Zur Theorie von Korrelations- und Temperatureffekten in Spektroskopien:

Die ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Torsten Wegner

geboren am 28. Juli 1973 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. Bernhard Ronacher

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang Nolting
2. Prof. Dr. Robert Keiper
3. Prof. Dr. Hubert Ebert

eingereicht am:	24. Mai 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Oktober 2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Festkörper weisen eine Reihe von interessanten makroskopischen Phänomenen auf, die technisch nutzbar gemacht werden können. Dazu gehören vor allem Eigenschaften, deren mikroskopische Ursache in der Wechselwirkung der Valenzbandelektronen liegt. Prominente Beispiele hierfür sind die kollektive magnetische Ordnung, die Hochtemperatur-Supraleitung und der korrelationsinduzierte Metall-Isolator-Übergang. Gerade der magnetischen Ordnung kommt derzeit besondere Aufmerksamkeit im Kontext der „Magnetoelektronik“ zu, die sich unter anderem mit der Konstruktion von Sensoren und nichtflüchtigen Speichermedien beschäftigt. Die optimale Nutzung der genannten Eigenschaften erfordert jedoch eine detaillierte Kenntnis der elektronischen Struktur des Festkörpers sowie der Einflüsse von Wechselwirkung und Temperatur. Dafür stehen einige spektroskopische Messverfahren, wie z. B. die Photoemission, die Bremsstrahlung-Isochromat-Spektroskopie bzw. inverse Photoemission, die Auger-Elektronen- und die Appearance-Potential-Spektroskopie, zur Verfügung. Sind die Spektroskopien im Rahmen eines geeigneten Modells hinreichend gut beschrieben, kann tatsächlich von einer Kenntnis der elektronischen Struktur und somit der mikroskopischen Ursache der erwähnten Phänomene gesprochen werden.

Bei der Photoemissionsspektroskopie (PES) [1, 2, 3, 4, 5] wird der Festkörper einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt. Die Photonenenergie kann dann von den Elektronen absorbiert und dazu verwendet werden, den Festkörper zu verlassen. Demzufolge misst die Photoemission den besetzten Bereich der elektronischen Struktur. Dagegen liefert die inverse Photoemissionsspektroskopie (IPE) [6, 7, 8, 9, 10] Informationen über den unbesetzten Bereich der elektronischen Struktur. Denn bei der IPE werden Elektronen vom Festkörper eingefangen und deren Energie als Photonen abgestrahlt. Mit der PES und der IPE liegen experimentelle Methoden vor, die wertvolle Informationen über den Festkörper liefern. So geben energie-, winkel- und spinaufgelöste PES und IPE mit Anregungsenergien im ultravioletten Spektralbereich des Lichts Auskunft über den besetzten Bereich der (im Falle magnetischer Materialien) spinabhängigen Bandstruktur. Werden die PES- bzw. IPE-Intensitäten winkelintegriert aufgenommen, so sind die spinabhängigen Zustandsdichten zugänglich.

Während an den Übergangsprozessen der PES und IPE nur ein Valenzbandzustand beteiligt ist, weshalb man von Ein-Teilchen-Spektroskopien spricht, involvieren die CVV-Übergangsprozesse der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [11, 12, 13, 14, 15] und der dazu komplementären Appearance-Potential-Spektroskopie (APS) [16, 17, 18, 19, 20] zwei

Valenzbandzustände. So fällt bei der AES ein Valenzbandelektron in ein zuvor erzeugtes Core-Loch und ein weiteres Valenzbandelektron nimmt die Energiedifferenz auf, um aus dem Festkörper auszutreten. Die AES dient also zur Messung der besetzten Valenzbandzustände. Im Falle der APS füllt ein hochenergetisches Elektron einen Valenzbandzustand auf. Allerdings wird die Energie nicht in Form eines Photons, wie bei der IPE, sondern an ein Core-Elektron abgegeben, dass dann in einen Valenzbandzustand angeregt wird. Die so genannten Zwei-Teilchen-Spektroskopien, AES und APS, besitzen eine hohe Oberflächenempfindlichkeit und sind aufgrund des teilnehmenden Core-Niveaus elementspezifisch. Deshalb wird insbesondere die AES häufig zur Probencharakterisierung (z. B. Reinheit, Tiefenprofil von Schichtstrukturen) eingesetzt. Des Weiteren gibt die Beteiligung des Core-Niveaus Anlass zu der Annahme, dass die spektroskopischen Übergänge lokal stattfinden, wodurch ein Einblick in die Korrelationen vor allem der Valenzbandelektronen gewährt werden sollte. Denn neben den Korrelationen der einzelnen Teilchen, die sich auch im PES- und IPE-Signal bemerkbar machen, sollten die AES- und APS-Intensitäten auch von der Wechselwirkung unter den unmittelbar am Übergangsprozess teilnehmenden Teilchen beeinflusst werden. Es ist daher fraglich, ob die Zwei-Teilchen-Spektroskopien (durch die Anwendung von Entfaltungsprozeduren) mit den Ein-Teilchen-Spektroskopien bei der Ableitung der Zustandsdichte konkurrieren können.

Für die Interpretation der Ein- und Zwei-Teilchen-Spektren ist ein Vergleich mit theoretischen Resultaten unumgänglich. Dabei gilt es, zwei wesentliche Teilaspekte zu berücksichtigen: die Wechselwirkung und die Matrixelemente. Während sich die Wechselwirkung in Korrelationseffekten, wie beispielsweise der magnetischen Ordnung, und einer Temperaturabhängigkeit der Spektren manifestiert, wird das „reine“ Spektrum durch die Matrixelemente merklich deformiert. Dabei berücksichtigen die Matrixelemente Streuprozesse der hochenergetischen Elektronen am periodischen Gitterpotential und stehen darüber hinaus in engem Zusammenhang mit den Wahrscheinlichkeiten der spektroskopischen Übergänge, die unter anderem durch Dipolauswahlregeln (PES, IPE) und die Lokalisation der Valenzbandzustände (AES, APS) beeinflusst werden. Um also den Spektroskopien die Informationen in korrekter Weise zu entnehmen, ist eine Theorie nötig, die experimentell ermittelte und berechnete Daten miteinander verbindet.

Die Berechnung der Matrixelemente für die Ein-Teilchen-Spektroskopien gelingt recht erfolgreich im Rahmen des so genannten Ein-Stufen-Modells der Photoemission. Die ursprüngliche von Pendry et al. [21,22,23] formulierte Methode ist vielfach Ausgangspunkt von Verallgemeinerungen und Verbesserungen [24] gewesen, die infolge des Fortschritts der experimentellen Technik nötig waren. Seitens der Zwei-Teilchen-Spektroskopien entwickelte sich die Theorie ebenfalls dahingehend, dass die Matrixelemente in Betracht gezogen werden können [25, 26, 27, 28]. Sowohl im Ein- als auch im Zwei-Teilchen-Fall liegt hier die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [29] und die lokale Dichteapproximation (LDA) [30, 31] zugrunde. Dabei wird der Grundzustand des Systems auf ein effektives Ein-Teilchen-Problem abgebildet.

Da die DFT-LDA eine Grundzustandstheorie darstellt, stößt sie bei der Beschreibung wechselwirkender Systeme an ihre Grenzen. Beispielsweise wird die Bandbreite der 3d-

Übergangsmetalle durch die DFT-LDA überschätzt und die Vorhersage korrelationsinduzierter Satelliten („Ni-6 eV-Satellit“ [32, 33, 34]) scheitert. Auch thermische Anregungen, die sich destabilisierend auf die magnetische Ordnung auswirken, lassen sich nicht durch einen Grundzustandsformalismus beschreiben. Damit die Anregungen des Systems untersucht werden können, ist die Ergänzung um einen Viel-Teilchen-Formalismus notwendig. Dies wird auch durch eine Beobachtung an den Zwei-Teilchen-Spektroskopien gestützt. Denn die Interpretation der AES und APS im Sinne eines effektiven Ein-Teilchen-Bildes geht mit dem so genannten Selbstfaltungsmodell einher. Dieses wurde von Lander [35] vorgeschlagen und besagt, dass sich die AES-Intensitäten (APS-Intensitäten) ergeben, wenn die besetzten (unbesetzten) Bereiche der Zustandsdichte mit sich selbst gefaltet werden. Dabei liegen entweder berechnete oder im Sinne der PES (IPE) experimentell ermittelte Zustandsdichten zugrunde. Allerdings führte Powell [36] AES-Messungen exemplarisch an Silber durch und stellte ein „anomales“ Verhalten im Sinne von Landers Selbstfaltungsmodell fest. Diese Abweichungen vom Selbstfaltungsmodell können Korrelationen der unmittelbar am Übergangsprozess beteiligten Teilchen zugeschrieben werden.

Die formale Erweiterung des Ein-Stufen-Modells der Photoemission zur Integration der Viel-Teilchen-Theorie [37, 38] erlaubt dann auch die Kombination von Matrixelementen auf der einen sowie Wechselwirkungs- und Temperatureffekten auf der anderen Seite [39]. Bezüglich der Zwei-Teilchen-Spektroskopien kann diese Erweiterung in Analogie zu den Ein-Teilchen-Spektroskopien ebenfalls vollzogen werden.

Damit stellt sich zunächst die Frage, wie ein adäquates Modell für eine Viel-Teilchen-Rechnung auszusehen hat. Hier erweist sich eine qualitative Betrachtung der Valenzbandzustände als hilfreich. Diese lassen sich für die 3d-Übergangsmetalle im Wesentlichen in zwei Arten von Orbitalen aufteilen: die quasifreien 4s- und 4p- Zustände und die stark lokalisierten 3d-Zustände. Während erstere hinreichend gut durch die DFT-LDA beschrieben werden sollten, gibt die starke Lokalisation der 3d-Zustände Anlass zu dementsprechend starken lokalen Wechselwirkungen, die im Rahmen der Viel-Teilchen-Theorie behandelt werden sollten. Dem Vorschlag Hubbards [40] folgend, findet hier ein Modell Anwendung, das lediglich die intraatomaren Wechselwirkungen der 3d-Elektronen berücksichtigt. Dieses Multiband-Hubbard-Modell sollte günstiger Weise in der gleichen (nichtorthogonalen) Basis formuliert werden, in der auch die Matrixelemente berechnet werden. Die Hopping-Matrix und die Überlappmatrix werden DFT-LDA-Rechnungen entnommen. Zu diesem Zweck wird von der Slater-Koster-Parametrisierung [41,42] Gebrauch gemacht. Die Kombination von DFT-LDA und Viel-Teilchen-Theorie erwies sich bereits als nützliches Konzept. So konnten z. B. mithilfe des so genannten Spektraldichteansatzes die kritischen Temperaturen für den Übergang von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase im Falle von Eisen [43] und Nickel [44] in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bestimmt werden. Auch der „Ni-6 eV-Satellit“ [44] und das erwartete Band-Narrowing [43, 44] konnten beschrieben werden.

Für die Berechnung der Ein-Teilchen-Eigenschaften des eben diskutierten Multiband-Hubbard-Modells kommen prinzipiell mehrere Methoden in Frage. Jedoch erfordert die Untersuchung der Spektroskopien eine Kenntnis der Anregungsenergien des Systems.

Demzufolge erweisen sich Variationsansätze wie der Gutzwiller-Ansatz [45] und dessen Verallgemeinerung auf endliche Temperaturen, die Slave-Boson-Darstellung [46, 47] des Multiband-Hubbard-Modells, als ungeeignet. Methoden, die einen Zugang zum Anregungsspektrum liefern, sind unter anderem die momentenerhaltenden Methoden. Hier sind der bereits erwähnte Spektraldichteansatz [43, 44] sowie die modifizierte Störungstheorie [48, 49], die auf ein Multiband-Modell verallgemeinert wurde [50, 51], zu nennen. Allerdings verlangen die momentenerhaltenden Näherungen eine Einschränkung in Bezug auf die Vollständigkeit der Coulomb-Matrix. Eine weitere Klasse von Näherungen wird durch diagrammatisch motivierte Ansätze repräsentiert, wie die Low-Density-Approximation [52] und die Fluctuation-Exchange-Näherung [53]. Hier werden störungstheoretische Diagramme unendlicher Ordnung aufsummiert, was für das Multiband-System eine sehr anspruchsvolle (numerische) Aufgabe ist.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Zugang gewählt, der im Rahmen des Multiband-Hubbard-Modells mit realistischem Ein-Teilchen-Anteil handhabbar ist und die Wechselwirkungsstärken als Kontrollparameter enthält. Dabei handelt es sich um die Summation aller Diagramme bis zur zweiten Ordnung [54, 55, 56, 57]. Allerdings ist zu klären, inwiefern die Störungstheorie als Ansatz für den Fall schwacher Wechselwirkung auf die 3d-Übergangsmetalle anwendbar ist. Tatsächlich sind die Wechselwirkungsparameter für Nickel im Rahmen der Störungstheorie [54, 55, 56, 57, 58] kleiner als die Breite der freien 3d-Zustandsdichten, sodass eine Anwendung der Störungstheorie möglich erscheint. Dennoch soll auch ein Hubbard-I-Ansatz [51] untersucht werden, der in der Situation starker Wechselwirkung gerechtfertigt ist, was im Übrigen auch für den Spektraldichteansatz gilt.

Im Unterschied zu den Arbeiten [54, 55, 56, 57], in denen ebenfalls die 3d-Übergangsmetalle im Vordergrund stehen, wird hier die komplette Coulomb-Matrix verwendet. Darüber hinaus werden in [54, 55, 57] das chemische Potential und die Besetzungszahlen als unabhängige Variablen betrachtet. Dieser Nachteil soll behoben werden. Des Weiteren wird hier die lokale Näherung für die Selbstenergie im Sinne der dynamischen Molekularfeldtheorie [59] angewendet, wodurch das Hubbard-Modell äquivalent zu einem Impurity-Problem wird [60]. Obwohl die Störungstheorie, im Gegensatz beispielsweise zur so genannten Non-Crossing-Approximation [61] oder Quanten-Monte-Carlo-Simulationen [62, 63, 64], die Abbildung [65, 66] des Hubbard-Modells auf ein Impurity-Problem nicht erfordert (und hier auch nicht durchgeführt werden soll), wird die lokale Näherung dennoch benutzt. Denn aus [56] geht hervor, dass die nichtlokalen Beiträge zur Selbstenergie um etwa zwei Größenordnungen geringer sind als die lokalen. Schließlich wird die Störungstheorie im Rahmen eines Modells für Realstrukturen erstmals auch für endliche Temperaturen ausgewertet und mit den Matrixelementen der Photoemission kombiniert [39].

Was die Untersuchung von Effekten der Wechselwirkung auf die Zwei-Teilchen-Spektroskopien betrifft, sind hier Standardmethoden, wie die exakte Diagonalisierung [67] kleiner Systeme und die Bewegungsgleichungsmethode [68, 69] anwendbar. Letztere erfordert jedoch den im Allgemeinen unkontrollierten Abbruch der Bewegungsgleichungshierarchie. Auf der anderen Seite ist der Grenzfall des vollen oder leeren Valenzbandes instruktiv. Insbesondere stellt die Situation des vollen oder leeren Valenzbandes für die

Zwei-Teilchen-Spektroskopien (im Gegensatz zu den Ein-Teilchen-Spektroskopien) einen nichttrivialen Grenzfall dar. Im Einband-Hubbard-Modell ist die exakte Lösung dieses Grenzfalls durch die Cini-Sawatzky-Theorie [70, 71] gegeben, die auf das Multiband-Hubbard-Modell verallgemeinert werden kann [72, 73]. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung nicht nur zwischen Elektronen des Valenzbandes, sondern auch zwischen Elektronen des Valenzbandes und des Core-Niveaus, lässt ebenfalls eine exakte Lösung im Grenzfall des vollen oder leeren Valenzbandes zu [74]. Dabei ist die zusätzliche Wechselwirkung dafür verantwortlich, eine Reaktion der Valenzbandelektronen auf die geänderte Besetzung des Core-Niveaus im Endzustand der Zwei-Teilchen-Spektroskopien hervorzurufen.

Die erwähnten exakten Lösungen können diagrammatisch dargestellt werden und erlauben so die Konstruktion anschaulicher approximativer Lösungen für den allgemeineren Fall des partiell gefüllten Valenzbandes. In der vorliegenden Arbeit sollen diese Ansätze, die als Leiter-Näherungen bezeichnet werden, zur Anwendung kommen, um die Korrelationseffekte in den Endzuständen der Zwei-Teilchen-Spektroskopien zu untersuchen. Im Rahmen der Leiter-Näherungen lassen sich die Zwei-Teilchen-Spektren unmittelbar als Funktionale der bereits diskutierten Ein-Teilchen-Spektren auffassen, sodass auf diese zurückgegriffen werden kann. Wird die Wechselwirkung zwischen Valenzbandzuständen und Core-Zuständen vernachlässigt, dann ergeben sich die so genannten Valenzband-Leiter-Näherungen [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81]. Die Effekte der zusätzlichen Wechselwirkung zwischen Core-Elektronen und Valenzbandelektronen im Endzustand werden approximativ durch eine entsprechende Core-Valenzband-Valenzband-Leiter [82,83,84,85,86] beschrieben. Die Auswertung der letztgenannten Leiter-Näherung ist jedoch für ein Multiband-Modell nicht praktikabel. Da bereits dem Ansatz für die Ein-Teilchen-Spektren eine Störungstheorie zugrunde liegt, sollen auch hier nur die Diagramme bis zur ersten Ordnung in beiden Wechselwirkungen betrachtet werden. Dabei ist zu beachten, dass die zusätzliche Wechselwirkung im AES-Anfangszustand für die Abschirmung des Core-Lochs durch die Valenzbandelektronen sorgt. Demzufolge wird die Translationsinvarianz des Valenzbandsystems gebrochen. Neben den Korrelationseffkten in den Anfangs- und Endzuständen sollen aber auch die Effekte der Matrixelemente auf die Zwei-Teilchen-Spektren untersucht werden.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im anschließenden Kapitel werden allgemeine theoretische Betrachtungen durchgeführt, wobei die Spektroskopien mit zentralen Größen der Viel-Teilchen-Theorie aber auch den Übergangsmatrixelementen in Verbindung gebracht werden sollen. Des Weiteren wird das Modell eingeführt und die konkrete Basiswahl diskutiert. Das Kapitel 3 setzt sich dann mit der Berechnung der Ein-Teilchen-Spektren auseinander. Es werden sowohl Ansätze für den Fall schwacher Wechselwirkungen (Störungstheorie) als auch starker Wechselwirkungen (Hubbard-I-Ansatz) vorgestellt und Resultate für Nickel diskutiert. Im Kapitel 4 stehen die Zwei-Teilchen-Spektroskopien im Vordergrund. Dies erfordert die Erweiterung des Modells um die Wechselwirkung zwischen

Valenzbandelektronen und Core-Elektronen. Ausgehend von den Resultaten der Störungstheorie aus Kapitel 3 wird der Einfluss der zusätzlichen Wechselwirkung zunächst auf die Anfangszustände untersucht. Durch die formale Unterscheidung von indirekten und direkten Wechselwirkungen können diese Resultate dann für die Berechnung der Zwei-Teilchen-Spektren und damit zur Analyse der Endzustände verwendet werden. Die Resultate werden mit Experimenten verglichen. Den Abschluss bilden Zusammenfassung und Ausblick.

2 Allgemeine Theorie

Das Ziel der Ausführungen dieses Kapitels ist es, einige theoretische Vorbereitungen zu treffen. So wird eine Verbindung zwischen den experimentell zugänglichen Intensitäten und charakteristischen Größen der Viel-Teilchen-Theorie hergestellt. Diese Verbindung erfordert die Betrachtung der Matrixelemente, deren Betragsquadrat die Wahrscheinlichkeiten für einen spektroskopischen Übergang angeben. Da die Untersuchungen an Realstrukturen durchgeführt werden sollen, muss ein Multiband-Hamilton-Operator zur Beschreibung des Systems hergeleitet werden. Dieser wird sich aus einem „freien“ Anteil und einem Wechselwirkungsanteil zusammensetzen. Bereits der „freie“ Anteil ist nichttrivial und die Kombination mit einem Wechselwirkungsterm, der die wesentlichen Anteile der Coulomb-Wechselwirkung beinhalten soll, bedarf einer detaillierten Diskussion. Der Hamilton-Operator wird dann unter Verwendung einer geeigneten Basis in Zweiter Quantisierung formuliert. Letztendlich werden die entsprechenden Green-Funktionen in den folgenden Kapiteln (Kapitel 3 und 4) berechnet.

2.1 Spektroskopien

Im Vordergrund der Betrachtungen sollen die Intensitäten der vier Spektroskopien Photoemission (PES), inverse Photoemission (IPE), Auger-Elektronen- (AES) und Appearance-Potential-Spektroskopie (APS) stehen. Diese Spektroskopien lassen sich in abstrakter Weise durch einen Operator V_r beschreiben [78], der die Anregung vom entsprechenden Anfangs- in den Endzustand realisiert. Dabei steht der Index r für die Differenz der Zahl von Valenzbandelektronen nach und vor einem Übergang.

In Abbildung 2.1 sind die Anfangs- und Endzustände der zu diskutierenden Spektroskopien dargestellt. Bei der PES wird ein Photon absorbiert, das ein Elektron aus einem Valenzbandzustand in einen Streuzustand anregt ($r = -1$). Die IPE stellt den inversen Prozess dar ($r = 1$). Damit ergibt sich der Operator V_r für die Ein-Teilchen-Spektroskopien ($|r| = 1$) zu

$$V_{-1} = \sum_{\alpha,\gamma} \Delta_{\alpha\gamma}\, a_\alpha^\dagger c_\gamma \qquad \text{(PES)}\,, \tag{2.1a}$$

$$V_1 = \sum_{\gamma,\alpha} \Delta_{\gamma\alpha}\, c_\gamma^\dagger a_\alpha \qquad \text{(IPE)}\,, \tag{2.1b}$$

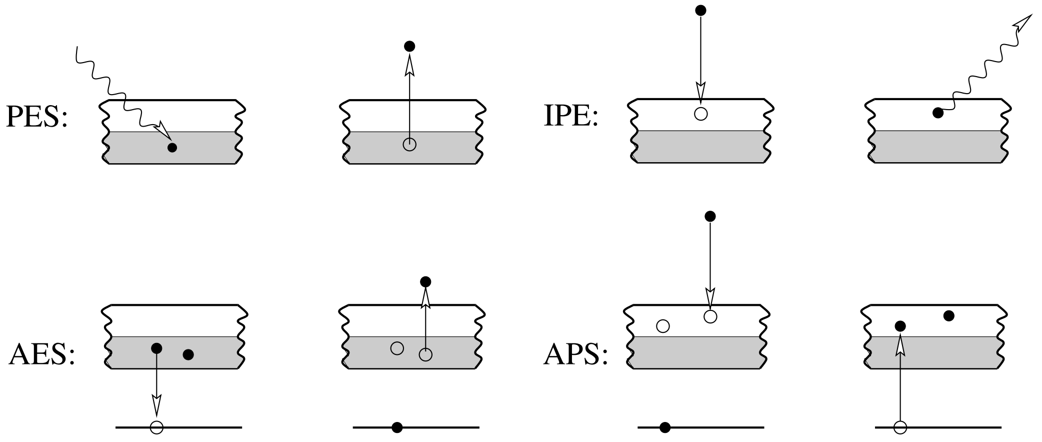


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Anfangs- (jeweils links) und Endzustände (rechts) der Photoemission (PES), inversen Photoemission (IPE) sowie der Auger-Elektronen- (AES) und Appearance-Potential-Spektroskopie (APS). Der graue Bereich stellt den besetzten Teil des Valenzbandes dar. Die Wellenlinie steht für ein Photon. In den unteren Bildern symbolisiert die einzelne horizontale Linie ein Core-Niveau.

wobei $c_\gamma^\dagger$ und c_γ Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren für Valenzbandelektronen mit den Quantenzahlen γ sind. Die Operatoren $a_\alpha^\dagger$ und a_α erzeugen bzw. vernichten hochenergetische (Photo-)Elektronen. $\Delta_{\gamma\alpha} = \langle\gamma|\Delta|\alpha\rangle$ ist das Matrixelement des Dipoloperators [87]

$$\Delta = \frac{e}{m} \sum_{\lambda=1}^{N_e} \mathbf{A}_0 \, \mathbf{p}_\lambda \, , \tag{2.2}$$

der die Kopplung an das elektromagnetische Feld realisiert. λ ist hier der Teilchenindex, $\mathbf{A}_0$ das im Festkörper als räumlich konstant angenommene Vektorpotential und $\mathbf{p}$ der Impulsoperator. Dem Operator (2.2) liegen die üblichen Näherungen [87] (Beschränkung auf Ein-Photon-Prozesse, elektrische Dipolnäherung) und die Coulomb-Eichung zugrunde.

Im Fall der AES wird ein unbesetzter Core-Zustand, der zuvor durch die Vernichtung eines Core-Elektrons erzeugt wurde, mit einem Elektron des Valenzbandes aufgefüllt, wodurch ein zweites Elektronen aus einem Valenzbandzustand in einen Streuzustand gehoben wird. Demzufolge ist $r = -2$. Die APS ($r = 2$) ist gewissermaßen der zeitinvertierte Prozess zur AES. Damit lässt sich der Operator V_r wie folgt schreiben:

$$V_{-2} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma',\gamma} M_{\alpha\beta\gamma\gamma'} \, a_\alpha^\dagger b_\beta^\dagger c_{\gamma'} c_\gamma \quad (\text{AES}) \, , \tag{2.3a}$$

$$V_2 = \sum_{\gamma,\gamma',\beta,\alpha} M_{\gamma\gamma'\alpha\beta} \, c_\gamma^\dagger c_{\gamma'}^\dagger b_\beta a_\alpha \quad (\text{APS}) \, . \tag{2.3b}$$

Hier erzeugen bzw. vernichten die Operatoren $b_\beta^\dagger$ und b_β Core-Elektronen. Da der spektroskopische Übergang der Zwei-Teilchen-Spektroskopien ($|r| = 2$) durch die Coulomb-

Wechselwirkung induziert wird, lesen sich die Matrixelemente als

$$M_{\gamma\gamma'\alpha\beta} = {}^{(1)}\langle\gamma|\, {}^{(2)}\langle\gamma'| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\alpha\rangle^{(1)}\, |\beta\rangle^{(2)}\,, \tag{2.4}$$

mit den Orten $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2$, der Elementarladung e und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0. Die konkrete (basisabhängige) Gestalt der Matrixelemente (2.2) und (2.4) wird in Abschnitt 2.6 diskutiert.

Der Beitrag eines entsprechenden Prozesses zur Intensität lässt sich gemäß Fermis Goldener Regel ermitteln. Diese besagt, dass die Übergangsrate eines durch V_r induzierten Übergangs vom Anfangszustand $|E_i(N_e)\rangle$ in den Endzustand $|E_f(N_e)\rangle$ (mit der Teilchenzahl N_e) durch

$$w_r = \frac{2\pi}{\hbar}\, |\langle E_f(N_e)|V_r|E_i(N_e)\rangle|^2\, \delta(E_f(N_e) - E_i(N_e) + r\,\epsilon_{|r|})\,. \tag{2.5}$$

gegeben ist. Da es sich bei dem elektromagnetischen Feld im Fall der Ein-Teilchen-Spektroskopien um eine periodische Störung handelt, ist $\epsilon_1 = \hbar\omega$ die Photonenenergie, während $\epsilon_2 = 0$ ist. Nun wird angenommen, dass das hochenergetische Elektron nicht mit dem Restsystem in Wechselwirkung tritt. Diese als „sudden approximation“ [87, 82, 86] bezeichnete Näherung ist im Allgemeinen eine gute Annahme, wenn die Energie des hochenergetischen Elektrons groß ist. Dann lassen sich die entsprechenden End- ($r < 0$) und Anfangszustände ($r > 0$) als

$$|E_f(N_e)\rangle = a_h^\dagger|E_s(N_e - 1)\rangle \qquad (r < 0)\,, \tag{2.6a}$$

$$|E_i(N_e)\rangle = a_h^\dagger|E_s(N_e - 1)\rangle \qquad (r > 0) \tag{2.6b}$$

schreiben. Für die Energien dieser Zustände erhält man

$$E_f(N_e) = \epsilon_h + E_s(N_e - 1) \qquad (r < 0)\,, \tag{2.7a}$$

$$E_i(N_e) = \epsilon_h + E_s(N_e - 1) \qquad (r > 0)\,, \tag{2.7b}$$

dabei ist ϵ_h die Energie des hochenergetischen Zustandes. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Anteile hochenergetischer Zustände in den Zuständen, die den Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht beschreiben, verschwindend gering sind

$$a_h|E_i(N_e)\rangle \simeq 0 \qquad (r < 0)\,, \tag{2.8a}$$

$$a_h|E_f(N_e)\rangle \simeq 0 \qquad (r > 0)\,. \tag{2.8b}$$

Somit wird die Übergangsrate (2.5) für $r < 0$ bzw. $r > 0$ zu

$$\begin{aligned} w_{-|r|} = \frac{2\pi}{\hbar}\, &|\langle E_s(N_e - 1)|[a_h, V_{-|r|}]_-|E_i(N_e)\rangle|^2 \\ &\times \delta(\epsilon_h + E_s(N_e - 1) - E_i(N_e) - \epsilon_{|r|})\,, \end{aligned} \tag{2.9a}$$

$$\begin{aligned} w_{|r|} = \frac{2\pi}{\hbar}\, &|\langle E_f(N_e)|[V_{|r|}, a_h^\dagger]_-|E_s(N_e - 1)\rangle|^2 \\ &\times \delta(E_f(N_e) - \epsilon_h - E_s(N_e - 1) + \epsilon_{|r|})\,, \end{aligned} \tag{2.9b}$$

wobei $[\ldots,\ldots]_-$ der Kommutator ist. Summiert man nun über alle denkbaren Endzustände und mittelt über die Anfangszustände, die den Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht bei der (inversen) Temperatur $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ beschreiben, so erhält man die Intensitäten:

$$I_{-|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{\Xi}\sum_{N_e}\sum_{i,s} \mathrm{e}^{-\beta(E_i(N_e)-\mu N_e)}\,|\langle E_s(N_e-1)|T_{-|r|}|E_i(N_e)\rangle|^2 \\ \times\,\delta(\epsilon_h - \epsilon_{|r|} + E_s(N_e-1) - E_i(N_e))\,, \tag{2.10a}$$

$$I_{|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{\Xi}\sum_{N_e}\sum_{f,s} \mathrm{e}^{-\beta(E_s(N_e-1)-\mu(N_e-1))}\,|\langle E_f(N_e)|T_{|r|}|E_s(N_e-1)\rangle|^2 \\ \times\,\delta(\epsilon_{|r|} - \epsilon_h + E_f(N_e) - E_s(N_e-1))\,. \tag{2.10b}$$

$\Xi = \sum_{N_e,m}\mathrm{e}^{-\beta(E_m(N_e)-\mu N_e)}$ ist die großkanonische Zustandssumme und μ das chemische Potential. Zur Abkürzung sind hier die Übergangsoperatoren T_r für die Ein-Teilchen-Spektroskopien

$$T_{-1} = [a_h, V_{-1}]_- = \sum_\gamma \Delta_{h\gamma}\,c_\gamma \quad \text{(PES)}\,, \tag{2.11a}$$

$$T_1 = [V_1, a_h^\dagger]_- = \sum_\gamma \Delta_{\gamma h}\,c_\gamma^\dagger \quad \text{(IPE)} \tag{2.11b}$$

und die Zwei-Teilchen-Spektroskopien

$$T_{-2} = [a_h, V_{-2}]_- = \sum_{\beta,\gamma',\gamma} M_{h\beta\gamma\gamma'}\,b_\beta^\dagger c_{\gamma'} c_\gamma \quad \text{(AES)}\,, \tag{2.12a}$$

$$T_2 = [V_2, a_h^\dagger]_- = \sum_{\gamma,\gamma',\beta} M_{\gamma\gamma' h\beta}\,c_\gamma^\dagger c_{\gamma'}^\dagger b_\beta \quad \text{(APS)} \tag{2.12b}$$

eingeführt worden. Für diese gilt offensichtlich

$$T_{-r} = T_r^\dagger\,, \tag{2.13}$$

was die Komplementarität der Ein-Teilchen-Spektroskopien PES und IPE bzw. der Zwei-Teilchen-Spektroskopien AES und APS deutlich macht. Denn die Intensitäten lassen sich als Folge der Beziehung (2.13) für $r < 0$ und $r > 0$ durch $T_{|r|}$ ausdrücken:

$$I_{-|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{\Xi}\sum_{N_e}\sum_{i,s} \mathrm{e}^{-\beta(E_s(N_e)-\mu N_e)}\,|\langle E_i(N_e+1)|T_{|r|}|E_s(N_e)\rangle|^2 \\ \times\,\delta(\epsilon_h - \epsilon_{|r|} + E_s(N_e) - E_i(N_e+1))\,\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_h-\epsilon_{|r|}-\mu)}\,, \tag{2.14a}$$

$$I_{|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{\Xi}\sum_{N_e}\sum_{f,s} \mathrm{e}^{-\beta(E_s(N_e)-\mu N_e)}\,|\langle E_f(N_e+1)|T_{|r|}|E_s(N_e)\rangle|^2 \\ \times\,\delta(\epsilon_{|r|} - \epsilon_h + E_f(N_e+1) - E_s(N_e))\,. \tag{2.14b}$$

Darüber hinaus können die Intensitäten (2.14) mit einer zentralen Größe der Viel-Teilchen-Theorie in Zusammenhang gebracht werden. Dabei handelt es sich um die Spektraldichte, die als

$$A_{|r|}(t,t') = \frac{1}{2\pi}\langle[T^{\dagger}_{|r|}(t), T_{|r|}(t')]_{+}\rangle \tag{2.15}$$

definiert ist [88]. $[\ldots,\ldots]_{+}$ symbolisiert den Antikommutator. Die Übergangsoperatoren $T_{|r|}$ und $T^{\dagger}_{|r|}$ sind hier in der zeitabhängigen Heisenberg-Darstellung gemeint und wirken zu unterschiedlichen Zeiten t und t'. Die Fourier-Transformation

$$A_{|r|}(t,t') = \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\, \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t')}\, A_{|r|}(E) \tag{2.16}$$

vermittelt dann zwischen Zeit- und Energiedarstellung. Nutzt man die Definition des thermodynamischen Mittelwertes $\langle\ldots\rangle$ aus und schiebt einen vollständigen Satz von Eigenzuständen in (2.15) ein, so ergibt sich nach Fourier-Transformation die Spektraldarstellung der Spektraldichte [88]:

$$\begin{aligned} A_{|r|}(E) = \frac{\hbar}{\Xi}\sum_{N_e}\sum_{n,m} & \mathrm{e}^{-\beta(E_n(N_e)-\mu N_e)}\, |\langle E_m(N_e+1)|T_{|r|}|E_n(N_e)\rangle|^2 \\ & \times \left(1+\mathrm{e}^{-\beta E}\right)\delta\left(E+\mu-E_m(N_e+1)+E_n(N_e)\right)\,. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Ein Vergleich von (2.17) und (2.14) ergibt den folgenden einfachen Zusammenhang zwischen Intensität und Spektraldichte

$$I_{-|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar^2} f_{-}(\epsilon_h-\epsilon_{|r|}-\mu)\, A_{|r|}(\epsilon_h-\epsilon_{|r|}-\mu)\,, \tag{2.18a}$$

$$I_{|r|}(\epsilon_h) = \frac{2\pi}{\hbar^2}(1-f_{-}(\epsilon_h-\epsilon_{|r|}-\mu))\, A_{|r|}(\epsilon_h-\epsilon_{|r|}-\mu)\,. \tag{2.18b}$$

wobei $f_{-}(E) = (\mathrm{e}^{\beta E}+1)^{-1}$ die Fermi-Funktion ist. Die Spektraldichte macht nun mittels des Spektraltheorems [88] in folgender Weise Aussagen über Erwartungswerte

$$\langle T_{|r|}T^{\dagger}_{|r|}\rangle = \frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E f_{-}(E) A_{|r|}(E) \tag{2.19}$$

und kann zur Herleitung von Summenregeln [78], die gemäß (2.18) für die Intensitäten gelten, verwendet werden.

Es wurde also gezeigt, dass sich die Intensitäten der betrachteten Spektroskopien durch eine Ein-Teilchen- bzw. Drei-Teilchen-Spektraldichte[1] ausdrücken lassen. Die Spektraldichte ihrerseits hängt nun wiederum mit einer weiteren wichtigen Größe der Viel-Teilchen-Theorie, der (retardierten) Green-Funktion [88,89] $\langle\langle T^{\dagger}_{|r|}; T_{|r|}\rangle\rangle_{E+\mathrm{i}0^{+}}$, zusammen

$$A_{|r|}(E) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left\{\langle\langle T^{\dagger}_{|r|}; T_{|r|}\rangle\rangle_{E+\mathrm{i}0^{+}}\right\}\,, \tag{2.20}$$

---

[1] Die Operatoren (2.12) wirken auf zwei Valenzbandelektronen und ein Core-Elektron.

wobei das positive imaginäre Infinitesimal $\mathrm{i}0^+$ die Retardierung zum Ausdruck bringt. Die (retardierte) Green-Funktion ist in der Zeitdarstellung definiert [88]

$$\langle\langle T^\dagger_{|r|}(t); T_{|r|}(t')\rangle\rangle = -\mathrm{i}\,\Theta(t-t')\,\langle[T^\dagger_{|r|}(t), T_{|r|}(t')]_+\rangle \tag{2.21}$$

und wird, wie auch die Spektraldichte, über die Fourier-Transformation (2.16) in die Energiedarstellung überführt. Die zentrale Aufgabe wird also darin bestehen, die entsprechenden Green-Funktionen zu berechnen.

2.2 Modell

Der das System beschreibende Modell-Hamilton-Operator kann in folgender Weise zerlegt werden

$$H = H_0 + H_\mathrm{I}\,. \tag{2.22}$$

Bis auf weiteres wird die Existenz des Core-Niveaus ignoriert. Der Ein-Teilchen-Anteil lässt sich als

$$H_0 = \sum_{\lambda=1}^{N_e}\left(\frac{\mathbf{p}_\lambda^2}{2m} + V(\mathbf{r}_\lambda)\right) \tag{2.23}$$

schreiben. Dabei ist λ der Teilchenindex, $\mathbf{p}$ der Impulsoperator, $\mathbf{r}$ der Ort und m die Masse der Elektronen. Das Potential

$$V(\mathbf{r}) = V_\mathrm{lat}(\mathbf{r}) + V_\mathrm{H}(\mathbf{r}) + V_\mathrm{xc}(\mathbf{r}) \tag{2.24}$$

setzt sich aus dem periodischen Gitterpotential $V_\mathrm{lat}(\mathbf{r})$, dem Hartree-Potential $V_\mathrm{H}(\mathbf{r})$ und dem Austauschkorrelationspotential $V_\mathrm{xc}(\mathbf{r})$ zusammen. Das Problem (2.23) wird im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) behandelt. Für eine detaillierte Einführung in die DFT sei Referenz [90] empfohlen. Hier soll das Prinzip der DFT nur kurz erläutert werden. Die Grundlage der DFT wird durch das Hohenberg-Kohn-Theorem [29] gebildet. Dieses besagt, dass sich die Grundzustandsenergie eines inhomogenen, wechselwirkenden Viel-Elektronen-Systems immer als eindeutiges Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ darstellen lässt. Das Energiefunktional $E[n]$ nimmt dann für die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ einen minimalen Wert $E_0 = E[n_0]$ an. Die Definition des Energiefunktionals liest sich als

$$E[n] = \sum_\lambda \langle\psi_\lambda|H_0|\psi_\lambda\rangle = T[n] + V_\mathrm{lat}[n] + V_\mathrm{H}[n] + V_\mathrm{xc}[n]\,. \tag{2.25}$$

Wobei die $|\psi_\lambda\rangle$ gemäß Kohn und Sham [30] Zustände nicht wechselwirkender Elektronen sind. Die kinetische Energie ist

$$T[n] = \sum_\lambda \langle\psi_\lambda|\frac{\mathbf{p}^2}{2m}|\psi_\lambda\rangle\,. \tag{2.26}$$

Mit der Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 \tag{2.27}$$

($\psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi_{\lambda}\rangle$) lassen sich die potentielle Energie des Gitters

$$V_{\mathrm{lat}}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, V_{\mathrm{lat}}(\mathbf{r}) \tag{2.28}$$

und die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander in der Hartree-Näherung

$$V_{\mathrm{H}}[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\int \mathrm{d}^3r_1 \mathrm{d}^3r_2 \, \frac{n(\mathbf{r}_1)\, n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{2.29}$$

angeben. Die genaue funktionale Gestalt der Austauschkorrelationsenergie $V_{\mathrm{xc}}[n]$ ist jedoch unbekannt. Hier ist man auf gute Näherungen, wie beispielsweise die lokale Dichteapproximation (LDA) [30, 31], angewiesen. Hat man sich das Energiefunktional (2.25) in entsprechender Weise beschafft, verbleibt die Aufgabe der Variation nach den Ein-Teilchen-Zuständen $|\psi_{\lambda}\rangle$. Dies führt auf die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) \, , \tag{2.30}$$

die der Schrödinger-Gleichung mit dem effektiven Potential

$$V_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \mathrm{d}^3r_2 \, \frac{n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + V_{\mathrm{lat}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.31}$$

ähneln.[2] Die Normierung und Orthogonalität der Wellenfunktionen $\psi_{\lambda}(\mathbf{r})$ wird durch die Lagrange-Parameter ϵ_{λ} sichergestellt. Obwohl die beiden Größen $\psi_{\lambda}(\mathbf{r})$ und ϵ_{λ} lediglich mathematische Konstrukte sind, die keinen direkten physikalischen Bezug besitzen, werden sie häufig als Elektronenwellenfunktionen und deren Ein-Teilchen-Energien interpretiert. Die Lösung der Gleichungen (2.30) stellt ein kompliziertes Problem dar. Denn infolge der Abhängigkeit des effektiven Potentials (2.31) von der gesuchten Dichte (und damit der Wellenfunktion) handelt es sich hierbei um ein Selbstkonsistenzproblem. Für einen Überblick der Lösungstechniken wird z. B. auf [92, 93, 94] verwiesen.

Trotz der oben erwähnten Interpretationsschwierigkeit liefert die DFT-LDA eine erstaunlich gute Beschreibung des Grundzustandes (siehe z. B. die diesbezügliche Diskussion in [87]). Da es sich aber um eine Grundzustandstheorie handelt, ist die DFT-LDA nicht

---

[2] Es sei erwähnt, dass die Kohn-Sham-Gleichungen in die Hartree-Fock-Gleichungen [91] übergehen, wenn statt des Austauschkorrelationspotentials das (nichtlokale) Austauschpotential (Fock-Potential) Verwendung findet.

in der Lage, thermisch oder spektroskopisch angeregte Zustände eines Systems zu beschreiben. Darüber hinaus kann eine starke Coulomb-Wechselwirkung unter den Elektronen kollektive Anregungen hervorrufen, für deren Untersuchungen ein Ein-Teilchen-Bild nicht ausreichend ist.

Um eine möglichst realistische Beschreibung von Systemen zu erreichen, in denen die Elektronen als Folge der Coulomb-Wechselwirkung für wichtige dynamische Effekte verantwortlich sind, sollte die Coulomb-Wechselwirkung im Formalismus der Viel-Teilchen-Theorie behandelt werden. Eine Substanzklasse, für die diese Forderung nötig erscheint, bilden die ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle. Deren elektronische Struktur lässt sich im Wesentlichen durch die Unterteilung der Valenzbandzustände in zwei Gruppen verstehen. Zum einen die 4s- und 4p-Zustände, die sich wie quasifreie Elektronen verhalten und somit breite metallische Bänder bilden. Diese sollten gut im Rahmen der DFT-LDA beschrieben werden können. Die andere Gruppe wird von den stark lokalisierten 3d-Zuständen repräsentiert, die in einem Festkörper relativ schmale Bänder um die Fermi-Energie herum formen. Eben diese lokale Natur der 3d-Zustände gibt Anlass zu dynamischen Effekten innerhalb dieser Elektronengruppe, die beispielsweise für das magnetische Verhalten der 3d-Übergangsmetalle verantwortlich gemacht werden. Aus diesem Grunde werden die 3d-Wechselwirkungen im Folgenden separat behandelt. Der entsprechende Wechselwirkungsterm ist in Glg. (2.22) mit H_I bezeichnet. Die Wechselwirkung kann als lokal angenommen werden, da die starke Lokalisation der 3d-Zustände und die Abschirmung durch die 4s- und 4p-Zustände dazu führt, dass die interatomaren Wechselwirkungen wesentlich kleiner sind als die intraatomaren [40]. In Kombination mit der kubischen Symmetrie des Gitters erzeugen die interatomaren Wechselwirkungen lediglich ein Kristallfeld, das bereits in dem effektiven Potential $V_\mathrm{eff}(\mathbf{r})$ (Glg. (2.31)) enthalten ist. Bezüglich der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbandzustände kann näherungsweise angenommen werden, das diese für die 3d-Übergangsmetalle gegenüber der Kristallfeldaufspaltung vernachlässigt werden kann [95].

Bevor der komplette Hamilton-Operator, der die Struktur eines Multiband-Hubbard-Modells besitzt, angegeben wird, bietet sich der Übergang zur Zweiten Quantisierung [88, 91] an. Zu diesem Zweck wird im nächsten Abschnitt eine geeignete Ein-Teilchen-Basis vorgestellt.

