

MULTIBAND-GUTZWILLER-METHODE
FÜR NICKELOXID

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereiches Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von
Stefan Weiser

Juli 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2005

Vorsitzender und Dekan: Prof. Dr. M. Tolan

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Stolze

Vertreter der promovierten
wissenschaftlichen Mitarbeiter: Dr. B. Patton

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Theorie	7
2.1	Der Formalismus	7
2.1.1	Der Hamilton-Operator	7
2.1.2	Die Gutzwiller-Wellenfunktionen	9
2.2	Die Durchführung der Minimierung	13
2.3	Die Anwendung auf reale Materialien	15
2.4	Das Problem des Ladungsflusses	18
3	Die Umsetzung in ein Programm	23
3.1	Die verschiedenen Berechnungsschritte	23
3.1.1	Die Berechnung der Bandstruktur	23
3.1.2	Die Berechnung des atomaren Hamiltonians	27
3.1.3	Minimierung der inneren Variationsparameter	33
4	Numerische Ergebnisse	37
4.1	Die Minimierung der äußeren Variationsparameter	37
4.2	<i>Charge flow</i> -Methode: Bestimmung des Mott-Hubbard-Gaps	46
4.3	Ergänzende Ergebnisse mit <i>chemical potential</i>	52

4.4	Energieabsenkung durch Variation - Besetzung der Zustände .	55
4.5	Abschätzung der Heisenberg-Kopplungskonstanten	59
4.6	Die Quasiteilchen-Bandstrukturen	64
5	Zusammenfassung	77
A	Die Hund'schen Regeln	83
B	Der LDA-Formalismus	87
C	Tight-Binding-Formalismus	91
D	Tight-Binding-Parameter	95
E	Die $e-e$-WW für reelle d-Orbitale	97
	Literaturverzeichnis	101
	Danksagung	109

Kapitel 1

Einleitung

Materialien mit magnetischen Eigenschaften haben von je her für Verwunderung und Überraschungen gesorgt. Ihre Eigenschaften waren teilweise so unverständlich, daß man ihnen sogar magische Eigenschaften nachsagte. Der Glaube an das magische ist historisch durchaus in dem fehlenden Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse zu verstehen, zumal Materialien mit makroskopisch beobachtbaren magnetischen Eigenschaften recht selten sind.

Im Periodensystem der Elemente finden sich die bekanntesten magnetischen Elemente in der Reihe der $3d$ -Übergangsmetalle, namentlich Eisen, Kobalt und Nickel.

Nickel wurde schon im Altertum in dem Erz Kupfernickel für die Bronzeherstellung verwendet, wobei es zum einen nicht als Beimischung identifiziert wurde und zum anderen der Qualität sogar schadete. Aus diesen Grund wurden Nickel und Kobalt bei Bergleuten Schimpfworte und die Ähnlichkeit der Worte Kobold und Kobalt ist nicht zufällig. Ist doch ein Kobold ein kleiner Berg-/Erdgeist, der es liebt so seinen kleinen Schabernack mit den Menschen zu spielen. Das deutsche Adjektiv "nickelig" zeugt auch heute noch für die Hinterhältigkeit und Boshaftigkeit, die das Nickel in den Erzen darstellte.

Rätsel geben die Übergangsmetalle den Menschen immer noch reichlich auf. Glaubt man bei den Hauptgruppen-Elementen nun weitgehend verstanden zu haben, wie die Valenzelektronen sich in den s - und p -Orbitalen der Atome anordnen und im Festkörper verhalten, so sind die stark gebundenen Elektronen, die man bei den d - und bei den f -Orbitalen der Übergangsmetalle, der Lanthanide und der Actinide berücksichtigen muß, in ihrer Zwitterstellung zwischen lokalisiert und delokalisiert noch immer ein in großen Teilen unverstandenes Phänomen.

Im Atom kann man mit Hilfe des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regeln die Besetzung der offenen Schalen im wesentlichen verstehen. Wendet man seinen Blick auf einen makroskopischen Festkörper, bestehend aus ungefähr 10^{23} Atomen pro cm^3 , so betrachtet man in der Regel einen Kristall mit einer genau definierten räumlich-periodischen Anordnung der Atome. Die Beschreibung der Elektronen eines Kristalls wurde zuerst von Bloch [1] in seinen Arbeiten zur elektrischen Leitfähigkeit für nahezu "freie" Elektronen bekannt. Die Bloch'sche Methode führt auf periodische Zustände, die "Blochzustände", welche zu einer immensen Vereinfachung in der Beschreibung der elektronischen Struktur führen. Sie bilden die Basis der Energiebänder der quasifreien Kristallelektronen. Innerhalb dieses Einteilchenbildes wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als eine relativ kleine Störung berücksichtigt.

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wird versucht, die Eigenschaften der Übergangsmetalle theoretisch zu beschreiben. Hierbei haben sich zwei gegensätzliche Ansätze zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften ergeben, die mit all ihren Stärken und Schwächen in der Beschreibung sehr kontroverse Diskussionen hervorgebracht haben. Auf der einen Seite gibt es, ausgehend von den Ideen von Slater, Stoner und Wohlfarth die Annahme, die Valenzelektronen können sich im periodischen Gitter als quasifreie Elektronen bewegen [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Diese Sichtweise beinhaltet auch die partiell besetzten $3d$ -Zustände in den Elementkristallen der Eisengruppe und beschreibt die Elektron-Elektron Wechselwirkung in der d -Schale in einfachen Näherungen.

Demgegenüber stehen die Ideen von van-Vleck [9] und Gutzwiller [10], die den atomar lokalisierten Charakter der $3d$ -Elektronen betonen, der in den magnetischen Isolatoren, wie beispielsweise den meisten der Übergangsmetalloxide und -halogenide, klar zu Tage tritt, der aber auch in den metallischen Elementkristallen vorhanden sein soll. Im Jahr 1953 kritisierte van Vleck das von Slater und Stoner vorgeschlagene Bandmodell zur Beschreibung des Magnetismus als unzureichend [9]. Slater und Stoner hatten argumentiert, daß im wesentlichen die Hartree-Fock-Näherung ausreicht, um die metallischen Magnete durch Bandmagnetismus zu beschreiben. Van Vleck bemängelte jedoch, daß sich in der Hartree-Fock-Theorie die Elektronen statistisch über alle möglichen atomaren Zustände verteilen würden. Dies hätte jedoch viel zu starke Ladungsfluktuationen bei den Übergangsmetallatomen zur Folge. Van Vleck schlug einen alternativen Ansatz vor, in dem die Elektronen sich nicht einfach im mittleren Feld der anderen Elektronen bewegen, sondern aufgrund der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung korrelierte Bewegungen ausführen, so daß die Ladungsfluktuationen stark unterdrückt werden. Diese

Idee ist unter dem Namen “Minimum Polarity Model” bekannt. In seinem Modell ist der Magnetismus auch bei metallischen Magneten stark von den atomaren Eigenschaften geprägt. Die Korrelationen der einzelnen Elektronen, sprich das Kollektiv-Verhalten, sind bei diesem Ansatz von herausragender Bedeutung und weniger die Bewegung eines einzelnen Teilchens.

Allerdings stellte die Behandlung von korrelierten Elektronensystemen ein derart komplexes Thema dar, daß erst fast 40 Jahre später Verfahren zur Verfügung standen, um dieses Vielteilchenproblem in konkreten Materialien näher zu untersuchen.

Im Jahre 1963 schlugen Gutzwiller, Hubbard und Kanamori unabhängig voneinander das heute als “Hubbard-Modell” [10, 11, 12, 13, 14, 15] bekannte Modell-System vor, welches beide Aspekte, sowohl die starke lokale Wechselwirkung, als auch die Bewegung der Elektronen durch den Kristall, beinhaltet. Gutzwiller untersuchte dieses Modell mittels variationeller Wellenfunktionen, die sowohl schwache als auch starke Korrelationen beschreiben konnten [10, 11, 16]. Dabei stellte er fest, daß der Ferromagnetismus im Einband-Hubbard-Modell keineswegs zwingend ist. Der Mehrbandfall konnte viele Jahrzehnte nicht behandelt werden, da alle Versuche den Gutzwiller-Formalismus zu verallgemeinern [17, 18, 19, 20] bis in die 90er Jahre fehlschlugen. Exakte Lösungen konnten damals nicht erzielt werden und störungstheoretisch ließ sich dieses Problem auch nicht sinnvoll bearbeiten, da der interessante Bereich, starke Korrelation, eben keine kleine Störung darstellt. Aufgrund der Probleme blieben Untersuchungen korrelierter Systeme über Jahrzehnte auf den Einband-Fall beschränkt.

Dagegen war in den vergangenen Jahrzehnten der Einteilchen-Zugang nach Slater, Stoner und Wohlfarth so erfolgreich, daß man ihn als die Standardtheorie des metallischen Magnetismus betrachten kann. Die ursprüngliche Hartree-Fock-Theorie von Stoner und Wohlfarth entwickelte sich über Slater’s ”gemittelten Austausch” in die Dichte-Funktional-Theorie (*DFT*) und deren spinabhängige Erweiterung, die Spin-Dichte-Funktional-Theorie (*SDFT*). Mit Hilfe dieser Theorie werden seit mehreren Jahrzehnten Bandstrukturen für magnetische Metalle bestimmt, aus denen man diverse Materialeigenschaften wie magnetische Momente, Formen von Fermi-Oberflächen und viele andere Eigenschaften von Festkörpern mit recht hoher Genauigkeit berechnen kann.

Jedoch brachte die *DFT*, in der Regel in der Variante der Lokalen-Dichte-Näherung (*LDA*) (vergleiche hierzu Anhang B), neben den Erfolgen auch einige Ergebnisse hervor, die im Widerspruch zu Experimenten stehen. Die *DFT* war nur bei den metallischen Magneten erfolgreich, nicht aber bei den ma-

gnetischen Isolatoren wie den antiferromagnetischen Monoxiden von Eisen, Kobalt und Nickel. Diese sind keine Band-Isolatoren mit großer Bandlücke, wie dies bei gerader Zahl von Valenzelektronen vorkommen mag (z.B. MgO), sondern sie sind Mott-Hubbard-Isolatoren [21, 22] mit großer Bandlücke bei jeder ganzzahligen Valenzelektronenanzahl.

Es wurde versucht, durch zahlreiche Erweiterungen, zunächst durch die zusätzliche Berücksichtigung des Gradienten der Ladungsdichte (*GGA-Methode*) [23, 24, 25], die Theorie zu verbessern. Bezüglich magnetischer Isolatoren brachte die *GGA* keine Verbesserung.

Auch die sogenannte *LDA-GW*-Näherung, die für das Bandlücken-Problem in Halbleitern entwickelt wurde, zeigte sich in der Anwendung auf magnetische Isolatoren als wenig erfolgreich [26].

Über viele Jahre hinweg führten die Ideen von van Vleck und Gutzwiller ein Nischendasein, da die Bearbeitung des darin enthaltenen komplexen Vielteilchenproblems sowohl analytisch wie auch numerisch für Multiband-Fälle zu aufwendig war. So konzentrierte sich das Interesse der Vielteilchentheorie auf Modellsysteme, wie das Hubbard-Modell mit der Einschränkung auf ein einziges Band, das Kondo-Problem, das *Single Impurity Anderson Model* (*SIAM*) und das periodische Anderson-Modell (*PAM*). Für eine Übersicht seien die Arbeiten [27, 28, 29, 30, 31, 32] und deren Literaturlisten empfohlen.

Im Rahmen des Gutzwiller-Formalismus fanden Brinkman und Rice 1970 für das Einband-Hubbard-Modell bei halber Bandfüllung einen Metall-Isolator-Übergang (*MIT*) [33, 34]. Ogawa *et.al.* reformulierten den ursprünglichen Gutzwiller-Formalismus für die Anwendung auf das Hubbard-Modell 1975 [35, 36]. Diese Umformulierung bildete die Grundlage für die Arbeit von Vollhardt [37], welche den Gutzwiller-Formalismus erstmals auf ein bestimmtes Material, 3He , anwendete.

Zu Beginn der 90er Jahre wurde die *Dynamical-Mean-Field-Theory* (*DMFT*) zur Beschreibung der Einteilchen-Dynamik für korrelierte Gitterelektronen entwickelt, wobei die Näherung im Grenzfall einer unendlichen Zahl nächster Nachbarn exakt wird [38, 39, 40, 41].

Dies setzte eine umfangreiche methodische Entwicklung in Gang, die bald auch erlaubte, Multiband-Modelle zu betrachten. Es wurde versucht, Multiband-Modelle aus der *DFT* herauszupräparieren. Dies führte u.a. auch zur sogenannten *LDA+U* Methode (wo das herauspräparierte Modell wieder in Hartree-Fock-Näherung betrachtet wird). In der Regel wird die *DMFT* bei relativ hohen (Rechen-) Temperaturen eingesetzt, so daß im wesentlichen Spektren berechnet werden, die dann mit Photo-Emissions-Spektren (*PES*)

verglichen werden.

Gegen Ende der 1980er Jahre gelang es, die Gutzwiller-Wellenfunktion im Einband-Modell in einer Dimension (1-dim) exakt zu berechnen [42,43,44,45]. Desweiteren stellte sich die sogenannte Gutzwiller-Näherung, das Ersetzen einer hypergeometrischen Reihe durch ihr größtes Glied, das dann mittels Kombinatorik berechnet wird, in unendlichen Raumdimensionen ($d \rightarrow \infty$) als exakte Lösung heraus.

Gebhard entwickelte eine Methode, die Gutzwillerwellenfunktion in unendlicher Dimension zu berechnen und untersuchte das Verhalten der $1/d$ -Korrekturen [46]. Diese Korrekturen stellten sich als relativ klein heraus, so daß mit den exakten Lösungen in unendlicher Raumdimension bereits eine sehr gute approximative Lösung in 3 Raumdimensionen vorliegt. Nach der analytischen Auswertung von verallgemeinerten Gutzwiller-Wellenfunktionen im Limes unendlicher Raumdimension für das periodische Anderson-Modell durch Gebhard [47], folgten weitere verallgemeinernde Schritte durch Okabe mit rein dichteartigen Mehrband-Modellen ohne Hybridisierungsterme im Einteilchen-Hamiltonian [48,49]. Bünemann und Weber verallgemeinerten etwa zeitgleich die Gutzwiller-Näherung auf beliebige Mehrband-Modelle mit dichteartiger Wechselwirkung [50,51,52,53]. Gebhards $d \rightarrow \infty$ Verfahren wurde von Bünemann, Gebhard und Weber auf den Multiband-Fall verallgemeinert [54,55]. Damit ist es nun möglich, Lösungen zu berechnen, wie sie bereits von van Vleck angestrebt wurden.

Diese Lösungen liefern Ergebnisse für die Grundzustandsenergie des Systems, Resultate zu magnetischen Momenten, Einteilchenanregungsenergien im Rahmen der Fermi-Flüssigkeits-Theorie und Informationen über die Dispersion der Valenz- und Leitungsbänder sowie die Fermi-Fläche. Diese Resultate sind auch experimentell beispielsweise mittels winkelaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie (*ARPES*) zugänglich.

Im Rahmen der Multiband-Gutzwiller-Theorie wurde zunächst ferromagnetisches Nickel (Ni) untersucht [56,57,58,59,60], im wesentlichen aus zwei Gründen: Zum einen sind die physikalischen Eigenschaften von Ni sehr genau erforscht und zum anderen sind hier die Abweichungen der *SDFT*-Methode zu den experimentellen Ergebnissen am größten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, die Multiband-Gutzwiller-Theorie auf einen magnetischen Isolator zu erweitern. Von Interesse ist hierbei unter anderem die Frage, wie gut die "Mott-Hubbard-Anregungslücke" beschrieben werden kann. Das System der Wahl ist Nickeloxid (NiO), da sich die Behandlung der Nickelatome in weiten Teilen übernehmen läßt und die Behandlung

des Sauerstoffs als Erweiterung “nur noch” hinzugefügt werden muß. Der verwendete Formalismus wird dabei von seinen bisherigen Anwendungsgebieten, den ferromagnetischen Metallen, auf das neue Gebiet der antiferromagnetischen Isolatoren mit großer Anregungslücke ($E_{gap}^{\text{NiO}} \approx 3.5 \text{ eV}$ [61]) erweitert. Damit würde die Multiband-Gutzwiller-Theorie ein sehr weites Anwendungsfeld finden, nicht nur für ferromagnetische Metalle, sondern auch für magnetische Isolatoren, wobei auch die Frage, ob der Grundzustand metallisch oder nichtmetallisch ist, nicht “input” sondern “output” der Theorie ist.

Der Aufbau dieser Arbeit gliedert sich wie folgt. Nach diesem einführenden Kapitel schließen sich mit Kapitel 2 eine Beschreibung der Multiband-Gutzwiller-Theorie und Überlegungen zur Umsetzung auf das konkrete System *NiO* an. Kapitel 3 illustriert die Umsetzung des Formalismus in einen Programmablauf. In Kapitel 4 werden die numerischen Ergebnisse dargestellt und erläutert. Abschließend wird im darauf folgenden Kapitel 5 eine Zusammenfassung der numerischen Ergebnisse und Methoden vorgenommen.

Kapitel 2

Die Theorie

Im Rahmen dieses Kapitels sollen im Abschnitt 2.1 die allgemeinen theoretischen Schritte vorgestellt werden. Der Abschnitt 2.2 dient der Darstellung des Minimierungsverfahrens. In 2.3 werden Einzelheiten zur Anwendung des Formalismus auf reale Materialien vorgestellt. Damit verbunden ist das in Abschnitt 2.4 beschriebene Problem des Ladungsflusses.

2.1 Der Formalismus

Der Formalismus zur Bestimmung der variationellen Grundzustandsenergie gliedert sich in zwei Abschnitte, die Bestimmung der Grundzustandsenergie aus dem effektiv wirkenden Einteilchen-Hamilton-Operator und die Bestimmung der variationellen Grundzustandswellenfunktion. Die Bestimmung dieser beiden Anteile wird in den beiden folgenden Unterkapiteln dargestellt. Da diese beiden Größen jedoch nicht unabhängig voneinander sind, ist letztendlich eine iterative Lösung bis zur Selbstkonsistenz durchzuführen.

2.1.1 Der Hamilton-Operator

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen ist ein Multiband Hubbard Modell [12, 13, 14] mit einem Hamilton-Operator der Form:

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

Der Operator $\hat{c}_{i,\sigma}^+$ steht hier für einen Elektron-Erzeuger, der ein Elektron im Spin-Orbital-Zustand σ am Gitterplatz i des Festkörpers erzeugt. Der Index σ durchläuft dabei die Werte $\sigma = 1, \dots, 2N$, wobei N die Zahl der

Orbitale bezeichnet (Für $3d$ Elektronen ist $N = 5$). Die $t_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ sind die *Hopping*-Matrixelemente zwischen den verschiedenen Orbitalen. In der Diagonalen ($i = j$) sind die *on-site*-Energien ϵ_σ und Kristallfeldenergien ϵ_σ^{CF} der einzelnen Orbitale mit berücksichtigt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll angenommen werden, daß die verschiedenen Orbitale zu verschiedenen Darstellungen der Punktgruppe des Atomes gehören und wir aufgrund der kubischen Symmetrie eine diagonale Einteilchen-Dichtematrix vorliegen haben. Eine allgemeinere Darstellung des Formalismus ist in der Arbeit von Bünemann, Weber und Gebhard (1998) [55] gegeben, wo auch der Fall nicht-diagonaler Dichtematrizen behandelt wird. Im Falle einer diagonalen Dichtematrix können die verschiedenen atomaren Zustände (z.B. s , p , $d(e_g)$, $d(t_{2g})$) lokal, d.h. am gleichen Gitterplatz, nicht mischen. Die Dichtematrix am Ort i

$$\langle \Phi_0 | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma'} | \Phi_0 \rangle = n_{i,\sigma}^0 \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.2)$$

ist also diagonal. Hier stellt $|\Phi_0\rangle$ eine geeignete Slater-Determinante von Einteilchenzuständen dar. Eine diagonale Dichtematrix ist nur möglich, wenn auch das Kristallfeld $\epsilon_{i\sigma}^{CF}$ am Ort i diagonal in den Spinorbitalen ist, d.h.

$$t_{i,i}^{\sigma,\sigma'} = \epsilon_{i\sigma} \delta_{\sigma,\sigma'} + \epsilon_{i\sigma}^{CF} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (2.3)$$

Auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird als lokal angenommen.

$$\hat{H}_{i,atom} = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} U^{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} \hat{c}_{i,\sigma_1}^+ \hat{c}_{i,\sigma_2}^+ \hat{c}_{i,\sigma_3} \hat{c}_{i,\sigma_4} \quad (2.4)$$

Die Größen $U^{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}$ repräsentieren die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb der d -Schale am Ni bzw. der p -Schale des Sauerstoffs. In kubischer Symmetrie gibt es 10 unterschiedliche Wechselwirkungsparameter, in sphärischer Symmetrie die drei Racah-Parameter A , B und C (vgl. Anhang E). Als Basis zur Beschreibung dieses atomaren Teilproblems werden die Konfigurationszustände

$$\begin{aligned} |I\rangle &= |\sigma_1, \sigma_2, \dots\rangle \\ &= \hat{c}_{i,\sigma_1}^+ \hat{c}_{i,\sigma_2}^+ \dots |Vakuum\rangle \quad (\sigma_1 < \sigma_2 < \dots) \end{aligned} \quad (2.5)$$

verwendet, die atomaren Slater-Determinanten. Die hier verwendeten σ_i sind d -artige Spinorbitale bei Ni oder p -artige bei O . Man beachte, daß die Ordnung der σ_i in $|I\rangle$ festgelegt ist.

Der atomare Hamilton-Operator $H_{i,atom}$ kann, wie beispielsweise von Condon und Shortley [62] bereits 1935 dargestellt, weitgehend analytisch diagonalisiert werden. Die atomaren Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ erhält man bei der Diagonalisierung von H mittels der unitären Transformationsmatrix T aus den Ausgangszuständen $|I\rangle$.

$$|\Gamma\rangle = \sum_I T_{I,\Gamma} |I\rangle \quad (2.6)$$

T selbst diagonalisiert die ursprüngliche atomare Hamilton Matrix mit den Einträgen $\langle I | \hat{H}_{i,atom} | I' \rangle$.
Somit ist

$$\hat{H}_{i,atom} = \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} \hat{m}_{\Gamma} \quad (2.7)$$

und \hat{m}_{Γ} der Besetzungszahloperator des atomaren Vielteilchenzustandes $|\Gamma\rangle$.

$$\hat{m}_{\Gamma} = |\Gamma\rangle \langle \Gamma| \quad (2.8)$$

Damit sind die atomaren Eigenenergien E_{Γ} , die Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ mit ihren Koeffizienten $T_{I,\Gamma}$ wesentliche Größen in dieser Theorie. Diese atomaren Größen gehen in die Festkörpereigenschaften ein.

2.1.2 Die Gutzwiller-Wellenfunktionen

Die Gutzwiller korrelierten Wellenfunktionen werden über einen Vielteilchenkorrelator \hat{P}_G beschrieben, der auf normierte Einteilchenproduktzustände des Festkörpers, Slater-Determinanten, $|\Phi_0\rangle$ wirkt.

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}_G |\Phi_0\rangle \quad (2.9)$$

Der Gutzwiller-Korrelator projiziert auf die atomaren Eigenzustände.

$$\begin{aligned} \hat{P}_G &= \prod_i \hat{P}_{i,G} \\ \hat{P}_{i,G} &= \prod_{\Gamma} \lambda_{i,\Gamma}^{\hat{m}_{i,\Gamma}} = \prod_{\Gamma} [1 + (\lambda_{i,\Gamma} - 1) \hat{m}_{i,\Gamma}] \\ &= 1 + \sum_{\Gamma} (\lambda_{i,\Gamma} - 1) \hat{m}_{i,\Gamma} \end{aligned} \quad (2.10)$$

In den verschiedenen Einteilchenzuständen $|\Phi_0\rangle$ sind viele Konfigurationen in Bezug auf die atomaren Wechselwirkungen energetisch ungünstig. Der Korrelator \hat{P}_G muß durch Minimierung mittels der Variationsparameter $\lambda_{i,\Gamma}$ so

bestimmt werden, daß diese ungünstigen Konfigurationen ein unbedeutendes Gewicht bekommen und die totale Energie in Gleichung 2.1 minimal wird. Die Parameter $\lambda_{i,\Gamma}$ wichten so die atomaren Konfigurationen Γ in der Gutzwiller-Wellenfunktion. Die 2^{2N} Variationsparameter $\lambda_{i,\Gamma}$ pro Gitterplatz sind reelle positive Zahlen. Sind alle $\lambda_{i,\Gamma} = 0$, bis auf $\lambda_{i,\Gamma_0} \neq 0$, so werden bis auf den Zustand $|\Gamma_0\rangle$ alle atomaren Konfigurationen aus dem Produktzustand $|\Phi_0\rangle$ ausgeblendet. Sind alle $\lambda_{i,\Gamma} = 1$, werden alle atomaren Konfigurationen gemäß dem unkorrelierten Grenzfall gewichtet. Auf diese Weise beinhaltet die Gutzwiller-Wellenfunktion beide Grenzfälle per Konstruktion, den schwachen wie auch den starken Kopplungsfall, und damit sowohl die itineranten, wie auch die lokalen Gesichtspunkte der korrelierten Elektronen.

Der Grundzustandserwartungswert von \hat{H} ist gegeben durch

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi_G | \hat{H} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle}. \quad (2.11)$$

und kann dargestellt werden als [55]:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma, \sigma'}} t_{i,j}^{\sigma, \sigma'} \sqrt{q_{i,\sigma}} \sqrt{q_{j,\sigma'}} \langle \Phi_0 | \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} | \Phi_0 \rangle \\ &+ \sum_{i,\sigma} \epsilon_\sigma n_{i,\sigma}^0 + \sum_{i,\Gamma} E_\Gamma m_{i,\Gamma} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$n_{i,\sigma}^0$ ist gegeben durch Gl. 2.2. Zur Beschreibung der sogenannten *Hopping-Reduktions-Faktoren* $\sqrt{q_\sigma}$ führen wir zunächst Besetzungszahloperatoren bezüglich der atomaren Konfigurationen $|I\rangle$ ein. So ist

$$\hat{n}_\emptyset = 1, \quad \hat{n}_I = \prod_{\sigma \in I} \hat{n}_\sigma \quad \text{für } |I| \geq 1 \quad (2.13)$$

Neben diesen "Brutto"-Operatoren können wir die entsprechenden "Netto"-Operatoren \hat{m}_I einführen, die mit den \hat{n}_I gemäß den Beziehungen

$$\hat{n}_I = \sum_{I' \supseteq I} \hat{m}_{I'} \quad (2.14)$$

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

zusammenhängen.

Die q -Faktoren am Ort i sind dann gegeben als

$$\begin{aligned} \sqrt{q_\sigma} = & \sqrt{\frac{1}{n_\sigma^0(1-n_\sigma^0)}} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \sqrt{\frac{m_\Gamma m_{\Gamma'}}{m_\Gamma^0 m_{\Gamma'}^0}} \sum_{\substack{I, I' \\ (\sigma \notin I, I')}} f_\sigma^I f_\sigma^{I'} \\ & \times \sqrt{m_{(I' \cup \sigma)}^0 m_{I'}^0} T_{\Gamma, (I \cup \sigma)}^+ T_{(I' \cup \sigma), \Gamma} T_{\Gamma', I'}^+ T_{I, \Gamma'} \end{aligned} \quad (2.16)$$

wobei alle Größen vom Ort i abhängen und der Index i der Übersichtlichkeit halber weggelassen wird. Die m_I^0 (m_Γ^0) beschreiben die Wahrscheinlichkeit die Konfiguration $|I\rangle$ (den atomaren Eigenzustand $|\Gamma\rangle$) am Platz i im Einteilchen-(Produkt)-Zustand $|\Phi_0\rangle$ zu finden. Die fermionische Vorzeichenfunktion

$$f_\sigma^I = \langle I \cup \sigma | \hat{c}_\sigma^+ | I \rangle \quad (2.17)$$

liefert ein negatives (positives) Vorzeichen für eine ungerade (gerade) Anzahl von Antikommutationen, die nötig sind, um den Operator \hat{c}_σ^+ an die richtige Stelle in der Reihe der Elektron-Erzeuger in $|I \cup \sigma\rangle$ zu verschieben.

In den Gleichungen 2.12 und 2.16 wurden die Variationsparameter $\lambda_{i, \Gamma}$ durch die atomaren Besetzungen $m_{i, \Gamma}$, gemäß [55],

$$m_{i, \Gamma} = \lambda_{i, \Gamma}^2 m_{i, \Gamma}^0 \quad (2.18)$$

ersetzt.

Es gibt Summenregeln für die Besetzungs-Wahrscheinlichkeiten m_Γ . Diese kann man z.B. nach den m_Γ -Werten für die unbesetzten ($|I| = 0$) und einfach besetzten Plätze ($|I| = 1$) auflösen. Die Wahrscheinlichkeit für einen leeren Platz ($|I| = 0$) erhält man aus der Vollständigkeit

$$m_\emptyset = 1 - \sum_{\substack{\Gamma \\ (|\Gamma| \geq 1)}} m_\Gamma, \quad (2.19)$$

und die der einfach besetzten Plätze ($|I| = 1$) aus

$$m_\sigma = n_\sigma^0 - \sum_{\substack{I (|I| \geq 2) \\ (\sigma \in I)}} m_I \quad (2.20)$$

$$m_I = \sum_K \left| \sum_\Gamma \sqrt{\frac{m_\Gamma}{m_\Gamma^0}} T_{\Gamma, I}^+ T_{K, \Gamma} \right|^2 m_K^0 \quad (2.21)$$

Die Summenregeln führen dazu, daß die Variationsparameter m_\emptyset und m_σ , das heißt die Besetzungen von d^0 und d^1 am Nickel beispielsweise, nicht unabhängig sind und daher auch nicht unabhängig variiert werden können. Damit sind alle Größen in Gl. 2.12 durch die Vielteilchenbesetzungen $m_{i,\Gamma}$ ($|\Gamma| \geq 2$), die lokalen Dichten $n_{i,\sigma}^0$ und weitere äußere Variationsparameter in $|\Phi_0\rangle$ bestimmt. Über eine Teilchen-Loch-Transformation kann man die Summenregeln auch so formulieren, daß nach d^{10} - und d^9 -Besetzungswahrscheinlichkeiten aufgelöst wird.

Die Größen m_Γ mit $|\Gamma| \leq 1$ sind Funktionen der variationellen Parameter m_Γ mit $|\Gamma| \geq 2$, also der Zustände mit mehr als einem Elektron. Analytisch sind sie jedoch im allgemeinen nicht angebar, so daß sie mit Hilfe der sogenannten Z -Matrix mit den Elementen

$$Z_{\sigma,\sigma'} = \frac{n_\sigma^0}{m_\sigma^0} \delta_{\sigma,\sigma'} - \sum_{|\Gamma| \geq 2} \frac{m_\Gamma}{m_\Gamma^0} \sum_{\mathcal{H}(\sigma,\sigma' \notin \mathcal{H})} f(\sigma', \mathcal{H}) f(\sigma, \mathcal{H}) A_{(\mathcal{H} \cup \sigma'), \Gamma} A_{\Gamma, (\mathcal{H} \cup \sigma)}^+ \frac{m_{\mathcal{H} \cup (\sigma,\sigma')}^0}{m_{(\sigma,\sigma')}^0} \quad (2.22)$$

bestimmt werden (vgl. [55]). Da wir die Dichtematrix $n_{\sigma\sigma'}$ diagonal vorliegen haben, ist auch die Z -Matrix diagonal und es gilt:

$$Z_{\sigma\sigma'} = m_\sigma \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.23)$$

Die variationelle Grundzustandsenergie läßt sich auch als Erwartungswert eines effektiven Einteilchen-Hamilton-Operators \hat{H}_{eff} , der wie folgt gegeben ist, schreiben.

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma, \sigma'}} \tilde{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{j,\sigma'} + \sum_{i,\sigma} (\epsilon_{i\sigma} + \epsilon_{i\sigma}^{CF}) \hat{n}_{i,\sigma} + \sum_{i,\Gamma} E_\Gamma m_{i,\Gamma} \quad (2.24)$$

Hierbei treten renormierte Elektronen-Hüpfelemente $\tilde{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'}$ auf, die sich aus den originären durch Multiplikation mit den korrespondierenden *Hopping-Reduktionsfaktoren* ergeben.

$$\tilde{t}_{i,j}^{\sigma,\sigma'} = \sqrt{q_{i,\sigma}} \sqrt{q_{j,\sigma'}} t_{i,j}^{\sigma,\sigma'} \quad (2.25)$$

Die Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ beschreibt den Grundzustand von

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{eff}} + \sum_{i,\sigma} \lambda_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \quad (2.26)$$

Diese weiteren Variationsparameter $\lambda_{i,\sigma}$ erlauben Verschiebungen der Energieniveaus der Spinorbitale σ , wie z.B. Austauschaufspaltungen für $d(t_{2g})$ - und $d(e_g)$ -Orbitale $\Delta_{ex}(t_{2g})$ und $\Delta_{ex}(e_g)$, aber auch Kristallfeldverschiebungen. Mit den Variationsparametern $\lambda_{i,\sigma}$ wird die Symmetrie des zu untersuchenden Zustandes vorgegeben, z.B.

