} \lambda_{\mathcal{K}, \mathcal{H}} \lambda_{\mathcal{H}', \mathcal{K}} m_{\mathcal{K}}^{h, 0}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Für $\mathcal{H} = \mathcal{H}'$ erhalten wir speziell

$$m_{\mathcal{H}} = m_{\mathcal{H},\mathcal{H}} = \sum_{\kappa} |\lambda_{\kappa,\mathcal{H}}|^2 m_{\kappa}^{h,0}. \quad (4.41)$$

Die Bedingungsgleichungen (4.17) führen neben (4.37) zu weiteren Einschränkungen für die Variationsparameter λ_{Γ} (bzw. m_{Γ}). Wir werden nun zeigen, daß sie die Erwartungswerte für die lokalen Einfach-Besetzungen m_{Γ} (mit $|\Gamma| = 1$) festlegen.

Wir multiplizieren beide Seiten von (4.16) mit $\hat{h}_{\sigma}^{\dagger} \hat{h}_{\sigma'}$ und bilden den Erwartungswert in $|\Phi_0\rangle$. Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation (2.28) und Gleichung (4.6b) erhalten wir dann für (4.17b)

$$\langle \hat{h}_{\sigma}^{\dagger} \hat{h}_{\sigma'} \rangle_0 = \sum_{\Gamma} \lambda_{\Gamma}^2 \sum_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} A_{\mathcal{H},\Gamma} A_{\Gamma,\mathcal{H}'}^{\dagger} \langle \hat{h}_{\sigma}^{\dagger} \hat{h}_{\sigma'} \hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} \rangle_0. \quad (4.42)$$

Offenbar ist der rechts stehende Erwartungswert nur dann ungleich Null, wenn $\mathcal{H} = \mathcal{J} \cup \sigma'$ und $\mathcal{H}' = \mathcal{J} \cup \sigma$, wobei $\sigma, \sigma' \notin \mathcal{J}$. Damit folgt

$$\langle \hat{h}_{\sigma}^{\dagger} \hat{h}_{\sigma'} \hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} \rangle_0 = \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{J}) \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{J}) \langle \hat{m}_{\mathcal{J} \cup (\sigma, \sigma')} \rangle_0 \quad (4.43)$$

und aus (4.42) wird mit Hilfe von (4.35)

$$n_{\sigma}^{h,0} \delta_{\sigma,\sigma'} = \sum_{\Gamma} \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma}^0} \sum_{\mathcal{J}} \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{J}) \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{J}) A_{(\mathcal{J} \cup \sigma'), \Gamma} A_{\Gamma, (\mathcal{J} \cup \sigma)}^{\dagger} m_{\mathcal{J} \cup (\sigma, \sigma')}^{h,0}. \quad (4.44)$$

Die Gleichungen (4.44) legen die Einfach-Besetzungen m_{Γ} und die Matrixelemente $A_{\sigma,\Gamma}^*$ (jeweils für $|\Gamma| = 1$) fest. Der Wert dieser Matrixelemente war durch den atomaren Hamiltonoperator (2.2) nicht bestimmt und daher im Abschnitt 4.1 offen geblieben.

Die Lösung des Gleichungssystems (4.44) findet man durch Diagonalisierung der $2N$ -dimensionalen Matrix \tilde{Z} mit den Elementen

$$Z_{\sigma,\sigma'} = \frac{n_{\sigma}^{h,0}}{m_{\sigma}^{h,0}} \delta_{\sigma,\sigma'} - \sum_{|\Gamma| \geq 2} \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma}^0} \sum_{\mathcal{J} (\sigma, \sigma' \notin \mathcal{J})} \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{J}) \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{J}) A_{(\mathcal{J} \cup \sigma'), \Gamma} A_{\Gamma, (\mathcal{J} \cup \sigma)}^{\dagger} \frac{m_{\mathcal{J} \cup (\sigma, \sigma')}^{h,0}}{m_{(\sigma, \sigma')}^{h,0}}. \quad (4.45)$$

Alle Größen in \tilde{Z} sind bestimmt, sobald die Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ und die Variationsparameter m_{Γ} für $|\Gamma| \geq 2$ festgelegt sind. Die Matrix \tilde{Z} wird nach Gleichung (4.44) gerade durch die noch unbestimmte Ein-Teilchen-Untermatrix in \hat{A} diagonalisiert

$$\sum_{\sigma,\sigma'} A_{\sigma,\Gamma} Z_{\sigma,\sigma'} A_{\Gamma',\sigma'}^{\dagger} = \delta_{\Gamma,\Gamma'} \lambda_{\Gamma}^2 \quad (|\Gamma| = 1). \quad (4.46)$$

Die Besetzungen m_{Γ} (mit $|\Gamma| = 1$) können wir über die hierbei bestimmten Eigenwerte λ_{Γ}^2 gewinnen,

$$m_{\Gamma} = \lambda_{\Gamma}^2 \sum_{\sigma} |A_{\sigma,\Gamma}|^2 m_{\sigma}^{h,0} \quad (|\Gamma| = 1). \quad (4.47)$$

Aufgrund von Symmetrien ist die Dimension der in (4.46) effektiv zu diagonalisierenden Matrix gleich der Zahl der inäquivalenten Orbitale pro Gitterplatz und damit in der Regel deutlich kleiner als $2N$.

4.5 Bestimmung der kinetischen Energie

In diesem Abschnitt werden wir den Erwartungswert (4.18b) eines Hüpfoperators in unendlicher Dimension bestimmen. Über Gleichung (4.19) war dieser mit dem entsprechenden Erwartungswert (4.33) in der transformierten Basis verknüpft. Mit Hilfe der Rücktransformation

$$\langle \hat{h}_{i;\sigma'_i}^+ \hat{h}_{j;\sigma'_j} \rangle_0 = \sum_{\gamma'_i, \gamma'_j} F_{i;\sigma'_i, \gamma'_i}^+ F_{j;\gamma'_j, \sigma'_j} \langle \hat{c}_{i;\gamma'_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma'_j} \rangle_0 \quad (4.48)$$

finden wir dann

$$\langle \hat{c}_{i;\gamma'_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma'_j} \rangle = \sum_{\sigma_i, \sigma_j, \sigma'_i, \sigma'_j} \sum_{\gamma'_i, \gamma'_j} F_{i;\gamma'_i, \sigma_i} F_{j;\sigma_j, \gamma'_j}^+ \sqrt{q_{i;\sigma_i}^{\sigma'_i} q_{j;\sigma_j}^{\sigma'_j}} F_{i;\sigma'_i, \gamma'_i}^+ F_{j;\gamma'_j, \sigma'_j} \langle \hat{c}_{i;\gamma'_i}^+ \hat{c}_{j;\gamma'_j} \rangle_0 \quad (i \neq j). \quad (4.49)$$

Das verbleibende Problem ist also die Bestimmung der \tilde{q} -Matrix in (4.33).

Im Rest dieses Abschnitts ignorieren wir wieder die Ortsindizes. Ausgangspunkt unserer Rechnung ist die Gleichung (4.34b). Für \hat{P} verwenden wir den Ausdruck (4.38) und erhalten damit

$$\hat{P} \hat{h}_\sigma^+ \hat{P} = \sum_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \lambda_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \lambda_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \hat{m}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \hat{h}_\sigma^+ \hat{m}_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4}. \quad (4.50)$$

Mit der Dirac-Darstellung der Operatoren $\hat{m}_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} = |\mathcal{H}\rangle \langle \mathcal{H}'|$ folgt hieraus

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{h}_\sigma^+ \hat{P} &= \sum_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \lambda_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \lambda_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \langle \mathcal{H}_2 | \hat{h}_\sigma^+ | \mathcal{H}_3 \rangle \hat{m}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_4} \\ &= \sum_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \lambda_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \lambda_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{H}_3) \delta_{\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3 \cup \sigma} \hat{m}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_4}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Man beachte, daß hierbei $\sigma \notin \mathcal{H}_3$ und $|\mathcal{H}_1| = |\mathcal{H}_4| + 1$ ist. In unendlicher Dimension ist (4.51) nur dann ungleich Null, wenn $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}' \cup \sigma'$ ($\sigma' \notin \mathcal{H}'$) und $\mathcal{H}_4 = \mathcal{H}'$. Andernfalls entstünden in (4.34b) entweder lokale Fock-Terme oder mehr als zwei Linien zwischen den Gitterplätzen i und j . Für $\sigma' \notin \mathcal{H}'$ definieren wir den Operator

$$\hat{m}_{\mathcal{H}', \mathcal{H}'}^{\sigma'} = \prod_{\gamma \in \mathcal{H}' \setminus \sigma'} \hat{n}_\gamma^h \prod_{\gamma \in \overline{\mathcal{H}' \setminus \sigma'}} (1 - \hat{n}_\gamma^h), \quad (4.52)$$

setzen $\mathcal{H}_3 \equiv \mathcal{H}$ und erhalten damit

$$\hat{P} \hat{h}_\sigma^+ \hat{P} = \sum_{\sigma'} \hat{h}_{\sigma'}^+ \sum_{\mathcal{H}' (\sigma' \notin \mathcal{H}')} \sum_{\mathcal{H} (\sigma \notin \mathcal{H})} \lambda_{(\mathcal{H}' \cup \sigma'), (\mathcal{H} \cup \sigma)} \lambda_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{H}) \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{H}') \hat{m}_{\mathcal{H}', \mathcal{H}'}^{\sigma'}. \quad (4.53)$$

Da bei der Anwendung des Wick'schen Theorems nur der Operator $\hat{h}_{\sigma'}^+$ eine vom Gitterplatz wegführende Linie erzeugen darf, folgt hieraus direkt

$$\sqrt{q_\sigma^{\sigma'}} = \sum_{\mathcal{H}' (\sigma' \notin \mathcal{H}')} \sum_{\mathcal{H} (\sigma \notin \mathcal{H})} \lambda_{(\mathcal{H}' \cup \sigma'), (\mathcal{H} \cup \sigma)} \lambda_{\mathcal{H}, \mathcal{H}'} \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{H}) \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{H}') \langle \hat{m}_{\mathcal{H}', \mathcal{H}'}^{\sigma'} \rangle_0. \quad (4.54)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4.35) und (4.39) sowie der einfachen Beziehung

$$\langle \hat{m}_{\mathcal{H}', \mathcal{H}'}^{\sigma'} \rangle_0 = \frac{m_{\mathcal{H}'}^{h,0}}{1 - n_{\sigma'}^{h,0}} = \sqrt{\frac{m_{\mathcal{H}'}^{h,0} m_{(\mathcal{H}' \cup \sigma')}^{h,0}}{n_{\sigma'}^{h,0} (1 - n_{\sigma'}^{h,0})}} \quad (4.55)$$

erhalten wir damit abschließend für die Elemente der \tilde{q} -Matrix

$$\begin{aligned} \sqrt{q_{\sigma'}^{\sigma'}} &= \sqrt{\frac{1}{n_{\sigma'}^{h,0} (1 - n_{\sigma'}^{h,0})}} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \sqrt{\frac{m_{\Gamma} m_{\Gamma'}}{m_{\Gamma}^0 m_{\Gamma'}^0}} \quad (4.56) \\ &\times \sum_{\substack{\mathcal{H}, \mathcal{H}' \\ (\sigma \notin \mathcal{H}, \sigma' \notin \mathcal{H}')}} \text{fsgn}(\sigma', \mathcal{H}') \text{fsgn}(\sigma, \mathcal{H}) \sqrt{m_{(\mathcal{H}' \cup \sigma')}^{h,0} m_{\mathcal{H}'}^{h,0}} A_{\Gamma, (\mathcal{H} \cup \sigma)}^+ A_{(\mathcal{H}' \cup \sigma'), \Gamma} A_{\Gamma', \mathcal{H}'}^+ A_{\mathcal{H}, \Gamma'} . \end{aligned}$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.49) können wir den Erwartungswert derjenigen Anteile im Ein-Teilchen-Hamiltonoperator \hat{H}_1 , die Hüpfprozesse zwischen unterschiedlichen Gitterplätzen darstellen, folgendermaßen zusammenfassen. Setzen wir

$$\hat{H}'_1 \equiv \sum_{i \neq j; \gamma, \gamma'} t_{i,j}^{\gamma, \gamma'} \hat{c}_{i;\gamma}^+ \hat{c}_{j;\gamma'} , \quad (4.57)$$

dann folgt

$$\langle \hat{H}'_1 \rangle = \sum_{i \neq j; \gamma_1, \gamma'_1} \bar{t}_{i,j}^{\gamma_1, \gamma'_1} \langle \hat{c}_{i;\gamma_1}^+ \hat{c}_{j;\gamma'_1} \rangle_0 , \quad (4.58a)$$

$$\bar{t}_{i,j}^{\gamma_1, \gamma'_1} = \sum_{\sigma_1, \sigma'_1, \sigma_2, \sigma'_2} \sqrt{q_{i;\sigma_2}^{\sigma_1} q_{j;\sigma'_2}^{\sigma'_1}} F_{i;\sigma_1, \gamma_1}^+ F_{j;\gamma'_1, \sigma'_1} \sum_{\gamma_2, \gamma'_2} t_{i,j}^{\gamma_2, \gamma'_2} F_{i;\gamma_2, \sigma_2} F_{j;\sigma'_2, \gamma'_2}^+ . \quad (4.58b)$$

Der Erwartungswert von (4.57) läßt sich also als Energie eines Ein-Teilchen-Hamiltonoperators mit effektiven Hüpfmatrixelementen \bar{t} interpretieren. Die Größen \bar{t} sollten nicht mit den entsprechenden Parametern in unendlicher Raumdimension verwechselt werden (vgl. Gleichung (2.35)).

Zur vollständigen Bestimmung der variationellen kinetischen Energie $\langle \hat{H}_1 \rangle$ müssen wir nun noch die On-Site-Beiträge in \hat{H}_1 auswerten. Diese Rechnung erfolgt im nächsten Abschnitt.

4.6 Berechnung der lokalen Ein-Teilchen-Dichtematrix

Der Hamiltonoperator \hat{H}_1 kann neben den On-Site-Energien $t_{ii}^{\gamma, \gamma} = \epsilon_{i;\gamma}$ auch Terme der Form $t_{ii}^{\gamma, \gamma'}$ mit $\gamma \neq \gamma'$ enthalten. Daher müssen wir in diesem letzten Abschnitt noch einen Ausdruck für die korrelierte lokale Ein-Teilchen-Dichtematrix

$$C_{\gamma_1, \gamma'_1} = \langle \hat{c}_{\gamma_1}^+ \hat{c}_{\gamma'_1} \rangle \quad (4.59)$$

herleiten. Die lokalen Brutto-Besetzungen sind dann die Diagonalelemente dieser Matrix, $n_\gamma = C_{\gamma,\gamma}$.

Wir drücken (4.59) zunächst in der transformierten Basis aus

$$C_{\gamma_1,\gamma'_1} = \sum_{\sigma_1,\sigma'_1} F_{\gamma_1,\sigma_1} H_{\sigma_1,\sigma'_1} F_{\sigma'_1,\gamma'_1}^+, \quad (4.60a)$$

$$H_{\sigma_1,\sigma'_1} \equiv \langle \hat{h}_{\sigma_1}^+ \hat{h}_{\sigma'_1} \rangle. \quad (4.60b)$$

Man beachte, daß die lokale Ein-Teilchen-Dichtematrix \tilde{H} im Gegensatz zu $\langle \hat{h}_{\sigma_1}^+ \hat{h}_{\sigma'_1} \rangle_0$ nicht notwendigerweise diagonal ist. In unendlicher Dimension können wir die Elemente von \tilde{H} leicht berechnen. Aus (4.38) folgt

$$\begin{aligned} H_{\sigma_1,\sigma'_1} &= \langle \hat{P} \hat{h}_{\sigma_1}^+ \hat{h}_{\sigma'_1} \hat{P} \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \lambda_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \lambda_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \langle \hat{m}_{\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2} \hat{h}_{\sigma_1}^+ \hat{h}_{\sigma'_1} \hat{m}_{\mathcal{H}_3, \mathcal{H}_4} \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.61)$$

In unendlicher Dimension muß gelten, $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_4 \equiv \mathcal{H}'$, $\mathcal{H}_3 = \mathcal{H} \cup \sigma'_1$ und $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H} \cup \sigma_1$, wobei $\sigma_1, \sigma'_1 \notin \mathcal{H}$. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} H_{\sigma_1,\sigma'_1} &= \sum_{\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma'_1 \notin \mathcal{H})} \text{fsgn}(\sigma_1, \mathcal{H}) \text{fsgn}(\sigma'_1, \mathcal{H}) \sum_{\mathcal{H}'} \lambda_{\mathcal{H}', \mathcal{H} \cup \sigma_1} \lambda_{\mathcal{H} \cup \sigma'_1, \mathcal{H}'} m_{\mathcal{H}'}^{h,0} \\ &= \sum_{\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma'_1 \notin \mathcal{H})} \left(\text{fsgn}(\sigma_1, \mathcal{H}) \text{fsgn}(\sigma'_1, \mathcal{H}) \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{\Gamma, \Gamma'} \sqrt{\frac{m_\Gamma m_{\Gamma'}}{m_\Gamma^0 m_{\Gamma'}^0}} A_{\Gamma, \mathcal{H} \cup \sigma_1}^+ A_{\mathcal{H} \cup \sigma'_1, \Gamma'} \sum_{\mathcal{H}'} A_{\mathcal{H}', \Gamma} A_{\Gamma', \mathcal{H}'}^+ m_{\mathcal{H}'}^{h,0} \right). \end{aligned} \quad (4.62)$$

Die Matrix \tilde{H} ist also bei Vorgabe der Variationsparameter m_Γ ($|\Gamma| \geq 2$) und der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ bekannt. Mit Hilfe von Gleichung (4.60a) erhalten wir dann für die lokale Ein-Teilchen-Energie

$$\sum_{\gamma_1, \gamma'_1} t^{\gamma_1, \gamma'_1} \langle \hat{c}_{\gamma_1}^+ \hat{c}_{\gamma'_1} \rangle = \sum_{\gamma_1, \gamma'_1} \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} t^{\gamma_1, \gamma'_1} F_{\gamma_1, \sigma_1} H_{\sigma_1, \sigma'_1} F_{\sigma'_1, \gamma'_1}^+. \quad (4.63)$$

Auch den Ausdruck (4.63) können wir formal als Energie eines effektiven Ein-Teilchen-Modells interpretieren. Hierzu diagonalisieren wir \tilde{H} zunächst mit Hilfe einer unitären Matrix \tilde{X} ,

$$(\tilde{X})^+ \tilde{H} \tilde{X} = \text{diag}(\bar{n}_\sigma^h), \quad (4.64)$$

was auf Grund der Hermitizität von \tilde{H} immer möglich ist. Damit können wir die Elemente von \tilde{H} schreiben als

$$\begin{aligned} H_{\sigma_1, \sigma'_1} &= \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} X_{\sigma_1, \sigma_2} \delta_{\sigma_2, \sigma'_2} \bar{n}_{\sigma_2}^h X_{\sigma'_2, \sigma'_1}^+ \\ &= \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} X_{\sigma_1, \sigma_2} \frac{\bar{n}_{\sigma_2}^h}{n_{\sigma_2}^{h,0}} \langle \hat{h}_{\sigma_2}^+ \hat{h}_{\sigma'_2} \rangle_0 X_{\sigma'_2, \sigma'_1}^+. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Den Erwartungswert $\langle \hat{h}_{\sigma_2}^+ \hat{h}_{\sigma_2'} \rangle_0$ transformieren wir zurück in die Basis der c -Operatoren und erhalten damit für die Elemente der Ein-Teilchen-Dichtematrix \tilde{C} ,

$$C_{\gamma_1, \gamma_1'} = \sum_{\gamma_2, \gamma_2'} C_{\gamma_2, \gamma_2'}^0 \sum_{\sigma_1, \sigma_1', \sigma_2, \sigma_2'} F_{\sigma_2, \gamma_2}^+ F_{\gamma_2', \sigma_2'} X_{\sigma_1, \sigma_2} \frac{\bar{n}_{\sigma_2}^h}{n_{\sigma_2, 0}^h} X_{\sigma_2', \sigma_1'}^+ F_{\gamma_1, \sigma_1} F_{\sigma_1', \gamma_1'}^+. \quad (4.66)$$

Dieser Ausdruck erlaubt uns, die On-Site-Energie (4.63) ebenfalls als Erwartungswert eines Ein-Teilchen-Hamiltonoperators zu schreiben,

$$\sum_{\gamma_1, \gamma_1'} t^{\gamma_1, \gamma_1'} \langle \hat{c}_{\gamma_1}^+ \hat{c}_{\gamma_1'} \rangle = \sum_{\gamma_2, \gamma_2'} \bar{t}^{\gamma_2, \gamma_2'} \langle \hat{c}_{\gamma_2}^+ \hat{c}_{\gamma_2'} \rangle_0, \quad (4.67)$$

wobei die effektiven lokalen Hüpfmatrixelemente \bar{t} gegeben sind durch

$$\bar{t}^{\gamma_2, \gamma_2'} = \sum_{\gamma_1, \gamma_1'} t^{\gamma_1, \gamma_1'} \sum_{\sigma_1, \sigma_1'} F_{\gamma_1, \sigma_1} F_{\sigma_1', \gamma_1'}^+ \sum_{\sigma_2, \sigma_2'} X_{\sigma_1, \sigma_2} \frac{\bar{n}_{\sigma_2}^h}{n_{\sigma_2, 0}^h} X_{\sigma_2', \sigma_1'}^+ F_{\sigma_2, \gamma_2}^+ F_{\gamma_2', \sigma_2'}. \quad (4.68)$$

Kapitel 5

Spezialfälle

In diesem Kapitel werden die allgemeinen Ergebnisse aus Kapitel 4 in drei speziellen Fällen ausgewertet. In Abschnitt 5.1 fassen wir zunächst die wesentlichen Ergebnisse aus Kapitel 4 für den Fall verschwindender Fock-Terme zusammen. Anschließend wenden wir diese Ergebnisse auf Hamiltonoperatoren mit reiner Dichte-Wechselwirkung (Abschnitt 5.2) sowie auf das Zwei-Orbital-Modell (Abschnitt 5.3) an. In beiden Fällen ergeben sich signifikante Vereinfachungen der allgemeinen Ergebnisse aus Kapitel 4.