2.3 Basis

Der Basissatz wird von den Ein-Teilchen-Wellenfunktionen

$$\Psi_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\,\chi_\sigma = \langle \mathbf{r}|i L\sigma\rangle \tag{2.32}$$

gebildet, die den Hilbert-Raum $\mathcal{H}_\mathrm{S}$ aufspannen. Der Unterraum $\mathcal{H}_\mathrm{S}$ enthält alle 4s-, 4p- und 3d-artigen Eigenzustände zu H_0 (2.23), die in der Nähe (einige eV) der Fermi-Energie liegen und in diesem Energiebereich einen minimalen Basissatz darstellen. Die Wellenfunktionen $\Psi_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ können als gut lokalisiert um den Gitterplatz $\mathbf{R}_i$ herum angesehen werden. Der Drehimpuls-Charakter $L = \{l, m\}$ der Elektronen[3] setzt sich aus der Drehimpulsquantenzahl l und einem Index m der Kubischharmonischen (siehe Anhang A.1) zusammen. Die z-Komponente des Elektronenspins wird mit σ bezeichnet und nimmt die Werte ↑ und ↓ an, während χ_σ für die entsprechenden Spinore $\binom{1}{0}$ und $\binom{0}{1}$ steht. Im Folgenden werden die bereits diskutierten spinsymmetrischen DFT-LDA-Rechnungen verwendet. Der Vollständigkeit halber sei jedoch erwähnt, dass auch eine Erweiterung der DFT-LDA für den Fall spinpolarisierter Systeme, die so genannte Spindichtefunktionaltheorie in der lokalen Spindichteapproxiamtion, entwickelt wurde [96]. In der vorliegenden Arbeit soll unter anderem der temperaturabhängige magnetische Phasenübergang studiert werden, weshalb sich die Spindichtefunktionaltheorie nicht als Ausgangspunkt der anschließenden vielteilchentheoretischen Rechnungen eignet. Denn als Folge würden alle Matrixelemente, die in der spinabhängigen Basis der Spindichtefunktionaltheorie zu bilden wären, ebenfalls eine Spinabhängigkeit besitzen. Dies würde unmittelbar zur Folge haben, dass der Hamilton-Operator nach dem Übergang zur Zweiten Quantisierung (siehe Abschnitt 2.4) die Spinsymmetrie verliert und somit der magnetische Zustand eine intrinsische Eigenschaft und keine spontane Symmetriebrechung des Systems darstellt. Darüber hinaus glaubt man, dass gerade die starken Korrelationen zwischen den 3d-Elektronen, die vermutlich im Rahmen der DFT-LDA nicht adäquat behandelt werden, für das Phänomen Magnetismus verantwortlich sind.

Die Charakterisierung der Basiswellenfunktionen gemäß dem Drehimpuls bietet eine Reihe von Vorteilen. So lassen sich die Basiswellenfunktionen als „quasiatomare“ Orbitale im Sinne einer Linearkombination atomarer Orbitale (LCAO), z. B. gemäß der Slater-Koster-Parametrisierung [41, 42] (siehe Abschnitt 2.4), auffassen. Des Weiteren wird die Interpretation der Spektren erleichtert und es ist sichergestellt, dass die Coulomb-Wechselwirkung, die auf die 3d-Zustände eingeschränkt werden soll, auch tatsächlich nur auf die 3d-Zustände wirkt.

Die Komplikation die sich aus dieser Charakterisierung der Zustände ergibt, liegt in der Tatsache begründet, dass ein Kristallgitter keine kontinuierliche Rotationssymmetrie besitzt. Demzufolge ist die Basis (2.32) nichtorthogonal

$$s_{ii'}^{LL'} = \langle iL\sigma | i'L'\sigma \rangle \neq \delta_{ii'}\,\delta_{LL'}\,, \tag{2.33}$$

s wird als Überlappmatrix bezeichnet. Um allerdings die Einschränkung auf den Unterraum $\mathcal{H}_\mathrm{S}$ des Hilbert-Raums aller Festkörperzustände zu rechtfertigen, wird angenommen, dass die Zustände $\{|iL\sigma\rangle\}$ orthogonal zu allen Core-Zuständen an allen Gitterplätzen sind.

Da der Zweiten Quantisierung eine orthonormale Basis zugrunde liegt, wird zunächst eine Beziehung zwischen der nichtorthogonalen Basis $\{|iL\sigma\rangle\}$ und einer orthonormalen Basis $\{|\widetilde{iL\sigma}\rangle\}$ hergestellt. Die orthonormale Basis $\{|\widetilde{iL\sigma}\rangle\}$ wird später nicht mehr benötigt und dient nur zur Erweiterung des Formalismus der Zweiten Quantisierung auf den nichtorthogonalen Basissatz $\{|iL\sigma\rangle\}$. Die Beziehung zwischen den beiden Basissätzen

---

[3] Wie bereits am Ende des letzten Abschnitts erwähnt, wird die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt.

kann mithilfe der Löwdin-Transformation [97]

$$|\widetilde{iL\sigma}\rangle \overset{\text{Def.}}{=} \sum_{i',L'} |i'L'\sigma\rangle \left(s^{-1/2}\right)_{i'i}^{L'L} \tag{2.34}$$

hergestellt werden. Da die Überlappmatrix hermitesch ist, handelt es sich bei $\{|\widetilde{iL\sigma}\rangle\}$ tatsächlich um einen orthonormalen Basissatz. Die Zustände $\{|\widetilde{iL\sigma}\rangle\}$ ergeben sich aus einer Linearkombination der „quasiatomaren“ Zustände $\{|iL\sigma\rangle\}$ an verschiedenen Gitterplätzen und mit unterschiedlichen Drehimpuls-Charakteren. Demzufolge wird die orthonormale Basis sicherlich weniger gut lokalisiert sein als die nichtorthogonale und insbesondere eine Charakterisierung durch $L = \{l, m\}$ nicht mehr erlauben. Als Folge der hohen Symmetrie der Löwdin-Transformation (2.34) besitzt die orthonormale Basis dennoch die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die nichtorthogonale Basis [41], was hier aber nur der Vollständigkeit halber erwähnt wird, da für die folgenden Ableitungen lediglich die Eigenschaft der Orthonormalität ausgenutzt werden soll. Mit Hilfe der Transformation (2.34) erhält man für die Vollständigkeitsrelation der Basiszustände (2.32):

$$\begin{aligned}
\mathbb{1} = \sum_{i,L,\sigma} |\widetilde{iL\sigma}\rangle\langle\widetilde{iL\sigma}| &= \sum_{\substack{i,i',i'',\\ L,L',L'',\sigma}} |i'L'\sigma\rangle \left(s^{-1/2}\right)_{i'i}^{L'L} \left(s^{-1/2}\right)_{ii''}^{LL''} \langle i''L''\sigma| \\
&= \sum_{\substack{i,i',\\ L,L',\sigma}} |iL\sigma\rangle \left(s^{-1}\right)_{ii'}^{LL'} \langle i'L'\sigma| \,.
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Der Zusammenhang der Vernichtungsoperatoren in der orthonormalen Basis $\widetilde{c}_{iL\sigma}$ und der nichtorthogonalen Basis $c_{iL\sigma}$ wird über

$$c_{iL\sigma} \overset{\text{Def.}}{=} \sum_{i',L'} \widetilde{c}_{i'L'\sigma} \left(s^{-1/2}\right)_{i'i}^{L'L} \,. \tag{2.36}$$

definiert. Aus dieser Gleichung erhält man auch die entsprechende Beziehung der Erzeugungsoperatoren $\widetilde{c}^{\dagger}_{iL\sigma}$ und $c^{\dagger}_{iL\sigma}$. Die Definition (2.36) kann auch als Verallgemeinerung der Löwdin-Transformation auf die Viel-Teilchen-Theorie angesehen werden. Dies wird durch die fundamentalen Vertauschungsrelationen für die Konstruktionsoperatoren der nichtorthogonalen Basis klar:

$$\begin{aligned}
[c_{iL\sigma}, c^{\dagger}_{i'L'\sigma'}]_+ &= \sum_{\substack{i'',i''',\\ L'',L'''}} \left(s^{-1/2}\right)_{ii''}^{LL''} [\widetilde{c}_{i''L''\sigma}, \widetilde{c}^{\dagger}_{i'''L'''\sigma'}]_+ \left(s^{-1/2}\right)_{i'''i'}^{L'''L'} \\
&= \sum_{i'',L''} \left(s^{-1/2}\right)_{ii''}^{LL''} \delta_{\sigma\sigma'} \left(s^{-1/2}\right)_{i''i'}^{L''L'} \\
&= \left(s^{-1}\right)_{ii'}^{LL'} \delta_{\sigma\sigma'}
\end{aligned} \tag{2.37a}$$

$$[c_{iL\sigma}, c_{i'L'\sigma'}]_+ = 0 \,. \tag{2.37b}$$

Da die Wirkung der „nichtorthogonalen“ Konstruktionsoperatoren im Gegensatz zu den „orthonormalen“ nur mittelbar über Gleichung (2.36) bekannt ist, scheint es instruktiv zu sein, sich an dieser Stelle die Wirkungsweise des Erzeugungsoperators in der nichtorthogonalen Basis auf den Vakuumzustand anzusehen:

$$\begin{aligned} c^{\dagger}_{iL\sigma}|0\rangle &= \sum_{i',L'} \widetilde{c}^{\dagger}_{i'L'\sigma} \left(s^{-1/2}\right)^{L'L}_{i'i} |0\rangle = \sum_{i',L'} |\widetilde{i'L'\sigma}\rangle \left(s^{-1/2}\right)^{L'L}_{i'i} \\ &= \sum_{\substack{i',i'',\\ L',L''}} |i''L''\sigma\rangle \left(s^{-1/2}\right)^{L''L'}_{i''i'} \left(s^{-1/2}\right)^{L'L}_{i'i} = \sum_{i',L'} |i'L'\sigma\rangle \left(s^{-1}\right)^{L'L}_{i'i} \; . \end{aligned} \tag{2.38}$$

Eine weitere wichtige Beziehung erhält man, wenn die Gleichungen (2.34) und (2.36) in folgender Weise kombiniert werden

$$\begin{aligned} \sum_{i,L,\sigma} |\widetilde{iL\sigma}\rangle \, \widetilde{c}_{iL\sigma} &= \sum_{\substack{i,i',i'',\\ L,L',L'',\sigma}} |i'L'\sigma\rangle \left(s^{-1/2}\right)^{L'L}_{i'i} \left(s^{1/2}\right)^{LL''}_{ii''} c_{i''L''\sigma} \\ &= \sum_{i,L,\sigma} |iL\sigma\rangle \, c_{iL\sigma} \; . \end{aligned} \tag{2.39}$$

Dies bedeutet insbesondere, dass ein Operator beim Übergang zur Zweiten Quantisierung die gleiche Struktur in der orthonormalen als auch der nichtorthogonalen Basis besitzt. Lediglich die Matrixelemente unterscheiden sich, lassen sich aber ohne weiteres ineinander überführen.

2.4 Multiband-Hubbard-Modell

Somit lässt sich also der Hamilton-Operator (2.22) bezüglich der Basis (2.32) den üblichen Regeln [88] folgend in Zweiter Quantisierung angeben

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{\mathrm{I}} \\ &= \sum_{\substack{i,i',\sigma,\\ L,L'}} t^{LL'}_{ii'} \, c^{\dagger}_{iL\sigma} c_{i'L'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,\sigma,\sigma',\\ L_1,\dots,L_4}} U_{L_1L_2L_4L_3} \, c^{\dagger}_{iL_1\sigma} c^{\dagger}_{iL_2\sigma'} c_{iL_3\sigma'} c_{iL_4\sigma} \; . \end{aligned} \tag{2.40}$$

Dabei handelt es sich um das Multiband-Hubbard-Modell [98,56,99,51], das recht erfolgreich zur Untersuchung von 3d-Systemen eingesetzt wird [44,100,101,43,102,53].

Die als Hopping-Matrixelemente bezeichneten $t^{LL'}_{ii'}$ sind die Matrixelemente des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators (2.23)

$$t^{LL'}_{ii'} = \langle iL\sigma|H_0|i'L'\sigma\rangle \; , \tag{2.41}$$

wobei hier die Tight-Binding-Darstellung (nicht verschwindende Matrixelemente nur für $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}| \leq$ überübernächster Nachbarabstand) von H_0 verwendet wurde. Die Hopping-Matrix beinhaltet sowohl intraorbitale ($L = L'$) als auch interorbitale ($L \neq L'$) Hopping-Prozesse der 4s-, 4p- und 3d-Zustände. Letztere werden auch als Hybridisierung bezeichnet und häufig durch einen Basiswechsel auf die Bandeigenzustände [44, 103] berücksichtigt. Diese erhält man, indem die Hopping-Matrix und die Überlappmatrix einer Fourier-Transformation vom Ortsraum in den reziproken Raum

$$x_{\mathbf{k}}^{LL'} = \frac{1}{N_{\text{lat}}} \sum_{i,i'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'})} x_{ii'}^{LL'} \tag{2.42}$$

(Wellenvektor $\mathbf{k}$, Zahl der Gitterplätze N_{lat}) unterzogen werden. Dann wird die Eigenwertgleichung

$$\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1/2} \, \hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}} \, \hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1/2} - \epsilon_{n\mathbf{k}} \, \mathbb{1} \right) \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = 0 \tag{2.43}$$

gelöst, wobei hier eine Matrixnotation bezüglich des orbitalen Index

$$\left(\hat{\mathbf{x}} \right)^{LL'} = x^{LL'} \tag{2.44}$$

eingeführt wurde. Die Eigenvektoren $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ bilden dann die neue Basis und die Eigenwerte $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ ($n = 1, \ldots, 9$) werden als Bänder bezeichnet. Allerdings ist der Bandindex n nur schwer im Sinne des Drehimpulses der Zustände zu interpretieren. Des Weiteren können mögliche temperatur- und wechselwirkungsinduzierte Hybridisierungsprozesse nicht beschrieben werden. Es soll also im folgenden die ursprüngliche Form der Hopping-Matrix (2.41) verwendet werden.

Wie auch die Überlappmatrix (2.33) wird die Hopping-Matrix den (paramagnetischen) DFT-LDA-Rechnungen in Referenz [104] entnommen. Dort sind Slater-Koster-Parameter in der Zwei-Zentren-Näherung [41] angegeben, die an eine APW-Rechnung angepasst wurden. Slater und Koster [41] zeigten, dass sich die Zahl der unabhängigen Matrixelemente (2.41) durch Symmetrieüberlegungen auf ein Minimum reduzieren lässt, wenn Linearkombinationen atomarer Orbitale verwendet werden. Diese Parameter werden dann durch einen Vergleich mit DFT-LDA-Rechnungen an Hochsymmetriepunkten der Brillouin-Zone festgelegt [104]. Während in [41] die (orthonormalen) Löwdin-Orbitale (2.34) benutzt werden, ist in [42] der Gedanke der Slater-Koster-Parameter auf die physikalisch anschaulichere (nichtorthogonale) Basis (2.32) erweitert worden. An dieser Stelle sei auf einen technischen Vorteil der nichtorthogonalen gegenüber der orthonormalen Basis hingewiesen: Infolge der größeren Zahl von Parametern (Hopping-Matrix *und* Überlappmatrix) ist der Anpassungsfehler wesentlich geringer (vgl. Fehlerangaben in [104]). Die erwähnte Zwei-Zentren-Näherung bezieht sich auf die Tatsache, dass die Matrixelemente (2.41) Drei-Zentren-Integrale (jeweils eine Wellenfunktion am Gitterplatz $\mathbf{R}_i$ bzw. $\mathbf{R}_j$ und H_0 an einem weiteren Ort $\mathbf{r}$) darstellen, aber der dominante Beitrag zu erwarten ist, wenn $\mathbf{r}$ mit einem der Orte $\mathbf{R}_i$ bzw. $\mathbf{R}_j$ koinzidiert.

Neben den Hopping-Matrixelementen und den Überlappmatrixelementen werden noch die in Glg. (2.40) auftretenden lokalen Coulomb-Matrixelemente

$$\begin{aligned} U_{L_1L_2L_4L_3} &= {}^{(1)}\langle i L_1\sigma|\,{}^{(2)}\langle i L_2\sigma'|\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}|i L_4\sigma\rangle^{(1)}\,|i L_3\sigma'\rangle^{(2)} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\!\!\int d^3r_1\, d^3r_2\, \bar{\Psi}_{L_1}(\mathbf{r}_1)\,\bar{\Psi}_{L_2}(\mathbf{r}_2)\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\,\Psi_{L_4}(\mathbf{r}_1)\,\Psi_{L_3}(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \tag{2.45}$$

(der Querstrich deutet komplexe Konjugation an) benötigt. Infolge der Tatsache, dass die Zustände nach dem Drehimpuls der Elektronen charakterisiert werden können, lassen sich die Coulomb-Matrixelemente in einer hochsymmetrischen Weise ausdrücken. Dafür wird die Faktorisierung der Wellenfunktionen bezüglich Radial- und Winkelanteil verwendet:

$$\Psi_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) = R_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)\,C_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_i})\,. \tag{2.46}$$

$R_l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|)$ sind die radialen Wellenfunktionen. Im Kristallfeld wird zwar die Entartung der 3d-Zustände bzgl. des Index der Kubischharmonischen m aufgehoben (siehe Anhang A.1), aber als Konsequenz der starken Lokalisation der 3d-Zustände ist die Deformation der radialen Wellenfunktion gering und kann hier in guter Näherung vernachlässigt werden [95]. Die Winkelwellenfunktionen $C_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}_i})$ sind die Kubischharmonischen. Diese gehen durch eine unitäre Transformation aus den Kugelflächenfunktionen (bzw. den Sphärischharmonischen) $Y_{kq}(\theta,\phi)$, mit der Drehimpulsquantenzahl k und der magnetischen Quantenzahl $q \in [-k,k]$, hervor. Die Kubischharmonischen sind der Symmetrie kubischer Gitter angepasst und darüber hinaus reell (Anhang A.1). Verwendet man des Weiteren die Entwicklung des Coulomb-Operators in der Ortsdarstellung nach Sphärischharmonischen

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = 4\pi\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{2k+1}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\sum_{q=-k}^{k} Y_{kq}(\theta_1,\phi_1)\,\bar{Y}_{kq}(\theta_2,\phi_2) \tag{2.47}$$

($r_< = \min(r_1,r_2)$, $r_> = \max(r_1,r_2)$), so erlaubt die Faktorisierung (2.46) eine recht kompakte Schreibweise der Coulomb-Matrixelemente (2.45) zwischen 3d-Zuständen:

$$U_{L_1L_2L_4L_3} = \sum_{k=0,2,4}^{l_1=\cdots=l_4=2} a^k(m_1,m_4,m_2,m_3)\,F^k\,. \tag{2.48}$$

Das Resultat der Winkelintegration ist in den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a^k(m_1,m_4,m_2,m_3) = \frac{4\pi}{2k+1}\sum_{q=-k}^{k}&\int d\Omega\ \bar{C}_{2m_1}(\theta,\phi)\,Y_{kq}(\theta,\phi)\,C_{2m_4}(\theta,\phi) \\ \times&\int d\Omega\ \bar{C}_{2m_2}(\theta,\phi)\,\bar{Y}_{kq}(\theta,\phi)\,C_{2m_3}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{2.49}$$

enthalten. Unterzieht man die Kubischharmonischen in Glg. (2.49) der unitären Transformation auf Sphärischharmonische, so treten in (2.49) Produkte der wohlbekannten und tabellierten Gaunt-Koeffizienten

$$c^k(l'\,q', l''\,q'') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int \mathrm{d}\Omega\; \bar{Y}_{l'q'}(\theta,\phi)\, Y_{kq}(\theta,\phi)\, Y_{l''q''}(\theta,\phi) \tag{2.50}$$

auf. Die Gaunt-Koeffizienten sind von null verschieden, wenn $q = q' - q''$. Diese Eigenschaft geht allerdings für die Kubischharmonischen verloren und wird hier nur erwähnt, weil die Gaunt-Koeffizienten infolge dieser Tatsache keinen Index q besitzen. Allgemeiner dagegen sind die Eigenschaften, die die Drehimpulsquantenzahl betreffen. Denn die Gaunt-Koeffizienten (2.50) liefern nur dann einen endlichen Wert, wenn

$$k + l' + l'' = \text{gerade} \quad \text{und} \quad |l' - l''| \le k \le l' + l'' \tag{2.51}$$

gilt. Für den konkreten Fall der 3d-Elektronen ($l' = l'' = 2$) folgt daraus, dass k nur die Werte 0, 2 und 4 annehmen kann, was bereits in Glg. (2.48) verwendet wurde. Hier sei eine Bemerkung zur praktischen Rechnung gestattet: Da die Gaunt-Koeffizienten tatsächlich leicht zugänglich sind, bietet sich die Berechnung der Coulomb-Matrixelemente (2.48) für die Sphärischharmonischen an, gefolgt von einer Rücktransformation auf die ursprüngliche Basis, die $C_{lm}(\theta,\phi)$'s.

Zur vollständigen Bestimmung der Coulomb-Matrixelemente sind noch die so genannten Slater-Integrale [105]

$$F^k = \frac{e^2}{\epsilon_0} \int\!\!\int r_1^2 \mathrm{d}r_1\, r_2^2 \mathrm{d}r_2\, |R_{l=2}(r_1)|^2\, \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\, |R_{l=2}(r_2)|^2 \tag{2.52}$$

zu berechnen. Im Gegensatz zur Winkelintegration, die ausgeführt werden konnte, ist die Berechnung der Radialintegrale (2.52) infolge der Unkenntnis der radialen Wellenfunktionen $R_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ allerdings nicht ohne weiteres möglich. Demzufolge dienen die Slater-Integrale F^k zur Parametrisierung der Coulomb-Matrix. Sie hängen auf folgende Weise mit einem gemittelten direkten Wechselwirkungsparameter U und einem gemittelten Austauschwechselwirkungsparameter J zusammen [106] (siehe auch Anhang A.2)

$$U \overset{\text{Def.}}{=} \frac{1}{25} \sum_{L,L'} U_{LL'LL'} = F^0\,, \tag{2.53a}$$

$$J \overset{\text{Def.}}{=} \frac{7}{5}\frac{1}{20} \sum_{L,L'}^{L \neq L'} U_{LL'L'L} = \frac{F^2 + F^4}{14}\,. \tag{2.53b}$$

In guter Näherung kann für die 3d-Übergangsmetalle der atomare Wert des Verhältnisses $F^2/F^4 \approx 0.625$ [95, 107, 106] angenommen werden, sodass sich die Zahl der freien Parameter zur Bestimmung der kompletten 3d-Coulomb-Matrix auf zwei (U und J) reduziert. Es existieren zwar mehrere Ansätze zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter (siehe z. B. die Diskussion in [56] und Referenzen darin), jedoch liefern diese sehr unterschiedliche Ergebnisse. Letztendlich ist es vorzuziehen, U und J an experimentelle Daten, wie z. B. die ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung, anzupassen.

2.5 Doppelzählung

Da der Ein-Teilchen-Hamilton-Operator (2.23), der die Hopping-Matrixelemente (2.41) bestimmt, bereits das Hartree-Potential und das Austauschkorrelationspotential (V_H und V_xc in (2.24)) enthält, werden durch den Term H_I in (2.40) Wechselwirkungen doppelt gezählt. Um dies zu korrigieren, wird von $H_\mathrm{I} \mapsto H_\mathrm{I} - H_\mathrm{dc}$ ein Ein-Teilchen-Operator der Gestalt

$$H_\mathrm{dc} = \sum_{i,L,\sigma}^{l=2} V_L \, n_{iL\sigma} \tag{2.54}$$

abgezogen (mit dem Besetzungsoperator $n_{iL\sigma} = c^\dagger_{iL\sigma} c_{iL\sigma}$). Die Matrixelemente V_L der Doppelzählungskorrektur (2.54) sollten nun so gewählt werden, dass die (lokalen) Anteile des Hartree-Potentials und des Austauschkorrelationspotentials $\langle iL\sigma|V_\mathrm{H} + V_\mathrm{xc}|iL\sigma\rangle$ kompensiert werden. Näherungsweise kann dies erreicht werden, indem der Wechselwirkungsterm H_I einer Hartree-Fock-Entkopplung unterzogen wird und die Erwartungswerte der Besetzungszahl durch DFT-LDA-Erwartungswerte ersetzt werden [55, 56, 57]. Diesem Gedanken liegt die Beobachtung [108] zugrunde, dass die DFT-LDA-Rechnungen für magnetische Substanzen einem Stoner-Ansatz sehr ähnlich sind. Sicherlich stellt diese Vorgehensweise eine gute Behandlung des Hartree-Potentials dar. Für das Austauschkorrelationspotential muss dagegen angenommen werden, dass diese Entkopplung eine gute Näherung darstellt. Die strikte Anwendung dieser Vorschrift führt auf

$$V_L = \sum_{L'} \left\{ U_{LL'LL'} \, n^{(0)L'}_{-\sigma} + (U_{LL'LL'} - U_{LL'L'L}) \, n^{(0)L'}_{\sigma} \right\} , \tag{2.55}$$

$n^{(0)L}_{-\sigma} \equiv n^{(0)L}_{\sigma} = \langle n_{iL\sigma}\rangle^{(0)}$ ist der DFT-LDA-Erwartungswert der Besetzungszahl. Die Tatsache, dass die Coulomb-Matrixelemente hier nur von zwei orbitalen Indizes abhängen, ist eine Konsequenz atomarer Symmetrien, die im Anhang A.1 näher erläutert werden. Diese führen dazu, dass *lokale* Matrixelemente von Ein-Teilchen-Operatoren $\langle iL\sigma|o|iL'\sigma\rangle$ nur dann ungleich null sind, wenn $L = L'$ ist, was bereits bei der Einführung der Doppelzählungskorrektur (2.54) ausgenutzt wurde. Ähnliches gilt für Erwartungswerte der Art $\langle c^\dagger_{iL\sigma} c_{iL'\sigma}\rangle$, was dann auf die lediglich zweifache Indizierung der Coulomb-Matrixelemente in Glg. (2.55) führt. Eine alternative Form der Doppelzählungskorrektur, die häufig in LDA+U-Rechnungen verwendet wird [106, 51], erhält man durch die Annahme, dass die DFT-LDA-Erwartungswerte der Besetzung bezüglich des orbitalen Index entartet sind. Da die Aufhebung der Entartung eine Folge des Kristallfeldes ist, sollte nach Ansicht der Autoren von Referenz [106] die Doppelzählungskorrektur (der lokalen

Coulomb-Wechselwirkung) ebenfalls entartet sein. Ausgehend von Gleichung (2.55) bedeutet dies zum einen, dass die DFT-LDA-Erwartungswerte $n_\sigma^{(0)L}$ durch gemittelte Werte $N_\sigma^{(\mathrm{d},0)}/5$ (mit der Gesamtbesetzung der d-Orbitale $N_\sigma^{(\mathrm{d},0)} = \sum_L^{l=2} n_\sigma^{(0)L}$) ersetzt werden. Zum zweiten ist das resultierende Matrixelement über alle 3d-Orbitale zu mitteln, sodass man in diesem Fall mit Glg. (2.53)

$$V = U\, N_{-\sigma}^{(\mathrm{d},0)} + \frac{4}{5}\,(U - J)\, N_\sigma^{(\mathrm{d},0)} \tag{2.56}$$

erhält. Es wird sich jedoch herausstellen, dass die Resultate nur unwesentlich von der Wahl der Doppelzählungskorrektur ((2.55) oder (2.56)) abhängen. In der vorliegenden Arbeit wird die Variante (2.55) verwendet.

2.6 Übergangsmatrixelemente

In diesem Abschnitt soll noch einmal auf die im (Abschnitt 2.1) diskutierten Green-Funktionen $\langle\langle T_{|r|}^\dagger ; T_{|r|}\rangle\rangle_E$ (2.21) eingegangen werden, um diese in einer konkreten Basis darzustellen. Die Basis für die Valenzbandzustände wurde bereits gewählt. Nun soll der hochenergetische Zustand $|h\rangle$, der für die Berechnung der Übergangsmatrixelemente (2.2) und (2.4) nötig ist, näher spezifiziert werden. Die Diskussion wird für den Fall der Emission eines Elektrons ($r < 0$) geführt. Das Einfangen eines Elektrons lässt sich in analoger Weise behandeln. Im Folgenden wird dieses Elektron für die Ein- als auch die Zwei-Teilchen-Spektroskopien (der Einfachheit halber) als Photoelektron bezeichnet.

Es wird ein experimenteller Aufbau angenommen, mit dem sich Energie, Winkel und Spinpolarisation eines Elektronenstrahls messen lassen. Entsprechend wird der Zustand des Photoelektrons am Detektor als $|\epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle$ [87] geschrieben. Dabei ist $\mathbf{k}_\parallel$ der Wellenvektor parallel zur Oberfläche des Festkörpers. Führt man eine Green-Funktion $G_{2\sigma}$ des Photoelektrons ein, die die Streuprozesse des Photoelektrons im Kristall beschreibt, kann der Zustand des Photoelektrons im Festkörper als [87, 24, 37]

$$|h\rangle = G_{2\sigma}^{-} |\epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle \tag{2.57}$$

geschrieben werden. $G_{2\sigma}^{-}$ ist die avancierte Green-Funktion, die sich gemäß dem Vielfachstreuformalismus nach Korringa-Kohn-Rostocker [109] ergibt und somit den Zustand $|h\rangle$ des Photoelektrons als zeitinvertierten LEED[4]-Zustand beschreibt [87, 24, 37]. Die zugehörige Wellenfunktion wird mit

$$\Phi_{\mathbf{k}_\parallel}^{\epsilon_h}(\mathbf{r})\, \chi_\sigma = \langle \mathbf{r} | G_{2\sigma}^{-} | \epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle \tag{2.58}$$

bezeichnet, wobei χ_σ der im Anschluss an Glg. (2.32) eingeführte Spinor ist. Die Diskussion der Übergangsmatrixelemente (2.2) und (2.4) erfolgt nun für die Ein- und Zwei-Teilchen-Spektroskopien separat.

---

[4] Low Energy Electron Diffraction

2.6.1 Ein-Teilchen-Intensitäten

Als relevanter Operator für die Berechnung der Ein-Teilchen-Intensitäten ergab sich im Abschnitt 2.1 der Übergangsoperator (2.11)

$$T_1 = \sum_{\gamma} \Delta_{\gamma h}\, c_{\gamma}^{\dagger}\,, \tag{2.11}$$

aus dem die Green-Funktion

$$\langle\langle T_1^{\dagger}; T_1\rangle\rangle_E = \sum_{\gamma,\gamma'} \bar{\Delta}_{\gamma h}\, \langle\langle c_{\gamma}; c_{\gamma'}^{\dagger}\rangle\rangle_E\, \Delta_{\gamma' h} \tag{2.59}$$

resultiert. Mit der Basis aus Abschnitt 2.3 erhält man dann für $\langle\langle c_{\gamma}; c_{\gamma'}^{\dagger}\rangle\rangle_E$ die Ein-Teilchen-Green-Funktion:

$$G_{ii'\sigma}^{LL'}(E) = \langle\langle c_{iL\sigma}; c_{i'L'\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E \tag{2.60}$$

Diese wird Gegenstand des Kapitels 3 sein.

Für die Berechnung der Matrixelemente ist es notwendig, das System aus Lagen parallel zur Oberfläche aufgebaut zu betrachten [37]. Darüber hinaus wird nur eine endliche Zahl von Lagen angenommen (Slab-Geometrie), da das Wellenfeld[5] des Photoelektrons gedämpft ist [37]. Innerhalb der Lagen wird perfekte Translationssymmetrie vorausgesetzt. Die Lagen werden durch $i_{\perp}$ und die Gitterplätze innerhalb der Lagen durch $i_{\parallel}$ gekennzeichnet. Die Position eines Gitterplatzes ist dann $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{i_{\perp}} + \mathbf{R}_{i_{\parallel}}$. In der Notation der Basis für die Valenzbandzustände wird die zwei-dimensionale Translationssymmetrie durch

$$|iL\sigma\rangle = |i_{\parallel} i_{\perp} L\sigma\rangle \tag{2.61}$$

zum Ausdruck gebracht. Gemäß einer zwei-dimensionalen Fourier-Transformation innerhalb der Lagen erhält man die Green-Funktion (2.60) in der Form

$$G_{\mathbf{k}_{\parallel} i_{\perp} i'_{\perp}\sigma}^{LL'}(E) = \frac{1}{N_{\text{lat}}^{\parallel}} \sum_{i_{\parallel}, i'_{\parallel}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}_{\parallel}(\mathbf{R}_{i_{\parallel}} - \mathbf{R}_{i'_{\parallel}})}\, G_{ii'\sigma}^{LL'}(E) \tag{2.62}$$

mit $\mathbf{k}_{\parallel}$ einem Vektor der ersten zwei-dimensionalen Brillouin-Zone und $N_{\text{lat}}^{\parallel} \to \infty$ der Zahl der Gitterplätze innerhalb einer Lage. Die Green-Funktion $G_{ii'\sigma}^{LL'}(E)$ wird zwar später im drei-dimensionalen unendlich ausgedehnten Kristall berechnet, kann aber in erster Näherung hier eingesetzt werden. Die konsequente Berücksichtigung der Lagengeometrie stellt kein prinzipielles Problem dar und wurde für das Einband-Hubbard-Modell mehrfach angewendet (z. B. in [110,111,112,113,114]). Der Multiband-Aspekt allerdings würde den (numerischen) Aufwand jedoch enorm erhöhen, so dass hier die Volumen-Green-Funktion

---

[5] Dieses Wellenfeld steckt in der Green-Funktion $G_{2\sigma}$ des Photoelektrons.

verwendet werden soll. Dabei werden jedoch Modifikationen der Hopping-Matrix (2.41), die sicher in der Nähe der Oberfläche auftreten [115, 116, 117, 118], vernachlässigt. Die Auswirkungen der Existenz von Oberflächen auf die (noch einzuführende) Selbstenergie, die Informationen über die Wechselwirkungseffekte enthält, sind allerdings eher als gering einzustufen, wie ein Vergleich von unendlichem und halbunendlichem Kristall zeigt [110].

Die Dipolmatrixelemente zwischen dem Endzustand $|h\rangle$ (2.57) und dem Anfangszustand $|\gamma\rangle = |\mathbf{k}_\parallel i_\perp L\sigma\rangle$, der durch eine zwei-dimensionale Fourier-Transformation im Sinne von (2.62) aus $|i_\parallel i_\perp L\sigma\rangle$ in Glg. (2.61) entsteht, werden zu [37]

$$\bar{\Delta}_{\gamma h} = \langle h|\Delta|\gamma\rangle = \langle \epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma | G^{+}_{2\sigma} \Delta | \mathbf{k}_\parallel i_\perp L\sigma'\rangle = \delta_{\sigma\sigma'}\, \Delta^{L}_{i_\perp}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\,. \tag{2.63}$$

Somit ergeben sich die Intensitäten der Ein-Teilchen-Spektroskopien gemäß (2.18) und unter Verwendung der Gleichung (2.20), die den Zusammenhang zwischen Green-Funktion und Spektraldichte herstellt:

$$I^{\text{PES}}_{\mathbf{k}_\parallel\sigma}(\epsilon_h) = -\frac{2}{\hbar^2}\, f_-(\epsilon_h - \hbar\omega - \mu) \tag{2.64a}$$
$$\times \sum_{i_\perp, i'_\perp} \sum_{L,L'} \Delta^{L}_{i_\perp}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, \mathrm{Im}\left\{ G^{LL'}_{\mathbf{k}_\parallel i_\perp i'_\perp \sigma}(\epsilon_h - \hbar\omega - \mu + \mathrm{i}0^+) \right\}\, \bar{\Delta}^{L'}_{i'_\perp}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\,,$$

$$I^{\text{IPE}}_{\mathbf{k}_\parallel\sigma}(\epsilon_h) = -\frac{2}{\hbar^2}\, (1 - f_-(\epsilon_h - \hbar\omega - \mu)) \tag{2.64b}$$
$$\times \sum_{i_\perp, i'_\perp} \sum_{L,L'} \Delta^{L}_{i_\perp}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, \mathrm{Im}\left\{ G^{LL'}_{\mathbf{k}_\parallel i_\perp i'_\perp \sigma}(\epsilon_h - \hbar\omega - \mu + \mathrm{i}0^+) \right\}\, \bar{\Delta}^{L'}_{i'_\perp}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\,.$$

Dass die Summen und insbesondere die im Allgemeinen komplexen Matrixelemente aus der Bildung des Imaginärteils ausgeklammert werden können, ist anhand der Definitionsgleichung der Spektraldichte (2.15) leicht nachzuvollziehen. Denn dort können die Summen und Matrixelemente aus der thermodynamischen Mittelung herausgezogen werden.

Potthoff et al. [37] gelangten zu den Ausdrücken (2.64) als Verallgemeinerung des Ein-Stufen-Modells der Photoemission [21, 22, 23] für nichtlokale Potentiale. In Referenz [37] ist auch eine Formel zur Berechnung der Dipolmatrixelemente (2.63) zu finden. Für eine relativistische Behandlung dieser Thematik sei auf [38] verwiesen.

Die Form der Gleichungen (2.64) für den Photostrom erlaubt die Unterscheidung der Einflüsse des reinen Spektrums, das in der Green-Funktion enthalten ist, und deren Modifikation als Folge von Auswahlregeln und Streuprozessen des Photoelektrons, die durch die Übergangsmatrixelemente berücksichtigt werden. Definitionsgemäß beschreibt die Green-Funktion (2.62) die Propagation eines Lochs mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}_\parallel$ aus der Lage $i_\perp$ und dem Orbital L in die Lage $i'_\perp$ und dem Orbital L'. Die entsprechenden Informationen werden aufgrund der Energieerhaltung und der $\mathbf{k}_\parallel$-Erhaltung auf das Photoelektron übertragen. Die Fermi-Funktion sorgt dafür, dass die Intensität der Photoemission (bei $T = 0\,\text{K}$) für Energien oberhalb des chemischen Potentials ($\epsilon_h - \hbar\omega > \mu$) verschwinden, während die

Umkehrung ($\epsilon_h - \hbar\omega < \mu$) für die inverse Photoemission gilt. Von der Fermi-Funktion abgesehen, hängt das Verhältnis der PES- und IPE-Intensitäten nur von einem geometrischen Faktor (Energieabhängigkeit und $\mathbf{k}_\parallel$-Abhängigkeit der Übergangsmatrixelemente) ab.

2.6.2 Zwei-Teilchen-Intensitäten

Der Übergangsoperator zur Beschreibung der Zwei-Teilchen-Spektroskopien ist den Ausführungen des Abschnitts 2.1 zufolge Glg. (2.12):

$$T_2 = \sum_{\gamma,\gamma',\beta} M_{\gamma\gamma' h\beta}\, c_\gamma^\dagger c_{\gamma'}^\dagger b_\beta \,. \tag{2.12}$$

Der nicht entartete Core-Zustand $|\beta\rangle$ lässt sich durch die Angabe von Gitterplatz und Spin ($|i\sigma\rangle$) charakterisieren, so dass die Core-Wellenfunktion als

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\, \chi_\sigma = \langle \mathbf{r} | i\sigma \rangle \tag{2.65}$$

geschrieben werden kann. Demzufolge lesen sich die Matrixelemente $M_{\gamma\gamma' h\beta}$ (2.4) in der konkreten Basis (2.32), (2.57) und (2.65)

$$\begin{aligned} M_{\gamma\gamma' h\beta} &= {}^{(1)}\langle\gamma|\, {}^{(2)}\langle\gamma'| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |h\rangle^{(1)}\, |\beta\rangle^{(2)} \\ &= {}^{(1)}\langle i_1 L_1 \sigma_1|\, {}^{(2)}\langle i_2 L_2 \sigma_2| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left(G_{2\sigma}^{-} |\epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle^{(1)} \right) |i\sigma'\rangle^{(2)} \\ &= \delta_{\sigma_1,\sigma}\, \delta_{\sigma_2,\sigma'}\, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\!\!\int \mathrm{d}^3 r_1\, \mathrm{d}^3 r_2 \\ &\quad \times \bar{\Psi}_{L_1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{i_1})\, \bar{\Psi}_{L_2}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_{i_2})\, \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, \Phi_{\mathbf{k}_\parallel}^{\epsilon_h}(\mathbf{r}_1)\, \phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_i) \\ &= \delta_{\sigma_1,\sigma}\, \delta_{\sigma_2,\sigma'}\, M_{i_1 i_2 i}^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) \,. \end{aligned} \tag{2.66}$$

Der Einfachheit halber werden nur intraatomare Matrixelemente berücksichtigt [82]:

$$M_{i_1 i_2 i}^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) \approx \delta_{i i_1}\, \delta_{i i_2}\, M_{i_1 i_2 i}^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) \equiv M_i^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) \,. \tag{2.67}$$

Damit erhält man für den Übergangsoperator (2.12)

$$T_{\mathbf{k}_\parallel \sigma}(\epsilon_h) = \sum_{L_1, L_2} \sum_{i,\sigma'} M_i^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, c_{iL_1\sigma}^\dagger c_{iL_2\sigma'}^\dagger b_{i\sigma'} \,. \tag{2.68}$$

AES und APS können aus zwei Teilprozessen zusammengesetzt aufgefasst werden. Für die AES handelt es sich dabei um

1. die Vernichtung eines Elektrons des Core-Niveaus mit der energetischen Lage ϵ_c, am Gitterplatz i_c und mit Spin σ_c, was beispielsweise durch die Absorption eines Röntgen-Quants geschehen kann.

2. Dann findet der eigentliche Auger-Prozess statt, der in Abbildung 2.1 dargestellt ist: Das Core-Loch zerfällt strahlungslos indem ein Elektron aus einem Valenzbandzustand den unbesetzten Core-Zustand auffüllt und die freiwerdende Energie zur Anregung eines Elektrons aus einem Valenzbandzustand in einen hochenergetischen Streuzustand mit der Energie ϵ_h, Spin σ und Wellenvektor $\mathbf{k}_\parallel$ benutzt wird.

Bei der APS laufen diese Prozesse gewissermaßen zeitinvertiert ab. Im Allgemeinen müssen beide Prozesse im Rahmen eines Ein-Stufen-Modells [119,120,121] als ein kohärenter Prozess beschrieben werden. Geht man jedoch davon aus, dass die Lebensdauer des Core-Lochs verglichen mit typischen Relaxationszeiten der Valenzbandelektronen in Gegenwart des Core-Lochs hinreichend groß ist, so können die beiden Teilprozesse als unabhängig voneinander angesehen werden (Zwei-Stufen-Modell) [13]. Für ein Core-Niveau, das energetisch nicht zu tief liegt, wird die zweistufige Beschreibung eine gute Näherung sein. In diesem Fall genügt es, sich auf den eigentlichen Auger-Prozess zu konzentrieren (wie bereits im Abschnitt 2.1 geschehen). Eine wichtige Konsequenz des Zwei-Stufen-Modells betrifft die Core-Besetzungszahl $n^{\mathrm{c}}_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} = b^\dagger_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} b_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}$, die infolge der angenommenen unendlich langen Lebensdauer des Core-Lochs eine gute Quantenzahl sein muss, was bei der Diskussion der Wechselwirkung zwischen Core-Zuständen und Valenzbandzuständen zu berücksichtigen ist (siehe Kapitel 4). Dementsprechend gilt für die Anfangszustände der AES und APS folgende Identität

$$|E_i(N_e)\rangle = b_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} b^\dagger_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} |E_i(N_e)\rangle \qquad (\mathrm{AES})\,, \tag{2.69a}$$

$$|E_i(N_e)\rangle = b^\dagger_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} b_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}} |E_i(N_e)\rangle \qquad (\mathrm{APS})\,. \tag{2.69b}$$

Das heißt, die AES-Anfangszustände sind Eigenzustände zum Besetzungsoperator des Core-Niveaus $n^{\mathrm{c}}_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}$ mit dem Eigenwert null, während die APS-Anfangszustände den Eigenwert eins besitzen. Aus Gleichung (2.69) ergibt sich, dass nur die Übergangsoperatoren (2.68) einen Beitrag liefern, die auf den Core-Zustand mit den Quantenzahlen $(i_\mathrm{c}, \sigma_\mathrm{c})$ wirken

$$T_{\mathbf{k}_\parallel \sigma\sigma_\mathrm{c}}(\epsilon_h) = \sum_{L_1,L_2} M^{L_1L_2}_{i_\mathrm{c}}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, c^\dagger_{i_\mathrm{c}L_1\sigma} c^\dagger_{i_\mathrm{c}L_2\sigma_\mathrm{c}} b_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}\,. \tag{2.70}$$

Schließlich erhält man aus (2.18) und (2.20) die APS- und AES-Intensität in ähnlicher Form wie die Ein-Teilchen-Intensitäten (2.64)

$$\begin{aligned} I^{\mathrm{AES}}_{\mathbf{k}_\parallel \sigma\sigma_\mathrm{c}}(\epsilon_h) = &-\frac{2}{\hbar^2}\, f_-(\epsilon_h - \mu) \\ &\times \sum_{\mathbf{L},\mathbf{L}'} \bar{M}^{\mathbf{L}}_{i_\mathrm{c}}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, \mathrm{Im}\left\{ G^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(\epsilon_h - \mu + \mathrm{i}0^+) \right\} M^{\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\,, \end{aligned} \tag{2.71a}$$

$$\begin{aligned} I^{\mathrm{APS}}_{\mathbf{k}_\parallel \sigma\sigma_\mathrm{c}}(\epsilon_h) = &-\frac{2}{\hbar^2}\, (1 - f_-(\epsilon_h - \mu)) \\ &\times \sum_{\mathbf{L},\mathbf{L}'} \bar{M}^{\mathbf{L}}_{i_\mathrm{c}}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\, \mathrm{Im}\left\{ G^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(\epsilon_h - \mu + \mathrm{i}0^+) \right\} M^{\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)\,. \end{aligned} \tag{2.71b}$$

Hier wurde der kombinierte Index $\mathbf{L} = (L_1, L_2)$ und die Drei-Teilchen-Green-Funktion

$$G^{\mathbf{LL}'}_{i_c\sigma\sigma_c}(E) = \langle\langle b^{\dagger}_{i_c\sigma_c} c_{i_cL_2\sigma_c} c_{i_cL_1\sigma} ; c^{\dagger}_{i_cL'_1\sigma} c^{\dagger}_{i_cL'_2\sigma_c} b_{i_c\sigma_c} \rangle\rangle_E \tag{2.72}$$

eingeführt, die im Mittelpunkt des Kapitels 4 stehen wird.