- paramagnetisch, dann wäre ein Material wie *NiO* ein Metall
- antiferromagnetisch
- ferromagnetisch

Die Größen $\lambda_{i,\sigma}$ gehen damit als weitere Variationsparameter (siehe Kapitel 2.2) in \hat{H}_{eff} ein.

$$E_{\min}[m_{\Gamma}, \lambda_{\sigma}] = \langle \Phi_0^{\text{eff}} | \hat{H}_{\text{eff}} | \Phi_0^{\text{eff}} \rangle \quad (2.27)$$

$|\Phi_0^{\text{eff}}\rangle = |\Phi_0^{\text{eff}}\rangle[m_{\Gamma}]$ wird selbstkonsistent gefunden. $E_{\text{tot}}[m_{\Gamma}, \lambda_{\sigma}]$ wird bezüglich der $\lambda_{i,\sigma}$ variiert. Die tiefste Energie

$$E_{\min} = E_{\text{tot}}[m_{\Gamma}^{\text{opt}}, \lambda_{\sigma}^{\text{opt}}] \quad (2.28)$$

liefert für

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{opt}} = \hat{H}_{\text{eff}} + \sum_{i,\sigma} \lambda_{i,\sigma}^{\text{opt}} \hat{n}_{i,\sigma} \quad (2.29)$$

die Quasiteilchenbänder der korrelierten Elektronen im Sinne einer Fermiflüssigkeit [63]. Diese Gutzwiller-Bandstruktur kann mit dem Experiment verglichen werden; in Metallen bestimmt sie auch die Fermi-Fläche.

2.2 Die Durchführung der Minimierung

Startet man mit einer Wellenfunktion $|\Phi_0^{(0)}\rangle$, die Grundzustandswellenfunktion eines Einteilchen Hamiltonians $\hat{H}_{\text{eff}}^{(0)}$ ist in dem alle Werte $m_{\Gamma} = m_{\Gamma}^0$ gesetzt sind (damit alle $q_{i,\sigma}^{(0)} = 1$), so führt eine Minimierung der Energie 2.12 zu Werten $m_{\Gamma}^{(1)}$ sowie Werten $q_{i,\sigma}^{(1)}$ (i.a. $\neq 1$). Der resultierende effektive Hamiltonian $H_{\text{eff}}^{(1)}$ führt zu einer Wellenfunktion $|\Phi_0^{(1)}\rangle$, wobei i.a. die resultierenden Einteilchendichten $n_{i,\sigma}^0$ sich von denen der Start-Wellenfunktion $|\Phi_0^{(0)}\rangle$ unterscheiden, auch dann, wenn die Erhaltung der Teilchenzahl durch einen Lagrange-Parameter erzwungen wird. Es sind also Ladungsflüsse zwischen

verschiedenen Atomsorten bzw. zwischen den Orbitalzuständen eines Atoms möglich.

Da der gewählte Hamilton-Operator immer noch Modellcharakter hat, also weder eine genügend große orbitale Basis besitzt noch alle elektronischen Wechselwirkungen umfaßt, sind die auftretenden Ladungsflüsse, d.h. die Änderungen der Partialladungen n_s , n_p , n_{e_g} und $n_{t_{2g}}$ im Vergleich zu den aus $\langle \hat{H}_1 \rangle$ gewonnenen Werten, ein nichttriviales Problem der Methode.

Wir ignorieren dieses Problem für den Augenblick und betrachten $|\Phi_0^{(0)}\rangle$, die Grundzustands-Wellenfunktion eines $\hat{H}_{eff}^{(0)}$. Hier gibt es die Freiheit, $\hat{H}_{eff}^{(0)}$ beliebig zu wählen; weder müssen die atomaren Größen $\epsilon_{i,\sigma}$ und $\epsilon_{i,\sigma,\sigma'}^{CF}$ mit den entsprechenden Größen aus \hat{H}_1 , gegeben in Gl. 2.1, übereinstimmen noch die *Hopping*-Matrixelemente $t_{i,j}^{\sigma\sigma'}$. Nur je größer die Abweichung von \hat{H}_1 , desto mehr erhöht sich $\langle \hat{H}_1 \rangle$ im Vergleich zur Grundzustandsenergie von \hat{H}_1 . Die Änderung der *Hopping*-Matrixelemente wird durch die Reduktionsfaktoren q bewirkt. Mögliche Veränderungen der atomaren Größen in $\hat{H}_{eff}^{(0)}$ werden variationell vorgenommen, analog zur Hartree-Fock-Theorie.

Es können nur so Wellenfunktionen erhalten werden, die zu magnetischer Ordnung führen. Dies geschieht durch Einführung von Austauschaufspaltungen $\lambda_{i,\sigma}$ und durch Aufprägen einer ferromagnetischen (*fm*) oder antiferromagnetischen (*afm*) Ordnung in einer Superzelle. Prinzipiell sind auch allgemeinere Spinstrukturen denkbar.

Es sind daher zwei Arten von Variationsparametern vorhanden, die sogenannten inneren Variationsparameter, das sind die Besetzungen der atomaren Vielelektronen-Zustände m_Γ und die äußeren Variationsparameter, nämlich orbitalspezifische Verschiebungen der atomaren Energien, wie Austauschaufspaltungen und Kristallfeldparameter.

Als bisher einzig praktikabler Weg zu einer selbstkonsistenten Lösung des Minimierungsproblems wurde folgender Weg gefunden:

Für eine Rechnung sind die äußeren Variationsparameter festzuhalten, dann wird ein bestimmtes Verfahren für die Kontrolle der Ladungsflüsse (siehe Kap. 2.4) gewählt und damit dann eine Reihe von $\hat{H}_{eff}^{(i)}$ und $|\Phi_0^{(i)}\rangle$ bestimmt, bis $m_\Gamma^{(i+1)} = m_\Gamma^{(i)}$ und damit $E_{tot}^{(i+1)} = E_{tot}^{(i)}$ mit hinreichender Genauigkeit erreicht ist.

2.3 Die Anwendung auf reale Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit soll als erstes mehratomiges Materialsystem NiO untersucht werden. NiO kommt in der Natur mit kubischflächenzentrierter Kristallstruktur, einem Kochsalz-Gitter, vor. In antiferromagnetischen Materialien mit Kochsalzgitter werden zwei unterschiedliche *afm* Ordnungen gefunden, die durch *afm* nächste-Nachbarkopplung dominierte AF-1-Struktur (vgl. Abbildung 2.1) und die durch *afm* übernächste Nachbarkopplung dominierte AF-2-Struktur (vgl. Abb. 2.2) [64, 65].

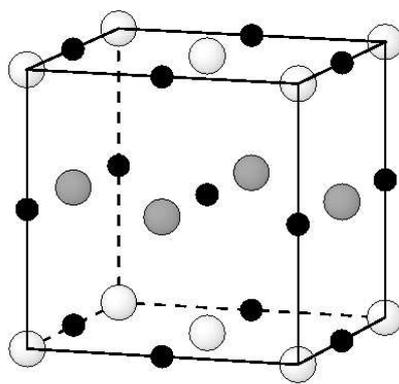


Abbildung 2.1: Die magnetische Struktur AF-1. Die weißen (grauen) Kugeln stellen die *spin-up* (*spin-down*) magnetischen Ionen dar. Die schwarzen symbolisieren die Sauerstoff-Ionen.

In AF-1 gibt es ferromagnetische Ebenen senkrecht zu (001), die in z -Richtung alternieren. Diese Anordnung führt zu einer leichten tetragonalen Verzerrung. In AF-2 sind die ferromagnetischen Nickelebenen dichtestgepackt, also senkrecht zu (111) und alternieren entlang (111). Bei NiO findet man die AF-2-Struktur. Aufgrund der magnetischen Ordnung in der AF-2-Struktur existiert eine trigonale Verzerrung, die aber sehr klein ist [66] und hier vernachlässigt wird.

Da in NiO die Richtung der magnetischen Momente entlang $(11\bar{2})$ [67, 68] gefunden wird, gibt es im Prinzip eine weitere Symmetrierniedrigung zu einer orthorhombischen Struktur. Diese ist bislang aber experimentell noch nicht nachgewiesen. Im folgenden wird ein Kochsalzgitter ohne jede Verzerrung angenommen, d.h. die *Hopping*-Matrixelemente enthalten die kubische Symmetrie von \hat{H}_1 . Da aber die AF-2-Struktur vorliegt, wird eine trigonale Brillouinzone zugrunde gelegt.

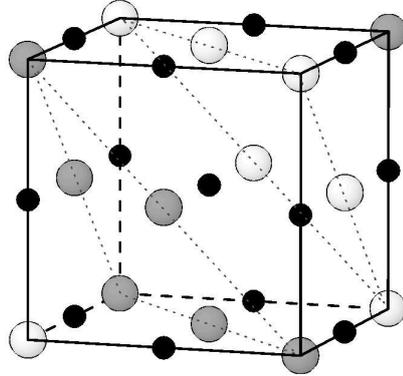


Abbildung 2.2: Die NiO-Struktur AF-2. Die weißen (grauen) Kugeln stellen die *spin-up* (*spin-down*) Nickel-Ionen dar. Die schwarzen symbolisieren die Sauerstoff-Ionen.

Für eine zweiatomige Einheitszelle ist eine antiferromagnetische Bandstruktur exemplarisch in Abb. 2.3 und 2.4 veranschaulicht. Hierbei spalten die orbitalen Energieniveaus um eine Austauschspaltungsenergie Δ_{ex} auf, jedoch alternierend für *spin-up* und *spin-down* Elektronen. Das *Hopping* ist spinerhaltend. Die Austauschspaltung Δ_{ex} reduziert das lokale Produkt $n_{\uparrow}n_{\downarrow}$ und somit die Wechselwirkung ($E_{WW} \approx Un_{\uparrow}n_{\downarrow}$). Verallgemeinert auf *NiO* bewirkt im wesentlichen ein genügend großer Racah Parameter $A(\approx U)$ den Energiegewinn der antiferromagnetischen Phase. Ohne Austauschspaltung wären die beiden Atome identisch und die resultierenden Energiebänder wären am Rand der Brillouinzone entartet. Durch die alternierende Austauschspaltung öffnet sich eine Anregungslücke. Dabei entstehen im Bild von Bandstrukturen Bänder für Majoritäts- und Minoritätsladungsträger (vgl. Abb. 2.4).

Die Nickel-Ionen lassen sich in dieser Darstellung als zwei identische Ionensorten behandeln, bei denen jeweils die Majoritäts- und Minoritätsladungsträgerbesetzungen vertauscht sind. Für die totale Energie E_0 ergibt sich so bei genügend großem Racah-Parameter A eine Absenkung beim Übergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen System.

$$E_0^{afm} \leq E_0^{pm} \quad (2.30)$$

Die antiferromagnetische Wellenfunktion erhält also zwei äußere Variationsparameter hinzu, die Austauschspaltungen $\Delta_{ex}^{(eg)}$ und $\Delta_{ex}^{(t2g)}$ für die beiden in kubischer Symmetrie auftretenden *d*-Orbital-Sorten $d(eg)$ und $d(t2g)$.

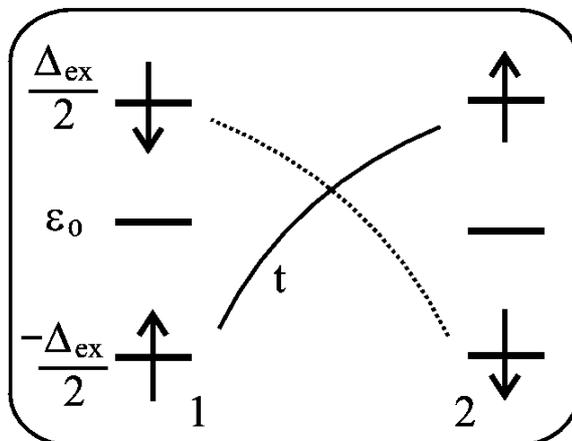


Abbildung 2.3: Darstellung der Austauschwechselwirkung mittels *afm* Wellenfunktion (alternierende Spins). Der Austauschaufspaltungs-Parameter Δ_{ex} wird hierbei ein Variationsparameter. Das *Hopping* ist spinerhaltend.

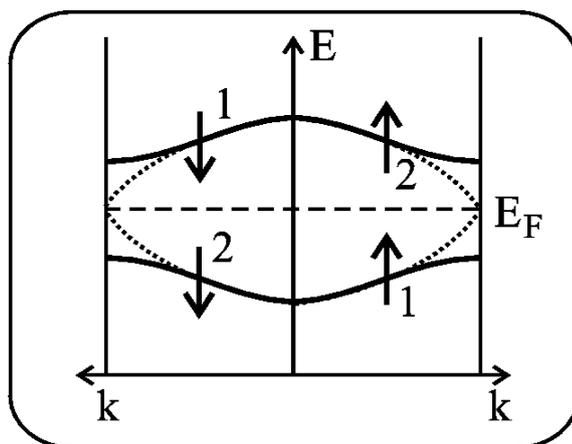


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur bei einer magnetischen Wellenfunktion mit Austauschaufspaltung (durchgezogene Bänder) und ohne Austauschaufspaltung (gestrichelte Bänder). Das Fermi-Niveau liegt in der Mitte der Anregungslücke.

Ein weiterer Variationsparameter ist die Kristallfeldaufspaltung. Die Austauschaufspaltungen führen aber zu Ladungsfluß, siehe Kapitel 2.4. Die Sauerstoffpositionen sind in der AF-2-Struktur inversionssymmetrisch, können also kein magnetisches Moment tragen. Daher sind für die Sauerstoff-*p*-Zustände keine Δ_{ex} -Parameter möglich. Möglich ist aber, die energetische

Lage $\epsilon_p(0)$ des Sauerstoff- p -Orbitals als Variationsparameter zu benutzen.

Die atomaren Wechselwirkungen am Nickel werden durch die drei Racah-Parameter A , B , C dargestellt [69, 70]. In den Arbeiten zu Nickelmetall war $A = 9$ eV gesetzt worden. Dieser Wert wurde aus der Breite der d -Bänder bestimmt, so wie durch *Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy* (ARPES) bestimmt. Durch Messung der kinetischen Energie und der winkelaufgelösten Verteilung von Elektronen aus Photoemissionsprozessen lassen sich Energie und die (Kristall-) Impulse der innerhalb der Probe propagierenden Elektronen messen. Für eine Übersicht dieser Meßmethode siehe [71, 72]. Für NiO wurde $A_{Ni} = 10$ eV gewählt. Die Erhöhung auf 10 eV soll die größere Kontraktion der $3d$ -Wellenfunktion bei d^8 (Ni^{2+}) als bei d^9s^1 (metallisches Ni) berücksichtigen. Dies entspricht auch Werten in der Literatur (vgl. z.B. [73] 13.5 eV).

B und C entstammen Tabellen der Ligandenfeldtheorie [74] und wurden aus optischen Experimenten gewonnen.

Bezüglich des Sauerstoffs gibt es für die betrachteten p -Orbitale ($l = 1$) nur die beiden Racah-Parameter A und B . Werte von $A_O \approx 5$ eV werden diskutiert [75, 76], so daß verschiedene Werte im Bereich von $A = 0$ -8 eV für A_O untersucht wurden. Für Werte von B_O liegen keine Angaben in der Literatur vor. Aus wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen kann man $B \leq 0.20$ eV abschätzen. Auch für den zweiten Parameter B_O wurden Werte im Bereich $B_O = 0.00$ -0.20 eV untersucht.

Die verwendeten Racah-Parameter sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Ion	A / eV	B / eV	C / eV
Nickel	10.00	0.09	0.40
Sauerstoff	0.00-8.00	0.00-0.20	-

Tabelle 2.1: Die bei den Rechnungen verwendeten Racah-Parameter.

2.4 Das Problem des Ladungsflusses

Zunächst müssen die Orbitalenergien und die *Hopping*-Matrixelemente des Hamilton-Operators \hat{H}_1 gewonnen werden. Dazu wurden *DFT*-Rechnungen für die Bandstruktur des paramagnetischen NiO durchgeführt und daraus ein *tight-binding*-Modell angepaßt [77, 78]. Die gefundenen *tight-binding*-Parameter sind in Anhang D angegeben. Das Problem des Ladungsflusses

resultiert aus der Unvollständigkeit des Hamiltonians (2.1). Da jedoch aus Gründen der Vereinfachung dort am Nickel nur die d -Orbitale korreliert werden, können Ladungen aus den korrelierten Zuständen am Nickel in unkorrelierte oder weniger korrelierte Zustände am Sauerstoff abfließen. Dieses Problem bestand ebenfalls bei den bereits durchgeführten Rechnungen zu ferromagnetischem (fm) Nickel.

Um dieses unphysikalische Verhalten des "Ausfließens" zu verhindern, wurde für Nickel aus den pm DFT -Rechnungen die Partialladungen n_d , n_p und n_s entnommen (über den aus den pm DFT -Rechnungen gewonnenen *tight-binding*-Hamiltonian). Es wurde postuliert, daß sich diese Partialladungen im Verlauf der Rechnungen für den ferromagnetischen Fall nicht gegenüber den DFT -Werten verändern. Die pm DFT -Partialladungen wurden durch chemische Potentiale fixiert und so das "Ausfließen" der d -Schale verhindert.

Bei NiO ergibt sich jedoch das Problem, daß DFT Rechnungen für nicht-magnetisches NiO nur etwa 1 Lochelektron in der d -Schale ergeben, was ein magnetisches Moment $\mu \leq 1 \mu_B$ bedingen würde und damit nie zur Bildung des experimentellen magnetischen Moments $\mu_{NiO} \approx 1.9 \mu_B$ [79,80] ausreicht. Eine Fixierung der Ladungen auf die Ladungsverteilung der paramagnetischen Rechnung, wie bei den vorangegangenen Nickel-Rechnungen, ist somit im Fall von NiO nicht sinnvoll. Als Konsequenz dieser Problematik wurden abweichend von dem bisherigen Verfahren bei NiO ein neues Verfahren entwickelt, das Ladungsfluß erlaubt, nämlich die *charge flow*-Methode. Außerdem wurde die bisherige *chemical potential*-Methode modifiziert, so daß auch diese für NiO verwendbar ist.

Die *charge flow*-Methode

Die bisher verwendete Methode, die Ladungen mittels chemischen Potentialen auf vorgegebene Partialladungen aus DFT -Rechnungen zu fixieren, bedarf für NiO somit einer konzeptionellen Veränderung. Hierfür wurde das Programm umstrukturiert, um Ladungsfluß zu erlauben. Dieser Modus hat den Namen *charge flow*-Methode bekommen. Erprobt wurde diese Methode unter anderem an dem Prototyp-Programm für Nickel [58].

Würde man beim NiO Ladungsfluß im Rahmen des in Gl. 2.1 vorgegebenen Hamiltonians gestatten, würde solange Ladung aus der d -Schale fließen, bis die Sauerstoff- p -Schale völlig gefüllt ist, das heißt bis zwei Lochelektronen am Ni vorhanden sind. Auch dieser Fall ist unphysikalisch, denn jetzt sind alle Kovalenzeffekte unterdrückt, die eben doch eine signifikante Zahl von Sauerstoff-Lochelektronen bedingen. Es fehlen im Hamiltonian 2.1 alle nicht-

lokalen Wechselwirkungsterme zwischen p - und d -Elektronen. Diese Terme können derzeit nicht in den Multiband-Gutzwiller-Formalismus einbezogen werden.

Grundidee in der *charge flow*-Methode ist, daß die im Hamiltonian vernachlässigte Wechselwirkung E_{WW} von p und d Elektronen bzw. der p -Elektronen untereinander in einem möglichst einfachen Ansatz modelliert wird. Mit dieser modellierten Wechselwirkungsenergie wird die vermeintliche Energieabsenkung durch das Ausfließen der d -Schale teilweise kompensiert, so daß nur soviel Ladungsfluß entsteht, wie tatsächlich sinnvoll ist. Die Minimierung der Gesamtenergie ist somit nicht auf die Minimierung der korrelierten Gutzwillerenergie beschränkt, da diese in dem verwendeten einfacheren Modell-Hamiltonian nur die d -Orbitale korreliert, also auch nur von der Dichte n_d abhängt. Die zu minimierende Gesamtenergie E_{ges} setzt sich nun wie folgt zusammen:

$$E_{ges} = E_{tot}^{GW}(n_d) + E_{WW}(n_p, n_d) \quad (2.31)$$

Die Wechselwirkungsenergie E_{WW} zu den unkorrelierten Orbitalen wird hierzu in einem vereinfachten Modell durch

$$E_{WW} = A_{pd} \left(n_d \cdot n_p + \frac{1}{2} \frac{A_p}{A_{pd}} \cdot n_p^2 \right) \quad (2.32)$$

approximiert. Die beiden Parametern A_{pd} und A_p liegen typischerweise in der Größenordnung des Racah-Parameters A_{Ni} .

Die Abhängigkeit der Gutzwiller-, der approximierten Wechselwirkungs- und der Gesamtenergie von der d -Partialladung ist in Abb. 2.5(a-c) dargestellt. Man erkennt in (a), daß Ladung aus der d -Schale ausfließt, weil der Hamiltonian 2.1 unvollständig ist. In (b) sieht man den kompensierenden Effekt des Terms 2.32 und (c) zeigt das Minimum von E_{tot} bei einer Besetzung von $n_d \approx 8.3$.

Für das Verhältnis der Koeffizienten sollte gelten $\frac{A_p}{A_{pd}} \leq 1$ aufgrund der stärkeren Lokalisierung der d -Zustände. Die hinzugekommenen Parameter A_p und A_{pd} müssen nun zusätzlich fixiert werden. Hierzu bietet sich folgende Vorgehensweise an:

1. Mit $A_p = A_{pd}$ läßt sich der Parameter A_{pd} bestimmen, indem man in einer pm Rechnung Gleichung 2.31 für die Besetzungen aus den DFT-Rechnungen minimal einstellt.
2. Man kann untersuchen, inwieweit eine Variation von A_p/A_{pd} physikalische Größen, wie beispielsweise die Anregungslücke, verändert.

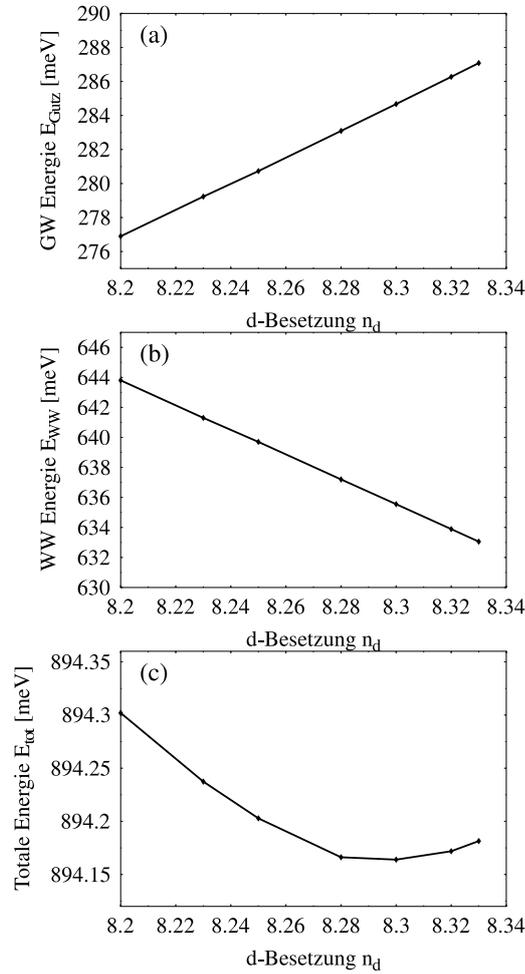


Abbildung 2.5: Abbildung (a) zeigt die Veränderung der Gutzwiller-Energie in Abhängigkeit der Besetzung der d -Orbitale für eine Modellrechnung. Abbildung (b) gibt den Verlauf der zugehörigen Wechselwirkungsenergie E_{WW} nach Gleichung 2.32 wieder. In (c) ist die zu minimierende Gesamtenergie nach Gleichung 2.31 aufgetragen.

Die *chemical potential*-Methode

Im Zuge der Programm-Weiterentwicklung entstand jedoch auch die Idee die ursprüngliche Vorgehensweise mittels chemischer Potentiale zu erhalten. Diese modifizierte Version, die Ladungen mittels chemischer Potentiale fixiert, wird fortan als *chemical potential*-Methode bezeichnet.

Statt der bei Nickel verwendeten pm Dichten aus DFT-Rechnungen könn-

te man auch orbitale Soll-Dichten vorgeben, die das magnetische *spin-only*-Moment auf die erwarteten ungefähren $1.7 \mu_B$ einstellen. Damit wird der Ladungsfluß der inneren Minimierung vorweggenommen und es kann während der inneren Minimierung der optimale Zustand bei postulierter Ladungsverteilung bestimmt werden.

Diese Vorgehensweise bei der Berechnung der Gesamtenergie verlagert das Problem der Bestimmung der beiden Parameter A_p und A_{pd} in der oben ausgeführten *charge flow*-Methode durch Vorgabe äußerer Soll-Werte auf die Vorgabe einer Dichtekombination für die Besetzung der *d*- und *p*-Zustände. Das bereits bewährte und sehr genau arbeitende Verfahren der chemischen Potentiale kann so auch für *NiO* angewendet werden.

Beide Vorgehensweisen, sowohl die *chemical potential*-Methode als auch die *charge flow*-Methode, haben somit Vor- und Nachteile in den Vorgaben, die man im Einzelfall gegeneinander abwägen muß.

Kapitel 3

Die Umsetzung in ein Programm

3.1 Die verschiedenen Berechnungsschritte

In der Arbeitsgruppe begann die Programmentwicklung für die Multiband Gutzwiller Theorie 1998. Es stellte sich heraus, daß eine Dreiteilung der Programme in

- (i) einen “Bandstruktur”-Teil zur Berechnung der Einteilchen-Energien,
- (ii) einen Programmteil zur Minimierung der inneren Variationsparameter und
- (iii) einen darauf vorbereitenden Zwischenteil, in dem die atomaren Vielteilchenzustände präpariert und die Summation der q -Faktoren und der Dichtematrix Z aufbereitet werden,

am sinnvollsten ist.

3.1.1 Die Berechnung der Bandstruktur

Die Berechnung der Bandstruktur ist der Teil des gesamten Gutzwiller-Programmpakets, welcher in seinem Ablauf am meisten variiert. Da dieses Programm bei einer neuen Berechnung der Gutzwiller-Grundzustandsenergie für einen festgelegten Satz äußerer Variationsparameter immer zu allererst läuft, beinhaltet es einen Initialteil, der Variablen initialisiert und Referenzgrößen auf Hartree-Fock-Ebene paramagnetisch berechnet. Dies ist natürlich nur in der ersten Iteration erforderlich.

Eine weitere Variation bietet dieses Programm dadurch, daß die beiden Methoden des Ladungsflusses (*charge flow*-Methode) bzw. der fixierten Ladungen mittels chemischer Potentiale (*chemical potential*-Methode) in diesem Programmteil unterschiedliche Abläufe nach sich ziehen.

Bei erlaubtem Ladungsfluß wird ein Wert λ_{Oxy} eingelesen, die p -Orbitalenergie entsprechend gesetzt und dann die Dichtematrix n^0 und die Hopping-Energie-Matrix ϵ berechnet.

Bei der Methode der chemischen Potentiale wird λ_{Oxy} so bestimmt, daß eine vorgegebene Dichte n_d bzw. n_p erhalten wird. Dazu sind mindestens drei Rechnungen nötig, um λ_{Oxy} hinreichend genau zu fixieren.

Die eigentliche Berechnung der Einteilchen-Energien und ihrer Eigenfunktionen beruht dabei auf einem seit Jahren bewährten Programm, welches den *LCAO*-Ansatz (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) nutzt (vgl. Anhang C). Für die Berechnung der Dichte- (n) und der Energie-Matrix (ϵ) wird der k -Raum in diesem Programm durch Tetraeder diskretisiert. Diese Diskretisierungsmethode erlaubt es durch Zerteilung eines Tetraeders in 8 gleich große tetraedrische Volumina lokal Gitterverfeinerungen vorzunehmen. Diese lokalen Verfeinerungen erlauben es kritische Stellen in der Bandstruktur mit höherer Auflösung zu betrachten und Bandkreuzungen nahe beieinander liegender Bänder bis zu einem gewissen Maß zu unterscheiden, ohne die komplette Brillouin-Zone zu fein zu diskretisieren [81]. Jeder verwendete k -Punkt muß schließlich berechnet werden, was bei guter Auflösung im 3-dimensionalen k -Raum schnell die Rechenkapazitäten erschöpft. Dies ist insbesondere bei iterativen Berechnungen wie der Gutzwiller-Variation ein häufig limitierender Faktor. Im nichtmetallischen *NiO* kommt man mit einem recht groben k -Gitter aus, jedoch muß man bei 8 Formeleinheiten pro Einheitszelle eine hochdimensionale Hamilton-Matrix diagonalisieren.

Für die Transformation in den k -Raum wird der Ortsindex i auf die Indizes $\begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ transformiert, wobei l den Index der Einheitszelle und κ den Untergitter-Index darstellt. Die Energie-Matrix ergibt sich zu

$$\epsilon \begin{pmatrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix} = \langle \sum_k \tilde{t} \begin{pmatrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix}(\vec{k}) \hat{c}_{\kappa\sigma}^+(\vec{k}) \hat{c}_{\kappa'\sigma'}(\vec{k}) \rangle_0 \quad (3.1)$$

mit den Operatoren

$$\hat{c}_{\kappa\sigma}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \hat{c}_{l\kappa\sigma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} = \frac{1}{\sqrt{N}} \hat{c}_{i\sigma} \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} \quad (3.2)$$

und den Matrixelementen

$$\tilde{t} \begin{pmatrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \tilde{t} \begin{pmatrix} \sigma\sigma' \\ l'l' \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})}. \quad (3.3)$$

Die totale Energie ist demnach entsprechend Gl. 2.24 im k -Raum:

$$E_{tot} = \sum_{\substack{\kappa\kappa' \\ \sigma\sigma'}} \sqrt{q(\kappa)} \sqrt{q(\kappa')} \epsilon \left(\begin{matrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{matrix} \right) + \sum_{\kappa,\sigma} (\epsilon_{\kappa,\sigma} + \epsilon_{\kappa,\sigma}^{CF}) n_{\kappa\sigma}^{(0)} + \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} m_{\Gamma} \quad (3.4)$$

Die Durchführung der Berechnungen von $\epsilon \left(\begin{matrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{matrix} \right)$ und $n_{\kappa\sigma}^{(0)}$ ist die Aufgabe des ersten Programmteils, des "Bandstruktur"-Teils.

Im dargestellten Flußdiagramm 3.1.1 des zur Berechnung der Bandstruktur verwendeten Fortran-Programms "EnBand" sind Unterprogramm-Routinen in Kästchen mit durchgezogenem Rand dargestellt. Die Funktion dieser Unterprogramme wird nun im Folgenden für jede Routine kurz beschrieben.

QsIt: In dieser Routine ist es möglich, sofern vom Benutzer des Programms vorgegeben, die Beimischung von q -Werten aus früheren Iterationen zur Verbesserung der Konvergenz durchzuführen.

Sumain0: In diesem Teil werden die Kristallgeometrie-Daten eingelesen und darauf das Kristallgitter ermittelt. Dabei wird das Stützstellengitter im Impulsraum (k -Mesh) mittels der Tetraeder-Methode erzeugt. Abschließend wird die *Tight-Binding*-Matrix aufgestellt.

DMatG: In diesem Unterprogramm werden die Kristallfeld- und Austauschspaltungsverschiebungen für die t_{2g} - und e_g -Orbitale in die Diagonale des entsprechenden Hamilton-Operatoranteils geschrieben.

SumainP: Hier wird die Hamilton-Matrix (9 x 9) in Slater-Koster-Art ($s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$) mittels 2-Zentren-Integralen (*SSS, SPS, SDS, PPS, PPP, PDS, PDP, DDS, DDP, DDD*) für die Orbitale und für das Kristallfeld (eingeschränkt auf Sigma-Kopplung) mit den Ausgangsparametern ("PP0") und der Kristallfeld-*Tight-Binding*-Matrix zusammengestellt. Die "0" kodiert im Programm die initialen paramagnetischen Werte, bzw. einen paramagnetischen Kontext.

DMain0: Dies ist die erste von 3 Routinen, die nur in der allerersten Iteration durchlaufen werden und eine paramagnetische Initialrechnung durchführen. Für jeden k -Punkt wird die 9 x 9-*Tight-Binding*-Matrix aufgestellt und diagonalisiert.