5.1 Wellenfunktionen mit verschwindenden Fock-Termen

In diesem Abschnitt wollen wir die allgemeinen Ergebnisse aus Kapitel 4 im Falle verschwindender Fock-Terme zusammenfassen. Wir gehen also vom allgemeinen Hamiltonoperator (2.1) aus und verlangen von der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ in (3.17a), daß

$$\langle \Phi_0 | \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{i;\sigma'} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad \text{für } \sigma \neq \sigma'. \quad (5.1)$$

Diese Gleichung ist in vielen Fällen problemlos zu erfüllen. Sie gilt zum Beispiel, wenn in der orbitalen Basis jede Darstellung der Symmetriegruppe höchstens einmal vertreten ist und die Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ die Symmetrie des Gitters besitzt. Ein Beweis für diese allgemeine Aussage wird im Anhang B gegeben. In kubischer Symmetrie bedeutet dies zum Beispiel, daß jeweils nur ein Satz von s , p , e_g und t_{2g} Orbitalen vorkommen darf.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß sich der Erwartungswert des Hamiltonoperators (2.1) im Limes unendlicher Raumdimension folgendermaßen schreiben läßt:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{i \neq j; \sigma_1, \sigma'_1} \bar{t}_{i,j}^{\sigma_1, \sigma'_1} \langle \hat{c}_{i;\sigma_1}^+ \hat{c}_{j;\sigma'_1} \rangle_0 + \sum_{i;\sigma} \epsilon_{i;\sigma} n_{i;\sigma} + \sum_{i;\Gamma} E_{i;\Gamma} m_{i;\Gamma}, \quad (5.2a)$$

$$\bar{t}_{i,j}^{\sigma_1, \sigma'_1} = \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} t_{i,j}^{\sigma_2, \sigma'_2} \sqrt{q_{i;\sigma_2}^{\sigma_1} q_{j;\sigma'_2}^{\sigma'_1}}. \quad (5.2b)$$

Die effektiven Hüpfmatrixelemente \bar{t} definieren Quasiteilchenbänder, deren Breite und Form durch die Elemente der \tilde{q} -Matrix beeinflußt werden. Diese Matrix ist auf Grund der Austauschsterme im atomaren Hamiltonoperator (2.2) nicht-diagonal und ihre Elemente sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \sqrt{q_{\sigma'}^{\sigma'}} &= \sqrt{\frac{1}{n_{\sigma'}^0(1-n_{\sigma'}^0)}} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \sqrt{\frac{m_{\Gamma} m_{\Gamma'}}{m_{\Gamma}^0 m_{\Gamma'}^0}} \\ &\times \sum_{\substack{I, I' \\ (\sigma \notin I, \sigma' \notin I')}} \text{fsgn}(\sigma', I') \text{fsgn}(\sigma, I) \sqrt{m_{(I' \cup \sigma')}^0 m_{I'}^0 T_{\Gamma, (I \cup \sigma)}^+ T_{(I' \cup \sigma'), \Gamma} T_{\Gamma', I'}^+ T_{I, \Gamma'}} . \end{aligned} \quad (5.3)$$

Hierbei wurde bereits verwendet, daß sich die ursprünglichen Variationsparameter $\lambda_{i; \Gamma}$ durch physikalisch motiviertere Größen, nämlich die atomaren Besetzungen $m_{i; \Gamma}$ ausdrücken lassen. Die Beziehung zwischen beiden ist gegeben durch

$$\lambda_{i; \Gamma}^2 = \frac{m_{i; \Gamma}}{m_{i; \Gamma}^0} . \quad (5.4)$$

Aufgrund der Vollständigkeitsrelation (2.28) ist der Erwartungswert für das Auftreten eines leeren Gitterplatzes eine Funktion der übrigen atomaren Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$m_{i; \emptyset} = 1 - \sum_{\Gamma (|\Gamma|=1)} m_{i; \Gamma} - \sum_{\Gamma (|\Gamma|\geq 2)} m_{i; \Gamma} . \quad (5.5)$$

Die Quadrate der Variationsparameter für die atomaren Einfach-Besetzungen λ_{Γ}^2 (mit $|\Gamma| = 1$) sind die Eigenwerte der $2N$ dimensionalen Matrix \tilde{Z} mit den Elementen

$$Z_{\sigma, \sigma'} = \frac{n_{\sigma}^0}{m_{\sigma}^0} \delta_{\sigma, \sigma'} - \sum_{\Gamma (|\Gamma|\geq 2)} \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma}^0} \sum_{I (\sigma, \sigma' \notin I)} \text{fsgn}(\sigma', I) \text{fsgn}(\sigma, I) T_{(I \cup \sigma'), \Gamma} T_{\Gamma, (I \cup \sigma)}^+ \frac{m_{I \cup (\sigma, \sigma')}}{m_{(\sigma, \sigma')}^0} . \quad (5.6)$$

Die in Abschnitt 2.2 unbestimmt gebliebene unitäre Matrix $T_{\sigma, \Gamma}$ für die Einfach-Besetzungen ($|\Gamma| = 1$) ist so zu wählen, daß sie \tilde{Z} diagonalisiert,

$$T_{\sigma, \Gamma}^+ Z_{\sigma, \sigma'} T_{\Gamma, \sigma} = \text{diag}(\lambda_{\Gamma}^2) \quad (|\Gamma| = 1) . \quad (5.7)$$

Mit Hilfe der so bestimmten Parameter λ_{Γ}^2 sind über (5.4) auch die Erwartungswerte für die Einfach-Besetzungen m_{Γ} ($|\Gamma| = 1$) bekannt. Die lokalen Dichten $n_{i; \sigma}$ lassen sich mit Hilfe der Gleichung

$$n_{i; \sigma} = \sum_{I (\sigma \in I)} m_{i; I} \quad (5.8)$$

berechnen, wobei die Konfigurationsbesetzungen $m_{i; I}$ durch

$$m_{i; I} = \sum_K \left| \sum_{\Gamma} \sqrt{\frac{m_{i; \Gamma}}{m_{i; \Gamma}^0}} T_{i; \Gamma, I}^+ T_{i; K, \Gamma} \right|^2 m_{i; K}^0 . \quad (5.9)$$

gegeben sind.

Damit sind alle Größen in (5.2) als Funktion der Variationsparameter $m_{i; \Gamma}$ und der Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ bekannt und die verbleibende Aufgabe ist die (in der Regel)

numerische Minimierung von $\langle \hat{H} \rangle$. Ein hierbei prinzipiell durchführbarer Weg ist der folgende. Man fixiere die Parameter $m_{i;\Gamma}$ sowie eine Ausgangswellenfunktion $|\Phi_0^{in}\rangle$, die wiederum lokale Dichten $n_{i;\sigma}^{0,in}$ festlegt. Die Wellenfunktion $|\Phi_0^{out}\rangle$ sei dann der Grundzustand des effektiven Ein-Teilchen-Hamiltonoperators

$$\hat{H}^{eff,in} = \sum_{i \neq j; \sigma, \sigma'} \bar{t}_{i,j}^{\sigma, \sigma'; in} \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma'} + \sum_{i;\sigma} \bar{\epsilon}_{i;\sigma}^{in} \hat{n}_{i;\sigma} + \sum_{i;\Gamma} E_{i;\Gamma} m_{i;\Gamma}, \quad (5.10a)$$

$$\bar{\epsilon}_{i;\sigma}^{in} = \epsilon_{i;\sigma} \frac{n_{i;\sigma}^{in}}{n_{i;\sigma}^{0,in}}. \quad (5.10b)$$

Die durch $|\Phi_0^{out}\rangle$ festgelegten lokalen Dichten $n_{i;\sigma}^{0,out}$ dienen als Ausgangspunkt für den nächsten Iterationsschritt. Auf diese Weise ergibt sich iterativ für fixierte Parameter $m_{i;\Gamma}$ ein optimales $|\Phi_0^{opt}\rangle$. Nach der globalen Minimierung von $\langle \hat{H} \rangle$ bezüglich der Parameter $m_{i;\Gamma}$ erhält man einen optimalen Ein-Teilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}^{eff,opt}$, dessen Quasiteilchen-Bandstruktur mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Quasiteilchen werden jedoch allenfalls in der Nähe der Fermi-Kante eine akzeptable Beschreibung des zugrundeliegenden Systems liefern.

Einen Weg, über den man die Gutzwiller-Methode auch bei endlichen Temperaturen einsetzen kann, wurde zum Ein-Band-Modell von Vollhardt vorgeschlagen [35]. Die variationelle Grundzustandsenergie ist eine Funktion der Besetzungen im k -Raum. Über differenziell kleine Verformungen der Fermifläche lassen sich Fermiflüssigkeitsparameter des Systems numerisch bestimmen [35]. Diese Größen ermöglichen eine Beschreibung des metallischen korrelierten Elektronensystems für kleine Anregungsenergien und bei niedrigen Temperaturen [27, 54].

5.2 Hamiltonoperatoren mit rein dichteartiger Wechselwirkung

Setzen wir die nicht diagonalen Terme $\mathcal{J}_i^{\sigma_1, \sigma_2; \sigma_3, \sigma_4}$ im atomaren Hamiltonoperator (2.2) gleich Null, so folgt

$$T_{I,\Gamma} \equiv \delta_{I,\Gamma}, \quad (5.11)$$

da die Konfigurationszustände $|I\rangle$ in diesem Fall auch die Eigenzustände des Atoms sind. Unter diesen Umständen erhalten wir die Klasse der Gutzwiller-Wellenfunktionen mit reiner Dichte-Wechselwirkung (3.19). Für diese Klasse von Wellenfunktionen verschwinden alle Austauschsterme in (2.2), wenn wir zusätzlich annehmen, daß Gleichung (5.1) erfüllt ist. Daher ergibt sich in diesen Wellenfunktionen für beide Hamiltonoperatoren (2.2) und (2.3) der gleiche Energieausdruck.

Aus Gleichung (5.11) folgt die Diagonalität der \tilde{Z} -Matrix (5.6). Mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation

$$n_{i;\sigma} = m_{i;\sigma} + \sum_{I (|I| \geq 2, \sigma \in I)} m_{i;I} \quad (5.12)$$

erhalten wir als Eigenwerte von \tilde{Z}

$$\lambda_{i;\sigma}^2 = \frac{n_{i;\sigma}^0 - n_{i;\sigma} + m_{i;\sigma}}{m_{i;\sigma}^0}. \quad (5.13)$$

Aus einem Vergleich mit (5.4) ergibt sich dann

$$n_{i;\sigma} = n_{i;\sigma}^0. \quad (5.14)$$

Dieses Ergebnis können wir etwas direkter auch folgendermaßen finden. In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß in unendlicher Dimension

$$\langle \hat{n}_{i;\sigma} \rangle = \langle \hat{P}_i \hat{n}_{i;\sigma} \hat{P}_i \rangle_0 = \langle \hat{n}_{i;\sigma} \hat{P}_{i;G}^2 \rangle_0 \quad (5.15)$$

gilt. Der zweite Rechenschritt ist hierbei möglich, weil der Gutzwiller-Korrelator \hat{P}_i nur Dichte-Operatoren enthält. Mit Hilfe von Gleichung (4.17b) folgt dann direkt (5.14). Die Gleichungen (5.12) und (5.14) gestatten uns, die Erwartungswerte von Einfach-Besetzungen m_σ explizit als Funktion der lokalen Dichten in $|\Phi_0\rangle$ und der Variationsparameter $m_{i;I}$ mit $|I| \geq 2$ anzugeben

$$m_{i;\sigma} = n_{i;\sigma}^0 + \sum_{I (|I| \geq 2, \sigma \in I)} m_{i;I}. \quad (5.16)$$

Dies war für die Hamiltonoperatoren mit vollständiger atomarer Wechselwirkung im allgemeinen nicht möglich, da in diesem Fall zunächst die \tilde{Z} -Matrix diagonalisiert werden muß.

Im Falle reiner Dichte-Wechselwirkungen und für Wellenfunktionen, die die Bedingung (5.1) erfüllen, werden unterschiedliche lokale Konfigurationen nicht gemischt. Daher ist die \tilde{q} -Matrix (5.3) diagonal, was formal wieder leicht aus Gleichung (5.11) folgt. Für die Diagonalelemente erhalten wir

$$\sqrt{q_{i;\sigma}} \equiv \sqrt{q_{i;\sigma}^\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n_{i;\sigma}^0 (1 - n_{i;\sigma}^0)}} \sum_{I (\sigma \notin I)} \sqrt{m_{i;I} m_{i;(I \cup \sigma)}}, \quad (5.17a)$$

und der Erwartungswert des Hamiltonoperators vereinfacht sich damit zu

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{i \neq j; \sigma, \sigma'} t_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \sqrt{q_{i;\sigma}} \sqrt{q_{j;\sigma'}} \langle \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma'} \rangle_0 + \sum_{i;\sigma} \epsilon_{i;\sigma} n_{i;\sigma}^0 + \sum_{i;I} \mathcal{H}_{i;I} m_{i;I}. \quad (5.17b)$$

Für translationsinvariante Systeme ist dieser Ausdruck identisch mit dem Ergebnis der Gutzwiller-Näherung (siehe Anhang A).

5.3 Das Zwei-Orbital-Modell

Bereits in Kapitel 2.3 wurde der atomare Anteil eines aus zwei e_g Orbitalen bestehenden Modell-Hamiltonoperators diskutiert. In diesem Abschnitt stellen wir zunächst den Ein-Teilchen-Hamiltonoperator dieses Systems vor. Anschließend bestimmen wir die variationelle Grundzustandsenergie mit Hilfe der allgemeinen Ergebnisse aus den Abschnitten 5.1 und 5.2

5.3.1 Der Ein-Teilchen-Hamiltonoperator

Wir werden im folgenden einen drei-dimensionalen Tight-binding-Hamiltonoperator mit nächsten und übernächsten Hüpfmatrixelementen verwenden. Die Matrixelemente werden in der Zwei-Zentren-Näherung behandelt. Für die Parameter $t_{dd\sigma}, t_{dd\pi}$ und $t_{dd\delta}$ (siehe: Slater und Koster [55]) wählen wir die realistischen Werte

$$t_{dd\sigma}^{(1)} = -1 \text{ eV}, t_{dd\sigma}^{(2)} = -0.25 \text{ eV} \quad (5.18a)$$

$$t_{dd\sigma} : t_{dd\pi} : t_{dd\delta} = 1 : (-0.3) : 0.1 . \quad (5.18b)$$

Durch die Berücksichtigung auch übernächster Hüpfmatrixelemente werden pathologische Eigenschaften der Energiebänder, wie zum Beispiel eine “perfect-nesting”-Situation bei halber Bandfüllung, vermieden. Mit den Parametern (5.18) erhalten wir als Dispersionsrelation für die reinen $3z^2 - r^2$ ($b = 1$) bzw. $x^2 - y^2$ ($b = 2$) Bänder

$$\begin{aligned} \epsilon_1(k) = & t_{dd\sigma}^{(1)}((1/2) \cos k_x + (1/2) \cos k_y + 2 \cos k_z) + (3/2)t_{dd\delta}^{(1)}(\cos k_x + \cos k_y) \\ & + t_{dd\sigma}^{(2)} \cos k_x \cos k_y + [(1/4)t_{dd\sigma}^{(2)} + 3t_{dd\pi}^{(2)}](\cos k_x + \cos k_y) \cos k_z \\ & + 3t_{dd\delta}^{(2)}(\cos k_x \cos k_y + (1/4) \cos k_x \cos k_z + (1/4) \cos k_y \cos k_z) , \end{aligned} \quad (5.19a)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2(k) = & (3/2)t_{dd\sigma}^{(1)}(\cos k_x + \cos k_y) + t_{dd\delta}^{(1)}((1/2) \cos k_x + (1/2) \cos k_y + 2 \cos k_z) \\ & + 4t_{dd\pi}^{(2)} \cos k_x \cos k_y + [(3/4)t_{dd\sigma}^{(2)} + t_{dd\pi}^{(2)} + (9/4)t_{dd\delta}^{(2)}](\cos k_x + \cos k_y) \cos k_z . \end{aligned} \quad (5.19b)$$

Die Hybridisierungs-Matrixelemente sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \epsilon_{12}(k) = \epsilon_{21}(k) = & (\sqrt{3}/2)[-t_{dd\sigma}^{(1)} + t_{dd\delta}^{(1)}](\cos k_x - \cos k_y) \\ & + [(\sqrt{3}/4)t_{dd\sigma}^{(2)} - \sqrt{3}t_{dd\pi}^{(2)} + (3\sqrt{3}/4)t_{dd\delta}^{(2)}](\cos k_x - \cos k_y) \cos k_z . \end{aligned} \quad (5.19c)$$

Hierbei wurde die kubische Gitterkonstante gleich Eins gesetzt. Man beachte, daß das Symbol σ in 5.19 der Nomenklatur von Slater und Koster [55] entstammt und mit den Spin-Orbital-Zuständen σ in keiner Beziehung steht. Im folgenden setzen wir

$$\sigma \rightarrow (b, \sigma) , \quad (5.20)$$

wobei σ nun die beiden Spinzustände \uparrow und \downarrow repräsentiere.

Der Ein-Teilchen-Hamiltonoperator wird im k -Raum durch die Transformation

$$\eta_{k;1,\sigma}^+ = \cos \phi_k \hat{c}_{k;1,\sigma}^+ + \sin \phi_k \hat{c}_{k;2,\sigma}^+ , \quad (5.21a)$$

$$\eta_{k;2,\sigma}^+ = -\sin \phi_k \hat{c}_{k;1,\sigma}^+ + \cos \phi_k \hat{c}_{k;2,\sigma}^+ , \quad (5.21b)$$

diagonalisiert, wobei die Winkel ϕ_k durch

$$\tan(2\phi_k) = \frac{2\epsilon_{12}(k)}{\epsilon_1(k) - \epsilon_2(k)} \quad (5.21c)$$

bestimmt sind. Für die Dispersionsrelationen der Bänder η erhalten wir damit

$$E_{1,2}(k) = \frac{\epsilon_1(k) + \epsilon_2(k)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1(k) - \epsilon_2(k)}{2}\right)^2 + [\epsilon_{12}(k)]^2} . \quad (5.22)$$

Entlang der Linie (ξ, ξ, ξ) in der irreduziblen Brillouinzone sind die beiden Bänder entartet und die Bandbreite beträgt $W = 6.6 \text{ eV}$. Als Ein-Teilchen-Zustand $|\Phi_0\rangle$ wählen wir

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\sigma} \prod_{\substack{k_1 \\ (E_1(k_1) \leq E_{F,\sigma})}} \prod_{\substack{k_2 \\ (E_2(k_2) \leq E_{F,\sigma})}} \hat{\eta}_{k_1;1,\sigma}^+ \hat{\eta}_{k_2;2,\sigma}^+ |0\rangle . \quad (5.23)$$

Die Fermiflächen beider Bänder sind invariant unter den Symmetrioperationen des Gitters. Da die e_g -Orbitale zu genau einer Darstellung der Symmetriegruppe gehören, ist somit das Verschwinden der Fock-Terme (5.1) gewährleistet. Wegen der Entartung der Orbitale müssen die beiden Teilzustandsdichten

$$\mathcal{D}_1(\epsilon) = \frac{1}{L} \sum_k \cos^2(\phi_k) \delta(\epsilon - E_1(k)) + \sin^2(\phi_k) \delta(\epsilon - E_2(k)) , \quad (5.24a)$$

$$\mathcal{D}_2(\epsilon) = \frac{1}{L} \sum_k \sin^2(\phi_k) \delta(\epsilon - E_1(k)) + \cos^2(\phi_k) \delta(\epsilon - E_2(k)) \quad (5.24b)$$

identisch sein, d.h.

$$\mathcal{D}_1(\epsilon) = \mathcal{D}_2(\epsilon) \equiv \mathcal{D}_0(\epsilon)/2 . \quad (5.25)$$

Die lokalen Dichten

$$n_{b,\sigma}^0 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{E_{F,\sigma}} d\epsilon \mathcal{D}_0(\epsilon) \quad (5.26)$$

sind daher unabhängig vom jeweiligen Bandindex, d.h. $n_{1,\sigma}^0 = n_{2,\sigma}^0 \equiv n_{\sigma}^0$. Dasselbe gilt für die Einfach- und Dreifachbesetzungen, $s_{1,\sigma} = s_{2,\sigma} \equiv s_{\sigma}$ und $t_{1,\sigma} = t_{2,\sigma} \equiv t_{\sigma}$ (zur Nomenklatur: siehe Tabelle 2.1).

Man beachte, daß die Zahl der \uparrow und der \downarrow Elektronen nicht notwendigerweise gleich sein muß und eine ferromagnetische Lösung daher nicht ausgeschlossen wird. Zum Verständnis der ferromagnetischen Übergänge wird es hilfreich sein, die Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{D}_0(E_{F,\sigma})$ zu betrachten. Diese Größe ist als Funktion der Bandfüllung n_{σ}^0 und der Fermi-Energie $E_{F,\sigma}$ in Abbildung 5.1 dargestellt. Wir werden später (in Kapitel 6) im halb gefüllten Fall ($n_{\sigma}^0 = 0.5$) den Brinkmann-Rice-Metall-Isolator-Übergang und bei den Bandfüllungen $n_{\sigma}^0 = 0.29$ und $n_{\sigma}^0 = 0.35$ das Auftreten von itinerantem Ferromagnetismus untersuchen. Beim Maximum der Zustandsdichte ($n_{\sigma}^0 = 0.29$) ist die stärkste Neigung zum Ferromagnetismus zu erwarten.

Bei der Untersuchung ferromagnetischer Lösungen gehen wir von zwei spinabhängigen Fermi-Energien aus, die jeweils Funktionen der Bandfüllungen sind. Eine in der Literatur verbreitete Alternativbetrachtung besteht darin, die Fermi-Energien für beide Spinrichtungen zu fixieren und das Minoritäts- gegen das Majoritätsband energetisch zu verschieben. Die physikalischen Ergebnisse sind selbstverständlich unabhängig von der gewählten Betrachtungsweise.

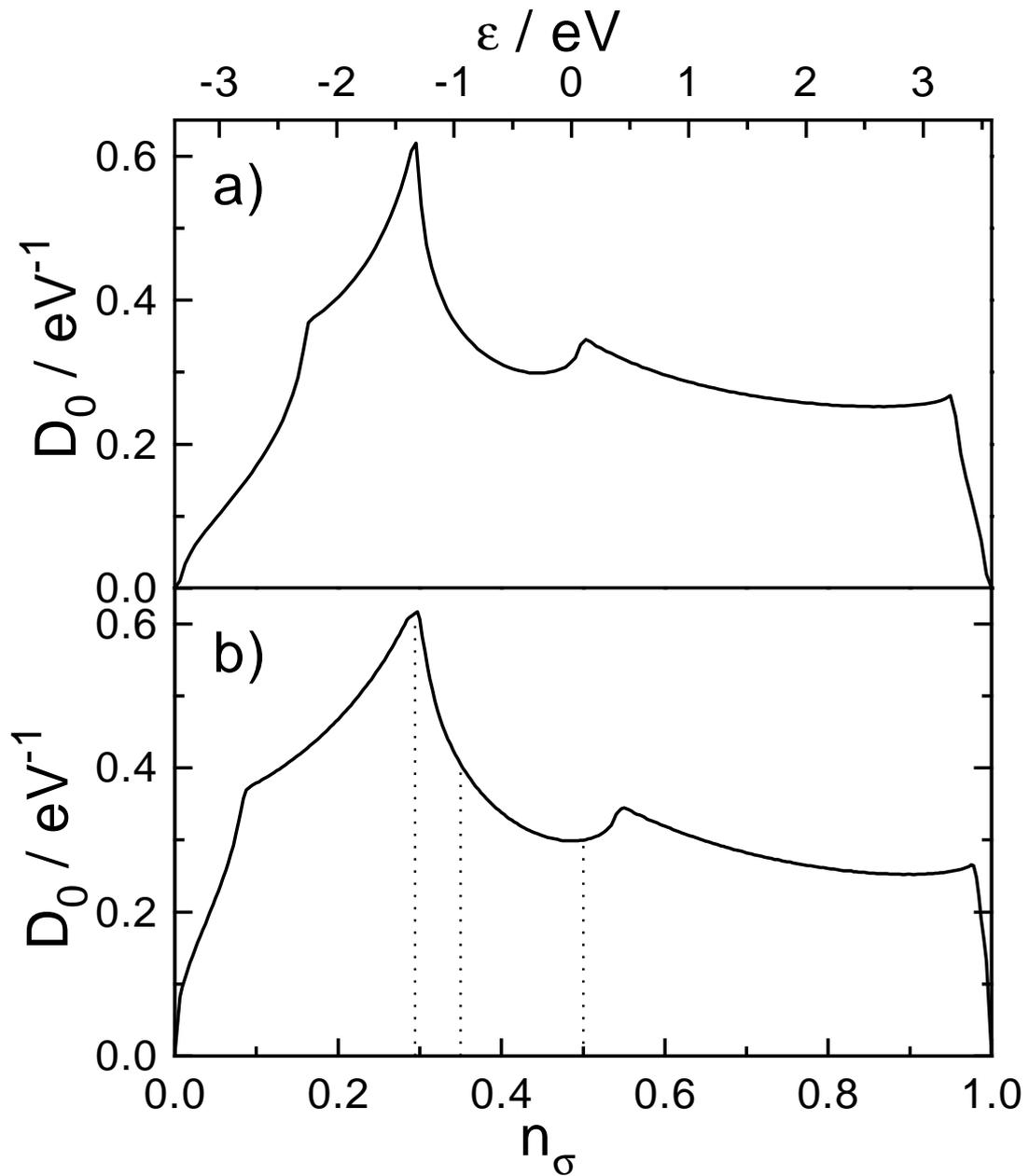


Abbildung 5.1: Modellzustandsdichte an der Fermiekante als Funktion a) der Bandfüllung $n_\sigma = n/4$ und b) der Fermi-Energie. Die gepunktete Linie deutet die Bandfüllungen an, bei denen das System in Kapitel 6 numerisch untersucht wird. Die Bandbreite beträgt 6.6. eV.