Die Intensitäten (2.71) sind (hier für den Fall der AES) wie folgt zu interpretieren. Es wird ein Core-Loch mit dem Spin σ_c erzeugt und ein Photoelektron mit Spin σ, Energie ϵ_h und Wellenvektor $\mathbf{k}_{\parallel}$ im Detektor registriert. Tatsächlich wird aber im Allgemeinen der Spin des Core-Lochs undefiniert sein [122,123,124] (ein spinpolarisiertes Core-Loch kann durch Einstrahlung zirkularpolarisierter Röntgen-Quanten erzeugt werden [125, 126]). Dementsprechend muss die Erzeugung eines ↑- und ↓-Core-Lochs als gleich wahrscheinlich angenommen werden. Die Intensität für den Fall eines unpolarisierten Core-Lochs kann dann als inkohärente Summe der Intensitäten für ein ↑- und ↓-Core-Loch aufgefasst werden (der Übersichtlichkeit wegen werden die hochgestellten Hinweise auf AES bzw. APS weggelassen)

$$I_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma}(\epsilon_h) = \frac{1}{2} \left(I_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma\uparrow}(\epsilon_h) + I_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma\downarrow}(\epsilon_h) \right) . \tag{2.73}$$

Darüber hinaus werden die totale Intensität

$$I_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\epsilon_h) = I_{\mathbf{k}_{\parallel}\uparrow}(\epsilon_h) + I_{\mathbf{k}_{\parallel}\downarrow}(\epsilon_h) \tag{2.74}$$

und die Spinasymmetrie

$$p_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\epsilon_h) = \frac{I_{\mathbf{k}_{\parallel}\uparrow}(\epsilon_h) - I_{\mathbf{k}_{\parallel}\downarrow}(\epsilon_h)}{I_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\epsilon_h)} \tag{2.75}$$

bzw. Spinpolarisation

$$P_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \frac{\int \mathrm{d}\epsilon_h \left(I_{\mathbf{k}_{\parallel}\uparrow}(\epsilon_h) - I_{\mathbf{k}_{\parallel}\downarrow}(\epsilon_h) \right)}{\int \mathrm{d}\epsilon_h I_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\epsilon_h)} \tag{2.76}$$

diskutiert.

Wie auch bei den Ein-Teilchen-Spektroskopien lässt die Gestalt der Gleichungen (2.71) eine Differenzierung von primären (Drei-Teilchen-Green-Funktion) und sekundären Effekten (Übergangsmatrixelemente) zu. Die Matrixelemente enthalten auch hier wieder Informationen über die Streuprozesse des Photoelektrons. Darüber hinaus kommt den Matrixelementen der Zwei-Teilchen-Spektroskopien eine besondere Bedeutung zu. Betrachtet man nämlich den Übergangsoperator (2.70) für den Fall, dass Core-Loch und Photoelektron den gleichen Spin[6] besitzen ($\sigma = \sigma_c$), so erhält man:

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma\sigma}(\epsilon_h) &= \sum_{L_1,L_2} M^{L_1L_2}_{i_c}(\epsilon_h, \mathbf{k}_{\parallel})\, c^{\dagger}_{i_cL_1\sigma} c^{\dagger}_{i_cL_2\sigma} b_{i_c\sigma} \\ &= - \sum_{L_2,L_1} M^{L_2L_1}_{i_c}(\epsilon_h, \mathbf{k}_{\parallel})\, c^{\dagger}_{i_cL_1\sigma} c^{\dagger}_{i_cL_2\sigma} b_{i_c\sigma} . \end{aligned} \tag{2.77}$$

---

[6] In diesem Fall wird häufig von Triplettbeiträgen gesprochen, während für antiparallelen Spin von Core-Loch und Photoelektron ($\sigma = -\sigma_c$) der Begriff des ‚Singuletts‘ verwendet wird [127].

Sind die Matrixelemente symmetrisch bezüglich des orbitalen Index ($M_{i_c}^{L_1L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) = M_{i_c}^{L_2L_1}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)$), was insbesondere für ein Einband-Modell gilt, dann verschwindet der Übergangsoperator (2.77). Demzufolge würden die Triplettbeiträge ($\sigma = \sigma_c$) zur Zwei-Teilchen-Intensität vernachlässigt werden. Die Berechnung der Matrixelemente (siehe Abschnitt 4.6) zeigt jedoch, dass diese Symmetrie erwartungsgemäß nicht gilt.

Wie für die Ein-Teilchen-Intensitäten deutet auch hier die Fermi-Funktion in den Gleichungen (2.71) eine Komplementarität von AES und APS an. Allerdings ist zu beachten, dass AES und APS unterschiedliche Anfangszustände besitzen (siehe Glg. (2.69)). Gemäß den Voraussetzungen des Zwei-Stufen-Modells haben die Valenzbandelektronen genügend Zeit, das zusätzliche Core-Loch-Potential im Anfangszustand der AES abzuschirmen. Auf die Abschirmeffekte wird im Abschnitt 4.2 näher eingegangen.

3 Ein-Teilchen-Spektroskopien

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Ein-Teilchen-Spektroskopien eng mit der Ein-Teilchen-Green-Funktion $G^{LL'}_{ii'\sigma}(E) = \langle\langle c_{iL\sigma}; c^\dagger_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E$ (2.60) zusammenhängen. Im folgenden Abschnitt werden einige notwendige Konventionen vereinbart, dem sich dann eine Diskussion der Lösungstechniken anschließt. Zwei Ansätze, die Störungstheorie zweiter Ordnung um die Hartree-Fock-Lösung als Ansatz für den Fall schwacher Wechselwirkungen und ein Hubbard-I-artiger Zugang im Sinne eines Ansatzes für stark wechselwirkende Systeme, werden detaillierter vorgestellt und (numerisch) ausgewertet. Den Abschluss bildet die Berechnung des Photoemissionsspektrums gemäß der im Abschnitt 2.6.1 diskutierten Kombination von Übergangsmatrixelementen (2.63) und Green-Funktion (2.60).

3.1 Ein-Teilchen-Green-Funktion

Die Bewegungsgleichung [88] der Ein-Teilchen-Green-Funktion (2.60) liest sich mit dem Hamilton-Operator H (2.40) als

$$E\,\langle\langle c_{iL\sigma}; c^\dagger_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E = \hbar\,\langle[c_{iL\sigma}, c^\dagger_{i'L'\sigma}]_+\rangle + \langle\langle[c_{iL\sigma}, H - \mu N]_-; c^\dagger_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E\,. \tag{3.1}$$

Hier wurde der (Gesamt-)Teilchenzahloperator N verwendet, der sich gemäß den Ausführungen des Abschnitts 2.3 wie folgt ergibt:

$$N = \sum_{i,L,\sigma} \tilde{c}^\dagger_{iL\sigma}\tilde{c}_{iL\sigma} \overset{(2.36)}{=} \sum_{\substack{i,i',\sigma,\\ L,L'}} s^{LL'}_{ii'}\, c^\dagger_{iL\sigma} c_{i'L'\sigma}\,. \tag{3.2}$$

Der Term $\langle\langle[c_{iL\sigma}, H_\mathrm{I}]_-; c^\dagger_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E$ mit der Wechselwirkung aus Gleichung (2.40) wird auf höhere Green-Funktionen führen, die sich nicht durch die Ein-Teilchen-Green-Funktion ausdrücken lassen. Für die höheren Green-Funktionen können dann ebenfalls Bewegungsgleichungen aufgestellt werden. Die entstehende Hierarchie von Bewegungsgleichungen wird jedoch in dem vorliegenden Fall nicht in endlicher Stufe terminieren, sodass man auf Näherungen angewiesen ist. Zu diesem Zweck bietet sich die Einführung der Selbstenergie $\Sigma^{LL'}_{ii'\sigma}(E)$ an, die später näher zu bestimmen ist und über

$$\sum_{i_1,i_1',\sigma_1,L_1,L_1'} \Sigma^{L_1L_1'}_{i_1i_1'\sigma}(E)\,\langle\langle[c_{iL\sigma}, c^\dagger_{i_1L_1\sigma_1}c_{i_1'L_1'\sigma_1}]_-; c_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E \overset{!}{=} \langle\langle[c_{iL\sigma}, H_\mathrm{I}]_-; c_{i'L'\sigma}\rangle\rangle_E \tag{3.3}$$

definiert wird. Die Bewegungsgleichung (3.1) kann nun formal gelöst werden. Sie nimmt unter Verwendung der Antikommutatorrelationen (2.37), Fourier-Transformation (2.42) und der Matrixnotation (2.44) bezüglich des orbitalen Index L folgende Gestalt an:

$$E\,\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \hbar\,\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1} + \hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1}\left(\hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\mathbf{k}\sigma}(E)\right)\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}(E) - \mu\,\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}(E)\,. \tag{3.4}$$

Nach Rücktransformation in den Ortsraum ergibt sich

$$\hat{\mathbf{G}}_{ii'\sigma}(E) = \frac{\hbar}{N_{\text{lat}}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'})}}{(E+\mu)\,\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\mathbf{k}\sigma}(E)}\,. \tag{3.5}$$

Aus der Green-Funktion kann dann die Spektraldichte

$$A_{ii'\sigma}^{LL'}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left\{G_{ii'\sigma}^{LL'}(E + \mathrm{i}0^+)\right\} \tag{3.6}$$

ermittelt werden. Mithilfe des Spektraltheorems (2.19) für die Spektraldichte (3.6) lassen sich nun Erwartungswerte der Art

$$\langle c_{iL\sigma}^{\dagger} c_{i'L'\sigma}\rangle = \frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E f_{-}(E) A_{ii'\sigma}^{LL'}(E) \tag{3.7}$$

berechnen. Aus der Tatsache, dass die lokalen Anteile ($i = i'$) der Spektraldichte gemäß Anhang A.1 diagonal im orbitalen Index sind, ergibt sich für die partiellen Zustandsdichten:

$$\rho_{\sigma}^{L}(E) = \frac{1}{\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\sum_{i} A_{ii\sigma}^{LL}(E-\mu)\,. \tag{3.8}$$

Daraus folgt über (3.7) auch $\langle c_{iL\sigma}^{\dagger} c_{iL'\sigma}\rangle = n_{L\sigma}\delta_{LL'}$. Die partiellen Zustandsdichten geben an, wie viele Zustände mit orbitalem Charakter L und Spin σ am Gitterplatz $\mathbf{R}_i$ im Energieintervall $[E, E + dE]$ zu finden sind. Ist man an der Gesamtzahl der Zustände mit Spin σ pro Atom in diesem Energieintervall interessiert, so erhält man diese aus der totalen Zustandsdichte. Wie auch für die Gesamtteilchenzahl, muss hier der Umweg über die orthonormale Basis gegangen werden:

$$\begin{aligned}
\rho_{\sigma}(E+\mu) \quad &= \quad -\frac{1}{\pi\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\,\mathrm{Im}\left\{\sum_{i,L}\langle\langle \widetilde{c}_{iL\sigma}; \widetilde{c}_{iL\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{E+\mathrm{i}0^+}\right\} \\
&\overset{(2.36)}{=} \quad -\frac{1}{\pi\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\,\mathrm{Im}\left\{\sum_{i,L}\sum_{\substack{i',i'',\\ L',L''}}\left(s^{1/2}\right)_{i'i}^{L'L}\langle\langle c_{i'L'\sigma}; c_{i''L''\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{E+\mathrm{i}0^+}\left(s^{1/2}\right)_{ii''}^{LL''}\right\} \\
&= \quad -\frac{1}{\pi\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\,\mathrm{Im}\left\{\sum_{\substack{i,i',\\ L,L'}} s_{ii'}^{LL'} G_{ii'\sigma}^{LL'}(E+\mathrm{i}0^+)\right\} \\
&= \quad \frac{1}{\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\sum_{i,i'}\sum_{L,L'} s_{i'i}^{L'L} A_{ii'\sigma}^{LL'}(E) = \frac{1}{\hbar}\frac{1}{N_{\text{lat}}}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{L,L'} s_{\mathbf{k}}^{L'L} A_{\mathbf{k}\sigma}^{LL'}(E)\,.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

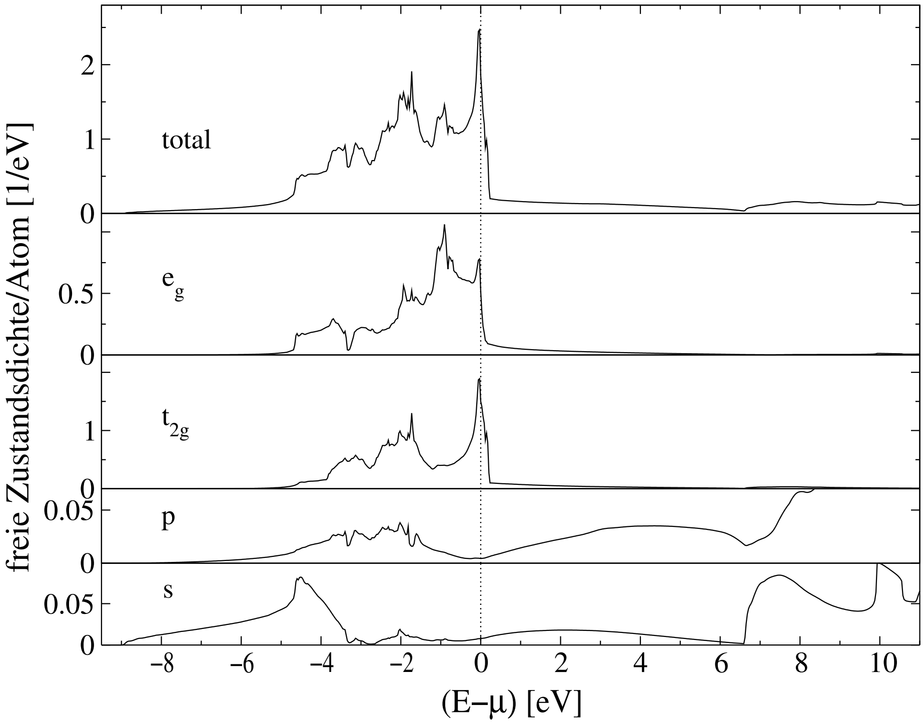


Abbildung 3.1: Freie Zustandsdichte pro Gitterplatz für fcc-Nickel unter Verwendung der Überlappmatrix $s_{ii'}^{LL'}$ (2.33) und Hopping-Matrix $t_{ii'}^{LL'}$ (2.41) aus Referenz [104]. Im obersten Bild sind die totalen Zustandsdichten (3.9) und in den darunter liegenden Bildern die partiellen Zustandsdichten (3.8) für $\mathrm{e_g}$-, $\mathrm{t_{2g}}$-, p- und s-Zustände gezeichnet, wobei der Entartungsgrad berücksichtigt wurde.

Für die Begründung des vorletzten Gleichheitszeichens kann die gleiche Erklärung wie im Anschluss an Gleichung (2.64) herangezogen werden: Die Bildung des Imaginärteils vermittelt zwischen Green-Funktion und Spektraldichte, während aus der Definition letzterer (2.15) die Summen und Überlappmatrixelemente ausgeklammert werden können. Die totale Zustandsdichte in der Form (3.9) lässt sich dann bequem im **k**-Raum auswerten.

Beispielhaft sind in Abbildung 3.1 die Zustandsdichten (von oben nach unten: totale Zustandsdichte, $\mathrm{e_g}$-, $\mathrm{t_{2g}}$-, p- und s-Zustandsdichten) für fcc-Nickel und den nicht wechselwirkenden Fall ($H_\mathrm{I} = H_\mathrm{dc} = 0$) dargestellt. Diese Zustandsdichten entsprechen den in Abschnitt 2.2 und Abschnitt 2.3 diskutierten paramagnetischen LDA-Rechnungen aus [104] und dienen als Ausgangspunkt der Viel-Teilchen-Rechnung.

Wie bereits erwähnt, wurde das Problem der Lösung von Gleichung (3.1) durch die Einführung der Selbstenergie auf eben diese verschoben. Die Berechnung der Selbstenergie wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

3.2 Lösungsansätze

Es existiert eine Reihe von Ansätzen, die prinzipiell auf Multiband-Modelle der Art (2.40) anwendbar sind. Einer dieser Ansätze wurde bereits in etwas abgewandelter Form im Abschnitt 2.5 vorgestellt, die Hartree-Fock-Näherung. Dabei erhält man die Selbstenergie (3.3), in dem die Hartree-Fock-Entkopplung auf den Wechselwirkungsterm H_I in Glg. (2.40) angewendet wird

$$\Sigma_\sigma^{(\mathrm{HF})L} = \sum_{L'} \left\{ U_{LL'LL'} \left(n_{-\sigma}^{L'} - n_{-\sigma}^{(0)L'} \right) + \left(U_{LL'LL'} - U_{LL'L'L} \right) \left(n_\sigma^{L'} - n_\sigma^{(0)L'} \right) \right\} . \tag{3.10}$$

Das Auftreten der „freien“ LDA-Erwartungswerte der Besetzungszahl $n_\sigma^{(0)L} (\equiv n_{-\sigma}^{(0)L})$ ist eine Folge der Doppelzählungskorrektur (Abschnitt 2.5) in der Form (2.55). Die Hartree-Fock-Selbstenergie ist lokal, reell und energieunabhängig. Da hier auch der wechselwirkende Erwartungswert n_σ^L eingeht, ist eine selbstkonsistente Lösung erforderlich. Wird die Hartree-Fock-Selbstenergie (3.10) nun zum LDA-Potential (2.24) addiert, so ergibt sich eine weitere Selbstkonsistenzschleife, die dann auf die LDA+U-Theorie [106, 128] führt. Hier soll allerdings nur die einfache Hartree-Fock-Näherung betrachtet werden. Diese liefert für die 3d-Übergangsmetalle im Allgemeinen eine ferromagnetischen Lösung, deren Stabilität (kritische Temperatur des Übergangs von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase) jedoch stark überschätzt wird.

Dagegen ergibt der Spektraldichteansatz [44, 43] eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten kritischen Temperatur sowohl für Eisen [43] als auch für Nickel [44]. Das Herzstück des Spektraldichteansatzes wird von den Momenten der Ein-Teilchen-Spektraldichte gebildet, die exakt aus dem Hamilton-Operator berechnet werden können (siehe Anhang A.3). Dabei sind gerade die höheren Momente für eine adäquate Beschreibung des Systems unabdingbar [129]. Für orbital entkoppelte Multiband-Hubbard-Modelle, die sich aus der Einschränkung der Coulomb-Matrix auf intraorbitale Wechselwirkungen (die Hubbard-U’s: $U_L^\mathrm{H} = U_{LLLL}$) bzw. aus der Einführung eines effektiven Mediums [44,43] ergeben, lassen sich diese Momente geschlossen durch die Ein-Teilchen-Spektraldichte ausdrücken. Für das vollständige Modell (2.40) ist jedoch eine geschlossene Darstellung dieser Momente nicht möglich, was im Anhang A.3 näher erläutert wird. Aus diesem Grunde werden die so genannten Momentenmethoden (siehe Anhang A.3), wie eben der Spektraldichteansatz [130,131,44] aber auch deren Erweiterungen zur Beschreibung von Dämpfungseffekten (modifizierte und interpolierende Legierungsanalogie [132, 133], modifizierte Störungstheorie [49, 134]), hier nicht näher betrachtet, obwohl diese Methoden recht erfolgreich auf Einband-Modelle angewendet werden konnten.

Ein weiterer im Einband-Hubbard-Modell verwendeter Ansatz ist die interpolierende Störungstheorie [135, 136, 48], die sich von der modifizierten Störungstheorie dadurch unterscheidet, dass ein (höheres) Moment weniger reproduziert wird. Dennoch erfüllt die interpolierende Störungstheorie per Konstruktion den Grenzfall schwacher Wechselwirkung und den atomaren Limes. Aber auch hier wird ein Moment der Spektraldichte verwendet,[1] dass im Multiband-Modell nicht geschlossen angegeben werden kann. Somit gestaltet sich die Erweiterung [50, 137] auf das Multiband-Hubbard-Modell hier ebenfalls schwierig [51]. Darüber hinaus stellt auch der atomare Limes des Multiband-Hubbard-Modells ein nichttriviales Problem dar (siehe Abschnitt 3.2.3). Eine andere Näherung, die den atomaren Limes als Grenzfall enthält und erfolgreich auf Realstrukturen verallgemeinert werden konnte, ist die Non-Crossing-Approximation [61]. Diese Näherung ist als Störungstheorie bezüglich der Hybridisierung einer (wechselwirkenden) Störstelle mit einem (nicht wechselwirkenden) Elektronenbad aufzufassen. Demzufolge wird die Abbildung [65, 66] auf ein Impurity-Problem im Rahmen der dynamischen Molekularfeldtheorie [59, 138] vorausgesetzt. In der vorliegenden Arbeit soll jedoch auf eine solche Abbildung verzichtet werden. Des Weiteren liefert die Non-Crossing-Approximation unphysikalische Resultate (keine positiv definite lokale Spektraldichte) für kleine Temperaturen. Die erwähnte Abbildung auf ein Impurity-Problem ist für Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen [62, 63, 64], die in Referenz [63] für 3d-Übergangsmetalle durchgeführt wurden, ebenfalls erforderlich. Im Rahmen dieses Ansatzes ist zur Vermeidung des „Vorzeichenproblems“ eine Einschränkung der Coulomb-Matrix nötig. Ferner werden Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen auf der imaginären Energieachse (bzw. den Matsubara-Energien [88]) durchgeführt, wobei eine hinreichend große Entfernung von der reellen Energieachse notwendig ist. Da die Matsubara-Energien ganzzahlige Vielfache von $\mathrm{i}\,2\pi/\beta$ sind, kann eine Auswertung nur für dementsprechend hohe Temperaturen erfolgen. Ein weiterer Nachteil der Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen besteht darin, dass diese keinen unmittelbaren Zugang zu dynamischen Größen auf der reellen Energieachse liefern. Die Untersuchung der Spektroskopien erfordert aber gerade die Kenntnis der Spektraldichte auf der reellen Energieachse. Als weitere Methode ist beispielsweise der Gutzwiller-Ansatz [45] zu nennen, der einen Variationsansatz darstellt, was die Anwendbarkeit auf $T = 0\,\mathrm{K}$ einschränkt. Es zeigte sich, dass die auch für $T \neq 0\,\mathrm{K}$ gültige Slave-Boson-Darstellung [46, 47] des Multiband-Hubbard-Modells für $T = 0\,\mathrm{K}$ in den Gutzwiller-Ansatz übergeht. Diese beiden Ansätze liefern jedoch keine Informationen über die Anregungsenergien und damit über die Spektraldichten des Systems.

Prinzipiell keiner Einschränkung bezüglich der Vollständigkeit der Coulomb-Matrix und des Temperaturbereichs unterliegen die diagrammatisch begründeten Zugänge der Low-Density-Approximation [52] und der Fluctuation-Exchange-Näherung [53]. Hierbei handelt es sich um Ansätze, die (ausgewählte) Störreihen unendlicher Ordnung in den Wechselwirkungsstärken aufsummieren. Infolge der Komplexität dieser Ansätze ist eine Auswertung für ein Multiband-Modell allerdings nur bei hohen Temperaturen vertretbar [53]. Eine Theorie, der Kontrollparameter (die Wechselwirkungsstärken U und J (2.53)) zugeordnet werden können und die für beliebige Temperaturen ausgewertet werden kann, ist die Störungstheorie um die Hartree-Fock-Lösung (SOPT[2]-HF) [139, 54, 56,

---

[1] Dabei handelt es sich um das $(n = 2)$-Moment (siehe Anhang A.3).

[2] Second Order Perturbation Theory

57, 58]. Es wird sich herausstellen, dass die Größenordnung der Wechselwirkungsstärken in einem Bereich liegen, der durchaus die Anwendung der Störungstheorie gestattet. Hier stellt sich die Frage, wie die Anwendung der Störungstheorie mit der Tatsache vereinbar ist, dass die 3d-Übergangsmetalle als stark korreliert gelten, was durch den prominenten „6-eV-Satelliten" in Nickel [32, 140, 33, 34] zum Ausdruck kommt. Im Sinne des Einband-Hubbard-Modells wird dieser Satellit als unteres Hubbard-Band interpretiert, wozu jedoch ein Hubbard-U (U_L^{H}) von etwa 6 eV nötig ist. Da aber die Breite der freien Zustandsdichten der 3d-Übergangsmetalle etwa von gleicher Größe ist, wäre die Anwendbarkeit der Störungstheorie in Frage gestellt. Um diesen Punkt zu klären, soll in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 ein Ansatz, der von der Art des Hubbard-I-Ansatzes ist und im Fall starker Wechselwirkungen gültig sein soll, für das Multiband-Modell (2.40) untersucht werden.

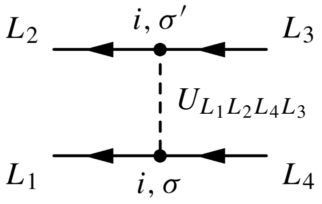
3.2.1 Störungstheorie zweiter Ordnung

Aus dem Einband-Hubbard-Modell ist bekannt, dass die nichtlokalen Terme der SOPT-HF-Selbstenergie schnell klein werden ($\Sigma_{ii'\sigma}^{LL'}(E) \to 0$), wenn die Zahl der betrachteten Schalen um einen Gitterplatz i herum ($|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|$) erhöht wird [141, 110]. Des Weiteren stellt die orbitale Entartung des Multiband-Modells einen zusätzlichen Freiheitsgrad dar, der ähnlich wie bei dem Übergang vom zwei- zum drei-dimensionalen System zu einer geringeren Bedeutung der $\mathbf{k}$-Abhängigkeit in der SOPT-HF-Selbstenergie führt. So zeigen die Autoren der Referenz [56], dass bereits die Beiträge der nächsten Nachbarterme um zwei Größenordnung kleiner sind als die lokalen Beiträge. Demzufolge kann die lokale Näherung

$$\Sigma_{ii'\sigma}^{LL'}(E) \approx \Sigma_{ii\sigma}^{LL'}(E)\,\delta_{ii'} = \Sigma_{\sigma}^{L}(E)\,\delta_{LL'}\,\delta_{ii'} \tag{3.11}$$

angewendet werden. Wie auch für die Spektraldichte (3.8) verlangen Gittersymmetrien die Diagonalität der lokalen Selbstenergie bezüglich des orbitalen Index (siehe Anhang A.1). Die Eigenschaft der Selbstenergie, im Wesentlichen lokal zu sein, ist auch der Grund, weshalb die Selbstenergie von der Gegenwart einer Oberfläche nur wenig beeinflusst wird. Dies stellt eine Begründung für die Verwendung der Volumenselbstenergie zur Berechnung der PES-Intensität (via Glg. (2.62)) dar.

Die Selbstenergie der SOPT-HF wird berechnet, indem alle Diagramme bis zur zweiten Ordnung in der Wechselwirkung aufsummiert werden. Dafür sind die entsprechenden Diagramme aus dem Basisvertex zu konstruieren, der sich dem Wechselwirkungsterm H_{I} (2.40) gemäß zu



(3.12)

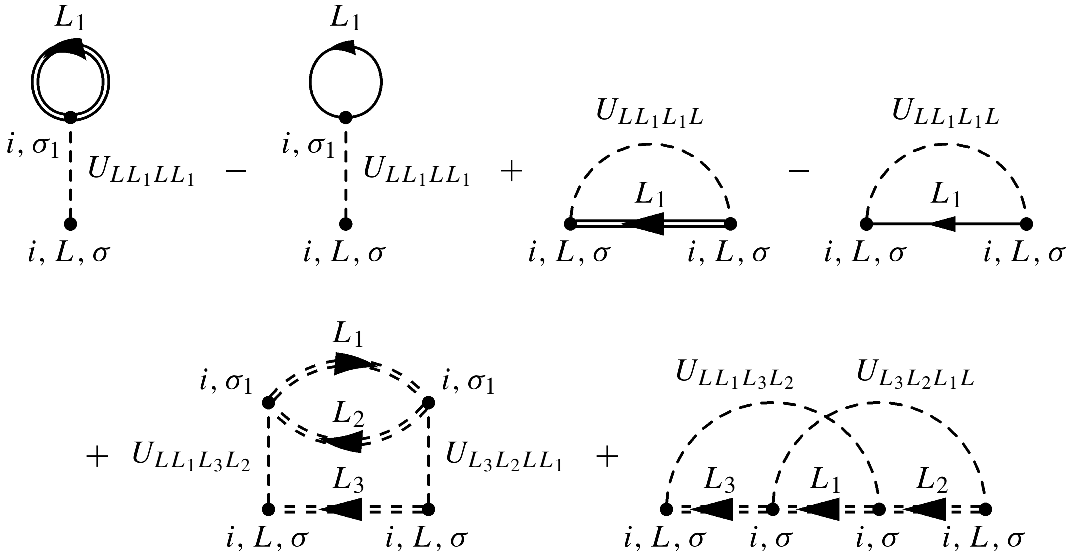


Abbildung 3.2: Diagrammatische Darstellung der Störungstheorie zweiter Ordnung. Über die inneren Variablen, die hier indiziert wurden, muss summiert werden (Energien sind nicht eingezeichnet). Die durchgezogene Doppellinie symbolisiert den vollen Propagator, während die gestrichelte Doppellinie den Hartree-Fock-Propagator repräsentiert. Als Folge der Doppelzählungskorrektur erscheinen hier auch die freien Propagatoren (einfache Linien).

ergibt. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Wechselwirkung zwischen freien Elektronen (durchgezogene Linien) in Zuständen mit entsprechendem orbitalen Charakter. Die Wechselwirkung ist intraatomar, weshalb die beiden Vertexpunkte, die einen Vertex bilden, den selben Ortsindex besitzen. Darüber hinaus gilt Spinerhaltung (des ein- und auslaufenden Elektrons) am Vertexpunkt und die Energie an einem Vertex bleibt erhalten (die Summe der Energien einlaufender Elektronen ist gleich der Summe der Energien auslaufender Elektronen)[3]. Die zu den Propagatoren gehörenden Energien in (3.12) sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht angegeben. Nun können alle Diagramme gezeichnet werden, die $U_{L_1L_2L_4L_3}$ höchstens quadratisch enthalten. Diese sind in Abbildung 3.2 gezeigt, wobei die Diagonalität der lokalen Green-Funktion bzgl. des orbitalen Index ausgenutzt wurde und bereits die im Rahmen der SOPT-HF üblichen Renormierungen [142] durchgeführt wurden. So sind die freien Propagatoren im Hartree- und im Fock-Diagramm (Diagramme der oberen Reihe in Abbildung 3.2 mit positivem Vorzeichen, die Diagramme mit negativem Vorzeichen stammen aus der Doppelzählungskorrektur) durch volle Propagatoren (Doppellinien) zu ersetzen. In die Diagramme zweiter Ordnung werden Hartree-Fock-Propagatoren (gestrichelte Doppellinien) eingesetzt. Durch die Renormierung werden einige Diagramme höherer Ordnung berücksichtigt, deren Zahl sich weiter erhöhen ließe,

---

[3] Wenn die Basisorbitale nicht etwa die Kubisch- sondern die Sphärischharmonischen wären, so würde sich aus den Eigenschaften der Gaunt-Koeffizienten, die im Anschluss an Glg. (2.50) diskutiert wurden, eine Erhaltung der magnetischen Quantenzahl am Vertex ($m_1 + m_2 = m_3 + m_4$) ergeben.

wenn auch die Propagatoren in den Diagrammen der unteren Reihe in Abbildung 3.2 durch volle Propagatoren ersetzt werden. In diesem Fall erhält man die voll selbstkonsistente Störungstheorie zweiter Ordnung (SC-SOPT). Es kann gezeigt werden, dass die SC-SOPT eine so genannte „Φ-ableitbare“ [143, 144] und somit „erhaltende“ Näherung im Sinne von Baym und Kadanoff [145] darstellt, was weder für die SOPT-HF noch die (nicht renormierte) SOPT gilt. Jedoch lässt sich anhand eines einfachen Modells [146] im Kontext des durch Wechselwirkungen induzierten Metall-Isolator-Übergangs (Mott-Übergang) [147, 148, 149, 150] zeigen, dass die SC-SOPT nicht besser arbeitet als die SOPT-HF [146]. Dies äußert sich beispielsweise im Hinblick auf das Einband-Hubbard-Modell darin, dass die SOPT-HF, im Gegensatz zur SOPT und SC-SOPT, für die symmetrische Situation (halbgefülltes Band und symmetrische freie Zustandsdichte) den Grenzfall des atomaren Limes erfüllt[4].

Die Diagrammregeln [88] gelten für die nichtorthogonale Ein-Teilchen-Basis in gleicher Weise wie für eine orthonormale Basis. Dies kann nachvollzogen werden, indem die Diagrammregeln für eine orthonormale Basis mittels der Löwdin-Transformation (2.34) bzw. (2.36) in die nichtorthogonale Basis übertragen werden. Die Übersetzung der Diagramme aus Abbildung 3.2 gemäß den Diagrammregeln für die Matsubara-Funktion [88] liefert (nach analytischer Fortsetzung auf die reelle Energieachse unter Verwendung der Spektraldarstellung der Green-Funktion [88]) die Hartree-Fock-Selbstenergie (3.10) für die Diagramme erster Ordnung, während die Diagramme zweiter Ordnung (SOC[5]) in

$$\begin{aligned}
\Sigma_\sigma^{(\mathrm{SOC})L}(E) \;=\; & \frac{1}{\hbar^3}\int\!\!\int\!\!\int \frac{\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z}{E-x+y-z} \\
& \times \left(f_-(x)\,f_-(-y)\,f_-(z) + f_-(-x)\,f_-(y)\,f_-(-z)\right) \\
& \times \sum_{L_1,L_2,L_3} U_{LL_1L_3L_2}\, A_\sigma^{(\mathrm{HF})L_3}(x) \Big\{ U_{L_3L_2LL_1}\, A_{-\sigma}^{(\mathrm{HF})L_1}(y)\, A_{-\sigma}^{(\mathrm{HF})L_2}(z) \\
& \qquad + \left(U_{L_3L_2LL_1} - U_{L_3L_2L_1L}\right)\, A_\sigma^{(\mathrm{HF})L_1}(y)\, A_\sigma^{(\mathrm{HF})L_2}(z) \Big\}
\end{aligned} \tag{3.13}$$

resultieren. Hier ist die Hartree-Fock-Spektraldichte $A_\sigma^{(\mathrm{HF})L}(E)$ verwendet worden, die durch (3.5), (3.6) und (3.10) als

$$A_\sigma^{(\mathrm{HF})L}(E) \equiv A_{ii\sigma}^{(\mathrm{HF})LL}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\frac{\hbar}{N_{\mathrm{lat}}}\mathrm{Im}\left\{\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(E+\mu+\mathrm{i}0^+)\,\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{\Sigma}}_\sigma^{(\mathrm{HF})}}\right\} \tag{3.14}$$

gegeben ist. Für die Auswertung der Selbstenergie (3.13) bietet sich eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil an. Der Imaginärteil kann dann wegen

$$\mathrm{Im}\left\{\frac{1}{E+\mathrm{i}0^+ - x + y - z}\right\} = -\pi\,\delta(z-(E-x+y)) \tag{3.15}$$

---

[4] Die interpolierenden Ansätze [135,136,48,49] sind im Übrigen gerade so konstruiert, dass sie diese Eigenschaft der SOPT-HF auch auf den nichtsymmetrischen Fall des Einband-Hubbard-Modells übertragen.

[5] Second Order Contributions

als doppelte Faltung der besetzten bzw. unbesetzten Bereiche der Hartree-Fock-Zustandsdichten ($f_-(E)A_\sigma^{(\mathrm{HF})L}(E)$ bzw. $f_-(-E)A_\sigma^{(\mathrm{HF})L}(E)$) aufgefasst werden, die sich nach Fourier-Transformation gemäß (2.16) in der Zeitdarstellung als Produkt liest. Da der Beitrag zweiter Ordnung (3.13) zur retardierten Selbstenergie in der oberen komplexen Halbebene eine analytische Funktion ist, die für $|E| \to \infty$ wie $1/E$ verschwindet, wird der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil durch die Kramers-Kronig-Relation

$$\mathrm{Re}\{\Sigma_\sigma^{(\mathrm{SOC})L}(E+\mathrm{i}0^+)\} = -\frac{1}{\pi}\,\mathcal{P}\int \mathrm{d}E'\,\frac{\mathrm{Im}\{\Sigma_\sigma^{(\mathrm{SOC})L}(E'+\mathrm{i}0^+)\}}{E-E'} \tag{3.16}$$

hergestellt. Hierbei handelt es sich um ein Hauptwertintegral, was durch das Symbol $\mathcal{P}$ angedeutet wird. Schließlich liest sich die SOPT-HF-Selbstenergie als

$$\Sigma_\sigma^L(E) = \Sigma_\sigma^{(\mathrm{HF})L} + \Sigma_\sigma^{(\mathrm{SOC})L}(E)\,. \tag{3.17}$$

Die Hartree-Fock-Selbstenergie (3.10) und folglich über (3.14) und (3.13) auch der Beitrag (3.13) hängen von der Besetzung (die man aus dem Spektraltheorem (3.7) erhält) ab, weshalb die Gleichungen (3.17), (3.5) und (3.7) ein selbstkonsistent zu lösendes Problem darstellen. Zudem muss das chemische Potential μ noch so gewählt werden, dass die Bedingung

$$N_\uparrow^{\mathrm{tot}} + N_\downarrow^{\mathrm{tot}} \overset{!}{=} Z - 18\,, \qquad \int \mathrm{d}E\; f_-(E-\mu)\rho_\sigma(E) = N_\sigma^{\mathrm{tot}}\,, \tag{3.18}$$

die die Gesamtbesetzung des Valenzbandes festgelegt (Z ist die Kernladungszahl) erfüllt wird. Demzufolge ist die selbstkonsistente Bestimmung von fünf Größen nötig: $n_\uparrow^{\mathrm{t_{2g}}}$, $n_\downarrow^{\mathrm{t_{2g}}}$, $n_\uparrow^{\mathrm{e_g}}$, $n_\downarrow^{\mathrm{e_g}}$ und μ. Die s- und p-Besetzungen beeinflussen zwar N_σ^{tot}, nicht aber (in direkter Weise) die Selbstenergie, da die s- und p-Zustände keiner Wechselwirkung unterliegen sollen (siehe Abschnitt 2.2).

Bevor Resultate einer numerischen Auswertung der SOPT-HF für Nickel vorgestellt und diskutiert werden sollen, bietet sich hier ein Exkurs in die Historie der auf Realstrukturen angewendeten Störungstheorie an. Was das Modell betrifft, wird in Referenzen [54, 55, 56, 57] eine eingeschränkte Variante der Coulomb-Matrix

$$U_{L_1L_2L_4L_3} \mapsto \delta_{L_1L_4}\,\delta_{L_2L_3}\,\left(1-\delta_{L_1L_2}\,\delta_{\sigma\sigma'}\right)\,U + \delta_{L_1L_3}\,\delta_{L_2L_4}\,\left(1-\delta_{L_1L_2}\right)\,\delta_{\sigma\sigma'}\,J \tag{3.19}$$

verwendet (zusätzlich wird in [54] $J=U$ und in [55] $J=0$ gesetzt). Ferner ist zu beachten, dass den Arbeiten [54,55,56,57] eine orthonormale Basis der Art (2.34) zugrunde liegt, was die Interpretation der Coulomb-Matrix erschwert. Die Hopping-Matrix (2.41) wird in Referenzen [54, 57] spinabhängigen LDA-Rechnungen entnommen, während in [56], wie auch in der vorliegenden Arbeit, eine paramagnetische LDA-Rechnung benutzt wird. Bezüglich der Theorie berechnen die Autoren von [54] und [57] die freie Green-Funktion und setzen diese anstelle des Hartree-Fock-Propagators in Glg. (3.17) ein, benutzen also die (nicht renormierte) SOPT. In [57] wird zum Schluss das chemische Potential nachjustiert,

Referenz	U [eV]	J [eV]
[54]	1.14	1.14
[44]	6.0	0.4
[56]	3.7	0.27
[153]	2.97	0.8
[57]	2.45	1.7
hier	2.47	0.5

Tabelle 3.1: Wechselwirkungsparameter U und J aus unterschiedlichen Arbeiten. Der direkte Vergleich fällt jedoch wegen der verschiedenen Modelle und benutzten Approximationen schwer.

um die gewünschte Teilchenzahl zu erhalten. Beide Methoden sind also nicht selbstkonsistent, da die Besetzungszahlen und das chemische Potential als unabhängige Variablen bzw. gar nicht [54] betrachtet werden. Steiner, Albers und Sham [56] dagegen schließen den Selbstkonsistenzzyklus und verwenden die SOPT-HF in einer **k**-abhängigen Form. Dabei wird die **k**-Abhängigkeit hinreichend gut durch die Berücksichtigung nächster Nachbarterme (in der Fourier-Transformation (2.42)) beschrieben. Diese Terme sind jedoch schon um zwei Größenordnungen kleiner als die lokalen Terme [56]. Darüber hinaus ist der Aufwand zur Berechnung dieser schwachen **k**-Abhängigkeit um zwei Größenordnungen höher [56], verglichen mit der lokalen Näherung, die in der vorliegenden Arbeit (Glg. (3.11)) verwendet wurde. In allen Arbeiten [54,55,56,57] wird lediglich der absolute Nullpunkt $T = 0\,\mathrm{K}$ betrachtet.

3.2.2 Resultate der Störungstheorie

In diesem Abschnitt sollen Resultate numerischer Simulationen der SOPT-HF (3.17) vorgestellt und diskutiert werden. Einige numerische Details werden im Anhang A.4 erläutert.

Hier soll nun Nickel, genauer gesagt die für alle Temperaturen (unterhalb des Schmelzpunktes) stabile fcc-Phase [151], als konkrete Substanz im Vordergrund der Untersuchungen stehen. Für das weitere Vorgehen ist jedoch zunächst die Frage nach den Wechselwirkungsparametern (U und J) (2.53) zu klären. Diese wurden zu $U = 2.47\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ gewählt. Damit wird die experimentell ermittelte Spinmagnetisierung bei $T = 0\,\mathrm{K}$ ($m_0 = 0.56\,\mu_\mathrm{B}$ [152]) reproduziert. Des Weiteren stellt $J/U \approx 0.2$ einen für die späten 3d-Übergangsmetalle typischen Wert dar [45]. Die in der Literatur angegebenen Werte (siehe Tabelle 3.1) liegen zwar in der gleichen Größenordnung, überschätzen jedoch die ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung im Rahmen der hier betrachteten Theorie.

Sieht man sich die größten Coulomb-Matrixelemente (Hubbard-U's $U_L^\mathrm{H} = U + \frac{8}{7}J$; vgl. Anhang A.2) an, so ist festzustellen, dass eine obere Abschätzung des Verhältnisses der Wechselwirkungen ($\approx 3\,\mathrm{eV}$) zur Breite der freien Zustandsdichte ($\approx 6\,\mathrm{eV}$) etwa 0.5 liefert. Insofern liegen die Wechselwirkungsstärken in einem Bereich, in dem die Störungstheorie sicherlich noch sinnvolle Aussagen machen kann.