EFgFM0a: Dies ist die zweite der 3 paramagnetischen Initialroutinen. Es wird das Tetraedergitter erneut generiert und damit die Fermienergie und die Zustandsdichte berechnet. Gegebenenfalls wird das Tetraedergitter lokal verfeinert, um die Fermienergie möglichst genau zu bestimmen.

- Enband0: Die letzte der 3 paramagnetischen Initialroutinen dient der Bestimmung der Besetzung der verschiedenen Orbitale an den verschiedenen Kristallgitterplätzen und der Bandenergien.
- SumainF: Wie SumainP, nur mit aktuellen Parameterarrays für die Majoritäts- ("PPA") bzw. Minoritäts-Besetzungen ("PPI"). Das "A" ("I") kodiert im Programm Werte für die Majoritäts-(Minoritäts-) Besetzungen.
- DMain: In dieser Routine wird analog zum Unterprogramm DMain0 die 9×9 -*Tight-Binding*-Matrix für jeden k -Punkt aufgestellt und diagonalisiert. Anschließend werden die q -Werte hinzumultipliziert, die Austausch- und Kristallfelder addiert und erneut diagonalisiert.
- EFgFMa: Diese Routine erfüllt die gleiche Aufgabe wie das Unterprogramm EFgFM0a, allerdings werden die Majoritäts- und Minoritätsbesetzungen entsprechend der Magnetisierungsform behandelt.
- Enband: Auch dieses Unterprogramm erfüllt die gleiche Aufgabe wie der Teil Enband0. Auch hier wird die Magnetisierungsform wieder entsprechend berücksichtigt. Ergebnis ist $\epsilon \begin{pmatrix} \sigma\sigma' \\ \kappa\kappa' \end{pmatrix}$ und $n_{\kappa\sigma}^{(0)}$.

3.1.2 Die Berechnung des atomaren Hamiltonians

Die Berechnung der atomaren Vielteilchen-Hamilton-Matrix findet in zwei Programmen statt. Zum einen in dem hier diskutierten Programm "MainPni", welches die Hamilton-Matrix für die Nickel-Ionen mit den d -Orbitalen bestimmt, und einem zweiten Programm "MainPo" welches eine analoge Rechnung für die p -Zustände bei den Sauerstoff-Ionen durchführt. Das Programm "MainPo" wird hier aufgrund der Analogie nicht weiter beschrieben.

Nachdem zuerst die Ergebnisse der Majoritäts- und Minoritätsbesetzungen, sowie die Bandenergien aus dem Programm "Enband" eingelesen wurden, steht zunächst beim Programmablauf die Berechnung des atomaren Hamilton-Operators für die fünf d -Orbitale im Vordergrund. Diese Berechnung wird durch das Unterprogramm "Conf6" für alle Konfigurationen von d^0 bis d^{10} durchgeführt.

Der zweite Teil des Programms wird durch das Unterprogramm "GenZ0Q0" gesteuert und dient der Generierung der Z - und q -Matrix. Hierzu werden alle Multiplett-Zustände berechnet und deren Entartungsgrad bestimmt. Daran anschließend wird ein Adressregister aufgebaut, welches die zu den jeweiligen Matrixelementen beitragenden Zustände verwaltet. Anhand dieses Registers werden anschließend die vielfältigen Summationen für die Berechnung

der Matrixelemente durchgeführt. Hierbei sind zwischendurch immer wieder Routinen eingebaut, die sicherstellen, daß eventuelle Adressierungsfehler aufgrund falscher Identifizierung der Zustände durch numerische Ungenauigkeiten vermieden werden.

Im exemplarisch für beide Ionen-Sorten dargestellten Flußdiagramm 3.1.2 für die Nickel-Ionen sind wie zuvor die verschiedenen Unterprogrammen in Kästchen mit geschlossenen Rahmen dargestellt. Hierbei ist zu beachten, daß es im wesentlichen die beiden Routinen "Conf6" und "GenZ0Q0" sind, die alle anderen Routinen in Serie aufrufen, um die einzelnen Berechnungsschritte durchzuführen.

Conf6: Dieses Unterprogramm liest die atomaren Parameter ein und ruft den kompletten Rest an Unterprogrammen in der ersten Spalte im Flußdiagramm 3.1.2 auf, um die einzelnen Terme im Hamilton-Operator für die d -Orbitale zu berechnen.

WWParG: Bestimmt aus den Racah-Parametern alle Wechselwirkungs-Integrale für die folgenden Berechnungen der einzelnen Terme des d -Orbital-Hamilton-Operators.

GenCon: Diese Routine generiert alle möglichen N -Teilchen-Konfigurationen und speichert diese zur späteren Verwendung im kubischen Datenfeld "nco". Die Dimension des N -Teilchenraumes wird in der Variablen "ncod" gespeichert.

EnDiag: Berechnet den Ausdruck E.3 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

UDiag: Berechnet den Ausdruck E.1 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

UnoDiag: Berechnet den ersten Teil des Ausdrucks E.2 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

jspDiag: Berechnet den zweiten Teil des Ausdrucks E.2 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

jSpin: Berechnet den Ausdruck E.4 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

jCharge: Berechnet den Ausdruck E.5 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

t3Coul: Berechnet den Ausdruck E.6 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

A4jtee1: Berechnet den Ausdruck E.7 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

A4jtee2: Berechnet den Ausdruck E.8 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.

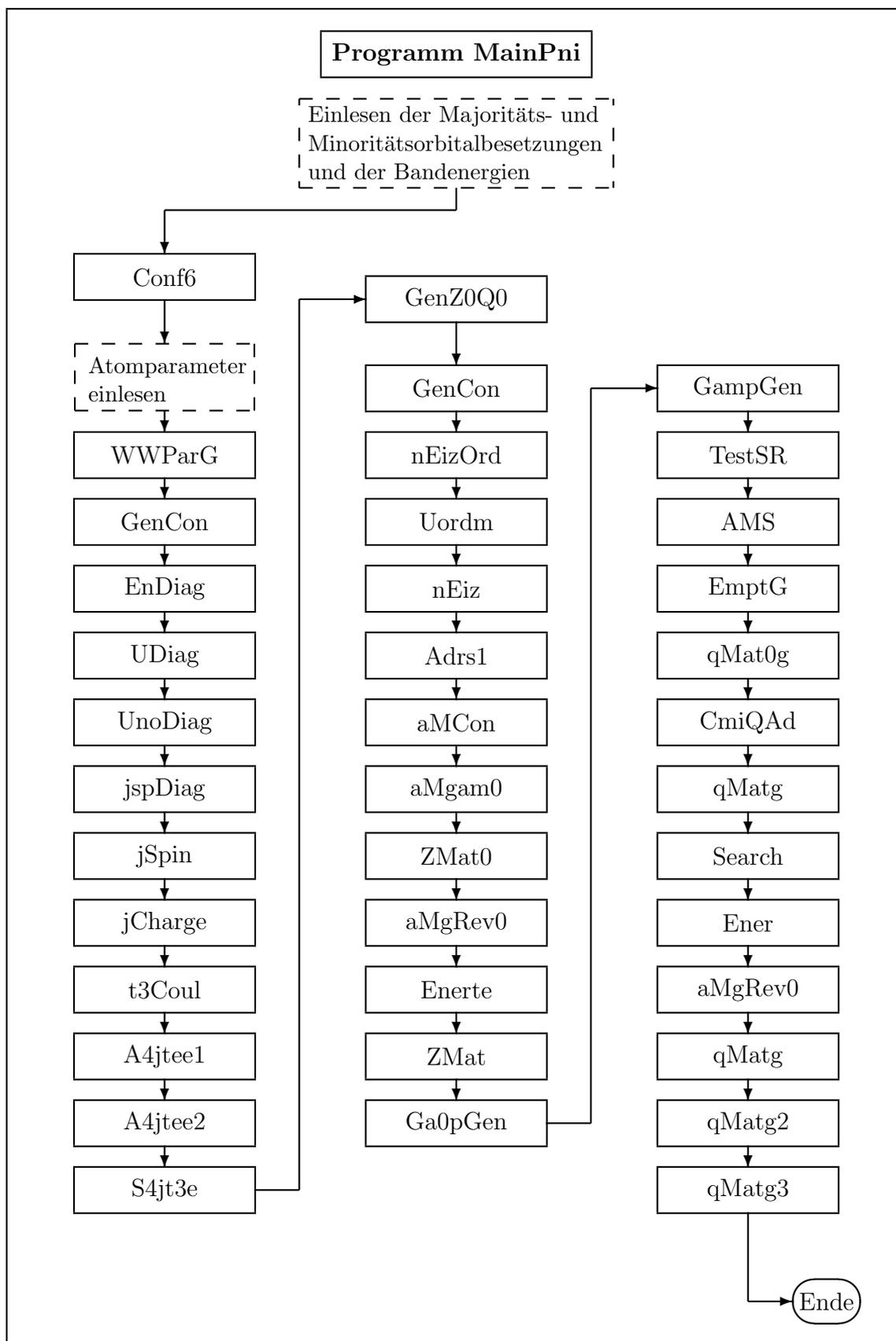


Diagramm 3.2: Flußdiagramm des Teil-Programms "MainPni"

- S4jt3e: Berechnet den Ausdruck E.9 im Hamilton-Operator für die d -Orbitale.
- GenZ0Q0: Dieses Unterprogramm ruft alle anderen noch verbliebenen Routinen im Programmablauf auf, um die Z - und q -Matrix aus dem atomaren Hamilton-Operator für die Nickel-Ionen zu generieren.
- nEizOrd: Dieses kleine Unterprogramm sortiert die "ni"-te Untermatrix mit Eigenzuständen in das alle Eigenzustände umfassende Datenfeld "neizr". "ni" beschreibt in diesem Fall nicht Nickel, sondern die Besetzungszahl (0-10).
- Uordm: Hier werden analog zum Unterprogramm "nEizOrd" die zu den Eigenzuständen gehörenden Eigenenergien der "ni"-ten Untermatrix in das komplette Datenfeld "ear" zusammengetragen.
- nEiz: Dieser Programmteil bestimmt aus den vorher berechneten Datenfeldern "neizr" und "ear" die Orbital- ("ideg"), die Spin- ("isp") und die Gesamtentartung ("ideg*isp").
- Adrs1: In dieser Routine findet die Zuordnung der Majoritäts- und Minoritäts- q -Werte zu den verschiedenen Spin-Orbitalen der verschiedenen Nickel-Ionen statt.
- aMCon: Dient zur Bestimmung aller m_I^0 für alle Konfigurationen I aus dem Datenfeld aller N -Teilchenkonfigurationen "nco" und den Bruttobesetzungen "ans0". Die berechneten Werte für die Netto-Besetzungen im statistischen Limes m_I^0 für die Konfiguration I werden in dem Vektorfeld "ami0" abgelegt. Da in den Formeln häufig $\sqrt{m_I^0}$ eingeht, wird diese Größe in einem eigenen Vektorfeld "sami0" abgelegt, um eine permanente Neuberechnung der Wurzeln zu ersparen.
- aMgam0: Aus den in "aMCon" generierten Netto-Besetzungen im statistischen Limes m_I^0 , gespeichert im Vektorfeld "ami0" werden in dieser Routine mittels unitärer Transformation mit der Matrix T die Besetzungen m_Γ^0 für alle Multipletts Γ bestimmt. Diese Besetzungen werden in den Vektorfeldern "amga0" bzw. $\sqrt{m_\Gamma^0}$ in "samga0" gespeichert.
- ZMat0: In dieser Routine wird nun für ein vorgegebenes Spin-Orbital die Dichtematrix Z im statistischen Limes aufgestellt. Ergebnisse dieser Berechnungen sind die diagonale Z_σ -Matrix im statistischen Limes "zs0", die Multibesetzungen m_G^0 im statistischen Limes für alle Zustände $\Gamma \in G$, welche in dem Vektor "amg0" gespeichert werden, sowie die Größen $S_\Gamma = \frac{1}{m_{\sigma,\sigma'}^0} \sum_{\Gamma \in G} \frac{S_\Gamma}{m_\Gamma^0}$, abgelegt in "sga" und $(|G| - 1)r_G$ in "iamg". r_G ist

hierbei der räumliche Entartungsgrad der Gruppe G . Die letzte Größe dient der Berechnung der Besetzung der leeren Plätze.

aMgRev0: Diese Routine stellt sicher, daß in jedem entarteten Unterraum G mit festem Spin die Variationsparameter m_Γ ($\forall \Gamma \in G$) alle gleich m_G sind. Hierzu werden die Vektorfelder "amga" und "samga" in den entarteten Bereichen jeweils mit "amg" bzw. "samg" belegt. Auf diese Weise werden numerische Ungenauigkeiten unterdrückt.

Enerte: Summiert die Multi-Elektron-Energien auf zwei Art und Weisen zu Kontrollzwecken auf. Zum einen wird hierbei der Entartungsgrad der Zustände m_G ausgenutzt und zum anderen werden zusätzlich die Energien der Zustände m_Γ aufsummiert. Die Ergebnisse werden als "eew1" und das explizit aufsummierte als "eew2" ausgegeben.

ZMat: Generiert die diagonale Dichtematrix Z_σ aus den Brutto-Besetzungen in "ans0", den Netto-Besetzungen m_I^0 in "ami0", den Multipllett-Besetzungen m_Γ in "amg" und der Hilfsgröße S_G in "sga". Die berechnete Matrix wird in "zs0" abgespeichert.

Ga0pGen: Dieses Unterprogramm bestimmt die Matrix "ga0p" mit den Zuständen $|\Gamma'_0 \cup \sigma' \rangle = \sum_I T_{I,\Gamma'} \text{fsign}(\sigma', I) \sqrt{m_{I \cup \sigma'}^0} |I \cup \sigma' \rangle$.
 $\text{fsign}(\sigma', I)$ ist hierbei die Fermi-Vorzeichen-Funktion.

GampGen: In diesem Teil wird die Matrix "gamp" berechnet, die die Zustände $|\Gamma' \cup \sigma \rangle = \sum_I T_{I,\Gamma'} \text{fsign}(\sigma, I) |I \cup \sigma \rangle$ enthält.
 $\text{fsign}(\sigma, I)$ beschreibt auch hier die Fermi-Vorzeichen-Funktion.

TestSR: Dient zur Verifizierung der berechneten Besetzungen. Hier wird die Summenregel für die statistischen Nettobesetzungen überprüft. Die Summe sollte 1 sein.

AMS: In dieser Routine werden die m_I für ein vorgegebenes I aus den Brutto-Besetzungen der Spin-Orbitale, Datenfeld "ans0", bestimmt. Dafür wird das Produkt über alle besetzten und das Produkt über alle unbesetzten Spin-Orbitale gebildet. Außerdem wird die Loch-Konfiguration für I bestimmt.

EmptG: Die Routine bestimmt aus der Vollständigkeit und den einfach und mehrfach Besetzungen die Zahl der leeren Plätze m_\emptyset und der Wurzel daraus. Gespeichert werden die Größen in "empty" und "semply". Die Berechnung erfolgt nach

$$m_{\emptyset} = 1 - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^0 + \sum_{G (|G| \geq 2)} (|G| - 1) r_G m_G.$$

Hierbei kommt wieder die in "iamg" abgelegte Hilfsgröße $(|G| - 1)r_G$ zur Anwendung, bei der r_G der räumliche Entartungsgrad der Gruppe G ist.

qMat0g: Berechnet die Matrix "qmat1" mittels der Matrizen "ga0p" und "gamp" sowie den Wurzeln aus den Multipllett-Besetzungen im statistischen Limes "samga0". Hierzu wird folgende Summe gebildet:

$$\sum_{\substack{\Gamma \in G \\ \Gamma' \in G'}} \frac{1}{\sqrt{m_{\Gamma}^0 m_{\Gamma'}^0}} \langle \Gamma_0 | \Gamma' \cup \sigma \rangle \langle \Gamma'_0 \cup \sigma' | \Gamma \rangle.$$

Die Zustände in G' besitzen dabei ein Elektron mehr als die in G .

CmiQAd: Vervollständigt das Adressregister "iqad" für die Beiträge zur q -Matrix für die Zustände Γ_G und den Besetzungen m_G .

qMatg: Hier wird die q -Matrix "qmat2" nach der Formel

$$\sum_{\Gamma, \Gamma'} \sqrt{\frac{m_{\Gamma} m_{\Gamma'}}{m_{\Gamma}^0 m_{\Gamma'}^0}} \langle \Gamma_0 | \Gamma' \cup \sigma \rangle \langle \Gamma'_0 \cup \sigma' | \Gamma \rangle$$

bestimmt. Nach dem Summieren wird der Vorfaktor $1/\sqrt{n_{\sigma'}(1 - n_{\sigma'})}$ hinzu multipliziert und bekommt die $q_{\sigma'}^{\sigma'}$ -Komponente der q -Matrix. In diesem Fall werden jedoch noch die Multipllettbesetzungen des statistischen Limes verwendet.

Search: Diese Routine ermittelt für Paare von Gruppen entarteter Zustände G und G' die Beitragsfähigkeit zur q -Matrix und trägt diese in das Adressregister "iqad" ein.

Ener: Dieses Unterprogramm bestimmt die Energie aller Multi-Elektronen durch Aufsummation der Energien der Zustände m_G unter Berücksichtigung deren Entartungsgrads. Das Ergebnis wird als "eew1" in den Einheiten eV ausgegeben.

qMatg2: Aus Konsistenzgründen wird die q -Matrix analog der Routine "qMatg" erneut berechnet. Hierbei wird das Adressregister "iqad" der beitragenden Summanden jedoch auf eine andere Art ausgelesen, so daß man die Summation in einer anderen Reihenfolge durchführt.

qMatg3: Berechnet die q -Matrix analog der Routine "qMatg". Hier werden nun allerdings statt der Multipllett-Besetzungen im statistischen Limes die aktuellen Multipllett-Besetzungen m_{Γ} aus dem Vektorfeld "samg" verwendet.

3.1.3 Minimierung der inneren Variationsparameter

Die Minimierung der inneren Variationsparameter ist der letzte Schritt in jedem Iterationszyklus. Der Ablauf dieser Minimierung muß zum einen möglichst effizient sein, da es sich im Rahmen der iterativen Minimierung um ein mehrfach durchzuführendes Problem handelt. Auf der anderen Seite muß der Algorithmus auch sehr zuverlässig und genau arbeiten.

Hierzu werden im Programmablauf zunächst die Besetzungen der Orbitale, die Energiematrix und die Atomparameter eingelesen. Bei den Besetzungen wird darauf geachtet, daß sehr kleine Besetzungswahrscheinlichkeiten einen endlichen numerisch stabilen Wert behalten und dennoch unbedeutend bleiben. Im Anschluß wird aus den Eingangsdaten die Z - und q -Matrix aufgestellt und dann die Gesamtenergie bestimmt, wobei für N_i zwei verschiedene Minimierer, *i*) ein Gradienten-Verfahren und *ii*) ein Zufallsverfahren, alternierend eingesetzt werden. Hierbei ist die Zufallsvariation zuverlässiger, aber deutlich langsamer als die Gradientenmethode. Es sei angemerkt, daß in Verbesserungen des Minimierungsverfahrens viel Entwicklungsarbeit gesteckt wurde [82]. Die eigentliche Minimierung findet über zwei ineinander geschachtelte Schleifen statt. Dabei minimiert die äußere Schleife die Nickel- und Sauerstoff-Besetzungen in Serie.

Die Sauerstoff-Minimierung erfolgt auf eine recht einfache Weise mittels der Zufalls-Methode, da für eine p -Schale nur wenige Variationsparameter ($< 2^6$) vorliegen.

Nach der Minimierung der Sauerstoffparameter schließt sich die innere Schleife an, die mittels der Gradienten-Methode die Vielteilchenbesetzungen m_Γ der Nickel-Ionen weiter minimiert. Diese innere Schleife kann mehrfach durchlaufen werden. Nach dieser inneren Minimierungsschleife wird ein erneuter Durchlauf der äußeren Minimierungsschleife gestartet und das Prozedere wiederholt sich im Prinzip beliebig oft. Als Faustregel gilt, daß jeder Variationsparameter im Mittel ca. 100-1000 mal ausgewürfelt wird.

Abschließend werden mit den letzten Werten die Z - und q -Matrix sowie die Gesamtenergie berechnet und die Werte ausgegeben. Die q -Werte werden dabei gesondert gespeichert, um im nächsten Iterationszyklus wieder für die Berücksichtigung der reduzierten *Hopping*-matrixelemente im nächsten Durchlauf des Programms "EnBand" zur Verfügung zu stehen.

Im Flußdiagramm 3.1.3 des Programms "MainV5w" wird der Ablauf der Minimierung der inneren Variationsparameter dargestellt. Auch in diesem letzten Programm der Gutzwiller-Minimierung sind die wesentlichen Programm-routinen wie in den vorangegangenen Unterkapiteln in Kästchen mit geschlos-

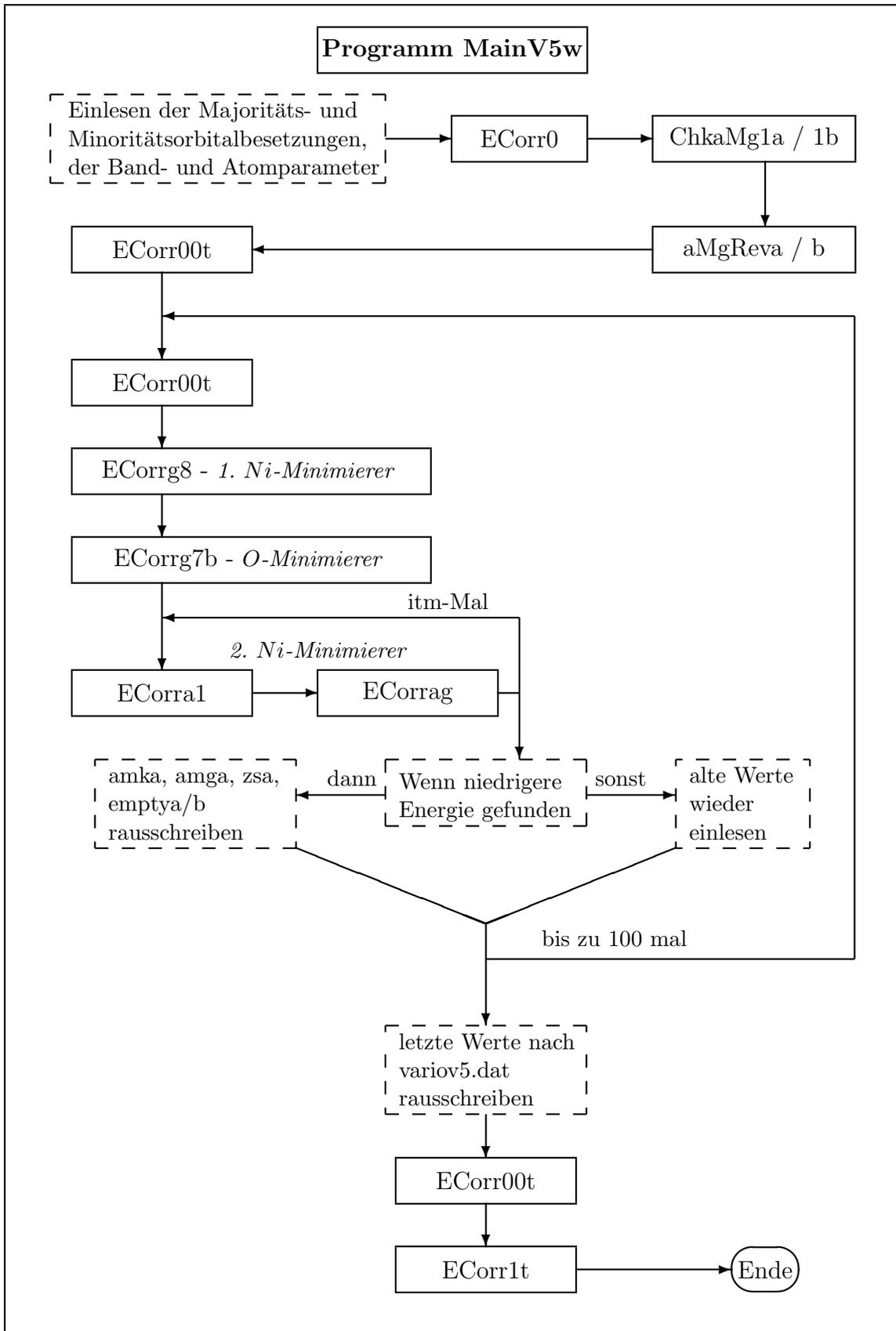


Diagramm 3.3: Flußdiagramm des Teil-Programms "MainV5w"

sener Umrandung dargestellt und namentlich benannt. Ihre Bedeutung wird auch hier wieder im Folgenden erläutert.

- ECorr0: In dieser Routine werden die in den Programmen "MainPni" und der Version für die Sauerstoff-Ionen ("MainPo") berechneten Daten eingelesen und auf Hartree-Fock-Niveau die Z -Matrix, die Leerbesetzung sowie die Besetzung der d - und p -Orbitale, die q -Matrix und die Gesamtenergie berechnet.
- ChkaMg1a/-1b: Die Werte für alle Einträge in den "amka"- und "amkb"-Vektoren, die die Variationsparameter m_F enthalten, werden auf ihre Größe hin überprüft und gegebenenfalls auf $0.64 \cdot 10^{-16}$ gesetzt, um numerische Probleme durch zu kleine Zahlenwerte zu unterbinden. Das "a" ("b") am Ende in der Namensgebung der Vektoren kodiert die Zugehörigkeit der Variablen zu den Nickel- (Sauerstoff-) Ionen. Daher sind dies im Programm-Quelltext entsprechend auch zwei Unterprogramme.
- aMgReva/-b: Diese beiden Routinen sind für das initiale Beschreiben der "amga"- und "amgb"-Vektoren zuständig, welche die Multipllett-Besetzungen enthalten. Desweiteren werden die d - und p -Besetzungen aller Ionen aufsummiert. Die "a"/"b"-Kodierung bezieht sich wie in den Unterprogrammen "ChkaMg1a" / "-1b" auf die unterschiedlichen Ionen.
- ECorr00t: Dieses Unterprogramm dient der kompletten Aufstellung der Z - und q -Matrix, sowie der Bestimmung der Gesamtenergie.
- ECorr8: Diese Routine basiert auf einer Entwicklung von R. Umstätter während seiner Diplomarbeit [82]. Zielsetzung dieser Arbeit war es einen Algorithmus zu entwickeln, der sehr zuverlässig das Minimum bei Nickel findet. Für NiO ist dieser Algorithmus modifiziert worden, um in kurzen Minimierungsschritten $Ni-d$ und $O-p$ Vielteilchenbesetzungen zu variieren.

Ein Bestandteil dieser Routine ist es, nicht in jedem Schritt die aufwendige Berechnung der q -Matrix durchzuführen, sondern nur die Änderungen zu berücksichtigen. Zuerst wird die q -Matrix und die Energie berechnet. Anschließend und alle 1000 Versuchsschritte später, werden die Variationsparameter der Größe nach sortiert, um nur mit den "wesentlichen" Parametern zu arbeiten. Aus den "Großen" wird eine bestimmte Menge ausgewählt, wobei der erste als Variations- und die anderen als Kompensationsparameter zur Einhaltung der Summenregeln verwendet werden. Mittels Matrixinversion läßt sich ein gewisser erlaubter Variationsbereich ermitteln, indem noch eine Kompensation

stattfinden kann. Per Zufallsentscheidung wird dann entweder zuerst in positiver (oder negativer) Richtung innerhalb des Variationsbereichs variiert. Falls dieser Schritt erfolglos sein sollte, so wird eine Vorzeichenumkehr nachgeschaltet. Die Routine achtet während des Verlaufs ferner darauf, daß die Variationsparameter und die Werte der q -Matrix im erlaubten Bereich bleiben. Alle 500 Variationen wird die q -Matrix dann erneut vollständig berechnet ("Update"). Die Zahl der innerhalb eines Durchlaufs durchgeführten Variationen ist abhängig von der Zahl der bereits durchlaufenen Iterationen, beträgt maximal ca. 12000. Bevor diese Variationsroutine endet, werden die q - und Z -Matrix sowie die Energie abschließend berechnet und gespeichert .

- ECorr7b: In dieser Routine wird durch Würfeln versucht mittels Optimierung in den Sauerstoff-Besetzungen die Gesamtenergie zu reduzieren.
- ECorra1: Mittels der Gradienten-Methode bei den Nickel-Besetzungen wird in diesem Programmteil das Minimum weiter angenähert. Die Gradienten werden hier explizit ausgerechnet.
- ECorrag: Über zufällige Variation von Gradienten bei den Nickel-Ionen wird versucht eine niedrigere Energie zu finden. Mittels dieser zufälligen Variation soll versucht werden eine Art *simulated annealing* zu erzeugen, um zu verhindern, daß der Minimierungsalgorithmus in einem lokalen Minimum erfolgreich minimiert ohne das globale Minimum zu finden. Hat dieses Verfahren Erfolg, so werden die neu gefundenen "amka"-Vektoren gespeichert. Bei Mißerfolg werden die alten Werte erneut verwendet und es erfolgt ein neuer zufälliger Versuch einen niedrigeren Energiewert zu finden. Diese Prozedur wird ca. 2000-Mal wiederholt (kann von außen durch den Anwender vorgegeben werden).
- ECorr1t: In dieser Programmroutine werden nach Abschluß des inneren Minimierungszyklus letztmalig die Z - und q -Matrix, die Leer-, sowie die p - und d -Besetzung und die Gesamtenergie berechnet. Abschließend werden die neu ermittelten q -Werte für die Bandstruktur-Berechnung im nächsten Iterationszyklus ausgegeben.

Kapitel 4

Numerische Ergebnisse

4.1 Die Minimierung der äußeren Variationsparameter

Während die Minimierung der inneren Variationsparameter im wesentlichen durch Zufallsvariationen erfolgt (siehe Kapitel 3.1.3), bzw. durch ein beigemischtes Gradientenverfahren, gibt es im Gutzwiller-Programm der Arbeitsgruppe noch keinen Algorithmus zur effizienten Minimumsuche hinsichtlich der äußeren Variationsparameter. Ein häufig angewendetes Verfahren, die am wichtigsten erscheinenden Variationsparameter der Reihe nach zu minimieren und dann gegebenenfalls nachzujustieren, ist zwar brauchbar, erfordert aber stete Beobachtung der Zwischenergebnisse. Andererseits führt der Einsatz von Zufallsvariationen der äußeren Variationsparameter zu sehr hoher Rechenzeit ($\gg 100$ äußere Datenpunkte). Ziel war es daher, ein multidimensionales Interpolationsverfahren zu erproben, das zunächst einen groben Hinweis auf das Minimum liefert und dann die Minimumsuche automatisch verfeinert. Optional sollte dabei sein, daß das magnetische Moment während der Variation festgehalten werden kann.

Um die im Rahmen der *charge flow* Methode möglichen äußeren Variationsparameter Kristallfeldaufspaltung (Δ_{cf}), Austauschaufspaltung der e_g - (Δ_{eg}) und der t_{2g} -Orbitale ($\Delta_{t_{2g}}$) sowie die Verschiebung der Sauerstoff-Energieniveaus (Δ_O) zu minimieren, wurden zunächst 17 Punkte (16 Ecken eines 4-dimensionalen Hyperquaders und der Mittelpunkt) im Variationsraum verteilt berechnet. Anhand dieser Ergebnisse wurde dann eine quadratische Funktion

$$\begin{aligned}
E_{int}^{cflw} &= \alpha_1 (\Delta_{t2g})^2 + \alpha_2 (\Delta_{t2g})(\Delta_{eg}) + \alpha_3 (\Delta_{t2g})(\Delta_O) \\
&+ \alpha_4 (\Delta_{t2g})(\Delta_{cf}) + \alpha_5 (\Delta_{eg})^2 + \alpha_6 (\Delta_{eg})(\Delta_O) \\
&+ \alpha_7 (\Delta_{eg})(\Delta_{cf}) + \alpha_8 (\Delta_O)^2 + \alpha_9 (\Delta_O)(\Delta_{cf}) + \alpha_{10} (\Delta_{cf})^2 \\
&+ \alpha_{11} (\Delta_{t2g}) + \alpha_{12} (\Delta_{eg}) + \alpha_{13} (\Delta_O) + \alpha_{14} (\Delta_{cf}) + \alpha_{15} \quad (4.1)
\end{aligned}$$

für den Verlauf der Hyperfläche der Energie in diesem mehrdimensionalen Raum angepaßt. Für den Verlauf der Magnetisierung in diesem Variationsraum wurde eine lineare Anpassung mittels der Funktion

$$\mu_{int}^{cflw} = \beta_1 (\Delta_{t2g}) + \beta_2 (\Delta_{eg}) + \beta_3 (\Delta_O) + \beta_4 (\Delta_{cf}) + \beta_5 \quad (4.2)$$

durchgeführt.