5.3.2 Variationelle Grundzustandsenergie

In diesem Abschnitt leiten wir die explizite Gestalt der variationellen Grundzustandsenergien (5.2) und (5.17b) für das Zwei-Band-Modell her. Die allgemeinen Energieausdrücke liefern nur im Limes unendlicher Raumdimension eine obere Schranke für die Energie. Daher stellt ihre Anwendung auf ein drei-dimensionales System eine zusätzliche Näherung dar.

Zunächst beweisen wir, daß die \tilde{Z} -Matrix (5.6) diagonal ist. Im Zwei-Orbital-Atom sind alle Konfigurationszustände $|I\rangle$ mit $|I| \neq 2$ auch Eigenzustände des Atoms (siehe Tabelle 2.1). Im Falle $|I| = |\Gamma| \neq 2$ gilt also $T_{I,\Gamma} = \delta_{I,\Gamma}$. Für diese Besetzungen erzwingen die Faktoren $T_{(J\cup\sigma),\Gamma} T_{\Gamma,(J\cup\sigma')}^+$ in (5.6), daß $J\cup\sigma = I = J\cup\sigma'$ und damit $\sigma = \sigma'$. Die gleiche Argumentation gilt für die beiden Zustände 6 und 8 in Tabelle 2.1. In den übrigen Fällen mit $|\Gamma| = 2$ setzen wir $J = \gamma$ wobei $\gamma \neq \sigma, \sigma'$. Da diese Zustände nach Tabelle 2.1 die Form $|\Gamma\rangle = \sqrt{1/2}[|\sigma_1, \sigma_2\rangle \pm |\sigma_3, \sigma_4\rangle]$ mit $(\sigma_1, \sigma_2) \cap (\sigma_3, \sigma_4) = \emptyset$ besitzen, muß entweder $(\gamma, \sigma) = (\sigma_1, \sigma_2) = (\gamma, \sigma')$ oder $(\gamma, \sigma) = (\sigma_3, \sigma_4) = (\gamma, \sigma')$ erfüllt sein. Dies ist nur möglich, wenn $\sigma = \sigma'$.

Im folgenden verwenden wir nun wieder die modifizierte Indizierung (5.20). Aufgrund der Entartung der Orbitale gilt

$$m_\Gamma^0 = m_I^0 \quad (5.27)$$

für alle Γ, I mit $|\Gamma| = |I|$. Da Gleichung (5.9) in diesem Fall die Form

$$m_I = \sum_\Gamma |T_{I,\Gamma}|^2 m_\Gamma \quad (5.28)$$

annimmt, erhalten wir aus (5.6)

$$n_\sigma = n_\sigma^0. \quad (5.29)$$

Damit lassen sich die Erwartungswerte für Einfach-Besetzungen und die Zahl leerer Plätze folgendermaßen als Funktion der Mehrfach-Besetzungen schreiben (zur Notation, siehe Tabelle 2.1)

$$s_\sigma = n_\sigma - \left[d_t^{\sigma\sigma} + t_{-\sigma} + 2t_\sigma + f + \frac{1}{2} (d_A + 2d_E + d_t^0) \right], \quad (5.30a)$$

$$e = 1 - 2n_\uparrow - 2n_\downarrow + d_t^{\uparrow\uparrow} + d_t^{\downarrow\downarrow} + d_t^0 + d_A + 2d_E + 4t_\uparrow + 4t_\downarrow + 3f. \quad (5.30b)$$

Analog zum Beweis der Diagonalität der \tilde{Z} -Matrix läßt sich zeigen, daß auch die \tilde{q} -Matrix diagonal ist. Die Matrixelemente hängen wegen der Entartung der Orbitale alleine vom Spin ab,

$$q_\sigma^\sigma \longrightarrow q_\sigma \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow). \quad (5.31)$$

Aus diesem Grund werden die Dispersionsrelationen der beiden η -Bänder durch den gleichen Faktor q_σ renormiert. Der in Abschnitt 5.1 diskutierte Selbstkonsistenzzyklus für die Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ würde daher bereits nach einer Iteration abbrechen und das optimale $|\Phi_0\rangle$ liefern.

Eine einfache Rechnung ergibt als expliziten Ausdruck für die q -Faktoren

$$q_\sigma = \frac{1}{n_\sigma(1-n_\sigma)} \left[\left(\sqrt{t_\sigma} + \sqrt{s_{-\sigma}} \right) \frac{1}{2} \left(\sqrt{d_A} + 2\sqrt{d_E} + \sqrt{d_t^0} \right) + \sqrt{s_\sigma} \left(\sqrt{e} + \sqrt{d_t^{\sigma\sigma}} \right) + \sqrt{t_{-\sigma}} \left(\sqrt{d_t^{(-\sigma)(-\sigma)}} + \sqrt{f} \right) \right]^2. \quad (5.32)$$

Bezeichnen wir die kinetische Energie der \uparrow und \downarrow Elektronen in der Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ mit

$$\bar{\epsilon}_{\sigma,0} = \int_{-\infty}^{E_{F,\sigma}} d\epsilon \epsilon \mathcal{D}_0(\epsilon), \quad (5.33)$$

so erhalten wir für die variationelle Grundzustandsenergie

$$E^{atom} = \sum_{\sigma} q_\sigma \bar{\epsilon}_{\sigma,0} + (U' - J)(d_t^{\uparrow\uparrow} + d_t^{\downarrow\downarrow} + d_t^0) + 2(U' + J)d_E + (U + J)d_A + (2U + 4U' - 2J)(t_\uparrow + t_\downarrow + f). \quad (5.34)$$

Dieser Ausdruck muß hinsichtlich der acht Variationsparameter $d_t^{\uparrow\uparrow}$, $d_t^{\downarrow\downarrow}$, d_t^0 , d_E , d_A , t_\uparrow , t_\downarrow , f und für gegebene Bandfüllungen n_σ numerisch minimiert werden.

Im Spezialfall einer paramagnetischen Wellenfunktion mit $n_\uparrow = n_\downarrow$ reduziert sich die Zahl der Variationsparameter auf fünf, $d_t^{\sigma\sigma} = d_t^0 \equiv d_t$, $t_\sigma \equiv t$. Außerdem gilt in diesem Fall $q_\sigma = q$, $s_\uparrow = s_\downarrow$ und $\bar{\epsilon}_{\uparrow,0} = \bar{\epsilon}_{\downarrow,0}$.

Für Gutzwiller-Wellenfunktionen mit reinen Dichte-Wechselwirkungen erhalten wir für die variationelle Grundzustandsenergie

$$E^{dens} = \sum_{\sigma} \bar{q}_\sigma \bar{\epsilon}_{\sigma,0} + (U' - J)(d_1^{\uparrow\uparrow} + d_1^{\downarrow\downarrow}) + 2U'd_s + 2Ud_c + (2U + 4U' - 2J)(t_\uparrow + t_\downarrow + f),$$

wobei die Faktoren \bar{q}_σ die Form

$$\bar{q}_\sigma = \frac{1}{n_\sigma(1-n_\sigma)} \left[\left(\sqrt{t_\sigma} + \sqrt{s_{-\sigma}} \right) \left(\sqrt{d_c} + \sqrt{d_s} \right) + \sqrt{s_\sigma} \left(\sqrt{e} + \sqrt{d_1^{\sigma\sigma}} \right) + \sqrt{t_{-\sigma}} \left(\sqrt{d_1^{(-\sigma)(-\sigma)}} + \sqrt{f} \right) \right]^2$$

annehmen. In diesem Fall gibt es sieben Variationsparameter, $d_1^{\uparrow\uparrow}$, $d_1^{\downarrow\downarrow}$, d_s , d_c , t_\uparrow , t_\downarrow , und f (zur Nomenklatur: siehe Tabellen 2.1 und 2.2). Die Erwartungswerte für das Auftreten von leeren und einfach besetzten Plätzen sind als Funktion der Variationsparameter gegeben durch

$$s_\sigma = n_\sigma - [d_1^{\sigma\sigma} + t_{-\sigma} + 2t_\sigma + f + d_c + d_s], \quad (5.36a)$$

$$e = 1 - 2n_\uparrow - 2n_\downarrow + d_1^{\uparrow\uparrow} + d_1^{\downarrow\downarrow} + 2d_s + 2d_c + 4t_\uparrow + 4t_\downarrow + 3f. \quad (5.36b)$$

Abschließend wollen wir noch den Erwartungswert für das Quadrat eines lokalen Spinoperators $\hat{S}_i = (\hat{S}_{i;x}, \hat{S}_{i;y}, \hat{S}_{i;z})$ berechnen. Den Operator \hat{S}_i können wir im Rah-

men der zweiten Quantisierung folgendermaßen schreiben (der Index i wird unterdrückt):

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \sum_b (\hat{S}_b^+ + \hat{S}_b^-), \quad (5.37a)$$

$$\hat{S}_y = \frac{i}{2} \sum_b (\hat{S}_b^+ - \hat{S}_b^-), \quad (5.37b)$$

$$\hat{S}_z = \frac{1}{2} \sum_b (\hat{n}_{b;\uparrow} - \hat{n}_{b;\downarrow}). \quad (5.37c)$$

Hierbei wurden die beiden Spin-Flip-Operatoren

$$\hat{S}_b^+ = \hat{c}_{b;\uparrow}^+ \hat{c}_{b;\downarrow}, \quad (5.38a)$$

$$\hat{S}_b^- = \hat{c}_{b;\downarrow}^+ \hat{c}_{b;\uparrow} \quad (5.38b)$$

eingeführt. Für das Quadrat von \hat{S} erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \frac{3}{4} \sum_b (\hat{n}_{b;\uparrow} + \hat{n}_{b;\downarrow} - 2\hat{n}_{b;\uparrow}\hat{n}_{b;\downarrow}) \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{b(\neq)b'} \left(\hat{n}_{b;\uparrow}\hat{n}_{b';\uparrow} + \hat{n}_{b;\downarrow}\hat{n}_{b';\downarrow} - 2\hat{n}_{b;\uparrow}\hat{n}_{b';\downarrow} + 4\hat{c}_{b;\uparrow}^+\hat{c}_{b';\downarrow}^+\hat{c}_{b';\uparrow}\hat{c}_{b;\downarrow} \right). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Die gesuchten Erwartungswerte dieses Operators in Wellenfunktionen mit reiner Dichte- bzw. voller atomarer Wechselwirkung ergeben sich zu

$$\langle \hat{S}^2 \rangle^{dens} = \frac{3}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow) + \frac{1}{2}(d_1^{\uparrow\uparrow} + d_1^{\downarrow\downarrow}) - 3d_c - d_s - 3(t_\uparrow + t_\downarrow + f), \quad (5.40a)$$

$$\langle \hat{S}^2 \rangle^{atom} = \frac{3}{2}(n_\uparrow + n_\downarrow) + \frac{1}{2}(d_t^{\uparrow\uparrow} + d_t^{\downarrow\downarrow} + d_t^0) - 3d_E - \frac{3}{2}d_A - 3(t_\uparrow + t_\downarrow + f). \quad (5.40b)$$

5.3.3 Die Hartree-Fock-Näherung

Bei der Untersuchung ferromagnetischer Lösungen im Zwei-Band-Modell werden wir zum Vergleich auch Ergebnisse der Hartree-Fock-Näherung vorstellen. In dieser Näherung enthält alleine die Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ geeignete Variationsparameter während die Parameter $\lambda_{i;\Gamma}$ in (3.17) gleich Eins gesetzt werden. Im Vergleich zum Gutzwiller-Verfahren wird also in der Hartree-Fock-Näherung nur ein variationeller Teilraum untersucht, so daß deren Ergebnisse prinzipiell (im Sinne einer Energieminimierung) schlechter sein müssen. Der Sinn eines Vergleichs liegt also alleine darin, die Güte der Hartree-Fock-Näherung abzuschätzen.

Für sämtliche im letzten Abschnitt hergeleiteten Größen erhält man die entsprechenden Ausdrücke in der Hartree-Fock-Näherung, indem die Mehrfach-Besetzungen durch die jeweiligen statistischen Erwartungswerte ersetzt werden, also zum Beispiel

$$\begin{aligned} d_1^{\uparrow\uparrow} &= n_\uparrow n_\uparrow (1 - n_\downarrow)(1 - n_\downarrow), \\ d_c &= n_\uparrow n_\downarrow (1 - n_\uparrow)(1 - n_\downarrow), \dots \end{aligned} \quad (5.41)$$

Da Erwartungswerte von Austauschoperatoren in der Hartree-Fock-Näherung verschwinden, gibt es hier keinen Unterschied zwischen dem vollen atomaren und einem rein dichteartigen Hamiltonoperator. Die q -Faktoren sind in der Hartree-Fock-Näherung gleich Eins und die Grundzustandsenergie ist damit gegeben durch

$$E^{HF} = \sum_{\sigma} \bar{\epsilon}_{\sigma,0} + (U' - J)(n_{\uparrow}n_{\uparrow} + n_{\downarrow}n_{\downarrow}) + 2(U + U')n_{\uparrow}n_{\downarrow} . \quad (5.42)$$

Für das Quadrat des lokalen Spins erhalten wir

$$\langle \hat{S}_i^2 \rangle^{HF} = \frac{3}{2}(n_{\uparrow} + n_{\downarrow}) + \frac{1}{2}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 - 3n_{\uparrow}n_{\downarrow} . \quad (5.43)$$

Kapitel 6

Numerische Resultate

In diesem Kapitel wenden wir unsere analytischen Ergebnisse numerisch auf das Zwei-Band-Modell (siehe Kapitel 2.3 und 5.3) an. Zunächst wird in Abschnitt 6.1 der Brinkmann-Rice-Metall-Isolator-Übergang betrachtet. Anschließend untersuchen wir in Abschnitt 6.2 das Auftreten von itinerantem Ferromagnetismus.

6.1 Der Brinkmann-Rice-Übergang bei halber Bandfüllung

Bereits in Abschnitt 3.1.2 hatten wir den paramagnetischen Brinkmann-Rice-Metall-Isolator-Übergang im Ein-Band-Modell diskutiert. Als wesentliches Charakteristikum dieses Übergangs stellten wir fest, daß er bei einem endlichen Korrelationsparameter U_C auftritt und als Funktion von U sowohl in den Variationsparametern als auch im Hopping-Reduktionsfaktor q stetig abläuft. Die Signifikanz dieses Übergangs wurde jedoch dadurch in Frage gestellt, daß er für Gutzwiller-Wellenfunktionen in endlicher Raumdimension nicht auftritt und daher ein Artefakt des Limes unendlicher Dimension sein könnte. Ein analoger Vorbehalt besteht daher auch bei den hier zu diskutierenden Ergebnissen im Zwei-Band-Modell.

In Mehr-Band-Systemen gibt es Brinkmann-Rice-Übergänge bei allen ganzzahligen Bandfüllungen $1 \leq n \leq 2N - 1$, wobei n die Anzahl der Elektronen pro Atom ist [44]. Im Falle zweier Bänder ähneln die Übergänge für $n = 1$ und $n = 3$ demjenigen des Ein-Band-Modells. Sie sind insbesondere stetig in allen Variationsparametern. Da die Austauschwechselwirkung bei diesen Bandfüllungen keine große Rolle spielt, unterscheiden sich die Ergebnisse für Hamiltonoperatoren mit reiner Dichte-Wechselwirkung (siehe [45, 46]) und voller atomarer Wechselwirkung kaum. Wir beschränken uns daher hier auf den interessanteren Fall halber Bandfüllung ($n = 2$), bei dem es in der Regel zu einem unstetigen Übergang sowohl in den Variationsparametern als auch im Hopping-Reduktionsfaktor q kommt. Der Faktor q springt also beim Brinkmann-Rice-Übergang von einem endlichen Wert $q = q_{BR}$ in der metallischen Phase auf den Wert $q = 0$ in der isolierenden Phase.

In Abbildung 6.1 sind die Variationsparameter d_t , d_E , d_A , t , f für den vollen

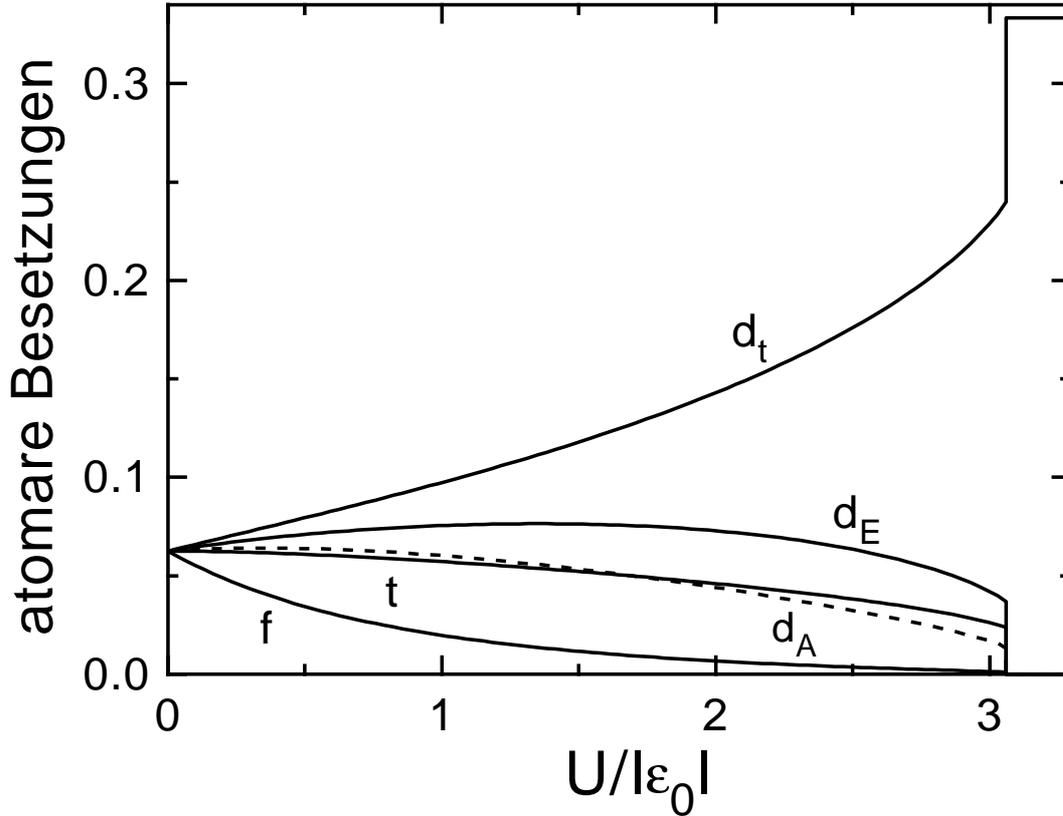


Abbildung 6.1: Variationsparameter bei halber Bandfüllung als Funktion von U und für $J = 0.2U$ ($U = 0.6U'$).

atomaren Hamiltonoperator bei halber Bandfüllung als Funktion der Coulomb-Wechselwirkung U aufgetragen. Im folgenden werden wir immer die Symmetriebeziehung (2.33) verwenden, so daß von den drei Korrelationsparametern U, U' und J jeweils nur zwei festzulegen sind. In Abbildung 6.1 wurde $J = 0.2U$ (und damit $U' = 0.6U$) gewählt. Bei $U = 0$, also für unkorrelierte Elektronen, haben alle Mehrfach-Besetzungen den gleichen Wert $(n/4)^4 = 1/16$. Mit ansteigendem U wird zunehmend der Spin-Triplett-Zustand d_t auf Kosten der übrigen Zustände besetzt. Beim Brinkmann-Rice-Übergang springen alle Besetzungen auf ihre Werte im atomaren Limes, d.h für $U > U_{BR}$ bilden sich an jedem Gitterplatz lokale Spin-Triplets aus. Damit ist im Isolator $d_t = 1/3$ während die übrigen Besetzungen verschwinden.

In Abbildung 6.2 sind für verschiedene Verhältnisse J/U die q -Werte als Funktion von $U/|\epsilon_0|$ aufgetragen. Der Spezialfall $J = 0$ ($U = U'$) unterscheidet sich sowohl quantitativ als auch qualitativ von den übrigen Parameterwerten. Bei $J = 0$ ist der Brinkmann-Rice-Übergang stetig, wobei jedoch bereits ein so kleiner Wert wie $J/U = 0.01$ zu einem signifikanten Sprung von q führt. Vergrößert man J/U , so verkleinert sich die kritische Wechselwirkungsstärke U_{BR} erheblich, und bei einem realistischen Wert von $J = 0.1U$ ($U' = 0.8U$) hat sie sich im Vergleich zu $J = 0$ bereits halbiert.

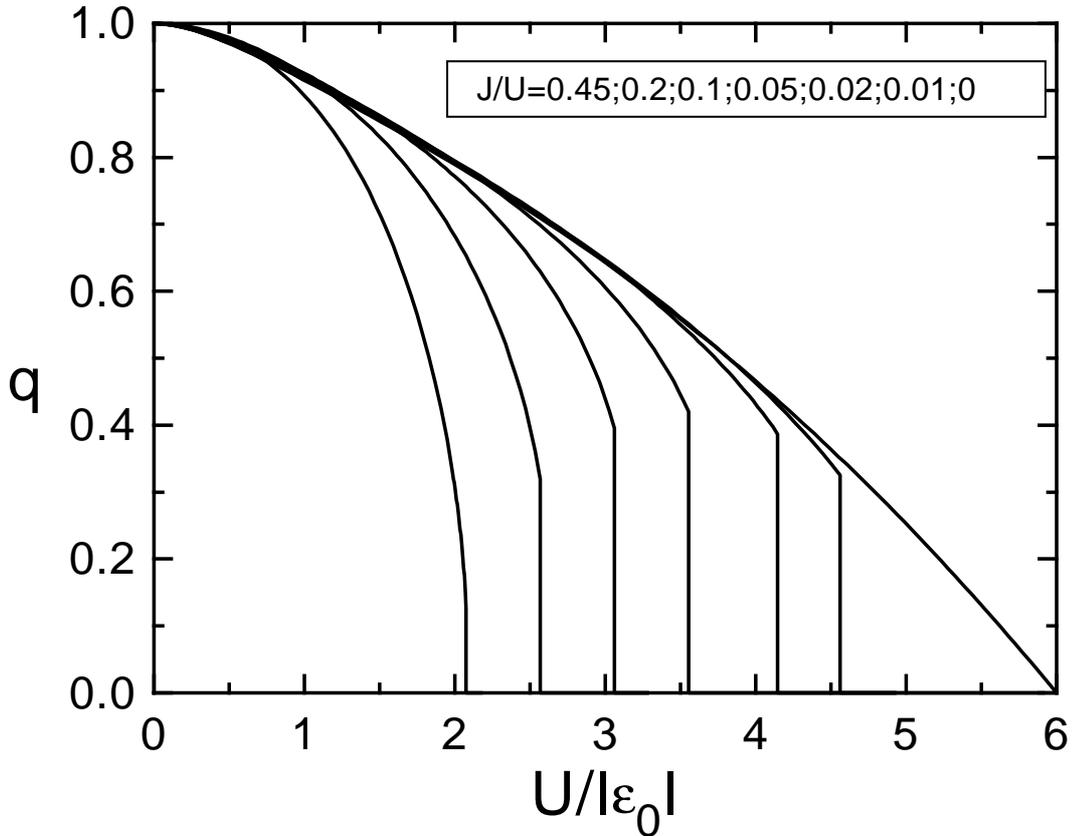


Abbildung 6.2: Hopping-Reduktionsfaktor q bei halber Bandfüllung als Funktion von U und für verschiedene feste Verhältnisse J/U .