Auf der linken Seite der Abbildung 3.3 sind für $T = 0\,\mathrm{K}$ sowohl die totalen als auch

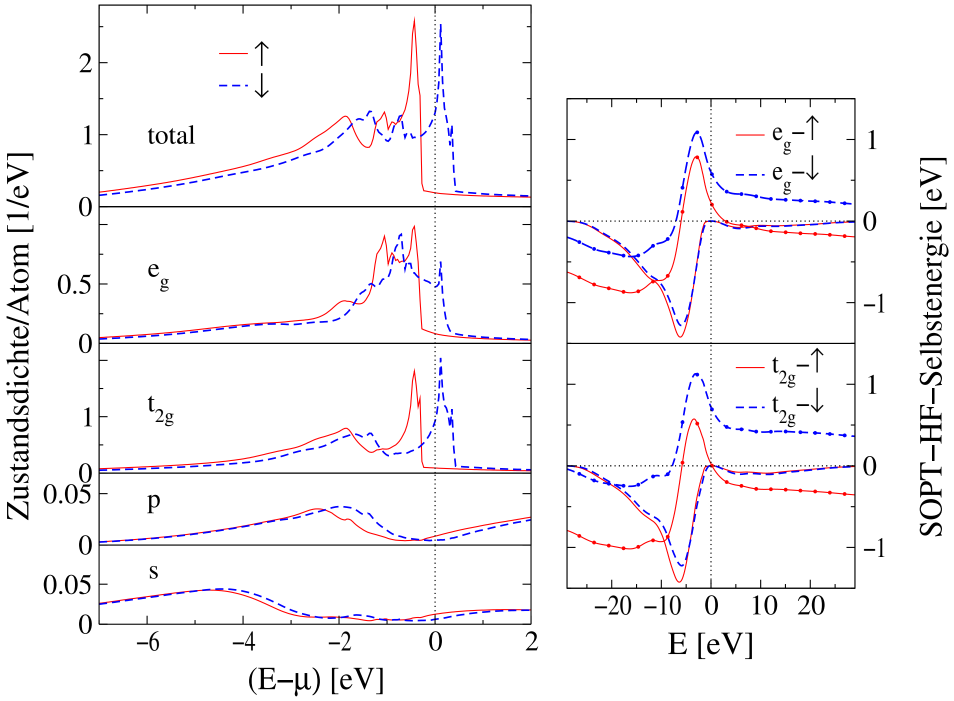


Abbildung 3.3: Resultate für fcc-Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $T = 0\,\mathrm{K}$. Linke Seite: ↑- (durchgezogene Linie) und ↓-Zustandsdichten (gestrichelte Linie). Im obersten Bild sind die totalen Zustandsdichten gemäß Glg. (3.9) und in den darunter liegenden Bildern die partiellen Zustandsdichten für e_g-, t_{2g}-, p- und s-Zustände gezeichnet. Rechte Seite: SOPT-HF-Selbstenergie für e_g- (oben) und t_{2g}-Zustände (unten). Der Realteil ist der besseren Unterscheidung wegen mit zusätzlichen Punkten versehen worden, ansonsten gilt auch hier die durchgezogene (gestrichelte) Linie für ↑-Elektronen (↓-Elektronen). Die Hartree-Fock-Anteile an der SOPT-HF-Selbstenergie haben die Werte $\Sigma_{\uparrow}^{(\mathrm{HF})e_g} = -0.343\,\mathrm{eV}$, $\Sigma_{\downarrow}^{(\mathrm{HF})e_g} = 0.064\,\mathrm{eV}$, $\Sigma_{\uparrow}^{(\mathrm{HF})t_{2g}} = -0.508\,\mathrm{eV}$ und $\Sigma_{\downarrow}^{(\mathrm{HF})t_{2g}} = 0.214\,\mathrm{eV}$.

die orbital aufgelösten (e_g-, t_{2g}-, p- und s-) ↑- und ↓-Zustandsdichten pro Atom ($\rho_\sigma(E)$ bzw. $\rho_\sigma^L(E)$ aus Gleichungen (3.8) und (3.9)) gezeichnet. Die ↑-Zustandsdichten entsprechen den durchgezogenen Linien und die ↓-Zustandsdichten den gestrichelten Linien. Die Zustandsdichte des freien Systems, das den Untersuchungen zugrunde lag, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die d-Zustände der Majoritätsspinsorte sind fast vollständig gefüllt. Daher spricht man hier von einem starken Ferromagneten. Nur für Energien oberhalb $-2\,\mathrm{eV}$ sind wegen des geringen Betrages des Imaginärteils der Selbstenergie (linke Seite der Abbildung 3.3 für e_g- (oben) und t_{2g}-Zustände (unten), Spin ↑ als durchgezogene Linie und Spin ↓ als gestrichelte Linie) deutliche Strukturen erkennbar. Darüber hinaus verhält sich der Imaginärteil in einem Energiebereich von etwa $\pm 1\,\mathrm{eV}$ um die Fermi-Energie herum wie $\mathrm{Im}\{\Sigma_\sigma^L(E)\} \propto E^2$ [154]. Somit hat man es mit wohldefinierten Quasiteilchen an der Fermi-Energie zu tun. Deren Gewicht

$$z^L_\sigma = \left| 1 - \frac{\partial \mathrm{Re}\Sigma^L_\sigma}{\partial E}(E=0) \right|^{-1} \tag{3.20}$$

beträgt 0.887 für t_{2g}-↑- und 0.893 für t_{2g}-↓-Zustände. Für die entsprechenden e_g-Zustände erhält man 0.878 und 0.883. Die Tatsache, dass $z^L_\sigma \neq 1$ gilt, deutet auf eine Energieabhängigkeit des Realteils der Selbstenergie hin, die sich in einem Band-Narrowing äußert. Die starken Dämpfungseffekte unterhalb $-2\,\mathrm{eV}$ sind eine Konsequenz des Imaginärteils der Selbstenergie. Dieser nimmt bei etwa $-6\,\mathrm{eV}$, wo der „Ni-6 eV-Satellit“ erwartet wird, einen maximalen Betrag an. Gemäß der Kramers-Kronig-Relation (3.16) zieht ein hinreichend schmaler Peak des Imaginärteils einen dementsprechend deutlichen „Durchschwinger“ des Realteils nach sich. Im Extremfall eines δ-Peaks des Imaginärteils ($\propto \delta(E-E_0)$) würde der Realteil eine Divergenz ($\propto 1/(E-E_0)$) aufweisen. Jede Divergenz des Realteils sorgt nun wiederum für die Abspaltung eines Bandes in der Zustandsdichte (Hubbard-Bänder) [88]. Offensichtlich ist die Amplitude des „Durchschwingers“ in Abbildung 3.3 infolge des recht breiten Imaginärteils nicht groß genug, um einen Satelliten zu produzieren, was im Einklang mit Referenz [56] steht. Prinzipiell ist bei der Summation einer endlichen Störreihe kein anderes Verhalten zu erwarten (im Gegensatz z. B. zur Low-Density-Approximation [52] und zum Fluctuation-Exchange-Ansatz [53]). Verkleinert man jedoch das Verhältnis J/U unter Beibehaltung der Bedingung, die experimentelle ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung zu reproduzieren, so wird die Andeutung einer Schulter in den Zustandsdichten sichtbar (nicht dargestellt).

Der Imaginärteil der Selbstenergie (und damit über die Kramers-Kronig-Relation auch der Realteil des Beitrags der zweiten Ordnung zur Selbstenergie) weist eine geringe Spinasymmetrie auf. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die Hartree-Fock-Spektraldichte (3.14) sowohl für die Majoritätsspinsorte als auch die Minoritätsspinsorte fast vollständig unterhalb $E = 0\,\mathrm{eV}$ liegt.

Auch in den *a priori* nicht wechselwirkenden s- und p-Zuständen sind Wechselwirkungseffekte, wie eine Spinasymmetrie und Dämpfungseffekte, sichtbar. Diese sind eine Folge der Hybridisierung mit den d-Zuständen. Der Beitrag der s- und p-Elektronen zur Magnetisierung ist aufgrund der geringen Besetzung klein und besitzt ein negatives Vorzeichen, was aus Neutronen-Streu-Experimenten [155, 156] bekannt und in Abbildung 3.4 zu erkennen ist. Das negative Vorzeichen kann in Analogie zum periodischen Anderson-Modell (siehe dazu z. B. die Diskussion in [157]) verstanden werden. Die s- und p-Elektronen können durch virtuelle Hybridisierungsprozesse mit den d-Zuständen Energie gewinnen. Da allerdings fast alle ↑-d-Zustände besetzt sind, haben vor allem s- und p-Elektronen mit ↓-Spin die Möglichkeit, Energie zu gewinnen.

In Abbildung 3.4 ist die Temperaturabhängigkeit der totalen und der partiellen Magnetisierungen dargestellt, wobei die s- und p-Magnetisierungen aufgrund der geringen Besetzung sehr klein sind und der besseren Darstellbarkeit wegen mit einem Faktor 10 multipliziert wurden. Mit Ausnahme der e_g-Magnetisierung verhalten sich die Magnetisierungskurven im Wesentlichen wie Brillouin-Funktionen. Die e_g-Magnetisierung besitzt

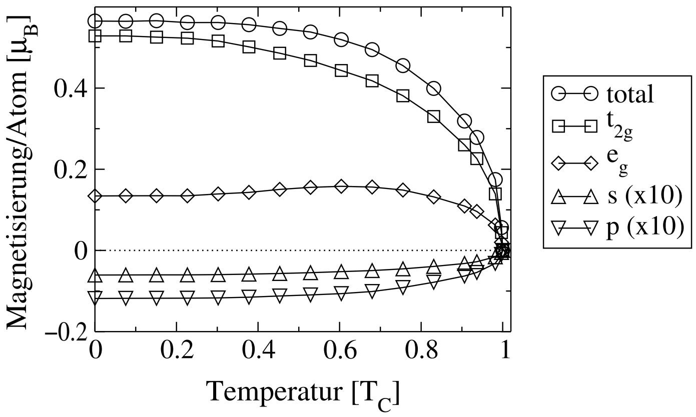


Abbildung 3.4: Magnetisierung als Funktion der Temperatur (in vielfachen der berechneten kritischen Temperatur $T_C = 1655\,\mathrm{K}$) für Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.5\,\mathrm{eV}$.

ein Maximum bei $T \approx 0.6\,T_C$. Auch dieser Punkt geht auf die Hybridisierung, diesmal auf die Hybridisierung zwischen e_g- und t_{2g}-Zuständen, zurück. Diese führt zu einem temperaturabhängigen Elektronen-Transfer aus den e_g- in die t_{2g}-Zustände (siehe Tabelle 3.2). Da Nickel ein starker Ferromagnet ist, führt dies zu einem Anstieg der e_g-Magnetisierung, während die t_{2g}-Magnetisierung neben der üblichen temperaturinduzierten Depolarisation eine zusätzliche Depolarisation (leichter Knick in Abbildung 3.4 bei etwa $0.3\,T_C$) erfährt. Aus dem Elektronen-Transfer und der daraus resultierenden Änderung der partiellen Magnetisierungen folgt auch, dass das Verhältnis $m_{e_g}/(m_{t_{2g}} + m_{e_g})$ mit der Temperatur größer wird, was sich mit Experimenten deckt [155, 156]. Bei $T = 0\,\mathrm{K}$ ergibt sich für dieses Verhältnis im Rahmen der hier vorgestellten Theorie ein Wert von 0.20, der mit dem gemessenen Wert von 0.19 gut übereinstimmt.

Das chemische Potential, die Besetzungen von s- und p-Zuständen als auch von t_{2g}- und e_g-Zuständen bzw. die Summe aus den letzten beiden sind für drei verschiedene Temperaturen (0 K, $0.9\,T_C$ und T_C) in Tabelle 3.2 angegeben. Die totale Besetzung ist durch Gleichung (3.18) festgelegt und besitzt den Wert 10, der infolge der nichtorthogonalen Basis von der Summe der partiellen Besetzungen abweichen kann (siehe Gleichung (3.9)). Abgesehen von dem oben erwähnten Elektronen-Transfer innerhalb der d-Orbitale, weisen diese Zahlen keine Besonderheiten auf. In der Tabelle 3.2 sind auch die zugehörigen Werte einer Rechnung im Rahmen der SOPT-HF angegeben, bei der die (orbital unabhängige) Doppelzählungskorrektur (2.56) anstelle der sonst verwendeten Doppelzählungskorrektur (2.55) (vergleiche Glg. (3.10)) benutzt wurde. Die ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung wurde in diesem Fall für die etwas kleineren Wechselwirkungsparameter $U = 2.3\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.46\,\mathrm{eV}$ reproduziert. Ein weiterer Unterschied ist in der Tatsache zu finden, dass bei der Verwendung der (orbital unabhängigen) Doppelzählungskorrektur (2.56) die e_g-Orbitale, im Vergleich zu den Resultaten im oberen Teil der Tabelle 3.2, stärker besetzt sind. Gemäß der Diskussion bzgl. der Magnetisierungskurven, hat dies zur Folge, dass das

T/T_C	μ [eV]	n^{sp}	$n^{\mathrm{t_{2g}}}$	$n^{\mathrm{e_g}}$	n^{d}
0.0	9.738	0.63	4.90	3.54	8.44
0.9	9.701	0.63	4.98	3.46	8.44
1.0	9.692	0.63	4.99	3.45	8.44
0.0 (DC)	9.723	0.63	4.85	3.59	8.44
0.0 (LDA)	9.186	0.58	4.93	3.57	8.50

Tabelle 3.2: Für drei verschiedene Temperaturen ist das chemische Potential μ, die Besetzung der s- und p-Zustände n^{sp} sowie der $\mathrm{t_{2g}}$-Zustände $n^{\mathrm{t_{2g}}}$, $\mathrm{e_g}$-Zustände $n^{\mathrm{e_g}}$ und die Summe der letzteren $n^{\mathrm{d}} = n^{\mathrm{t_{2g}}} + n^{\mathrm{e_g}}$ angegeben. Die totale Besetzung ist in allen Fällen $Z - 18 = 10$, aber wegen der nichtorthogonalen Basis unterscheidet sich diese von der Summe der partiellen Besetzungen (siehe (3.9)). Im unteren Teil sind die Werte für die Doppelzählungskorrektur (DC) nach Glg. (2.56) mit $U = 2.3\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.46\,\mathrm{eV}$ (siehe Text) und die LDA-Werte (LDA) also $U = 0$ und $J = 0$ angegeben.

Verhältnis $m_{\mathrm{e_g}}/(m_{\mathrm{t_{2g}}} + m_{\mathrm{e_g}})$ kleiner wird und den Wert 0.14 annimmt, der deutlich geringer ist als der experimentell ermittelte Wert von 0.19 [155, 156]. In der letzten Zeile der Tabelle 3.2 sind zum Vergleich die Besetzungen des freien Systems angegeben. Offensichtlich ist es für das wechselwirkende System energetisch günstiger, wenn die d-Elektronen teilweise in nicht wechselwirkende Zustände hybridisieren.

Der temperaturabhängige Depolarisationsprozess ist in Abbildung 3.5 etwas detaillierter dargestellt. Dort sind die totalen Zustandsdichten für drei Temperaturen (0 K, 0.9 T_C und T_C) gezeichnet. Man erkennt, dass der temperaturabhängige Unterschied zwischen $\uparrow$- und $\downarrow$-Zustandsdichten mehr oder weniger durch eine starre Verschiebung gegeben ist, die für $T \to T_C$ verschwindet. Die kritische Temperatur stellte sich in den vorliegenden Rechnungen zu $T_C = 1655\,\mathrm{K}$ ein und ist damit um einen Faktor ≈ 2.6 größer als die experimentell ermittelte Curie-Temperatur von 624 K [151]. Der große Wert für die kritische Temperatur ist möglicherweise auf den Molekularfeldcharakter der SOPT-HF zurückzuführen. Es sei jedoch bemerkt, dass eine Hartree-Fock-Rechnung für die gleichen Wechselwirkungsparameter ($U = 2.47\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.5\,\mathrm{eV}$) ein T_C von 2500 K bei einer totalen ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung von 0.57 μ_B ergibt. Allerdings liefert die Hartree-Fock-Näherung auch für die anderen beiden ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle, Kobalt und Eisen, ferromagnetische Lösungen bei moderaten Wechselwirkungsstärken, was im Rahmen der SOPT-HF nicht der Fall ist. So ergab die SOPT-HF für Kobalt[6] bei vergleichsweise großen Wechselwirkungsparametern ($U \approx 5\,\mathrm{eV}$, $J \approx 1\,\mathrm{eV}$) eine magnetische Lösung, die in etwa den auf die fcc-Struktur extrapolierten Wert der ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung von 1.54 μ_B [151]

---

[6] Obwohl Kobalt bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur hcp-Struktur und erst bei Temperaturen oberhalb 450 K fcc-Struktur besitzt (für Temperaturen dazwischen koexistieren beide strukturellen Phasen [151]), wurde der Einfachheit halber für den gesamten Temperaturbereich von einer fcc-Struktur ausgegangen, da in dieser Struktur der magnetische Phasenübergang ($T_C = 1390\,\mathrm{K}$ [151]) vollzogen wird.

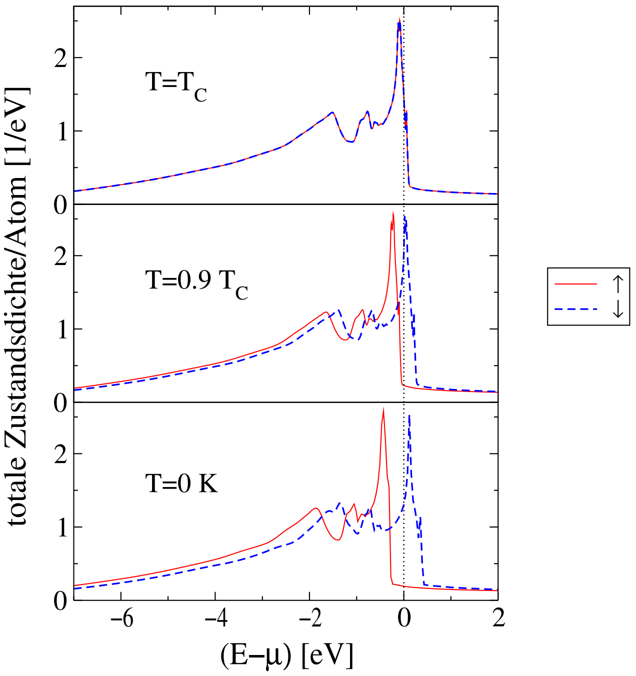


Abbildung 3.5: Totale Zustandsdichten für Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ und drei verschiedene Temperaturen.

reproduziert. Jedoch ist die Anwendbarkeit der Störungstheorie für diese Wechselwirkungsstärken im Vergleich zur freien Bandbreite, die in etwa der von Nickel entspricht, fragwürdig. Im Fall von Eisen[7] mit vergleichbarer freier Bandbreite führten die Parameter $U = 5\,\mathrm{eV}$ und $J = 1\,\mathrm{eV}$ zu einer ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung von lediglich $0.87\,\mu_\mathrm{B}$, die deutlich unter der experimentell ermittelten Spinmagnetisierung ($2.07\,\mu_\mathrm{B}$ [151]) liegt.

Die Frage, warum die SOPT-HF im Fall von Nickel, im Gegensatz zu Kobalt und Eisen, für realistische Wechselwirkungsstärken ferromagnetische Lösungen liefert, kann hier nicht endgültig geklärt werden. So ist ein Einfluss der Gitterstruktur bzw. der materialspezifischen freien Zustandsdichte, die, wie man aus Untersuchungen des Einband-Hubbard-Modells weiß, Auswirkungen auf die magnetische Stabilität haben kann (siehe beispielsweise [131]), nicht auszuschließen. Es könnte auch vermutet werden, dass der Ferromagnetismus in Nickel im Rahmen der SOPT-HF hauptsächlich auf den Hartree-Fock-Anteil der SOPT-HF-Selbstenergie zurückgeht. Denn, wie bereits erwähnt, lieferte die Hartree-Fock-Näherung bei allen drei untersuchten Materialien ferromagnetische Lösungen für plausible Wechselwirkungsstärken. Diese Lösungen gingen jedoch bei einem „adiabatischen Einschalten“ des Beitrags der zweiten Ordnung

$$\Sigma_\sigma^L(E,\lambda) = \Sigma_\sigma^{(\mathrm{HF})L} + \lambda \Sigma_\sigma^{(\mathrm{SOC})L}(E)\,, \quad \lambda = 0 \to 1 \tag{3.21}$$

---

[7] Auch Eisen vollzieht einen strukturellen Phasenübergang von der bcc- in die fcc-Struktur. Die Temperatur des strukturellen Phasenübergangs liegt jedoch oberhalb der magnetischen Übergangstemperatur [151].

für Eisen und Kobalt verloren, blieben aber bei Nickel erhalten. Untersuchungen des Einband-Hubbard-Modells zeigten, dass die Berücksichtigung von Dämpfungseffekten den Ferromagnetismus destabilisiert (vgl. Referenz [129]). Dieser Trend wird durch das „adiabatische Einschalten“ für Eisen und Kobalt bestätigt. Bei Nickel dagegen sind die Dämpfungseffekte geringer, weshalb der Ferromagnetismus kaum destabilisiert wird. Als ein Maß für die Größe der Dämpfungseffekte kann im Fall der SOPT-HF das Integral über den Imaginärteil der Selbstenergie angesehen werden. Für dieses Integral erhält man gemäß Referenz [49] und unter Verwendung von Gleichung (3.13)

$$\begin{aligned}
&-\frac{1}{\pi}\int \mathrm{d}E\,\mathrm{Im}\left\{\Sigma^{L}_{\sigma}(E+\mathrm{i}0^{+})\right\} \qquad (3.22)\\
&\quad=\sum_{L_1,L_2,L_3} U_{LL_1L_3L_2}\Big\{U_{L_3L_2LL_1}\left(n^{(\mathrm{HF})L_3}_{\sigma}\left(n^{(\mathrm{HF})L_2}_{-\sigma}-n^{(\mathrm{HF})L_1}_{-\sigma}\right)+n^{(\mathrm{HF})L_1}_{-\sigma}\left(1-n^{(\mathrm{HF})L_2}_{-\sigma}\right)\right)\\
&\quad+\left(U_{L_3L_2LL_1}-U_{L_3L_2L_1L}\right)\left(n^{(\mathrm{HF})L_3}_{\sigma}\left(n^{(\mathrm{HF})L_2}_{\sigma}-n^{(\mathrm{HF})L_1}_{\sigma}\right)+n^{(\mathrm{HF})L_1}_{\sigma}\left(1-n^{(\mathrm{HF})L_2}_{\sigma}\right)\right)\Big\}.
\end{aligned}$$

Der Hartree-Fock-Erwartungswert der Besetzungszahl $n^{(\mathrm{HF})L}_{\sigma}$ ergibt sich aus der Hartree-Fock-Spektraldichte (3.14). Da sich Nickel im Gegensatz zu den anderen beiden Materialien dichter am Grenzfall der vollen 3d-Orbitale befindet, nimmt das Integral (3.22) einen vergleichsweise geringen Wert an. Hinzu kommt, dass für Nickel im Rahmen der hier vorgestellten Rechnung $n^{L}_{\sigma} < n^{(\mathrm{HF})L}_{\sigma} \lesssim 1$ gilt.

Im Folgenden soll nun ein weiterer Ansatz diskutiert werden, von dem bekannt ist, dass dieser im Einband-Hubbard-Modell eine qualitativ gute Beschreibung der Situation starker Wechselwirkungen liefert.

3.2.3 Hubbard-I-Ansatz

Wie in Referenz [88] gezeigt wird, kann der Hubbard-I-Ansatz [40] als Interpolation zwischen zwei Grenzfällen interpretiert werden. Zum einen handelt es sich dabei um den Fall des freien Systems und zum anderen um den atomaren Limes. Um die Interpolation einzusehen, bietet sich zunächst die Umformung der Bewegungsgleichung (3.4) in folgender Weise (Dyson-Gleichung) an

$$\left(\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}(E)\right)^{-1}=\left(\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{\mathbf{k}\sigma}(E)\right)^{-1}-\frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{\Sigma}}_{\mathbf{k}\sigma}(E)\,. \tag{3.23}$$

$\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{\mathbf{k}\sigma}(E)$ ist die freie Green-Funktion, die man mit H_0 statt H in Glg. (3.1) erhält

$$\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{\mathbf{k}\sigma}(E)=\frac{\hbar}{(E+\mu)\,\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}-\hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}}}\,. \tag{3.24}$$

Nun wird ein Ensemble von Atomen betrachtet, die unendlich weit von einander entfernt und somit entkoppelt sind

$$H^{\mathrm{AT}}=\sum_{i} H^{\mathrm{at}}_{i}\,. \tag{3.25}$$

Die entsprechenden atomaren Hamilton-Operatoren sind dann durch

$$H_i^{\mathrm{at}} = \sum_{L,\sigma} T_\sigma^L \, a_{iL\sigma}^\dagger a_{iL\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\sigma,\sigma', \\ L_1,\ldots,L_4}} U_{L_1L_2L_4L_3} \, a_{iL_1\sigma}^\dagger a_{iL_2\sigma'}^\dagger a_{iL_3\sigma'} a_{iL_4\sigma} \tag{3.26}$$

gegeben. Zugrunde liegt hier die Basis (2.32). Da die Atome jedoch nichts von einander wissen ($s_{ii'}^{LL'} \rightarrow \delta_{ii'}\delta_{LL'}$), gelten für die atomaren Operatoren $a_{iL\sigma}^\dagger$ und $a_{iL\sigma}$ die üblichen (orthonormalen) Vertauschungsrelationen

$$[a_{iL\sigma}, a_{i'L'\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{ii'} \, \delta_{LL'} \, \delta_{\sigma\sigma'} \, , \quad [a_{iL\sigma}, a_{i'L'\sigma'}]_+ = 0 \, . \tag{3.27}$$

Der Wechselwirkungsterm des atomaren Problems (3.26), der durch die Coulomb-Matrix eindeutig festgelegt ist, liefert für die Situation eines einzelnen Elektrons keinen Beitrag. Demzufolge sind die Ein-Teilchen-Energien, also die spin- und orbitalabhängigen Schwerpunkte T_σ^L, unbestimmt [45] und dienen hier zur Erfüllung der Bedingung, dass die Mittelung über das Ensemble der Atome genauso viele Elektronen pro Atom, Orbital und Spinrichtung liefert, wie das Bandproblem (2.40)

$$\langle a_{iL\sigma}^\dagger a_{iL\sigma} \rangle^{(\mathrm{at})} \overset{!}{=} n_\sigma^L \, . \tag{3.28}$$

Die Dyson-Gleichung der atomaren Green-Funktion $G_\sigma^{(\mathrm{at})L}(E) = \langle\langle a_{iL\sigma}; a_{iL\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E^{(\mathrm{at})}$ liest sich dann als

$$\left(G_\sigma^{(\mathrm{at})L}(E)\right)^{-1} = \left(G_\sigma^{(0,\mathrm{at})L}(E)\right)^{-1} - \frac{1}{\hbar} \Sigma_\sigma^{(\mathrm{at})L}(E) \tag{3.29}$$

mit der freien atomaren Green-Funktion

$$G_\sigma^{(0,\mathrm{at})L}(E) = \frac{\hbar}{E + \mu - T_\sigma^L} \, . \tag{3.30}$$

Wird die atomare Selbstenergie $\Sigma_\sigma^{(\mathrm{at})L}(E)$ aus (3.29) nun in die Dyson-Gleichung der Gitter-Green-Funktion (3.23) eingesetzt, so erhält man die Hubbard-I-Green-Funktion

$$\left(\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}^{(\mathrm{HI})}(E)\right)^{-1} = \left(\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(E)\right)^{-1} - \left(\hat{\mathbf{G}}_\sigma^{(0,\mathrm{at})}(E)\right)^{-1} + \left(\hat{\mathbf{G}}_\sigma^{(\mathrm{at})}(E)\right)^{-1} \, . \tag{3.31}$$

Wie bereits erwähnt, reproduziert diese Green-Funktion den Grenzfall verschwindender Wechselwirkung, da

$$\hat{\mathbf{G}}_\sigma^{(\mathrm{at})}(E) \overset{U=J=0}{=} \hat{\mathbf{G}}_\sigma^{(0,\mathrm{at})}(E) \tag{3.32}$$

gilt. Im atomaren Limes bzw. im Grenzfall unendlich großen Gitterabstandes wird die Überlappmatrix (2.33) diagonal

$$s_{ii'}^{LL'} \xrightarrow{\mathrm{AL}} \delta_{ii'}\delta_{LL'} \tag{3.33}$$

und die Elektronen sind an den Gitterplätzen fixiert. Demzufolge gilt für die Hopping-Matrix

$$t_{ii'}^{LL'} \xrightarrow{\text{AL}} t_{ii}^{LL'}\,\delta_{ii'} = t_0^L\,\delta_{ii'}\,\delta_{LL'}\,. \tag{3.34}$$

Ferner folgt aus der Bedingung (3.28), dass im atomaren Limes $T_\sigma^L = t_0^L$ gelten muss und man erhält

$$\hat{\mathbf{G}}_{\mathbf{k}\sigma}^{(0)}(E) \overset{\text{AL}}{=} \hat{\mathbf{G}}_\sigma^{(0,\text{at})}(E)\,. \tag{3.35}$$

Diese Beziehung zieht nach sich, dass die Hubbard-I-Green-Funktion (3.31) auch den atomaren Limes erfüllt.

Es verbleibt nun die Berechnung der atomaren Green-Funktion $G_\sigma^{(\text{at})L}(E)$. Im Einband-Hubbard-Modell bietet sich dafür die Lösung gemäß der Bewegungsgleichungsmethode an, da die Bewegungsgleichungshierarchie [88] in zweiter Stufe entkoppelt. Jedoch ist dies infolge des Multiband-Charakters des hier betrachteten Problems (3.26) nicht der Fall. Aus diesem Grunde wird die atomare Green-Funktion durch numerisch exakte Diagonalisierung des Hamilton-Operators (3.26) ermittelt. Im Folgenden wird das atomare Problem nur für die d-Elektronen betrachtet, da die s- und p-Zustände wegen der fehlenden Wechselwirkung keinen Beitrag zur atomaren Selbstenergie in Gleichung (3.31) liefern. Es soll nun eine geeignete Basis $|I\rangle$ gewählt werden, die es erlaubt, den Hamilton-Operator (3.26) durch Matrixdiagonalisierung in Diagonalgestalt

$$\mathcal{H}^{\text{at}} = \sum_{I,I'} |I\rangle \mathcal{H}_{II'}^{\text{at}} \langle I'| = \sum_{\Gamma} |\Gamma\rangle E_\Gamma \langle \Gamma|\,, \tag{3.36}$$

mit den Matrixelementen $\mathcal{H}_{II'}^{\text{at}} = \langle I|\mathcal{H}^{\text{at}}|I'\rangle$ und den Eigenwerten E_Γ, zu bringen. Da die Atome des Ensembles wegen der fehlenden Kopplung zwischen den Atomen isoliert sind, faktorisieren die thermodynamischen Erwartungswerte des Problems (3.25) und es genügt die Betrachtung eines Atoms, weshalb der Ortsindex i unterdrückt werden kann. Da dem Formalismus der Green-Funktion die Mittelung in der großkanonischen Gesamtheit zugrunde liegt, soll hier $\mathcal{H}^{\text{at}} = H^{\text{at}} - \mu N^{\text{at}}$ verwendet werden (siehe Gleichung (3.1)). Dabei ist N^{at} der atomare Gesamtteilchenzahloperator und μ das chemische Potential. Zunächst überzeugt man sich davon, dass die Gesamtzahl der $\uparrow$- und $\downarrow$-Elektronen, $N_\uparrow$ und $N_\downarrow$, gute Quantenzahlen des atomaren Problems darstellen

$$\sum_L [n_{L\sigma}, H^{\text{at}}]_- = 0\,, \tag{3.37}$$

mit $n_{L\sigma} = a_{L\sigma}^\dagger a_{L\sigma}$. Damit lässt sich eine entsprechende Fock-Basis [88] in folgender Weise wählen

$$|I\rangle = |N_\uparrow, N_\downarrow; I_\uparrow, I_\downarrow\rangle = |N_\uparrow; n_{1\uparrow} \dots n_{5\uparrow}\rangle \otimes |N_\downarrow; n_{1\downarrow} \dots n_{5\downarrow}\rangle\,. \tag{3.38}$$

Hier nummeriert I_σ die $\binom{5}{N_\sigma} = \frac{5!}{N_\sigma!(5-N_\sigma)!}$ möglichen Konfigurationen, während $n_{L\sigma}$ angibt, ob das Orbital L mit einem Elektron des Spins σ besetzt (1) oder unbesetzt (0) ist.

Für das Skalarprodukt zweier Fock-Zustände gilt

$$\langle I|I'\rangle = \delta_{N_\uparrow,N'_\uparrow}\,\delta_{N_\downarrow,N'_\downarrow}\prod_{L,\sigma}^{I_\sigma,I'_\sigma}\delta_{n_{L\sigma},n'_{L\sigma}} = \delta_{N_\uparrow,N'_\uparrow}\,\delta_{N_\downarrow,N'_\downarrow}\,\delta_{I_\uparrow,I'_\uparrow}\,\delta_{I_\downarrow,I'_\downarrow}\,. \tag{3.39}$$

Wendet man einen Erzeugungsoperator auf einen Zustand der Fock-Basis (3.38) an, so geschieht dies in folgender Weise

$$\begin{aligned} &a^\dagger_{L\uparrow}|N_\uparrow;\ldots n_{L\uparrow}\ldots\rangle\otimes|N_\downarrow;\ldots n_{L\downarrow}\ldots\rangle \\ &\quad=\delta_{n_{L\uparrow},0}\,(-1)^{N_{L\uparrow}}|N_\uparrow+1;\ldots n_{L\uparrow}+1\ldots\rangle\otimes|N_\downarrow;\ldots n_{L\downarrow}\ldots\rangle \end{aligned} \tag{3.40a}$$

bzw.

$$\begin{aligned} &a^\dagger_{L\downarrow}|N_\uparrow;\ldots n_{L\uparrow}\ldots\rangle\otimes|N_\downarrow;\ldots n_{L\downarrow}\ldots\rangle \\ &\quad=\delta_{n_{L\downarrow},0}\,(-1)^{N_\uparrow+N_{L\downarrow}}|N_\uparrow;\ldots n_{L\uparrow}\ldots\rangle\otimes|N_\downarrow+1;\ldots n_{L\downarrow}+1\ldots\rangle\,, \end{aligned} \tag{3.40b}$$

wobei die Abkürzung $N_{L\sigma}=\sum_{L'=1}^{L-1}n_{L'\sigma}$ verwendet wurde. Zusammen mit dem Skalarprodukt (3.39) erhält man schließlich die Erzeugungsoperatoren in Matrixdarstellung, hier beispielsweise für den Erzeugungsoperator $a^\dagger_{L\uparrow}$:

$$a^\dagger_{L\uparrow} = \sum_{I,I'}|I\rangle\langle I|a^\dagger_{L\uparrow}|I'\rangle\langle I'| \tag{3.41}$$

$$= \sum_{\substack{N_\uparrow,N_\downarrow,\\ I_\uparrow,I'_\uparrow,I_\downarrow}}|N_\uparrow+1,N_\downarrow;I_\uparrow,I_\downarrow\rangle\Big(\delta_{n'_{L\uparrow},0}(-1)^{N'_{L\uparrow}}\prod_{L}^{I_\uparrow,I'_\uparrow}\delta_{n_{L\uparrow},n'_{L\uparrow}}\Big)\langle N_\uparrow,N_\downarrow;I'_\uparrow,I_\downarrow|\,.$$

Die Matrixdarstellung der Vernichtungsoperatoren ergibt sich durch Adjungieren der entsprechenden Erzeugungsoperatoren. Mithilfe der Konstruktionsoperatoren lässt sich dann der komplette Hamilton-Operator (3.26) als Matrix in der Fock-Basis (3.38) schreiben. Die resultierende Matrix ist dann blockdiagonal bzgl. der ↑- und ↓-Teilchenzahlen

$$\mathcal{H}^{\mathrm{at}} = \sum_{N_\uparrow,N_\downarrow}\sum_{\substack{I_\uparrow,I_\downarrow,\\ I'_\uparrow,I'_\downarrow}}|N_\uparrow,N_\downarrow;I_\uparrow,I_\downarrow\rangle\,\mathcal{H}^{\mathrm{at}}_{I_\uparrow I_\downarrow,I'_\uparrow I'_\downarrow}(N_\uparrow,N_\downarrow)\,\langle N_\uparrow,N_\downarrow;I'_\uparrow,I'_\downarrow|\,, \tag{3.42}$$

wodurch sich die Dimension der zu diagonalisierenden Matrizen auf $\binom{5}{N_\uparrow}^2\binom{5}{N_\downarrow}^2$ reduziert. Hat man sich dann vermöge der diagonalisierenden unitären Transformation $U_{\Gamma I}$ die Eigenwerte E_Γ beschafft, kann die atomare Green-Funktion über die Spektraldarstellung von Green-Funktion und Spektraldichte

$$\langle\langle a_{iL\sigma};a^\dagger_{iL\sigma}\rangle\rangle^{(\mathrm{at})}_E = \frac{\hbar}{\Xi}\sum_{\Gamma,\Gamma'}\frac{|\langle\Gamma|a^\dagger_{iL\sigma}|\Gamma'\rangle|^2\,\left(\mathrm{e}^{-\beta E_\Gamma}+\mathrm{e}^{-\beta E_{\Gamma'}}\right)}{E-(E_\Gamma-E_{\Gamma'})} \tag{3.43}$$

berechnet werden. Der Operator $a^\dagger_{iL\sigma}$ wird mittels der Transformation $U_{\Gamma I}$ in der Basis $\{|\Gamma\rangle\}$ dargestellt. Die großkanonische Zustandssumme ist durch

$$\Xi = \sum_{\Gamma} \langle \Gamma | \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{H}} | \Gamma \rangle = \sum_{\Gamma} \mathrm{e}^{-\beta E_\Gamma} \tag{3.44}$$

gegeben. Im Gegensatz zum atomaren Limes des Einband-Hubbard-Modells haben die Bandschwerpunkte T^L_σ aus Gleichung (3.26) hier einen nichttrivialen Einfluss, sowohl auf die Pole der Green-Funktion als auch auf deren Gewichte (Nenner bzw. Zähler unter der Summe in Gleichung (3.43)).

Im atomaren Einband-Modell ist die Bandbesetzung ($\sum_L n_{L\sigma} \to n_\sigma$) eine gute Quantenzahl. Daraus folgt, dass die Fock-Basis (3.38) hier bereits die Basis ist, in der der Hamilton-Operator Diagonalgestalt besitzt. Im atomaren Einband-Modell sind die Pole der σ-Green-Funktion dann durch $T_\sigma - \mu$ und $T_\sigma - \mu + U$ gegeben, sodass diese durch eine Änderung der Bandschwerpunkte einfach verschoben werden. Auch die Gewichte sind leicht anzugeben ($1 - \langle n_{-\sigma}\rangle^{(\mathrm{at})}$ für den unteren und $\langle n_{-\sigma}\rangle^{(\mathrm{at})}$ für den oberen Pol der σ-Green-Funktion) und können in Abhängigkeit von den Bandschwerpunkten nur Werte von 0, 1/2 und 1 annehmen. Um dennoch einen sinnvollen Zusammenhang zwischen atomarem Problem und Gitterproblem im Einband-Fall herzustellen, werden die Gewichte durch die Erwartungswerte der Besetzungszahl des Gitterproblems (siehe Bedingung (3.28)) ersetzt. Da im Einband-Fall ein analytischer Ausdruck für die atomare Green-Funktion angegeben werden kann, wird die Bedingung (3.28) direkt in diesen Ausdruck eingesetzt und die Schwerpunkte können fixiert werden ($T_\sigma = t_0$)[8], was dann der üblichen Hubbard-I-Prozedur im Einband-Modell entspricht.

Bevor nun Resultate des eben beschriebenen Ansatzes vorgestellt werden, noch eine Bemerkung zur Berechnung von Erwartungswerten in der atomaren Situation. Diese werden für einen beliebigen N-Teilchen Operator O unmittelbar über die Definition des thermodynamischen Erwartungswertes

$$\langle O \rangle^{(\mathrm{at})} = \frac{1}{\Xi} \sum_{\Gamma} \langle \Gamma | O | \Gamma \rangle \tag{3.45}$$

berechnet. Insofern kann im atomaren Problem auch der Erwartungswert des Gesamtspins $S^{(\mathrm{at})}$

$$\hbar^2 S^{(\mathrm{at})}(S^{(\mathrm{at})} + 1) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\Gamma} \sum_{L,L'} \langle \Gamma | \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{H}} \mathbf{S}_L \mathbf{S}_{L'} | \Gamma \rangle \tag{3.46}$$

berechnet werden. Der Spinoperator ist als

$$\mathbf{S}_L = \frac{\hbar}{2} \left(\left(a^\dagger_{L\uparrow} a_{L\downarrow} + a^\dagger_{L\downarrow} a_{L\uparrow} \right), \mathrm{i} \left(a^\dagger_{L\downarrow} a_{L\uparrow} - a^\dagger_{L\uparrow} a_{L\downarrow} \right), \left(n_{L\uparrow} - n_{L\downarrow} \right) \right) \tag{3.47}$$

---

[8] Ersetzt man dagegen den Schwerpunkt durch eine höhere Korrelationsfunktion, die so genannte spinabhängige Bandverschiebung ($T_\sigma = B_{-\sigma}$), so ergibt sich der Spektraldichteansatz des Einband-Hubbard-Modells [158].

definiert. Gemäß der ersten Hundschen Regel wird der Gesamtspin $S^{(\mathrm{at})}$ einen maximalen Wert annehmen. Dafür sorgt die so genannte Hundsche Kopplung. Wird nämlich der Wechselwirkungsterm in (3.26) mithilfe der Spinoperatoren (3.47) umgeschrieben

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{I}}^{\mathrm{at}} = & \frac{1}{2}\sum_{L,\sigma} U_{LLLL}\, n_{L\sigma} n_{L-\sigma} && \text{(3.48a)}\\
& -\frac{1}{\hbar^2}\sum_{L\neq L'} U_{LL'L'L}\, \mathbf{S}_L \mathbf{S}_{L'} && \text{(3.48b)}\\
& +\frac{1}{4}\sum_{L\neq L'} (2\,U_{LL'LL'} - U_{LL'L'L})\,(n_{L\uparrow}+n_{L\downarrow})(n_{L'\uparrow}+n_{L'\downarrow}) && \text{(3.48c)}\\
& +\sum_{L\neq L'} U_{LLL'L'}\, a^{\dagger}_{L\uparrow} a^{\dagger}_{L\downarrow} a_{L'\downarrow} a_{L'\uparrow} && \text{(3.48d)}\\
& +\frac{1}{2}\sum_{\substack{\sigma,\sigma',\\ L_1\neq\ldots\neq L_4}} U_{L_1L_2L_4L_3}\, a^{\dagger}_{L_1\sigma} a^{\dagger}_{L_2\sigma'} a_{L_3\sigma'} a_{L_4\sigma}\,, && \text{(3.48e)}
\end{aligned}
$$

so ist in dem Term (3.48b) die Hundsche Kopplung zu erkennen. Da $U_{LL'L'L} > 0$ gilt, wird die Hundsche Kopplung für den Fall eines nicht verschwindenden Austauschwechselwirkungsparameters J die parallele Ausrichtung der Elektronenspins unterschiedlicher Orbitale bevorzugen.

3.2.4 Resultate des Hubbard-I-Ansatzes

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der numerischen Auswertung des eben eingeführten Hubbard-I-Ansatzes abermals für fcc-Nickel diskutiert. Dabei sind die Wechselwirkungsparameter die gleichen wie in Abschnitt 3.2.2 ($U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$). Zum Auffinden einer ferromagnetischen Lösung wurde die paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi(T) = \mu_0 \frac{\partial m(T)}{\partial B_0} \tag{3.49}$$

berechnet. Dabei ist μ_0 die Permeabilitätskonstante und $m = (n_\uparrow - n_\downarrow)\,\mu_{\mathrm{B}}$ die totale Magnetisierung, die sich als Folge des parallel zur Quantisierungsachse gerichteten äußeren Magnetfeldes B_0 in der paramagnetischen Phase einstellt.[9] In der Nähe eines ferromagnetischen Phasenübergangs zweiter Ordnung divergiert die paramagnetische Suszeptibilität (3.49) (siehe z. B. [88]). Für Temperaturen $T \geq 250\,\mathrm{K}$ war jedoch die inverse Suszeptibilität größer als null und die Extrapolation von $\chi^{-1}(T)$ lieferte eine Nullstelle bei negativen Temperaturen. Damit können zwar keine Phasenübergänge erster Ordnung ausgeschlossen werden, diese stünden aber auch im Widerspruch zum Experiment, denn die ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle weisen Phasenübergänge zweiter Ordnung auf.

---

[9] Das Magnetfeld B_0 hatte in den numerischen Simulationen einen Wert von $\mu_{\mathrm{B}} B_0 = 0.1\,\mathrm{eV}$

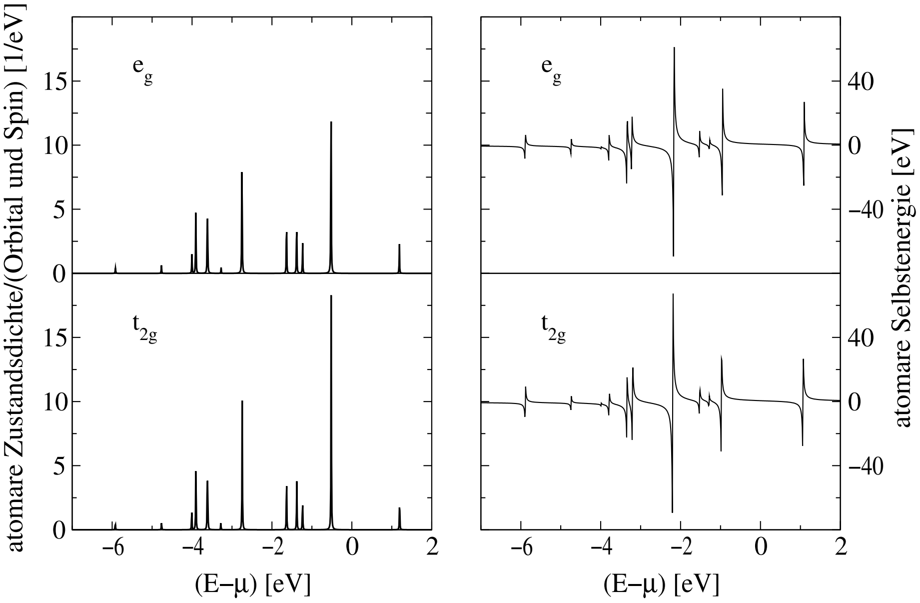


Abbildung 3.6: Atomare Zustandsdichten (links) und Selbstenergien (rechts) für Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $T = 250\,\mathrm{K}$. Jeweils oben bzw. unten sind die entsprechenden Größen für t$_{2g}$- und e$_g$-Zustände dargestellt.