Unter Verwendung eines Lagrange-Parameters läßt sich eine feste Magnetisierung wie beispielsweise $\mu_{Soll} = 1.65 \mu_{Bohr}$ als *spin-only* Moment vorgeben und eine Minimierung unter Zwangsbedingungen durchführen. In der Umgebung des vermuteten Zielpunktes können zur Verbesserung des Ergebnisses weitere Punkte bestimmt werden, um das Ergebnis zu verfeinern. Diese Methode ist aufgrund der hohen anfänglichen Zahl der zu bestimmenden Koeffizienten zunächst zwar etwas schwerfällig, aber in dem mehrdimensionalen Variationsraum vereinfacht es anschließend die Suche nach dem Minimum bei fester Magnetisierung deutlich und das Minimum wird mit etwa 80-100 berechneten Datenpunkten erreicht.

In Abbildung 4.1 sind die für den *charge flow*-Fall angepaßten Funktionen E_{int} und μ_{int} in Abhängigkeit der beiden einflußreichsten Parameter, der e_g -Austauschspaltung Δ_{eg} und der Sauerstoff-Verschiebung Δ_O dargestellt. Dabei wurden die beiden anderen weniger signifikanten Parameter, die t_{2g} -Austauschspaltung Δ_{t2g} und die Kristallfeldauspaltung Δ_{CF} , konstant gehalten. Die Hyperflächen konstanter Energie bilden sich dabei in guter Näherung als Ellipsen ab, während die Hyperflächen konstanter Magnetisierung Geraden liefern. Der optimale Parametersatz für Δ_{eg} und Δ_O ergibt sich aus dem Punkt, an dem eine bestimmte Ellipse die Gerade als Tangente hat und die Bedingungen für das Minimum (möglichst kleine Ellipse und vorgegebene Magnetisierung) erfüllt sind.

Aus Abbildung 4.1 kann man ersehen, daß eine unabhängige Minimierung der Parameter wenig sinnvoll ist, da der Tagentialpunkt relativ stark von den einzelnen Parametern abhängt.

Unter Anwendung dieses Verfahrens wurden für den *charge flow*-Fall die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte als Minimum gefunden.

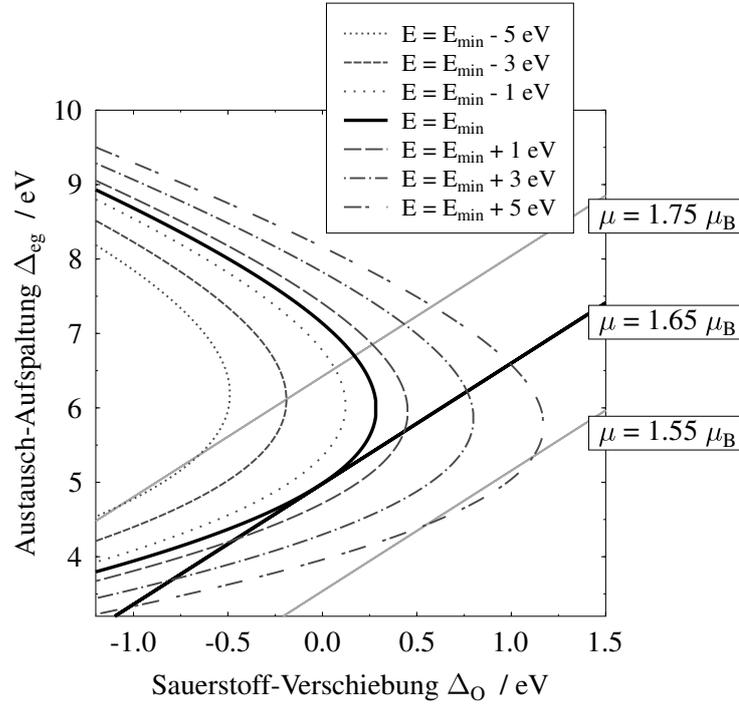


Abbildung 4.1: Dargestellt sind Flächen gleicher Energie der angepassten Funktion E_{int} bei festen Werten von Δ_{CF} und Δ_{t2g} in Abhängigkeit der beiden wesentlichen Parameter Δ_{eg} und Δ_O . Die angepassten Ebenen μ_{int} der vorgegebenen Sollmagnetisierungen sind ebenfalls eingetragen. Die minimale Energie wird durch den Berührungspunkt der Energieflächen und der Sollmagnetisierungsebene definiert.

Δ_{t2g}	Δ_{eg}	Δ_O	Δ_{cf}
0.121 eV	5.570 eV	0.364 eV	0.367 eV

Tabelle 4.1: Minimale äußere Variationsparameter mittels *charge flow* Methode unter Verwendung von Racah $A_{Ni} = 10$ eV, $A_{pd} = A_p = 7.136$ und $\mu_{Soll} = 1.65 \mu_{Bohr}$.

Die optimalen Werte der äußeren Variationsparameter zeigen, daß die Austauschaufspaltung sehr anisotrop ist, bei den t_{2g} -Zuständen sehr gering, bei den e_g -Zuständen mit über 5.5 eV dagegen sehr groß. Die Kristallfeld-Aufspaltung und die Sauerstoff-Verschiebung sind von vergleichbarer mode-

rater Größe von etwas über 360 meV.

In diesem Zusammenhang wurden auch verschiedenen Werte der Racah-Parameter A und B am Sauerstoff untersucht. Es zeigt sich, daß es zwischen den Ergebnissen für den Bereich $A_O = 0 - 10$ eV bzw. $B_O = 0 - 0.20$ keine qualitativen Unterschiede in allen untersuchten Größen gibt. Angemerkt sei hierzu, daß ein Ladungsfluß im Bereich physikalisch sinnvoller Werte $n_d \approx 8.3|e|$ ohne E_{WW} erst bei $A_O \approx 18$ eV erreicht wird. Daher werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch Ergebnisse mit den Racah-Parametern $A_O = 0$ und $B_O = 0$ am Sauerstoff dargestellt.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die Änderungen der totalen Energie und der Magnetisierung bei Variation jeweils eines äußeren Parameters um diesen optimalen Wert dargestellt.

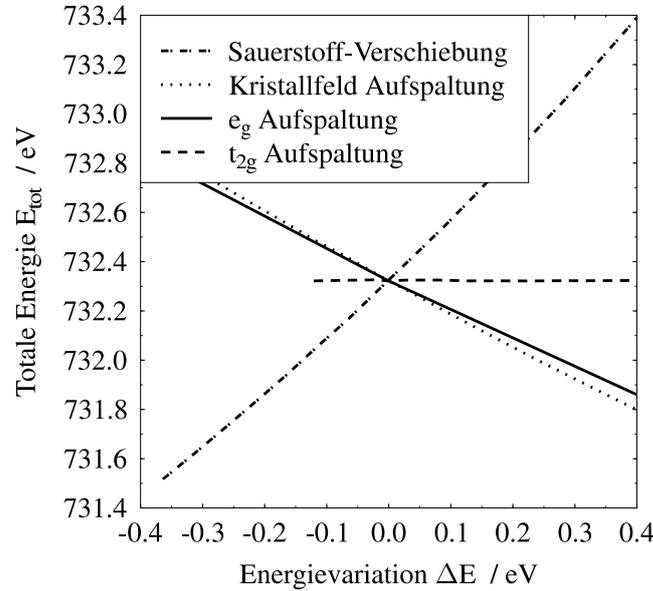


Abbildung 4.2: *Charge flow*-Fall: Veränderung der totalen Energie E_{tot} bei Variation der äußeren Parameter um den optimalen Parametersatz.

Abbildung 4.2 veranschaulicht die Abhängigkeit der Energie von den verschiedenen äußeren Variationsparametern. Hierbei wird deutlich, daß der Parameter für die Austauschspaltung für die t_{2g} -Zustände fast keinen Einfluß auf die Minimierung hat. Der relevante Parameter ist zunächst die Austauschspaltung für die e_g -Zustände aufgrund der absoluten Größe des Variationsparameters. Die Sauerstoff-Energie-Verschiebung Δ_O und die Kristallfeld-Aufspaltung Δ_{CF} sind ebenfalls Parameter, die einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Gesamtenergie haben.

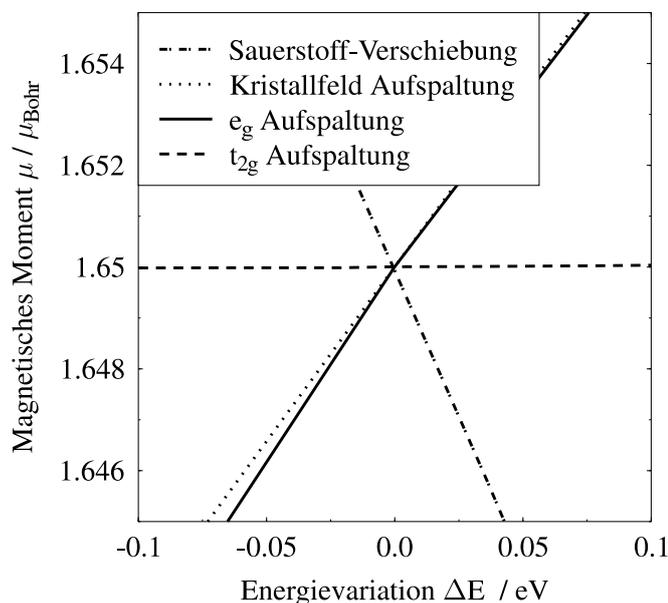


Abbildung 4.3: *Charge flow*-Fall: Veränderung des magnetischen Moments μ bei Variation der äußeren Parameter um den optimalen Parametersatz.

In Abbildung 4.3 sind die Veränderungen der Magnetisierung bei Variation der äußeren Parameter dargestellt. Auch hier zeigt sich der fast vollständig fehlende Einfluß der Austausch-Aufspaltung der t_{2g} -Zustände auf das Ergebnis der variationellen Magnetisierung. Die übrigen Parameter, e_g -Austauschtaufspaltung, Sauerstoff-Energie-Verschiebung und Kristallfeld-Aufspaltung haben jedoch auch auf die Magnetisierung einen wesentlichen Einfluß. Dies zeigt die Problematik bei der Fixierung des magnetischen Moments. Eine Minimierung der Parameter in einer bestimmten Reihenfolge ist nur bedingt möglich, da die verbliebenen Parameter zur Kompensation der variationsbedingten Abweichung von der vorgegebenen Magnetisierung benötigt werden.

In den Rechnungen läßt sich ein maximales *spin-only* Moment von 1.6-1.7 μ_{Bohr} erzielen. Es bleiben ca. 0.3 Lochelektronen auf Grund des starken $pd\sigma$ -Hoppings zwischen den Nickel- $d(e_g)$ und p -Sauerstoff-Orbitalen. Da am Sauerstoff aus Symmetriegründen kein magnetisches Moment existiert, läßt sich der Wert des *spin-only*-Moments praktisch nicht weiter in Richtung $2 \mu_{Bohr}$ verschieben. Wie ausgeführt tragen die t_{2g} -Orbitale nicht zum Moment bei, so daß eine Diskrepanz von ca. $0.2 \mu_{Bohr}$ im magnetischen Moment zu dem experimentellen Moment von $1.9 \mu_{Bohr}$ [79,80] bleibt, die durch

ein großes orbitales Moment zu erklären ist. *X-Ray Magnetic Dichroism*-Experimente (*XMD*) belegen dies auch [83]. Ein erweitertes Gutzwillerprogramm unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung liefert in der Tat in ersten Ergebnissen ein großes orbitales Moment. Weitere Untersuchungen hierzu sind in Vorbereitung.

Da die physikalisch sinnvollen Werte der *d*-Lochelektronenzahl bei ca. 1.5-1.8 liegen, kann man für einige Fragestellungen auf die *charge flow*-Methode verzichten, und stattdessen die *chemical potential*-Methode wählen, bei der die *d*-Lochzahl vorgegeben wird. In der Tat kann man die beiden Methoden auch kombinieren, in dem ein bestimmter Ladungsfluß vorgegeben wird und dann die Rechnung mittels chemischer Potentiale durchgeführt wird. Auf diese Weise kann man die Genauigkeit der *charge flow*-Rechnungen in der inneren Minimierung deutlich steigern. Im *chemical potential*-Fall ist der mehrdimensionale äußere Variationsparameter-Raum kleiner, da Δ_O wegfällt. So treten nur die Variationsparameter der Austauschspaltungen der e_g^- (Δ_{eg}) und t_{2g} - Zustände (Δ_{t2g}), sowie die Kristallfeldaufspaltung (Δ_{cf}) auf. Analog der Energie-Funktion 4.1 wird auch hier wieder die Energie quadratisch mittels folgender Funktion 4.3 angepaßt.

$$\begin{aligned} E_{int}^{cpot} &= \alpha_1 (\Delta_{t2g})^2 + \alpha_2 (\Delta_{t2g})(\Delta_{eg}) + \alpha_3 (\Delta_{t2g})(\Delta_{cf}) \\ &+ \alpha_4 (\Delta_{eg})^2 + \alpha_5 (\Delta_{eg})(\Delta_{cf}) + \alpha_6 (\Delta_{cf})^2 \\ &+ \alpha_7 (\Delta_{t2g}) + \alpha_8 (\Delta_{eg}) + \alpha_9 (\Delta_{cf}) + \alpha_{10} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dabei wurde für die Rechnung das *spin-only*-Moment auf $1.65 \mu_{Bohr}$ gesetzt und wieder durch eine lineare Beziehung analog der Funktion 4.2 beschrieben.

$$\mu_{int}^{cpot} = \beta_1 (\Delta_{t2g}) + \beta_2 (\Delta_{eg}) + \beta_3 (\Delta_{cf}) + \beta_4 \quad (4.4)$$

Unter Verwendung eines Lagrange-Parameters läßt sich wieder eine konstante Magnetisierung erzwingen und die angepaßte Energiefunktion bezüglich der äußeren Variationsparameter minimieren.

Diese Minimierung liefert im Fall gleicher Parameter wie im *charge flow*-Fall und einer vorgegebenen Partialladung für die *d*-Zustände von 8.30 Elektronen beziehungsweise von 5.70 für die *p*-Zustände, entsprechend der Elektronenanzahl von *NiO* die in Tabelle 4.2 angegebenen optimalen äußeren Parameter. Die Partialladungen wurden hierbei den Ergebnissen der optimalen Parameter bei der *charge flow*-Methode als Näherung entnommen. Dort regelte sich eine Besetzung von etwa $n_d = 8.31$ als Wert bei einer *spin-only* Magnetisierung von $1.65 \mu_{Bohr}$ ein.

$\Delta_{t_{2g}}$	Δ_{e_g}	Δ_{cf}
0.194 eV	4.003 eV	1.046 eV

Tabelle 4.2: Optimale äußere Variationsparameter mittels *chemical potential* Methode unter Verwendung der Elektronen-Dichten $n_d = 8.30$ und $n_p = 5.70$ pro Ion entsprechend der Gesamtelektronenzahl von *NiO*. Als magnetisches Moment wurden $1.65 \mu_{Bohr}$ vorgegeben.

Die Ergebnisse sind sehr ähnlich: Auch hier zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen der Austauschaufspaltung der t_{2g} - und e_g -Zustände. Die Austauschaufspaltung der e_g -Zustände dominiert analog der Ergebnisse der *charge flow*-Methode auch hier die äußeren Variationsparameter, während die Austauschaufspaltung der t_{2g} -Zustände auch hier fast belanglos klein ist. Die Kristallfeldaufspaltung hat in diesem Fall jedoch deutlich an Bedeutung gewonnen. Die Aufspaltung der e_g -Zustände ist gegenüber der *charge flow*-Methode etwas kleiner geworden.

Bevor hieraus Folgerungen über mögliche Ursachen gezogen werden sollen, erscheint auch hier zunächst eine Betrachtung der Variation der Energie und der Magnetisierung bei Variation jeweils eines äußeren Parameters um den Optimalwert von Interesse. In Abbildung 4.4 ist hierzu zunächst die totale Energie als Funktion der Energievariation um den Optimalwert des jeweiligen äußeren Variationsparameters dargestellt. Vergleichbar mit Abbildung 4.2 zieht die Variation der e_g -Austauschufspaltung starke Veränderungen der Energie nach sich, während ein Einfluß der t_{2g} -Austauschufspaltung fast nicht vorhanden ist. Der Einfluß der Kristallfeldaufspaltung erscheint gegenüber der e_g -Austauschufspaltung jedoch deutlich abgeschwächt. Die entsprechende Darstellung der Magnetisierung als Funktion der Variation um den Optimalwert ist in Abbildung 4.5 graphisch dargestellt. Auch bei der Magnetisierung zeigt sich der aus dem *charge flow*-Fall bekannte starke Einfluß der e_g -Austauschufspaltung. Ein Einfluß der t_{2g} -Austauschufspaltung dagegen ist auch hier nicht vorhanden. Die Kristallfeldaufspaltung hat im Gegensatz zu ihrer Rolle im *charge flow*-Fall ebenfalls nahezu keinen Einfluß mehr.

Das magnetische Moment wird durch die Zahl der *Ni-e_g*-Lochzustände bestimmt, die wiederum von der Besetzung der Sauerstoff-*p*-Zustände abhängt. Wie erwähnt ist ein Rest kovalenter Bindung nur möglich, wenn auch Sauerstoff-*p*-Löcher vorliegen (die Gesamtzahl von *Ni* und *O* Löchern ist 2). Daher ist auch verständlich, warum die Energie und die Magneti-

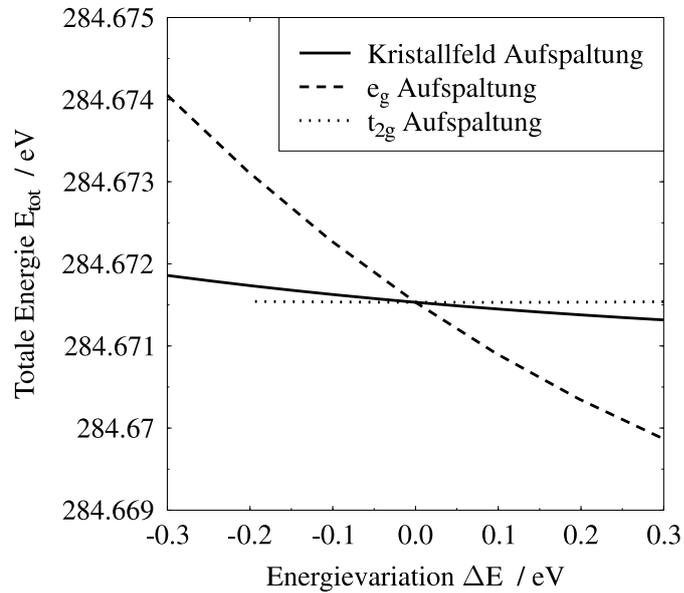


Abbildung 4.4: *Chemical potential*-Fall: Veränderung der totalen Energie E_{tot} bei Variation der äußeren Parameter um den optimalen Parametersatz.

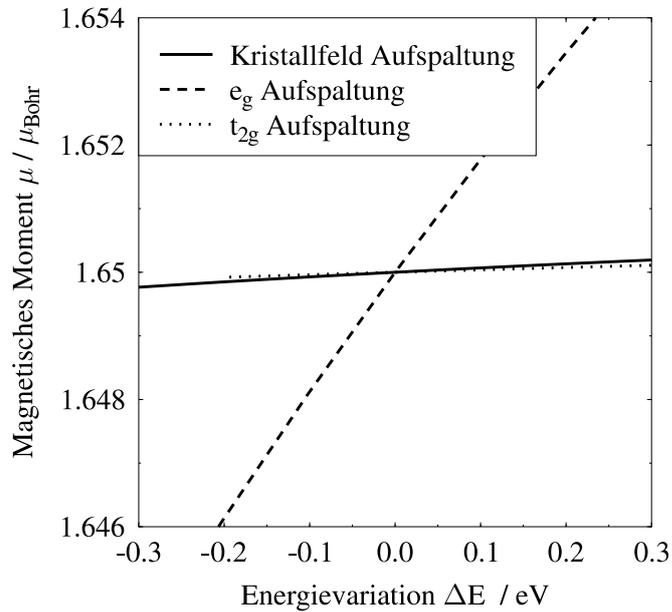


Abbildung 4.5: *Chemical potential*-Fall: Veränderung des magnetischen Moments μ bei Variation der äußeren Parameter um den optimalen Parametersatz.

sierung in der Variation, siehe Abbildung 4.2 und 4.3, stark von der e_g -Austauschspaltung und der energetischen Verschiebung der Sauerstoff-Orbitale abhängen. Mit diesen beiden Größen wird die Besetzungswahrscheinlichkeit der energetisch höheren Zustände stark beeinflusst.

Die gefundene geringe Austauschspaltung der t_{2g} -Zustände steht im Widerspruch zu Resultaten der *SDFT*, *GW-DFT* und ähnlicher Methoden. Innerhalb des Gutzwiller-Verfahrens ist sie ein Variationsparameter, während die Austauschspaltung in *SDFT* ein Resultat eines spin-abhängigen Potentials ist, welches zwischen e_g - und t_{2g} -Zuständen keinen Unterschied macht (vgl. folgendes Kapitel 4.2).

4.2 Die *charge flow*-Methode: Bestimmung des Mott-Hubbard-Gaps

Bisherige Rechnungen mittels *SDFT*- und *SDFT+GW*-Verfahren geben die Anregungslücke in *NiO* sehr ungenau wieder, insbesondere wird die Größe der Lücke (sehr) deutlich fehleingeschätzt [26, 64].

In Abbildung 4.6 sind die totale und die partiellen Zustandsdichten für den optimalen Satz an Variationsparametern im *charge flow*-Fall dargestellt.

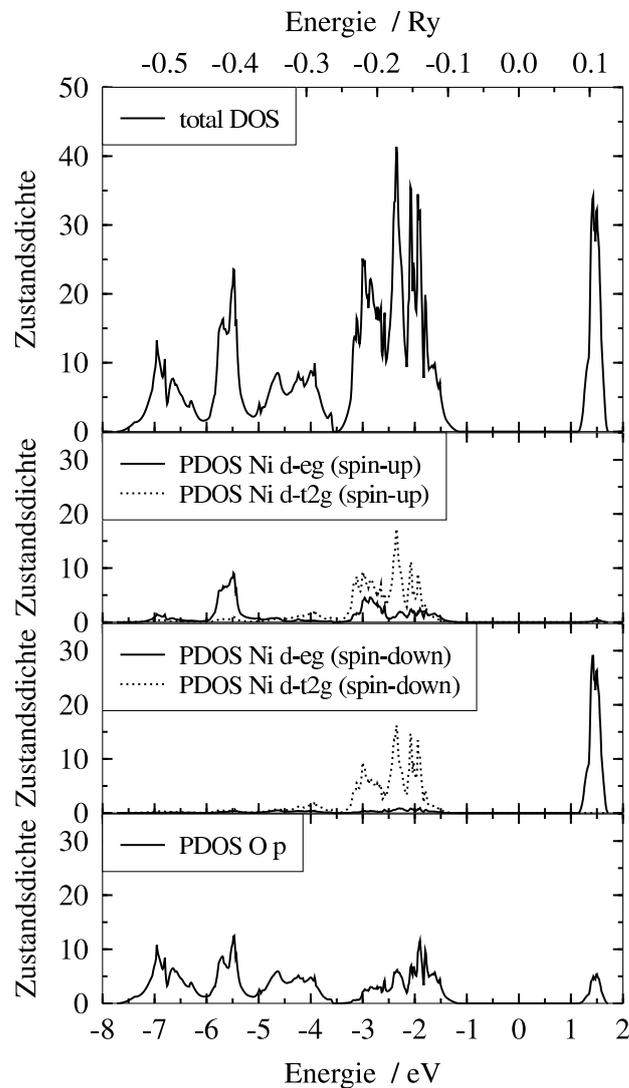


Abbildung 4.6: Darstellung der totalen und der einzelnen partiellen Zustandsdichten im *charge flow*-Fall.

Zum Vergleich der gefundenen Zustandsdichte wird eine mittels *SDFT* bestimmte Zustandsdichte für *NiO* von Terakura *et. al.* [64] gezeigt.

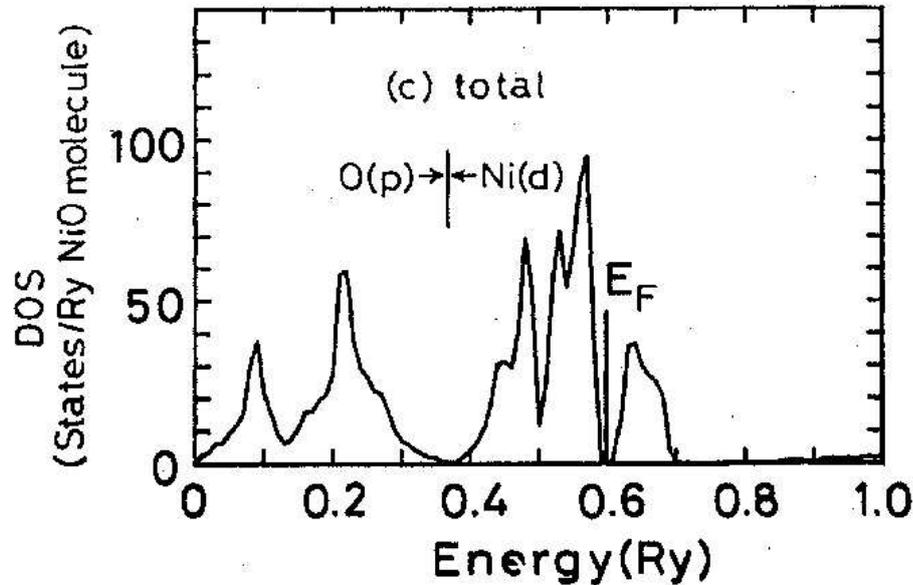


Abbildung 4.7: DFT-Zustandsdichte nach Terakura *et al.* [64].

Beim Vergleich der totalen Zustandsdichten (oberste Kurve in Abb. 4.6 und Abb. 4.7) zeigt sich zunächst deutlich, daß im Vergleich zu *DFT*-Rechnungen *NiO* bei der Gutzwiller-Variationsrechnung eine deutliche Bandlücke aufweist. *NiO* ergibt sich innerhalb der Gutzwiller-Variationsrechnung als magnetischer Isolator.

Bei den Sauerstoff-Bändern zeigt sich eine grobe Übereinstimmung, während das breite Minimum zwischen den Peaks bei 0,22 und 0,46 Ry in den Gutzwiller-Rechnungen nicht auftritt. Dies und die anderen Unterschiede dürften sich durch die unterschiedliche Austauschspaltung ergeben.

In Abbildung 4.8 sind nun nach Terakura *et. al.* [64] die mittels *DFT*-Rechnung bestimmten partiellen Zustandsdichten für die Nickel-*d*-Zustände dargestellt.

Daraus läßt sich eine Austauschspaltung innerhalb der *SDFT*-Rechnung von $\Delta_{ex}^{SDFT} \approx 1.0$ eV abschätzen. Die *d*-Zustände unterliegen hierbei einer isotropen Austauschspaltung, was im Widerspruch zu unseren Ergebnissen steht. Diese gleichmäßige Austauschspaltung für beide Nickelzustände

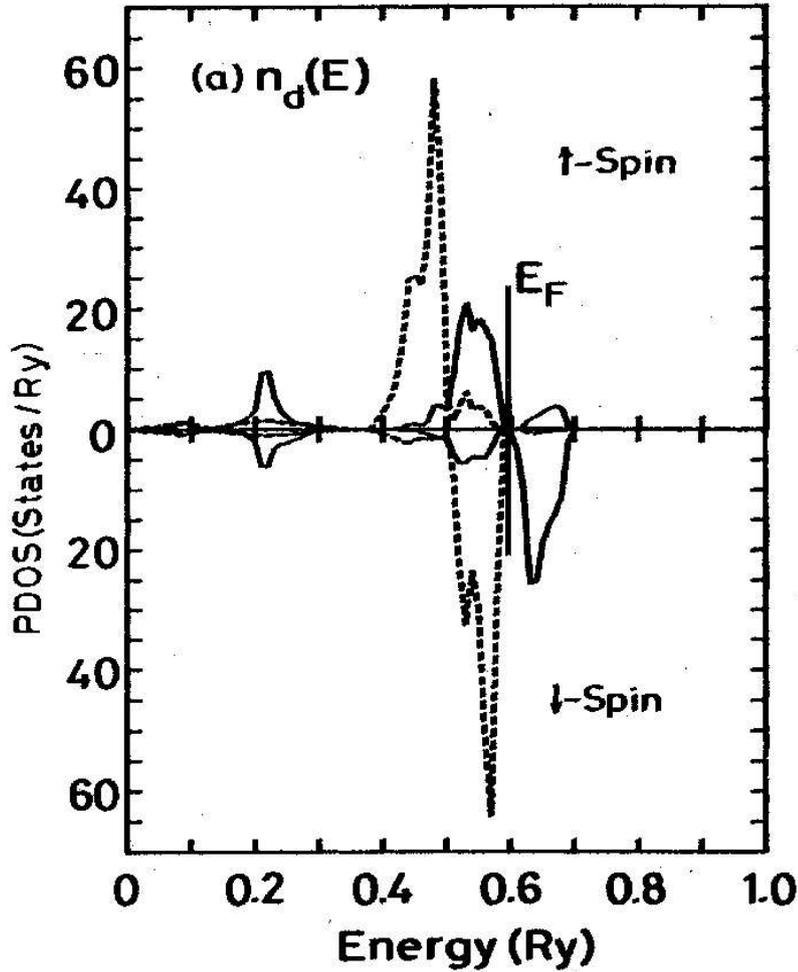


Abbildung 4.8: DFT-Zustandsdichte der Ni-d-Zustände nach Terakura *et al.* [64].

(e_g 's und t_{2g} 's) erscheint unphysikalisch, da die vollständig besetzten Nickel- t_{2g} -Zustände durch eine Austauschspaltung keine Energieabsenkung beitragen können. Die Besetzungen der t_{2g} -Orbitale ändern sich erst, wenn die Austauschspaltung mehrere eV beträgt. Dann aber tritt ein metallischer Antiferromagnet auf und nicht ein magnetischer Isolator. Im Gegensatz dazu liefert die Gutzwiller-Rechnung die stark anisotropen Austauschspaltungen $\Delta_{t_{2g}} \approx 120$ meV und $\Delta_{e_g} \approx 5.6$ eV.

Eine analoge Beobachtung zeigte sich bereits bei ferromagnetischem Nickel. Auch hier gibt es eine relativ isotrope Austauschspaltung Δ_{ex}^{SDFT} über die Fermioberfläche in *SDFT*, während die Gutzwiller-Methode umgekehrt zum *NiO*-Resultat für ferromagnetisches Nickel eine große Austauschspaltung Δ_{t2g} und eine kleine Δ_{eg} in der Variation liefert [59].

Die Quasiteilchen-Bandlücke in Abbildung 4.6 ist nicht identisch mit der Energielücke für Teilchen-Loch-Anregungen. Die in Abbildung 4.6 erkennbaren unbesetzten Bänder sind die angeregten Zustände des *N*-Teilchenproblems. Fügt man nun jedoch eine Ladung hinzu, so hat man ein *N* + 1-Teilchenproblem. Dieses Problem der Bandlücke ist in der *DFT*-Literatur ausführlich behandelt [84,85,86,87] und führte zur *GW*-Korrektur, die allerdings für stark korrelierte Systeme wenig geeignet ist [26]. Im Gutzwiller-Formalismus ist die Anregungsenergie zu erhalten, wenn man die totale Energie, das heißt im *charge flow*-Fall die Gesamtenergie 2.31, als Funktion der Teilchenzahl *n* ermittelt und im Minimum das chemische Potential μ_{cp} bestimmt.

$$\mu_{cp} = \left. \frac{dE_{ges}}{dn} \right|_{E_{ges}=\min} \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, daß wir das antiferromagnetische System mit seinen 14 Valenzelektronen pro Formeleinheit mit einer kleinen Zusatzladung befüllen bzw. etwas Ladung herausnehmen, ohne daß sich das antiferromagnetische System ändert, können wir die Anregungsenergie bestimmen. Hierzu werden zunächst die Differenzenquotienten

$$\mu_{cp}^> = \frac{dE_{ges}}{dn_>} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{cp}^< = \frac{dE_{ges}}{dn_<} \quad (4.6)$$

bestimmt und aus deren Differenz die Anregungsenergie

$$E_{gap} = \mu_{cp}^> - \mu_{cp}^<. \quad (4.7)$$

$n_>$ und $n_<$ bezeichnen hierbei die links- und rechtsseitigen Limiten bei der Berechnung der Differenzenquotienten. Bestimmt man nun die Ableitung (4.5) am Minimum $E_{ges}(n)$, so läßt sich die Anregungslücke E_{gap} bestimmen. Aufgrund der hierbei berücksichtigten elektronischen Wechselwirkung der *N*-Elektronen mit der hinzugefügten Ladung ist die Anregungslücke in der Regel größer als die Bandlücke.