Nur im Falle $J = 0$ sind alle atomaren Zwei-Elektronen-Zustände entartet. Daher haben alle Doppelbesetzungen in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs gleiches Gewicht, und zwar sowohl in der metallischen als auch in der isolierenden Phase. Bereits beliebig kleine Werte $J > 0$ heben diese Entartung auf und erzwingen im isolierenden Zustand die ausschließliche Besetzung des Spin-Tripletts. Aus diesem Grund stellt $J = 0$ einen pathologischen Spezialfall dar, der sich auch qualitativ von der realen Situation $J > 0$ unterscheidet.

Im Falle $J = 0$ können wir den Energieausdruck (5.34) in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs auf ein effektives Ein-Band-Modell abbilden und so den kritischen Wert U_{BR} analytisch berechnen (siehe auch [56]). Hierzu setzen wir $e = f = 0$, was auf Grund der Stetigkeit des Übergangs in der Nähe von U_{BR} erlaubt ist. Alle Einfach-, Doppel-, und Dreifachbesetzungen sind jeweils gleich und werden mit s , d und t bezeichnet. Dann folgt aus (5.30)

$$s = t, \quad (6.1a)$$

$$d = \frac{1}{6}(1 - 8t), \quad (6.1b)$$

und nur die Dreifachbesetzung t stellt damit noch einen Variationsparameter dar.

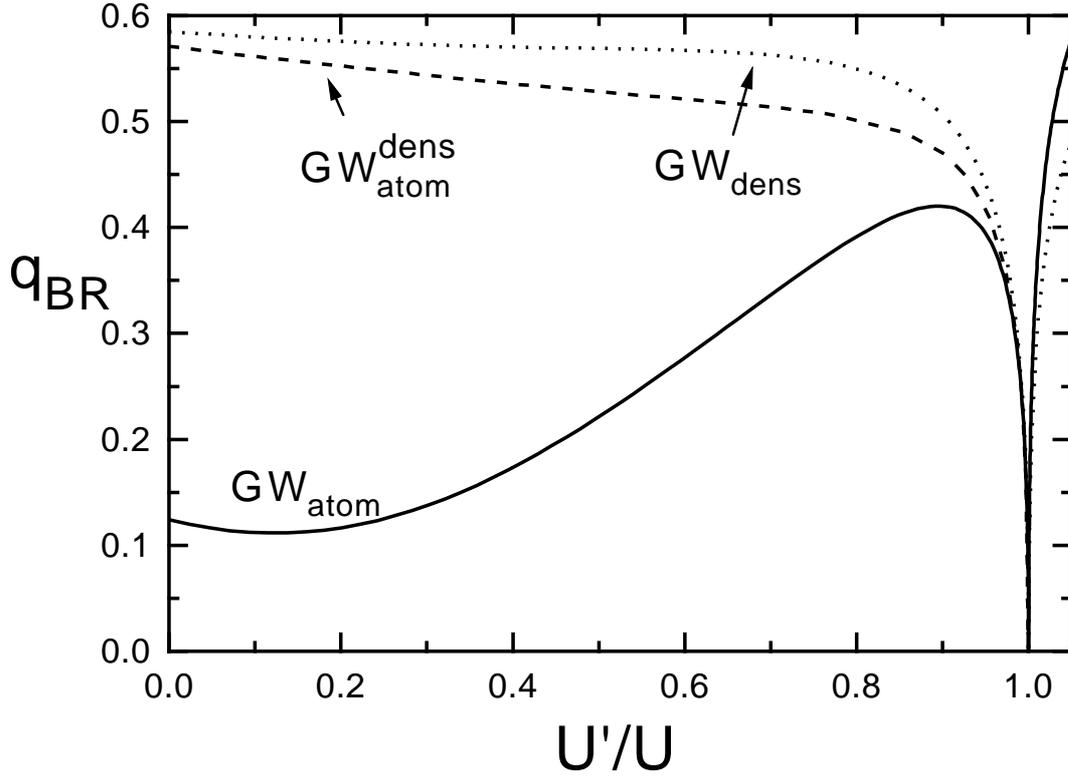


Abbildung 6.3: Hopping-Reduktionsfaktor q beim Brinkmann-Rice-Übergang als Funktion von U'/U für die Gutzwiller-Wellenfunktionen mit voller atomarer Wechselwirkung (GW_{atom}) und rein dichteartiger Wechselwirkung (GW_{dens}). Ebenfalls abgebildet ist der q -Faktor für GW_{atom} an der Stelle $U = U_{BR}^{dens}$ (gestrichelte Linie).

Für den q -Faktor erhalten wir

$$q = 24t(1 - 8t) \quad (6.2)$$

und für die variationelle Grundzustandsenergie

$$E = q\bar{\epsilon}_0 + U(1 + 4t), \quad (6.3a)$$

$$\bar{\epsilon}_0 \equiv \bar{\epsilon}_{\uparrow,0} + \bar{\epsilon}_{\downarrow,0}. \quad (6.3b)$$

Dieser Ausdruck kann analog zum Ein-Band-Fall analytisch minimiert werden und in Übereinstimmung mit Abbildung 6.2 erhalten wir als kritischer Wert für den Brinkmann-Rice-Übergang

$$U_{BR} = 6|\bar{\epsilon}_0|. \quad (6.4)$$

Wie wir gesehen haben, hängt die kritische Wechselwirkungsstärke U_{BR} und die Größe von q beim Phasenübergang (q_{BR}) stark von der Hund'schen Kopplung J/U ab. Um diese Abhängigkeit näher zu studieren, ist in Abbildung 6.3 q_{BR} als Funktion von (U'/U) dargestellt. Für die Gutzwiller-Wellenfunktionen mit atomaren Wechselwirkungen (GW_{atom}) gibt es ein Maximum $q_{BR}^{max} \approx 0.4$ bei $U'/U \approx 0.9$ ($J/U \approx 0.05$)

und ein schwaches Minimum $q_{BR}^{min} \approx 0.1$ bei $U'/U \approx 0.14$ ($J/U \approx 0.43$). Im Gegensatz dazu steigt die Kurve für Gutzwiller-Wellenfunktionen mit reiner Dichte-Wechselwirkung (GW_{dens}) als Funktion von J/U monoton an und erreicht bei $U'/U = 0$ den Wert $q_{BR}^{dens} \approx 0.6$.

Im Bereich $0 \leq U'/U < 1$ gilt immer $q_{BR}^{dens} > q_{BR}$ und zusätzlich $U_{BR} > U_{BR}^{dens}$ (siehe Abbildung 6.4). Wie zu erwarten, wird also der metallische Zustand durch die Berücksichtigung der vollen atomaren Wechselwirkungen stabilisiert. Die beiden Werte für den Übergang liegen jedoch nahe beieinander, d.h. $U_{BR} \gtrsim U_{BR}^{dens}$. Um diesen Bereich noch etwas näher zu untersuchen, ist in Abbildung 6.3 ebenfalls der Wert des q -Faktors im Falle atomarer Korrelationen an der Stelle $U = U_{BR}^{dens}$ dargestellt. Dieser Wert liegt sehr nahe bei q_{BR} für die reinen Dichtekorrelationen. Man kann also folgern, daß der q -Faktor als Funktion von U im Bereich $U_{BR}^{dens} \leq U < U_{BR}$ sehr scharf, aber immer noch stetig, abnehmen muß, bevor er an der Stelle U_{BR} auf den Wert Null springt.

Der Brinkmann-Rice-Übergang ist unstetig, weil das "metallische" und das "isolierende" Minimum im Variationsparameterraum darum konkurrieren, zum globalen Minimum zu werden. Im Gegensatz zum Ein-Band-Modell (und zum Zwei-Band-Modell mit $J = 0$) mündet das metallische Minimum beim Vorliegen von mehr als einer atomaren Energieskala nicht in das isolierende Minimum ein. Die Größe des Sprungs von q ist dabei ein Maß für den Abstand zwischen dem metallischen und dem isolierenden Minimum im Variationsparameterraum.

Im Brinkmann-Rice-Isolator ist an jedem Gitterplatz nur der atomare Grundzustand besetzt, während im Metall energetisch höher liegende Zustände beigemischt werden. Die Stärke dieser Beimischung hängt in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs davon ab, wie groß der energetische Abstand zwischen dem atomaren Grundzustand und den ersten angeregten Zuständen ist. Die drei Zustände mit $S = 1$ und der Energie $U - 3J$ haben einen Abstand $2J$ von den Singlett-Zuständen 1E mit der Energie $U - J$. Daher wird die metallische Phase in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs für größer werdendes J zunehmend von den $S = 1$ Zuständen dominiert und der Sprung q_{BR} nimmt dementsprechend zu. Wird J sehr groß (also bei $U' = 0$) so nähert sich die Energie der Drei-Elektronen-Zustände $3U - 5J$ derjenigen der Zwei-Elektronen-Zustände und d_t wird zugunsten von t wieder kleiner. Als Konsequenz nimmt q_{BR} dann ebenfalls ab.

Abbildung 6.4 stellt das paramagnetische Phasendiagramm (U, U') bei halber Bandfüllung dar. Man erkennt, daß die metallische Phase für $J > 0$ ($U > U'$) durch die zusätzlichen atomaren Korrelationen (GW_{atom}) im Vergleich zum Fall reiner Dichte-Wechselwirkung (GW_{dens}) stabilisiert wird. Weiterhin zeigt die Abbildung den variationellen Energiegewinn der atomaren gegenüber den rein dichteartigen Wellenfunktionen. Dieser Gewinn ist jeweils für einen festen Wert $U = U_{BR}^{dens}$ berechnet und als Funktion von U'/U aufgetragen. Für realistische Werte $J/U \approx 0.1$ ist der Energiegewinn von der Größenordnung 0.1 eV.

Im Falle $J < 0$ ($U' > U$) ist der metallische Zustand bei einer Einbeziehung der vollen atomaren Wechselwirkung weniger stabil. Es ist bei dieser Parameterwahl zu beachten, daß sich die jeweiligen isolierenden Zustände für die beiden Variationswel-

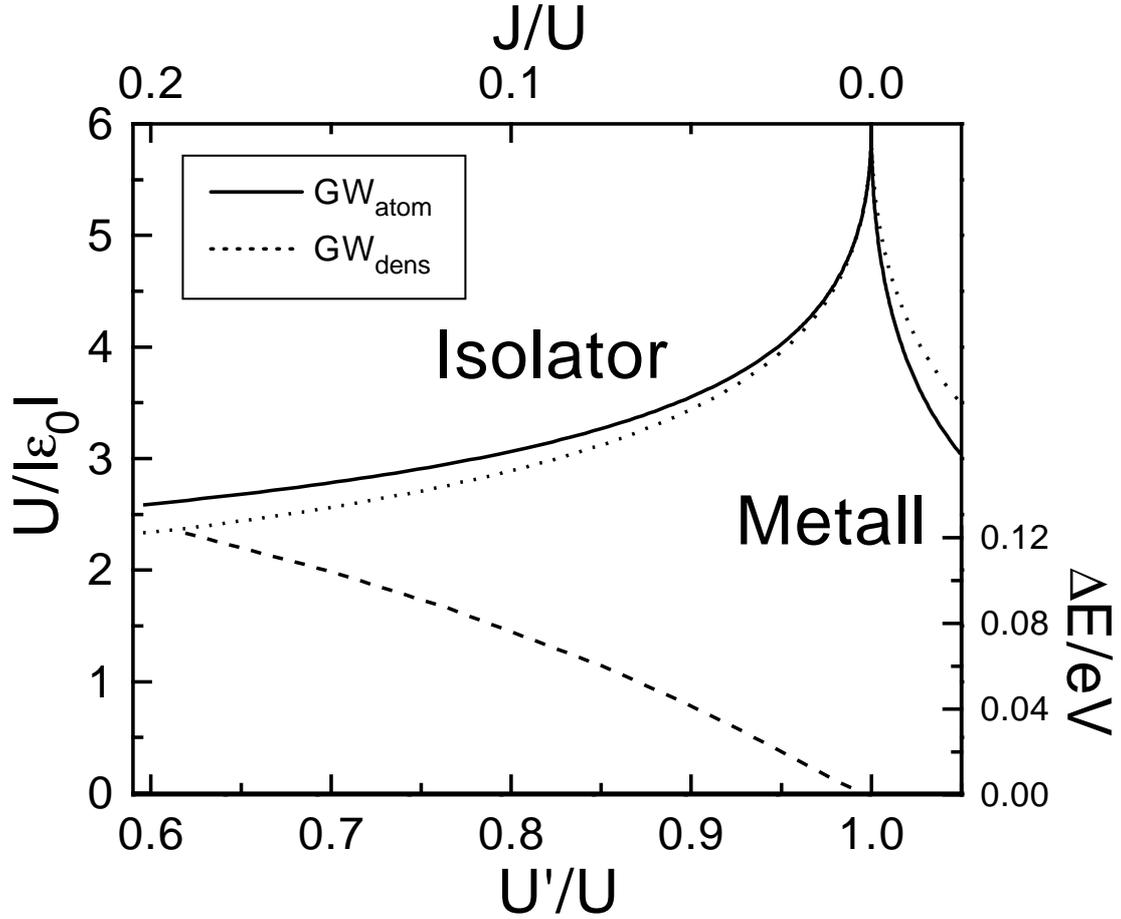


Abbildung 6.4: Phasendiagramm des Brinkmann-Rice-Übergangs für Gutzwiller-Wellenfunktionen mit voller atomarer Wechselwirkung (GW_{atom}) und rein dichtear-tiger Wechselwirkung (GW_{dens}) jeweils als Funktion von U'/U (linke y -Achse). Die gestrichelte Kurve zeigt die Energiedifferenz zwischen GW_{atom} und GW_{dens} bei den Korrelationswerten $U = U_{BR}^{dens}$ (rechte y -Achse).

lenfunktionen unterscheiden. Im einen Fall (GW_{atom}) ist der Grundzustand 1A_1 mit der Energie $U - |J|$ nicht entartet, während im anderen Fall (GW_{dens}) zwei entartete Zustände (d_C) mit der Energie U vorliegen.

Abschließend ist in Abbildung 6.5 der Erwartungswert des lokalen Spins (siehe Gleichung 5.40a)

$$\langle \hat{S}_i^2 \rangle \equiv S_i(S_i + 1)$$

bei halber Bandfüllung dargestellt. Im Brinkmann-Rice-Isolator ist $S_i(S_i + 1) = 2$ (d.h. $S_i = 1$) falls $J > 0$. Für $J < 0$ springt der lokale Spin bei U_{BR} auf Null, da in diesem Fall nur der eine Singlett-Zustand 1A_1 besetzt wird. Wir betrachten im folgenden nur den physikalischen Fall $J \geq 0$.

Bei verschwindender Wechselwirkung ($U = 0$) läßt sich der lokale Spin kombinatorisch leicht bestimmen. Gitterplätze mit Spin 1 oder $1/2$ treten mit den Wahrschein-

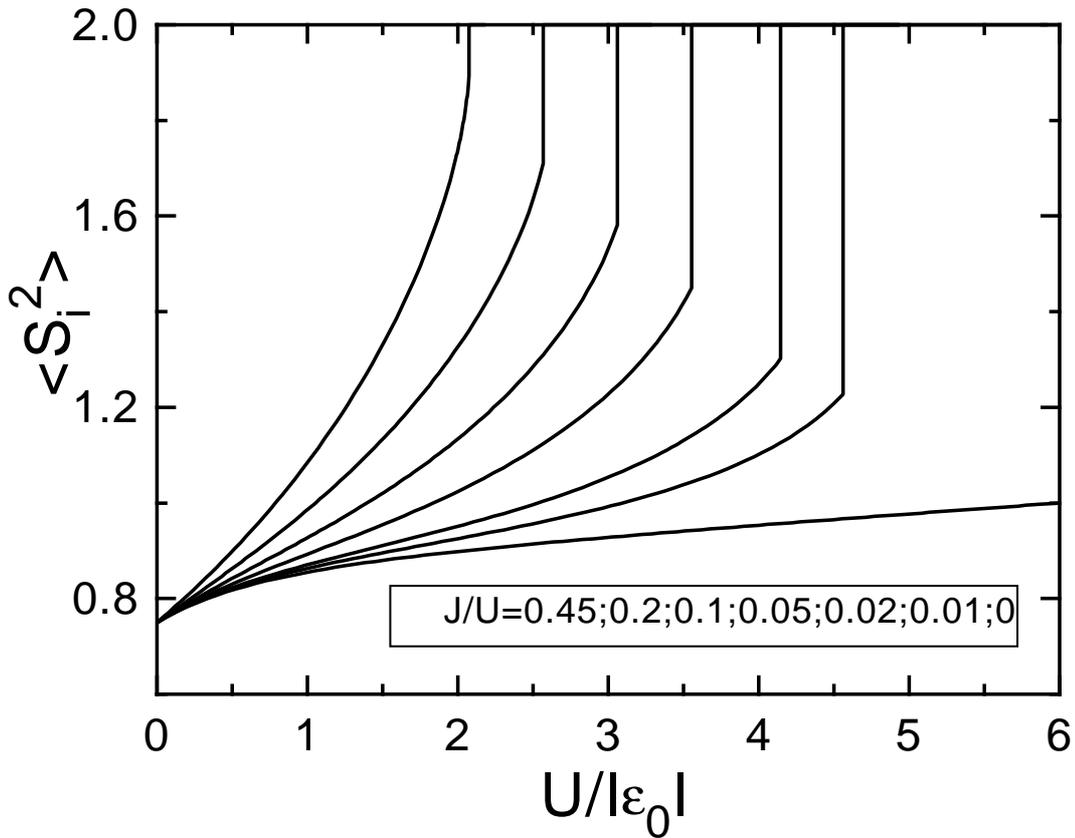


Abbildung 6.5: Wert des lokalen Spins $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$ in der paramagnetischen Gutzwiller-Wellenfunktion mit voller atomarer Wechselwirkung, bei halber Bandfüllung und für verschiedene Verhältnisse J/U .

lichkeiten $3/16$ bzw. $8/16$ auf. Damit erhalten wir für den lokalen Spin

$$\langle \hat{S}_i^2 \rangle = (1/2)(1 + 1/2)(8/16) + 1(1 + 1)(3/16) = 3/4 ,$$

was sich auch direkt mit Hilfe von Gleichung (5.43) zeigen läßt. Im Falle $J = 0$ steigt der lokale Spin nur schwach als Funktion von U an, und zwar bis auf den Wert $1(1 + 1)(3/6) = 1$ an der Stelle $U = U_{BR}$. Wie bereits diskutiert, ist der Brinkmann-Rice-Isolator bei $J = 0$ sechsfach entartet. Demgegenüber wird für $J > 0$ das Gewicht der lokalen Triplet-Zustände in der Nähe des Brinkmann-Rice-Übergangs immer wichtiger. Damit nimmt $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$ an der Stelle $U = U_{BR}$ zunehmend größere Werte an. Erneut zeigen sich hier die sehr speziellen Eigenschaften des Systems bei $J = 0$.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß sich der Brinkmann-Rice-Übergang in einem Zwei-Band-Modell sowohl quantitativ als auch qualitativ erheblich von demjenigen im Ein-Band-Modell unterscheiden kann. Die Aussagekraft dieser variationellen Analyse zum Mott-Übergang sollte zwar aus den bereits genannten Gründen nicht zu hoch bewertet werden. Sie ist jedoch ein ernstzunehmender Hinweis darauf, daß die atomare Multiplettstruktur den Mott-Übergang in realen Materialien erheblich beeinflussen kann und das häufig untersuchte Ein-Band-Hubbard-Modell in diesem Zusammenhang womöglich zu einfach ist.

6.2 Itineranter Ferromagnetismus

Die in Kapitel 5.3 hergeleiteten Formeln erlauben auch die Berücksichtigung von ferromagnetischer Ordnung. Hierzu führen wir als zusätzlichen Variationsparameter die mittlere Magnetisierung M ein

$$0 \leq M = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})/2 \leq M_{sat} = n/4. \quad (6.5)$$

In Abbildung 6.6 ist diese als Funktion von U und für einen festen Wert $J/U = 0.2$ ($U'/U = 0.6$) aufgetragen. Die kritische Wechselwirkungsstärke für den ferromagnetischen Übergang (U_F^{atom}) ist bei Berücksichtigung der vollen atomaren Wechselwirkung ungefähr doppelt so groß wie der entsprechende Wert (U_F^{HF}) in der Hartree-Fock-Näherung. Im Falle reiner Dichte-Wechselwirkungen liegt der Wert U_F^{dens} etwas unterhalb von U_F^{atom} . Für sämtliche Wechselwirkungsstärken gilt die Beziehung $M_{HF}(U) > M_{dens}(U) > M_{atom}(U)$, d.h. die Neigung zur Ausbildung von ferromagnetischer Ordnung ist in der Hartree-Fock-Näherung am größten und für die Gutzwiller-Wellenfunktionen mit atomarer Wechselwirkung am kleinsten. Der Anstieg der Magnetisierung als Funktion von U ist in der Hartree-Fock-Näherung wesentlich steiler als für die beiden Gutzwiller-Wellenfunktionen.

Die Eigenschaften der ferromagnetischen Phase hängen stark vom Spektrum der jeweiligen Zwei-Elektronen-Zustände ab. Zur genaueren Analyse ist in Abbildung 6.6 auch der symmetrieeingetragene Fall $J_C = 0$ dargestellt. Für $J_C = 0$ werden im Vergleich zum vollen atomaren Spektrum nur die angeregten Zustände modifiziert. Daher ist die Kurve $M(U)$ nur leicht in Richtung kleinerer Korrelationsparameter verschoben. Bei reinen Dichte-Wechselwirkungen wird demgegenüber auch der atomare Grundzustand modifiziert, da es zu einer energetischen Anhebung des Spin-Triplett-Zustandes mit $S^z = 0$ kommt. Dementsprechend liegt die Magnetisierungskurve hier bei deutlich kleineren Korrelationsparametern. Beide Ergebnisse zeigen, daß itineranter Ferromagnetismus durch die jeweilige atomare Multiplettstruktur stark beeinflusst werden kann.

In Abbildung 6.6a wurde als Teilchendichte $n/4 = 0.29$ gewählt. Für diese Bandfüllung liegt die paramagnetische Fermi-Energie genau beim Maximum der Ein-Teilchen-Zustandsdichte (siehe Abbildung 5.1) und die Magnetisierung $M(U)$ ist daher an der Stelle U_F stetig. In Anlehnung an das "Stoner-Kriterium" ist in diesem Fall eine starke Abhängigkeit der kritischen Wechselwirkungsstärke U_F vom Wert der Zustandsdichte an der Fermi-Kante zu erwarten. In Abbildung 6.6 ist weiterhin die Gesamtzustandsdichte $\mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_0(E_{F,\uparrow}) + \mathcal{D}_0(E_{F,\downarrow})$ für die jeweilige Magnetisierung M aufgetragen. Bei $n/4 = 0.29$ verläuft diese Kurve weitgehend konturlos und die Magnetisierungskurve besitzt dementsprechend keinerlei Struktur.