Wie gemäß Gleichung (3.48) zu erwarten war, besitzen die atomaren Zustände gleicher Teilchenzahl aber unterschiedlichen Gesamtspins ($\sum_{L,L'} \mathbf{S}_L \mathbf{S}_{L'}$) für $J = 0\,\mathrm{eV}$ dieselbe Energie. Diese Entartung wird bereits für ein sehr kleines $J > 0$ aufgehoben. Für die oben genannten Wechselwirkungsparameter und $T = 250\,\mathrm{K}$ nimmt der Erwartungswert des Gesamtspins den Wert $S^{(\mathrm{at})} = 0.8\,\mu_\mathrm{B}$ an, wobei die Gesamtbesetzung der d-Orbitale $n^\mathrm{d} = 8.45$ und somit 1.55 vom maximalen Wert entfernt ist. Die lokalen Momente verschiedener Gitterplätze, die durch $S^{(\mathrm{at})}$ repräsentiert werden, ordnen jedoch nicht. Bereits aus dem Einband-Hubbard-Modell ist bekannt, dass der Hubbard-I-Ansatz nur unter sehr extremen Bedingung [129] eine Ordnung der lokalen Momente vorhersagt. Die magnetische Ordnung wird jedoch stabilisiert, wenn die so genannte spinabhängige Bandverschiebung [158, 129] berücksichtigt wird. Auf diese Weise beinhaltet die Selbstenergie auch Informationen über die Hopping-Prozesse der Elektronen, die als Kopplung der lokalen Momente an unterschiedlichen Gitterplätzen aufgefasst werden können.

Dennoch ist es recht instruktiv, sich die Resultate in der paramagnetischen Phase anzusehen. Auf der linken Seite der Abbildung 3.6 sind für $T = 250\,\mathrm{K}$ die atomaren Zustandsdichten für t$_{2g}$- (unten) und e$_g$-Zustände (oben) gezeigt, die hier nicht mit dem Entartungsgrad multipliziert wurden. Entsprechend der Vielfältigkeit der Coulomb-Matrix ist auch die Zahl der Anregungsenergien hoch. Es fällt auf, dass die Anregungsenergien bzgl. der beiden d-Charaktere entartet sind, lediglich die Gewichte unterscheiden sich. Zusammen mit der freien atomaren Green-Funktion (3.30) erhält man dann über die

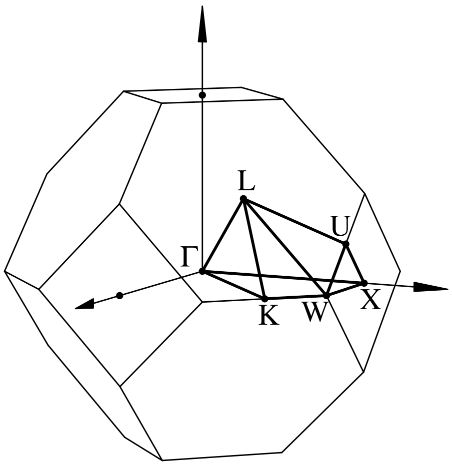


Abbildung 3.7: Brillouin-Zone und irreduzible Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Letztere ist durch die (dicken) Linien begrenzt, die die Hochsymmetriepunkte verbinden (siehe z. B. [159]).

Dyson-Gleichung (3.29) die Selbstenergien, deren Realteile auf der rechten Seite der Abbildung 3.6 dargestellt sind. Gemäß der Kramers-Kronig-Relation, die wie für die SOPT-HF-Selbstenergiebeiträge zweiter Ordnung (3.13) auch hier gilt, besitzt die Selbstenergie in Abbildung 3.6 einen Imaginärteil, der aus einer Summe von δ-Peaks besteht. Da die Positionen dieser δ-Peaks mit den Polen des Realteils übereinstimmen, hat der Imaginärteil keine weitere Bedeutung und die Selbstenergie des atomaren Problems kann als rein reell betrachtet werden. Die Pole der Selbstenergien werden einerseits Aufspaltungen und andererseits ein erhebliches Narrowing der Energiebänder zur Folge haben.

Um nun die Energiebänder näher zu betrachten, wird ein Weg gemäß der Hochsymmetrierichtungen durch die Brillouin-Zone gewählt. Entlang dieses Weges sollen dann die Quasiteilchenenergien, die die Energiebänder bilden, dargestellt werden. In Abbildung 3.7 ist die Brillouin-Zone des fcc-Gitters dargestellt. Der irreduzible Teil der Brillouin-Zone ist ebenfalls eingezeichnet und wird durch die (dicken) Linien begrenzt, die die bezeichneten Hochsymmetriepunkte [159] verbinden.

Die Quasiteilchenenergien $E_{n\mathbf{k}\sigma}$ sind die Anregungsenergien des Systems und erfüllen, da die Selbstenergie im Wesentlichen reell ist, folgende Gleichung (vgl. [88] und Gleichung (2.43))

$$\left(\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1/2}\left(\hat{\mathbf{t}}_{\mathbf{k}}+\hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E_{n\mathbf{k}\sigma}-\mu)\right)\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{k}}^{-1/2}-E_{n\mathbf{k}\sigma}\,\mathbb{1}\right)\mathbf{v}_{n\mathbf{k}\sigma}=0\,. \tag{3.50}$$

Das Betragsquadrat der Komponente L der Eigenvektoren $|v^L_{n\mathbf{k}\sigma}|^2$ gibt im Übrigen Auskunft über den orbitalen Charakter L, der den Quasiteilchenenergien $E_{n\mathbf{k}\sigma}$ zugeordnet ist. Die Quasiteilchenenergien sind im unteren Teil der Abbildung 3.8 entlang des angegebenen Weges durch die Brillouin-Zone dargestellt (der Punkt X′ liegt in der benachbarten Brillouin-Zone). Ferner sind die totale Quasiteilchenzustandsdichte (rechts unten) und die

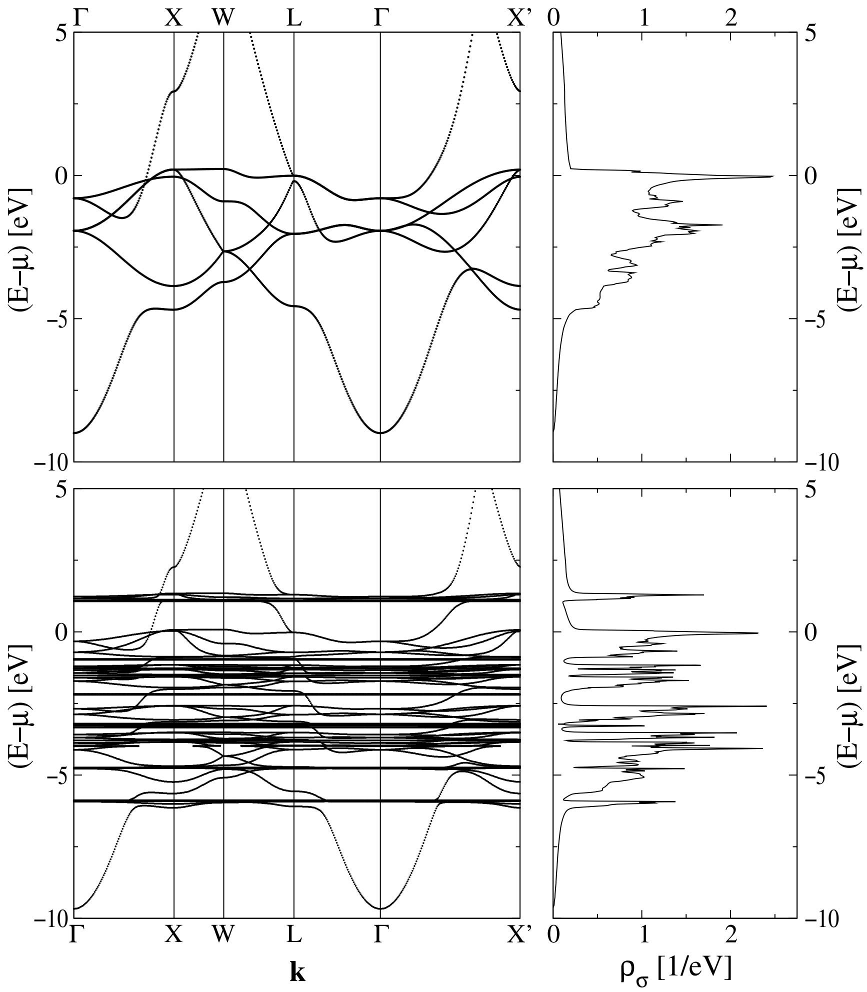


Abbildung 3.8: Quasiteilchenenergien und totale Zustandsdichte für Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $T = 250\,\mathrm{K}$ im Rahmen des Hubbard-I-Ansatzes (unten, siehe (3.50)). Im oberen Teil sind die entsprechenden Größen für $U = J = 0\,\mathrm{eV}$ (siehe Gleichung (2.43)) dargestellt.

freie Bandstruktur $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ aus Gleichung (2.43) sowie die freie totale Zustandsdichte (oben) dargestellt. Erwartungsgemäß sind enorm viele und vor allem flache Bänder zu sehen. Darunter befindet sich auch ein dispersionsloses Band bei etwa $-6\,\mathrm{eV}$, das einen entsprechenden Peak in der Quasiteilchenzustandsdichte zur Folge hat. Schon bei den hier gewählten kleinen Wechselwirkungsparametern liefert also der Hubbard-I-Ansatz im Rahmen des Multiband-Modells eine ausgeprägte Peak-Struktur der Zustandsdichte und insbesondere einen „Ni-6 eV-Satelliten“. Bedenkt man aber, dass der diskutierte Ansatz für starke Wechselwirkungen gültig sein sollte, so müssten die Wechselwirkungsparameter deutlich größer gewählt werden, um die Anwendung des Hubbard-I-Ansatzes vertreten zu können. Erhöht man allerdings die Wechselwirkungsparameter beispielsweise um einen

Faktor Zwei, dann ist der Peak, der jetzt bei ca. $-6\,\mathrm{eV}$ liegt, bei $\approx -12\,\mathrm{eV}$ zu finden und somit sicherlich nicht mit Experimenten vereinbar.

3.3 PES-Intensitäten für Nickel

Um das aktuelle Kapitel „Ein-Teilchen-Spektroskopien“ abzuschließen, soll nun das Photoemissionsspektrum für Nickel berechnet werden. Zu diesem Zweck wird die in Abschnitt 2.6.1 diskutierte Verbindung zwischen den Matrixelementen der Photoemission und der Ein-Teilchen-Green-Funktion, konkret der SOPT-HF-Green-Funktion aus den Abschnitten 3.2.2 bzw. 3.2.1, hergestellt. Jedoch kommt nicht die Gleichung (2.62) zur Projektion auf die zwei-dimensionale Brillouin-Zone zum Einsatz. Vielmehr wird die Selbstenergie (3.17) zusammen mit den Bandstrukturparametern für den Aufbau eines effektiven Hamilton-Operators verwendet, der dann für eine Cluster-Geometrie evaluiert wird (siehe [39]). Bezüglich des Endzustandes $|h\rangle$ (2.57), der für die Berechnung der Matrixelemente gemäß (2.63) notwendig ist (eine detaillierte Beschreibung der konkreten Ermittlung von Übergangsmatrixelementen ist z. B. in Referenz [24] zu finden), wurde die Dämpfung des Wellenfeldes, das in die Green-Funktion $G_{2\sigma}$ (2.57) eingeht, zu konstant $1.8\,\mathrm{eV}$ gewählt. Die Dämpfung des Wellenfeldes stellt zusammen mit den Wechselwirkungsparametern U und J die einzigen Parameter der im folgenden gezeigten Spektren dar.

Die Messungen [140] werden an einer Nickel-(100)-Oberfläche durchgeführt. Dazu wird linear polarisiertes Licht unter einem Winkel von 45° eingestrahlt, während die emittierten Elektronen senkrecht zur Oberfläche ($\mathbf{k}_\parallel = (0,0) \mathrel{\widehat{=}} \overline{\Gamma}$) detektiert werden. In Abbildung 3.9 sind die entsprechenden berechneten Spektren für drei verschiedene Photonenenergien $\hbar\omega = 16.85\,\mathrm{eV}$ (links), $21.2\,\mathrm{eV}$ (Mitte) und $30.0\,\mathrm{eV}$ (rechts) sowie drei Temperaturen $T = 0\,\mathrm{K}$ (unten), $0.9\,T_\mathrm{C}$ (Mitte) und T_C (oben) der $\uparrow$- (durchgezogene Linie) und $\downarrow$-Photoelektronen (gestrichelte Linie) gezeichnet. Die Unterschiede in den Spektren, die sich durch Variation der Photonenenergie ergeben, sind eine Konsequenz der Energieabhängigkeit der Matrixelemente (2.63). Die Temperaturabhängigkeit (abgesehen von der Aufweichzone der Fermi-Funktion) und die Spinpolarisation sind dagegen einzig und allein Wechselwirkungseffekte, die im Rahmen des Viel-Teilchen-Formalismus der vorangegangenen Abschnitte behandelt wurden. Vergleicht man die Spektren mit den Zustandsdichten der Abbildungen 3.3 und 3.5 so fällt auf, dass die Spektren deutlich mehr prominente Peaks besitzen. Dies ist ein Effekt der Projektion auf die zwei-dimensionale Brillouin-Zone und der Dipolauswahlregeln. Über die Matrixelemente, die unter anderem die Dipolauswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta q = \pm 1, 0$ (q ist die magnetische Quantenzahl, siehe Anhang A.1) enthalten, findet auch die Polarisation und der Einfallswinkel des eingestrahlten Lichts Eingang in die Rechnung. Die konkrete Probengeometrie nimmt über den Streuzustand $|h\rangle$ (2.57) Einfluss auf die Spektren.

In Übereinstimmung mit gemessenen Spektren [140] befindet sich die Hauptstruktur etwa $1.5\,\mathrm{eV}$ unterhalb des chemischen Potentials. Die Struktur bei $\approx -5.5\,\mathrm{eV}$ wird si-

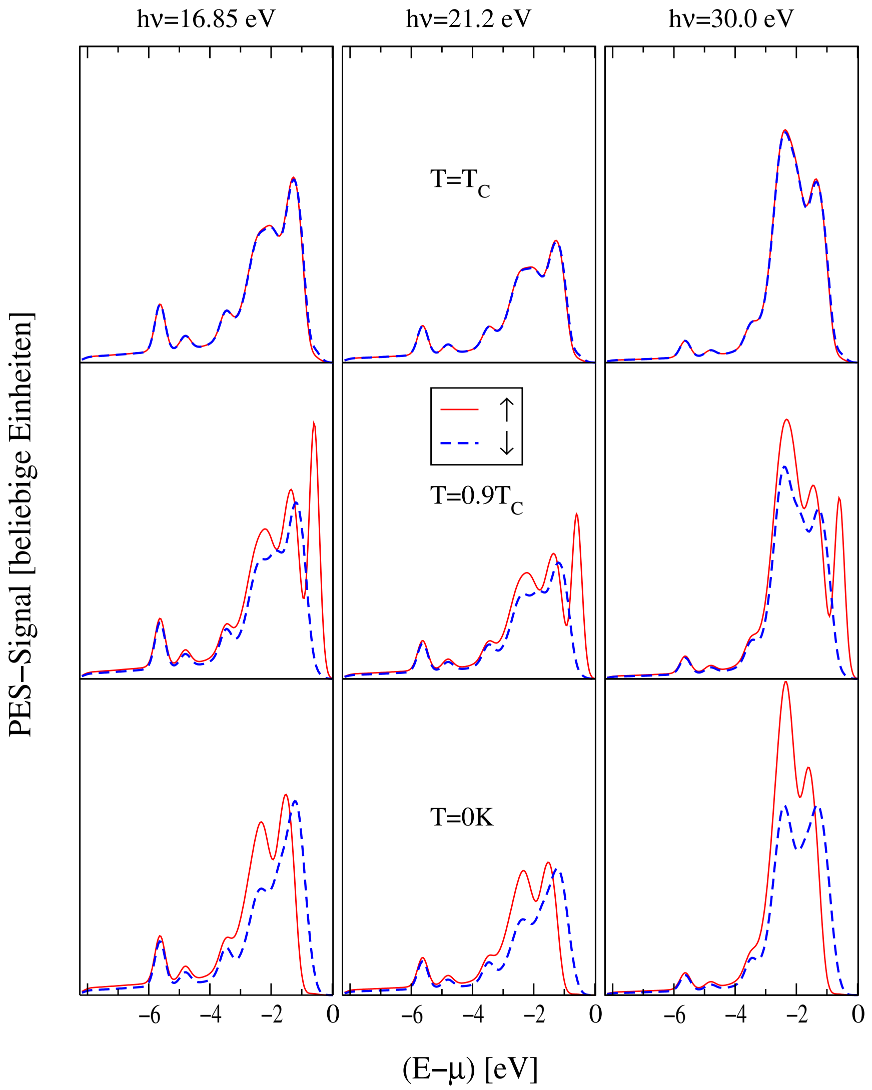


Abbildung 3.9: Photoemissionssignal $\propto I_{\mathbf{k}_\parallel \sigma}(\epsilon_h - \hbar\omega)$, das mithilfe der SOPT-HF-Selbstenergie aus Abschnitt 3.2.2 für drei Anregungsenergien $\hbar\omega = 16.85\,\text{eV}$ (links), 21.2 eV (Mitte) und 30.0 eV (rechts) sowie für drei Temperaturen $T = 0\,\text{K}$ (unten), $0.9\,T_\text{C}$ (mitte) und T_C (oben) berechnet wurde [39]. Zugrunde lag hier linear polarisiertes Licht mit einem Einfallswinkel von 45° und die Emission der Photoelektronen senkrecht zur (100)-Oberfläche von Nickel.

cherlich nicht als Wechselwirkungseffekt interpretiert werden können, da diese dann auch in den Zustandsdichten (Abbildung 3.3 und 3.5) sichtbar sein müsste. Vielmehr könnte diese Struktur eine Folge der Energieabhängigkeit der Matrixelemente sein oder aber auf die endliche Cluster-Grösse und die Projektion auf die zwei-dimensionale Brillouin-Zone zurückgehen.

Die Verbindung von Matrixelementeffekten und Wechselwirkungseffekten bedarf sicher einer eingehenderen Analyse. Ziel der vorliegenden Arbeit war es unter anderem, zu zeigen, dass eine Kombination von Photoemissionstheorie und Viel-Teilchen-Theorie prinzipiell möglich ist. Der hier gewählte Zugang (2.64) erlaubt ein separates Studium von Matrixelementen und Green-Funktion. Letztere gestattet auch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Photoemissonsspektren, wie in diesem Abschnitt und im Abschnitt 3.2.2 demonstriert werden konnte. Berücksichtigt man zusätzlich die Matrixelemente, so ist selbst ein quantitativer Vergleich mit experimentellen Daten möglich.

Um die Photoemissionsspektren sowohl von Nickel als auch von den anderen beiden 3d-Übergangsmetallen adäquat zu untersuchen, ist vor allem ein entsprechender vielteilchentheoretischer Ansatz für die Ein-Teilchen-Green-Funktion nötig. Beispielsweise könnte die Summation unendlich vieler Diagramme, wie in der Low-Density-Näherung und dem Fluctuation-Exchange-Ansatz, ein möglicher Zugang sein. Dies wäre vermutlich mit einem hohen numerischen Aufwand verbunden. Eine prinzipiell andere Möglichkeit wäre die Konstruktion eines effektiven Mediums derart, dass die Momentenmethoden [129] angewendet werden können. Schliesslich sagte der Spektraldichteansatz die kritischen Temperaturen für Eisen [43] und Nickel [44] sehr genau vorher. Darüber hinaus stünde zum Beispiel auch die modifizierte Störungstheorie [49, 134, 129] zu Verfügung, deren Resultate im Einband-Hubbard-Modell in sehr guter Übereinstimmung mit Aussagen von Quanten-Monte-Carlo-Simulationen sind. Die modifizierte Störungstheorie kann auch als Verallgemeinerung der interpolierenden Störungstheorie [48] verstanden werden, die zwischen der Störungstheorie zweiter Ordnung und dem atomaren Limes interpoliert. Aber auch letztere Methode konnte wegen der Verwendung des ($n = 2$)-Momentes noch nicht konsequent auf ein Mutliband-Hubbard-Modell erweitert werden [50, 51].

4 Zwei-Teilchen-Spektroskopien

Eine angemessene Beschreibung der Zwei-Teilchen-Spektroskopien, AES und APS, erfordert die Erweiterung des Modell-Hamilton-Operators (Glg. (2.40) auf Seite 21). Dabei handelt es sich um das bislang weitestgehend ignorierte Core-Niveau, dessen Zustände an den Übergangsprozessen der Zwei-Teilchen-Spektroskopien beteiligt sind. Insbesondere soll auch die Wechselwirkung zwischen Zuständen des Core-Niveaus und des Valenzbandes in Betracht gezogen werden. Der folgende Abschnitt setzt sich mit dieser Erweiterung auseinander. Dann wird der Anfangszustand der AES, der aufgrund des zusätzlichen Core-Lochs einen angeregten Zustand repräsentiert und infolge der Core-Valenzband-Wechselwirkung Konsequenzen für die Valenzbandzustände aufweist, im Abschnitt 4.2 näher betrachtet. Dem schließt sich eine Untersuchungen der Drei-Teilchen-Green-Funktion (Abschnitt 4.3) an. Schließlich werden in den Abschnitten 4.5 und 4.6 Resultate für AES und APS an Nickel vorgestellt. Dabei soll hier im Wesentlichen auf den Ergebnissen der Störungstheorie (Abschnitt 3.2.2) aufgebaut werden. Dies wird durch die formale Unterscheidung von „indirekten“ und „direkten“ Wechselwirkungen ermöglicht. Die „indirekten“ Wechselwirkungen spielen sich zwischen *einem* Teilchen und dem Restsystem ab. Die Effekte der indirekten Wechselwirkungen sind (als Selbstenergie) durch die Ein-Teilchen-Green-Funktionen erfasst. Als „direkte“ Wechselwirkungen werden die Wechselwirkungen zwischen den *drei* Teilchen bezeichnet, die direkt an dem Übergangsprozess beteiligt sind. Informationen über die direkten Wechselwirkungen, die auch als Endzustandswechselwirkungen interpretiert werden können, sind in den Drei-Teilchen-Green-Funktionen enthalten.

4.1 Core-Valenzband-Wechselwirkung

Die Core-Valenzband-Wechselwirkung [86,82,74,83,84,85,58,160] (CV-Wechselwirkung) ist im Rahmen des hier betrachteten Zwei-Stufen-Modells (Abschnitt 2.6.2) für die Abschirmung des zusätzlichen Core-Loch-Potentials durch die Valenzbandelektronen im Anfangszustand der AES verantwortlich. Im Endzustand, der durch die Drei-Teilchen-Green-Funktion (2.72) beschrieben wird, veranlasst die CV-Wechselwirkung die Elektronen des Valenzbandes auf die plötzliche Vernichtung des Core-Lochs zu reagieren („sudden response“). Im Falle der APS ist die Übertragung der Information (via CV-Wechselwirkung), dass nach dem Übergangsprozess ein unbesetzter Core-Zustand existiert, notwendig, um die instantane Neuordnung der Ladungsträger des Valenzbandes (shake-up-Prozesse) korrekt zu beschreiben. Des Weiteren wird das Core-Loch-Potential von den Valenzbandelektronen als Streupotential erkannt.

Der zusätzliche Term des Hamilton-Operators, der das Core-Niveau und die CV-Wechselwirkung beschreibt, kann wie folgt formuliert werden [58, 160]

$$\begin{aligned} H^{\mathrm{CV}} &= H_0^{\mathrm{CV}} + H_{\mathrm{I}}^{\mathrm{CV}} - H_{\mathrm{dc}}^{\mathrm{CV}} \\ &= \sum_{i,\sigma} \epsilon_{\mathrm{c}}\, n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} + \sum_{i,\sigma,\sigma',L} U_L^c\, n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} n_{iL\sigma'} - H_{\mathrm{dc}}^{\mathrm{CV}} \,. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die Notationen entsprechen denen des Kapitels 2 (ϵ_{c} ist die energetische Lage des Core-Niveaus, $n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} = b_{i\sigma}^{\dagger} b_{i\sigma}$ der Besetzungszahloperator des entsprechenden Core-Zustandes, während $n_{iL\sigma} = c_{iL\sigma}^{\dagger} c_{iL\sigma}$ auf Valenzbandzustände wirkt). Im Sinne des minimalen Basissatzes der Valenzbandzustände (siehe Abschnitt 2.3) sind diese orthogonal zu den Core-Zuständen

$$[c_{iL\sigma}, b_{i'\sigma'}^{\dagger}]_+ = 0\,, \quad [c_{iL\sigma}, b_{i'\sigma'}]_+ = 0\,, \tag{4.2}$$

sodass es zu keiner Hybridisierung zwischen Valenzbandzuständen und Core-Zuständen kommen kann. Da die Zustände des Core-Niveaus stark lokalisiert sind, ist die Überlappung zwischen Core-Wellenfunktionen an unterschiedlichen Gitterplätzen vernachlässigbar. Die Vertauschungsrelationen für Core-Konstruktionsoperatoren ergeben sich dementsprechend zu

$$[b_{i\sigma}, b_{i'\sigma'}^{\dagger}]_+ = \delta_{ii'}\,\delta_{\sigma\sigma'}\,, \quad [b_{i\sigma}, b_{i'\sigma'}]_+ = 0\,. \tag{4.3}$$

Des Weiteren folgt aus der starken Lokalisation der Core-Zustände, dass kein Hopping von Core-Elektronen stattfindet. Ferner genügt es, die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den (lokalisierten) Core-Zuständen und Valenzbandzuständen auf lokale Terme zu beschränken. Streng genommen müsste in Gleichung (4.1) eine zu der Coulomb-Matrix zwischen Valenzbandzuständen $U_{L_1L_2L_4L_3}$ (2.45) analoge Coulomb-Matrix auftreten. Jedoch sollen hier nur die größten Coulomb-Matrixelemente berücksichtigt werden und man erhält die Dichte-Dichte-Wechselwirkung (4.1) mit den Matrixelementen

$$\begin{aligned} U_L^{\mathrm{c}} &= {}^{(1)}\langle i\sigma|\, {}^{(2)}\langle iL\sigma'| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |i\sigma\rangle^{(1)}\, |iL\sigma'\rangle^{(2)} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int\!\!\int \mathrm{d}^3r_1\, \mathrm{d}^3r_2\, |\phi(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\Psi_L(\mathbf{r}_2)|^2 \,. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Die Einschränkung auf die Dichte-Dichte-Wechselwirkungen ist im Übrigen auch notwendig, um das Zwei-Stufen-Modell anwenden zu können. Denn das Zwei-Stufen-Modell geht von einer unendlich langen Lebensdauer des Core-Lochs im Vergleich zur Zeitskala der Relaxationsprozesse des Valenzbandes in Gegenwart des Core-Lochs aus. Diese Forderung wird durch die Gültigkeit von

$$[n_{i\sigma}^{\mathrm{c}}, H + H^{\mathrm{CV}}]_- = 0 \tag{4.5}$$

befriedigt. Um die Zahl der Parameter für die CV-Wechselwirkung möglichst gering zu halten, soll noch eine weitere Annahme gemacht werden, nämlich, dass die Coulomb-Matrixelemente zwischen Core-Zuständen und s-, p- als auch d-Orbitalen gleich sein soll

$$U_L^{\mathrm{c}} \equiv U_{\mathrm{c}} \,. \tag{4.6}$$

Die Bedingung zur Festlegung des Parameters U_{c} wird im nächsten Abschnitt vorgestellt. Der in Gleichung (4.1) auftretende Term $H_{\mathrm{dc}}^{\mathrm{CV}}$ entspricht der Doppelzählungskorrektur, die sich in gleicher Weise wie auch im Fall der Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung (Abschnitt 2.5) ergibt. Berücksichtigt man, dass die LDA-Rechnungen den Grundzustand betrachten, so kann der Erwartungswert der Core-Besetzung $\langle n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} \rangle^{(0)} = 1$ gesetzt werden. Daraus ergibt sich die Gleichung (4.1) in der Form

$$H^{\mathrm{CV}} = \sum_{i,\sigma} (\epsilon_{\mathrm{c}} - V_{\mathrm{c}})\, n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} + U_c \sum_{i,\sigma,\sigma',L} \left(n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} - 1\right) n_{iL\sigma'} \tag{4.7}$$

mit (vgl. Gleichung (2.55))

$$V_{\mathrm{c}} = U_{\mathrm{c}} \sum_{L,\sigma} n_{\sigma}^{(0)L} \,. \tag{4.8}$$

Die Darstellung (4.7) des CV-Wechselwirkungsterms lässt bereits eine Asymmetrie der AES- und APS-Anfangszustände vermuten. Denn gemäß Glg. (4.5) kann der Hilbert-Raum aller Zustände in Unterräume unterteilt werden, die von entsprechenden Eigenzuständen zum Core-Besetzungszahloperator $n_{i\sigma}^{\mathrm{c}}$ aufgebaut werden. Nimmt man wie im Abschnitt 2.6.2 an, dass der APS- bzw. AES-Prozess am Gitterplatz $i = i_{\mathrm{c}}$ stattfindet und ein Core-Zustand mit Spin $\sigma = \sigma_{\mathrm{c}}$ involviert ist, so scheint die Unterteilung in zwei Unterräume sinnvoll: Zustände mit dem Eigenwert des Core-Besetzungszahloperators $n_{i_{\mathrm{c}}\sigma_{\mathrm{c}}}^{\mathrm{c}}$ von null (Anfangszustände der AES, Endzustände der APS) und eins (Anfangszustände der APS, Endzustände der AES). Diese Klassifikation wurde bereits für Gleichung (2.69) benutzt. Um nun Ein-Teilchen-Eigenschaften des Valenzbandes, wie z. B. orbitale Besetzungen und chemisches Potential, in dem um die CV-Wechselwirkung erweiterten Modell zu berechnen, ist die Bewegungsgleichung (3.1) der Ein-Teilchen-Green-Funktion um den Term

$$\begin{aligned} \langle\langle [c_{iL\sigma}, H^{\mathrm{CV}} - \mu N_{\mathrm{c}}]_-; c_{i'L'\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E &= \langle\langle [c_{iL\sigma}, H_{\mathrm{I}}^{\mathrm{CV}}]_-; c_{i'L'\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E \\ &= U_{\mathrm{c}} \sum_{i_1,\sigma_1,L_1} \langle\langle (n_{i_1\sigma_1}^{\mathrm{c}} - 1)[c_{iL\sigma}, n_{i_1L_1\sigma}]_-; c_{i'L'\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E \end{aligned} \tag{4.9}$$

zu ergänzen, wobei abkürzend $N_{\mathrm{c}} = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^{\mathrm{c}}$ verwendet wurde. Nutzt man hier aus, dass $\epsilon_{\mathrm{c}} \ll \mu$ gilt und thermische Anregungen nicht ausreichen, um die Core-Besetzung zu ändern, dann kann der Operator $(n_{i\sigma}^{\mathrm{c}} - 1)$ auf die Zustände angewendet und als Erwartungswert aus der Green-Funktion in (4.9) herausgezogen werden. Wird nun die CV-

Selbstenergie analog zu Gleichung (3.3) definiert, so ergibt sich

$$\Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{CV}),L} = 0 \qquad (\mathrm{APS})\,, \tag{4.10a}$$

$$\Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{CV}),L} = -U_{\mathrm{c}}\,\delta_{ii_{\mathrm{c}}} \qquad (\mathrm{AES})\,. \tag{4.10b}$$

Daraus folgt letztlich, dass die Ein-Teilchen-Eigenschaften des Valenzbandes für die APS-Anfangszustände bereits durch den Valenzband-Hamilton-Operator (2.40) und damit durch die Valenzband-Green-Funktion des vorangegangenen Kapitels beschrieben werden. Für die AES-Anfangszustände, die durch die Erzeugung des zusätzlichen Core-Lochs im ersten Schritt des Zwei-Stufen-Modells spektroskopisch angeregt wurden, gilt dies offensichtlich nicht, und sie bedürfen einer gesonderten Untersuchung.

4.2 Anfangszustand der AES

4.2.1 Valenzband-Green-Funktion in Gegenwart des Core-Lochs

Die (Hartree-artige) CV-Selbstenergie (4.10b) trägt dem zusätzlichen Core-Loch-Potential Rechnung und wird die Valenzbandelektronen veranlassen, dieses abzuschirmen. Da das Core-Loch nur an dem Gitterplatz i_{c} existiert, bricht die CV-Wechselwirkung die Translationssymmetrie des Valenzbandsystems, denn die gesamte Selbstenergie in Gegenwart des Core-Lochs ist

$$\Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{e})L}(E) = \Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{eVV})L}(E) + \Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{eCV})L}\,, \tag{4.11}$$

wobei das „e“ andeuten soll, dass die thermodynamischen Mittelungen in den AES-Anfangszuständen (leerer Core-Zustand $|i_{\mathrm{c}}\sigma_{\mathrm{c}}\rangle$) durchgeführt werden. Die Selbstenergie $\Sigma_{i\sigma}^{(\mathrm{eVV})L}(E)$ berücksichtigt die Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung (abkürzend: VV-Wechselwirkung) gemäß Abschnitt 3.2.1. Da die Effekte der VV-Wechselwirkung unter anderem auch von der Besetzung abhängen, die um den Core-Loch-Gitterplatz i_{c} herum eine andere als im translationsinvarianten System sein wird, besitzt die VV-Selbstenergie des AES-Anfangszustandes (im Gegensatz zu der Selbstenergie des Kapitels 3) eine Gitterplatzabhängigkeit.

Bei der Berechnung der Valenzband-Green-Funktion in Gegenwart des Core-Lochs,

$$G_{ii'\sigma}^{(\mathrm{e})LL'}(E) = \langle\langle c_{iL\sigma}; c_{i'L'\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_{E}^{(\mathrm{e})}\,, \tag{4.12}$$

muss also die gebrochene Translationsinvarianz berücksichtigt werden. Dazu wird die Dyson-Gleichung (3.23) im Ortsraum (unter Verwendung der Matrixdarstellung bzgl. des orbitalen Index (2.44)) in folgender Weise umgeschrieben

$$\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{e})}_{ii'}(E) = \hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii'}(E) + \frac{1}{\hbar}\sum_{i_1}\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii_1}(E)\,\hat{\mathbf{\Sigma}}^{(\mathrm{e})}_{i_1\sigma}(E)\,\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{e})}_{i_1i'}(E) \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned} &= \hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii'}(E) + \frac{1}{\hbar}\sum_{i_1}\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii_1}(E)\,\hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E)\,\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{e})}_{i_1i'}(E) \\ &\quad + \frac{1}{\hbar}\sum_{i_1}\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii_1}(E)\left(\hat{\mathbf{\Sigma}}^{(\mathrm{e})}_{i_1\sigma}(E) - \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E)\right)\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{e})}_{i_1i'}(E) \end{aligned} \tag{4.14}$$

$$= \hat{\mathbf{G}}_{ii'}(E) + \frac{1}{\hbar}\sum_{i_1}\hat{\mathbf{G}}_{ii_1}(E)\left(\hat{\mathbf{\Sigma}}^{(\mathrm{e})}_{i_1\sigma}(E) - \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E)\right)\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{e})}_{i_1i'}(E)\,, \tag{4.15}$$

mit der freien ($U = J = U_\mathrm{c} = 0$) und damit translationsinvarianten Green-Funktion $\hat{\mathbf{G}}^{(0)}_{ii'}(E)$. Die Größen $\hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E)$ und $\hat{\mathbf{G}}_{ii'}(E)$ beziehen sich ebenfalls auf das translationsinvariante Modell aus Kapitel 3. Die Gültigkeit der Gleichung (4.15) kann leicht durch Einsetzen der zur Green-Funktion $\hat{\mathbf{G}}_{ii'}(E)$ gehörenden Dyson-Gleichung (3.23) gezeigt werden. Offensichtlich entspricht Gleichung (4.15) einem Streuproblem (vgl. Streuung an Störstellen z. B. in [161]). Dabei werden die Streuzentren von den Gitterplätzen i gebildet, für die $\hat{\mathbf{\Sigma}}^{(\mathrm{e})}_{i\sigma}(E) - \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E) \neq 0$ gilt. Dies wird im Allgemeinen für eine bestimmte Zahl von Schalen um den zentralen Gitterplatz i_c herum der Fall sein, da die Valenzbandbesetzungen dort infolge der Abschirmung variieren.

Für die 3d-Übergangsmetalle kann sicherlich angenommen werden, dass das Core-Loch komplett abgeschirmt wird [67]. Am Gitterplatz i_c ist dann also die totale Besetzung des Valenzbandes um ein Elektron erhöht ($Z + 1 - 18$). Dies wird bei der Temperatur $T = 0\,\mathrm{K}$ als Bedingung gewählt, um den CV-Wechselwirkungsparameter U_c festzulegen. Des Weiteren wird die komplette Abschirmung dazu führen, dass bereits die Gitterplätze in unmittelbarer Nachbarschaft von i_c das Core-Loch-Potential kaum spüren. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass $\hat{\mathbf{\Sigma}}^{(\mathrm{e})}_{i\sigma}(E) - \hat{\mathbf{\Sigma}}_{\sigma}(E) \neq 0$ nur für $i = i_\mathrm{c}$ gilt. Somit vereinfacht sich Gleichung (4.15) und man erhält für die lokale Valenzband-Green-Funktion in Gegenwart des Core-Lochs

$$G^{(\mathrm{e})LL}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}}(E) = \frac{\hbar}{\hbar\left(G^{LL}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}}(E)\right)^{-1} - \left(\Sigma^{(\mathrm{e})L}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E) - \Sigma^{L}_{\sigma}(E)\right)}\,. \tag{4.16}$$

Bezüglich der totalen Valenzbandzustandsdichte am Gitterplatz des Core-Lochs $\rho^{(\mathrm{e})}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E)$ ist zu bemerken, dass der aus Gleichung (3.9) resultierende Ausdruck

$$\rho^{(\mathrm{e})}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E+\mu) = \frac{1}{\hbar}\frac{1}{N_\mathrm{lat}}\sum_{i}\sum_{L,L'} s^{L'L}_{i_\mathrm{c}i}\,A^{(\mathrm{e})LL'}_{ii_\mathrm{c}\sigma}(E) \tag{4.17}$$

wegen der gebrochenen Translationssymmetrie nicht mehr unmittelbar im $\mathbf{k}$-Raum ausgewertet werden kann. Vielmehr wird die Dyson-Gleichung (4.15) (in dem hier betrachteten

Fall der kompletten Abschirmung) für die Green-Funktion $G^{(\mathrm{e})LL'}_{ii_\mathrm{c}\sigma}(E)$ formuliert und in (4.17) eingesetzt. Dann ergibt sich eine Gleichung

$$\rho^{(\mathrm{e})}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E+\mu) = -\frac{1}{\pi\,\hbar}\,\mathrm{Im}\Bigg\{\sum_{L'}\frac{1}{N_\mathrm{lat}}\Bigg[\sum_{i,L} s^{L'L}_{i_\mathrm{c}i}\,G^{LL'}_{ii_\mathrm{c}\sigma}(E+\mathrm{i}0^+)\Bigg] \times\Bigg(1+\frac{1}{\hbar}\Big(\Sigma^{(\mathrm{e})L'}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E+\mathrm{i}0^+)-\Sigma^{L'}_{\sigma}(E+\mathrm{i}0^+)\Big)\,G^{(\mathrm{e})L'L'}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma}(E+\mathrm{i}0^+)\Bigg)\Bigg\}, \tag{4.18}$$

die (für den Term in der eckigen Klammer) wieder eine Fourier-Transformation zulässt.

Wie eingangs dieses Kapitels erwähnt wurde, soll hier die Störungstheorie zweiter Ordnung um die Hartree-Fock-Lösung (SOPT-HF) des Abschnitts 3.2.2 als Grundlage der Untersuchungen dienen. Die Änderungen, die im Vergleich zur translationsinvarianten Situation nötig sind, um die Selbstenergie $\Sigma^{(\mathrm{e})L}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E)$ im Rahmen der SOPT-HF zu erhalten, bestehen aus zwei Punkten.

CV: Gemäß Gleichung (4.11) ist die VV-Selbstenergie (3.17), genauer gesagt deren Hartree-Fock-Beitrag (3.10), um die CV-Selbstenergie ($-U_\mathrm{c}$, Gleichung (4.10b)) zu ergänzen. Dies gilt auch für die s- und p-Zustände, die zwar keiner VV-Wechselwirkung im Sinne des Multiband-Hubbard-Modells (2.40) unterliegen, wohl aber zur Abschirmung des Core-Lochs beitragen.

VV: Die infolge der Abschirmung geänderten Besetzungen $n^{(\mathrm{e})L}_{i_\mathrm{c}\sigma}$ sind statt der translationsinvarianten Werte n^{L}_{σ} in die Hartree-Fock-Selbstenergie (3.10) einzusetzen, wodurch erneut ein selbstkonsistent zu lösendes Problem für die d-Besetzungen entsteht (vgl. Diskussion im Anschluss an Gleichung (3.17)).

Für (ausschließlich) $T = 0\,\mathrm{K}$ muss darüber hinaus sichergestellt werden, dass sich am Gitterplatz i_c genau ein Elektron mehr im Valenzband befindet als an allen anderen Gitterplätzen, was durch den Wert von U_c geregelt wird.

4.2.2 Resultate für Nickel

Die numerische Auswertung für Nickel mit den VV-Wechselwirkungsparametern aus Abschnitt 3.2.2 ($U = 2.47\,\mathrm{eV}$ und $J = 0.5\,\mathrm{eV}$) ergibt im Rahmen der oben angegebenen Prozedur einen CV-Wechselwirkungsparameter von $U_\mathrm{c} = 1.81\,\mathrm{eV}$. Die resultierenden lokalen Zustandsdichten am Core-Loch-Gitterplatz i_c sind auf der linken Seite der Abbildung 4.1 dargestellt, wobei die Skala und auch die Bezeichnungen die gleichen wie in Abbildung 3.3 sind (oben: totale Zustandsdichte, darunter: $\mathrm{e_g}$-, $\mathrm{t_{2g}}$-, p- und s-Zustandsdichten, mit der durchgezogenen (gestrichelten) Linie für Spin ↑- (↓-)Zustände). Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Zustandsdichten in Gegenwart des Core-Lochs nicht unmittelbar experimentell, beispielsweise durch Photoemission, zugänglich sind. Denn die Wahrscheinlichkeit, an einem Gitterplatz ein Core-Loch zu erzeugen und nach Ablauf der Relaxationsprozesse ein Valenzbandelektron des *selben* Gitterplatzes in einen Streuzustand anzuregen,

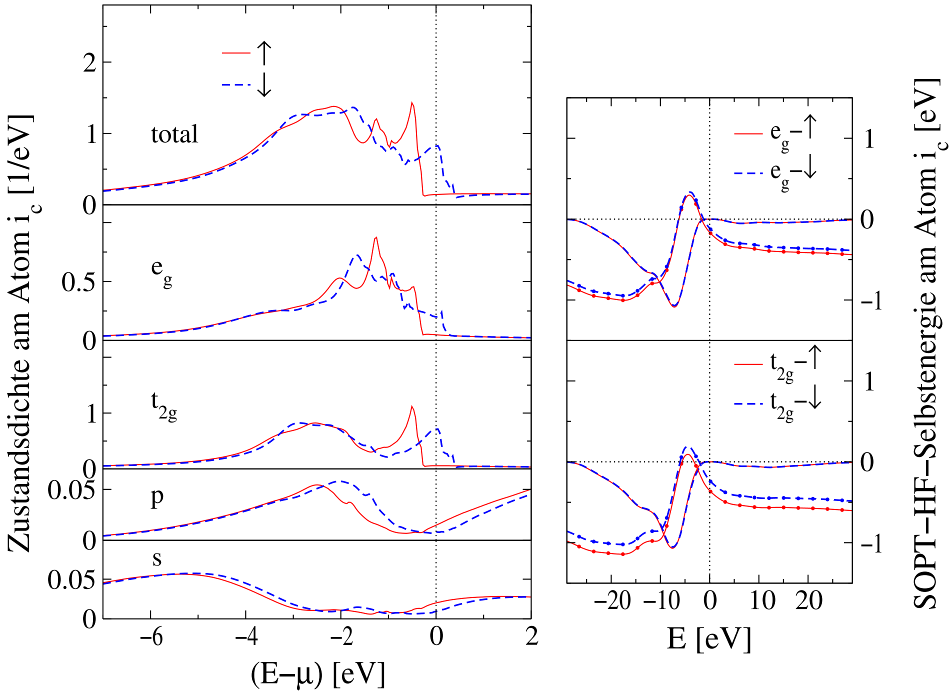


Abbildung 4.1: Abgeschirmte Zustandsdichte und dazugehörige Selbstenergie am Gitterplatz i_c für die gleichen Parameter wie in Abbildung 3.3 (auf Seite 43), jedoch unter Berücksichtigung der CV-Wechselwirkung, die sich gemäß der Bedingung kompletter Abschirmung (siehe Text) zu $U_\mathrm{c} = 1.81$ eV ergibt. Die entsprechenden Werte der energieunabhängigen Beiträge zur Selbstenergie ($\Sigma_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{eVV-HF})L} - U_\mathrm{c}$) sind -0.724 eV und -0.606 eV für $\mathrm{t_{2g}}$-↑- und -↓-Zustände sowie -0.558 eV und -0.506 eV für die $\mathrm{e_g}$-Zustände.

ist verschwindend gering. Jedoch haben die hier diskutierten Ein-Teilchen-Eigenschaften, wie am Ende des Abschnitts 4.1 erwähnt, Einfluss auf den Auger-Prozess, da dieser lokal stattfindet (siehe dazu die Matrixelemente in Abschnitt 2.6.2).