Bei der Berechnung der Energielücke können wir auch die Wahl des Wechselwirkungsparameters *A* überprüfen. Der verwendete Wert $A = 10$ eV sollte

mit der Anregungslücke und dem experimentellen magnetischen Moment von NiO verträglich sein. Die Anregungslücke liegt bei 3.5 eV [88] und das experimentelle magnetische Moment beträgt $1.90 \mu_{Bohr}$, wobei der *spin-only*-Anteil bei ca. $1.65 \mu_{Bohr}$ liegt, wenn man einen gemessenen orbitalen Anteil von ca. $0.25 \mu_{Bohr}$ zugrunde legt [79,80]. Als Konsequenz des zu erreichenden magnetischen Moments liegt die Obergrenze der d -Lochladung bei etwa $1.7 |e|$. Dann liefert die Variationsrechnung bei Racah $A = 10-12$ eV ein optimales Δ_{eg} von ca. 6 eV und ein Moment von $1.65 \mu_{Bohr}$. Die Anregungslücke liegt unter diesen Vorgaben bei etwa 4 eV, was den gewählten Bereich von $A = 10-12$ eV als physikalisch sinnvoll legitimiert. Ein Wert $A \approx 15$ eV wäre eigentlich zu groß, wie Abb. 4.9 zeigt, in der typische Werte für E_{gap} als Funktion von Racah A dargestellt sind. Ferner geht aus Abb. 4.9 hervor, daß der Quotient A_p/A_{pd} die Werte der Anregungslücke E_{gap} nur unwesentlich beeinflusst. Da in der *charge flow*-Methode die Werte von A_p und A_{pd} so gewählt werden, daß im ummagnetischen, metallischen Fall das Minimum von E_{tot} bei der gleichen Partialladung $n_d \approx 9.0$ liegt wie in *DFT*, kann der Quotient über den physikalisch sinnvollen Bereich $0.5 \leq A_p/A_{pd} \leq 1$ variiert werden ohne daß sich E_{gap} verändert. Auch die Veränderung des *spin-only* Moments von $1.65 \mu_{Bohr}$ auf $1.75 \mu_{Bohr}$ ändert nur wenig am Wert von E_{gap} .

Insgesamt findet sich über einen recht breiten Bereich des Wechselwirkungsparameters A und des vorgegebenen magnetischen Moments eine sehr gute Übereinstimmung der Größe der Anregungslücke mit dem experimentellen Wert 3.54 eV [88]. Dies ist durchaus ein Beleg, daß die Korrelationseffekte, die zu einem großen Mott-Hubbard-Gap führen, mit dem verwendeten Gutzwiller-Verfahren gut wiedergeben werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß eine Berechnung der Anregungslücke mit der *chemical potential*-Methode nicht möglich ist, da hier E_{tot} unter Vorgabe eines festen n_d -Wertes minimiert wird. Eine Zusatzladung kann also nicht eindeutig hinzugefügt werden.

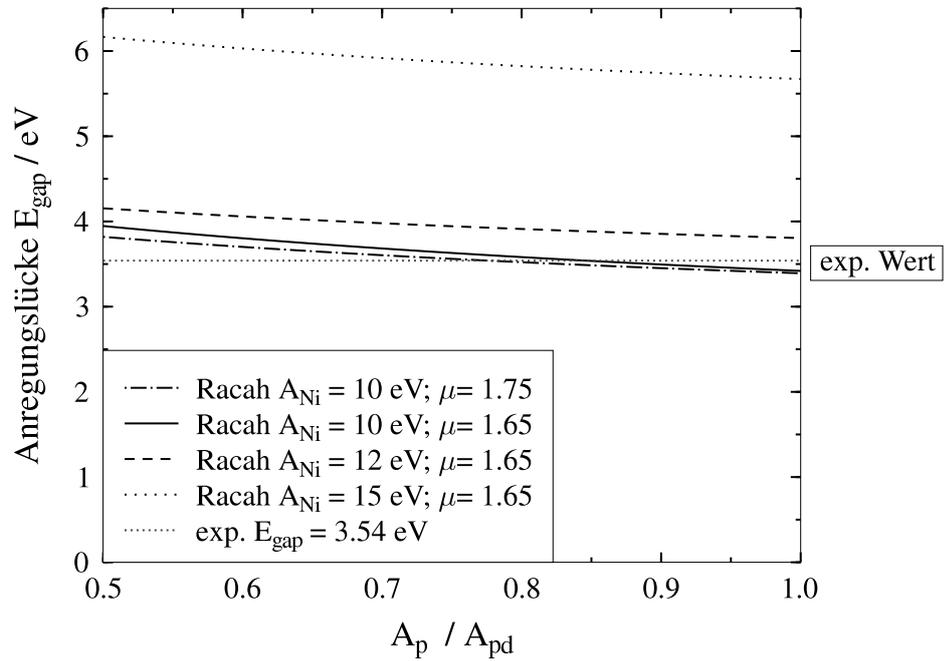


Abbildung 4.9: Veränderung der Anregungslücke E_{gap} bei Variation des Verhältnisses A_p/A_{pd} bei vorgegebenem magnetischem Moment von $\mu = 1.65 \mu_{Bohr}$. Die eingetragene experimentelle Anregungslücke stammt aus [88]. Es zeigt sich, daß die Anregungslücke somit deutlich größer als die Bandlücke aus Abbildung 4.6 ist, die etwa 2.3 eV beträgt.

4.3 Ergänzende Ergebnisse der *chemical potential*-Methode

Nachdem im vorherigen Abschnitt 4.2 Ergebnisse der *charge flow*-Methode vorgestellt wurden, soll in diesem Unterkapitel die ursprüngliche aus den Nickel-Rechnungen bewährte Variante der Berechnung mittels chemischer Potentiale untersucht werden. Aufgrund der in der *charge flow*-Minimierung gewonnenen Erfahrung ist es möglich eine feste d -Ladung von etwa 8.2-8.3 $|e|$ per Hand vorzugeben, die als Obergrenze ein Moment von 1.8 (1.7) μ_{Bohr} erlaubt.

Die *chemical potential*-Methode ist im Vergleich der beiden Berechnungsmethoden die rechentechnisch bessere Alternative, da es weniger äußere Variationsparameter gibt, was die äußere Minimierung vereinfacht. Die Gutzwiller Energien E_{tot} sind, bedingt durch die fixierten Partiaalladungen, bei diesem Verfahren auch etwas genauer bestimmt. Daher kann die Methode innerhalb des *charge flow*-Verfahrens benutzt werden, um die numerische Genauigkeit zu steigern. Zum Vergleich mit der *charge flow*-Methode sind die totale und die partiellen Zustandsdichten analog Abbildung 4.6 (*charge flow*-Fall) für den *chemical potential*-Fall in Abbildung 4.10 dargestellt.

Hier zeigt sich, abgesehen von kleineren Verschiebungen, die aus den etwas veränderten optimalen Parametern resultieren, qualitativ das gleiche Ergebnis. Es ist eine deutliche Bandlücke zu erkennen, die auch hier wieder um ca. 30% kleiner als die Anregungslücke ist. Die Sauerstoff-Zustände sind, wie auch schon im *charge flow*-Fall durch den ganzen Energiebereich hindurch nicht unwesentlich beigemischt. Die Zustände oberhalb der Fermienergie werden weitestgehend durch die e_g -Zustände beschrieben.

Die Methoden liefern somit beide ein qualitativ und unter Berücksichtigung der etwas unterschiedlichen Parameter ein quantitativ vergleichbares Ergebnis bei den Zustandsdichten.

Die in Abschnitt 4.1 vorgegebene d -Partiaalladung von $n_d = 8.30|e|$ im *chemical potential*-Fall war an das *charge flow*-Ergebnis von $n_d = 8.31|e|$ angelehnt. In Tabelle 4.3 sind die Veränderungen des optimalen äußeren Variationsparameters für die Austauschspaltung der e_g -Zustände bei veränderten vorgegebenen Partiaalladungen dargestellt. Hierbei zeigt sich tendenziell ein vergleichbares Ergebnis wie im *charge flow*-Fall für Partiaalladungen von $n_d = 8.31|e|$. Eine steigende d -Lochdichte führt somit zu stark verminderten e_g -Austauschspaltungen.

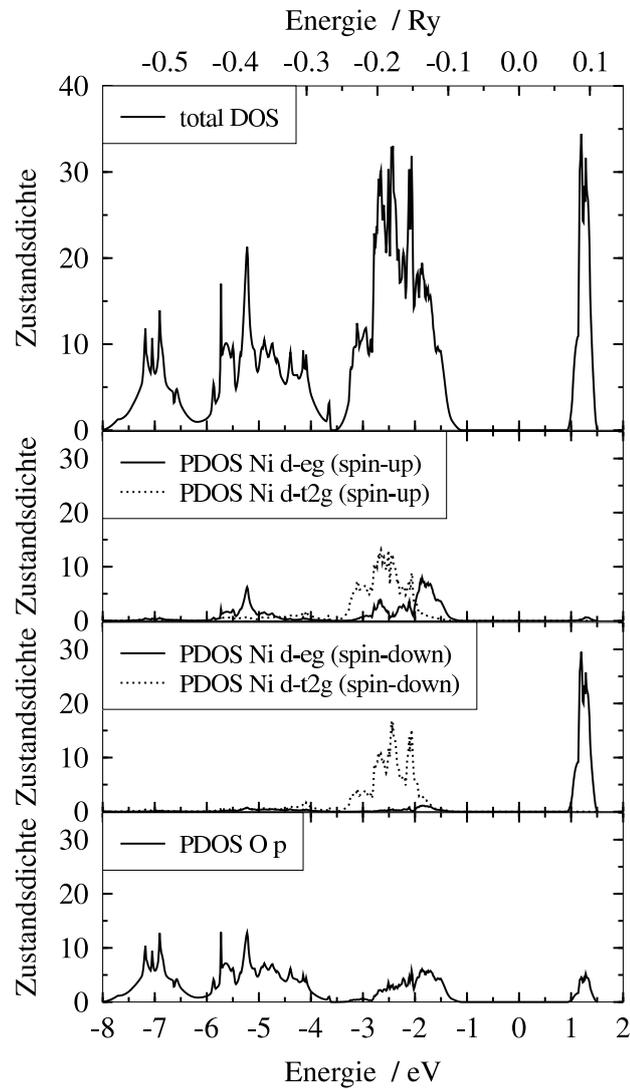


Abbildung 4.10: *Chemical potential*-Fall: Darstellung der totalen und partiellen Zustandsdichten.

Wird allerdings versucht unphysikalische Werte vorzugeben, wie beispielweise eine Partiaalladung von $n_d = 8.4|e|$ bei einem magnetischen Moment von $\mu = 1.65 \mu_{Bohr}$, so ergibt sich keine konvergente numerische Lösung mehr. Dies ist jedoch auch nicht verwunderlich, da 1.6 d -Löcher maximal ein Moment von $\mu = 1.6 \mu_{Bohr}$ ergeben können. Solche Fehlvorgaben sind anhand des Konvergenzverhaltens des Programms somit erkennbar. Das Programm kann die Sauerstoff-Niveaus dann nicht mehr entsprechend justieren, um die

n_d	d -Lochdichte	Δ_{eg}
8.20	1.80	1.444 eV
8.28	1.72	3.084 eV
8.30	1.70	4.003 eV
8.32	1.68	5.816 eV

Tabelle 4.3: Veränderung der optimalen e_g -Austauschspaltung in der *chemical potential*-Methode als Funktion der Partialladung n_d bzw. der d -Lochdichte ($= 10 - n_d$) bei festgehaltenem Moment $\mu = 1.65 \mu_{Bohr}$. Die jeweils zugehörige Sauerstoff- p -Partialladung errechnet sich als $n_p = 14 - n_d$ für NiO .

Vorgaben zu erfüllen. Bei der Vorgabe von Partialladungen ist das geforderte magnetische Moment von Anfang an zu berücksichtigen und die d -Lochdichte muß das Moment auch ermöglichen. Eine beliebige Vorgabe kann von dem Programm aufgrund der chemischen Potentiale nicht korrigiert werden.

4.4 Energieabsenkung durch Variation - Besetzung der Zustände

Betrachtet man den unmagnetischen Fall z.B. bei $n_d = 8.3$ der keine äußeren Variationsparameter enthält und auch keine Minimierung der inneren Variationsparameter als Ausgangspunkt (*unmagnetischer HF-Limit*), so wird allein durch die Einführung der Austauschspaltung Δ_{eg} und der anderen äußeren Variationsparameter eine Energieabsenkung von ca. 3.5 eV erreicht (*afm HF-Limit*). Die Minimierung der inneren Variationsparameter liefert weitere ca. 0.25 eV. Trotz des relativ kleinen Energiegewinns ist die Gutzwiller-Methode auch bei magnetischen Isolatoren wichtig, denn eine Minimierung im *HF-Limit* würde zu unphysikalisch großen Austauschspaltungen Δ_{eg} Werten von ≈ 10 eV führen. Im Gegensatz zum *NiO* liefert die Gutzwiller-Rechnung für metallisches Nickel eine Absenkung von ca. 0.3 eV durch die äußeren Variationsparameter allein, also im *HF-Limit*, während die Variation der inneren Variationsparameter eine Absenkung um ca. 2 eV liefert.

Die Tatsache, daß wir beim *NiO* nahe am *HF-Limit* liegen, spiegelt sich auch in den Besetzungen der Zustände und anderen Kennzahlen wie den *Hopping-Reduktionsfaktoren* q_σ wieder. Diese Werte gehen wurzelförmig in die Gleichungen ein und beschreiben eine Renormierung der *Hopping*-Matrixelemente aufgrund der Vielteilcheneffekte. Bei optimalem äußeren Variations-Parametersatz im *charge flow*-Fall (vergleiche Tabelle 4.1) stellen sich die in Tabelle 4.4 angegebenen q -Werte für *NiO* ein. Für den *chemical potential*-Fall ergeben sich ähnliche Werte.

	$Ni_{t_{2g}}^{(\uparrow)}$	$Ni_{e_g}^{(\uparrow)}$	$Ni_{t_{2g}}^{(\downarrow)}$	$Ni_{e_g}^{(\downarrow)}$	O_p
orb. Besetzung	0.9997	0.9907	0.9996	0.1657	0.9482
q_σ -Wert	0.7389	0.7693	0.7572	0.9408	1
$\sqrt{q_\sigma}$ -Wert	0.8596	0.8771	0.8702	0.9700	1

Tabelle 4.4: q -Werte und orbitale Besetzungen für *NiO* bei optimalem äußeren Variations-Parametersatz (s. Tab. 4.1).

Die Größe der q -Werte beeinflusst die Hybridisierung der Zustände. In Abbildung 4.11 sind zwei verschiedene Szenarien dargestellt. In Abb. 4.11(a) liegen beide Zustände unterhalb der Fermikante. Hierbei können die q -Werte sehr klein werden und damit die Hybridisierung zwischen den beiden beteiligten Zuständen nahezu "abschalten". Durch die Hybridisierung entsteht kein

Energiegewinn, da die Bänder voll besetzt sind.

Die zweite Situation ist in Abb. 4.11(b) dargestellt. Ein Zustand liegt oberhalb und der andere unterhalb der Fermikante. Hier wird $q \approx 1$ vorliegen und die Hybridisierung beibehalten, denn ohne Hybridisierung ($q \rightarrow 0$) der Zustände oberhalb und unterhalb der Fermikante würde die Bandenergie deutlich ansteigen und so eine höhere Gesamtenergie entstehen.

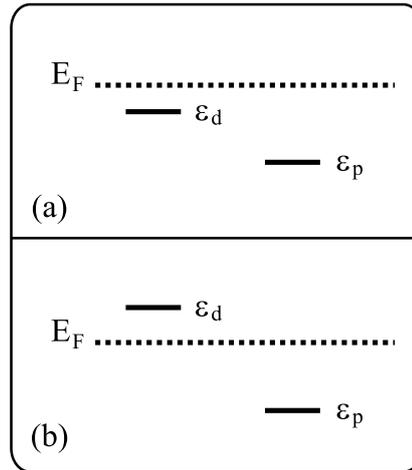


Abbildung 4.11: Beeinflussung der Hybridisierung durch die q -Werte. In (a) wird die Hybridisierung für $q \ll 1$ nahezu "abgeschaltet", da die Bänder unterhalb der Fermikante besetzt sind und somit kein Energieverlust entstehen kann. In (b) dagegen wird mit $q \approx 1$ die Hybridisierung beibehalten, da ohne Hybridisierung ($q \rightarrow 0$) ein Energieverlust entstehen würde.

Ein wichtiger Unterschied zwischen der Gutzwiller-Variationsrechnung und einer Beschreibung auf Hartree-Fock-Niveau ist die Besetzung der Multielektronen-Zustände. Hierzu wurden die Elektronenzahlen in den verschiedenen d^n -Besetzungen sowohl im statistischen Limes der Gutzwiller-Methode, welche einer Hartree-Fock-Beschreibung entspricht, als auch in den Gutzwiller-Variationsrechnungen bestimmt. Diese sind in Tabelle 4.5 und in Abbildung 4.12 gegeneinander aufgetragen.

Die Hartree-Fock-Rechnungen haben noch deutliche Beiträge der d^7 - und d^{10} -Besetzungen. Dagegen ist in den Gutzwiller-Resultaten die Elektronenverteilung viel stärker auf d^8 und d^9 konzentriert - auch hier sind die Ladungsfluktuationen auf Grund der Wechselwirkung stark unterdrückt. Der Anteil an d^9 (*ligand hole*) ist Ausdruck eines Rests kovalenter Bindung mit einem Lochzustand am Sauerstoff. Dies liegt bereits im Bandbild bei großer Austauschspaltung vor, wie an den Hartree-Fock-Ergebnissen zu erkennen

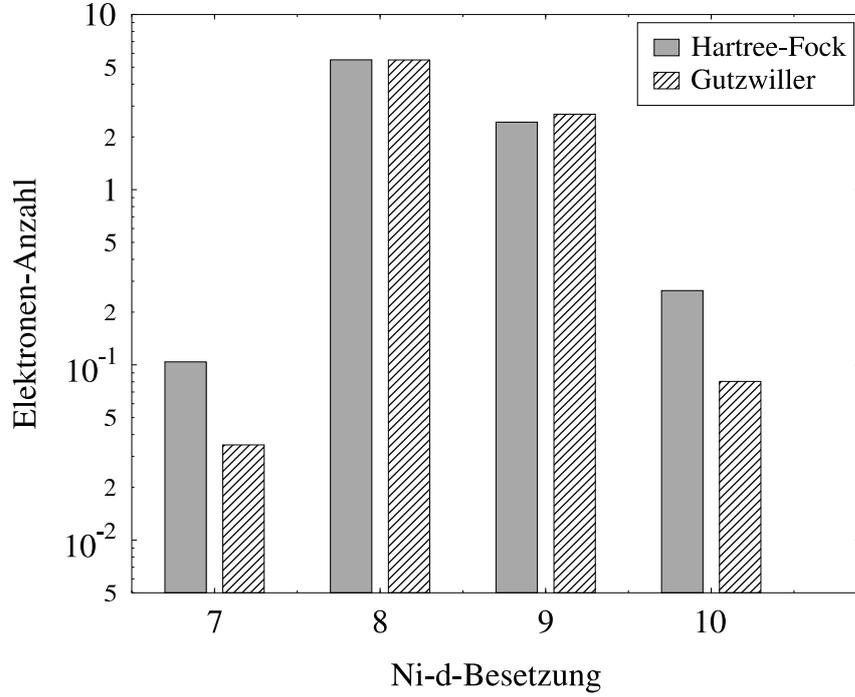


Abbildung 4.12: Besetzungen der verschiedenen d -Multipletts auf Hartree-Fock-Niveau und mit der Gutzwiller-Variations-Methode.

d^n	m_{HF}	m_{GW}	m_{GW} / m_{HF}
d^6	0.00053433	0.00003206	6 %
d^7	0.10031583	0.03492206	35 %
d^8	5.49903139	5.49979537	100 %
d^9	2.44185250	2.69538714	110 %
d^{10}	0.26884091	0.08043909	30 %

Tabelle 4.5: Besetzungen in den d^n -Multipletts im statistischen Limes (m_{HF}) (HF -Limit) und bei der Gutzwiller-Methode (m_{GW}).

ist. Ähnliche Situationen gibt es in allen anderen magnetischen Isolatoren, nur sind dort andere d^n Konfigurationen involviert.

Die jeweils am stärksten besetzten Zustände der d^n -Multipletts und deren Charakterisierung sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Im Gegensatz zu fm

d^n	Zu- stand	orb. Ent.	spin Ent.	s_z	m_{GW}	$\frac{m_{GW}}{m_{HF}}$	Art d. dominanten Lochzustands
d^6	1A_g	1	1	0	0.000004	7 %	$u^\uparrow u^\downarrow v^\uparrow v^\downarrow$
$d^7_{(1)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000075	34 %	$\xi^\downarrow u^\downarrow v^\downarrow$
$d^7_{(2)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000075	34 %	$\zeta^\downarrow u^\downarrow v^\downarrow$
$d^7_{(3)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000075	34 %	$\eta^\downarrow u^\downarrow v^\downarrow$
$d^7_{(4)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000028	41 %	$\xi^\downarrow u^\downarrow v^\uparrow + \xi^\uparrow u^\downarrow v^\downarrow + \xi^\downarrow u^\uparrow v^\downarrow$
$d^7_{(5)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000028	41 %	$\eta^\downarrow u^\downarrow v^\uparrow + \eta^\uparrow u^\downarrow v^\downarrow + \eta^\downarrow u^\uparrow v^\downarrow$
$d^7_{(6)}$	4T_u	3	4	$\frac{3}{2}$	0.000028	41 %	$\zeta^\downarrow u^\downarrow v^\uparrow + \zeta^\uparrow u^\downarrow v^\downarrow + \zeta^\downarrow u^\uparrow v^\downarrow$
$d^7_{(7)}$	2E_g	2	2	$\frac{1}{2}$	0.002071	36 %	$u^\downarrow v^\uparrow v^\downarrow$
$d^7_{(8)}$	2E_g	2	2	$\frac{1}{2}$	0.002071	36 %	$u^\uparrow u^\downarrow v^\downarrow$
$d^8_{(1)}$	3A_g	1	3	1	0.673869	99 %	$u^\downarrow v^\downarrow$
$d^8_{(2)}$	3A_g	1	3	0	0.004442	348 %	$u^\uparrow v^\downarrow + u^\downarrow v^\uparrow$
$d^8_{(3)}$	1E_g	2	1	0	0.002682	225 %	$u^\uparrow v^\downarrow - u^\downarrow v^\uparrow, v^\uparrow v^\downarrow - u^\uparrow u^\downarrow$
d^9	2E_g	2	2	$\frac{1}{2}$	0.148692	110 %	u^\downarrow bzw. v^\downarrow
d^{10}	1A_g	1	1	0	0.008044	30 %	—

Tabelle 4.6: Veränderungen der dominanten Zustände in den jeweiligen d^n -Multipletts vom statistischen Limes zu den Gutzwiller-Variationsergebnissen. Bezeichnung der Zustände nach Sugano [74] für die t_{2g} 's $\xi \hat{=} yz$, $\eta \hat{=} zx$, $\zeta \hat{=} xy$ und die e_g 's $u \hat{=} 3z^2$ sowie $v \hat{=} x^2 - y^2$. Die Benennung der Zustände erfolgte nach der Notation von Mulliken [89, 90] (A einfach, E zweifach, T dreifach entartet; u ungerader, g gerader Zustand). Die Spinrentartung ergibt sich aus $S_{Ent} = 2|s_z| + 1$

Nickel-Metall sind innerhalb der verschiedenen d^n -Multipletts die Zustände sehr unterschiedlich besetzt. Wie zu erwarten, treten e_g -Lochzustände dominant auf. Dies sind insbesondere die Zustände in d^9 und in d^8 der alles dominierende 3A_g . Daneben, zwei Größenordnungen kleiner, treten weitere e_g dominierte Multipletts in d^7 , d^8 und d^{10} auf.

4.5 Abschätzung der Kopplungs-Konstanten für ein Heisenberg-Modell

In NiO mit AF-2 Struktur alternieren aufeinanderfolgende dichtest gepackte ferromagnetische Nickel-Ebenen ihre Spinrichtung (vgl. Abb. 4.13). Damit ist die Richtung ausgezeichnet, die senkrecht zu den dichtest gepackten Ebenen liegt, die (111)-Richtung. Wie schon erwähnt, liegt im Grunde eine trigonale Symmetrie des Gitters vor. Die Abweichungen sind jedoch sehr klein gegenüber der kubischen Kochsalzstruktur.

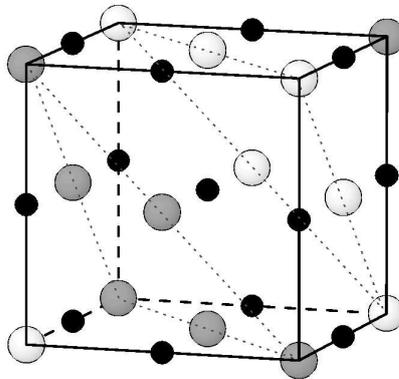


Abbildung 4.13: Die NiO-Struktur AF-2. Die weißen (grauen) Kugeln stellen die *spin-up* (*spin-down*) Nickel-Ionen dar. Die schwarzen symbolisieren die Sauerstoff-Ionen.

Daß die AF-2-Struktur vorliegt, resultiert aus der Dominanz der übernächsten ($2NN$) antiferromagnetischen Kopplung der Ni -Spins. Dies wiederum ist eine Folge davon, daß nur die entlang der kartesischen Achsen gerichteten $d(e_g)$ -Orbitale zu den am Magnetismus beteiligten Energiebändern beitragen, nicht aber die $d(t_{2g})$ -Orbitale, die in d^8 Konfiguration der Ni^{2+} -Ionen alle besetzt sind. Die $d(e_g)$ -Orbitale bilden σ -artige Hopping-Matrixelemente $pd\sigma$ zu den nächstbenachbarten Sauerstoff- p -Orbitalen, die sehr groß sind (ca. 1.1 eV) und damit deutlich größer als die $d(t_{2g})$ - p Hopping-Matrixelemente $pd\pi$ (0.5 eV), siehe Anhang D. Man kann sagen, daß in den Nickel-Sauerstoff-Energiebändern die am stärksten antibindenden $d(e_g)$ - p Bänder partiell unbesetzt sind, da ja noch 2 Löcher in der Ni - d -Schale vorhanden sind.

Im Falle einer Ausbildung magnetischer Ordnung können die magnetischen

Kopplungen in Form eines Heisenbergmodells

$$\hat{H} = \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{s}_i \hat{s}_j \quad (4.8)$$

beschrieben werden. Die Kopplungsparameter $J_{i,j}$ können bei störungstheoretischer Behandlung im Rahmen eines halbgefüllten Hubbard-artigen Modells erhalten werden. Wegen des großen Wertes von $pd\sigma$ ist daher starke 2NN-Kopplung von Ni -Spins zu erwarten und eine kleine 1NN-Kopplung der Ni -Spins, da die t_{2g} -Orbitale voll besetzt sind. Diese Erwartung kann mit Gutzwiller-Rechnungen an verschiedenen magnetischen Strukturen, die alle auf dem Kochsalzgitter basieren, überprüft werden. Zunächst können wir die AF-2-Struktur mit einem reinen ferromagnetischen Zustand vergleichen. Dabei werden die 6 magnetischen Kopplungen von antiferromagnetisch nach ferromagnetisch gezwungen, was die Energie erhöhen muß (*AF-2-fm-Rechnung*).

Um die Kopplungskonstanten aus den Energiedifferenzen zu ermitteln, muß die Zahl der jeweiligen antiferro- und ferromagnetischen Kopplungen pro Ion berücksichtigt werden. Die Anzahlen der einzelnen Nachbarkopplungen für die verschiedenen Rechnungen sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Die Rechnungen wurden mit der *chemical potential*-Methode unter Vorgabe von $n_d = 8.30$ durchgeführt.

	AF-2 (af)	AF-2 (fm)	Cu_3Au (fi)	Cu_3Au (fm)
1NN-af	6	0	4	0
1NN-fm	6	12	8	12
2NN-af	6	0	0	0
2NN-fm	0	6	6	6

Tabelle 4.7: Anzahl der nächsten (1NN) und übernächsten (2NN) ferro- und antiferromagnetischen Nachbar-Kopplungen der antiferromagnetischen (af) AF-2-Struktur, der ferrimagnetischen (fi) Cu_3Au -Struktur, sowie der jeweils komplett ferromagnetischen (fm) Struktur.

Mit der Energiedifferenz kann aber nur eine Information bezüglich der beiden Kopplungsparameter J_{1NN} und J_{2NN} erhalten werden. Unter der Annahme $J_{1NN} = 0$, folgt $J_{2NN} \approx 20$ meV.

Allerdings verliert der Sauerstoff-Platz seine spezielle Inversionssymmetrie der AF-2-Struktur, die dazu führt, daß das magnetische Moment des Sauerstoffs aus Symmetriegründen Null sein muß. In der ferromagnetischen

Rechnung gibt es ein kleines ferromagnetisches Moment des Sauerstoffs (ca. $0.2 \mu_{Bohr}$), so daß die Abbildung der Energiedifferenz auf ein Heisenberg-Modell mit gewissen kleinen Fehlern behaftet ist.

Man kann nun andere kristallographische und magnetische Strukturen betrachten, und versuchen, die Zahl der ferromagnetischen $1NN$ -Kopplungen zu variieren, unter Beibehaltung der Zahl der $2NN$ magnetischen Kopplungen.

Man könnte z.B. in der AF-2-Struktur eine nicht-ferromagnetische Ordnung in eine ursprüngliche ferromagnetisch dichtestgepackte Ni -Schicht legen. Dies bewirkt aber Vervielfachungen der Einheitszelle, die ja schon aus 8 NiO Molekülen besteht. Eine solche Rechnung führt zu einem sehr stark erhöhtem numerischen Aufwand.

Hingegen sind Strukturen, die auf der tetragonalen AF-1-Struktur beruhen, viel einfacher (vgl. Abb. 4.14). Eine weitere, relativ einfach zugängliche Struktur für Berechnungen von Energiedifferenzen von magnetischen Gittern ist die Cu_3Au -Struktur. Allerdings ist der Preis, daß alle $2NN$ magnetischen Kopplungen ferromagnetisch sind, und ferner, daß es symmetrieverschiedene Sauerstoff-Positionen mit unterschiedlichen Momenten gibt. Die Struktur ist außerdem aufgrund unterschiedlicher Zahl von $Ni^{(1)}$ - und $Ni^{(2)}$ -Ionen in der Einheitszelle ferrimagnetisch (fi).

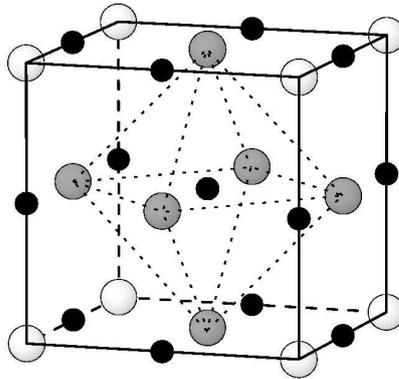


Abbildung 4.14: Die ferrimagnetische Cu_3Au -Struktur. Die weißen (grauen) Kugeln stellen die *spin-up* (*spin-down*) Nickel-Ionen dar. Die schwarzen symbolisieren die Sauerstoff-Ionen.

Die Berechnung dieser vier verschiedenen Varianten liefert die in Tabelle 4.8 angegebenen totalen Energien. Die Energien der beiden ferromagnetischen

(fm) Rechnungen differieren aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Gitter bei der Diskretisierung der Brillouinzone.

	Totale Energien E_{tot}/eV	$(E_{fm}^{tot} - E_{af}^{tot})/\text{meV}$
AF-2-Struktur (af)	246. 71 29 2	120.7
AF-2-Struktur (fm)	246. 83 36 4	
Cu_3Au -Struktur (fi)	246. 82 17 2	11.0
Cu_3Au -Struktur (fm)	246. 83 27 5	

Tabelle 4.8: Totale Energien für beide Strukturen sowohl ferromagnetisch (fm) wie auch antiferromagnetisch (af) bzw. ferrimagnetisch (fi) berechnet.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Koordinationszahlen (s. Tab. 4.7) läßt sich aus der Cu_3Au -Struktur zunächst die Energieabsenkung pro Nächste-Nachbar-Bindung beim *spin-flip* von ferro- zu antiferromagnetischer Anordnung bestimmen. Dies liefert

$$J_{1NN} = -2.8 \text{ meV} \quad (4.9)$$

pro 1NN-Bindung.