In Abbildung 6.6b wurde als Teilchendichte $n/4 = 0.35$ gewählt. In diesem Fall besitzt die Gesamtzustandsdichte zwei Maxima, die sich im Verlauf der Magnetisierung deutlich widerspiegeln. Das erste Maximum ist sehr stark ausgeprägt und führt in allen vier Fällen zu einem unstetigen Einsetzen der Magnetisierung bei U_F . Beim zweiten Maximum zeigt nur die Gutzwiller-Wellenfunktion mit reiner Dichte-Wechselwirkung einen Sprung in der Magnetisierung. Da dieser in der Hartree-Fock-

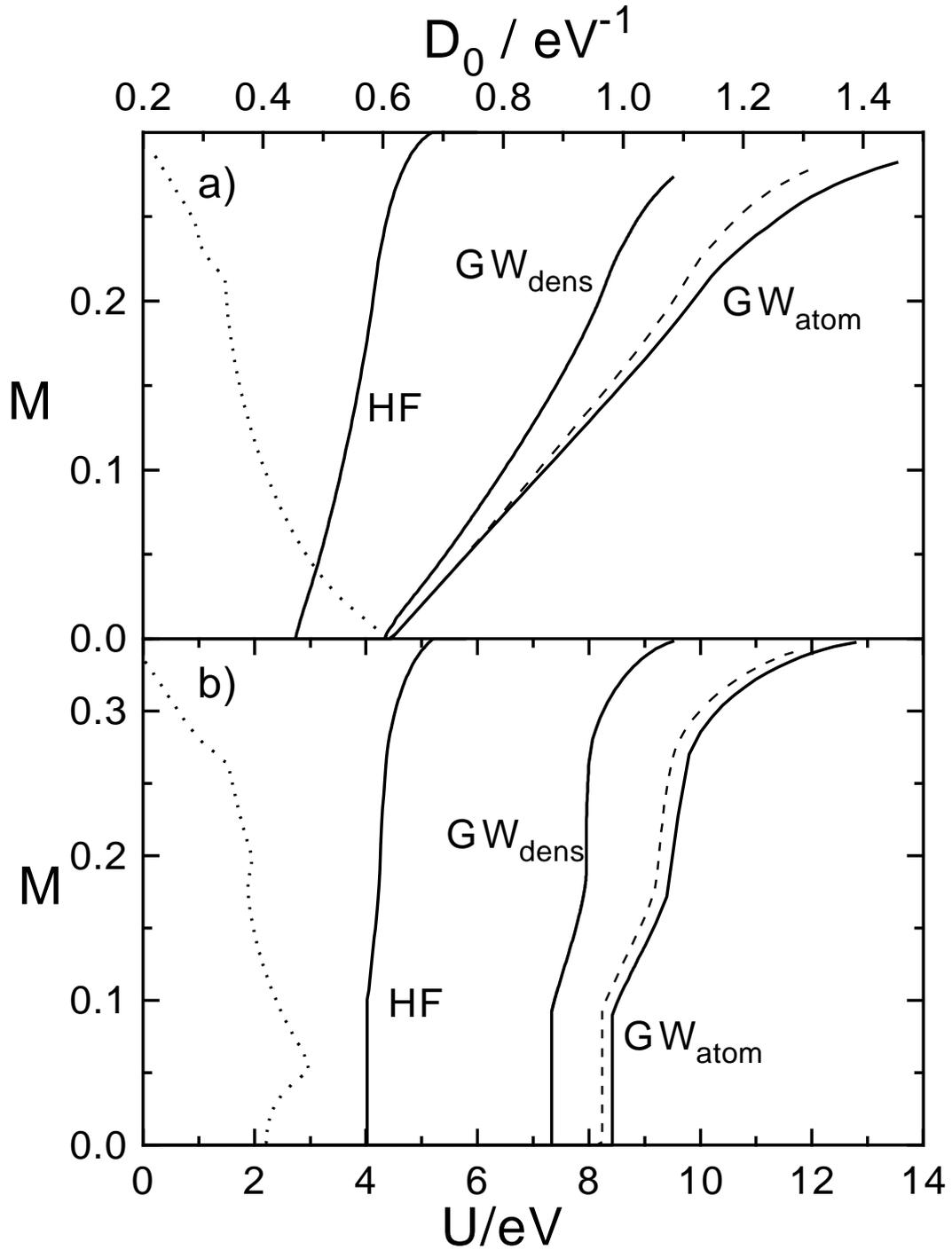


Abbildung 6.6: Magnetisierung M als Funktion von U in der Hartree-Fock-Näherung (HF) sowie für die Gutzwiller-Wellenfunktion mit voller atomarer Wechselwirkung (GW_{atom}) und mit rein dichteartiger Wechselwirkung (GW_{dens}) als Funktion von U (untere x -Achse). Hierbei ist $J = 0.2U$ und die Bandfüllungen sind (a) $n_\sigma = 0.29$ und (b) $n_\sigma = 0.35$. Die gestrichelten Linien zeigen den Fall $J_C = 0$. Die gepunkteten Linien stellen die Gesamtzustandsdichte \mathcal{D}_0 an der Fermi-Kante dar (obere x -Achse).

Näherung nicht auftritt, kann man folgern, daß die Neigung zu Magnetisierungssprüngen durch Korrelationseffekte tendenziell verstärkt wird. Bei Berücksichtigung der vollen atomaren Wechselwirkungen wird der zweite Sprung auf Grund der größeren Flexibilität der Variationswellenfunktion wieder geglättet. Auch in diesem Fall kommt es jedoch im Bereich des zweiten Zustandsdichtemaximums zu starken Besetzungsverschiebungen der Zwei-Elektronen-Zustände. Diese sind zusammen mit den übrigen Besetzungen für beide Dichten $n/4 = 0.29$ und $n/4 = 0.35$ in Abbildung 6.7 aufgetragen.

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zwischen der Hartree-Fock- und der Gutzwiller-Methode besteht im Erreichen der ferromagnetischen Sättigung. Bei den Gutzwiller-Wellenfunktionen erstreckt sich der Bereich partieller Polarisierung über einen deutlich größeren Bereich von Korrelationswerten als in der Hartree-Fock-Näherung. Im Gutzwiller-Verfahren verändern sich die Besetzungen s_{\uparrow} und $d_i^{\uparrow\uparrow}$ auch noch nach Erreichen der ferromagnetischen Sättigung (d.h., wenn $\langle \hat{S}_z^{at} \rangle$ konstant ist) als Funktion von U , da die Zahl der leeren Plätze erst im Limes $U \rightarrow \infty$ gegen Null geht.

Die Größe des lokalen Spins ist als Funktion von U in Abbildung 6.8 dargestellt. Für $U \rightarrow \infty$ ist jeder Gitterplatz mit der Wahrscheinlichkeit $(2-n)$ einfach besetzt (Spin $S = 1/2$) und mit der Wahrscheinlichkeit $(n-1)$ doppelt besetzt (Spin $S = 1$). Daher folgt in diesem Limes für den lokalen Spin

$$\langle \hat{S}_i^2 \rangle_{\infty} = (3/4)(2-n) + 2(n-1) \quad (6.6)$$

was auch direkt mit Hilfe der Gleichungen (5.40) gezeigt werden kann. Beim Gutzwiller-Verfahren nähert sich $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$ dem Wert (6.6) von oben an, da für kleiner werdendes U ($\approx \infty$) zunächst die Zahl der Spin-1-Plätze auf Kosten der Spin-1/2-Plätze ansteigen wird. Erst bei einer weiteren Verkleinerung von U kommt es zu einer Besetzung der übrigen Zwei-Elektronen-Zustände. Daher wird $\langle \hat{S}_i^2 \rangle < \langle \hat{S}_i^2 \rangle_{\infty}$ erst unterhalb eines bestimmten Wertes von U erreicht. Demgegenüber liefert die Hartree-Fock-Theorie nicht den korrekten Limes (6.6) für den lokalen Spin. Stattdessen erhalten wir in dieser Näherung mit Hilfe von (5.43)

$$\langle \hat{S}_i^2 \rangle_{\infty}^{HF} = (n/4)(3 + n/2) . \quad (6.7)$$

Beim Phasenübergang in den ferromagnetischen Zustand zeigen die Gutzwiller-Wellenfunktionen nur einen sehr kleinen Sprung von $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$. Dies gilt insbesondere, wenn die volle atomare Wechselwirkung berücksichtigt wird. Die Ausbildung lokaler Momente erfolgt also bereits weitgehend in der paramagnetischen Phase und die zusätzliche ferromagnetische Aufspaltung hat daher nur einen geringen Einfluß auf $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$. Die Hartree-Fock-Näherung liefert auch in dieser Hinsicht ein völlig falsches Bild, da in ihr ein lokales Moment ausschließlich auf Grund der ferromagnetischen Ordnung auftreten kann. Daher ist hier $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$ für $U < U_F^{HF}$ konstant und steigt dann für $U > U_F^{HF}$ sehr steil bis auf den Wert $\langle \hat{S}_i^2 \rangle_{\infty}^{HF}$ an.

In Abbildung 6.9 sind die Hopping-Reduktionsfaktoren q_{\uparrow} und q_{\downarrow} als Funktion von U dargestellt. In beiden Fällen wird das Minoritätsband für $U > U_F$ stärker als

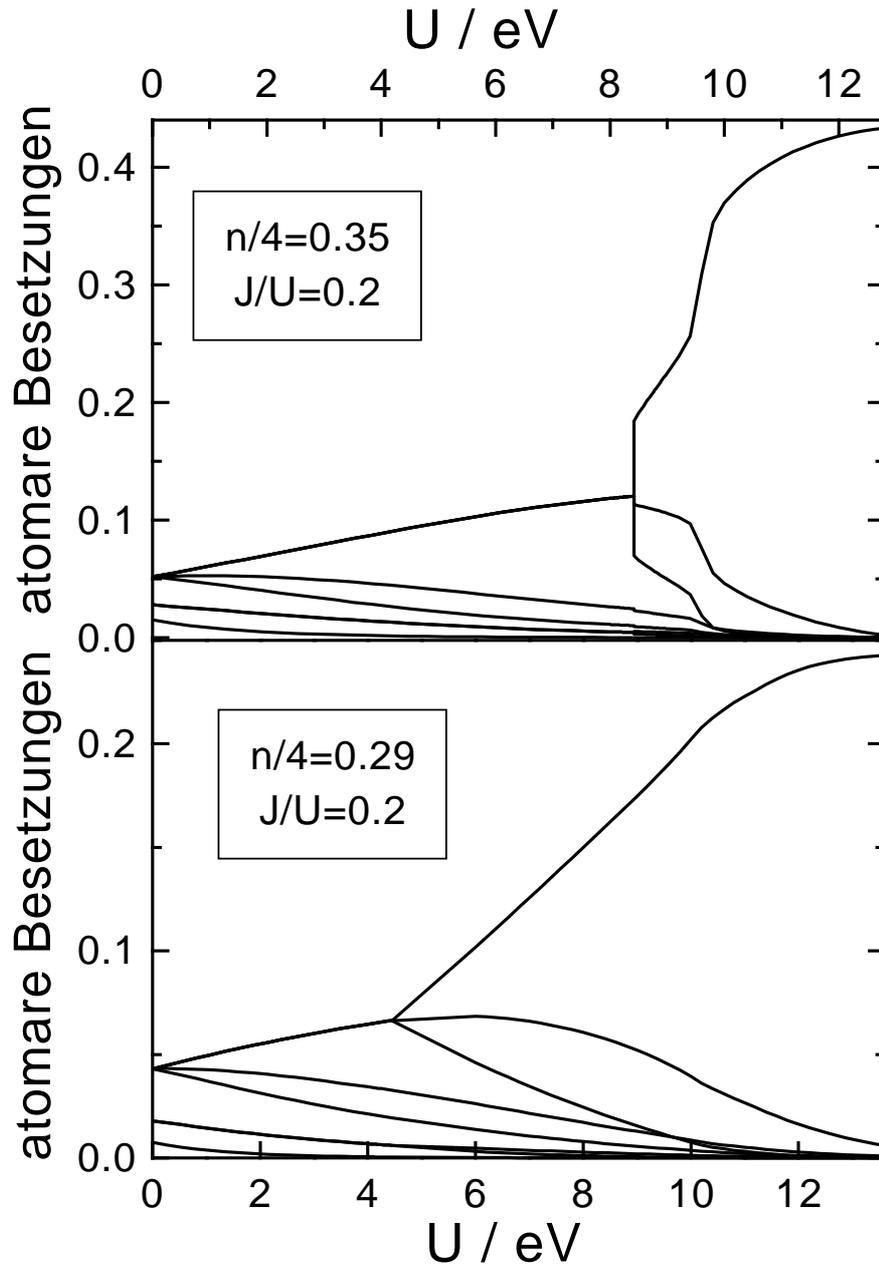


Abbildung 6.7: Variationsparameter für die Gutzwiller-Wellenfunktion mit voller atomarer Wechselwirkung als Funktion von U für die Bandfüllungen $n/4 = 0.29$ (oben), $n/4 = 0.35$ (unten) und mit dem Austausch $J = 0.2U$. Direkt nach dem ferromagnetischen Übergang haben die Parameter von oben nach unten die Anordnung $d_t^{\uparrow\uparrow}$, $d_t^{\downarrow\downarrow}$, d_t^0 , d_E , d_A , t_{\uparrow} , t_{\downarrow} , f .

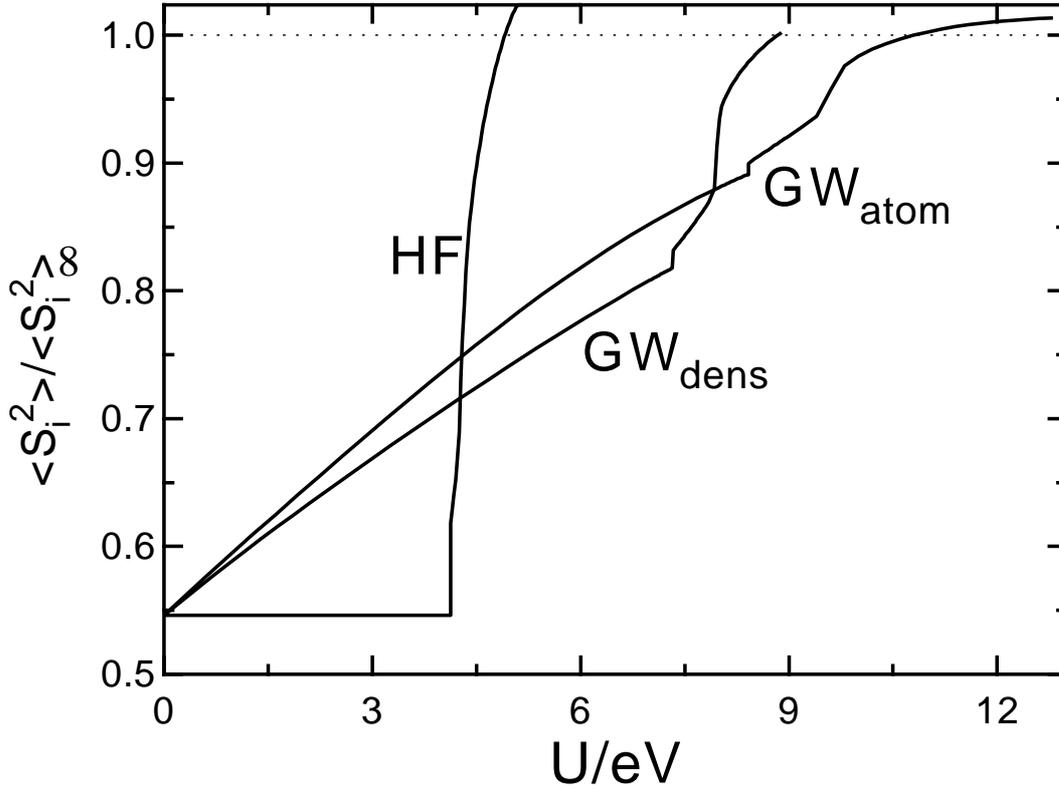


Abbildung 6.8: Wert des lokalen Spins $\langle \hat{S}_i^2 \rangle$ als Funktion von U in der Hartree-Fock-Näherung (HF) sowie für die beiden Gutzwiller-Wellenfunktion (GW_{atom} , GW_{dens}) für $J = 0.2U$ und $n/4 = 0.35$.

das Majoritätsband renormiert (d.h. $q_\uparrow > q_\downarrow$). Die Elektronen des Majoritatsbandes sind weniger in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt, weil sie seltener auf Elektronen des Minoritatsbandes treffen als umgekehrt. Obwohl Ladungsfluktuationen im Bereich $U \approx 12$ sehr stark unterdrückt sind und sich die lokalen Momente bereits voll ausgebildet haben (siehe Abbildungen 6.7 und 6.8), ist die effektive Masse der Ladungsträger doch nur gering erhöht. Ein solches Verhalten entspricht der Beobachtung in Systemen mit itineranten Ferromagnetismus. So weiß man aus Suszeptibilitätsmessungen oberhalb der Curie-Temperatur, daß in diesen Systemen lokale magnetische Momente vorhanden sind [8]. Zum anderen zeigen neuere Photoemissionsexperimente an Nickel daß die atomare Multiplettstruktur in den Spektren noch deutlich wiederzufinden ist [13]. Trotz der also offenbar relativ großen Coulombwechselwirkung sind Ferromagneten, wie Eisen und Nickel, gute Metalle mit nur moderat erhöhter effektiver Masse der Ladungsträger.

In Abbildung 6.10 sind die jeweiligen U - J Phasendiagramme für beide Bandfüllungen $n/4 = 0.29$ und $n/4 = 0.35$ dargestellt. Nach der Hartree-Fock-Theorie gibt es bei einem ausreichend großen U für beliebige Verhältnisse J/U eine ferromagnetische Instabilität. Demgegenüber scheint es im Gutzwiller-Verfahren einen kritischen Wert für J/U zu geben, unterhalb dessen keine ferromagnetische Ordnung auftritt. Da es

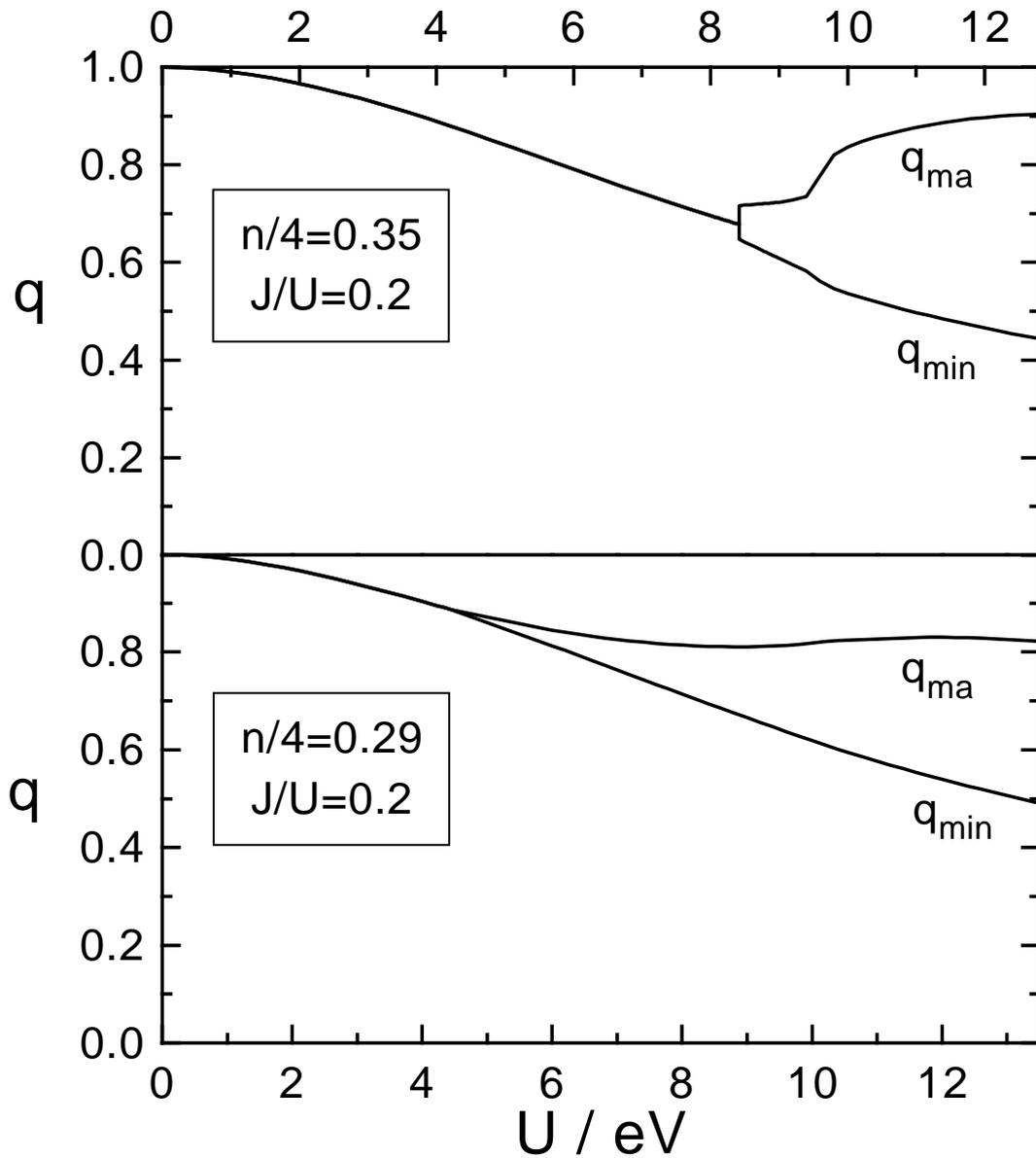


Abbildung 6.9: Hopping-Reduktionsfaktoren für das Majoritätsband $q_{ma} = q_{\uparrow}$ und das Minoritätsband $q_{min} = q_{\downarrow}$ als Funktion von U für die Bandfüllungen (a) $n/4 = 0.29$, (b) $n/4 = 0.35$ und mit dem Austausch $J = 0.2U$.

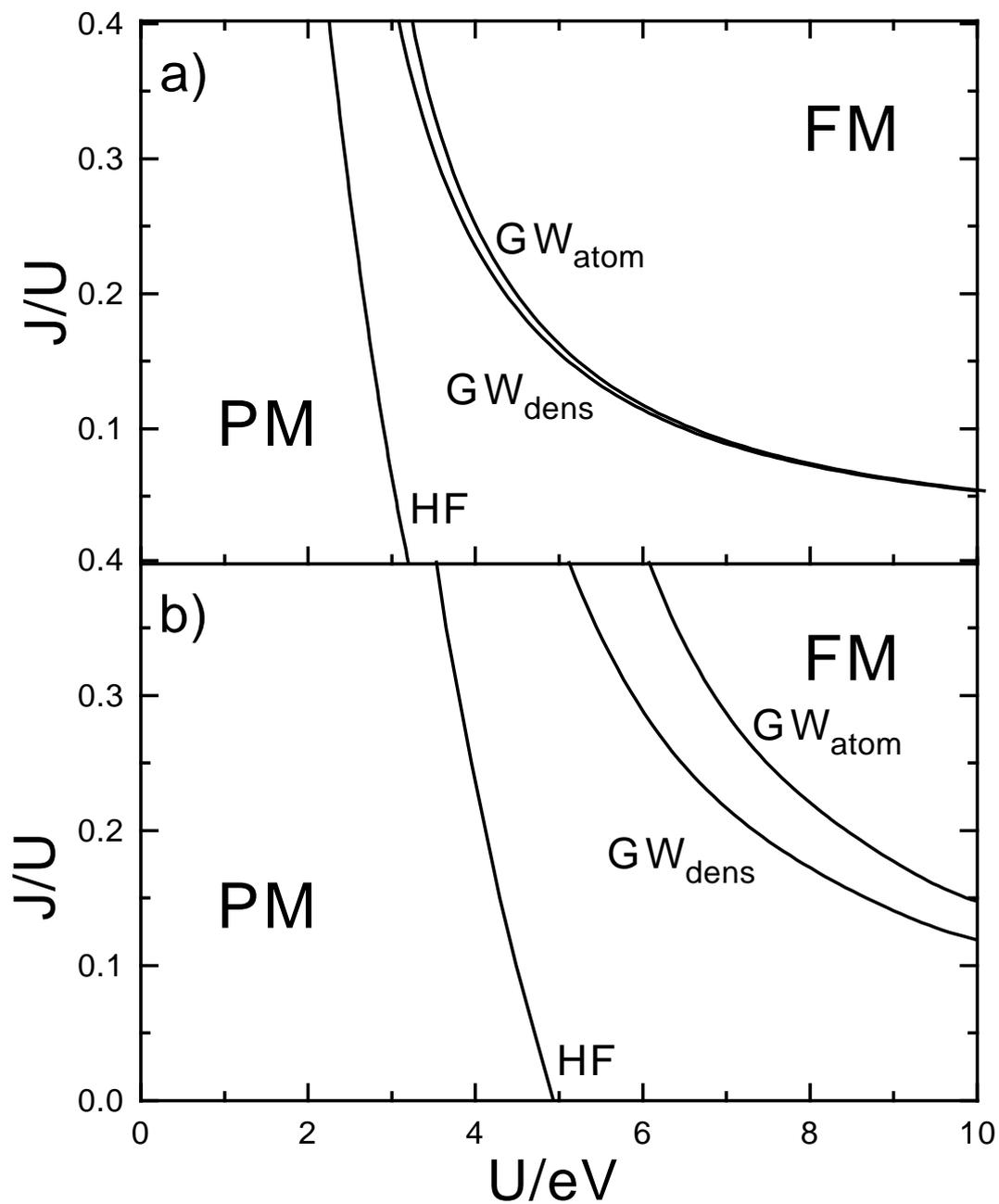


Abbildung 6.10: Ferromagnetisches U - J Phasendiagramm für die Hartree-Fock Näherung (HF) und für die Gutzwiller-Wellenfunktionen (GW_{atom} , GW_{dens}) bei den Bandfüllungen (a) $n/4 = 0.29$, (b) $n/4 = 0.35$; PM: Paramagnet, FM: Ferromagnet.