Vergleicht man die Ergebnisse in Abbildung 4.1 mit denen des Kapitels 3 (Abbildung 3.3), so ist eine deutliche Änderung der Struktur zu verzeichnen. Erwartungsgemäß wird spektrales Gewicht von den oberen Bandkanten der d-Zustände zu kleineren Energien (unterhalb der Fermi-Energie) verschoben. Auch die s- und p-Zustände sind nun stärker besetzt. In Tabelle 4.1 sind die entsprechenden Besetzungen für drei Temperaturen angegeben, die mit Tabelle 3.2 zu vergleichen sind. Demzufolge tragen die d-Zustände zu ca. zwei Drittel und die s- und p-Zustände zu etwa einem Drittel zur Abschirmung bei. Als Konsequenz befindet sich nun der d-Bandkomplex noch dichter am Grenzfall des vollen Bandes, was auch in der Selbstenergie (rechts in Abbildung 4.1) zu erkennen ist. So ist der Flächeninhalt unter dem Imaginärteil der Selbstenergie (vgl. Diskussion zu Gleichung (3.22)) deutlich kleiner als im nicht abgeschirmten Fall. Da der Imaginärteil der Selbstenergie bei $T = 0\,\mathrm{K}$ als Funktion der Energie quadratisch gegen Null geht, lassen sich wie für die

T/T_C	$n_{i_c}^{(e)sp}$	$n_{i_c}^{(e)t_{2g}}$	$n_{i_c}^{(e)e_g}$	$n_{i_c}^{(e)d}$	$n_{i_c}^{(e)tot}$
0.0	0.93	5.40	3.71	9.11	10.99
0.9	0.93	5.39	3.70	9.09	10.98
1.0	0.93	5.39	3.70	9.09	10.97

Tabelle 4.1: Im abgeschirmten Fall ergeben sich am Gitterplatz i_c für Nickel, drei verschiedene Temperaturen, $U = 2.47\,\text{eV}$, $J = 0.5\,\text{eV}$ und $U_c = 1.81\,\text{eV}$ die in der Tabelle angegeben Besetzungen der s- und p-Zustände $n_{i_c}^{(e)sp}$, der t$_{2g}$-Zustände $n_{i_c}^{(e)t_{2g}}$ und e$_g$-Zustände $n_{i_c}^{(e)t_{2g}}$ sowie $n_{i_c}^{(e)d} = n_{i_c}^{(e)t_{2g}} + n_{i_c}^{(e)e_g}$. Die totale Besetzung $n_{i_c}^{(e)tot}$ ist ebenfalls angegeben, da sie nur für $T/T_C = 0\,\text{K}$ zum Festlegen von U_c den definierten Wert $Z + 1 - 18 = 11$ annimmt, sich aber offensichtlich nur wenig ändert. Es gilt auch hier zu beachten, dass die Summe der partiellen Besetzungen nicht notwendiger Weise gleich der totalen Besetzung ist, was auf die nichtorthogonale Basis zurückzuführen ist (vgl. (4.17) und (4.17)).

Selbstenergie in Abbildung 3.3 Quasiteilchen definieren, die nun ein größeres Gewicht besitzen. Die Auswertung der Gleichung (3.20) liefert die Gewichte 0.940 für t$_{2g}$-↑- und 0.934 für t$_{2g}$-↓-Zustände sowie 0.937 und 0.936 für die entsprechenden e$_g$-Zustände. Dies deutet ebenfalls daraufhin, dass die Korrelationseffekte hier geringer sind.

Letztlich wirkt sich die lokal geänderte Besetzung auch auf das lokale magnetische Moment am Gitterplatz i_c aus. Dieses ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden auch hier die gleiche Skala und die gleichen Symbole wie für die entsprechende Abbildung 3.4 im translationsinvarianten System benutzt. Schon in der Diskussion zur letztgenannten Abbildung spielte die Tatsache, dass die ↑-Zustände der d-Orbitale weitestgehend vollständig gefüllt sind, eine wichtige Rolle. Dieser Punkt sorgt im abgeschirmten Fall für eine starke Reduktion des magnetischen Momentes, wie aus der Abbildung 4.2 zu entnehmen ist. Da allerdings die d-Zustände nur mit etwa zwei Drittel zur Abschirmung beitragen, ist das lokale Moment immer noch endlich. Als Folge der erhöhten, aber immer noch schwachen Besetzung der s- und p-Zustände nimmt deren Moment dagegen zu.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die CV-Wechselwirkung einen erheblichen Einfluss auf den Anfangszustand der AES hat. Auf welche Weise sich die Abschirmung in den AES-Intensitäten auswirkt, wird in den nächsten Abschnitten, insbesondere im Abschnitt 4.5, gezeigt.

4.3 Drei-Teilchen-Green-Funktion

Die für AES und APS relevante Green-Funktion wurde in Abschnitt 2.6.2 abgeleitet (vgl. Gleichung (2.72)):

$$G^{\mathbf{LL}'}_{i_c\sigma\sigma_c}(E) = \langle\langle b^{\dagger}_{i_c\sigma_c} c_{i_cL_2\sigma_c} c_{i_cL_1\sigma} ; c^{\dagger}_{i_cL'_1\sigma} c^{\dagger}_{i_cL'_2\sigma_c} b_{i_c\sigma_c} \rangle\rangle_E \,, \qquad (2.72)$$

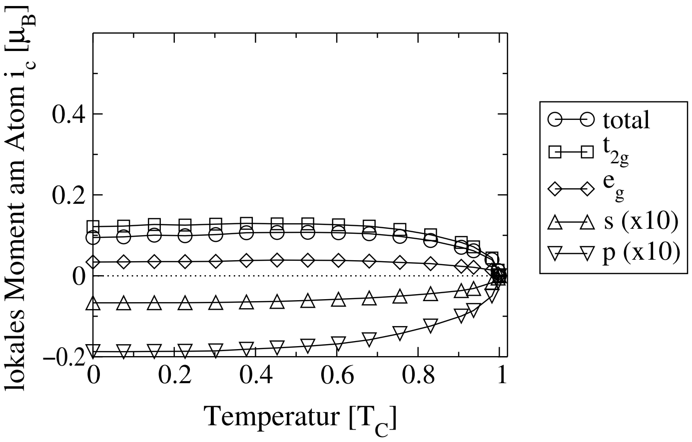


Abbildung 4.2: Lokales magnetisches Moment am Gitterplatz i_c als Funktion der Temperatur (in Vielfachen der berechneten kritischen Temperatur $T_C = 1655\,\mathrm{K}$ aus Abschnitt 3.2.2) für Nickel, $U = 2.47\,\mathrm{eV}$, $J = 0.5\,\mathrm{eV}$ und $U_c = 1.81\,\mathrm{eV}$.

wobei auch hier der kombinierte Index $\mathbf{L} = (L_1, L_2)$ verwendet wird. In der Zeitdarstellung (2.21) gibt diese Green-Funktion entsprechend der in Abbildung 2.1 (unterer Teil) dargestellten Prozesse Auskunft darüber, wie das System reagiert, wenn zu einem bestimmten Zeitpunkt zwei Valenzbandelektronen sowie ein Core-Loch vernichtet und zu einem anderen Zeitpunkt erzeugt werden. Dabei besitzt jeweils eines der Valenzbandelektronen, nämlich das sich im Orbital L_2 bzw. L_2' befindende, den gleichen Spin σ_c wie das Core-Loch. Das andere Valenzbandelektron im Orbital L_1 bzw. L_1' dagegen besitzt den Spin σ und damit den gleichen Spin wie das hochenergetische Elektron, das den Festkörper verlässt. Infolge der „sudden approximation“ (siehe Abschnitt 2.1) tritt das hochenergetische Elektron in der Green-Funktion (2.72) allerdings nicht mehr auf und nimmt lediglich über die Matrixelemente (Abschnitt 2.6.2) Einfluss auf die Zwei-Teilchen-Intensitäten. Diese feste Beziehung zwischen den Spins der Valenzbandelektronen auf der einen Seite, und den Spins von Core-Loch und hochenergetischem Elektron auf der anderen Seite rechtfertigen die Begriffsbildung Singulett- ($\sigma_c = -\sigma$) und Triplettbeiträge ($\sigma_c = \sigma$) zur AES-Intensität.

Die Berechnung der Green-Funktion (2.72) stellt ein komplexes Problem der Viel-Teilchen-Theorie dar. Ein sehr einfacher Zugang zur Drei-Teilchen-Green-Funktion wurde von Lander [35] vorgeschlagen. Dabei besteht die wesentliche Annahme (siehe Diskussion z. B. in Referenz [78]) darin, dass die Elektronen keiner Wechselwirkung unterliegen sollen. Dann kann die Energiebilanz aufgestellt und ausgewertet werden. Vernachlässigt man desweiteren die Matrixelemente, so gelangt man zu der Aussage, die APS- bzw. AES-Intensität als Faltung der unbesetzten bzw. besetzten Zustandsdichten der Valenzbandelektronen mit sich selbst zu interpretieren. Jedoch stellte Powell [36] bei Untersuchungen an Silber ein „anomales“ Verhalten der AES-Intensität im Sinne von Landers Selbstfaltungsmodell fest. Auch bei anderen Materialien wurden „Anomalien“ der AES-Spektren beobachtet (vgl. [86] und Referenzen darin). Heute weiß man, dass dieses „anomale“ Verhalten, also die Abweichung vom Selbstfaltungsmodell, eine Folge der (direkten) Wechselwirkungseffekte ist.

Zur Berücksichtung der (direkten) Wechselwirkungseffekte kann beispielsweise auf die Methode der exakten Diagonalisierung [67] zurückgegriffen werden, die aber nur für kleine Systeme auswertbar ist. Einen weiteren Standardzugang stellt die Bewegungsgleichungsmethode [68, 69] dar. Sieht man von den Grenzfällen des vollen und des leeren Valenzbandes ab, so ist man bei dieser Methode mit dem notwendigen und im Allgemeinen unkontrollierten Abbruch der Bewegungsgleichungshierarchie konfrontiert. Allerdings lassen sich aus den Grenzfällen des vollen und leeren Valenzbandes approximative Lösungsverfahren für den Fall des partiell gefüllten Valenzbandes konstruieren, die in der Vergangenheit recht erfolgreich angewendet wurden. Cini und Sawatzky [70,71,162] zeigten, dass die Drei-Teilchen-Green-Funktion (2.72) im Einband-Hubbard-Modell für verschwindende CV-Wechselwirkung und volles bzw. leeres Valenzband exakt berechnet werden kann. Die Verallgemeinerung dieser Resultate auf ein Multiband-Modell wurde erstmals in [72] diskutiert und ausführlich von den Autoren der Referenz [73] analysiert. Eine Erweiterung dieser Ergebnisse bei Berücksichtigung der zusätzlichen CV-Wechselwirkung ist ebenfalls möglich [86,74]. Die exakten Lösungen in den erwähnten Grenzfällen können diagrammatisch dargestellt werden und erlauben somit die Anwendung auf den Fall des partiell gefüllten Valenzbandes im Sinne einer Approximation, was im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

4.4 Diagrammatischer Zugang

Für die Konstruktion der Diagramme wird, wie bei der Störungstheorie der Ein-Teilchen-Selbstenergie in Abschnitt 3.2.1, der Basisvertex (3.12) für die VV-Wechselwirkungen und ein analoger Vertex für die CV-Wechselwirkung verwendet. Letzterer ergibt sich unmittelbar aus dem CV-Wechselwirkungsterm $H_{\mathrm{I}}^{\mathrm{CV}}$ in Glg. (4.1). Beispielsweise erhält man für die Drei-Teilchen-Green-Funktion das auf der linken Seite in Abbildung 4.3 dargestellte Diagramm, wobei die Beschriftung der besseren Übersichtlichkeit wegen unterdrückt wird. Die gestrichelten Linien repräsentieren auch hier die VV-Wechselwirkung, die durchgezogenen Linien stellen die freien Valenzband-Green-Funktionen dar. Die CV-Wechselwirkung ist durch die gepunktete Linie symbolisiert, und die freie Core-Green-Funktion entspricht der Wellenlinie. Die Zahl der zu betrachtenden Diagramme kann nun durch die formale Unterscheidung von indirekten und direkten Wechselwirkungen deutlich reduziert werden. Denn die indirekten Wechselwirkungen sind in den Diagrammen als Selbstenergieeinschübe wiederzuerkennen. Entfernt man die Selbstenergieeinschübe und ersetzt die freien durch die wechselwirkenden Propagatoren, so erhält man das Diagramm auf der rechten Seite der Abbildung 4.3. Dabei sind die entsprechenden wechselwirkenden Propagatoren als Doppellinien dargestellt. Das Diagramm der rechten Seite enthält nun le-

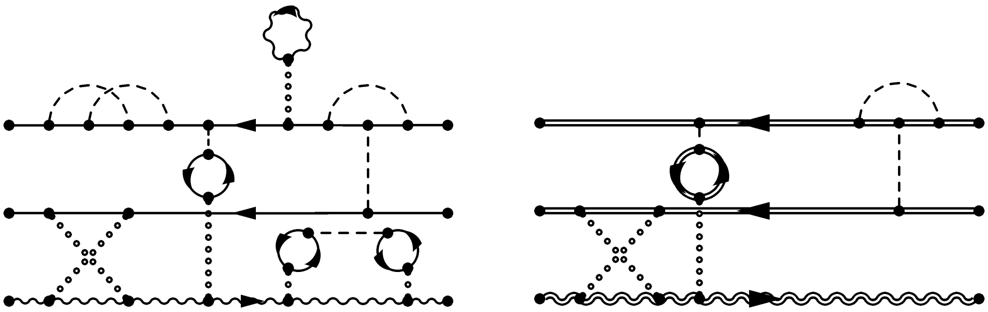


Abbildung 4.3: Links: Typisches Diagramm, das zur Drei-Teilchen-Green-Funktion (2.72) beiträgt. Die durchgezogenen Linien entsprechen freien Valenzbandpropagatoren, die Wellenlinie steht für die freie Core-Green-Funktion. Die VV-Wechselwirkung ist durch die gestrichelte und die CV-Wechselwirkung durch die gepunktete Linie symbolisiert. Dieses Diagramm enthält sowohl indirekte als auch direkte Wechselwirkungen. Entfernt man die Selbstenergieeinschübe und ersetzt die freien durch die wechselwirkenden Propagatoren, so erhält man das reduzierte Diagramm auf der rechten Seite. Dieses enthält nur noch direkte Wechselwirkungen.

diglich direkte Wechselwirkungen, die auch als Endzustandswechselwirkungen bezeichnet werden. Darüberhinaus umfasst das reduzierte Diagramm nicht nur das linke Diagramm sondern infolge der Renormierung alle Diagramme, die die gleichen direkten Wechselwirkungen beinhalten. Gemäß den Ausführungen am Ende des Abschnitts 4.2 sind die wechselwirkenden Valenzband-Green-Funktionen im Fall der APS aus Abschnitt 3.2.2 und für die AES aus Abschnitt 4.2.2 bekannt.

Es verbleibt die Ermittlung der Core-Green-Funktion $g_{i\sigma}(E) = \langle\langle b_{i\sigma}; b_{i\sigma}^{\dagger}\rangle\rangle_E$. Diese besitzt gemäß dem Term H^{CV} (4.1) die Gestalt

$$g_{i\sigma}(E) = \frac{\hbar}{E + \mu - \epsilon_{\mathrm{c}} - \Sigma_i^{\mathrm{c}}(E)} . \tag{4.19}$$

Für die Core-Selbstenergie $\Sigma_i^{\mathrm{c}}(E)$, die infolge der Dichte-Dichte-Wechselwirkung keine Spinabhängigkeit besitzt, ließe sich nun in Analogie zur Valenzbandselbstenergie ebenfalls ein störungstheoretischer (oder ähnlicher) Ansatz formulieren. Jedoch ist anzunehmen, dass die Core-Green-Funktion sicherlich durch andere Effekte, wie Lebensdauereffekte [13] etc., deutlich mehr beeinflusst wird als durch die CV-Wechselwirkung. Aus diesem Grunde soll hier für die CV-Selbstenergie lediglich der Hartree-Term berücksichtigt werden. Darüber hinaus werden zur Vereinfachung die LDA-Erwartungswerte der Valenzbandbesetzung anstelle der vollen Erwartungswerte verwendet. Daraus folgt, dass gerade die Doppelzählungskorrektur der CV-Wechselwirkung (4.8) kompensiert wird und man erhält im Rahmen dieser Näherung

$$g_{i\sigma}(E) = \frac{\hbar}{E + \mu - \epsilon_{\mathrm{c}}} . \tag{4.20}$$

Die entsprechende Core-Spektraldichte ergibt sich zu

$$a_{i\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\, g_{i\sigma}(E + \mathrm{i}0^{+})\,. \tag{4.21}$$

Um den üblichen Formalismus der Viel-Teilchen-Theorie, wie die Verwendung des Spektraltheorems (2.19) zur Berechnung der Besetzung des Core-Zustandes $|i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}\rangle$ als auch die Diagrammregeln, anwenden zu können, ist die Einführung eines zusätzlichen Lagrange-Parameters $\mu^{\mathrm{c}}_{i\sigma}$ notwendig. Dieser soll sichern, dass tatsächlich in dem entsprechenden Hilbert-Raum mit besetztem (APS) bzw. leerem (AES) Core-Zustand $|i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}\rangle$ gemittelt wird. Das Spektraltheorem kann dann in folgender Weise geschrieben werden

$$\langle n^{\mathrm{c}}_{i\sigma}\rangle = \frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E\; f_{-}(E - \mu_{i\sigma})\, a_{i\sigma}(E)\,, \tag{4.22}$$

wobei für den Lagrange-Parameter gilt

$$\mu_{i\sigma} = \begin{cases} -\infty & \text{für } i = i_\mathrm{c},\, \sigma = \sigma_\mathrm{c} \text{ und AES} \\ +\infty & \text{für } i = i_\mathrm{c},\, \sigma = \sigma_\mathrm{c} \text{ und APS} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{4.23}$$

Damit sind im Wesentlichen alle Zutaten zur Auswertung der Diagramme, für die ein typischer Vertreter auf der rechten Seite in Abbildung 4.3 gezeigt wurde, bereitgestellt. Es gilt lediglich noch, die Diagrammregeln aus Referenz [88] für die Matsubara-Funktion um eine zusätzliche Schleifenregel zu erweitern. Diese lautet: Man verbinde die äußeren Anschlüsse der Diagramme der rechten Seite mit denen der linken Seite (vgl. Abbildung 4.3 – oben links ↔ oben rechts, Mitte links ↔ Mitte rechts und die Anschlüsse des Core-Propagators), zähle die Schleifen n_s und multipliziere den Wert des Diagramms mit $(-1)^{n_s}$. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass auch für die Drei-Teilchen-Green-Funktion Austauschdiagramme und direkte Diagramme unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Ist man an den APS- bzw. AES-Intensitäten (2.71) interessiert, so genügt es, lediglich die direkten Diagramme zu betrachten. Die Austauschdiagramme können unmittelbar in Gleichung (2.71) durch die formale Verwendung von direkten und Austausch-Auger-Matrixelementen, $D^{L_1L_2}_{i_\mathrm{c}} = M^{L_1L_2}_{i_\mathrm{c}}$ und $E^{L_1L_2}_{i_\mathrm{c}} = M^{L_2L_1}_{i_\mathrm{c}}$, berücksichtigt werden

$$I_{\sigma\sigma_\mathrm{c}} \propto \mathrm{Im} \sum_{\mathbf{L},\mathbf{L}'} \left(\bar{D}^{\mathbf{L}}_{i_\mathrm{c}} - \delta_{\sigma\sigma_\mathrm{c}}\, \bar{E}^{\mathbf{L}}_{i_\mathrm{c}}\right) G^{\mathbf{LL}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}} D^{\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}}\,. \tag{4.24}$$

Damit kann man sich bei der Berechnung der Green-Funktion $G^{\mathbf{LL}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}$ auf die direkten Diagramme beschränken.

Des Weiteren muss bei der Anwendung der Diagrammregeln [88] beachtet werden, dass es sich bei der Green-Funktion (2.72) um eine zwei-zeitige Green-Funktion handelt, die nach Fourier-Transformation in die Energiedarstellung von einer Energie E abhängt. Demzufolge sind Energieerhaltungen an den beiden äußeren Anschlüssen (die Summe der Energien links ist gleich der Summe der Energie rechts, nämlich gleich E) zu berücksichtigen und jedes Diagramm wird zusätzlich mit $1/(\hbar\beta)^2$ multipliziert.

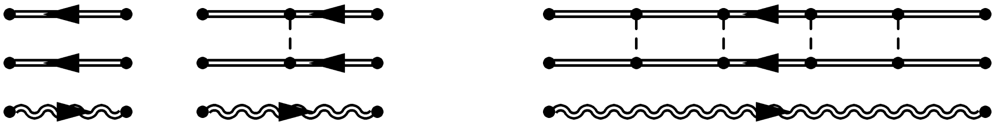


Abbildung 4.4: Diagrammatische Darstellung der Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung. Die renormierten Valenzband-Green-Funktionen (gerade Doppellinien) sind den Abschnitten 3.2.2 und 4.2.2 für APS bzw. AES zu entnehmen, wobei im Rahmen der hier verwendeten lokalen Näherung auch für die Mehr-Teilchen-Green-Funktionen und der am Gitterplatz i_c festgelegten äußeren Anschlüsse nur die lokalen Valenzband-Green-Funktionen benutzt werden. Die Core-Green-Funktion (gewellte Doppellinie) ist in Gleichung (4.20) angegeben. Den VV-Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) liegt der Basisvertex (3.12) zugrunde.

4.4.1 Zwei-Teilchen-Ansatz

Vernachlässigt man die direkte CV-Wechselwirkung, so ergibt sich die Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung [75, 76, 77, 78, 79] aus der entsprechenden exakten Lösung des Grenzfalls leeren oder vollen Valenzbandes. Dabei werden alle so genannten Leiter-Diagramme gemäß Abbildung 4.4 aufsummiert. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde in den Diagrammen der Abbildung 4.4 auf eine Beschriftung verzichtet, die sich anhand des Basisvertex (3.12) mit den gestrichelten Linien als direkte VV-Wechselwirkungen leicht nachvollziehen lässt (siehe beispielsweise Abbildung 3.2). Es sei jedoch bemerkt, dass wegen der speziellen lokalen Struktur der Green-Funktion (2.72) allen äußeren Anschlüssen der Gitterplatz i_c zugeordnet wird. Die Wechselwirkungen dagegen finden im Allgemeinen an verschiedenen Orten statt, über die dann summiert werden muss. Im Sinne des Limes unendlicher Raumdimension [59] ist jedoch die Vernachlässigung der nichtlokalen Leiter-Diagramme konform mit der lokalen Näherung (3.11), die für die indirekten Wechselwirkungen angewendet wurde. Demzufolge sollen hier nur lokale Diagramme am Gitterplatz i_c betrachtet werden. Bezüglich der Diagrammbeschriftung ist des Weiteren zu erwähnen, dass die Core-Green-Funktion (gewellte Doppellinie) und die untere der beiden Valenzband-Green-Funktionen (gerade Doppellinien) den Spin σ_c besitzt, während die obere Valenzband-Green-Funktion den gleichen Spin σ wie das hochenergetische Elektron aufweist.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass für verschwindende CV-Wechselwirkung und im Grenzfall des vollen oder leeren Valenzbandes alle Diagramme endlichen Wertes durch die Leitern in Abbildung 4.4 erfasst sind. Denn jedes weitere Diagramm würde Valenzbandpropagatoren mit unterschiedlichen (Pfeil-)Richtungen enthalten, von denen einer der beiden Propagatoren im Grenzfall des vollen oder leeren Valenzbandes verschwinden würde. Für partiell gefüllte Bänder entspricht die Berücksichtigung lediglich der Leiter-Diagramme der Abbildung 4.4 einer Näherung, die auch als Cini-Sawatzky-Theorie bezeichnet wird. Wegen der fehlenden CV-Wechselwirkung reduziert sich die Drei-Teilchen-Green-Funktion nach Anwenden der Diagrammregeln auf eine Zwei-Teilchen-Green-

Funktion. So erhält man für die Drei-Teilchen-Spektraldichte

$$
\begin{aligned}
A^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) &= -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\left\{G^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)\right\} && (4.25\mathrm{a})\\
&= \pm\frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E'\, A^{(\mathrm{VV})\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E+E')\, a_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}(E')\, f_+(\pm(E+E')) && (4.25\mathrm{b})\\
&= \pm A^{(\mathrm{VV})\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)\, f_+(\pm(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu))\,, && (4.25\mathrm{c})
\end{aligned}
$$

mit der Bose-Funktion $f_+(E) = (\mathrm{e}^{\beta E}-1)^{-1}$. Das obere (untere) Vorzeichen gilt für AES (APS).[1] Die letzte Gleichung resultiert aus der Verwendung von (4.21) und (4.20). In der Gleichung (4.25) wurde die Zwei-Teilchen-Spektraldichte der Valenzbandelektronen $A^{(\mathrm{VV})\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)$ eingeführt, die es im Folgenden zu berechnen gilt. Die entsprechende Green-Funktion kann als geometrische Reihe dargestellt werden. Benutzt man eine Matrixnotation bezüglich der kombinierten Indizes $\mathbf{L} = (L_1, L_2)$ und $\mathbf{L}' = (L_1', L_2')$, kann die gesuchte Zwei-Teilchen-Green-Funktion

$$
\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{VV})}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) = \hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{VV},0)}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)\left(1-\frac{1}{\hbar}\,\hat{\mathbf{U}}\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{VV},0)}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)\right)^{-1} \tag{4.26}
$$

angegeben werden. Dabei liest sich die Coulomb-Matrix als $(\hat{\mathbf{U}})^{\mathbf{L}\mathbf{L}'} = U_{L_1L_2L_1'L_2'}$, während die Zwei-Teilchen-Green-Funktion $G^{(VV,0)\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)$ dem ersten Diagramm, also dem Diagramm nullter Ordnung bezüglich der direkten Wechselwirkungen, in Abbildung 4.4 entspricht. Diese ergibt sich über die Spektraldarstellung der Green-Funktion [88]

$$
G^{(\mathrm{VV},0)\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) = \int \mathrm{d}E'\,\frac{A^{(\mathrm{VV},0)\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E')}{E-E'} \tag{4.27}
$$

aus der entsprechenden Spektraldichte, die als Selbstfaltung der partiellen Ein-Teilchen-Spektraldichten $A^{LL}_{ii\sigma}(E)$ aus Abschnitt 3.1 für die APS und aus Abschnitt 4.2 für die AES berechnet wird:

$$
\begin{aligned}
A^{(\mathrm{VV},0)\mathbf{L}\mathbf{L}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) = \delta_{\mathbf{L}\mathbf{L}'}\,\frac{1}{\hbar}\int &\mathrm{d}E' A^{L_1L_1}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma}(E-E')A^{L_2L_2}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}(E')\\
&\times\big(f_-(-(E-E'))f_-(-E') - f_-(E-E')f_-(E')\big)\,.
\end{aligned}
\tag{4.28}
$$

Die Berücksichtigung lediglich des Diagramms nullter Ordnung und damit der Green-Funktion (4.27) entspricht im Übrigen Landers Selbstfaltungsmodell, bzw. dessen Erweiterung auf orbital entartete Systeme.

---

[1] Dies folgt aus dem Lagrange-Parameter $\mu_{i\sigma}$ (4.23), der für die AES (APS) in $f_-(E-\mu_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}) = 0(=1)$ resultiert.

4.4.2 Drei-Teilchen-Ansatz

Die Verallgemeinerung des eben diskutierten Zwei-Teilchen-Ansatzes um die zusätzliche Berücksichtigung der direkten CV-Wechselwirkungen wurde in Referenzen [82, 83, 84, 85, 86] diskutiert. Dabei werden CV- und VV-Wechselwirkungen auf gleichem Niveau behandelt, was in der so genannten Drei-Teilchen-Leiter oder auch Core-Valenzband-Valenzband-Leiter resultiert, die in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Die direkte CV-Wechselwirkung wird durch gepunktete Linien repräsentiert. Auch hier ist die Beschriftung der Diagramme unterdrückt worden. Es sei jedoch bemerkt, dass alle CV-Wechselwirkungen am Gitterplatz i_c stattfinden, da die Core-Green-Funktion lokal ist. Für den Grenzfall des vollen oder leeren Valenzbandes reproduziert die Drei-Teilchen-Leiter die erwähnte exakte Lösung [74] des um die CV-Wechselwirkung (4.7) erweiterten Modells. Die Drei-Teilchen-Leiter-Näherung führt auf ein gekoppeltes lineares System von Fredholmschen Integralgleichungen zweiter Art [84, 85, 86], deren Auswertung für ein Multiband-System allerdings wegen des hohen numerischen Aufwands nicht praktikabel erscheint. Der Vollständigkeit wegen soll erwähnt sein, dass in Referenz [81] eine Methode vorgestellt wird, die es erlaubt, die Drei-Teilchen-Leiter approximativ als geometrische Reihe auszudrücken.

Hier soll eine einfache Näherung betrachtet werden, die ebenfalls die direkte VV- und CV-Wechselwirkung auf gleichem Niveau berücksichtigt. In Analogie zum störungstheoretischen Ansatz für die Ein-Teilchen-Green-Funktion (Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2) werden die Diagramme der ersten Ordnung in den direkten CV- und VV-Wechselwirkungen (die ersten vier Diagramme der Abbildung 4.5) aufsummiert. Es ergibt sich folgender Ausdruck für die Drei-Teilchen-Spektraldichte

$$
\begin{aligned}
A^{\mathbf{LL}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) = {} & \pm A^{(\mathrm{VV},0)\mathbf{LL}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)\, f_+(\pm(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)) && \text{(4.29a)}\\
& \pm A^{(\mathrm{VV},1)\mathbf{LL}'}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)\, f_+(\pm(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)) && \text{(4.29b)}\\
& + \delta_{\mathbf{LL}'}\,\frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E'\, A^{L_1L_1}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma}(E-E')\,A^{(\mathrm{CV},1)L_2}_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}(E') \\
& \qquad \times \big(f_-(-(E-E'))f_+(-E') - f_-(E-E')f_+(E')\big) && \text{(4.29c)}\\
& + \delta_{\mathbf{LL}'}\,\frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E'\, A^{L_2L_2}_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}(E-E')\,A^{(\mathrm{CV},1)L_1}_{i_\mathrm{c}\sigma}(E') \\
& \qquad \times \big(f_-(-(E-E'))f_+(-E') - f_-(E-E')f_+(E')\big)\ , && \text{(4.29d)}
\end{aligned}
$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen wieder für die AES (APS) gilt. Der erste Term (4.29a) spiegelt das Diagramm nullter Ordnung der Abbildung 4.5 bzw. Abbildung 4.4 wider. Der zweite Term (4.29b) entspricht dem Diagramm erster Ordnung bzgl. der direkten VV-Wechselwirkung, dessen Beitrag

$$
\hat{\mathbf{A}}^{(\mathrm{VV},1)}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E) = -\frac{1}{\pi\hbar}\,\mathrm{Im}\left\{\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{VV},0)}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)\,\hat{\mathbf{U}}\,\hat{\mathbf{G}}^{(\mathrm{VV},0)}_{i_\mathrm{c}\sigma\sigma_\mathrm{c}}(E)\right\} \tag{4.30}
$$

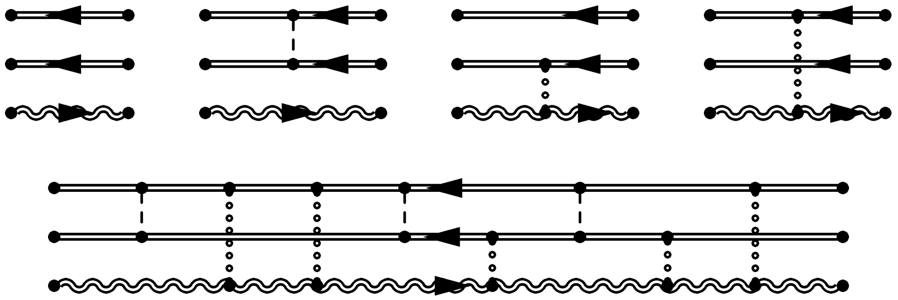


Abbildung 4.5: Drei-Teilchen-Leiter-Näherung als Verallgemeinerung der Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung (Abbildung 4.4) auf die zusätzliche CV-Wechselwirkung (gepunktete Linie). Infolge des fehlenden Hoppings der Core-Elektronen sind alle CV-Wechselwirkungen am Gitterplatz i_c zu finden. Im Rahmen der hier betrachteten Vereinfachung der Drei-Teilchen-Leiter werden allerdings nur die Diagramme der ersten Zeile berücksichtigt.

auch in der Zwei-Teilchen-Leiter (4.26) enthalten ist. Die Beiträge (4.29c) und (4.29d) resultieren aus den beiden Diagrammen erster Ordnung in der direkten CV-Wechselwirkung. Abkürzend wurde der Term

$$A_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{CV},1)L}(E) = -\frac{1}{\pi\hbar}\,\mathrm{Im}\left\{G_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{CV},0)L}(E)\,U_\mathrm{c}\,G_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{CV},0)L}(E)\right\} \tag{4.31}$$

eingeführt, der zu einer Zwei-Teilchen-Leiter gehört, die von einem Valenzbandpropagator und einem Core-Propagator gebildet wird. $G_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{CV},0)L}(E)$ erhält man über die Spektraldarstellung der Green-Funktion (vgl. (4.27)) aus der zugehörigen Spektraldichte, die als Faltung der Valenzband- und Core-Green-Funktion berechnet wird

$$A_{i_\mathrm{c}\sigma}^{(\mathrm{CV},0)L}(E) = \pm\frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}E'\,A_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma}^{LL}(E+E')\,a_{i_\mathrm{c}\sigma_\mathrm{c}}(E')\,f_-(\pm(E+E')) \tag{4.32}$$

$$= \pm\,A_{i_\mathrm{c}i_\mathrm{c}\sigma}^{LL}(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu)\,f_-(\pm(E+\epsilon_\mathrm{c}-\mu))\,. \tag{4.33}$$

Bevor im Folgenden AES- und APS-Spektren für Nickel vorgestellt werden, ist noch eine Bemerkung zur Kausalität der angegebenen Näherung nötig. Denn im Allgemeinen kann bei einer diagrammatisch motivierten Näherung, die unmittelbar an der Green-Funktion angreift, nicht davon ausgegangen werden, dass eine kausale, also für alle Parameter positiv definite, Spektraldichte resultiert. Dies gilt insbesondere für die in diesem Abschnitt diskutierte Störungstheorie, die außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Näherung, also für große Wechselwirkungsstärken, ein akausales Verhalten aufweist. Eine andere Situation liegt vor, wenn die Störungstheorie für die Selbstenergie im Falle der

Ein-Teilchen-Green-Funktion[2] bzw. für die Vertexfunktion[3] im Falle der Mehr-Teilchen-Green-Funktionen formuliert wird. So kann die Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung (Abbildung 4.4) auch als Störungstheorie erster Ordnung für die Vertexfunktion interpretiert werden und ein akausales Verhalten ist sicherlich nicht zu erwarten. Gleiches gilt für die Erweiterung um die CV-Wechselwirkung auf die (volle) Drei-Teilchen-Leiter (Abbildung 4.5). Generell kann jedoch die Kausalität einer Näherung erst *a posteriori* festgestellt werden. Beispielsweise wurde hier auch der in [80] vorgeschlagene Ansatz untersucht. Dabei besteht die Approximation der Drei-Teilchen-Leiter darin, separate Zwei-Teilchen-Leitern des VV- und der beiden CV-Kanäle zu summieren. Es stellte sich jedoch heraus, dass dieser Ansatz für die betrachteten Wechselwirkungsparameter zu akausalen AES-Intensitäten führt. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Summation der Diagramme erster Ordnung lieferte dagegen kausale AES-Intensitäten für die bisher diskutierten Wechselwirkungsparameter und wird im Folgenden für das Studium von (direkten) VV- und CV-Wechselwirkungseffekten dienen.

4.5 AES-Intensitäten für Nickel

In diesem Abschnitt sollen die Effekte der Wechselwirkung auf die AES-Intensität (2.71), losgelöst von den Übergangsmatrixelementen (2.67), untersucht werden. Allerdings wurde bereits im Abschnitt 2.6.2 die Bedeutung der Übergangsmatrixelemente anhand der Beziehung (2.77) für den Übergangsoperator bei gleichem Spin von Core-Loch und detektiertem Elektron diskutiert. Die Tatsache, dass Triplettbeiträge zur Intensität unter Umständen ignoriert werden, findet sich im Übrigen auch in der Gleichung (4.24) wieder, die die Austauschdiagramme in der AES- bzw. APS-Intensität berücksichtigt. Werden die Übergangsmatrixelemente nicht berechnet, so müssen sie also dementsprechend sorgfältig gewählt werden. Hier wird angenommen, dass die Matrixelemente weder von der Energie noch von $\mathbf{k}_\parallel$ abhängen und in Anlehnung an Referenz [127]

$$M_{i_c}^{L_1 L_2}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel) \equiv M_{i_c}^{L_1 L_2} = \begin{cases} 1 & \text{für } L_1 \leq L_2 \\ -1 & \text{für } L_1 > L_2 \end{cases} \tag{4.34}$$

gesetzt. Auf diese Weise werden sowohl Singulett- als auch Triplettbeiträge zur AES-Intensität berücksichtigt. Letztere würden ignoriert werden, wenn die Übergangsmatrixelemente symmetrisch im orbitalen Index wären. Eine total antisymmetrische Wahl der Matrixelemente dagegen hätte eine Vernachlässigung der intraorbitalen Beiträge zur Folge.

In Abbildung 4.6 sind AES-Intensitäten, die aus verschiedenen Theorien resultieren, gezeichnet. Das Core-Loch wird als unpolarisiert angenommen und die Intensitäten für

---

[2] Damit ist die Störungstheorie in der der Wechselwirkung gemeint. Die Selbstenergie der Non-Crossing-Approximation [61], die im Sinne eines Störstellen-Problems als Störungstheorie in der Hybridisierung interpretiert werden kann, liefert für kleine Temperaturen auch akausale Resultate.

[3] Zum Begriff der ‚Vertexfunktion‘ siehe beispielsweise [88].

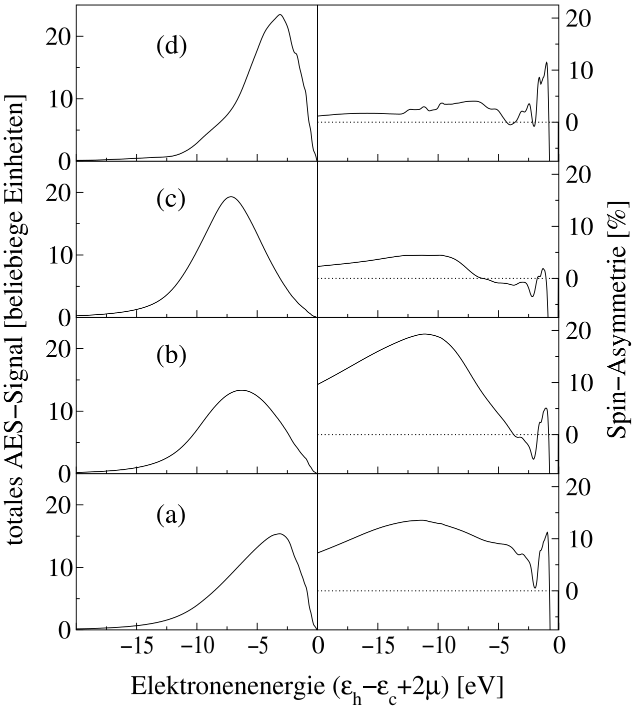


Abbildung 4.6: Totales AES-Signal $\propto$ $I(\epsilon_h)$ (2.74) auf der linken Seite und Spinasymmetrie $p(\epsilon_h)$ (2.75) auf der rechten Seite, jeweils um die Schwellenenergie $\epsilon_s = \epsilon_c - 2\mu$ verschoben. Dabei wurden die $\mathbf{k}_\parallel$- und energieunabhängigen Matrixelemente (4.34) verwendet. (a) Selbstfaltung ohne Abschirmung des Core-Lochs im Anfangszustand. (b) Zwei-Teilchen-Leiter ohne Abschirmung. (c) abgeschirmte Zwei-Teilchen-Leiter. (d) direkte VV- und CV-Wechselwirkungen sind bis zur ersten Ordnung im abgeschirmten Fall berücksichtigt.

die Core-Spins σ_c und $-\sigma_c$ wurden gemäß Gleichung (2.73) inkohärent addiert. Dennoch besitzt die AES-Intensität infolge der ferromagnetischen Ordnung eine Spinabhängigkeit. Die Abbildung 4.6 zeigt auf der linken Seite die totale AES-Intensität $I(\epsilon_h)$ (2.74) und auf der rechten Seite die Spinasymmetrie $p(\epsilon_h)$ (2.75), wobei die $\mathbf{k}_\parallel$-Abhängigkeit wegen (4.34) verloren gegangen ist. Des Weiteren wurde die Energie des Auger-Elektrons ϵ_h um die Schwellenenergie $\epsilon_s = 2\mu - \epsilon_c$ verschoben. Bei der Schwellenenergie handelt es sich um die maximale Energie, die ein Auger-Elektron besitzen kann. Sie spiegelt gerade die Situation wider, bei der sich die beiden am Übergangsprozess beteiligten Valenzbandelektronen an der Fermi-Energie, also dem obersten Bereich der besetzten Valenzbandzustände, befinden. Der Teil (a) zeigt das Resultat des Selbstfaltungsmodells (Gleichung (4.28) ist in (4.25) einzusetzen), wobei die Zustandsdichte der Abbildung 3.3 benutzt wird. Sowohl direkte VV- und CV-Wechselwirkungen als auch die Abschirmeffekte im Anfangszustand der AES (Abschnitt 4.2) wurden vernachlässigt. Teil (b) entspricht der Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung (Abschnitt 4.4.1), wobei ebenfalls die nicht abgeschirmte Zustandsdichte verwendet wurde. Die zusätzliche Berücksichtigung der Abschirmung resultiert dann in (c). Die Diagramme bis zur ersten Ordnung in der direkten VV- und CV-Wechselwirkung ergeben unter Verwendung der abgeschirmten Zustandsdichte die in (d) gezeichneten Spektren.

Wie man den AES-Signalen (b) und (c) in der Abbildung 4.6 entnimmt, ist die VV-Wechselwirkung zu gering, um einen gebundenen Zustand der beiden Endzustandslöcher im Valenzband zu erzeugen. Dieser wäre an einem Satelliten erkennbar, die Spektren sind aber eher „bandartig“. Vergleicht man das Spektrum (b) mit der Selbstfaltung (a), so ist eine deutliche Verschiebung des spektralen Gewichtes zu kleineren Energien hin festzustellen, was eine Konsequenz der direkten Wechselwirkung zwischen den beiden Endzustandslöchern im Valenzband ist. Die Hauptstruktur in (c) ist noch weiter zu kleineren Energien verschoben. Dies ist ein Effekt der Umverteilung von spektralem Gewicht in der abgeschirmten Ein-Teilchen-Zustandsdichte (siehe Abbildung 3.3 und 4.1). Verglichen mit (a) und (b) ist die totale AES-Intensität in (c) deutlich größer, was ebenfalls auf die Abschirmung des Core-Lochs im Anfangszustand zurückgeht, da die Zahl der für den Auger-Prozess zu Verfügung stehenden Zustände erhöht ist. Das in (d) gezeigte Spektrum enthält nun nicht nur die Abschirmung des Core-Lochs im Anfangszustand sondern auch die Endzustandseffekte, die auf die Vernichtung des Core-Lochs zurückgehen. Diese Effekte resultieren in einer starken Verschiebung der Hauptstruktur zu höheren Energien und kompensiert somit den Transfer von spektralem Gewicht zu kleineren Energien, der durch die direkte VV-Wechselwirkung (b) und die Core-Loch-Abschirmung (c) verursacht wird. Dennoch bleibt eine kleine Schulter bei etwa $-8.5\,\mathrm{eV}$ bestehen. Abgesehen von dieser Schulter sind die Intensitäten (d) und (a) erstaunlicher Weise sehr ähnlich zu einander. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Diagramme der ersten Ordnung die Korrelationseffekte unterschätzen. Untersuchungen im Rahmen einer exakten Diagonalisierung [67] deuten jedoch ebenfalls auf eine Aufhebung der Effekte unterschiedlicher Wechselwirkungen (VV und CV) hin. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Ähnlichkeit der Theorien (d) und (a) lediglich auf die Intensität nicht aber auf die Spinasymmetrie erstreckt.

Was die Spinasymmetrien allgemein betrifft, so weisen alle Näherungen einen hohen Wert (bis zu -75%) für Energien zwischen $-0.8\,\mathrm{eV}$ und $0\,\mathrm{eV}$ auf. Die Intensität für diese Energien ist jedoch sehr klein und die hohe Spinasymmetrie folgt aus der Tatsache, dass Nickel ein starker Ferromagnet ist. Denn oberhalb etwa $-0.4\,\mathrm{eV}$ sind fast keine $\uparrow$-Elektronen vorhanden (siehe Abbildung 3.3 und 4.1), die an dem Auger-Prozess teilnehmen können. Demzufolge besteht die AES-Intensität in diesem Energiebereich hauptsächlich aus Beiträgen von Triplettkonfigurationen, bei denen beide Endzustandslöcher (bzw. Auger-Elektron und Core-Loch) Spin $\downarrow$ besitzen. Berücksichtigt man die Abschirmung im Anfangszustand, indem die Green-Funktion $\mathbf{G}^{(\mathrm{e})}_{ii\sigma}(E)$ (4.12) anstelle der Green-Funktion $\mathbf{G}_{ii\sigma}(E)$ (3.5) für die Auswertung der der Diagrammen verwendet wird (vgl. (b) und (c)), so folgt eine deutliche Reduktion der Spinasymmetrie über den gesamten Energiebereich. Da nämlich die Zustände der Majoritätsspinsorte fast vollständig besetzt sind, müssen auch

Elektronen mit Minoritätsspin an der Abschirmung teilnehmen. Dieser Effekt führte auch schon zu der starken Reduktion des lokalen magnetischen Momentes am Gitterplatz des Core-Lochs i_c (Abbildung 4.2). Die abschirmenden Elektronen stehen nun dem Auger-Prozess zusätzlich zur Verfügung, folglich verringern sich Spinasymmetrie und Polarisation. Die Polarisation P (2.76) besitzt für die Theorie (d) den Wert 2.6% und für die Theorie (c) ergibt sich eine Polarisation von 1.6%. Damit sind die Werte dicht an der experimentell bestimmten Polarisation [122] von 2% für den $\mathrm{M_I M_{IV,V} M_{IV,V}}$-Prozess[4], während die Theorien (a) und (b) mit Polarisationen von 8.7% und 9.3% den experimentell ermittelten Wert überschätzen.

Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Vorhersage der Spinpolarisation der Auger-Elektronen die Berücksichtung von Abschirmeffekten im Anfangszustand der AES erfordert. Zu betonen ist aber, dass das magnetische Moment im abgeschirmten Fall und damit die Spinpolarisation der Auger-Elektronen nicht verschwindet, da sowohl d- als auch s- und p-Elektronen an der Abschirmung des zusätzlichen Core-Lochs teilnehmen (siehe Abschnitt 4.2.2). In Referenz [122] wird argumentiert, dass nur d-Elektronen an der Abschirmung teilnehmen und somit aus der d^9-Konfiguration eine lokale d^{10}-Konfiguration wird. Daraus ergibt sich unmittelbar ein Verschwinden des lokalen magnetischen Momentes. Um dennoch die endliche Polarisation der AES-Intensität zu erklären, nehmen die Autoren von [122] an, dass die Erzeugung des Core-Lochs im ersten Schritt des Zwei-Stufen-Modells (vgl. Abschnitt 2.6.2) „resonant“ stattfindet. Dabei meint „resonant“ die Anregung des Core-Elektrons in d-Zustände des Valenzbandes am selben Gitterplatz ($\mathrm{3s^2 3d^9} \rightarrow \mathrm{3s^1 3d^{10}}$), sodass keine weitere Abschirmladung erforderlich ist. Insbesondere aber hinterlässt die resonante Anregung ein spinpolarisiertes Core-Loch, denn Nickel ist ein starker Ferromagnet und im Wesentlichen existieren nur freie d-Zustände mit Spin $\downarrow$. Demzufolge tragen ausschließlich Prozesse, die wenigstens ein Valenzbandelektron mit Spin $\downarrow$ involvieren, zur AES-Intensität bei, was zu einer zusätzlichen Polarisation der Auger-Elektronen führt. Die hier vorgestellte Rechnung zeigt, dass die endliche Polarisation der Nickel-AES-Spektren nicht notwendiger Weise mit resonanten Prozessen verbunden sein muss.

Um noch einmal auf die Intensitäten zurückzukommen, sind in Abbildung 4.7 die Beiträge zur totalen AES-Intensität orbital aufgelöst dargestellt. Diese partiellen Beiträge erhält man, wenn die Summe in Gleichung (2.71) bzw. (4.24) über die orbitalen Indizes (L_1, L_2, L'_1 und L'_2) auf $\mathrm{t_{2g}}$- bzw. $\mathrm{e_g}$-Charaktere eingeschränkt wird. Die entsprechenden Beiträge von Prozessen, an denen nur $\mathrm{t_{2g}}$-Elektronen ($\mathrm{e_g}$-Elektronen) teilnehmen, sind links (rechts) in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Beiträge aller weiteren Prozesse zwischen 3d-Elektronen finden sich in der Mitte der Abbildung 4.7 wieder.

In allen Fällen (a)–(d) ist die Intensität der $\mathrm{t_{2g}}$-Beiträge deutlich grösser als die der $\mathrm{e_g}$-Beiträge. Dabei entspricht das Verhältnis der $\mathrm{t_{2g}}$- und $\mathrm{e_g}$-Intensitäten in etwa den unterschiedlichen Entartungsgraden. Vergleicht man die Fälle (a)–(d), so sind im wesentlichen

---

[4] Bei diesem Prozess handelt es sich um die Anregung eines nicht zu tief liegenden Core-Niveaus ($\mathrm{M_I} \mathrel{\widehat{=}} 3\mathrm{s}$, $\mathrm{M_{IV,V}} \mathrel{\widehat{=}}$ Valenzbandzuständen). Dies bedeutet, dass das Zwei-Stufen-Modell anwendbar sein sollte.

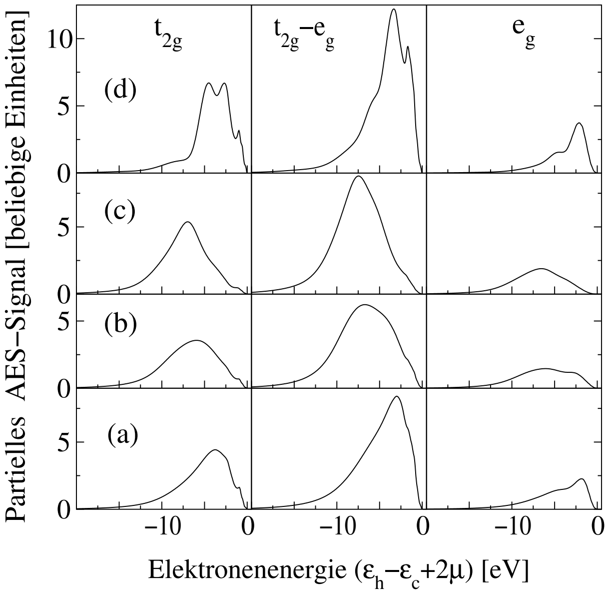


Abbildung 4.7: Beiträge zum totalen AES-Signal (Abbildung 4.6), wobei lediglich t_{2g}- (links) und e_g-Elektronen (rechts) in den Prozess involviert sind. In der Mitte sind die partiellen Intensitäten aller noch nicht erfassten Prozesse, an denen 3d-Elektronen beteiligt sind, dargestellt.

die gleichen Trends wie auch bei den totalen Intensitäten zu verzeichnen und die Dikussion ist die gleiche wie oben. Die Linienform im Fall (d) zeigt jedoch eine Feinstruktur, insbesondere für t_{2g}-Beiträge, die in der totalen Intensität wesentlich weniger deutlich ist. Die Schulter am niederenergetischen Ausläufer in (d) ist eine Folge der direkten VV-Wechselwirkung und könnte als Hinweis auf die Bildung eines gebundenen Zustandes der Endzustandslöcher interpretiert werden. Wie auch schon bei den totalen Intensitäten, ist bei den orbital aufgelösten Spektren eine Ähnlichkeit zwischen den Fällen (a) und (d) zu erkennen.

Bezüglich des Vergleichs der AES-Intensitäten mit Experimenten ist zu sagen, dass mit Ausnahme der Spinploarisation [122] keine weiteren konkreten und vor allem spinaufgelösten Daten für Nickel vorliegen. Dies ist bei der APS (z. B. [124, 123]), die im folgenden Abschnitt diskutiert wird, anders. Und um dort einen adäquaten Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu gewährleisten, soll die Kombination zwischen primären (Drei-Teilchen-Green-Funktion) und sekundären Effekten (Übergangsmatrixelemente) hergestellt werden.

4.6 APS-Intensitäten für Nickel

Der wesentliche Unterschied zwischen APS und AES besteht zum einen darin, dass durch die APS hauptsächlich die unbesetzten Valenzbandzustände gemessen werden und zum zweiten fehlt das bei der AES für die Abschirmeffekte verantwortliche zusätzliche Core-Loch. Wie bereits im Abschnitt 4.1 festgestellt wurde, ist die APS-Intensität ein Funktional der translationsinvarianten Ein-Teilchen-Green-Funktion, die im Mittelpunkt des Kapitels 3 stand. Als geeignetes Funktional wird die Zwei-Teilchen-Leiter aus Abschnitt 4.4.1 gewählt. Die hier benutzten Übergangsmatrixelemente $M_{i_c}^{L_2 L_1}(\epsilon_h, \mathbf{k}_\parallel)$ (2.67) sind in Referenz [163] berechnet worden. Dafür wurde ein ähnlicher Formalismus wie in [25, 26, 27] verwendet. Demgemäß werden der Coulomb-Operator und die entsprechenden Zustände in Gleichung (2.66) bezüglich der Sphärischharmonischen entwickelt. Die Winkelintegration kann dann analytisch ausgeführt werden (vgl. Vorgehensweise zur Berechnung der Coulomb-Matrixelemente in Abschnitt 2.4). Das Radialintegral wird numerisch ausgewertet, wobei die Integration am Rand der so genannten Muffin-Tin-Kugel, innerhalb derer die (nichtorthogonalen) Valenzbandorbitale berechnet werden[5], abgeschnitten wird. Wie auch schon bei den Matrixelementen der Ein-Teilchen-Spektroskopien (Abschnitt 3.3), gehen Oberflächeneffekte und die Energie des einlaufenden APS-Elektrons über den Streuzustand $|h\rangle = G_{2\sigma}^{-} |\epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle$ (2.57) in die Rechnung ein. Der Streuzustand wird in gleicher Weise wie im Fall der Ein-Teilchen-Spektroskopien berechnet [24]. Bezüglich einer detaillierten Beschreibung des hier verwendeten Verfahrens zur Berechung der Übergangsmatrixelemente wird auf [163] verwiesen.

Das zugrunde liegende APS-Experiment [124, 123] wird mit Elektronen durchgeführt, die unter einem Winkel von 5–10° auf die (110)-Oberfläche von Nickel auftreffen. Wegen der geringen $\mathbf{k}_\parallel$-Abhängigkeit [27] des Streuzustandes $|h\rangle = G_{2\sigma}^{-} |\epsilon_h \mathbf{k}_\parallel \sigma\rangle$ (2.57) und damit der Matrixelemente wird der Einfachheit halber in der vorliegenden Arbeit von senkrechter Inzidenz, also $\mathbf{k}_\parallel = (0, 0)$, ausgegangen. Desweiteren sind die Elektronen, die aus einer GaAs-Quelle stammen, senkrecht zur Strahlrichtung polarisiert, sodass der Elektronenspin parallel oder antiparallel zur in-plane-magnetisierten Probe ausgerichtet ist. Die Energie der Elektronen wird durch eine an der Probe angelegte Hochspannung geregelt. Diese ist via Lock-In-Technik an den Detektor gekoppelt, wodurch eine Verbesserung des ansonsten vergleichsweise ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses erreicht wird. Insbesondere misst also das hier beschriebene Experiment nicht etwa die APS-Intensität (2.73), sondern vielmehr deren erste Ableitung $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\epsilon_h} I_{\mathbf{k}_\parallel \sigma}^{\mathrm{APS}}(\epsilon_h)$. Der Detektor selbst zählt Photonen, die aus dem strahlenden Zerfall des Core-Lochs im Endzustand der APS resultieren. In diesem Fall spricht man von Soft-X-Ray-Apppearance-Potential-Spektroskopie. Eine alternative Möglichkeit der Detektion wäre beispielsweise das Registrieren aller Sekundärelektronen, die aus einem strahlungslosen Zerfall des Core-Lochs (Auger-Prozess) stammen, was dann als Auger-Elektronen-Apppearance-Potential-Spektroskopie bezeichnet wird, wobei über die Energie und den Spin der Sekundärelektronen integriert wird. Jedoch ist der Photonennachweis wegen des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses vorzuziehen [123]. Für die

---

[5] Den Ausführungen des Abschnitts 2.3 folgend wird für die Berechnung der Valenzbandorbitale ein paramagnetisches LDA-Potential verwendet. Das Resultat einer spinpolarisierten LDA-Rechnung für die Matrixelemente wies einen nur sehr geringen und praktisch vernachlässigbaren Unterschied zu den paramagnetischen LDA-Rechnungen auf.

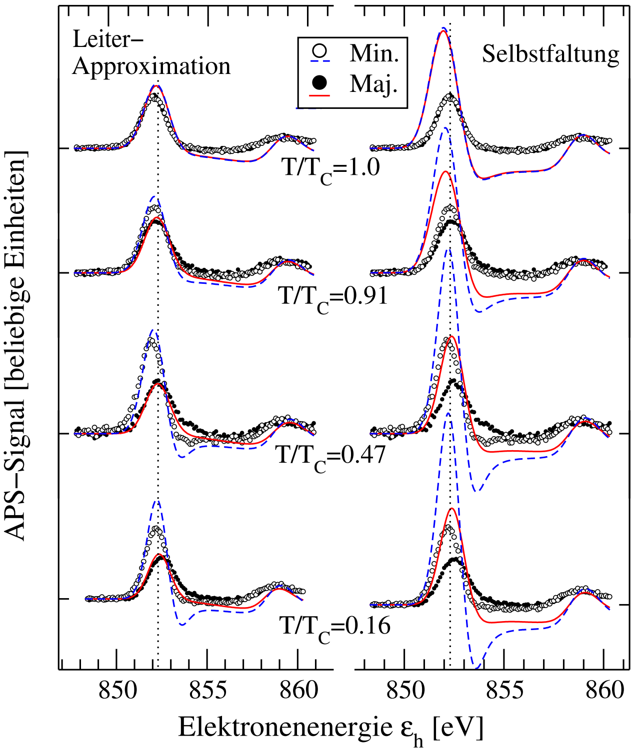


Abbildung 4.8: APS-Signal $\propto \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\epsilon_h} I^{\mathrm{APS}}_{\mathbf{k}_\parallel \sigma}(\epsilon_h)$ als Funktion der Elektronenenergie ϵ_h für vier Temperaturen. Die experimentellen Daten (gefüllte und leere Punkte für einlaufende Elektronen mit Majoritäts- bzw. Minoritätsspins) sind [123, 124] entnommen und um die Austrittsarbeit der GaAs-Quelle von 1.4 eV [28] korrigiert. Die Linien entsprechen den berechneten Spektren im Rahmen der Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung (links) und der Selbstfaltung (rechts) unter Verwendung realistischer Matrixelemente. Den durchgezogenen (gestrichelten) Linien sind ↑-Elektronen (↓-Elektronen) zu zuordnen.

theoretische Beschreibung ist die tatsächliche Art und Weise des Core-Loch-Zerfalls im Rahmen des Zwei-Stufen-Modells irrelevant. Die durch die experimentelle Anordnung verursachte Verbreiterung der Spektren wird dadurch berücksichtigt, dass die errechneten Spektren vor der Differentiation mit einer Gauß-Kurve gefaltet werden [124], deren Breite $\sigma = 0.6\,\mathrm{eV}$ beträgt [27].

In Abbildung 4.8 sind die experimentellen Daten aus [123, 124] für vier Temperaturen ($T/T_\mathrm{C} = 0.16$, 0.47, 0.91 und 1.0) dargestellt, wobei auch die Austrittsarbeit der GaAs-Quelle von 1.4 eV [28] berücksichtigt wurde. Das zum Majoritätsspin (Minoritätsspin) gehörende APS-Signal entspricht den gefüllten (leeren) Datenpunkten. Der Energiebereich ist so gewählt worden, dass nur das Signal des $\mathrm{L_{III}}$-Übergangs, der das $2\mathrm{p}_{3/2}$-Core-Niveau involviert, zu sehen ist. Die Schwellenenergie des $\mathrm{L_{II}}$-Übergangs ($2\mathrm{p}_{1/2}$-Core-Niveau) ist um die Spin-Bahn-Aufspaltung ($\approx 17.2\,\mathrm{eV}$) zu höheren Elektronenenergien verschoben [123]. Die kleinste Energie, bei der ein einlaufendes Elektron einen $\mathrm{L}_{\mathrm{III}}$-Übergang hervorruft, ist durch die energetische Lage des ersten Maximums im differentiellen Spektrum (gestrichelte Hilfslinie in Abbildung 4.8) mit 852.3 eV gegeben.[6] Diese Struktur kann auf den hohen Wert der Ein-Teilchen-Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie zurückgeführt werden. Da diese fast ausschliesslich d-Charakter besitzt, handelt es sich bei dem APS-Intensitätsmaximum um Prozesse, die Endzustandselektronen mit überwiegend d-Charakter im unbesetzten Teil des Valenzbandes hinterlassen. Bei der kleinsten dargestellten Temperatur ($T/T_{\mathrm{C}} = 0.16$) befindet sich das System noch nahezu in der ferromagnetischen Sättigung. Dementsprechend weist das APS-Spektrum eine deutliche Asymmetrie als auch eine Verschiebung der Intensitätsmaxima für ↑- und ↓-Elektronen auf. Da Nickel ein starker Ferromagnet ist, gilt für das integrierte APS-Signal $I^{\mathrm{APS}}_{\mathbf{k}_\parallel \uparrow}(\epsilon_h) < I^{\mathrm{APS}}_{\mathbf{k}_\parallel \downarrow}(\epsilon_h)$, was den dominanten spinabhängigen Effekt darstellt. Wird die Temperatur erhöht, so verringern sich sowohl die Asymmetrie als auch die Spinaufspaltung der Spektren. Neben dem d-artigen Maximum ist in den Spektren noch eine weiteres Maximum bei etwa 859 eV zu finden. Dieses kann s-d- und p-d-Prozessen zugeordnet werden, wie eine Untersuchung der Matrixelemente [27] zeigt. Die Ursache der sp-d-Struktur liegt in einer Diskontinuität der Ein-Teilchen-Zustandsdichte ungefähr 6 eV oberhalb des chemischen Potentials. Dabei geht die Diskontinuität, die in Abbildung 3.1 erkennbar ist, auf den L_7-Punkt der Brillouin-Zone [104] zurück [18]. In der Umgebung des L_7-Punktes besitzen die Zustände etwa zu gleichen Teilen s-, p- und d-Charakter. Jedoch werden Beiträge zum APS-Signal von Prozessen, an denen kein d-Elektron beteiligt ist, durch die Matrixelemente weitestgehend unterdrückt [27], sodass hier tatsächlich von einer sp-d-Struktur gesprochen werden kann. Diese zeigt im Experiment kaum eine Temperatur- oder Spinabhängigkeit. Auch im Rahmen der hier vorgestellten Theorie erwies sich das sp-d-artige Maximum als nahezu unabhängig von Temperatur und indirekten[7] als auch direkten Wechselwirkungen. Damit eignet sich diese Struktur zur Skalierung der experimentellen Daten für den Vergleich mit den Rechnungen.

Die berechneten Spektren $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\epsilon_h} I^{\mathrm{APS}}_{\mathbf{k}_\parallel \sigma}(\epsilon_h)$ sind als durchgezogene und gestrichelte Linien für ↑- bzw. ↓-Elektronen gezeichnet, wobei über den Spin σ_{c} des Core-Niveaus, wie bereits erwähnt, summiert wurde, da dieser im Experiment nicht definiert wird. Die Resultate der Leiter-Näherung finden sich auf der linken Seite in Abbildung 4.8 wieder, während zur Untersuchung der Einflüsse der direkten Wechselwirkung das Ergebnis der Selbstfaltung auf der rechten Seite dargestellt ist. Für beide Theorien wurden die berechneten Matrixelemente verwendet. Die experimentellen Daten sind sowohl auf der rechten als auch der linken Seite der Abbildung 4.8 mit dem gleichen Skalierungsfaktor multipliziert

---

[6] Die Koinzidenz von Schwellenenergie und Maximum des differentiellen Spektrums ist keine generelle Eigenschaft. Als Gegenbeispiel ist Eisen zu nennen [28].

[7] Damit ist gemeint, dass die L_7-Diskontinuität in der Ein-Teilchen-Zustandsdichte weder eine signifikante Spinasymmetrie besitzt noch ihre Form oder Position mit der Temperatur ändert. Der deutlichste Effekt der indirekten Wechselwirkungen ist lediglich eine Verschiebung der Diskontinuität relativ zum chemischen Potential, was eine Folge des erhöhten chemischen Potentials im wechselwirkenden Fall ist (siehe Tabelle 3.2).

worden, um die sp-d-Struktur in Übereinstimmung mit der Theorie zu bringen. Desweiteren sind beide Theorien um ΔE verschoben, damit die Position des Hauptmaximums für $T/T_C = 0.16$ mit der Position des entsprechenden Peaks im experimentellen Spektrum koinzidiert. Dabei hängt die energetische Verschiebung mit der Bindungsenergie des Core-Niveaus $\Delta E = \mu - \epsilon_\mathrm{c}$ [28] zusammen und ergab sich zu $\Delta E = 852.3\,\mathrm{eV}$. In [28] wird ein Wert von $\Delta E = 852.3 \pm 0.2\,\mathrm{eV}$ angegeben, der nahe an dem aus Röntgen-Photoemissionsspektren [164] gewonnen Wert von 852.6 eV bzw. 852.8 eV liegt.

Betrachtet man die Leiter-Näherung, so ist eine gute Übereinstimmung mit den Messungen festzustellen. Abgesehen von der kleinsten Temperatur $T/T_\mathrm{C} = 0.16$ werden Intensität, Spinaufspaltung und Spinasymmetrie des Hauptmaximums korrekt durch die Theorie wiedergegeben. Auch beschreibt die Theorie eine vernachlässigbar kleine Spinaufspaltung bzw. Spinasymmetrie für das sp-d-artige Maximum. Ignoriert man allerdings die direkten Wechselwirkungen (rechte Seite in Abbildung 4.8), so wird das spektrale Gewicht des Hauptmaximums deutlich überschätzt. Im Rahmen der Zwei-Teilchen-Leiter-Näherung (Abschnitt 4.4.1) gibt es dafür eine plausible qualitative Erklärung. Für hohe Elektronendichten sorgen die direkten Wechselwirkungen im Wesentlichen für einen Transfer von spektralem Gewicht zu kleineren Energien, die der APS nicht mehr zugänglich sind, wohl aber deren Komplement, der AES [165, 12, 79, 73] (vgl. auch (a) und (b) in den Abbildungen 4.6 und 4.7). Im Extremfall unendlich grosser direkter Wechselwirkungen würde gar das gesamte spektrale Gewicht in einem Satelliten, der an der niederenergetischen Seite der AES-Intensität abspaltet, zu finden sein [70, 71]. Damit folgt eine Reduktion des APS-Signals für das Hauptmaximum der Leiter-Näherung gegenüber der Selbstfaltung.

Die weniger gute Reproduktion der experimentellen Daten für $T/T_\mathrm{C} = 0.16$ auf der linken Seite in Abbildung 4.8 könnte möglicherweise durch die Unterschätzung von Dämpfungseffekten der Valenzbandzustände $\Gamma(E) = -\mathrm{Im}\{\Sigma^L_\sigma(E + \mathrm{i}0^+)\}$ in der Nähe des chemischen Potentials begründet werden. Denn die indirekte Wechselwirkung wurde im Rahmen der Störungstheorie zweiter Ordnung behandelt. Dabei verhält sich die Selbstenergie für kleine Energien ($|E| \lesssim 1\,\mathrm{eV}$, siehe Abschnitt 3.2.2) wie $a(E^2+bT^2)$ [154]. Bei $T = 0\,\mathrm{K}$ ergibt sich beispielsweise eine Dämpfung von $\Gamma(1\,\mathrm{eV}) \approx 0.01\,\mathrm{eV}$ (vgl. rechte Seite der Abbildung 3.3). Eine größere Dämpfung[8] hätte eine Abnahme des Hauptmaximums im differentiellen APS-Spektrum zur Folge, was insbesondere für den Minoritätsspinkanal gilt, da die Zustandsdichte der Minoritätsspins infolge der Austauschaufspaltung eine starke Struktur oberhalb der Fermi-Energie aufweist (Abbildung 3.3). Diese Struktur wird mit steigender Temperatur aufgrund der sinkenden Austauschaufspaltung unter die Fermi-Energie geschoben (Abbildung 3.5). Des Weiteren erhöht sich die Dämpfung mit steigender Temperatur, sodass die Übereinstimmung mit dem Experiment besser wird.

Um den Einfluss der Matrixelemente zu untersuchen, sind in Abbildung 4.9 die APS-Signale der Leiter-Näherung für $T/T_C = 0.16$ unter Verwendung der berechneten Matrixelemente (unten links) und der konstanten Matrixelemente (4.34) (unten rechts) dar-

---

[8] Beispielsweise wird in Referenz [27] für die Dämpfung ein Wert von $\Gamma(1\,\mathrm{eV}) = 0.15\,\mathrm{eV}$ angesetzt.

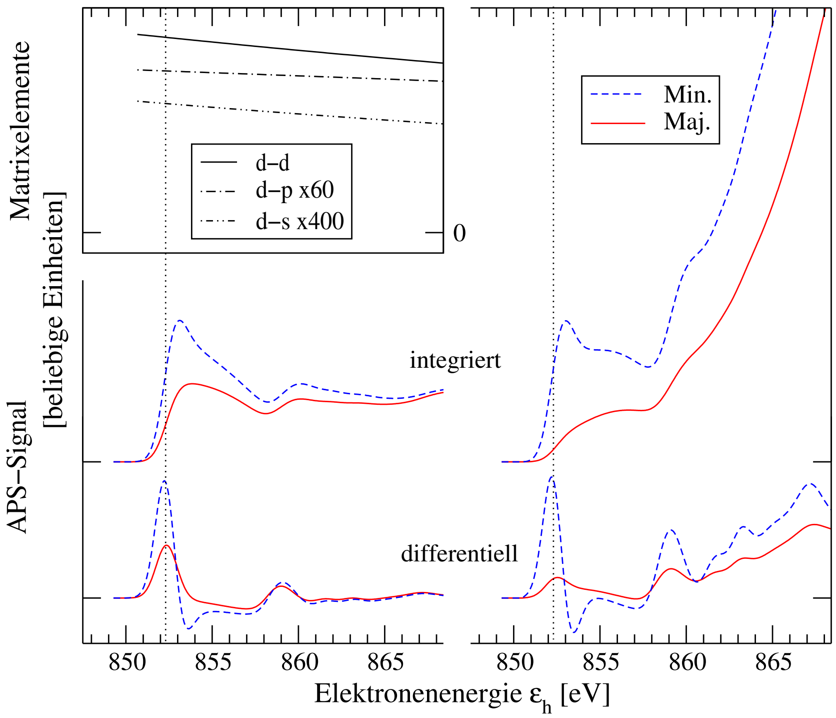


Abbildung 4.9: Berechnetes APS-Signal für $T/T_C = 0.16$: differentielles APS-Signal (links unten, vgl. Abbildung 4.8), darüber das integrierte APS-Signal und die entsprechenden Größen unter Verwendung der konstanten Matrixelemente gemäß Gleichung (4.34) auf der rechten Seite. Im Inset sind die Matrixelemente $\sum_{L_1,L_2} |M_{\mathbf{k}_\parallel}^{L_1L_2}(\epsilon_h)|^2$ gezeigt, wobei die Summe derart eingeschränkt wird, dass d-d-, d-p- und d-s-Beiträge aufgelöst werden. Die letzteren beiden sind mit einem Faktor 60 bzw. 400 versehen worden. Alle anderen Beiträge, die keine d-Orbitale enthalten, sind drei bis vier Größenordnungen kleiner als die d-d-Beiträge.

gestellt. Zusätzlich sind jeweils darüber die integrierten APS-Signale gezeichnet. Dieser Abbildung ist die Bedeutung der korrekten Matrixelemente zu entnehmen. Die Energieabhängigkeit des Streuzustandes (2.57) und damit der Matrixelemente für Elektronenenergien der Größenordnung keV ist über den dargestellten Energiebereich relativ schwach, was dem Inset der Abbildung 4.9 entnommen werden kann. Dort sind die Matrixelemente $\sum_{L_1,L_2} |M_{\mathbf{k}_\parallel}^{L_1L_2}(\epsilon_h)|^2$ dargestellt, wobei die Summe orbital aufgelöst wurde, um die d-d-, d-p- und d-s-Beiträge separat darzustellen. Offensichtlich kann die schwache Energieabhängigkeit der Matrixelemente nicht allein den Unterschied zwischen den Darstellungen der linken und rechten Seite in Abbildung 4.9 verursachen. Vielmehr sorgen die Matrixelemente für eine Umverteilung der orbitalen Beiträge in der Summe (2.71) bzw. (4.24). In dem Inset der Abbildung 4.9 sind die zu d-s- und d-p-Prozessen korrespondierenden Matrixelemente mit einem Faktor 400 bzw. 60 multipliziert worden, um zusammen mit den d-d-Matrixelementen dargestellt werden zu können. Die Matrixelemente aller anderen Prozesse, die kein d-Elektron beinhalten, sind drei bis vier Größenordnungen kleiner als die d-d-Matrixelemente. Die orbitale Abhängigkeit der Matrixelemente ist auf die starke Lokalisation der d-Orbitale im Gegensatz zu den s- und p-Orbitalen zurückzuführen. Denn die Matrixelemente der Zwei-Teilchen-Spektroskopien werden mit dem Coulomb-Operator gebildet (siehe Gleichung (2.66)). Da die Wahrscheinlichkeiten für Übergangsprozesse, die keinen d-Zustand enthalten, außerordentlich klein sind, werden die entsprechenden Beiträge zum APS-Signal weitestgehend unterdrückt. Dies gilt vor allem für die Strukturen des differentiellen APS-Signals (rechts in Abbildung 4.9) oberhalb 861 eV. Denn diese Strukturen resultieren aus Diskontinuitäten der Ein-Teilchen-Zustandsdichte (analog zu der bereits diskutierten sp-d-Struktur bei etwa 859 eV), die überwiegend s- oder p- jedoch kaum d-Charakter besitzen. Dementsprechend können die Strukturen oberhalb 861 eV Prozessen zugeordnet werden, an denen im Wesentlichen s- und p-Elektronen beteiligt sind. Im integrierten APS-Signal sind die Beiträge der sp-sp-Prozesse für eine enorme Zunahme des Spektrums verantwortlich. Durch die Berücksichtigung der Matrixelemente (links in Abbildung 4.9) wird das Gewicht der sp-sp-Prozesse dahingehend korrigiert, dass die Strukturen im differentiellen Spektrum oberhalb 861 eV fast nicht mehr zu erkennen sind. Demzufolge ist das integrierte APS-Signal in diesem Energiebereich weitestgehend konstant.

Ein weiterer Effekt der Matrixelemente betrifft die Spinasymmetrie in der ferromagnetischen Phase. Rechts in Abbildung 4.9 ist die Asymmetrie wesentlich ausgeprägter als links, was sowohl für das Haupt- als auch das Nebenmaximum gilt. Dies kann auf die Art und Weise, wie die Matrixelemente in Gleichung (4.34) gewählt wurden, zurückgeführt werden. Denn aus der antisymmetrischen Wahl der Matrixelemente ergibt sich eine maximale Asymmetrie des APS-Signals. Wären die Matrixelemente andererseits symmetrisch gewählt worden, so hätte dies die Vernachlässigung aller Beiträge von Triplettkonfigurationen zur Folge (siehe Gleichung (2.77)). Damit blieben lediglich die Singulettbeiträge zum APS-Signal berücksichtigt. Des Weiteren sind die Intensitäten über den Spin des Core-Lochs zu summieren ($I_{\uparrow\downarrow} + I_{\downarrow\uparrow}$), sodass die Spinasymmetrie, selbst in der ferromagnetischen Phase, verschwinden würde. Die tatsächlichen Matrixelemente sind aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sodass die Spinasymmetrie in entsprechender Weise korrigiert wird. Dies zeigt, von welcher Wichtigkeit die realistische Berücksichtigung der Matrixelemente für Zwei-Teilchen-Spektroskopien, insbesondere bei der spinpolarisierten Untersuchung, sind.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Zwei-Teilchen-Spektroskopien, wie konkret am Beispiel der APS gezeigt, aus einem komplexen Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren resultieren. Für eine quantitative Untersuchung der spin- und temperaturabhängigen Spektren ist sowohl die Betrachtung der indirekten und direkten Wechselwirkungen im Sinne eines realistischen Multiband-Modells als auch der Matrixelemente nötig. Was die Wechselwirkungen betrifft, wurde in diesem Abschnitt die CV-Wechselwirkung vernachlässigt, die im Falle der APS keinen Einfluss auf den Anfangszustand haben. Jedoch zeigten die Untersuchungen zur AES, dass sich die Streuung der Valenzbandzustände am Core-Loch-Potential im Endzustand durchaus auswirken kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Theorie vorgestellt, die eine quantitative Interpretation der Ein- und Zwei-Teilchen-Spektroskopien erlaubt. Dabei ist besonderes Augenmerk auf die Korrelationseffekte gelegt worden, die im Rahmen des Ein-Stufen-Modells der Photoemission bzw. im Rahmen des Lander-Modells der Auger-Elektronen-Spektroskopie nicht adäquat betrachtet werden können. Denn diesen Modellen liegt mit der LDA eine Grundzustandstheorie zugrunde. Andererseits sind bisher die Übergangsmatrixelemente ignoriert worden, wenn die Untersuchung der Korrelationseffekte im Formalismus Viel-Teilchen-Theorie erfolgte. Ein aussagekräftiger Vergleich zwischen Experiment und Rechnung erfordert jedoch die Berücksichtigung sowohl der Matrixelementeffekte als auch der Korrelationseffekte. Mit der hier präsentierten Theorie kann das Zusammenspiel beider Effekte studiert werden. Aber auch eine separate Untersuchung dieser beiden Effekte ist möglich. Ist man beispielsweise an der mikroskopischen Ursache der magnetischen Ordnung eines 3d-Übergangsmetalls und der entsprechenden kritischen Temperatur interessiert, so genügt es, die Betrachtungen auf die Korrelationseffekte zu beschränken. Soll das daraus resultierende theoretische Bild von der elektronischen Struktur mit spektroskopischen Messungen verglichen werden, dann ist die Kenntnis der experimentellen Details (Probengeometrie, Einfallswinkel, etc.) nötig. Diese beeinflussen die Matrixelemente, die auch die Vielfachstreuung der ein- und auslaufenden Elektronen berücksichtigen. Vor allem machen die Matrixelemente Aussagen über die Wahrscheinlichkeit eines spektroskopischen Übergangs und geben somit Auskunft darüber, ob und in welcher Weise die Informationen, die in den Green-Funktionen enthalten sind, tatsächlich experimentell zugänglich sind.

Die Beschreibung der elektronischen Korrelationen in 3d-Übergangsmetallen erfolgt durch ein Multiband-Hubbard-Modell. Dieses setzt sich aus einem Ein-Teilchen-Anteil und einem intraatomaren Wechselwirkungsterm zusammen. In der vorliegenden Arbeit ist das Multiband-Hubbard-Modell mit einem realistischen Ein-Teilchen-Anteil versehen worden, der aus paramagnetischen LDA-Rechnungen gewonnen wurde und sowohl das intraorbitale Hopping als auch das interorbitale Hopping (Hybridisierung) der s-, p- und d-Zustände berücksichtigt. Da die LDA-Rechnungen bereits Wechselwirkungen beinhalten, muss eine Korrektur vorgenommen werden, um die Doppelzählung durch den Wechselwirkungsterm des Multiband-Hubbard-Modells zu vermeiden. Die Wechselwirkung wird nur für die stark lokalisierten 3d-Zustände über die LDA hinausgehend betrachtet. Um sicher zu stellen, dass der Wechselwirkungsterm tatsächlich nur auf die 3d-Zustände wirkt, wird der Hamilton-Operator in einer Ein-Teilchen-Basis formuliert, die gemäß der Drehimpulsquantenzahl und dem Index der Kubischharmonischen charakterisiert werden kann. Das Gitter besitzt jedoch keine kontinuierliche Rotationssymmetrie, sodass in einer nichtorthogonalen Basis gearbeitet werden muss. Jedoch bietet diese Art, die Basis zu charakterisieren, einige Vorteile. Symmetrien zufolge sind lokale Matrixelemente von Ein-Teilchen-Observablen und die lokale Ein-Teilchen-Green-Funktion diagonal im orbitalen Index. Des Weiteren kann die vollständige Coulomb-Matrix mithilfe von drei Parametern angegeben werden, von denen einer in guter Näherung der Atomtheorie entnommen werden kann. Letztlich wird die Coulomb-Matrix durch die recht anschaulichen Wechselwirkungsparameter U und J parametrisiert. Ferner stammen die quasiatomaren Orbitale, die die nichtorthogonale Basis aufbauen, aus einer Tight-Binding-Darstellung des LDA-Hamilton-Operators und bilden somit eine lokalisierte Basis, die mit der lokalen Wechselwirkung der 3d-Orbitale verträglich ist.

Für die Berechnung der Ein- und Mehr-Teilchen-Green-Funktionen bietet sich, infolge des Konzeptes der formalen Unterscheidung von indirekten und direkten Wechselwirkungen, zunächst die Untersuchung der Ein-Teilchen-Green-Funktion des Valenzbandes an, wobei das Core-Niveau vorerst unberücksichtigt bleibt. Dazu wurden zwei Ansätze betrachtet: die Störungstheorie zweiter Ordnung um die Hartree-Fock-Lösung als Weak-Coupling-Ansatz und ein Hubbard-I-artiger Zugang als Strong-Coupling-Ansatz. Im Rahmen der Störungstheorie stellte sich heraus, dass nur im Fall von Nickel eine realistische ferromagnetische Lösung gefunden wurde. Dabei meint ‚realistisch', dass die experimentelle ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung für einen Satz von Wechselwirkungsparameter, der durchaus die Anwendung der Störungstheorie gestattet, reproduziert wurde. Für Kobalt und Eisen führte die Bedingung, die berechnete und die gemessene ($T = 0\,\mathrm{K}$)-Magnetisierung in Übereinstimmung zu bringen, zu Wechselwirkungsparametern, die zu groß waren, um die Anwendung der Störungstheorie rechtfertigen zu können. Die ferromagnetische Lösung für Nickel wird vermutlich aufgrund der hohen Valenzbandbesetzung durch den Hartree-Fock-Anteil der störungstheoretischen Selbstenergie maßgeblich stabilisiert. Dies könnte eventuell auch die um einen Faktor 2.6 zu hohe berechnete kritische Temperatur begründen. Auch der korrelationsinduzierte „Ni-6 eV-Satellit" entzieht sich einer Beschreibung durch die Störungstheorie zweiter Ordnung.

Dennoch gestattet der störungstheoretische Ansatz ein Studium der Wechselwirkungs- und Temperatureffekte. So machten sich deutliche Dämpfungseffekte in der Zustandsdichte bemerkbar, die eine Folge des Imaginärteils der Selbstenergie sind. In der Nähe der Fermi-Energie sind die Dämpfungseffekte jedoch gering und ein Narrowing der Zustandsdichte wurde verzeichnet. Dieses ist auf die Energieabhängigkeit des Realteils der Selbstenergie zurückzuführen, die (bei $T = 0\,\mathrm{K}$) auch in einem Quasiteilchengewicht resultiert, das von eins verschieden ist. Des Weiteren konnten Effekte der Hybridisierung zwischen s-, p- und d-Zuständen untersucht werden. Diese führen dazu, dass auch in den *a priori* nicht wechselwirkenden s- und p-Zuständen Korrelationseffekte, wie Dämpfungseffekte und eine Spinasymmetrie, festzustellen waren. Die Hybridisierung der d-Zustände verursachte (in Übereinstimmung mit Neutronen-Streu-Experimenten) einen temperaturabhängigen Elektronen-Transfer zwischen den $\mathrm{t_{2g}}$- und $\mathrm{e_g}$-Zuständen, der sich in einem Maximum der e_g-Magnetisierungskurve bei einer endlichen Temperatur äußerte, während alle anderen partiellen Magnetisierungskurven im Wesentlichen ein Brillouin-funktionsartiges Verhalten aufwiesen.

Alternativ wurde auch ein Hubbard-I-Ansatz, der den Grenzfall verschwindender Wechselwirkung und den atomaren Limes reproduziert, zur Anwendung gebracht. Von diesem Ansatz ist bekannt, dass er im Strong-Coupling-Bereich plausible Resultate liefert. Allerdings konnten mithilfe des Hubbard-I-Ansatzes keine ferromagnetischen Lösungen für die 3d-Übergangsmetalle gefunden werden. Darüber hinaus wies das paramagnetische Nickel-Spektrum selbst für vergleichsweise kleine Wechselwirkungsparameter starke Strukturen auf, die an ein atomares Spektrum erinnern und im Gegensatz zur Störungstheorie eine Struktur zeigen, die eine Interpretation als „Ni-6 eV-Satellit“ zu lassen könnte. Jedoch ist diese starke Strukturierung des Spektrums nicht mit dem Experiment vereinbar. Somit scheint der Hubbard-I-Ansatz für die Untersuchung der 3d-Übergangsmetalle ungeeignet zu sein.

Kombiniert man die störungstheoretische Selbstenergie mit den Matrixelementen der Photoemission, so wird auch der Einfluss von Probengeometrie und Energie der eingestrahlten Photonen, wie in dieser Arbeit an Nickel demonstriert, erkennbar. Letztlich erhält man ein temperaturabhängiges, winkel- und spinaufgelöstes Photoemissionssignal, das deutlich von der Photonenenergie abhängt.

Die Untersuchung der Zwei-Teilchen-Spektroskopien, an deren Übergangsprozessen neben zwei Valenzbandzuständen auch ein Core-Zustand beteiligt ist, erfordert die Erweiterung des Hamilton-Operators um die Core-Valenzband-Wechselwirkung. Diese sorgt beispielsweise im Anfangszustand der Auger-Elektronen-Spektroskopie für die Abschirmung des zusätzlichen Core-Lochs durch die Valenzband-Elektronen. Da aber an der Abschirmung nicht nur d-Elektronen sondern auch s- und p-Elektronen beteiligt sind, wird selbst im Fall der totalen Abschirmung des Core-Lochs für Nickel ein, zwar stark reduziertes aber, endliches lokales magnetisches Moment am Core-Loch-Gitterplatz festgestellt, wie eine auf die Störungstheorie aufbauende Untersuchung zeigte. Die Zwei-Teilchen-Spektren können als Funktional der Ein-Teilchen-Spektren aufgefasst werden. Demzufolge überträgt sich das reduzierte lokale magnetische Moment auf das Auger-Spektrum und wird dort eine Verkleinerung der Spinasymmetrie bzw. Spinpolarisation verursachen.

Für die Berechnung der Mehr-Teilchen-Green-Funktion wurden diagrammatische Ansätze gewählt. Dabei handelte es sich zum einen um die Valenzband-Valenzband-Leiter, die den Grenzfall des vollen und leeren Valenzbandes reproduziert, wobei allerdings die (direkte) Core-Valenzband-Wechselwirkung vernachlässigt wird. Ein analoger Ansatz, der auch die Core-Valenzband-Wechselwirkung mit einschließt, ist die Core-Valenzband-Valenzband-Leiter. Deren Auswertung erscheint jedoch für ein Multiband-System nicht praktikabel, sodass hier ein Ansatz im Sinne der Störungstheorie angewendet wurde, bei dem es sich um die Summation aller Diagramme bis zur erster Ordnung in den direkten Wechselwirkungen handelt. Mithilfe dieses Ansatzes sind die Einflüsse der beiden unterschiedlichen Wechselwirkungen, Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung und Core-Valenzband-Wechselwirkung, auf den Endzustand der Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht worden.

Die im Rahmen der Valenzband-Valenzband-Leiter-Näherung berechneten Spektren wiesen keine Satelliten auf und sind somit als bandartig zu bezeichnen. Demzufolge sind die Wechselwirkungsparameter nicht groß genug, um im Endzustand gebundene Zustände der beteiligten Teilchen hervorzurufen. Die Untersuchung der direkten Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung im Rahmen der Leiter-Näherung ergab, dass im Fall von Nickel spektrales Gewicht zu kleineren Energien verschoben wird. Für ein fast volles Valenzband erwartet man im Grenzfall unendlich großer Wechselwirkungsparameter, dass ein Satellit an der niederenergetischen Seite des Auger-Spektrums abspaltet, der das gesamte spektrale Gewicht enthält und für die Appearance-Potential-Spektroskopie nicht zugänglich ist. In diesem Sinne sorgt die direkte Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung in der Appearance-Potential-Spektroskopie für eine Korrektur des spektralen Gewichtes, die zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Die zusätzliche Betrachtung der (indirekten) Core-Valenzband-Wechselwirkung im Anfangszustand der Auger-Elektronen-Spektroskopie resultiert zum einen in der Verstärkung der erwähnten Verschiebung von spektralem Gewicht zu kleineren Energien. Zum anderen wurde die erwartete Reduktion von Spinasymmetrie und Spinpolarisation infolge der Abschirmung (reduziertes lokales magnetisches Moment) beobachtet.

Der zweite genannte Ansatz, der die zusätzliche Untersuchung der direkten Core-Valenzband-Wechselwirkung ermöglicht, wurde für die Auger-Elektronen-Spektroskopie ausgewertet. Die direkte Core-Valenzband-Wechselwirkung resultiert im Wesentlichen in der Kompensation der Verschiebung des spektralen Gewichtes zu kleineren Energien, die sich aus der direkten Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung und der indirekten Core-Valenzband-Wechselwirkung ergab. Abgesehen von einer Schulter am niederenergetischen Teil des Auger-Spektrums, die auf die Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann, ist das Spektrum sehr ähnlich zu dem, das die Selbstfaltung der nicht abgeschirmten Ein-Teilchen-Spektren lieferte. Was die Linienform der Auger-Spektren betrifft, könnte geschlussfolgert werden, dass sich die Effekte unterschiedlicher Wechselwirkungen, Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung und Core-Valenzband-Wechselwirkung, aufzuheben scheinen. Jedoch ist ein deutlicher Wechselwirkungseffekt in den orbital aufgelösten Spektren und insbesondere in der Spinasymmetrie festzustellen. Die ermittelte Spinpolarisation der Auger-Spektren war in guter Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Daten. Es sind also Auswirkungen der Core-Valenzband-Wechselwirkung sowohl auf den Anfangs- als auch den Endzustand der Auger-Elektronen-Spektroskopie festzustellen. Um allerdings konkrete Aussagen bezüglich des Endzustandes machen zu können, ist die Summation der Diagramme erster Ordnung in den direkten Wechselwirkungen sicherlich nicht ausreichend.