Aus der AF-2-Struktur ergibt sich hierbei zunächst die Energieabsenkung beim *spin-flip* der nächsten und übernächsten Nachbarkopplung. Bezieht man nun die in Gl. 4.9 bestimmte Energie der Nächsten-Nachbar-Kopplung mit ein, so läßt sich die Energieabsenkung pro Übernächster-Nachbar-Kopplung unter Verwendung der in Tab. 4.7 angegebenen Koordinationszahlen bestimmen. Hierbei ergibt sich eine Energieabsenkung von ferro- zu antiferromagnetischer Kopplung von

$$J_{2NN} = -17.4 \text{ meV} \quad (4.10)$$

pro 2NN-Bindung.

Diese beiden Werte stehen von der Größenordnung her im Einklang mit experimentellen Werten, die durch Hutchings und Samuelsen [68] in inelastischen Neutronen-Streu-Experimenten bestimmt wurden. Diese fanden bei ihren Messungen für die nächste Nachbarkopplung einen Wert von 1.4 meV und -19 meV für die übernächste Nachbarkopplung.

Das Ergebnis dieser Betrachtungen führt zu sehr guten Übereinstimmungen für die 2NN-Kopplung J_{2NN} . Für die kleine 1NN-Kopplung J_{1NN} stimmt

die Größenordnung, nicht aber das Vorzeichen. Hierfür könnte es folgende Erklärungen geben:

- Das bei den ferromagnetischen und ferrimagnetischen Rechnungen entstehende magnetische Moment am Sauerstoff müsste kompensiert werden.
- Aus den Bandstruktur-Rechnungen geht hervor, daß praktisch keine $d(t_{2g})$ -Löcher vorhanden sind. Wären diese nennenswert vorhanden, so würde man eine antiferromagnetische Kopplung erwarten. Ob diese Löcher über Spin-Bahn-Kopplung bewirkt werden, muß näher untersucht werden.

4.6 Die Quasiteilchen-Bandstrukturen

Ein weiteres Ergebnis, welches viele Rückschlüsse auf die Eigenschaften von Festkörpern zuläßt, sind die Quasiteilchen-Bandstrukturen. Hierzu wurden zur Veranschaulichung zwei Richtungen durch die Brillouinzone ausgewählt. Es wurde eine kubische Brillouinzone zugrundegelegt, da *ARPES*-Ergebnisse in der kubischen Brillouinzone angegeben sind. Eigentlich müßte eine trigonale Brillouinzone gewählt werden, die der magnetischen AF-2-Struktur (vgl. Abb. 2.2) entspricht.

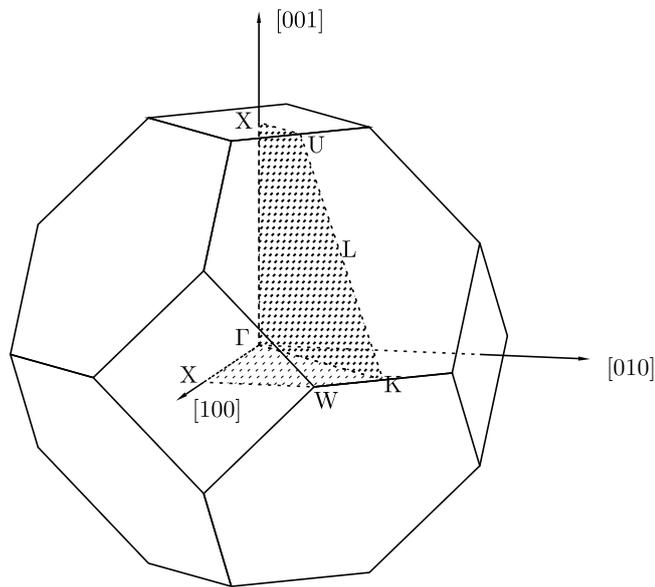


Abbildung 4.15: Darstellung der Brillouinzone einer kubisch-flächenzentrierten (*fcc*) Kristallstruktur [91].

Zum einen wird die in kubischer Symmetrie Δ -Linie genannte Richtung, welche entlang der (00ξ) -Richtung verläuft, betrachtet und zum anderen die der Σ -Linie entsprechende die $(\xi\xi0)$ -Richtung. Zum Vergleich werden die experimentell bestimmten Quasiteilchen-Bandstrukturen in den entsprechenden Richtungen herangezogen. Diese experimentellen Daten wurden aus einer Arbeit von Shen *et al.* [92] redigitalisiert. Die Gutzwiller-Quasiteilchen-Bandstrukturen aus den *charge flow*-Rechnungen und die experimentellen Datenpunkte sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Die absoluten Energien sind jedoch in der Arbeit von Shen *et al.* an die in dieser Arbeit bestimmten DFT-Bandstrukturen angepaßt. Verschiebt man die experimentell bestimmten Bänder um -300 meV für einen Vergleich im *charge flow*-Fall, so erhält man Abbildung 4.17.

Die mittels der *chemical potential*-Methode bestimmte Quasiteilchen-Bandstruktur mit den redigitalisierten und an die Fermienergie angepaßten Daten aus der Arbeit von Shen *et al.* [92] ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Daten wurden in diesem Fall jedoch nur um -130 meV verschoben, da die Fermienergie im *chemical potential*-Fall um 170 meV niedriger lag und eine Verschiebung um -130 meV somit konsistent ist zum *charge flow*-Fall, in dem die experimentellen Daten um -300 meV verschoben wurden. Durch Verschiebung des Nullpunktes der experimentellen Daten läßt sich eine gute Übereinstimmung mit den Gutzwiller-Bändern erzielen.

Die Unterschiede der beiden Abbildungen 4.17 und 4.18 liegen im wesentlichen in den geringfügig variierenden äußeren Variationsparametern begründet, was zu leichten Verschiebungen der Bänder führt. Die Ergebnisse unterstreichen wieder die Äquivalenz der beiden Varianten bezüglich der Quasiteilchenbänder.

Andererseits gibt es auf Seiten der experimentellen Daten einige Fragen, die nicht geklärt sind. *NiO* ist ein Isolator, so daß eine Beeinflussung der Ergebnisse während einer Meßreihe durch elektrostatische Aufladungseffekte nicht auszuschließen ist. Andererseits sind gerade im energetisch tiefer liegenden Bereich die in [92] angegebenen Resonanzen innerhalb der Rohdaten sehr breit, so daß die experimentell bestimmten Quasiteilchen-Bänder weit unterhalb der Fermi-Energie einen relativ großen Fehler-Bereich haben (vgl. Abb. 4.19).

Es ist ebenfalls nicht geklärt, ob das höchstgelegene experimentelle Band, das praktisch keine Dispersion zeigt, ein Oberflächenzustand ist.

Die Bandbreite stimmt zwischen den experimentellen und theoretischen Daten gut überein. Die starke Banddispersion der tiefliegenden Sauerstoff-*p*-artigen Bänder, insbesondere entlang der (00ξ) -Linie, in den *ARPES*-Daten wird vom Gutzwillerverfahren nicht wiedergegeben. Sie ist allerdings von sehr schwach strukturierten Rohdaten abgeleitet und sollte von experimenteller Seite überprüft werden.

Eine weitere Fragestellung ist der orbitale Charakter der Bänder. Hierzu wurden die Beiträge der verschiedenen Zustände an jedem *k*-Punkt ausgewertet. Abbildung 4.20 zeigt zunächst die Majoritäts-Zustände des Nickels. Die t_{2g} -Zustände liegen dabei in einem breiten Bereich unterhalb der Fermikante.

Die besetzten e_g -Zustände bilden einen engen Bereich weit unterhalb der Fermienergie, entsprechend der hohen Austauschspaltung.

In der darauf folgenden Abbildung 4.21 sind Minoritäts-Zustände des Nickels dargestellt. Die t_{2g} -Zustände bleiben dabei nahezu unverändert in dem breiten Bereich unterhalb der Fermienergie und die e_g -Zustände bilden ein Band von Zuständen oberhalb der Fermi-Kante. In den beiden darauf folgenden Abbildungen 4.22 und 4.23 sind die Hybridisierungen der e_g - und t_{2g} -Orbitale mit den p -Orbitalen der Sauerstoff-Ionen dargestellt.

Ein weiterer Aspekt ist die durch die magnetische Ordnung vergrößerte Einheitszelle von einer kubisch-flächenzentrierten (vgl. Abb. 2.2) zu einer trigonalen. Die Stapelung der ferromagnetischen Ebenen in (111)-Richtung vermindert die Symmetrie und vergrößert die Einheitszelle auf 8 Formeleinheiten.

Hierbei wird beispielsweise der in kubischer Notation X -Punkt genannte Punkt im k -Raum an den verschiedenen ursprünglich äquivalenten Punkten ($[100] \equiv [010] \equiv [001] \equiv [110] \equiv [1\bar{1}0]$ etc.) unterschiedlich. Die Punkte $[001]$ und $[110]$ bleiben trotz magnetischer Ordnung äquivalent.

So unterscheiden sich beispielsweise die Richtungen $(\xi\xi 0)$ und $(\xi\xi\bar{0})$ und auch die Punkte $[110] \neq [1\bar{1}0]$. Diese teilweise erheblichen Unterschiede sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

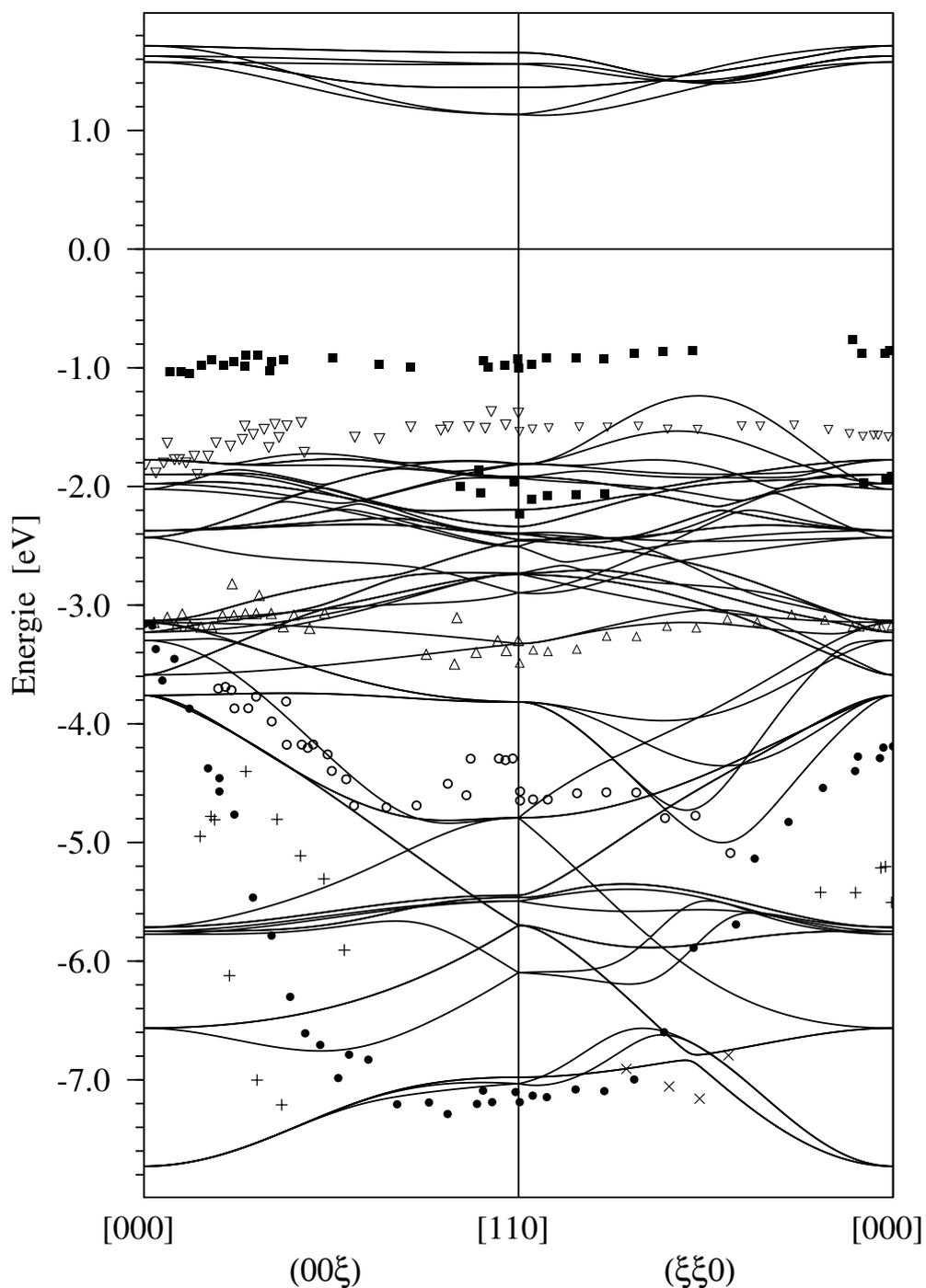


Abbildung 4.16: Vergleich der mittels der *charge flow*-Methode berechneten Quasiteilchen-Bandstruktur mit redigitalisierten Daten aus Shen *et al.* [92] ohne Verschiebung des Nullpunktes.

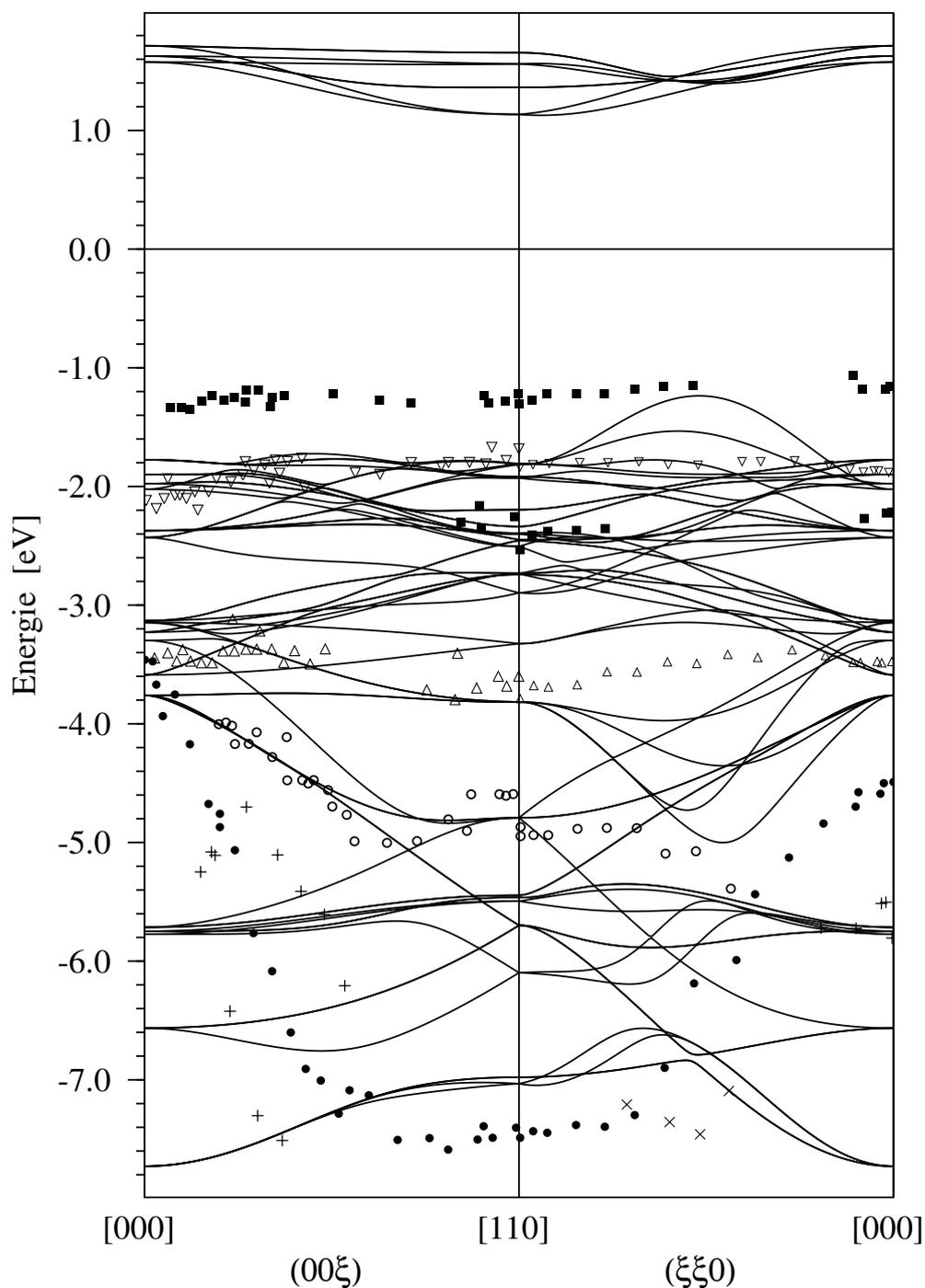


Abbildung 4.17: Vergleich der mittels der *charge flow*-Methode berechneten Quasiteilchen-Bandstruktur mit energetisch um -300 meV verschobenen re-digitalisierten Daten aus Shen *et al.* [92].

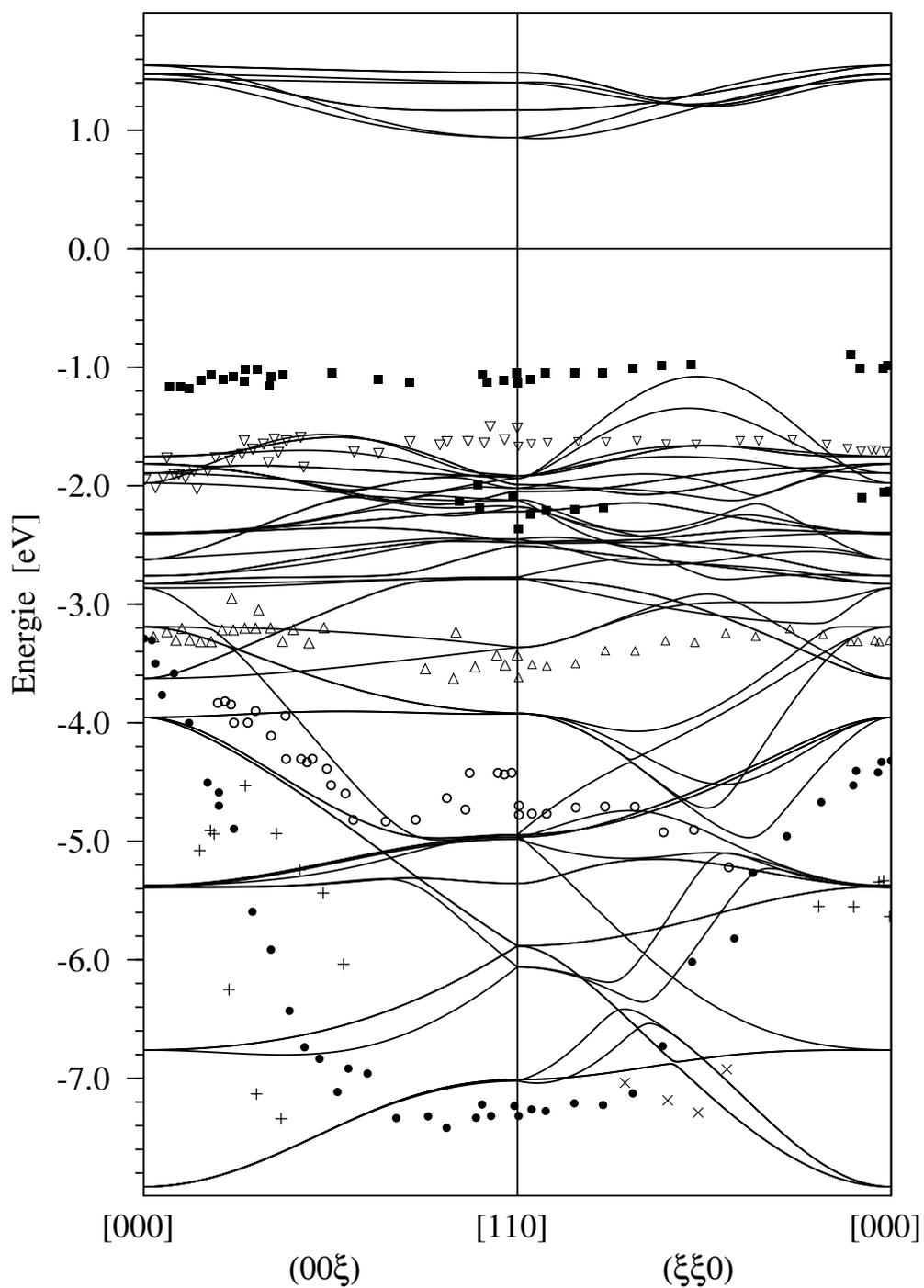


Abbildung 4.18: Vergleich der im *chemical potential*-Fall berechneten Quasiteilchen-Bandstruktur mit energetisch um -130 meV verschobenen redigitalisierten Daten aus Shen *et al.* [92].

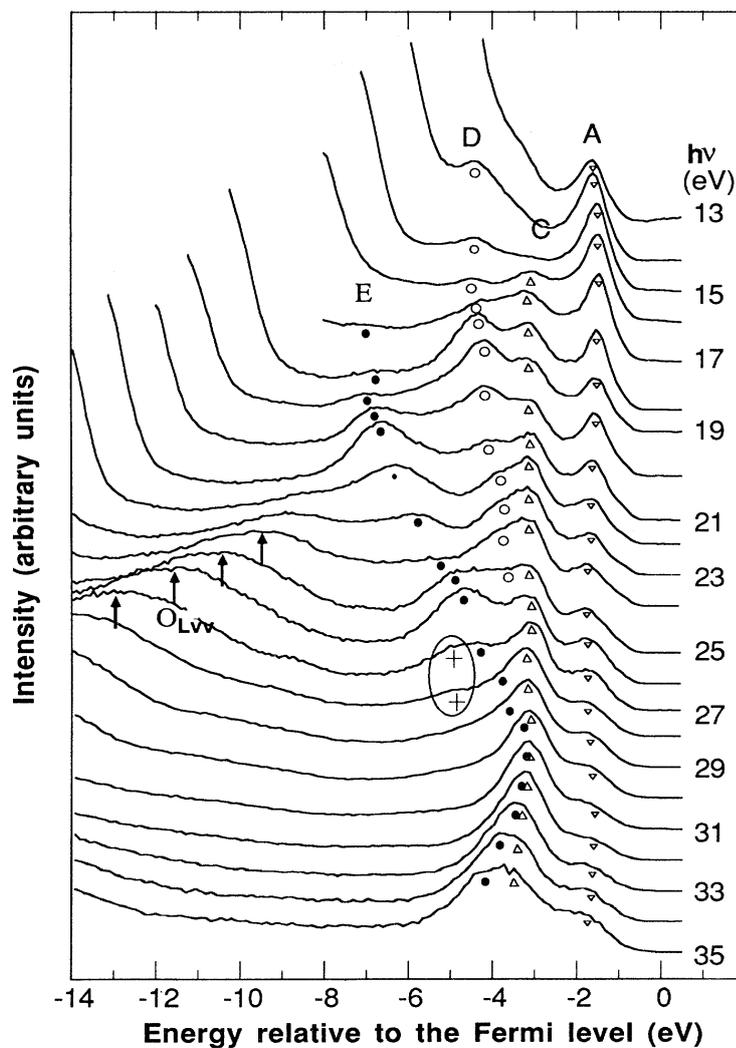


Abbildung 4.19: Rohdaten der Photo-Elektronen-Spektroskopie (*PES*) von Shen *et al.* [92] in (100)-Richtung. Das mit "E" markierte und mit schwarz ausgefüllten Kreisen angedeutete energetisch tief liegende Band ist keineswegs sehr deutlich zu erkennen.

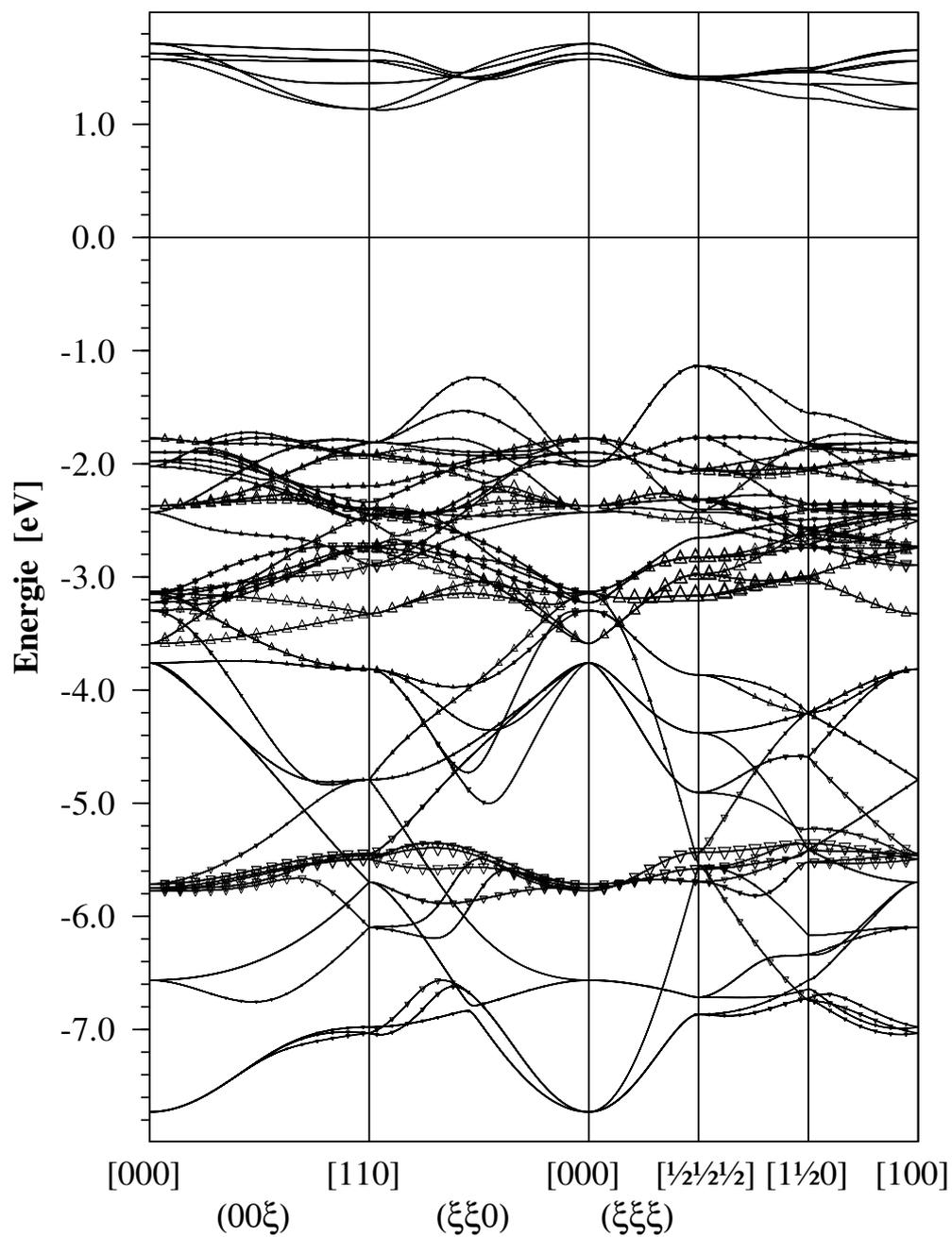


Abbildung 4.20: Nickel e_g - (∇) und t_{2g} - (Δ) Majoritäts-Anteile (*spin-up*). Die verschiedenen Symbole sind bei reinem Zustand alle gleich groß und werden mit abnehmendem Anteil entsprechend kleiner.

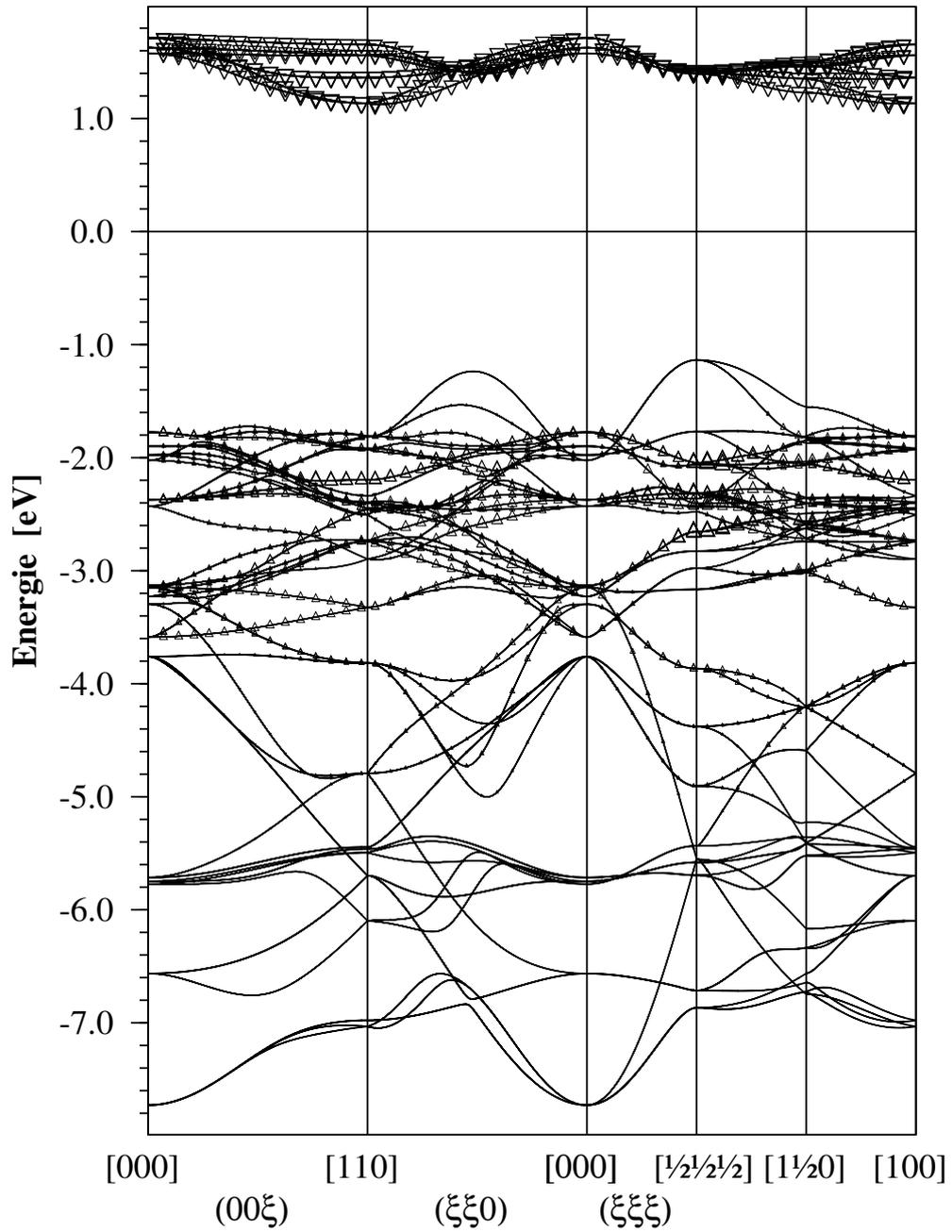


Abbildung 4.21: Nickel e_g - (∇) und t_{2g} - (Δ) Minoritäts-Anteile (*spin-down*). Die verschiedenen Symbole sind bei reinem Zustand alle gleich groß und werden mit abnehmendem Anteil entsprechend kleiner.