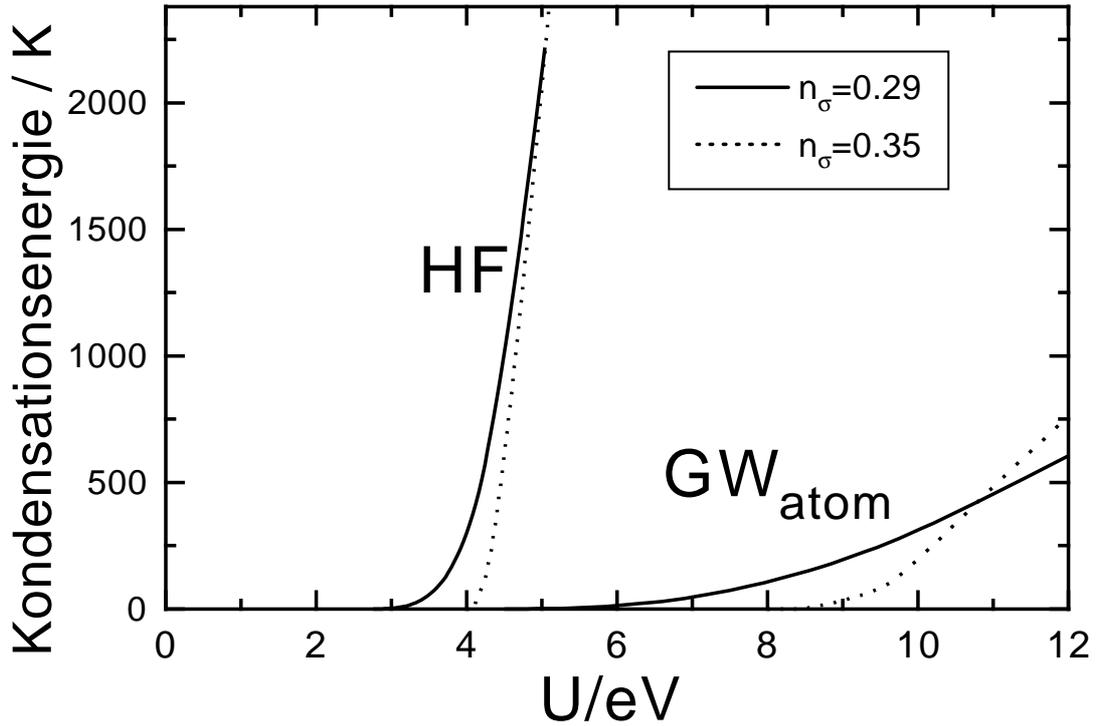


Abbildung 6.11: Kondensationsenergie als Funktion von U in der Hartree-Fock Näherung (HF) sowie für die beiden Gutzwiller-Wellenfunktion (GW_{atom} , GW_{dens}) für $J = 0.2U$ und $n/4 = 0.29$ bzw. $n/4 = 0.35$.

relativ schwer ist, den Bereich $U \gg 10$ eV numerisch zu untersuchen, kann zwar nicht prinzipiell ausgeschlossen werden, daß die Phasendiagrammkurve für $U \rightarrow \infty$ gegen $J/U = 0$ konvergiert. Es ist jedoch offenkundig, daß im Bereich moderater U -Werte (also für $U \approx 10$) ein endliches J zur Ausbildung ferromagnetischer Ordnung erforderlich ist.

Bei der Bandfüllung $n/4$ unterscheiden sich die Phasendiagramme für die beiden Gutzwiller-Wellenfunktionen kaum. Wegen der hohen Zustandsdichte bei der Fermi-Energie setzt der Ferromagnetismus in diesem Fall bei relativ kleinen Korrelationsparametern ein, und die unterschiedlichen Multiplettstrukturen haben daher keine große Bedeutung. Deutlicher treten diese Unterschiede bei $n/4 = 0.35$ zutage, da hier die Fermi-Energie abseits des Zustandsdichte-Maximums liegt und die kritischen Parameter U_F daher größer sind.

Abschließend ist in Abbildung 6.11 die Energiedifferenz zwischen dem paramagnetischen und dem ferromagnetischen Grundzustand als Funktion von U dargestellt. Bei den Gutzwiller-Wellenfunktionen ist diese Energie von der Größenordnung der Curie-Temperaturen, wie sie in herkömmlichen Ferromagneten auftreten, also im Bereich zwischen 100 K und 1000 K. Demgegenüber liefert die Hartree-Fock-Theorie nur in einem schmalen Bereich um $U \approx 4$ eV moderate Kondensationsenergien. Für $U > 5$ eV ist sie dagegen von der Größenordnung U .

Zusammenfassend läßt sich folgendes festhalten:

Itineranter Ferromagnetismus wird in einem Zwei-Band-Modell ganz wesentlich vom lokalen Austausch J beeinflusst. Nur für endliche Werte von J tritt der ferromagnetische Übergang bei moderaten Korrelationsparametern auf. Es erscheint daher zweifelhaft, ob das Ein-Band-Hubbard-Modell eine adäquate Beschreibung des itineranten Ferromagnetismus liefern kann. Andererseits haben wir festgestellt, daß Ferromagnetismus auch im Zwei-Band-Modell ein Effekt ist, der erst bei mittlerer Kopplung ($U \approx$ Bandbreite) auftritt. Somit liefern einfache Ein-Teilchen-Näherungen, wie die hier diskutierte Hartree-Fock-Theorie, unzureichende Ergebnisse.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit haben wir eine allgemeine Klasse von Variationswellenfunktionen zur Untersuchung von Mehr-Band-Hubbard-Modellen eingeführt. In Erweiterung des ursprünglichen Gutzwiller'schen Variationsansatzes zum Ein-Band-Hubbard-Modell handelt es sich hierbei um Ein-Teilchen-Wellenfunktionen $|\Phi_0\rangle$, aus denen energetisch ungünstige atomare Zustände mittels eines geeigneten Korrelationsoperators partiell herausprojiziert werden. Da der Korrelationsoperator Projektoren auf die atomaren Eigenzustände $|\Gamma_i\rangle$ eines jeden Gitterplatzes i enthält, liefern unsere Wellenfunktionen sowohl im unkorrelierten, wie auch im atomaren Limes die exakten Eigenzustände des jeweiligen Gesamtsystems. Für den zugrundegelegten Hamiltonoperator gibt es hierbei keinerlei Einschränkungen, weder hinsichtlich der Zahl der an jedem Platz beteiligten Orbitale noch der Symmetrie des Kristallgitters.

Im Limes unendlicher Raumdimension waren wir in der Lage, den Erwartungswert der Mehr-Band-Hamiltonoperatoren in den zugehörigen Wellenfunktionen weitgehend analytisch auszuwerten. Wir fanden einen Energieausdruck, der nur von den lokalen Besetzungen m_{Γ_i} und den Dichten $n_{i;\sigma}^0$ der Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ abhängt. Die atomaren Mehrfach-Besetzungen m_{Γ_i} (mit $|\Gamma_i| \geq 2$) dienen hierbei als Variationsparameter. Erwartungswerte für Einfach-Besetzungen sind dagegen Funktionen der Variationsparameter m_{Γ_i} sowie der Dichten $n_{i;\sigma}^0$ und müssen aus der Diagonalisierung einer Matrix gewonnen werden, deren Dimension gleich der Zahl der inäquivalenten Orbitale pro Gitterplatz ist. Im Falle von fünf d -Orbitalen in kubischer Umgebung ergäbe sich zum Beispiel eine zwei-dimensionale Matrix. Damit ist es zwar im allgemeinen nicht möglich, einen vollständig analytischen Ausdruck für die variationelle Grundzustandsenergie anzugeben, die Diagonalisierung der jeweiligen Matrizen wird aber in den meisten Fällen kein ernsthaftes numerisches Problem darstellen.

Zusätzliche numerische Probleme treten immer dann auf, wenn nicht entartete Orbitale zur gleichen Darstellung der Punktsymmetriegruppe gehören und lokale Fock-Terme daher nicht verschwinden. In diesem Fall muß bei vorgegebener Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ die lokale Ein-Teilchen-Dichtematrix zunächst diagonalisiert werden, bevor der Energieausdruck bezüglich der Variationsparameter m_{Γ_i} minimiert werden kann. Da auch $|\Phi_0\rangle$ im allgemeinen Variationsparameter enthält, wird

deren Variation durch das regelmäßige Nachdiagonalisieren möglicherweise deutlich erschwert.

Bei Hamiltonoperatoren mit reiner Dichte-Wechselwirkung ist die \tilde{Z} -Matrix diagonal. In diesem Fall kann daher ein vollständig analytischer Ausdruck für die variationelle Grundzustandsenergie angegeben werden. Für translationsinvariante Hamiltonoperatoren ließ sich dieser Ausdruck auch im Rahmen einer verallgemeinerten Gutzwiller-Näherung herleiten.

Die nunmehr zur Verfügung stehenden Energieausdrücke sind von so allgemeiner Gestalt, daß sie prinzipiell zur Untersuchung jedes realen Systems korrelierter Elektronen herangezogen werden können. Im Rahmen einer variationellen Methode lassen sich genau genommen nur Grundzustandseigenschaften eines Systems untersuchen, so z.B. die Magnetisierung, die magnetische Suszeptibilität oder die Form des Fermikörpers. Ausgehend von einer Fermiflüssigkeitsbeschreibung durch Landau-Parameter kann das hier vorgestellte Verfahren jedoch auch zur Untersuchung niederenergetischer Anregungen und bei endlichen Temperaturen eingesetzt werden. Somit gibt es mehrere Möglichkeiten, um die theoretischen Resultate mit experimentellen Daten zu vergleichen.

Als erste numerische Anwendung wurde ein Modell mit zwei e_g -Orbitalen pro Gitterplatz untersucht. Hierbei ging es im ersten Teil um das Auftreten von Brinkmann-Rice-Metall-Isolator-Übergängen bei halber Bandfüllung. Abgesehen vom Spezialfall verschwindender Austauschkopplung ($J = 0$) verlaufen diese Übergänge sowohl in den Variationsparametern als auch im Hopping-Reduktionsfaktor q unstetig. Dieses Verhalten unterscheidet sich grundsätzlich von demjenigen des Ein-Band-Modells.

Die Eigenschaften der Gutzwiller-Wellenfunktionen mit reiner Dichte- und voller atomarer Wechselwirkung weichen beim Brinkmann-Rice-Übergang umso stärker voneinander ab, je mehr sich die jeweiligen atomaren Multiplettspektren unterscheiden. So zeigen sich zum Beispiel im Sprung des q -Faktors beim Metall-Isolator-Übergang mit zunehmendem Verhältnis J/U immer deutlichere Abweichungen zwischen den beiden Wellenfunktionen. Die Vernachlässigung der austauschartigen Wechselwirkungen kann also in bestimmten Fällen die Eigenschaften des Systems beim Brinkmann-Rice-Übergang signifikant verändern.

Im zweiten Teil wurde die Ausbildung spontaner, ferromagnetischer Ordnung bei zwei verschiedenen Bandfüllungen untersucht. Der ferromagnetische Übergang ergibt sich bei relativ großen, aber trotzdem realistischen Korrelationsparametern U_F mit $1 < U_F/W < 2$. Hierzu ist allerdings ein endlicher Wert des lokalen Austauschs J von der Größenordnung $0.1 U_F$ erforderlich. Damit scheint die Bandentartung einen wesentlichen Anteil an der Ausbildung ferromagnetischer Ordnung zu haben.

Die Berücksichtigung der vollen atomaren Wechselwirkung stabilisiert die paramagnetische Phase im Vergleich zu den rein dichteartigen Wechselwirkungen. Daher tritt der Übergang in diesem Fall bei etwas größeren Korrelationsparametern auf. Der lokale Spin ist in beiden Fällen bereits in der paramagnetischen Phase weitgehend ausgebildet und nimmt mit dem Einsetzen der Magnetisierung nur noch schwach zu. Die ferromagnetische Kondensationsenergie besitzt über einen weiten Bereich von Korrelationsparametern U die Größenordnung der Curie-Temperaturen

($T_C \approx 500 K$), wie sie in den Übergangsmetallen auftreten.

Aufgrund der relativ großen Übergangsparameter U_F scheint es sich beim itineranten Ferromagnetismus um einen Effekt starker Elektronenkorrelationen zu handeln. Es ist daher fragwürdig, ob Ein-Teilchen-Theorien in der Lage sind, dieses Phänomen korrekt zu beschreiben. Zum Vergleich mit unseren variationellen Ergebnissen haben wir das Zwei-Band-Modell auch mit Hilfe einer Hartree-Fock-Näherung untersucht. Diese führte sowohl quantitativ als auch qualitativ zu deutlich anderen Ergebnissen. Da die Hartree-Fock-Näherung per Konstruktion ungenauer, als unser verallgemeinertes Gutzwiller-Verfahren ist, müssen wir unsere Ergebnisse als weitgehendes Versagen dieser Theorie zur Beschreibung von itinerantem Ferromagnetismus interpretieren.

Anhang A

Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung

In diesem Anhang werden wir die von Gutzwiller vorgeschlagene näherungsweise Auswertung des Ein-Band-Hubbard-Modells (3.1) mit Hilfe der Variationswellenfunktion (3.2) auf den Fall beliebig vieler Orbitale verallgemeinern. Bei dieser Verallgemeinerung müssen wir uns allerdings auf die Klasse der Hamiltonoperatoren mit reiner Dichte-Wechselwirkung beschränken. Zunächst stellen wir in Abschnitt A.1 eine Neuformulierung der Gutzwiller-Näherung zum Ein-Band-Modell vor. In Abschnitt A.2 werden wir dann sehen, daß sich die Erweiterung auf den Mehr-Band-Fall mit Hilfe dieser Neuformulierung problemlos durchführen läßt.

A.1 Die Gutzwiller-Näherung zum Ein-Band-Hubbard-Modell

Ziel dieses Abschnitts ist die approximative Bestimmung des Erwartungswertes

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_G} = \sum_{i,j} t_{i,j} \sum_{\sigma=1}^2 \langle \hat{c}_{i;\sigma}^+ \hat{c}_{j;\sigma} \rangle_{\Psi_G} + U \sum_i \langle \hat{m}_{i,12} \rangle_{\Psi_G} \quad (\text{A.1})$$

in der Gutzwiller-Wellenfunktion (3.2)

$$|\Psi_G\rangle = \prod_i g^{\hat{m}_{i,12}} |\Phi_0\rangle \quad (\text{A.2a})$$

$$= g^{\hat{M}_{12}} |\Phi_0\rangle . \quad (\text{A.2b})$$

Der Operator \hat{M}_{12} mißt die Gesamtzahl der doppelt besetzten Gitterplätze. Allgemein definieren wir für eine Besetzung I die Netto- und Brutto-Operatoren

$$\hat{M}_I = \sum_i \hat{m}_{i,I} , \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{N}_I = \sum_i \hat{n}_{i,I} . \quad (\text{A.4})$$

Die Gutzwiller-Näherung zur Auswertung des Erwartungswertes (A.1) wurde von Gutzwiller selbst in einer wenig transparenten Formulierung eingeführt [3]. Eine etwas klarere Herleitung findet sich bei Ogawa et al. [34] und Vollhardt [35]. Unsere Formulierung zum Ein-Band-Modell ähnelt derjenigen von Vulović und Abrahams [39].

Um zu einer mathematisch eindeutigen Formulierung der Gutzwiller-Näherung zu gelangen, ist es zunächst notwendig, eine lokale Basis für unseren Hilbertraum einzuführen. Wir definieren daher Basiszustände

$$|\Phi_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2}\rangle \equiv \prod_{i_1 \in \mathcal{N}_1} \prod_{i_2 \in \mathcal{N}_2} \hat{c}_{i_1;1}^+ \hat{c}_{i_2;2}^+ |0\rangle, \quad (\text{A.5})$$

in denen \mathcal{N}_1 und \mathcal{N}_2 jeweils Mengen von Gitterplätzen mit $N_1 = |\mathcal{N}_1|$ und $N_2 = |\mathcal{N}_2|$ Elementen in den Zuständen (d.h. mit Spin \uparrow und \downarrow) sind. Aufgrund der Vollständigkeit der Basis (A.5) können wir die Ein-Teilchen-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ in der Form

$$|\Phi_0\rangle = \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2} T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2) |\Phi_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2}\rangle, \quad (\text{A.6})$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)$ schreiben. Die Summe über \mathcal{N}_1 und \mathcal{N}_2 enthalte sämtliche N_1 - und N_2 -elementigen Teilmengen der Menge \mathcal{L} ($|\mathcal{L}| = L$) aller Gitterplätze. Damit ist hier bereits angenommen, daß auch $|\Psi_0\rangle$ eine jeweils feste Zahl von Elektronen in den Zuständen 1 und 2 besitzt. Da der Hamiltonoperator (3.1) mit den Anzahloperatoren \hat{N}_1 und \hat{N}_2 vertauscht, ist dies eine vernünftige Annahme. Damit erhalten wir für die Variationswellenfunktion (A.2)

$$|\Psi_G\rangle = \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2} g^{M_{12}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)} T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2) |\Phi_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2}\rangle, \quad (\text{A.7})$$

wobei die Funktion $M_{12}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)$ angibt, wieviele Gitterplätze doppelt besetzt sind, wenn sich die \uparrow (\downarrow) Elektronen auf den zu \mathcal{N}_1 (\mathcal{N}_2) gehörenden Plätzen befinden. Da die Zustände (A.5) nach Voraussetzung orthonormal sind, können wir die Norm und die Erwartungswerte in (A.1) folgendermaßen schreiben:

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2} g^{2M_{12}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)} |T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)|^2, \quad (\text{A.8a})$$

$$\langle \Psi_G | \hat{m}_{i,12} | \Psi_G \rangle = \sum_{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}'_2} g^{2M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}'_2 \cup i)} |T(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}'_2 \cup i)|^2. \quad (\text{A.8b})$$

$$\langle \Psi_G | \hat{c}_{i;1}^+ \hat{c}_{j;1} | \Psi_G \rangle = \sum_{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}_2} g^{M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}_2)} g^{M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup j, \mathcal{N}_2)} T^*(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}_2) T(\mathcal{N}'_1 \cup j, \mathcal{N}_2). \quad (\text{A.8c})$$

Bezüglich der Summen über \mathcal{N}'_1 und \mathcal{N}'_2 sind hierbei folgende Einschränkungen zu beachten,

$$i \notin \mathcal{N}'_1, \mathcal{N}'_2 \quad \text{und} \quad |\mathcal{N}'_1| = N_1 - 1, |\mathcal{N}'_2| = N_2 - 1 \quad \text{in (A.8b)}, \quad (\text{A.9a})$$

$$i, j \notin \mathcal{N}'_1 \quad \text{und} \quad |\mathcal{N}'_1| = N_1 - 1 \quad \text{in (A.8c)}. \quad (\text{A.9b})$$

Zur weiteren Auswertung der Gleichungen (A.8) benötigen wir Ausdrücke für die jeweiligen Produkte der Koeffizienten T . Diese können wir näherungsweise aus den entsprechenden Erwartungswerten in der unkorrelierten Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ erhalten. Zunächst gilt für die Norm

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2} |T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)|^2 = 1. \quad (\text{A.10})$$

In der Gutzwiller-Näherung nehmen wir nun an, daß alle Summanden in (A.10) den gleichen Wert haben. Dies bedeutet, daß jede räumliche Verteilung der Elektronen in der Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt. Hiermit folgt aus Gleichung (A.10)

$$|T(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)|^2 = \binom{L}{N_1}^{-1} \binom{L}{N_2}^{-1} \equiv P(L, N_1)P(L, N_2). \quad (\text{A.11})$$

Eine analoge Annahme machen wir für den Erwartungswert eines Hüpfoperators

$$\langle \Phi_0 | \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} | \Phi_0 \rangle \equiv \langle \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} \rangle_0 \quad (\text{A.12a})$$

$$= \sum_{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}_2} T^*(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}_2) T(\mathcal{N}'_1 \cup j, \mathcal{N}_2). \quad (\text{A.12b})$$

Erneut fordern wir, daß die Summanden in (A.12b) nicht von der speziellen Wahl der Mengen $\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}_2$ abhängen. Damit folgt aus (A.12)

$$T^*(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}_2) T(\mathcal{N}'_1 \cup j, \mathcal{N}_2) = P(L-2, N_1-1)P(L, N_2) \langle \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} \rangle_0. \quad (\text{A.13})$$

Nun sind wir in der Lage, auch die korrelierten Erwartungswerte (A.8) auszuwerten. Für die Norm erhalten wir

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = P(L, N_1)P(L, N_2) \sum_{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2} g^{2M_{12}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2)}. \quad (\text{A.14})$$

Die Summen über die Mengen \mathcal{N}_1 und \mathcal{N}_2 können wir durch eine Summe über die Zahl doppelt besetzter Plätze M_{12} ersetzen, wenn wir den kombinatorischen Faktor

$$C_{M_{12}}(L, N_1, N_2) = \frac{L!}{M_{12}!(N_1 - M_{12})!(N_2 - M_{12})!(L - N_1 - N_2 + M_{12})!} \quad (\text{A.15a})$$

$$= \frac{L!}{M_{12}!M_1!M_2!M_0!} \quad (\text{A.15b})$$

eingeführen. Dieser gibt an, wieviele Möglichkeiten existieren, N_1, N_2 Elektronen mit Spin \uparrow und \downarrow so auf das Gitter zu verteilen, daß genau M_{12} Plätze doppelt besetzt sind. Mit Hilfe von (A.15) können wir (A.14) schreiben als

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = P(L, N_1)P(L, N_2) \sum_{M_{12}} g^{2M_{12}} C_{M_{12}}(L, N_1, N_2). \quad (\text{A.16})$$

Für den Erwartungswert einer Doppelbesetzung (A.8b) erhalten wir analog

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{m}_{i,12} | \Psi_G \rangle &= P(L, N_1) P(L, N_2) \sum_{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}'_2} g^{2M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}'_2 \cup i)} \\ &= P(L, N_1) P(L, N_2) \sum_{M_{12}} g^{2M_{12}+2} C_{M_{12}}(L-1, N_1-1, N_2-1). \end{aligned} \quad (\text{A.17a})$$

Um diesen Ausdruck später durch die Norm (A.16) teilen zu können, bringen wir ihn zunächst auf die Form

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{m}_{i,12} | \Psi_G \rangle &= P(L, N_1) P(L, N_2) \\ &\quad \times \sum_{M_{12}} \left[g^{2M_{12}} C_{M_{12}}(L, N_1, N_2) \right] g^2 \frac{(N_1 - M_{12})(N_2 - M_{12})}{L(L - N_1 - N_2 + M_{12})}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Hierbei wurde verwendet, daß es im thermodynamischen Limes

$$L, N_1, N_2, M_{12} \rightarrow \infty \quad (N_1/L, N_2/L, M_{12}/L \text{ endlich}) \quad (\text{A.19})$$

gestattet ist, im Quotienten in Gleichung (A.18) die Ersetzung

$$L - N_1 - N_2 + M_{12} + 1 \simeq L - N_1 - N_2 + M_{12} \quad (\text{A.20})$$

vorzunehmen. Die Faktoren $P(L, N_1)^{-1}$, $P(L, N_2)^{-1}$ und $C_{M_{12}}(L, N_1, N_2)$ sind makroskopische Größen von der Ordnung $\exp(L)$. An einer späteren Stelle werden wir dies ausnutzen, um die Summe in (A.18) durch ihren größten Summanden zu ersetzen.