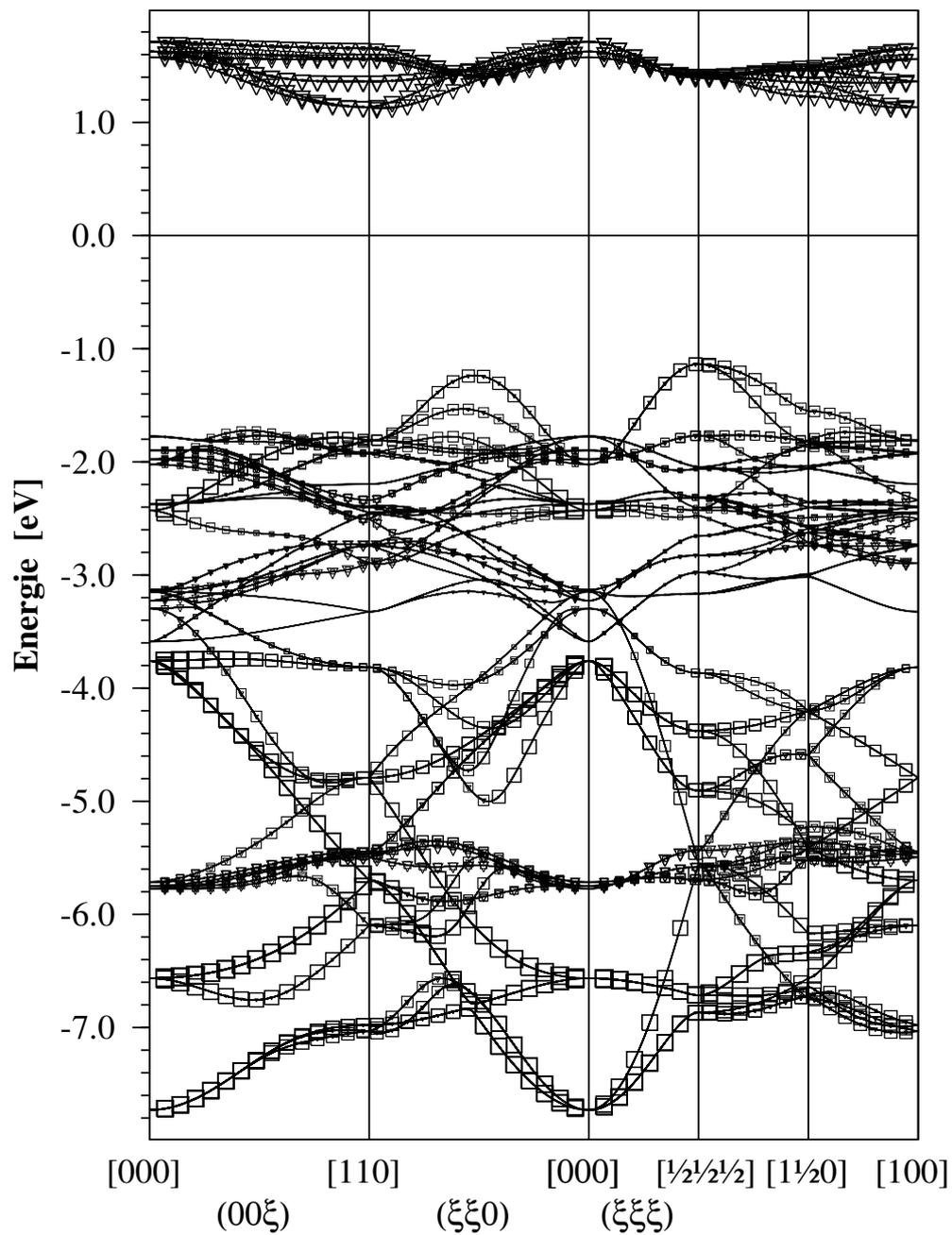


Abbildung 4.22: Nickel e_g - (∇) und Sauerstoff- p - (\square) Anteile. Die verschiedenen Symbole sind bei reinem Zustand alle gleich groß und werden mit abnehmendem Anteil entsprechend kleiner.

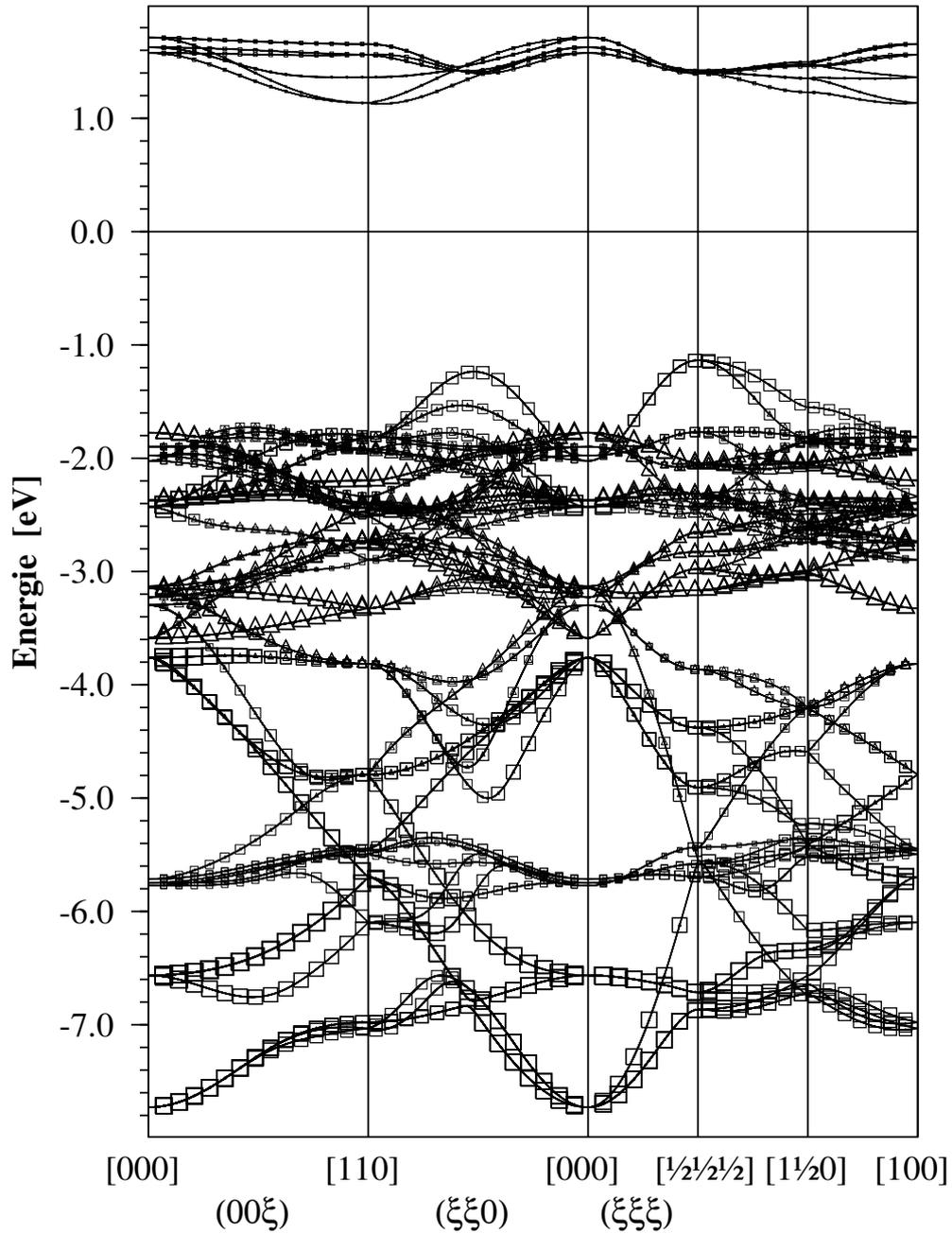


Abbildung 4.23: Nickel t_{2g} - (Δ) und Sauerstoff- p - (\square) Anteile. Die verschiedenen Symbole sind bei reinem Zustand alle gleich groß und werden mit abnehmendem Anteil entsprechend kleiner.

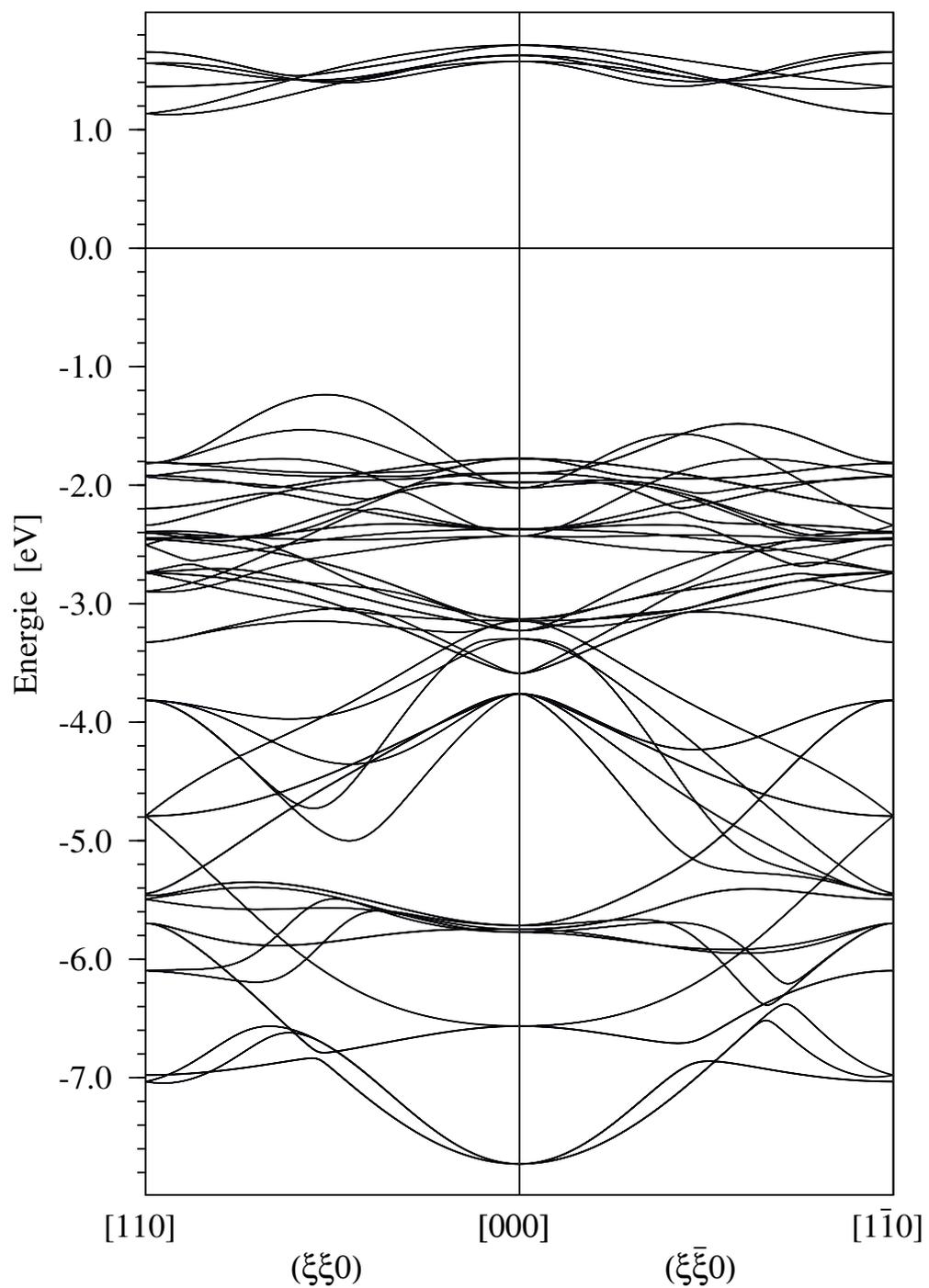


Abbildung 4.24: Quasiteilchenbänder in den nicht-äquivalenten Richtungen $(\xi\xi 0)$ und $(\xi\xi 0)$.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Multiband-Gutzwiller-Variationsmethode zur Berechnung der Grundzustandseigenschaften von NiO angewandt. Die Gutzwiller-Methode modifiziert die Bewegung der Valenzelektronen durch den Festkörper dadurch, daß diese lokal die atomaren Vielteilchenzustände einer offenen Valenzelektronenschale einnehmen. Deren Besetzungen (ca. 2^{10} Zustände bei Übergangsmetallatomen) sind Variationsparameter, sogenannte innere Variationsparameter. Weitere (äußere) Variationsparameter sind in der Struktur der vorgegebenen Testwellenfunktion zu finden, wie etwa die Austauschspaltungen bei Wellenfunktionen für magnetische Zustände. Der Grenzfall einer statistischen Besetzung der Vielteilchenzustände ist äquivalent zur Hartree-Fock-Theorie.

Ziele der Arbeit waren in programmtechnischer Sicht

- (i) das vorhandene Programm auf ein Material mit mehreren nichtäquivalenten Atomen zu erweitern.
- (ii) dabei ein möglichst effizientes Verfahren zur Bestimmung der äußeren Variationsparameter zu entwickeln.

Bezüglich der physikalischen Fragestellungen waren die Ziele:

- (i) die Anregungslücke des Mott-Hubbard-Isolators NiO besser zu beschreiben als die übliche Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und ihre Erweiterungen.
- (ii) totale Energierechnungen für verschiedene magnetische Strukturen durchzuführen mit dem Ziel, die Parameter eines Heisenberg-Modells für NiO zu ermitteln.

- (iii) die Gutzwiller Quasiteilchenbänder zu berechnen und mit den vorhandenen experimentellen Daten zu vergleichen.

Es zeigte sich, daß das bei metallischem Nickel bewährte Verfahren, die Partialladung der d -Orbitale auf die DFT -Werte aus unmagnetischen Rechnungen zu fixieren und in den magnetischen Rechnungen unverändert zu lassen, für NiO keine brauchbare Vorgehensweise darstellt. Für unmagnetisches NiO , das metallisch ist, ergibt sich in DFT -Rechnungen nur etwa 1 Lochelektron in der d -Schale. Dies ermöglicht ein maximales magnetisches Moment von $\mu \approx 1 \mu_{Bohr}$, was im Widerspruch zu experimentellen Werten von $\mu_{NiO} \approx 1.9 \mu_{Bohr}$ [79, 80] steht. Somit muß zwischen Rechnungen für unmagnetisches NiO und für antiferromagnetisches NiO ein beträchtlicher Ladungsfluß von der Ni d -Schale zur O p -Schale stattfinden können, der geeignet berücksichtigt werden muß. Dies führte zur Entwicklung der *charge flow*-Methode.

In dieser Methode wird bei der Minimierung ein Ladungsfluß gestattet. Da aber im Multiband-Hamiltonian, aufgrund der vereinfachenden Beschränkung auf lokale Coulombwechselwirkung, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht vollständig berücksichtigt wird, muß ein Kompensationsterm E_{WW} in der Gesamtenergie eingefügt werden. In Analogie zur Wechselwirkung innerhalb der d -Schale ($\approx \frac{1}{2}A(n_d)^2$) wurde ein phänomenologisches Modell (vgl. Gl. 2.32) entwickelt, welches auf einfache Weise die unberücksichtigte p - d - und p - p -Wechselwirkung mittels der Terme $A_{pd} n_d n_p + A_p n_p^2$ beschreibt. Mit $A_p = A_{pd}$ kann der Wert von A_{pd} dadurch bestimmt werden, daß im unmagnetischen Fall die DFT -Partialladungen reproduziert werden. Die Minimierung erfolgt dann unter Einbeziehung von E_{WW} in die Gesamtenergie. Werte von A_p/A_{pd} im Bereich $0.5 \leq A_p/A_{pd} \leq 1$ verändern die berechneten physikalischen Größen nur insignifikant.

Es entstand während der Entwicklung der *charge flow*-Methode auch die Idee das bewährte Verfahren der chemischen Potentiale alternativ zu erhalten. Denn sind physikalisch sinnvolle d -Partialladungen bekannt (im Bereich $n_d \approx 8.3$, entsprechend 1.7 Lochelektronen), so kann wieder die sogenannte *chemical potential*-Methode benutzt werden, unter Vorgabe eines n_d -Wertes.

Aus Sicht der Programmentwicklung wurden dem in der Arbeitsgruppe vorhandenen Programm für ferromagnetisches Nickel Erweiterungen hinzugefügt, die auch die variationelle Behandlung eines zweiten nichtäquivalenten Atoms, dem Sauerstoff, mittels der Gutzwiller-Methode erlaubt.

Ein weiteres Entwicklungsziel bei diesem bereits bei *NiO* recht aufwendigen Minimierungsproblem ist die automatisierte Durchführung der äußeren Variation, optional unter vorgegebenen Nebenbedingungen.

Bisher wurde ein mehrdimensionaler Parameterraum meist "per Hand" minimiert, was eine ständige Beschäftigung mit den Zwischenresultaten während der Minimierung bedeutete.

Eine Alternative war, eine automatisierte Minimierung mittels Auswürfeln der äußeren Parametersätze durchzuführen. Dies benötigt aber sehr viele Berechnungen ($\gg 100$) und damit sehr lange Rechenzeiten.

Um diesen beiden ineffektiven Alternativen zu entgehen, wurde versucht, ein automatisiertes Interpolationsverfahren umzusetzen. Hierzu wurden quadratische Interpolationsfunktionen für die Energien (vgl. Gl. 4.1 und 4.3) und lineare für die Magnetisierung (Gl. 4.2 und 4.4) in Abhängigkeit der äußeren Variationsparameter angepaßt, um mittels Lagrange-Parameter die Lage des Minimums in dem Multiparameterraum unter festgehaltener, vorgegebener Magnetisierung möglichst einfach abschätzen zu können.

Dieses im Rahmen der Arbeit entwickelte Verfahren ist zunächst auf eine von der Anzahl der äußeren Variationsparameter abhängige Zahl von Datenpunkten innerhalb des Multiparameterraums angewiesen. Das Verfahren spielt jedoch seine Stärke in der Berücksichtigung des konstanten Moments innerhalb weniger Iterationsschritte bereits aus, da es das Minimum in etwa 80-100 Berechnungen von äußeren Variationsparametersätzen erreicht, ohne daß der Anwender eingreifen muß.

Im Abschnitt 4.1 wurden zunächst die Ergebnisse der äußeren Minimierung mittels der *charge flow*- und der *chemical potential*-Methode vorgestellt, die im direkten Vergleich äquivalente Ergebnisse liefern. Unsere Ergebnisse zeigen dabei wichtige Unterschiede zur *DFT*. *SDFT*-Ergebnisse [64] besagen, daß eine isotrope Austauschspaltung von $\Delta_{ex}^{SDFT} \approx 1$ eV für beide Orbitalarten gleichmäßig vorliegt. Im Gegensatz dazu wurde eine große Austauschspaltung der e_g -Orbitale im Bereich von $\Delta_{eg} \approx 4-5$ eV gegenüber einer unbedeutenden Austauschspaltung der t_{2g} -Orbitale von $\Delta_{t_{2g}} \approx 100$ meV gefunden. Dem Variationsparameter der Austauschspaltung der e_g -Orbitale kommt bei der Minimierung somit eine besondere Bedeutung zu. Die e_g -Orbitale sind die Schlüsselorbitale für den Magnetismus in *NiO*. Die Kristallfeld-Aufspaltung und die Sauerstoff-*p*-Orbital-Verschiebung haben innerhalb des *charge flow*-Verfahrens zwar auch einen erheblichen Einfluß auf das magnetische Moment und die Gesamtenergie, die Werte sind jedoch absolut sehr viel kleiner, so daß ihre Bedeutung für die Minimierung nicht so signifikant ist. Wieder wird also eine starke Anisotropie der Austauschspaltung

spaltungen gefunden, im Gegensatz zu *fm* Nickel, wo $\Delta_{ex}(t_{2g}) \approx 2.5 \cdot \Delta_{ex}(e_g)$ gilt, gilt für *NiO* $\Delta_{ex}(e_g) \gg \Delta_{ex}(t_{2g})$. Das bei den Rechnungen zugrundegelegte (*spin-only*) magnetische Moment liegt bei $\mu \approx 1.65 \mu_{Bohr}$. Bei einem gefundenen orbitalen Moment von $\mu^{orb} \approx 0.25 \mu_{Bohr}$ [79, 80] ergibt sich also gute Übereinstimmung mit dem experimentellen *spin-only* Moment.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war, die von *SDFT* und *LDA-GW* stark fehlergeschätzte Anregungslücke besser zu beschreiben. Experimentelle Werte liegen bei ca. 3.5 eV. Die Betrachtung der Zustandsdichten (Abb. 4.6 und 4.10) deutete bereits eine deutliche Anregungslücke an, auch wenn die dort erkennbare Bandlücke nur die Differenz zwischen den besetzten und unbesetzten *N*-Teilchenzuständen darstellt. Die eigentliche Anregungslücke, die die benötigte Energie wiedergibt, um in ein *N* + 1-Teilchensystem überzugehen, wurde im Rahmen des *charge flow*-Verfahrens bestimmt. Die Anregungslücke wurde als Differenz der chemischen Potentiale bei $N = 14 - \delta$ Valenzelektronen und bei $N = 14 + \delta$ bestimmt. Es konnte in der Tat eine Anregungslücke nahe bei 3.5 eV bestimmt werden.

Dabei wurde überprüft, inwieweit der Wert des Racah-Parameters *A* (entspricht dem Hubbard *U*) die Größe der Anregungslücke beeinflusst. Es zeigt sich, daß Werte $A = 10-12$ eV die Anregungslücke bei 3.5-4 eV ergeben, während $A = 15$ eV den Wert von ca. 5.5 eV liefert. In diesem Rahmen wurde auch der Einfluß eines Racah-Parameters *A* am Sauerstoff untersucht, da hierfür in der Literatur Werte von 5-8 eV zu finden sind (aus der Interpretation von spektroskopischen Daten [75, 76]). In diesem Bereich von A_O -Werten treten keine qualitativen Änderungen der berechneten Grundzustandsgrößen im Vergleich zu $A_O = 0$ Rechnungen auf. Der zweite Racah-Parameter B_O ist völlig unbedeutend.

In der Literatur wird *NiO* häufig als Beispiel für einen Mott-Hubbard-Isolator genannt [21, 22] und im Gegensatz zu *SDFT*-Rechnungen wird dieses Material und die Anregungslücke im Rahmen des Gutzwiller-Variations-Verfahrens auch so wiedergegeben. Der Gutzwiller-Variationsformalismus ist somit nicht nur in der Lage ferromagnetische, metallische Systeme zu beschreiben, sondern kann auch (antiferro-) magnetische Isolatoren beschreiben, wobei der (nicht-)metallische Zustand kein "input" sondern "output" der Methode ist.

Obwohl das *NiO* nahe am Hartree-Fock-Limit der Gutzwiller Methode liegt (Energieabsenkung durch Austauschspaltung ca. 3 eV gegenüber Energieabsenkung durch Umbesetzung der Vielelektronenzustände von 0.25 eV) findet man auch für *NiO* eine deutliche Unterdrückung der Ladungsfluktuationen im Vergleich zum *HF-Limit*. Dies zeigt sich in deutlich reduzierten d^7 - und d^{10} -Besetzungen.

Der bedeutsamste Zustand innerhalb der d^8 -Multipletts ist der, der aus den beiden e_g -Lochzuständen gebildet wird. Innerhalb der d^9 -Multipletts sind die wichtigsten Zustände die mit jeweils einem e_g -Minoritätsloch. Die Mischung aus d^8 - und d^9 -Besetzungen ist Ausdruck der restlichen kovalenten Bindung zwischen den Nickel- und Sauerstoff-Ionen, die zur magnetischen Kopplung der Ni -Spins führt.

Mit der Gutzwiller-Methode können in der Tat die Kopplungskonstanten J_{1NN} und J_{2NN} für ein Heisenbergmodell für die nächsten ($1NN$) und übernächsten ($2NN$) Nachbarn zufriedenstellend abgeschätzt werden. Dies wurde durch Rechnungen an speziellen magnetischen Strukturen gezeigt.

Gerade die große J_{2NN} -Kopplung stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert aus Neutronen-Streuexperimenten [68] überein. Bei der sehr kleinen J_{1NN} -Kopplung wird die Größenordnung richtig wiedergegeben, jedoch stellt sich das falsche Vorzeichen ein. Dies kann ein Problem der implizierten Näherungen sein, denn bei den Rechnungen von ferromagnetischen Strukturen nahm der Sauerstoff ein magnetisches Moment von ca. $0.2 \mu_{Bohr}$ ein, was nicht kompensiert wurde.

Die Gutzwiller-Quasiteilchenbänder wurden mit beiden Verfahren, *chemical potential* und *charge flow* berechnet und zeigen sehr ähnliches Dispersionsverhalten. Die Bandbreite stimmt mit der mittels *PES* gemessenen experimentellen Bandbreite sehr gut überein. Die Gutzwiller-Bänder beinhalten nahe der Fermienergie $Ni-t_{2g}$ -Bänder, die fast keine Austauschspaltung haben, und stark abgesenkte $Ni-e_g$ -Majoritätsbänder mit starker $O-p$ -Beimischung. Die $Ni-e_g$ -Minoritätsbänder sind unbesetzt. Dagegen zeigen die *SDFT* Resultate für die $Ni-t_{2g}$ -Bänder eine Austauschspaltung von etwa 1 eV, ebenso für die $Ni-e_g$ -Bänder. Diese liegen daher energetisch viel höher als die Gutzwiller-Bänder.

Die *ARPES* Resultate von 1991 [92] wurden im Lichte der *SDFT*-Bänder interpretiert, was bei den tiefliegenden $O-p$ -Bändern zu einem anderen $E(\vec{k})$ Verlauf als bei den Gutzwiller-Bändern führt. Allerdings sind die entsprechenden Strukturen in den Rohdaten sehr wenig ausgeprägt. Die bisherigen *ARPES* Daten sind auch zu wenig genau, um die Frage zu klären, wie anisotrop die Austauschspaltung in NiO ist. Eine genauere experimentelle Studie, die auch den Orbitalcharakter der Bänder überprüft und mögliche Oberflächeneffekte ausschließt, wäre hierzu dringend notwendig.

Parallel zu dieser Arbeit wurde bereits an einer Erweiterung des ursprünglichen Prototyp-Programms für Nickel gearbeitet. Diese Erweiterung bestand einerseits in einer Verallgemeinerung der einzelnen Programmroutinen. Diese

Verallgemeinerungen hatten den Zweck die Routinen besser in der Geschwindigkeit und der Speicherausnutzung optimieren zu können und die für Nickel spezifischen Anteile allgemeiner zu formulieren und vorzugeben, so daß ein Übergang auf andere Materialsysteme einfacher wird. Neben dieser numerischen Verbesserung bestanden die Erweiterungen des Programms auf physikalischer Seite in der Integration der Spin-Bahn-Kopplung in die Berechnung. Erste Ergebnisse hierzu sind in [60] bereits veröffentlicht.

Diese Erweiterungsschritte sind auch für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programm angedacht und auch schon teilweise erfolgt. Erste Ergebnisse aus Testläufen der Spin-Bahn-Erweiterung deuten auch bei *NiO* auf einen erheblichen Anteil des orbitalen Moments (ca. $0.20 \mu_{Bohr}$) am Gesamtmoment hin.

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bietet die Möglichkeit, auf die derzeit verwendete Zwangsbedingung des fixierten magnetischen Moments bei der äußeren Minimierung zu verzichten, was diesen Prozeß zwar einerseits vereinfacht, aber andererseits neue äußere Variationsparameter bedingt, so daß Steigerungen in der Leistung moderner Computer nach wie vor hilfreich sind.

Anhang A

Die Hund'schen Regeln

Diese Regeln stellte Friedrich Hund anhand von Untersuchungen spektroskopischer Daten von Atomen mit offenen Elektronen-Schalen fest [93]. Sie sind in der genannten Reihenfolge zu befolgen.

1. Die Einzelspins s_i jedes Elektrons einer Schale kombinieren zum maximalen Gesamtspin $S = \sum_i s_i$, der nach dem Pauli-Prinzip möglich ist.
2. Die Projektion der Bahndrehimpulse auf eine gegebene Richtung, also die magnetischen Quantenzahlen, kombinieren zum maximalen Bahndrehimpuls $L = \sum_i l_i$, der mit dem Pauli-Prinzip und dem ersten Satz verträglich ist.
3. Der Gesamtdrehimpuls ist $J = L - S$, wenn die Schale weniger als halb und $J = L + S$, wenn sie mehr als halb gefüllt ist.

Auch wenn diese Regeln Ergebnisse quantenmechanischer Prozesse beschreiben, so ist es dennoch möglich sich deren Bedeutung klassisch zu veranschaulichen. Ausgangspunkt für diese Überlegungen ist die elektrostatische Abstoßung der Elektronen.

Die erste Regel stellt hierbei zunächst sicher, daß die Elektronen innerhalb einer Schale aufgrund des Pauli-Prinzips ungleiche Werte für die Quantenzahlen m_l , also unterschiedliche räumliche Bahnen, einnehmen müssen da sonst alle Quantenzahlen einschließlich der Spinquantenzahlen s identisch wären. Hinter den verschiedenen räumlichen Bahnen steht jedoch auch die Minimierung der elektrostatischen Energie aufgrund größeren Abstandes der Elektronen. Betrachtet man dies aus Sicht des Ortsraumes, so begünstigt die Coulombkraft im Ortsraum einen möglichst antisymmetrischen Zustand

und damit nach der Pauliregel im Spinraum einen möglichst symmetrischen Zustand, welcher durch möglichst großen Gesamtspin realisiert wird.

Die zweite Regel bringt zum Ausdruck, daß es für die Elektronen energetisch günstiger ist, wenn sie sich im gleichen Umlaufsinn um den Atomkern bewegen und sich nicht "begegnen", indem sie sich gegenläufig um den Kern bewegen. In der klassischen Betrachtung einer Bewegung im Zentralkraftfeld beschreibt der Drehimpuls die kleine Halbachse der Ellipsenbahn. Maximaler Drehimpuls führt zu kreisförmigeren Bahnen. Die Elektronen versuchen nach der zweiten Regel, entsprechend dem semiklassischen Bohr'schen Atommodell, möglichst Kreisbahnen um den Atomkern einzunehmen und auf diese Weise ihre Gesamtenergie zu minimieren. Auch diese Regel ist somit eine Konsequenz der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Hinter der dritten Regel steht ein relativistischer Effekt, die Spin-Bahn-Kopplung. Der Atomkern stellt aus der Sicht eines umlaufenden Elektrons betrachtet eine sich bewegende elektrische Ladung dar, die ein Magnetfeld mit sich führt. Dieses Magnetfeld ist jedoch dem magnetischen Moment der Elektronenbahn entgegengesetzt. Daher richten sich die Spin- und Bahnmomente antiparallel zueinander aus. Ist die Orbitalschale des Kerns nun noch nicht halb gefüllt, so ist daher auch der Gesamtspin dem Gesamtdrehimpuls entgegengerichtet. Eine halbgefüllte Schale hat in diesem Fall maximalen Spin (nach der ersten Regel) und für den Bahndrehimpuls gilt $L = 0$. Füllt sich die Schale nun weiter, so müssen nach dem Pauliprinzip die Spins antiparallel zum Gesamtspin sein. Der Bahndrehimpuls L dieser Elektronen ist dann jedoch parallel zum Gesamtspin S und der Gesamtdrehimpuls J beträgt $J = L + S$.

In einer spektroskopischen Betrachtung der zunächst entarteten Zustände mit gleicher Drehimpulsquantenzahl l , welches ein zufälliges Artefakt des $\frac{1}{r}$ -Potentials der Coulomb-Wechselwirkung ist, sorgt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung dieser zunächst entarteten Zustände. Hierbei entsteht die sogenannte Feinstruktur. Die dritte Regel ist die mathematische Konsequenz der bevorzugten Besetzung der energetisch niedrigsten Feinstruktur-Zustände.

In dem Verhalten in der dritten Regel kommt zum Ausdruck, daß die Reihenfolge der Regeln eine wichtige Rolle spielt, denn es zeigt sich, daß beispielsweise bei halber Füllung einer Schale die erste Regel oberste Priorität hat und der Gesamtspin maximal wird. Erst nach dieser Maximierung wird der nun noch mit der ersten Regel verträgliche maximale Bahndrehimpuls L bestimmt. Regel 3 ist erst nach der Bestimmung von S und L auswertbar.

Die erste Regel ist aber auch aus quantenmechanischer Sicht ein wesentlicher Aspekt, denn die geforderte Maximierung des Gesamtspins führt zu einer möglichst symmetrischen Spinwellenfunktion. Da die Gesamtwellenfunktion für Fermionen jedoch antisymmetrisch werden muß, ermöglicht dies eine möglichst unsymmetrische Ortswellenfunktion, welche mit einem möglichst großen mittleren Abstand der Elektronen einhergeht. Damit ist der klassische Grenzfall, daß sich Elektronen aufgrund gleicher Ladung möglichst weit voneinander abstoßen, auch aus quantenmechanischer Sicht erfüllt.

Anhang B

Der LDA-Formalismus

Betrachtet man eine Ansammlung von Atomen, beispielsweise ein Kristallgitter, so besteht dieses System bei genauerem Hinsehen aus Elektronen und Atomkernen. Diese wechselwirken über die Coulombwechselwirkung. Die Gesamtenergie des Systems, die über den Hamiltonoperator beschrieben wird, enthält somit Terme der Bewegung der Teilchen, also Beiträge der kinetischen Energie, und Summanden des Coulombpotentials zwischen den verschiedenen geladenen Teilchen, die Potentialbeiträge. Für solch ein System läßt sich der Hamiltonoperator aufgrund dieser einfachen Betrachtungsweise wie folgt aufschreiben:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_{Ion} + \hat{V}_{e,e}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{Ion,Ion}(\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{e,Ion}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (\text{B.1})$$

Hierbei beschreiben die Operatoren \hat{T} die kinetische Energie und die Operatoren \hat{V} die potentielle Energie. Die Indizes beschreiben den Bezug auf die Valenzelektronen (e), die Ionen (Ion) und die Wechselwirkung zwischen beiden. Die Ortskoordinaten der Elektronen und Ionenrümpfe werden durch die Koordinaten $\{\vec{r}\}$ und $\{\vec{R}\}$ beschrieben.

Born und Oppenheimer führten 1927 zur Vereinfachung dieser Beschreibung die sogenannte adiabatische Näherung [94] ein, bei der man die Masse der Elektronen gegenüber der Masse der Ionenrümpfe vernachlässigt und die Elektronen somit der Bewegung der Ionen sofort ohne Zeitverzögerung folgen. Diese Annahme ermöglicht es das elektronische System von dem ionischen System innerhalb dieser Näherung zu entkoppeln. Die Elektronen befinden sich quasi in einem ionischen Hintergrundpotential. Die Gesamtenergie des Systems läßt sich unter diesen Gegebenheiten als Summe der Wechselwirkungen der Ionen untereinander und der Energie des elektronischen Systems beschreiben, welches jedoch von der Ionenanordnung abhängt.

$$E_{tot}(\{\vec{R}\}) = \hat{T}_{Ion} + \hat{V}_{Ion,Ion}(\{\vec{R}\}) + E_e(\{\vec{R}\}) \quad (\text{B.2})$$

Mit diesem Schritt verschiebt sich das Problem auf die Bestimmung der Energie des elektronischen Systems $E_e(\{\vec{R}\})$.

Für die Elektronen sieht der Hamilton-Operator folgendermaßen aus:

$$H^e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + v(r_i) \quad (\text{B.3})$$

Die entsprechende Vielteilchen-Schrödingergleichung lautet

$$H^e \Phi = E^e \Phi \quad (\text{B.4})$$

Beschränkt man sich zunächst zur Vereinfachung der Darstellung auf den nichtmagnetischen Fall, so sind die Dichten der Elektronen mit *spin-up* und *spin-down* gleich.

$$n_{\uparrow}(r) = n_{\downarrow}(r) \quad (\text{B.5})$$

Die Elektronendichte bestimmt sich somit durch

$$n(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle \quad (\text{B.6})$$

Hohenberg und Kohn zeigten in ihrem Theorem, daß der Hamiltonoperator der Elektronen ein Funktional der Dichte $n(\vec{r})$ ist.

$$\langle \Phi | H^e | \Phi \rangle = E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + F[n] \quad (\text{B.7})$$

mit dem universellen, systemunabhängigen Funktional der Elektronen

$$F[n] = \langle \Phi | T^e + V_{e,e} | \Phi \rangle \quad (\text{B.8})$$

und dem durch den Hintergrund der Ionen bestimmten Potential $v(\vec{r})$. Es läßt sich zeigen, daß die Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ somit auch ein Funktional der Dichte wird.

Die Grundzustandsenergie E_0^e erhält man als Minimum des Energiefunktional $E_0[n]$ bezüglich der Dichte $n(r)$ bei konstanter Teilchenzahl.

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d^3r - N \right) \right\} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Die Energie des Grundzustand bestimmt sich nach Kohn und Sham wie folgt:

$$E_0[n] = T[n] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + E^{Hartree}[n] + E^{XC}[n] \quad (\text{B.10})$$

Der Hartree-Beitrag beschreibt hierbei die dichteabhängige Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander.

$$E^{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{B.11})$$

Der letzte Term in Gleichung B.10 steht für das Austausch- und Korrelationspotential, welches die Austausch-Wechselwirkung nach dem Pauli-Prinzip und die Korrelationsbeiträge der Coulomb-Wechselwirkung beschreibt. Auf dieser Grundlage läßt sich ein effektives Potential

$$v^{eff}(r) = v(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E^{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{B.12})$$

definieren.

Damit ergibt sich die zu lösende Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v^{eff}(r) \right\} \phi_{o,i} = \epsilon_{o,i} \phi_{o,i}. \quad (\text{B.13})$$

Diese Gleichung ist in der Literatur auch unter dem Namen Kohn-Sham-Gleichung bekannt. Die selbstkonsistente Bestimmung der Eigenwerte $\epsilon_{o,i}$ liefert eine Beschreibung der gesuchten Energie $E_e(\{\vec{R}\})$.

Die Eigenwerte selbst liefern Informationen über die Bandstruktur des Systems, wobei die Bandstrukturenergie als Summe der besetzten Eigenzustände mittels der Fermi-Besetzungsfunktion $f_{\vec{k},i}$ bestimmbar ist.

$$E_{BdStrukt.} = \sum_{\vec{k},i} \epsilon_{\vec{k},i} f_{\vec{k},i} \quad (\text{B.14})$$

Bevor man jedoch Gleichung B.13 lösen kann, muß man sich über den im effektiven Potential versteckten Beitrag der Austausch-Korrelations-Energie Gedanken machen.

Für diesen Term gibt es im Allgemeinen keinen klar definierten Ausdruck. Kohn und Sham schlugen 1965 eine Abhängigkeit von der lokalen Elektronendichte vor, analog zum Elektronengas (*local density approximation*) [95].

$$E_{LDA}^{XC}[n] = \int \epsilon_{LDA}^{XC}[n] n(\vec{r}) d^3r \quad (\text{B.15})$$

Faßt man nun den Erwartungswert dieser elektronischen Beiträge $\langle \hat{V}_{e,e}(\{\vec{r}\}) \rangle$ mit $\hat{V}_{Ion,Ion}(\{\vec{R}\})$ zu einem neuen Potential $V_0(\{\vec{R}\})$ zusammen, so ergibt sich die Gesamtenergie des Kristalls als

$$E_{tot}(\{\vec{R}\}) = V_0(\{\vec{R}\}) + E_{BdStrukt.}(\{\vec{R}\}) \quad (\text{B.16})$$

mit

$$V_0(\{\vec{R}\}) = \hat{V}_{Ion,Ion}(\{\vec{R}\}) - \langle \hat{V}_{e,e}(\{\vec{r}\}) \rangle. \quad (\text{B.17})$$

Mit der *DFT* wurden die Energiebänder für paramagnetisches Nickeloxid berechnet, die dann mit einem Tight-Binding-Hamiltonian [77, 78] modelliert wurden.

Anhang C

Tight-Binding-Formalismus

Der Ansatz des *tight-binding*-Formalismus, der auch unter dem Namen *Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)* bekannt ist, stellt eine empirische Methode dar. Man versucht hierbei eine möglichst minimale Basis mit einer minimalen Anzahl an Überlapp-Parametern zu verwenden, die jedoch die Eigenschaften des Systems noch widerspiegeln. Es gilt somit eine minimale aber gerade noch sinnvolle Basis zu finden.

Anders als beim Dichte-Funktional-Theorie-Ansatz (*DFT*), welcher sich mit all seinen Problemen durch die Allgemeinheit der Beschreibung aus der grundlegenden Festkörpertheorie heraus ergibt, so ist der *tight-binding*-Formalismus auf eine möglichst einfache, auf das Wesentliche konzentrierte und dadurch aber auch sehr spezielle Beschreibung von Festkörpern ausgelegt.

Ausgangspunkt dieses Ansatzes sind an die Ionenrümpfe gebundene Elektronen in wasserstoffartigen Orbitalen. Bringt man nun die Atome auf in Festkörpern typische Gitterkonstanten einander näher, so stellt sich zwangsweise ein Überlapp der atomaren Wellenfunktionen ein. Durch diesen Überlapp entstehen Mischzustände, die sich als Linearkombinationen der wasserstoffartigen atomaren orbitalen Wellenfunktionen beschreiben lassen, was für die Namensgebung verantwortlich ist.

Der Vorteil dieser Methode ist die Beschreibung durch Überlapp-Parameter, die physikalisch direkt als Wechselwirkung von benachbarten Atomen interpretiert werden können und eine anschaulichere Betrachtungsweise liefern.

Durch die unterschiedliche räumliche Geometrie der verschiedenen Orbitale lassen sich nun eine ganze Reihe an verschiedenen Situationen konstruieren, wie man zwei Atome mit je einem Orbital einander annähern kann. Betrachtet

man beispielsweise die Annäherung von zwei s -artigen Orbitalen, so ist die Richtung aus der die Annäherung erfolgt aufgrund der radialen Symmetrie unerheblich. Bei der gleichen Überlegung mit zwei p -artigen Orbitalen muß man sich schon fragen, ob es sich um zwei gleichorientierte p -Orbitale handelt und ob sie sich aus der Orientierungsrichtung oder senkrecht dazu einander annähern. Entlang der Orientierungsachse wird sich dabei eine σ -artige Bindung einstellen und bei der orthogonalen Richtung wird sich eine π -artige Bindung einstellen. Da die Anzahl der Zustände erhalten bleibt bildet sich ferner aus den zwei einzelnen Orbitalen ein bindender und ein antibindender Zustand aus. Durch die Mischung der beiden Zustände entsteht in der Regel ein energetisch abgesenkter und ein energetisch angehobener Zustand. Der energetisch tiefere wird als der bindende und der höhere als der antibindende bezeichnet. Die Energie um die ein Mischzustand gegenüber den Ausgangszuständen abgesenkt bzw. angehoben wird richtet sich dabei nach dem Wechselwirkungs-Hamilton-Operator.

Zur Veranschaulichung betrachte man hierzu ein Molekül mit s - und p -artigen Valenzelektronen. Das Orbital des ersten Atoms sei durch den Zustand $|\alpha\rangle$ und das des zweiten durch den Zustand $|\beta\rangle$ beschrieben. Diese beiden Zustände lassen sich jeweils durch einen radialen und einen sphärisch-harmonischen Anteil $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ beschreiben, die ihren Ursprung im Atomkern haben. Bezeichnet man den Abstandsvektor vom ersten zum zweiten Atom mit \vec{d} und legt die z -Achse jeweils parallel zu \vec{d} , so kann man bei gleichgewählten Azimutal-Winkeln φ die sphärisch-harmonischen Anteile der Wellenfunktionen der Atome A und B durch $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ und $Y_{l'm'}(\theta', \varphi)$ schreiben. Aufgrund der zylindrischen Symmetrie entlang der Richtung von \vec{d} kann der Hamilton-Operator H nicht von dem Winkel φ abhängen. Daher muß das Matrixelement $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ proportional dem Integral über die Azimutal-Wellenfunktion $e^{i(m'-m)\varphi}$ sein. Da dieses Integral bis auf für den Fall $m' = m$ identisch Null ist, gibt es für das betrachtete System nur noch 4 unabhängige Überlapp-Parameter zwischen s - und p -Orbitalen. Diese lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle s | H | s \rangle &= V_{ss\sigma} \\ \langle s | H | p_z \rangle &= V_{sp\sigma} \\ \langle p_z | H | p_z \rangle &= V_{pp\sigma} \\ \langle p_x | H | p_x \rangle &= V_{pp\pi} \end{aligned}$$

Für andere Matrixelemente gilt beispielsweise aufgrund der Symmetrie

$$\langle p_x | H | p_y \rangle = 0$$

und

$$\langle p_y | H | p_y \rangle = \langle p_x | H | p_x \rangle.$$

Für $l = 2$, $m = 2$ Wellenfunktionen wird in analoger Fortsetzung der Überlappparameter mit δ bezeichnet.

Diese Vorgehensweise läßt sich auch von Molekülen auf ganze Festkörper-Kristalle verallgemeinern, indem man die Matrixelemente zu den benachbarten Atomen in parallel- und orthogonal-orientierte Anteile aufspaltet und einzeln entsprechend gewichtet auswertet. Dies führt dann zur Bildung von Valenzbändern aus den bindenden Zuständen und Leitungsbändern aus den antibindenden Zuständen.

Anhang D

Tight-Binding-Parameter

Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete *Tight-Binding*-Modell mit einer Basis aus fünf d -Orbitalen an den Positionen der Nickel-Ionen und drei p -Orbitalen an den Gitterplätzen der Sauerstoff-Ionen wurden folgende *Tight-Binding*-Parameter verwendet. Die Parameter stammen aus einem quadratischen Fit an eine paramagnetische *NiO-DFT*-Bandstruktur.

In Tabelle D.1 sind die orbitalen Energien und die an den Plätzen der jeweiligen Ionen wirkenden Kristallfelder angegeben.

	$Ni^{(I)}$	$Ni^{(II)}$	O
Energie / eV	-0.66085268244	-0.66085268244	-2.72598202844
Kristallfeld / eV	0.16133899807	0.16133899807	0.0

Tabelle D.1: Orbitale Energien und Kristallfeld-Energien der Nickel- und Sauerstoff-Ionen.

In der folgenden Tabelle D.2 sind die *Hopping*-Parameter zwischen den verschiedenen Ionen in Abhängigkeit des Abstandes ausgedrückt durch die nächste Nachbar-Beziehungen. Zwischen den Nickel-Ionen untereinander existieren $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - und $dd\delta$ -artige Kopplungen. Zwischen den Nickel- und den Sauerstoff-Ionen bestehen $pd\sigma$ - und $pd\pi$ -artige Kopplungen und zwischen den Sauerstoff-Ionen wirken $pp\sigma$ - und $pp\pi$ -artige. Zwischen den beiden verwendeten verschiedenen Nickel-Ionen wird in diesem Modell nicht unterschieden. Die Sauerstoff-Ionen sind aufgrund der Geometrie im Kristallgitter ohnehin alle gleichwertig in paramagnetischen Positionen.

Kopplung	Abstand	σ -artig	π -artig	δ -artig
<i>Ni-Ni</i>	1-NN	-0.24598418297	-0.04575117839	0.03198944558
<i>Ni-Ni</i>	3-NN	0.06368986231	0.00227631870	-0.00123096215
<i>Ni-Ni</i>	2-NN	-0.06957483095	-0.00731709614	-0.03455512944
<i>Ni-O</i>	1-NN	-1.13522805743	0.51710290881	—
<i>Ni-O</i>	3-NN	0.01108413672	-0.00095155068	—
<i>Ni-O</i>	2-NN	0.04028116983	-0.02046844108	—
<i>O-O</i>	1-NN	0.69505751327	-0.08316004827	—
<i>O-O</i>	3-NN	0.00823662834	-0.02998830113	—
<i>O-O</i>	2-NN	0.07376209984	-0.02085836601	—

Tabelle D.2: *Hopping*-Parameter zwischen den Nickel- und Sauerstoff-Ionen.

Anhang E

Die e - e -Wechselwirkung in kubischer Symmetrie für reelle d -Orbitale

Schreibt man den atomaren Wechselwirkungs-Hamilton-Operator für die 5 d -Orbitale auf, so ergibt sich folgende Gestalt in Form von t_{2g} und e_g in kubisch Harmonischen ausgedrückt [74].

$$\hat{H} = \sum_b U(b, b) \hat{n}_{b,\uparrow} \hat{n}_{b,\downarrow} \quad (\text{E.1})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{b \neq b' \\ \sigma, \sigma'}} (U(b, b') - \delta_{\sigma, \sigma'} J(b, b')) \hat{n}_{b,\sigma} \hat{n}_{b',\sigma'} \quad (\text{E.2})$$

$$+ \sum_{b,\sigma} E(b) \hat{n}_{b,\sigma} \quad (\text{E.3})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{b \neq b' \\ \sigma}} J(b, b') \hat{c}_{b,\sigma}^+ \hat{c}_{b',-\sigma}^+ \hat{c}_{b,-\sigma} \hat{c}_{b',\sigma} \quad (\text{E.4})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{b \neq b'} J(b, b') (\hat{c}_{b,\uparrow}^+ \hat{c}_{b,\downarrow}^+ \hat{c}_{b',\downarrow} \hat{c}_{b',\uparrow} + \hat{c}_{b',\uparrow}^+ \hat{c}_{b',\downarrow}^+ \hat{c}_{b,\downarrow} \hat{c}_{b,\uparrow}) \quad (\text{E.5})$$

$$+ \sum_{\substack{t \in (\xi, \eta, \zeta) \\ e \neq e' \in (u, v) \\ \sigma, \sigma'}} (T(t, e, e') - \delta_{\sigma, \sigma'} A(t, e, e')) \hat{n}_{t,\sigma} \hat{c}_{e,\sigma'}^+ \hat{c}_{e',\sigma'} \quad (\text{E.6})$$

$$+ \sum_{\substack{t \in (\xi, \eta, \zeta) \\ e \neq e' \in (u, v) \\ \sigma}} A(t, e, e') \hat{c}_{t,\sigma}^+ \hat{c}_{e,-\sigma}^+ \hat{c}_{t,-\sigma} \hat{c}_{e',\sigma} \quad (\text{E.7})$$

$$+ \sum_{\substack{t \in (\xi, \eta, \zeta) \\ e \neq e' \in (u, v)}} A(t, e, e') (\hat{c}_{t,\uparrow}^+ \hat{c}_{t,\downarrow}^+ \hat{c}_{e,\downarrow} \hat{c}_{e',\uparrow} + \hat{c}_{e,\uparrow}^+ \hat{c}_{e',\downarrow}^+ \hat{c}_{t,\downarrow} \hat{c}_{t,\uparrow}) \quad (\text{E.8})$$

$$+ \sum_{\substack{t \neq t' \neq t'' \in (\xi, \eta, \zeta) \\ e \in (u, v) \\ \sigma, \sigma'}} S(t, t', t'', e) (\hat{c}_{t,\sigma}^+ \hat{c}_{t',\sigma'}^+ \hat{c}_{t'',\sigma'} \hat{c}_{e,\sigma} + \hat{c}_{t'',\sigma}^+ \hat{c}_{e,\sigma'}^+ \hat{c}_{t,\sigma'} \hat{c}_{t',\sigma}) \quad (\text{E.9})$$

Hierbei wurde die Notation für die verschiedenen d -Orbitale von Sugano [74] verwendet, d.h.:

$$u = 3z^2 - r^2 \quad (\text{E.10})$$

$$v = x^2 - y^2 \quad (\text{E.11})$$

$$\xi = yz \quad (\text{E.12})$$

$$\eta = zx \quad (\text{E.13})$$

$$\zeta = xy \quad (\text{E.14})$$

Eine Formulierung dieses Hamilton-Operators in sphärisch Harmonischen wäre auch möglich, wurde aber in der derzeitigen Programmversion nicht verwendet.

Aufgrund der kubischen Symmetrie gibt es insgesamt 10 Wechselwirkungsparameter. Diese lassen sich durch 3 unabhängige Parameter ausdrücken, die Slater-Condon-Integrale oder alternativ durch Umrechnung die 3 Racah-Parameter [62, 70]. Die Slater-Integrale F^k ($k = 0, 2, 4$) lauten dabei wie folgt:

$$F^k(d_1, d_2) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{d_1}^2(r_1) R_{d_2}^2(r_2) \left(\frac{r_{>}}{r_{<}} \right)^k \frac{1}{r_{<}} \quad (\text{E.15})$$

Daraus ergeben sich die 3 Slater-Condon-Parameter:

$$F_0 = F^0 \quad ; \quad F_2 = \frac{1}{49} F^2 \quad ; \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4 \quad (\text{E.16})$$

Diese 3 Slater-Condon-Parameter können wie folgt in Racah-Parameter umgeformt werden:

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 49F_4 = F^0 - \frac{1}{9} F^4 \\ B &= F_2 - 5F_4 = \frac{1}{49} (F^2 - \frac{5}{9} F^4) \\ C &= 35F_4 = \frac{5}{63} F^4 \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Im Programm finden die Racah-Parameter A , B und C Verwendung. Der Parameter A entspricht dabei dem Parameter U aus dem Hubbard-Formalismus

und die Parameter B und C resultieren aus atomarer Physik. Der in der Literatur häufig verwendete Austausch-Parameter J [96] ist bestimmt durch

$$\frac{J}{7} = \frac{B}{2} + \frac{C}{5} \quad (\text{E.18})$$

Der Zusammenhang zwischen den 10 kubischen Wechselwirkungs-Parametern und den 3 Racah-Parametern ist laut Sugano [74]:

$$U(u, v) = A - 4B + C \quad (\text{E.19})$$

$$J(u, v) = 4B + C \quad (\text{E.20})$$

$$U(\zeta, \zeta) = A + 4B + 3C \quad (\text{E.21})$$

$$U(\xi, \eta) = A - 2B + C \quad (\text{E.22})$$

$$J(\xi, \eta) = 3B + C \quad (\text{E.23})$$

$$U(\zeta, u) = A - 4B + C \quad (\text{E.24})$$

$$U(\zeta, v) = A + 4B + C \quad (\text{E.25})$$

$$J(\zeta, u) = 4B + C \quad (\text{E.26})$$

$$J(\zeta, v) = C \quad (\text{E.27})$$

$$\begin{aligned} S(\eta, \xi, \zeta, u) &= \int dr \int dr' \varphi_\eta(r) \varphi_\xi(r') \varphi_\zeta(r') \varphi_u(r) / |r - r'| \\ &= -\sqrt{3}B \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

Alle übrigen auftretenden Kombinationen von Wechselwirkungs-Integralen lassen sich durch die vorangegangenen ausdrücken.

$$U(u, u) = U(v, v) = U(u, v) + 2J(u, v) \quad (\text{E.29})$$

$$U(\xi, u) = U(\eta, u) = (U(\zeta, u) + 3U(\zeta, v)) / 4 \quad (\text{E.30})$$

$$U(\xi, v) = U(\eta, v) = (3U(\zeta, u) + U(\zeta, v)) / 4 \quad (\text{E.31})$$

$$J(\xi, u) = J(\eta, u) = (J(\zeta, u) + 3J(\zeta, v)) / 4 \quad (\text{E.32})$$

$$J(\xi, v) = J(\eta, v) = (3J(\zeta, u) + J(\zeta, v)) / 4 \quad (\text{E.33})$$

$$T(\eta, u, v) = \sqrt{3}(U(\zeta, u) - U(\zeta, v)) / 4 = -T(\xi, u, v) \quad (\text{E.34})$$

$$A(\eta, u, v) = \sqrt{3}(J(\zeta, u) - J(\zeta, v)) / 4 = -A(\xi, u, v) \quad (\text{E.35})$$

$$S(\xi, \eta, \zeta, u) = S(\eta, \xi, \zeta, u) \quad (\text{E.36})$$

$$S(\zeta, \xi, \eta, u) = -2S(\eta, \xi, \zeta, u) \quad (\text{E.37})$$

$$S(\xi, \eta, \zeta, v) = -\sqrt{3}S(\eta, \xi, \zeta, u) \quad (\text{E.38})$$

$$S(\eta, \xi, \zeta, v) = \sqrt{3}S(\eta, \xi, \zeta, u) \quad (\text{E.39})$$

$$S(\zeta, \xi, \eta, v) = 0 \quad (\text{E.40})$$

Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1929) 555.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, (1936) 537.
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, (1936) 931.
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 52, (1937) 198.
- [5] E. C. Stoner, Phys. Soc. Rept. Progress Phys. 11, (1948) 43.
- [6] E. C. Stoner, J. phys. et radium 12, (1951) 372.
- [7] E. Wohlfarth, Reviews of Modern Physics 25 (1), (1953) 211.
- [8] E. Wohlfarth, *Handbook of Magnetic Materials*, Bd. 1, North Holland, Amsterdam (1980).
- [9] J. V. Vleck, Reviews of Modern Physics 25 (1), (1953) 220.
- [10] M. Gutzwiller, Physical Review Letters 10 (5), (1963) 159.
- [11] M. Gutzwiller, Physical Review 134 (4A), (1964) A923.
- [12] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 276, (1963) 238.
- [13] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 277, (1964) 237.
- [14] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 281, (1964) 401.
- [15] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 30, (1963) 275.
- [16] M. Gutzwiller, Physical Review 137 (6A), (1965) A1726.
- [17] K. A. Chao und M. C. Gutzwiller, J. Appl. Phys. 42 (4), (1971) 1420.
- [18] K. A. Chao, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 4 (11), (1973) 4034.

- [19] K. A. Chao, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 8 (3), (1973) 1088.
- [20] K. A. Chao, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, (1974) 127.
- [21] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 62 (7), (1949) 416.
- [22] B. H. Brandow, Adv. Phys. 26 (5), (1977) 651.
- [23] J. P. Perdew und Y. Wang, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 33 (12), (1986) 8800.
- [24] J. P. Perdew, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 33 (12), (1986) 8822.
- [25] R. O. Jones und O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics 61 (3), (1989) 689.
- [26] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson, Physical Review Letters 74 (16), (1995) 3221.
- [27] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32, (1964) 37.
- [28] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1), (1961) 41.
- [29] G. Grüner und A. Zawadowski, Rep. Prog. Phys. 37, (1974) 1497.
- [30] H. Keiter und G. Morandi, Phys. Rep. 109 (5), (1984) 227.
- [31] N. E. Bickers, Rev. Mod. Phys. 59 (4), (1987) 845.
- [32] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge Univ. Press (1993).
- [33] W. F. Brinkman und T. M. Rice, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 2 (5), (1970) 1324.
- [34] W. F. Brinkman und T. M. Rice, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) 2 (10), (1970) 4302.
- [35] T. Ogawa, K. Kanda und T. Matsubara, Progr. Theor. Phys. 53 (3), (1975) 614.
- [36] T. Ogawa und K. Kanda, Z. Physik B 30, (1978) 355.
- [37] D. Vollhardt, Rev. Mod. Phys. 56 (1), (1984) 99.

- [38] W. Metzner und D. Vollhardt, Physical Review Letters 62 (3), (1989) 324.
- [39] U. Brandt und C. Mielsch, Z. Physik B - Condensed Matter 75, (1989) 365.
- [40] U. Brandt und C. Mielsch, Z. Physik B - Condensed Matter 79, (1990) 295.
- [41] U. Brandt und C. Mielsch, Z. Physik B - Condensed Matter 82, (1991) 37.
- [42] W. Metzner und D. Vollhardt, Physical Review Letters 59 (1), (1987) 121.
- [43] F. Gebhard und D. Vollhardt, Physical Review Letters 59 (13), (1987) 1472.
- [44] W. Metzner und D. Vollhardt, Physical Review B (Condensed Matter) 37 (13), (1988) 7382.
- [45] F. Gebhard und D. Vollhardt, Physical Review B (Condensed Matter) 38 (10), (1988) 6911.
- [46] F. Gebhard, Physical Review B (Condensed Matter) 41 (13), (1990) 9452.
- [47] F. Gebhard, Physical Review B (Condensed Matter) 44 (3), (1991) 992.
- [48] T. Okabe, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (4), (1996) 1056.
- [49] T. Okabe, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (7), (1997) 2129.
- [50] J. Bünemann, *"Erweitertes Gutzwiller-Verfahren für $n(\geq 2)$ Orbitale"*, Diplomarbeit am Fachbereich Physik, Universität Dortmund (1996).
- [51] J. Bünemann und W. Weber, Physica B 230-232, (1997) 412.
- [52] J. Bünemann und W. Weber, Physical Review B (Condensed Matter) 55 (7), (1997) 4011.
- [53] J. Bünemann, Eur. Phys. J. B 4, (1998) 29.
- [54] J. Bünemann, *Verallgemeinerte Gutzwiller Wellenfunktionen*, Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Dortmund (1998).

- [55] J. Bünemann, W. Weber und F. Gebhard, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 57 (12), (1998) 6896.
- [56] J. Bünemann, F. Gebhard und W. Weber, *Foundations of Physics* 30 (12), (2000) 2011.
- [57] W. Weber, J. Bünemann und F. Gebhard, in K. Baberschke, M. Donath und W. Nolting (Hg.), *Band-Ferromagnetism - Ground-State and Finite Temperature Phenomena*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2001).
- [58] T. Ohm, S. Weiser, R. Umstätter, W. Weber und J. Bünemann, *Journal of Low Temperature Physics* 126 (3-4), (2002) 1081.
- [59] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Ohm, R. Umstätter, S. Weiser, W. Weber, R. Claessen, D. Ehm, A. Harasawa, A. Kakizaki, A. Kimura, G. Nicolay, S. Shin und V. N. Strocov, *Europhysics Letters* 61 (5), (2003) 667.
- [60] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Ohm, S. Weiser und W. Weber, in A. V. Narlikar (Hg.), *Frontiers in Magnetic Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2005).
- [61] F. D. Auret, L. Wu, W. E. Meyer, J. M. Nel, M. J. Legodi und M. Hayes, *Phys. Stat. Sol. (c)* 1 (4), (2004) 674.
- [62] E. Condon und G. Shortley, *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge (1935).
- [63] J. Bünemann, F. Gebhard und R. Thul, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 67 (7), (2003) 075103.
- [64] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams und J. Kübler, *Physical Review B (Condensed Matter)* 30 (8), (1984) 4734.
- [65] T. Oguchi, K. Terakura und A. R. Williams, *Physical Review B (Condensed Matter)* 28 (11), (1983) 6443.
- [66] H. P. Rooksby, *Nature* 152, (1943) 304.
- [67] W. L. Roth, *Physical Review* 111, (1958) 772.
- [68] M. Hutchings und E. Samuelsen, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 6 (9), (1972) 3447.
- [69] G. Racah, *Physical Review* 61, (1942) 186.

- [70] G. Racah, *Physical Review* 62, (1942) 438.
- [71] A. Damascelli, Z. Hussain und Z. X. Shen, *Reviews of Modern Physics* 75, (2003) 473.
- [72] A. Damascelli, *Physica Scripta* 109, (2004) 61.
- [73] W. Hübner und L. M. Falicov, *Phys. Rev. B* 47 (14), (1993) 8783.
- [74] S. Sugano, Y. Tanabe und H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Pure and Applied Physics*, Academic Press, New York (1970).
- [75] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westenbrink, G. A. Sawatzky und M. T. Czyzyk, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 38 (16), (1988) 11322.
- [76] W. Barford, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, (1990) 2965.
- [77] L. F. Mattheiss und W. Weber, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 25 (4), (1982) 2248.
- [78] W. Weber und L. F. Mattheiss, *Physical Review B (Condensed Matter)* 25 (4), (1982) 2270.
- [79] A. K. Cheetham und D. A. O. Hope, *Phys. Rev. B* 27 (11), (1983) 6964.
- [80] W. Low, *Phys. Rev.* 109 (2), (1958) 247.
- [81] J. Rath und A. J. Freeman, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 11 (6), (1975) 2109.
- [82] R. Umstätter, *„Zur Optimierung des Variationsverfahrens bei der Multi-band Gutzwiller Methode“*, Diplomarbeit am Fachbereich Statistik, Universität Dortmund (2001).
- [83] V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles und W. Neubeck, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 57 (13), (1998) 7870.
- [84] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy und J. J. L. Balduz, *Physical Review Letters* 49 (23), (1982) 1691.
- [85] J. P. Perdew und M. Levy, *Physical Review Letters* 51 (20), (1983) 1884.

- [86] L. J. Sham und M. Schlüter, *Physical Review Letters* 51 (20), (1983) 1888.
- [87] L. J. Sham und M. Schlüter, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 32 (6), (1985) 3883.
- [88] B. Sasi, K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, P. P. Rao und V. K. Vaidyan, *Vacuum* 68, (2003) 149.
- [89] R. S. Mulliken, *Physical Review* 43 (4), (1933) 279.
- [90] C. J. Bradley und A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids - Representation Theory for Point Groups and Space Groups*, Clarendon Press, Oxford (1972).
- [91] P. Straube, fcc-Brillouinzone, Beispieldatei für Plotprogramm "gle".
- [92] Z.-X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, F. Parmigiani, J. C. Huang und P. A. P. Lindberg, *Physical Review B (Condensed Matter)* 44 (8), (1991) 3604.
- [93] F. Hund, *Z. Phys.* 105, (1937) 202.
- [94] M. Born und R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 84 (20), (1927) 457.
- [95] W. Kohn und L. J. Sham, *Physical Review* 140 (4), (1965) A1133.
- [96] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Lichtenstein, *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (4), (1997) 767.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all denen herzlich bedanken, die diese Arbeit ermöglicht und mich auf die eine oder andere Weise während dieser Zeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt hierbei Herrn Prof. Weber für die interessante Themenstellung und die vielen hilfreichen Diskussionen und Ideen, die mich auf dem Weg voran unterstützt haben.

Weiter möchte ich Prof. Keiter und Prof. Stolze danken, daß sie für meine Fragen immer Antworten oder hilfreiche Ideen hatten. Danken möchte ich Herrn Prof. Stolze auch für die Übernahme des Zweitgutachtens über diese Arbeit.

Ebenfalls danken möchte ich der Arbeitsgruppe „Vielteilchenphysik“ von Prof. Gebhard in Marburg, bei denen ich zu jeder Zeit herzlich willkommen war und viele hilfreiche Gespräche führen konnte.

Herrn Dipl.-Phys. Torsten Ohm danke ich für die unzähligen Tassen Kaffee mit den damit verbundenen Gesprächen über alles mögliche, die endlosen gemeinsamen Stunden beim Basteln an den Computern im Lehrstuhl „Theoretische Physik II“ (auch wenn wir auf viele der gelösten Probleme hätten verzichten können) und seine stete Hilfsbereitschaft bei allen Problemen und Merkwürdigkeiten, die uns das Gutzwiller-Programm-Paket und manch ein Compiler zwischenzeitlich bot.

Nicht vergessen möchte ich auch alle Freunde und Bekannte außerhalb der Physik, die für den notwendigen Ausgleich zur Arbeit und für Zerstreuung gesorgt haben.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen, daß sie mich während meiner gesamten Ausbildung immer unterstützt haben und ich jederzeit bei Problemen um Rat fragen konnte.

Zuletzt danke ich meiner Frau Petra, die mich in allen Stimmungen während der letzten Jahre immer ertragen hat. Danke für einfach alles!