Einen ähnlichen Ausdruck wie (A.18) erhält man mit Hilfe von (A.13) für den Erwartungswert eines Hüpfoperators.

$$\langle \Psi_G | \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} | \Psi_G \rangle = \langle \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} \rangle_0 P(L-2, N_1-1) P(L, N_2) \sum_{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}'_2} g^{M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup i, \mathcal{N}'_2)} g^{M_{12}(\mathcal{N}'_1 \cup j, \mathcal{N}'_2)}. \quad (\text{A.21})$$

Auch hier können wir die Summen über \mathcal{N}'_1 und \mathcal{N}'_2 durch eine Summe über M_{12} ersetzen. Hierzu sind in (A.21) vier verschiedene Fälle zu unterscheiden, da die Gitterplätze i und j beim Hüpfprozess entweder von einem Elektron mit entgegengesetztem Spin besetzt oder leer sein können. Formal gibt also die vier Möglichkeiten (i) $i, j \notin \mathcal{N}_2$; (ii) $i \in \mathcal{N}_2, j \notin \mathcal{N}_2$; (iii) $j \in \mathcal{N}_2, i \notin \mathcal{N}_2$; (iv) $i, j \in \mathcal{N}_2$. Insgesamt können wir (A.21) daher schreiben als

$$\begin{aligned} \langle \Psi_G | \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} | \Psi_G \rangle &= \langle \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} \rangle_0 P(L-2, N_1-1) P(L, N_2) \sum_{M_{12}} g^{2M_{12}} \\ &\quad \times \left[C_{M_{12}}(L-2, N_1-1, N_2) + 2g C_{M_{12}}(L-2, N_1-1, N_2-1) \right. \\ &\quad \left. + g^2 C_{M_{12}}(L-2, N_1-1, N_2-2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Klammern wir auch hier den Faktor aus, der als Summand in der Norm (A.16) auftaucht, so folgt

$$\langle \Psi_G | \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} | \Psi_G \rangle = \langle \hat{c}_{i,1}^+ \hat{c}_{j,1} \rangle_0 P(L, N_1) P(L, N_2) \frac{L^2}{N_1(L - N_1)} \sum_{M_{12}} g^{2M_{12}} C_{M_{12}}(L, N_1, N_2)$$

$$\times \left[\frac{(N_1 - M_{12})(L - N_1 - N_2 + M_{12})}{L^2} + 2g \frac{(N_1 - M_{12})(N_2 - M_{12})}{L^2} + g^2 \frac{(N_1 - M_{12})(N_2 - M_{12})^2}{L^2(L - N_1 - N_2 + M_{12})} \right], \quad (\text{A.23})$$

wobei in den drei Quotienten erneut Zahlen von der Ordnung Eins vernachlässigt wurden.

Die Summe in Gleichung (A.16) besitzt ein makroskopisches Maximum bei einem bestimmten Wert \bar{M}_{12} und sich daraus ergebenden Werten \bar{M}_1 , \bar{M}_2 , \bar{M}_\emptyset . Auch die Summen in den Erwartungswerten (A.18) und (A.23) nehmen ihr Maximum bei \bar{M}_{12} an, da die Vorfaktoren der Ordnung Eins keinen Einfluß auf die Lage des makroskopischen Maximums haben. Wenn wir die beiden Erwartungswerte (A.18) und (A.23) später durch die Norm (A.16) teilen, können alle drei Summen über M_{12} jeweils durch den größten Summanden ersetzt werden. Die Bestimmung des Maximums führt nach Anwendung Stirling'scher Formel $X! \approx X^X$ auf eine Gleichung der folgenden allgemeinen Form

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(p^x \prod_i f_i(x)^{\alpha_i f_i(x)} \right) = 0, \quad (\text{A.24a})$$

in der die linearen Funktionen $f_i(x)$ die Bedingung

$$\sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial x} f_i(x) = 0 \quad (\text{A.24b})$$

erfüllen. Damit erhalten wir nach einer einfachen Rechnung

$$p \prod_i f_i(x)^{\alpha_i \frac{\partial}{\partial x} f_i(x)} = 1. \quad (\text{A.25})$$

Zum Beispiel folgt aus (A.15a) und (A.16) für die Norm: $f_1(x) = M_{12} = x$, $f_2(x) = N_1 - x$, $f_3(x) = N_2 - x$, $f_4(x) = L - N_1 - N_2 + x$, $\alpha_i = -1$, und $p = g^2$. Gleichung (A.25) ergibt dann direkt die wohlbekannte Maximalwertbedingung

$$g^2 = \frac{m_\emptyset m_{12}}{m_1 m_2} \quad (m_I \equiv \bar{M}_I/L), \quad (\text{A.26})$$

mit deren Hilfe wir den ursprünglichen Variationsparameter g durch den neuen Parameter m_{12} ersetzen können.

Die Erwartungswerte in (A.1) erhalten wir nun, indem wir die Ausdrücke (A.18) und (A.23) durch den größten Summanden bezüglich M_{12} ersetzen und diesen durch den größten Summanden der Norm teilen. Der Erwartungswert für eine Doppelbesetzung wird damit erwartungsgemäß zu

$$\langle \hat{m}_{i,12} \rangle_{\Psi_G} = g^2 \frac{m_1 m_2}{m_\emptyset} = m_{12}, \quad (\text{A.27})$$

wobei wir im zweiten Schritt Gleichung (A.26) verwendet haben. Analog erhalten wir aus (A.23)

$$\langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma} \rangle_{\Psi_G} = q_\sigma \langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma} \rangle_0, \quad (\text{A.28})$$

mit den q -Faktoren

$$\begin{aligned} q_1 &= m_1 m_0 + 2g m_1 m_2 + g^2 \frac{m_1 m_2^2}{m_0} = (\sqrt{m_1 m_0} + \sqrt{m_2 m_{12}})^2, \\ q_2 &= (\sqrt{m_2 m_0} + \sqrt{m_1 m_{12}})^2. \end{aligned} \quad (\text{A.29a})$$

Damit ergibt sich die variationelle Grundzustandsenergie des Hubbard-Modells in der Gutzwiller-Näherung zu

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi_G} = \sum_{i(\neq)j} t_{i,j} \sum_{\sigma=1}^2 q_\sigma \langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma} \rangle_0 + LU m_{12}. \quad (\text{A.30})$$

A.2 Die Gutzwiller-Näherung für Mehr-Band-Hubbard-Modelle

Bei der Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung müssen wir uns im folgenden auf die Klasse der Mehr-Band-Hubbard-Modelle mit rein dichteartigen Wechselwirkungen (2.3) beschränken. Für die verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen wählen wir die Darstellung (3.20), wobei die Variationsparameter in der Gutzwiller-Näherung als ortsunabhängig angesetzt werden müssen, d.h.

$$|\Psi_G\rangle = \prod_{I(|I|\geq 2)} g_I^{\hat{M}_I} \prod_{\sigma=1}^{2N} \eta_\sigma^{\hat{N}_\sigma} |\Psi_0\rangle. \quad (\text{A.31})$$

Bei solch einem Ansatz sollte dann aus Konsistenzgründen auch der Hamiltonoperator (2.1) translationsinvariant sein. Falls ein System mit mehr als einem Atom pro Einheitszelle untersucht werden soll, so bezeichnen wir mit σ alle verschiedenen Orbitale in der Einheitszelle. Die Hüpfterme zwischen Atomen innerhalb einer Einheitszelle führen dann im Ein-Teilchen-Operator \hat{H}_1 in (2.1) zu lokalen Beiträgen der Form $t_{i,i}^{\sigma,\sigma'} \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma'}$. Deren Auswertung ist jedoch in der Gutzwiller-Näherung unproblematisch.

Wie im Ein-Band-Fall entwickeln wir $|\Psi_0\rangle$ in einer lokalen Basis

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\tilde{\mathcal{N}}} T(\tilde{\mathcal{N}}) |\Phi_{\tilde{\mathcal{N}}}\rangle, \quad (\text{A.32a})$$

$$|\Phi_{\tilde{\mathcal{N}}}\rangle \equiv \prod_{\sigma} \prod_{i \in \mathcal{N}_\sigma} \hat{c}_{i,\sigma}^+ |0\rangle. \quad (\text{A.32b})$$

Hier und im folgenden verwenden wir die Abkürzungen

$$\tilde{\mathcal{N}} \equiv \{\mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_{2N}\}, \quad (\text{A.33a})$$

$$\tilde{N} \equiv \{N_1, \dots, N_{2N}\} \quad (\text{A.33b})$$

für die Teilmengen \mathcal{N}_σ von Gitterplätzen, in denen die Zustände σ jeweils besetzt sind, und den zugehörigen Mengen von Zahlen $N_\sigma = |\mathcal{N}_\sigma|$. Aufgrund der Hybridisierungsterme in (2.1) gibt es einen wesentlichen Unterschied zwischen (A.6)

und (A.32a). Die Summe über $\mathcal{N}_1, \dots, \mathcal{N}_{2N}$ enthält in (A.32a) alle möglichen Anzahlverteilungen N_1, \dots, N_{2N} der Elektronen, da die Besetzungsoperatoren \hat{N}_σ im allgemeinen nicht mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_1 in (2.1) vertauschen.

Analog zum Ein-Band-Fall benötigen wir im folgenden Ausdrücke für bestimmte Produkte der Koeffizienten T in (A.32a). Auch hier betrachten wir den Ein-Teilchen-Zustand $|\Psi_0\rangle$, um die Gutzwiller-Näherung zu formulieren. Zunächst gilt für die Norm

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_{\tilde{N}} |T(\tilde{N})|^2 = \sum_{\tilde{N}} \Omega(\tilde{N}), \quad (\text{A.34a})$$

$$\Omega(\tilde{N}) \equiv \sum_{\tilde{N}} |T(\tilde{N})|^2 \prod_{\sigma} \delta_{|\mathcal{N}_\sigma|, N_\sigma}, \quad (\text{A.34b})$$

wobei $\Omega(\tilde{N})$ die Wahrscheinlichkeit mißt, in $|\Psi_0\rangle$ genau N_1, \dots, N_{2N} Elektronen in den Zuständen $1, \dots, 2N$ vorzufinden. In der Gutzwiller-Näherung nehmen wir an, daß jeder Summand in (A.34b) für festes \tilde{N} den gleichen Wert hat. Damit erhalten wir

$$|T(\tilde{N})|^2 = \Omega(\tilde{N}) \prod_{\sigma} P(L, N_\sigma). \quad (\text{A.35})$$

Im allgemeinen ist es möglich, bestimmte Besetzungen in den Wellenfunktionen $|\Psi_0\rangle$ und $|\Psi_G\rangle$ zu fixieren. Zum Beispiel vertauscht der Operator für die Gesamtzahl der Spin- \uparrow (Spin- \downarrow) Elektronen mit \hat{H}_1 , da letzterer in der Regel keine Spin-Flip-Terme enthält. Insofern könnten wir $|\Psi_0\rangle$ und $|\Psi_G\rangle$ als Eigenzustände solcher Operatoren wählen (“kanonische Wellenfunktionen”). Weitere Erhaltungsgrößen ergeben sich, wenn gewisse Orbitale durch die Hybridisierungsterme in \hat{H}_1 nicht gemischt werden. Arbeitet man mit kanonischen Wellenfunktionen, so ergeben sich also bestimmte Randbedingungen für die Besetzungen N_σ . Die Anzahlverteilung $\Omega(\tilde{N})$ ist daher nur in einem d -dimensionalen Unterraum ($d < 2N$) des gesamten Besetzungsraums $\{N_1, \dots, N_{2N}\}$ ungleich Null, wobei $2N - d$ gleich der Zahl der Randbedingungen ist.

In dieser Herleitung wählen wir einen etwas eleganteren Weg. Wir arbeiten mit “großkanonischen” anstelle der kanonischen Wellenfunktionen. Die Funktionen $|\Psi_0\rangle$ und $|\Psi_G\rangle$ mögen also Anteile mit beliebigen Besetzungen $\{N_1, \dots, N_{2N}\}$ enthalten, so daß auch die Gesamtzahl der Elektronen $\sum_{\sigma} N_\sigma$ für diese Wellenfunktionen keine gute Quantenzahl mehr ist. Im thermodynamischen Limes führen die beiden unterschiedlichen Betrachtungsweisen jedoch zum selben Energiefunktional (vgl. [46]).

Im Falle der großkanonischen Wellenfunktion können wir die Anzahlverteilung $\Omega(\tilde{N})$ als kontinuierliche Funktion im gesamten $2N$ -dimensionalen Raum $\{N_1, \dots, N_{2N}\}$ ansehen. Da die Funktion $\Omega(\tilde{N})$ eine makroskopische Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellt, besitzt sie ein scharfes Maximum beim Erwartungswert

$$\tilde{N}^0 \equiv \{\bar{N}_1^0, \dots, \bar{N}_{2N}^0\} \quad (\text{A.36})$$

$$\bar{N}_\sigma^0 \equiv \langle \Psi_0 | \hat{N}_\sigma | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.37})$$

Im thermodynamischen Limes gilt an dieser Stelle

$$\left. \frac{\partial}{\partial N_\sigma} \Omega(\tilde{N}) \right|_{\tilde{N}=\tilde{N}^0} = 0, \quad (\text{A.38a})$$

und

$$\frac{\Omega(\{\bar{N}_1^0 + \Delta N_1, \dots, \bar{N}_{2N}^0 + \Delta N_{2N}\})}{\Omega(\tilde{N}^0)} \approx 1 \quad (\text{A.38b})$$

sofern hier die Zahlen $\Delta N_1, \dots, \Delta N_{2N}$ von der Ordnung Eins sind.

Neben Gleichung (A.35) benötigen wir noch Ausdrücke für die Produkte der Koeffizienten T , die bei der Auswertung von Hüpfprozessen entstehen. Erneut betrachten wir die entsprechenden unkorrelierten Erwartungswerte

$$\langle \Psi_0 | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi_0 \rangle = \sum_{\tilde{N}'} T^*(\tilde{N}'_{i,\sigma}) T(\tilde{N}'_{j,\sigma'}) = \sum_{\tilde{N}} \Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}), \quad (\text{A.39a})$$

$$\Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \equiv \sum_{\tilde{N}'} T^*(\tilde{N}'_{i,\sigma}) T(\tilde{N}'_{j,\sigma'}) \prod_{\sigma''} \delta_{|\mathcal{N}'_{\sigma''}|, N_{\sigma''}} \quad (i \notin \mathcal{N}'_\sigma, j \notin \mathcal{N}'_{\sigma'}). \quad (\text{A.39b})$$

Hierbei haben wir die Notation

$$\tilde{N}'_{i(j),\sigma(\sigma')} \equiv \{\mathcal{N}'_1, \dots, \mathcal{N}'_{\sigma(\sigma')} \cup i(j), \dots, \mathcal{N}'_{2N}\} \quad (\text{A.40})$$

eingeführt. Die Funktion $\Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N})$ gibt die Wahrscheinlichkeit für den Hüpfprozess eines Elektrons aus dem Zustand σ' am Platz j in das Orbital σ am Platz i unter der Nebenbedingung an, daß die Anzahlverteilung der übrigen Elektronen als $\tilde{N} = \{N_1, \dots, N_{2N}\}$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung (A.39b) kann immer in der Form

$$\Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) = \omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \Omega(\tilde{N}) \quad (\text{A.41})$$

geschrieben werden, wobei $\omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N})$ von der Ordnung Eins ist. Insbesondere gilt an der Stelle $\tilde{N} = \tilde{N}^0$

$$\omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}^0) = \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.42})$$

In der Gutzwiller-Näherung nehmen wir nun wieder an, daß alle Summanden in (A.39b) bezüglich der Summe über \tilde{N}' den gleichen Wert besitzen. Da die aus (A.39b) resultierenden Wahrscheinlichkeitsfaktoren in beiden Fällen $\sigma' = \sigma$ und $\sigma \neq \sigma'$ die gleiche Form

$$(\text{A.43a})$$

$$P(L-1, N_\sigma) P(L-1, N_{\sigma'}) = \frac{L^2}{(L-N_\sigma)(L-N_{\sigma'})} P(L, N_\sigma) P(L, N_{\sigma'}),$$

$$P(L-2, N_\sigma) = \frac{L^2}{(L-N_\sigma)^2} P(L, N_\sigma) \quad (\text{A.43b})$$

haben, erhalten wir in der Gutzwiller-Näherung

$$T^*(\tilde{\mathcal{N}}'_{i,\sigma})T(\tilde{\mathcal{N}}'_{j,\sigma'}) = \Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \frac{L^2}{(L - N_\sigma)(L - N_{\sigma'})} \prod_{\sigma''} P(L, N_{\sigma''}). \quad (\text{A.44})$$

Nun können wir auch die korrelierten Erwartungswerte berechnen. Zunächst folgt aus Gleichung (A.35) für die Norm

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \sum_{\tilde{N}} |T(\tilde{\mathcal{N}})|^2 \prod_{\sigma} \eta_{\sigma}^{2N_{\sigma}} \prod_{I(|I| \geq 2)} g_I^{2Z_I^{\mathcal{L}}(\tilde{\mathcal{N}})} \quad (\text{A.45a})$$

$$= \sum_{\tilde{N}} \Omega(\tilde{N}) \prod_{\sigma} P(L, N_{\sigma}) \eta_{\sigma}^{2N_{\sigma}} \sum_{\substack{\tilde{M} \\ (|N_{\sigma}| = N_{\sigma})}} \prod_{I(|I| \geq 2)} g_I^{2Z_I^{\mathcal{L}}(\tilde{\mathcal{N}})}. \quad (\text{A.45b})$$

Hierbei gibt $Z_I^{\mathcal{X}}(\tilde{\mathcal{N}})$ an, auf wievielen in der Menge \mathcal{X} enthaltenen Gitterplätzen eine Besetzung I vorliegt, sofern die Verteilung der Elektronen durch $\tilde{\mathcal{N}}$ gegeben ist. In (A.45) ist speziell $\mathcal{X} = \mathcal{L}$, die Menge aller Gitterplätze. Die Summe über \tilde{M} in (A.45b) können wir durch eine Summe über alle möglichen Mehrfach-Besetzungen $\tilde{M} \equiv \{M_{12}, \dots, M_{1, \dots, 2N}\}$ ersetzen,

$$\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle = \sum_{\tilde{N}} \Omega(\tilde{N}) \prod_{\sigma} P(L, N_{\sigma}) \eta_{\sigma}^{2N_{\sigma}} \sum_{\tilde{M}} C_{\tilde{M}}(L, \tilde{N}) \prod_{I(|I| \geq 2)} g_I^{2M_I}, \quad (\text{A.46})$$

wobei hier der Faktor

$$C_{\tilde{M}}(L, \tilde{N}) \equiv L! / \left(\prod_I M_I! \right) \quad (\text{A.47})$$

eingeführt wurde. Dieser gibt die Zahl der Möglichkeiten an, N_1, \dots, N_{2N} Elektronen so auf das Gitter zu verteilen, daß dabei genau $M_{12}, \dots, M_{1, \dots, 2N}$ Plätze eine Besetzung $(12), \dots, (1 \dots 2N)$ aufweisen. Die Zahl der leeren und der einfach besetzten Plätze ist hierbei über die Vollständigkeitsrelationen

$$M_{\emptyset} = L - \sum_{\sigma} N_{\sigma} + \sum_{I(|I| \geq 2)} (|I| - 1) M_I, \quad (\text{A.48a})$$

$$M_{\sigma} = N_{\sigma} - \sum_{\substack{I \\ (|I| \geq 2, \sigma \in I)}} M_I \quad (\text{A.48b})$$

festgelegt.

Wie im Ein-Band-Fall werden wir später sehen, daß alle relevanten Erwartungswerte, abgesehen von unterschiedlichen Vorfaktoren, die gleiche Form wie die Norm besitzen. Daher wird es möglich sein, alle Summen durch ihren größten Summanden zu ersetzen. Wir müssen jeweils den größten Term bezüglich der Summen über \tilde{M} und \tilde{N} finden. Zunächst betrachten wir die Summe über \tilde{M} in (A.45b). Nach der Anwendung der Stirling'schen Formel ergibt sich mit Hilfe von (A.48) erneut ein Extremwertproblem der Form (A.24). Damit finden wir als Verallgemeinerung von (A.26) direkt die Bedingungen

$$g_{12}^2 = \frac{m_{\emptyset} m_{12}}{m_1 m_2},$$

$$\begin{aligned} & \vdots & (m_I \equiv \overline{M}_I/L) & \quad (A.49) \\ g_{1\dots 2N}^2 &= \frac{(m_\emptyset)^{2N-1} m_{1\dots 2N}}{m_1 \dots m_{2N}}, \end{aligned}$$

mit deren Hilfe wir erneut die ursprünglichen Variationsparameter g_I durch die Größen m_I ersetzen können.

Zur Auswertung der Summe über die Brutto-Besetzungen \widetilde{N} in (A.46) müssen wir die Größen η_σ geeignet festlegen. Unser Ziel ist es, die explizite Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\Omega(\widetilde{N})$ überhaupt nicht bestimmen zu müssen. Hierzu fordern wir, daß die Summe über \widetilde{N} ihr Maximum genau dort annimmt, wo auch $\Omega(\widetilde{N})$ maximal ist, also an der Stelle \widetilde{N}^0 . Es soll also gelten

$$\overline{N}_\sigma/L \equiv n_\sigma \stackrel{!}{=} n_\sigma^0 \equiv \overline{N}_\sigma^0/L. \quad (A.50)$$

Diese Forderung ist durch eine geeignete Wahl der Parameter η_σ immer erfüllbar. Die Extremwertbedingung für (A.46) hat bezüglich N_σ die Form

$$0 = \left. \frac{\partial}{\partial N_\sigma} \left(\Omega(\widetilde{N}) \eta_\sigma^{2N_\sigma} \frac{P(L, N_\sigma)}{M_\sigma! M_\emptyset!} \right) \right|_{\widetilde{N}=\widetilde{N}^0} \quad (A.51a)$$

$$= \left. \frac{\partial}{\partial N_\sigma} \left(\eta_\sigma^{2N_\sigma} \frac{(L - N_\sigma)^{(L - N_\sigma)} N_\sigma^{N_\sigma}}{M_\sigma^{M_\sigma} M_\emptyset^{M_\emptyset}} \right) \right|_{\widetilde{N}=\widetilde{N}^0}, \quad (A.51b)$$

wobei wir hier die Stirling'sche Formel sowie Gleichung (A.38a) verwendet haben. Auch dieses Problem hat wieder die Form (A.24), so daß wir für die Parameter η_σ mit Hilfe von (A.25) direkt erhalten

$$\eta_\sigma^2 = \frac{1 - n_\sigma}{n_\sigma} \frac{m_\sigma}{m_\emptyset}. \quad (A.52)$$

Die Größen η_σ sind damit über die Gleichungen (A.48) als Funktion der Besetzungen n_σ und der Variationsparameter m_I festgelegt.

Bislang haben wir noch nicht wirklich gezeigt, daß die Werte \overline{N}_σ und \overline{M}_I , für die (A.46) maximal wird, tatsächlich auch die Erwartungswerte der entsprechenden Operatoren \hat{N}_σ und \hat{M}_I sind. Der Beweis dieser Aussage gelingt jedoch leicht und wird daher dem Leser überlassen. Wir können also im folgenden annehmen, daß

$$\overline{M}_I = L m_I = \frac{\langle \Psi | \hat{M}_I | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (A.53a)$$

$$\overline{N}_\sigma = L n_\sigma = \frac{\langle \Psi | \hat{N}_\sigma | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (A.53b)$$

im Rahmen der Gutzwiller-Näherung erfüllt ist.

Als letzten Schritt müssen wir nur noch den Erwartungswert eines Hüpfoperators bestimmen. Mit Hilfe von Gleichung (A.44) finden wir

$$\langle \Psi | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi \rangle = \sum_{\tilde{N}} H_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \Omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \eta_\sigma \eta_{\sigma'} \frac{L^2}{(L - N_\sigma)(L - N_{\sigma'})} \prod_{\sigma''} P(L, N_{\sigma''}) \eta_{\sigma''}^{2N_{\sigma''}}, \quad (\text{A.54a})$$

$$H_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) = \sum_{\substack{\tilde{N}' \\ (|\mathcal{N}'_\sigma| = N_\sigma)}} \prod_{I (|I| \geq 2)} \exp \left[\ln(g_I) \left(2Z_I^{\mathcal{L} \setminus \{i,j\}}(\tilde{N}') + Z_I^{\{i,j\}}(\tilde{N}'_{i,\sigma}) + Z_I^{\{i,j\}}(\tilde{N}'_{j,\sigma'}) \right) \right]. \quad (\text{A.54b})$$

Die Summe über \tilde{N}' in (A.54b) kann wieder durch eine Summe über die Mehrfach-Besetzungen \tilde{M} ersetzt werden. Wie im Ein-Band-müssen wir hierbei alle möglichen Besetzungen der Gitterplätze i und j berücksichtigen. Je nach Besetzung ergeben sich unterschiedliche Argumente in den entsprechenden kombinatorischen Faktoren der Form (A.47). Wir setzen im folgenden $g_I \equiv 1$ für $|I| \leq 1$, verwenden die Abkürzung $\delta_\sigma^I \equiv |\sigma \cap I|$ und erhalten damit für (A.54b)

$$H_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) = \sum_{\tilde{M}} \left(\prod_I g_I^{2M_I} \right) \sum_{I_i(\sigma \notin I_i)} \sum_{I_j(\sigma' \notin I_j)} g_{I_i \cup \sigma} g_{I_i} g_{I_j \cup \sigma'} g_{I_j} \quad (\text{A.55})$$

$$\times C_{\tilde{M}} \left(L - 2, \{N_1 - \delta_1^{I_i} - \delta_1^{I_j}, \dots, N_\sigma - \delta_\sigma^{I_j}, \dots, N_{\sigma'} - \delta_{\sigma'}^{I_i}, \dots, N_{2N} - \delta_{2N}^{I_i} - \delta_{2N}^{I_j}\} \right).$$

Man beachte, daß die Terme $\delta_\sigma^{I_j}$ und $\delta_{\sigma'}^{I_i}$ im Falle $\sigma = \sigma'$ wegen der Summenbeschränkung in (A.55) zu $\delta_\sigma^{I_j} = \delta_{\sigma'}^{I_i} = 0$ führen. Im thermodynamischen Limes folgt dann

$$C_{\tilde{M}} \left(L - 2, \{N_1 - \delta_1^{I_i} - \delta_1^{I_j}, \dots, N_\sigma - \delta_\sigma^{I_j}, \dots, N_{\sigma'} - \delta_{\sigma'}^{I_i}, \dots, N_{2N} - \delta_{2N}^{I_i} - \delta_{2N}^{I_j}\} \right)$$

$$= C_{\tilde{M}}(L, \tilde{N}) \left(\frac{M_\sigma}{M_\emptyset} \right)^{\delta_\sigma^{I_j}} \left(\frac{M_{\sigma'}}{M_\emptyset} \right)^{\delta_{\sigma'}^{I_i}} \frac{M_\emptyset^2}{L^2} \prod_{\substack{\sigma'' \\ (\sigma'' \neq \sigma, \sigma')}} \left(\frac{M_{\sigma''}}{M_\emptyset} \right)^{\delta_{\sigma''}^{I_i} + \delta_{\sigma''}^{I_j}}. \quad (\text{A.56})$$

Damit wird aus Gleichung (A.54a)

$$\langle \Psi | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi \rangle = \sum_{\tilde{N}} \Omega(\tilde{N}) \prod_{\sigma''} P(L, N_{\sigma''}) \eta_{\sigma''}^{2N_{\sigma''}} \sum_{\tilde{M}} \prod_I g_I^{2M_I} C_{\tilde{M}}(L, \tilde{N}) h_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}, \tilde{M}), \quad (\text{A.57a})$$

$$h_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}, \tilde{M}) = \omega_{i,j}^{\sigma,\sigma'}(\tilde{N}) \eta_\sigma \eta_{\sigma'} \frac{L^2}{(L - N_\sigma)(L - N_{\sigma'})} \sum_{I_i(\sigma \notin I_i)} \sum_{I_j(\sigma' \notin I_j)} g_{I_i \cup \sigma} g_{I_i} g_{I_j \cup \sigma'} g_{I_j}$$

$$\times \left(\frac{M_\sigma}{M_\emptyset} \right)^{\delta_\sigma^{I_j}} \left(\frac{M_{\sigma'}}{M_\emptyset} \right)^{\delta_{\sigma'}^{I_i}} \frac{M_\emptyset^2}{L^2} \prod_{\sigma'' (\neq \sigma, \sigma')} \left(\frac{M_{\sigma''}}{M_\emptyset} \right)^{\delta_{\sigma''}^{I_i} + \delta_{\sigma''}^{I_j}}. \quad (\text{A.57b})$$

Abgesehen vom Faktor (A.57b), der von der Ordnung Eins ist, hat (A.57a) die gleiche Form wie die Norm (A.46). Daher können wir im thermodynamischen Limes

die gesamte Summe durch ihren maximalen Wert ersetzen, der an der selben Stelle angenommen wird wie derjenige der Norm (A.46). Ersetzen wir die Faktoren η_σ mit Hilfe von Gleichung (A.52) und verwenden die Beziehung

$$g_{I_i \cup \sigma} g_{I_i} g_{I_j \cup \sigma'} g_{I_j} = \left(\frac{M_\emptyset}{M_\sigma} \right)^{\delta_{\sigma'}^{I_j}} \left(\frac{M_\emptyset}{M_{\sigma'}} \right)^{\delta_{\sigma'}^{I_i}} \prod_{\sigma'' (\neq \sigma, \sigma')} \left(\frac{M_\emptyset}{M_{\sigma''}} \right)^{\delta_{\sigma''}^{I_i} + \delta_{\sigma''}^{I_j}} \sqrt{\frac{M_{I_i \cup \sigma} M_{I_i}}{M_\emptyset M_\sigma}} \sqrt{\frac{M_{I_j \cup \sigma'} M_{I_j}}{M_\emptyset M_{\sigma'}}}, \quad (\text{A.58})$$

ergibt sich abschließend für den Erwartungswert eines Hüpfprozesses

$$\frac{\langle \Psi | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = q_{\sigma\sigma'} \langle \Psi_0 | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.59})$$

Die q -Faktoren haben dabei die Form

$$q_{\sigma\sigma} = \frac{1}{n_\sigma(1-n_\sigma)} \left[\sum_{I (\sigma \notin I)} \sqrt{m_{I \cup \sigma} m_I} \right]^2, \quad (\text{A.60a})$$

$$q_{\sigma\sigma'} = \sqrt{q_{\sigma\sigma} q_{\sigma'\sigma'}}. \quad (\text{A.60b})$$

Die Herleitung der Gleichungen (A.54)-(A.60) bleibt ebenfalls gültig, wenn $i = j$ und $\sigma \neq \sigma'$ gesetzt wird. Damit kann der Hamiltonoperator (2.1) auch eine Basis von mehr als einem Atom pro Gitterplatz enthalten.

Insgesamt erhalten wir in der Gutzwiller-Näherung für die variationelle Grundzustandsenergie des Hamiltonoperators (2.1)

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} t_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \sqrt{q_{\sigma\sigma'}} \langle \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} \rangle_0 + L \sum_{\sigma} \epsilon_{\sigma} n_{\sigma} + L \sum_I U_I m_I. \quad (\text{A.61})$$

Die erste Summe ist hierbei so zu verstehen, daß entweder $i \neq j$ oder $\sigma \neq \sigma'$ ist. Für translationsinvariante Gutzwiller-Wellenfunktionen erhält man den Energieausdruck (A.61) auch über die diagrammatische Auswertung in unendlicher Raumdimension (siehe Gleichung (5.17b)).

Anhang B

Gruppentheoretische Anmerkungen

In diesem Anhang wird gezeigt, daß lokale Hüpfwartungswerte verschwinden,

$$\langle \Phi_0 | \hat{c}_{i;(b,\sigma)}^+ \hat{c}_{i;(b',\sigma)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (b \neq b') , \quad (\text{B.1})$$

falls folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Orbitale b und b' sind entweder entartet oder gehören zu unterschiedlichen Darstellungen der Punktsymmetriegruppe. Liegt der erste Fall vor, so darf die Entartung nicht zufällig sein, d.h. b und b' müssen dann zu einer gemeinsamen Darstellung gehören.
2. Die Ein-Teilchen-Produktwellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ ist Eigenzustand eines Ein-Teilchen-Hamiltonoperators H_0^{eff} , der die Symmetrie des Gitters besitzt, und zusätzlich unter allen Punktsymmetrieeoperationen des Gitters invariant ist.

Der Spinindex σ hat in Gleichung (B.1) offenbar keine Bedeutung und wird daher im folgenden Beweis weggelassen. Die Ausgangsorbitale $|\varphi_{i;b}\rangle$ definieren Bandzustände

$$|\varphi_{k;b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{ikR_i} |\varphi_{i;b}\rangle , \quad (\text{B.2})$$

mit Hilfe derer wir die Ein-Teilchen-Eigenzustände von H_0^{eff} schreiben können als

$$|\psi_{k;\beta}\rangle = \sum_b u_{b,\beta}(k) |\varphi_{k;b}\rangle . \quad (\text{B.3})$$

Hierbei sind die Koeffizienten $u_{b,\beta}(k)$ Elemente einer unitären Matrix. Die Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ hat damit die Form

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\beta} \prod_{k_{\beta}} c_{k_{\beta};\beta}^+ |0\rangle . \quad (\text{B.4})$$

Bezüglich der Produkte über k_{β} ist zu beachten, daß bei der Besetzung eines bestimmten Zustandes $|\bar{k}_{\beta}\rangle$ in (B.4) auch alle zum Stern von \bar{k}_{β} gehörenden Zustände

besetzt werden müssen. Andernfalls wäre $|\Phi_0\rangle$ nicht invariant unter den Symmetrioperationen des Gitters.

Da $|\Phi_0\rangle$ nach den obigen Voraussetzungen insbesondere translationsinvariant ist, können wir den Erwartungswert in (B.1) schreiben als

$$\langle \hat{c}_{i;b}^+ \hat{c}_{i;b'} \rangle_0 = \frac{1}{L} \sum_i \langle \hat{c}_{i;b}^+ \hat{c}_{i;b'} \rangle_0 \quad (\text{B.5a})$$

$$= \frac{1}{L^2} \sum_i \sum_{k,k'} e^{i(k-k')R_i} \langle \hat{c}_{k;b}^+ \hat{c}_{k';b'} \rangle_0 \quad (\text{B.5b})$$

$$= \frac{1}{L} \sum_k \sum_\beta u_{b,\beta}^*(k) u_{b',\beta}(k) n_{k;\beta}, \quad (\text{B.5c})$$

wobei

$$n_{k;\beta} \equiv \langle \Phi_0 | \hat{c}_{k;\beta}^+ \hat{c}_{k;\beta} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{B.6})$$

Der Erwartungswert $n_{k;\beta}$ hat voraussetzungsgemäß den gleichen Wert für alle k , die zum selben Stern gehören. Zum Beweis von (B.1) genügt es also zu zeigen, daß der Summand in (B.5c) für jede Summation über einen Stern in allgemeiner Lage verschwindet. Die Menge aller Sterne, die sich nicht in allgemeiner Lage befinden, besitzt im thermodynamischen Limes nur das Maß Null, da es sich hierbei allenfalls um Flächen im k -Raum handelt. Wir werden also im folgenden beweisen, daß

$$\sum_G u_{b,\beta}^*(\tilde{G}k) u_{b',\beta}(\tilde{G}k) = 0, \quad (\text{B.7})$$

wobei G über alle Elemente der Punktsymmetriegruppe summiert. Hierzu wenden wir nacheinander eine Symmetrioperation \hat{T}_G auf beide Seiten von Gleichung (B.3) an. Für die linke Seite erhalten wir

$$\hat{T}_G |\psi_{k;\beta}\rangle = |\psi_{\tilde{G}^{-1}k;\beta}\rangle \quad (\text{B.8a})$$

$$= \sum_b u_{b,\beta}(\tilde{G}^{-1}k) |\varphi_{\tilde{G}^{-1}k;b}\rangle. \quad (\text{B.8b})$$

Für die rechte Seite folgt

$$\hat{T}_G \sum_b u_{b,\beta}(k) |\varphi_{k;b}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_b u_{b,\beta}(k) \hat{T}_G \sum_i e^{ikR_i} |\varphi_{R_i;b}\rangle \quad (\text{B.9a})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_b u_{b,\beta}(k) \sum_i e^{ikR_i} \hat{T}_G |\varphi_{R_i;b}\rangle. \quad (\text{B.9b})$$

Die Wirkung von \hat{T}_G auf $|\varphi_{R_i;b}\rangle$ läßt sich im Ortsraum analysieren,

$$\hat{T}_G \varphi_{R_i;b}(r) = \varphi_{R_i;b}(\tilde{G}r) \quad (\text{B.10a})$$

$$= \sum_{b'} D_{b,b'}^G \varphi_{\tilde{G}^{-1}R_i;b'}(r), \quad (\text{B.10b})$$

wobei wir hier die orbitalen Darstellungsmatrizen D^G eingeführt haben. Hiermit erhalten wir in (B.9b)

$$\hat{T}_G \sum_b u_{b,\beta}(k) |\varphi_{k;b}\rangle = \sum_b u_{b,\beta}(k) \sum_{b'} D_{b,b'}^G \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i(\tilde{G}^{-1}k)R_i} |\varphi_{R_i;b}\rangle \quad (\text{B.11a})$$

$$= \sum_b u_{b,\beta}(k) \sum_{b'} D_{b,b'}^G |\varphi_{\tilde{G}^{-1}k;b'}\rangle. \quad (\text{B.11b})$$

Durch einen Koeffizientenvergleich von (B.11b) mit (B.8b) ergibt sich

$$u_{b,\beta}(\tilde{G}^{-1}k) = \sum_{b'} u_{b',\beta}(k) D_{b',b}^G. \quad (\text{B.12})$$

Für die zu beweisende Gleichung (B.8b) erhalten wir mit Hilfe von (B.12)

$$\sum_G u_{b,\beta}^*(\tilde{G}k) u_{b',\beta}(\tilde{G}k) = \sum_{b'',b'''} u_{b'',\beta}^*(k) u_{b''',\beta}(k) \sum_G (D_{b,b''}^G)^* (D_{b',b'''}^G)^*. \quad (\text{B.13})$$

Da die rechts stehende Summe über G nach dem Orthogonalitätstheorem der Gruppentheorie verschwindet [57], ist Gleichung (B.8b) hiermit bewiesen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **276**, 238 (1963); *ibid.* A **277**, 237 (1964); *ibid.* A **281**, 401 (1964).
- [2] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition - Models und Methods*, Springer Tracts in Modern Physics **137** (Springer, Berlin, 1997).
- [3] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. **10**, 159 (1963); Phys. Rev. **134**, A923 (1964); *ibid.* **137**, A1726 (1965).
- [4] J. B. Goodenough, Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958); J. Kanamori, *ibid.* **10**, 87 (1959); P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [5] S. Feldkemper, *Theorie der magnetischen Kopplung von 3d-Ionen in nichtmetallischen Verbindungen*, Dissertation, Dortmund (1995).
- [6] C. Herring in *Magnetism, Vol. IV*, ed. by G. T. Rado und H. Suhl (Academic Press, New York, 1966).
- [7] H. Capellmann (Ed.), *Metallic Magnetism*, Topics in Current Physics, Vol **42** (Springer, Berlin-Heidelberg, 1987)
- [8] T. Morija, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Systems*, Springer Series in Solid-State Sciences **56** (Springer, Berlin, 1985)
- [9] M. Ulmke, Euro. Phys. J. B **1**, 301 (1998)
- [10] D. Vollhardt, N. Blümer, K. Held, M. Kollar, J. Schlipf und M. Ulmke, Z. Phys. B **103**, 283 (1997)
- [11] V. R. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, *Calculated Properties of Metals* (Pergamon Press, New York, 1978).
- [12] J. Callaway, in Proc. Int. Conf. on 'Physics of Transition Metals, 1980' (Ed. P. Rhodes), Inst. of Physics, Bristol, Conf. Ser. Vol. **55** (1981).
- [13] B. Sibkovic et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 3510 (1997)
- [14] M. Nakamura et al, Phys. Rev. B **73**, 2891 (1994); J. B. Torrance et al, Phys. Rev. B **45**, 8209 (1992); M. Yethiraj, J. Sol. State Chem. **88**, 53 (1990).

- [15] J. Zaanen, G. A. Sawatzki und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 4 (1985); J. B. Torrance et. al., J. Sol. State Chem. **90**, 168 (1991).
- [16] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2nd edition (Taylor und Francis, London, 1990).
- [17] W. F. Brinkman und T. M. Rice, Phys. Rev. B **2**, 4302 (1970).
- [18] J. Bünemann, F. Gebhard und W. Weber, J. Phys. Cond. Matt. **8**, 7343 (1997).
- [19] J. Bünemann, W. Weber und F. Gebhard, Phys. Rev. B **57**, 6896 (1998).
- [20] E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantenmechanik*, 6. Auflage (Aula Verlag, Wiesbaden, 1988).
- [21] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
- [22] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* (McGraw Hill, New York, 1962).
- [23] S. Sugano, Y. Tanabe und H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Pure and Applied Physics **33** (Academic Press, New York, 1970).
- [24] W. Metzner und D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
- [25] D. Vollhardt in *Correlated Electron Systems*, Vol. 9, ed. by V. J. Emery (World Scientific, Singapore, 1993), p. 57; Int. J. Mod. Phys. B **3**, 2189 (1989).
- [26] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth und M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [27] D. Pines und P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids*, 2nd edition (Addison-Wesley, New York, 1988).
- [28] P. Nozières, *Interacting Fermi Systems*, (Addison-Wesley, Reading, 1964).
- [29] P. G. J. van Dongen, F. Gebhard und D. Vollhardt, Z. Phys. B **76**, 199 (1989)
- [30] W. Metzner und D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **59**, 121 (1987); Phys. Rev. B **37**, 7382 (1988).
- [31] F. Gebhard und D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **59**, 1472 (1987); Phys. Rev. B **38**, 6911 (1988).
- [32] F. Gebhard, Phys. Rev. B **41**, 9452 (1990).
- [33] H. Yokoyama und H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1490 (1987); *ibid.* 3570 (1987); *ibid.* 3582 (1987).
- [34] T. Ogawa, K. Kanda und T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **53**, 614 (1975).

- [35] D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. **56**, 99 (1984).
- [36] F. Takano und M. Uchinami, Prog. Theor. Phys. **53**, 1267 (1975); J. Florencio und K. A. Chao, Phys. Rev. B **14**, 3121 (1976).
- [37] W. Metzner, Z. Phys. B **77**, 253 (1989).
- [38] P. Fazekas, B. Menge und E. Müller-Hartmann, Z. Phys. B **78**, 69 (1990).
- [39] V. Z. Vulović und E. Abrahams, Phys. Rev. B **36**, 2614 (1987).
- [40] C. M. Varma, W. Weber und L. J. Randall, Phys. Rev. B **33**, 1015 (1985); T. M. Rice und K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **55**, 995, 2093 (E) (1985); Phys. Rev. B **34**, 6420 (1986).
- [41] K. A. Chao und M. C. Gutzwiller, J. Appl. Phys. **42**, 1420 (1971).
- [42] K. A. Chao, Phys. Rev. B **4**, 4034 (1971); *ibid.* **8**, 1088 (1973); J. Phys. C **7**, 127 (1974).
- [43] T. Okabe, J. Phys. Soc. Japan **65**, 1056 (1996).
- [44] T. Okabe, J. Phys. Soc. Japan **66**, 2129 (1997).
- [45] J. Büнемann und W. Weber, Physica B **230-232**, 412 (1997); Phys. Rev. B **55**, 4011 (1997).
- [46] J. Büнемann, *Erweitertes Gutzwiller-Verfahren für $n(\geq 2)$ Orbitale*, Diplomarbeit, Dortmund (1996)
- [47] J. Büнемann, Euro. Phys. J. B (1998)
- [48] F. Gebhard, Phys. Rev. B **44**, 992 (1991).
- [49] G. Kotliar und A. E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **57**, 1362 (1986).
- [50] H. Hasegawa, J. Phys. Soc. Japan **66**, 1391 (1997); *ibid.*, 3522 (1997); Phys. Rev. B **56**, 1196 (1997).
- [51] R. Frésard und G. Kotliar, Phys. Rev. B **56**, 12909 (1997).
- [52] K. Elk und W. Gasser, *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1979)
- [53] A. L. Fetter und J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [54] A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **47**, 331 (1975).
- [55] J. C. Slater und G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [56] J. P. Lu, Phys. Rev. B **49**, 5687 (1994); Mod. Phys. B **10**, 3717 (1996).

- [57] H. W. Streitwolf, *Gruppentheorie in der Festkörperphysik*, (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965)

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Weber danken. Sein stetiges Interesse am Fortgang des mit dieser Arbeit verbundenen Projekts und die zahlreichen daraus resultierenden Diskussionen haben ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Gebhard. Meine Besuche am Institut-Laué-Langevin, die von ihm initiiert und organisiert wurden, haben nicht nur einen erheblichen Anteil an der erfolgreichen Durchführung dieses Projekts gehabt, sondern auch ganz wesentlich zur Erweiterung meines physikalischen Horizonts beigetragen. Darüber hinaus danke ich ihm für die sprachliche und inhaltliche Unterstützung bei der Formulierung meines Papers zur Verallgemeinerung der Gutzwiller-Näherung.

Herrn Prof. Dr. P. Nozières danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel, die meine Reisen nach Grenoble ermöglicht haben.

Für die bereitwillige Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Keiter.

Frau Dr. I. Himberg, Herrn Dipl. Phys. O. Leisering und Herrn D. Bolege danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.