Für die Appearance-Potential-Spektroskopie wurde beispielhaft die Kombination der Spektren mit den Übergangsmatrixelementen vorgenommen, um die Effekte von Wechselwirkung und Temperatur sowie der Matrixelemente zu untersuchen. Dabei erwies sich die Energieabhängigkeit der Matrixelemente eher als gering. Jedoch hat die orbitale Abhängigkeit der Matrixelemente erhebliche Auswirkungen auf das Signal und dessen Spinasymmetrie. So werden beispielsweise die s- und p-Anteile, die den hochenergetischen Bereich des Spektrums dominieren, stark reduziert. Die Spektren sind unter Berücksichtigung der Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung berechnet worden, wobei die direkte Wechselwirkung im Rahmen der Valenzband-Leiter-Näherung behandelt wurde. Der Vergleich mit experimentellen Daten ergab eine gute quantitative Übereinstimmung, die sich auch auf den temperaturabhängigen Depolarisationsprozess erstreckt.

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte eine möglichst realistische Beschreibung der Ein- und Zwei-Teilchen-Spektroskopien von Realstrukturen insbesondere der ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalle sein. Dabei sollten die bisher existierenden und auf hohem Niveau umgesetzten Theorien dahingehend erweitert werden, Wechselwirkungs- und damit Temperatureffekte für Materialien, deren Eigenschaften durch moderate elektronische Wechselwirkungen maßgeblich beeinflusst werden, zu untersuchen. Die Anwendung von Konzepten der Viel-Teilchen-Theorie auf die Beschreibung von Spektroskopien ist sicherlich ein Gebiet, das auch in Zukunft weiter bearbeitet werden kann und auch muss.

So könnte beispielsweise die Anwendung der Low-Density-Approximation ein möglicher Ansatz sein. Dabei wird eine unendliche Störreihe für die Ein-Teilchen-Selbstenergie aufsummiert und dementsprechend ist ein „Ni-6 eV-Satellit“ zu erwarten. Dieser Ansatz wäre auch konsistent mit der Leiter-Näherung für die Mehr-Teilchen-Spektraldichten, da beide als Entwicklung bezüglich der Löcherkonzentration im Valenzband verstanden werden können. Letztendlich bliebe auch zu klären, warum der von Nolting et al. entwickelte Spektraldichteansatz für Nickel als auch Eisen eine hervorragende Übereinstimmung, beispielsweise der kritischen Temperatur, mit experimentellen Daten liefert. Schließlich liegt dem Spektraldichteansatz ein effektives Medium zugrunde, wodurch nur die intraorbitale Wechselwirkung über die Molekularfeldtheorie hinaus behandelt wird. Des Weiteren wird eine Basistransformation von den „quasiatomaren“ Orbitalen auf die Bandeigenzustände vorgenommen, was insbesondere zu schmalen partiellen Zustandsdichten führt. Die in dieser Arbeit vorgestellte Variante der Integration von LDA-Rechnungen ergibt dagegen eine Breite der partiellen Zustandsdichten, die erheblich größer ist und somit eine Anwendung des Spektraldichteansatzes nicht mehr gerechtfertigt wäre. Jedoch könnten die Erweiterungen des Spektraldichteansatzes (Momentenmethoden) verwendet werden, um auf diese Weise zu untersuchen, ob und inwieweit die Art der Bandzerlegung und das einfache Konzept des ursprünglichen Spektraldichteansatzes zu einer Kompensation unterschiedlicher Fehlerquellen führen.

Was die Mehr-Teilchen-Spektraldichten betrifft, wäre sicherlich die Vereinfachung der Core-Valenzband-Valenzband-Leiter dahingehend erstrebenswert, dass diese näherungsweise als geometrische Reihe dargestellt werden kann und somit eine Anwendung auch auf Multiband-Systeme praktikabel macht. Fasst man die Valenzband-Valenzband-Leiter als Störungstheorie erster Ordnung in der Valenzband-Valenzband-Wechselwirkung für die Zwei-Teilchen-Vertex-Funktion auf, so würde die Core-Valenzband-Valenzband-Leiter ähnliches für die Drei-Teilchen-Vertex-Funktion leisten. Diese Untersuchungen könnten zuverlässigere Aussagen über den tatsächlichen Einfluss der direkten Core-Valenzband-Wechselwirkung liefern. Wäre dieser Einfluss bekannt, so ließen sich die Zwei-Teilchen-

Spektren wegen ihres lokalen Charakters zur Messung von Korrelationsfunktionen der Valenzbandzustände, wie beispielsweise der lokalen Dichte- und Spinkorrelationen [79, 73], einsetzen. Diese wären dann zwar noch durch die Matrixelemente modifiziert, jedoch sind die Matrixelemente temperatur- und spinunabhängig, weshalb sich die Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen erfassen ließe. Bei der Untersuchung der Auger-Elektronen-Spektroskopie blieben noch die Effekte der (indirekten) Core-Valenzband-Wechselwirkung im Anfangszustand zu berücksichtigen, die in den Abschirmeffekten des zusätzlichen Core-Loch-Potentials resultieren und weitestgehend als verstanden angesehen werden können.

A Anhang

A.1 Kubischharmonische

Die Kubischharmonischen $C_{lm}(\theta, \phi)$ stellen Linearkombinationen von Sphärischharmonischen dar, die der Symmetrie kubischer Gitter angepasst sind. Somit eignen sich die Kubischharmonischen gut dazu, das Verhalten der Orbitale unter Punkt-Transformationen zu untersuchen, die ein kubisches Gitter in sich selbst überführen und dabei wenigstens einen Gitterpunkt unverändert lassen. Die Gesamtheit dieser Transformationen bildet die O_h-Gruppe.

Die Sphärischharmonischen, oder auch Kugelflächenfunktionen sind als

$$Y_{lq}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-q)!}{(l+q)!}}\, P_l^q(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}q\phi} \tag{A.1}$$

definiert, wobei die zugeordneten Legendre-Polynome [91] über die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} P_l^q(z) &= (-1)^q\,(1-z^2)^{q/2}\,\frac{d^q}{dz^q}\,P_l(z)\,, \\ P_l^{-q}(z) &= (-1)^q\,\frac{(l-q)!}{(l+q)!}\,P_l^q(z) \end{aligned}\right. \quad q \geq 0 \tag{A.2}$$

mit den gewöhnlichen Legendre-Polynomen

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!}\,\frac{d^l}{dz^l}\,(z^2-1)^l \tag{A.3}$$

zusammenhängen. Dabei ist l die Drehimpulsquantenzahl und $q \in [-l, l]$ die magnetische Quantenzahl. Im Speziellen erhält man für s-, p- und d-Zustände folgende Sphärischharmonische

$$l = 0: \qquad Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,, \tag{A.4a}$$

$$l = 1: \qquad Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\cos\theta\,, \tag{A.4b}$$

$$Y_{1\pm1}(\theta, \phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}\,, \tag{A.4c}$$

$$l=2: \quad Y_{20}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1)\,, \tag{A.4d}$$

$$Y_{2\pm1}(\theta,\phi) = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}\,, \tag{A.4e}$$

$$Y_{2\pm2}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}2\phi}\,. \tag{A.4f}$$

Führt man nun eine unitäre Transformation derart durch, dass die Sphärischharmonischen für s-, p- und d-Zustände auf reelle Funktionen abgebildet werden, so erhält man die Kubischharmonischen. Dabei wird von der Definition der Kugelkoordinaten

$$x = r\sin\theta\cos\phi\,, \tag{A.5a}$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi\,, \tag{A.5b}$$

$$z = r\cos\theta \tag{A.5c}$$

Gebrauch gemacht. Dies führt schließlich auf

$$l=0: \quad \mathrm{s} = C_{00} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\,, \tag{A.6a}$$

$$l=1: \quad \mathrm{p_x} = C_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(Y_{1-1} - Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{x}{r}\,, \tag{A.6b}$$

$$\mathrm{p_y} = C_{12} = \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\,(Y_{1-1} + Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{y}{r}\,, \tag{A.6c}$$

$$\mathrm{p_z} = C_{13} = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r}\,, \tag{A.6d}$$

$$l=2: \quad \mathrm{d_{xy}} = C_{21} = \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\,(Y_{2-2} - Y_{22}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\frac{xy}{r^2}\,, \tag{A.6e}$$

$$\mathrm{d_{yz}} = C_{22} = \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\,(Y_{2-1} + Y_{21}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\frac{yz}{r^2}\,, \tag{A.6f}$$

$$\mathrm{d_{zx}} = C_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(Y_{2-1} - Y_{21}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\frac{zx}{r^2}\,, \tag{A.6g}$$

$$\mathrm{d_{x^2-y^2}} = C_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(Y_{2-2} + Y_{22}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\frac{x^2-y^2}{r^2}\,, \tag{A.6h}$$

$$\mathrm{d_{3z^2-r^2}} = C_{25} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,\frac{3z^2-r^2}{r^2}\,. \tag{A.6i}$$

Bisweilen ist es für die numerische Behandlung von Vorteil, die Transformation von

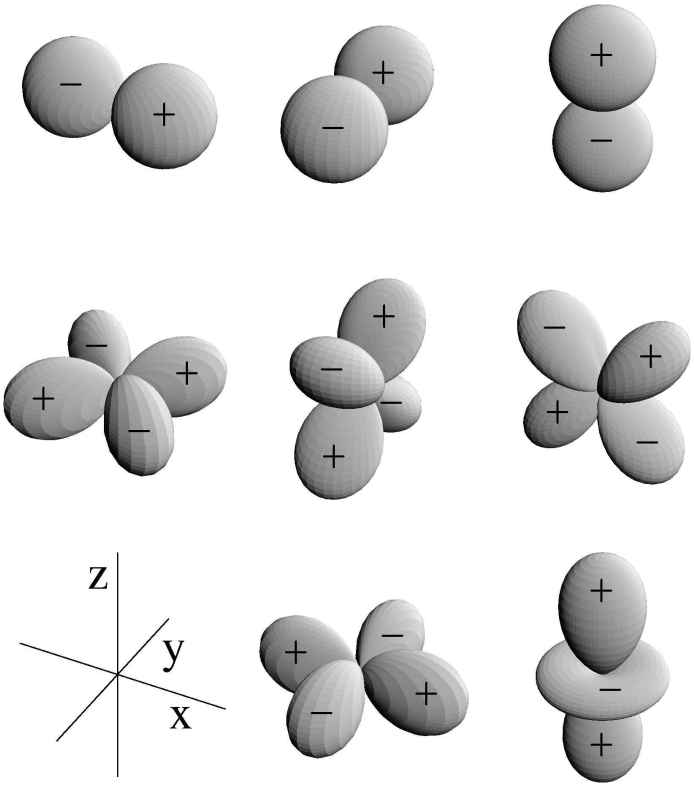


Abbildung A.1: Darstellung der Kubischharmonischen (von links oben nach rechts unten) $\mathrm{p_x}$, $\mathrm{p_y}$, $\mathrm{p_z}$, $\mathrm{d_{xy}}$, $\mathrm{d_{yz}}$, $\mathrm{d_{zx}}$, $\mathrm{d_{x^2-y^2}}$ und $\mathrm{d_{3z^2-r^2}}$. Zusätzlich ist auch die Vorzeichen der Orbitale gezeigt.

Sphärisch- nach Kubischharmonischen in Matrixschreibweise darzustellen

$$\begin{pmatrix} \mathrm{p_x} \\ \mathrm{p_y} \\ \mathrm{p_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_{1-1} \\ Y_{10} \\ Y_{11} \end{pmatrix} , \tag{A.7a}$$

$$\begin{pmatrix} \mathrm{d_{xy}} \\ \mathrm{d_{yz}} \\ \mathrm{d_{zx}} \\ \mathrm{d_{x^2-y^2}} \\ \mathrm{d_{3z^2-r^2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-\mathrm{i}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_{2-2} \\ Y_{2-1} \\ Y_{20} \\ Y_{21} \\ Y_{22} \end{pmatrix} . \tag{A.7b}$$

Die Orbitale (A.6) sind in Abbildung A.1 dargestellt, wobei auch das Vorzeichen der Orbitale mit angegeben ist. In der obersten Zeile sieht man die p-Orbitale ($\mathrm{p_x}$, $\mathrm{p_y}$ und $\mathrm{p_z}$), die jeweils die gleiche Symmetrie besitzen und eine Basis der irreduziblen Darstellung T_{1u} der O_h-Gruppe bilden [95]. Sie werden demzufolge auch als $\mathrm{t_{1u}}$-Orbitale bezeichnet. Die d-Orbitale repräsentieren zwei unterschiedliche Symmetrien. Zum einen die in der zweiten

Zeile in Abbildung A.1 dargestellten Orbitale $\mathrm{d_{xy}}$, $\mathrm{d_{yz}}$ und $\mathrm{d_{zx}}$. Diese sind die Basis der irreduziblen Darstellung T_{2g} und werden dementsprechend als $\mathrm{t_{2g}}$-Orbitale bezeichnet. Zum zweiten ist in der untersten Zeile in Abbildung A.1 die Basis der irreduziblen Darstellung E_g zu sehen, die von den $\mathrm{d_{x^2-y^2}}$- und $\mathrm{d_{3z^2-r^2}}$-Orbitalen gebildet wird ($\mathrm{e_g}$-Orbitale). Das „g" bei den d-Orbitalen und das „u" bei den p-Orbitalen steht für gerade und ungerade Parität (bei Rauminversion).

Die Tatsache, dass die d-Orbitale zwei unterschiedliche Symmetrien repräsentieren, ist für die Aufhebung der fünffachen Entartung in ein bindendes dreifach-entartetes ($\mathrm{t_{2g}}$) und ein antibindendes zweifach-entartetes ($\mathrm{e_g}$) Niveau in Anwesenheit eines Kristallfeldes verantwortlich. Die Ursache des Kristallfeldes an einem Gitterplatz ist in der Anwesenheit der Elektronen an den benachbarten Gitterplätzen zu finden. Für eine detaillierte Diskussion des Problems der Übergangsmetallionen in einem Kristall sei auf Referenz [95] verwiesen.

Offensichtlich lässt sich das Verhalten der Kubischharmonischen (A.6) unter (kubischen) Symmetrie-Transformationen recht bequem studieren. Dabei versteht man unter einer Symmetrie-Transformation eine unitäre Transformation U, die einen Operator O invariant lässt $[U, O]_- = 0$. Handelt es sich dabei um den Hamilton-Operator ($O = H$), so spricht man von einer Symmetrie-Transformation des Systems. Für kubische Gitter sind die Punkt-Transformationen, die Symmetrien des Systems darstellen, durch die Elemente der O_h-Gruppe gegeben, die im Übrigen auch den Übergang von der (vollen) Brillouin-Zone zur irreduziblen Brillouin-Zone[1] rechtfertigen. Als Beispiel soll hier die Rotation des Systems um den Winkel $\pi/2$ bezüglich der z-Achse am Ort $\mathbf{R}_i$ dienen, die mit $U = R(i, z, \frac{\pi}{2})$ bezeichnet werden soll. Die Matrixelemente der Transformation ergeben sich zu

$$R^{l'l}_{m'm}\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) = \langle il'm'\sigma| R\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) |ilm\sigma\rangle \,. \tag{A.8}$$

Als Folge der unterschiedlichen Symmetrien der Kubischharmonischen mischen die Orbitale nur innerhalb einer irreduziblen Darstellung und die Transformationsmatrix wird blockdiagonal. Unter Verwendung der Gleichungen (A.6) erhält man

$$R^{\mathrm{s}}\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) = 1\,,\; R^{\mathrm{p}}\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{A.9a}$$

$$R^{\mathrm{t_{2g}}}\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},\; R^{\mathrm{e_g}}\left(i, z, \frac{\pi}{2}\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{A.9b}$$

Daraus ergibt sich folgende Konsequenz für die lokalen Matrixelemente eines hermiteschen Ein-Teilchen-Operators o, mit dem die betrachtete Transformation verträglich ist ($[o, R(i, z, \frac{\pi}{2})]_- = 0$). Für die diagonalen Matrixelemente gilt (der Einfachheit halber

---

[1] Die irreduziblen Brillouin-Zonen sind beispielsweise in [159] zu finden.

werden hier lediglich die $\mathrm{p_x}$- und $\mathrm{p_y}$-Orbitale untersucht):

$$\begin{aligned}\langle i\mathrm{p_x}\sigma|o|i\mathrm{p_x}\sigma\rangle &= \langle i\mathrm{p_x}\sigma|R^\dagger R\, o\, R^\dagger R|i\mathrm{p_x}\sigma\rangle \\ &= \langle i\mathrm{p_x}\sigma|R^\dagger\, o\, R|i\mathrm{p_x}\sigma\rangle \\ &= \langle i\mathrm{p_y}\sigma|o|i\mathrm{p_y}\sigma\rangle \qquad \text{(A.10)}\end{aligned}$$

mit $R = R(i, z, \frac{\pi}{2})$. Für die Nebendiagonalelemente erhält man dagegen

$$\begin{aligned}\langle i\mathrm{p_x}\sigma|o|i\mathrm{p_y}\sigma\rangle &= \langle i\mathrm{p_x}\sigma|R^\dagger\, o\, R|i\mathrm{p_x}\sigma\rangle \\ &= -\langle i\mathrm{p_y}\sigma|o|i\mathrm{p_x}\sigma\rangle \\ &= -\langle i\mathrm{p_x}\sigma|o|i\mathrm{p_y}\sigma\rangle \qquad \text{(A.11)} \\ &= 0\,.\end{aligned}$$

Zusammen mit allen weiteren Symmetrie-Transformationen gelangt man dann schließlich zu der Aussage, dass die lokalen Matrixelemente der relevanten Ein-Teilchen-Operatoren diagonal bezüglich des orbitalen Index sind. Darüber hinaus sind die Diagonalelemente innerhalb der jeweiligen irreduziblen Darstellung entartet. Diese Aussage lässt sich auch auf die Ein-Teilchen-Spektraldichte und damit über die Kramers-Kronig-Relation auf die Ein-Teilchen-Green-Funktion erweitern. Zu diesem Zweck wird die Spektraldarstellung der Spektraldichte zu Rate gezogen

$$\begin{aligned}\frac{A^{LL'}_{ii'\sigma}(E)}{1+\mathrm{e}^{\beta E}} =& \frac{\hbar}{\Xi}\sum_{N_e,n,m} \mathrm{e}^{-\beta(E_m(N_e)-\mu N_e)}\,\delta\left(E+\mu-E_m(N_e)+E_n(N_e-1)\right) \\ &\times \underbrace{\langle E_m(N_e)|c^\dagger_{i'L'\sigma}|E_n(N_e-1)\rangle\langle E_n(N_e-1)|c_{iL\sigma}|E_m(N_e)\rangle}_{\langle E_m(N_e)|U^\dagger U\, c^\dagger_{i'L'\sigma}\, U^\dagger U|E_n(N_e-1)\rangle\langle E_n(N_e-1)|U^\dagger U\, c_{iL\sigma}\, U^\dagger U|E_m(N_e)\rangle} \qquad \text{(A.12)} \\ =& \frac{\hbar}{\Xi}\sum_{N_e,n,m} \mathrm{e}^{-\beta(E_m(N_e)-\mu N_e)}\,\delta\left(E+\mu-E_m(N_e)+E_n(N_e-1)\right) \\ &\times \langle E_m(N_e)|\left(Uc^\dagger_{i'L'\sigma}U^\dagger\right)|E_n(N_e-1)\rangle\langle E_n(N_e-1)|\left(Uc_{iL\sigma}U^\dagger\right)|E_m(N_e)\rangle\,. \qquad \text{(A.13)}\end{aligned}$$

Dem zweiten Gleichheitszeichen liegt zugrunde, dass die Zustände $|E_m(N_e)\rangle$ aufgrund der Eigenschaft von U, eine Symmetrie des Systems zu sein, als gemeinsame Eigenzustände des Hamilton-Operators und der unitären Transformation U gewählt werden können. Des Weiteren wurde ausgenutzt, dass die Eigenwerte einer unitären Transformation auf dem Einheitskreis in der komplexen Ebene liegen. (A.13) entspricht der unter U transformierten Spektraldichte. Fasst man die Viel-Teilchen-Zustände $|E_m(N_e)\rangle$ als Linearkombinationen von Slater-Determinante auf, so ergeben sich für die lokale Ein-Teilchen-Green-Funktion die gleichen Aussagen bezüglich des orbitalen Index, wie für die Matrixelemente von Ein-Teilchen-Operatoren, also z. B. $G^{LL'}_{ii'\sigma}(E) = 0$ für $i = i'$ und$L \neq L'$. Da diese Aussagen sowohl für das wechselwirkende als auch das freie System gelten, müssen sie gemäß der Dyson-Gleichung auch für die Selbstenergie gelten.

A.2 Coulomb-Matrix in Zahlen

In der Definition des gemittelten direkten Wechselwirkungsparameters U folgt das zweite Gleichheitszeichen in (2.53) aus einer Summenregel für die Gaunt-Koeffizienten (2.50) (siehe Referenz [166]). Da die zwischen Sphärisch- und Kubischharmonischen vermittelnde Transformation (A.7) unitär ist und die Summe in (2.53) einer Spurbildung entspricht, überträgt sich diese Eigenschaft auch auf die Koeffizienten $a^k(m_1, m_4, m_2, m_3)$ in (2.49). Die gemittelte Austauschwechselwirkung J in (2.53) ist lediglich auf indirekte Weise zugänglich. So wird über alle nicht verschwindenden Paare der Art

$$U - J \overset{\text{Def.}}{=} \frac{1}{20} \sum_{L,L'} (U_{LL'LL'} - U_{LL'L'L}) = F^0 - \frac{F^2 + F^4}{14} \tag{A.14}$$

summiert. Das letzte Gleichheitszeichen[2] entnimmt man [166]. Aus dieser Beziehung ergibt sich dann der Wechselwirkungsparameter J, wobei man die Darstellung als Summe über die Austauschwechselwirkungsterme $U_{LL'L'L}$ in Gleichung (2.53) aus Gleichung (A.14) unter Verwendung folgender Relation [95] für die intraorbitalen Wechselwirkungen (Hubbard-U's)

$$U_{LLLL} = F^0 + \frac{4}{49}(F^2 + F^4) = U + \frac{8}{7} J \tag{A.15}$$

erhält. Für die komplette Coulomb-Matrix $U_{L_1L_2L_4L_3}$ gilt eine Reihe von Symmetrierelationen, die sehr ausführlich von Sugano, Tanabe und Kamimura [95] untersucht wurden.

Hier sollen nun konkrete Werte der Coulomb-Matrix für die Wahl der Wechselwirkungsparameter aus Abschnitt 3.2 (U=2.47 eV, J=0.5 eV) angegeben werden. Die direkten Matrixelemente der Coulomb-Wechselwirkung für 3d-Elektronen ergeben sich zu

$$U^{3\text{d}}_{LL'LL'} = \begin{pmatrix} 3.037 & 2.266 & 2.266 & 2.610 & 2.151 \\ 2.266 & 3.037 & 2.266 & 2.266 & 2.495 \\ 2.266 & 2.266 & 3.037 & 2.266 & 2.495 \\ 2.610 & 2.266 & 2.266 & 3.037 & 2.151 \\ 2.151 & 2.495 & 2.495 & 2.151 & 3.037 \end{pmatrix} \text{eV}\,. \tag{A.16}$$

Für die entsprechenden Austauschterme erhält man

$$U^{3\text{d}}_{LL'L'L}(1 - \delta_{LL'}) = \begin{pmatrix} 0 & 0.386 & 0.386 & 0.214 & 0.443 \\ 0.386 & 0 & 0.386 & 0.386 & 0.271 \\ 0.386 & 0.386 & 0 & 0.386 & 0.271 \\ 0.214 & 0.386 & 0.386 & 0 & 0.443 \\ 0.443 & 0.271 & 0.271 & 0.443 & 0 \end{pmatrix} \text{eV}\,. \tag{A.17}$$

Man erkennt, dass die Beziehung [95]

$$U_{LL'LL'} \geq U_{LL'L'L} \geq 0 \tag{A.18}$$

---

[2] Offensichtlich liegt in Gleichung (16) der Referenz [106] ein (folgenloser) Druckfehler vor.

erfüllt ist. Eine weitere Relation, die häufig in der Literatur benutzt wird, ist beispielsweise durch [95]

$$U_{LL'LL'} = U_{LLLL} - 2\,(1 - \delta_{LL'})\,U_{LL'L'L} \tag{A.19}$$

gegeben. Ferner kann ausgenutzt werden, dass die Basis (2.32) reell ist und somit gemäß Gleichung (2.45)

$$U_{LL'L'L} = U_{LLL'L'} \tag{A.20}$$

gilt. Alle noch nicht erfassten Coulomb-Matrixelemente, die ungleich Null sind, können Tabelle A.1 entnommen werden. Aus Symmetriegründen müssen diese Matrixelemente sowohl t_{2g}-Orbitale ($m = 1, 2, 3$) als auch e_g-Orbitale ($m = 4, 5$) involvieren.

A.3 Momentenmethode

Der Grundgedanke der Momentenmethoden, mit dem Spektraldichteansatz [130] als prominentesten Vertreter, besteht darin, exakte Relationen für die Momente der Spektraldichte zu erfüllen [130]:

$$M^{(n)LL'}_{ii'\sigma} = \int dE\; E^n A^{LL'}_{ii'\sigma}(E) = \langle [\mathcal{L}^{(n-p)}_{\mathcal{H}}\, c_{iL\sigma}, (\mathcal{L}^{p}_{\mathcal{H}}\, c_{i'L'\sigma})^\dagger]_+ \rangle\,, \qquad p \in [0, n]\,. \tag{A.21}$$

Zur Abkürzung wurden der großkanonische Hamilton-Operator $\mathcal{H} = H - \mu N$ und der Liouville-Operator $\mathcal{L}$ eingeführt. Dabei steht letzterer für

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^0_X Y &= Y \\ \mathcal{L}^n_X Y &= [\cdots[[Y, \underbrace{X]_-, X]_- \cdots, X]_-}_{n\text{-fach}}\,. \end{aligned} \tag{A.22}$$

Diese Momente können, sofern sie sich exakt durch die Ein-Teilchen-Spektraldichte ausdrücken lassen, als exakte Eigenschaften zur Konstruktion analytischer Ansätze [130, 132, 131, 49, 134, 133] verwendet werden. Im Rahmen des Einband-Hubbard-Modells können die ersten vier ($n = 0, \ldots, 3$) Momente ausgewertet werden. In Anlehnung an den atomaren Limes des Einband-Modells, der eine Zwei-Pol-Struktur für die Spektraldichte im **k**-Raum liefert, genügen vier Momente, um im Rahmen des Spektraldichteansatzes Positionen und Gewichte zweier δ-Peaks in der Spektraldichte zu bestimmen. Dabei zeigt sich, dass das ($n = 3$)-Moment, welches gerade den wesentlichen Unterschied zwischen dem Spektraldichteansatz und der Hubbard-I-Lösung darstellt, von entscheidender Bedeutung für die magnetische Stabilität ist [129]. Des Weiteren ist das vierte Moment auch notwendig, um den Grenzfall starker Wechselwirkungen im Sinne von Harris und Lange [167] zu reproduzieren. Neben dem Spektraldichteansatz lassen sich mithilfe der exakten Relationen (A.21) weitere so genannte Momentenmethoden konstruieren, die verschiedene Grenzfälle reproduzieren [129]. Als Beispiele sind hier die modifizierte Legierungsanalogie [132], die interpolierende Legierungsanalogie [133] und die modifizierte Störungstheorie [49, 134] zu nennen.

m_1	m_2	m_4	m_3	$U^{3\mathrm{d}}$ [eV]	m_1	m_2	m_4	m_3	$U^{3\mathrm{d}}$ [eV]
1	2	3	4	-0.172	1	2	3	5	0.100
1	2	5	3	-0.200	1	3	2	4	0.172
1	3	2	5	0.100	1	3	5	2	-0.200
1	4	2	3	0.172	1	4	3	2	-0.172
1	5	2	3	0.100	1	5	3	2	0.100
2	1	3	5	-0.200	2	1	4	3	-0.172
2	1	5	3	0.100	2	2	4	5	-0.100
2	2	5	4	-0.100	2	3	1	4	0.172
2	3	1	5	0.100	2	3	4	1	-0.172
2	3	5	1	0.100	2	4	1	3	0.172
2	4	2	5	0.200	2	4	5	2	-0.100
2	5	1	3	0.100	2	5	2	4	0.200
2	5	3	1	-0.200	2	5	4	2	-0.100
3	1	2	5	-0.200	3	1	4	2	0.172
3	1	5	2	0.100	3	2	1	4	-0.172
3	2	1	5	0.100	3	2	4	1	0.172
3	2	5	1	0.100	3	3	4	5	0.100
3	3	5	4	0.100	3	4	1	2	-0.172
3	4	3	5	-0.200	3	4	5	3	0.100
3	5	1	2	0.100	3	5	2	1	-0.200
3	5	3	4	-0.200	3	5	4	3	0.100
4	1	2	3	-0.172	4	1	3	2	0.172
4	2	2	5	-0.100	4	2	3	1	0.172
4	2	5	2	0.200	4	3	2	1	-0.172
4	3	3	5	0.100	4	3	5	3	-0.200
4	5	2	2	-0.100	4	5	3	3	0.100
5	1	2	3	0.100	5	1	3	2	0.100
5	2	1	3	-0.200	5	2	2	4	-0.100
5	2	3	1	0.100	5	2	4	2	0.200
5	3	1	2	-0.200	5	3	2	1	0.100
5	3	3	4	0.100	5	3	4	3	-0.200
5	4	2	2	-0.100	5	4	3	3	0.100

Tabelle A.1: Alle von Null verschiedenen Coulomb-Matrixelemente $U_{L_1L_2L_4L_3}$ zwischen 3d-Elektronen, die nicht vom Typ $U_{LL'LL'}$, $U_{LL'L'L}$ oder $U_{LLL'L'}$ sind (für U=2.47 eV und J=0.5 eV).

Für ein allgemeines Multiband-Modell, wie in Glg. (2.40), stößt man jedoch auf Schwierigkeiten, da sich bereits das ($n = 2$)-Moment nicht mehr ohne weiteres durch die Ein-Teilchen-Spektraldichte ausdrücken lässt. So erhält man für die ersten drei Momente folgende Ausdrücke, wobei zur Abkürzung die Hartree-Fock-Selbstenergie (3.10)

$$\Sigma_{\sigma}^{(\mathrm{HF})L} = \sum_{L'} \left\{ U_{LL'LL'} \left(n_{-\sigma}^{L'} - n_{-\sigma}^{(0)L'} \right) + (U_{LL'LL'} - U_{LL'L'L}) \left(n_{\sigma}^{L'} - n_{\sigma}^{(0)L'} \right) \right\} \quad (3.10)$$

verwendet wird:

$$M_{ii'\sigma}^{(0)LL'} = \left(s^{-1} \right)_{ii'}^{LL'} \tag{A.23a}$$

$$M_{ii'\sigma}^{(1)LL'} = \sum_{i_1,i'_1,L_1,L'_1} \left(s^{-1} \right)_{ii_1}^{LL_1} \left(t_{i_1i'_1}^{L_1L'_1} - \mu\, s_{i_1i'_1}^{L_1L'_1} + \Sigma_{\sigma}^{(\mathrm{HF})L_1} \delta_{i_1i'_1}^{L_1L'_1} \right) \left(s^{-1} \right)_{i'_1i'}^{L'_1L'} \tag{A.23b}$$

$$\begin{aligned} M_{ii'\sigma}^{(2)LL'} = \sum_{i_1,i'_1,L_1,L'_1} & \left\{ M_{ii_1\sigma}^{(1)LL_1} s_{i_1i'_1}^{L_1L'_1} M_{i'_1i'\sigma}^{(1)L'_1L'} \right. \\ & \left. - \left(s^{-1} \right)_{ii_1}^{LL_1} \Sigma_{\sigma}^{(\mathrm{HF})L_1} \left(s^{-1} \right)_{i_1i'_1}^{L_1L'_1} \Sigma_{\sigma}^{(\mathrm{HF})L'_1} \left(s^{-1} \right)_{i'_1i'}^{L'_1L'} \right\} + \mathcal{M}_{ii'\sigma}^{(2)LL'} \end{aligned} \tag{A.23c}$$

mit $\delta_{ii'}^{LL'} \equiv \delta_{ii'}\delta_{LL'}$. Der Term $\mathcal{M}_{ii'\sigma}^{(2)LL'}$ enthält nun höhere Korrelationen, die sich nicht durch die Ein-Teilchen-Spektraldichte ausdrücken lassen:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{ii'\sigma}^{(2)LL'} = & \sum_{\sigma_1} \sum_{i_1,i'_1} \sum_{L_1,\dots,L_4} \sum_{L'_1,\dots,L'_4} \left(s^{-1} \right)_{ii_1}^{LL_1} \left(s^{-1} \right)_{i'_1i'}^{L'_1L'} \\ & \times \left[\left(s^{-1} \right)_{i_1i'_1}^{L_4L'_3} \left(s^{-1} \right)_{i_1i'_1}^{L_3L'_4} \langle c_{i_1L_2\sigma_1}^{\dagger} c_{i'_1L'_2\sigma_1} \rangle\, U_{L_1L_2L_4L_3} \right. \\ & \qquad \times \left\{ \delta_{\sigma_1-\sigma}\, U_{L'_3L'_4L'_1L'_2} + \delta_{\sigma_1-\sigma} (U_{L'_3L'_4L'_1L'_2} - U_{L'_4L'_3L'_1L'_2}) \right\} \\ & + \left(s^{-1} \right)_{i_1i'_1}^{L_2L'_2} \langle c_{i'_1L'_4\sigma}^{\dagger} c_{i'_1L'_3\sigma_1}^{\dagger} c_{i_1L_3\sigma_1} c_{i_1L_4\sigma} \rangle\, U_{L_1L_2L_4L_3} U_{L'_4L'_3L'_1L'_2} \\ & + \sum_{\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4} \left(s^{-1} \right)_{i_1i'_1}^{L_3L'_3} \langle c_{i'_1L'_4\sigma_1}^{\dagger} c_{i_1L_2\sigma_2}^{\dagger} c_{i'_1L'_2\sigma_3} c_{i_1L_4\sigma_4} \rangle \\ & \quad \times \left\{ (U_{L_1L_2L_4L_3} - U_{L_1L_2L_3L_4})(U_{L'_3L'_4L'_1L'_2} - U_{L'_4L'_3L'_1L'_2})\, \eta_{\sigma\sigma\sigma\sigma}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \right. \\ & \quad + (U_{L_1L_2L_4L_3} - U_{L_1L_2L_3L_4}) U_{L'_3L'_4L'_1L'_2}\, \eta_{-\sigma\sigma-\sigma\sigma}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \\ & \quad + U_{L_1L_2L_4L_3} (U_{L'_4L'_3L'_1L'_2} - U_{L'_3L'_4L'_1L'_2})\, \eta_{\sigma-\sigma\sigma-\sigma}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \\ & \quad - U_{L_1L_2L_4L_3} U_{L'_4L'_3L'_1L'_2}\, \eta_{\sigma-\sigma-\sigma\sigma}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \\ & \quad \left. \left. - U_{L_1L_2L_3L_4} U_{L'_3L'_4L'_1L'_2}\, \eta_{-\sigma-\sigma-\sigma-\sigma}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \right\} \right]. \end{aligned} \tag{A.23d}$$

Das Symbol $\eta_{\sigma'_1\sigma'_2\sigma'_3\sigma'_4}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4}$ ist 1, wenn alle oberen und unteren Spins paarweise gleich sind ($\sigma_i = \sigma'_i$, $i = 1, \dots, 4$), andernfalls nimmt es den Wert 0 an. Benutzt man lediglich die intraorbitalen Wechselwirkungen bzw. die Hubbard-U's ($U_L^{\mathrm{H}} = U_{LLLL}$), beispielsweise durch Einschränken der Coulomb-Matrix oder durch die Verwendung eines effektiven Mediums [44, 43], dann erhält man Glg. (A.23d) in einer wesentlich übersichtlicheren Gestalt. Unterdrückt man darüber hinaus die Nichtorthogonalität ($s_{ii'}^{LL'} \mapsto \delta_{ii'}^{LL'}$), so lassen sich die Momente (A.23) geschlossen durch die Ein-Teilchen-Green-Funktion ausdrücken. Wird des Weiteren die Hybridisierung ($t_{ii'}^{LL'} \mapsto t_{ii'}^{LL}\delta_{LL'}$) vernachlässigt, dann erhält man die Momente, inklusive des ($n = 3$)-Momentes, erwartungsgemäß in der für des Einband-Hubbard-Modell üblichen Form [44, 43].

A.4 Numerik

Zur Berechnung der partiellen und totalen Zustandsdichten ist gemäß Gleichung (3.8) bzw. (3.9) eine **k**-Summe nötig. Für deren Durchführung wird eine Verallgemeinerung der Tetraeder-Methode [168] verwendet, die auf komplexe und energieabhängige Bandstrukturen anwendbar ist [169]. Daraus ergibt sich allerdings die Notwendigkeit, für jeden **k**-Punkt und Energiepunkt eine nichthermitesche (9×9)-Matrix zu diagonalisieren. Die Eigenwerte werden dann der verallgemeinerten Tetraeder-Methode[3], die für jeden Energiepunkt die **k**-Summe separat umsetzt, übergeben und anschließend wieder in die ursprüngliche Basis transformiert, um die Zuordnung zu den entsprechenden orbitalen Indizes zu sichern. Hierbei ergeben sich wegen der Diagonalität lokaler Größen im orbitalen Index (siehe Anhang A.1) einige Vereinfachungen. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die irreduzible Brillouin-Zone [159] per Definition eine geringere Symmetrie als die volle Brillouin-Zone besitzt. Die Verwendung von 240 bzw. 140 **k**-Punkten der irreduziblen Brillouin-Zone für das fcc- bzw. bcc-Gitter ist im Rahmen der Tetraeder-Methode völlig ausreichend.

Eine alternative Methode für die **k**-Integration wäre beispielsweise die einfache Addition inverser Matrizen, die an ausgewählten **k**-Punkten berechnet werden. Ist man allerdings an der Zustandsdichte (also der Spektraldichte auf der reellen Achse) interessiert, so sind selbst bei einer hohen Zahl der **k**-Punkte von etwa 5 000 die Ungenauigkeiten so groß, dass eine selbstkonsistente Lösung nicht erreichbar bzw. nicht reproduzierbar ist.

Infolge der Tatsache, dass die Tetraeder-Methode für alle Energiepunkte unabhängig durchgeführt werden kann, bietet sich die Parallelisierung des Programms an. Berücksichtigt man des Weiteren, dass die Berechnung des Imaginärteils der SOPT-HF-Selbstenergie gemäß (3.15) günstiger Weise in der Zeitdarstellung durchgeführt wird, dann empfiehlt sich als Zahl für die Energiestützstellen eine Potenz von Zwei. Denn für diese Zahl arbeitet die schnelle Fourier-Transformation sehr effektiv und eine gleichmäßige Auslastung der hier benutzten 32 Prozessoren einer CrayT3E am „Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin“ konnte erzielt werden. Des Weiteren lässt auch die Kramers-Kronig-Relation (3.16) eine Parallelisierung zu, was den skalaren Anteil des Programms

---

[3] Die Implementation erfolgte durch Modifikation der Routinen aus der Tetpack-Bibliothek, die über http://www.physique.fundp.ac.be/physdpt/administration/tetpack.html zu beziehen ist.

auf einen sehr geringen Anteil drückt[4].

Für die hier vorgestellten Nickel-Resultate wurden $2^{11} = 2\,048$ Energiestützstellen auf einem Intervall von -15 eV bis 15 eV verwendet. Die Berechnung der APS-Intensitäten erforderte allerdings eine Verdoppelung dieser Zahlen, da die unbesetzten Bereiche der Zustandsdichten bis zu Energien von ca. 30 eV ungleich Null sind. Für größere Wechselwirkungsstärken wurde das Energiefenster ebenfalls (bei konstanter Stützstellendichte) erweitert.

Schließlich ist zur selbstkonsistenten Lösung des Gleichungssystems für die Ein-Teilchen-Green-Funktion ein iteratives Verfahren gewählt worden. Bezüglich der benötigten Zeit ist zu sagen, dass die Berechnung der Magnetisierungskurven in den Abbildungen 3.4 und 4.2 etwa 20 Stunden lang 32 Prozessoren in Anspruch genommen hat, wobei dann bereits alle Größen auf der reellen Energieachse vorlagen.

---

[4] Allein die Berechnung der **k**-Summe nimmt ca. 85% bis 90% der Rechenzeit in Anspruch.

Literaturverzeichnis

[1] B. FEUERBACH, B. FITTON UND R. F. WILLIS (Herausgeber). „Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces“. Wiley, New York (1978). 5

[2] M. CARDONA UND L. LEY (Herausgeber). „Photoemission in Solids“, Band 1. Spinger, Berlin (1978). 5

[3] J. E. INGLESFIELD. *Rep. Prog. Phys.* **45**, 223 (1982). 5

[4] R. COURTHS UND S. HÜFNER. *Phys. Rep.* **112**, 53 (1984). 5

[5] S. D. KEVAN (Herausgeber). „Angle-Resolved Photoemission, Theory and Current Applications“, Band 74 aus „Studies in Surface Science and Catalysis“. Elsevier, Amsterdam (1992). 5

[6] V. DOSE. *Prog. Surf. Sci.* **13**, 225 (1983). 5

[7] V. DOSE. *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337 (1985). 5

[8] G. BORSTEL UND G. THÖRNER. *Surf. Sci. Rep.* **8**, 1 (1988). 5

[9] N. V. SMITH. *Rep. Prog. Phys.* **51**, 1227 (1988). 5

[10] M. DONATH. *Surf. Sci. Rep.* **20**, 251 (1994). 5

[11] R. WEISSMANN UND K. MÜLLER. *Surf. Sci. Rep.* **105**, 251 (1981). 5

[12] D. E. RAMAKER. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 211 (1991). 5, 85

[13] C.-O. ALMBLADH UND L. HEDIN. In E.-E. KOCH (Herausgeber), „Handbook on Synchrotron Radiation“, Band 1b, Seite 607. North-Holland, Amsterdam (1983). 5, 30, 71

[14] J. C. FUGGLE. In C. R. BRUNDLE UND A. D. BAKER (Herausgeber), „Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications“, Band 4, Seite 85. Academic, London (1981). 5

[15] P. WEIGHTMAN. In M. PRUTTON (Herausgeber), „Electronic Properties of surfaces“, Seite 135. Hilger, Bristol (1984). 5

[16] R. L. Park und J. E. Houston. *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 1 (1974). 5

[17] K. Wandelt und G. Ertl. *J. Phys. F* **6**, 1607 (1976). 5

[18] V. Dose und R. Reusing. *Solid State Commun.* **48**, 683 (1983). 5, 84

[19] S. W. Schulz. „Möglichkeiten der Auftrittspotentialspektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Struktur von 3d-Metallen“. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (1986). 5

[20] C. J. Powell, N. E. Erickson und D. E. Ramaker. *Phys. Scr.* **T41**, 175 (1992). 5

[21] J. B. Pendry. „Low Energy Electron Diffraction“. Academic, London (1974). 6, 28

[22] J. B. Pendry. *Surf. Sci.* **57**, 679 (1976). 6, 28

[23] J. F. L. Hopkins, J. B. Pendry und D. J. Titterington. *Comput. Phys. Commun.* **19**, 69 (1980). 6, 28

[24] J. Braun. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1267 (1996). 6, 26, 57, 82

[25] G. Hörmandinger, P. Weinberger, P. Marksteiner und J. Redinger. *Phys. Rev. B* **38**, 1040 (1988). 6, 82

[26] G. Hörmandinger, P. Weinberger und J. Redinger. *Phys. Rev. B* **40**, 7989 (1989). 6, 82

[27] H. Ebert und V. Popescu. *Phys. Rev. B* **56**, 12884 (1997). 6, 82, 83, 84, 85

[28] J. Reinmuth, F. Passek, V. N. Petrov, M. Donath, V. Popescu und H. Ebert. *Phys. Rev. B* **56**, 12893 (1997). 6, 83, 84, 85

[29] P. Hohenberg und W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964). 6, 16

[30] W. Kohn und L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965). 6, 16, 17

[31] L. Hedin und B. I. Lundqvist. *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971). 6, 17

[32] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff und L. M. Falicov. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1632 (1977). 7, 38

[33] Y. Sakisaki, T. Komeda, M. Ouchi, H. Kato, S. Masuda und K. Yagi. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 733 (1987). 7, 38

[34] S. Raaen und V. Murgai. *Phys. Rev. B* **36**, 887 (1987). 7, 38

[35] J. J. LANDER. *Phys. Rev.* **91**, 1382 (1953). 7, 69

[36] C. J. POWELL. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1179 (1973). 7, 69

[37] M. POTTHOFF, J. LACHNITT, W. NOLTING UND J. BRAUN. *phys. stat. sol. (b)* **203**, 441 (1997). 7, 26, 27, 28

[38] C. MEYER, M. POTTHOFF, W. NOLTING, G. BORSTEL UND J. BRAUN. *phys. stat. sol. (b)* **216**, 1023 (1999). 7, 28

[39] C. MEYER, J. BRAUN, G. BORSTEL, M. POTTHOFF, T. WEGNER UND W. NOLTING. *Surf. Sci.* **454-456**, 447 (2000). 7, 8, 57, 58

[40] J. HUBBARD. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 283 (1963). 7, 18, 48

[41] J. C. SLATER UND G. F. KOSTER. *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954). 7, 19, 20, 22

[42] L. F. MATTHEISS. *Phys. Rev. B* **2**, 3918 (1970). 7, 19, 22

[43] W. NOLTING, A. VEGA UND T. FAUSTER. *Z. Phys. B* **96**, 357 (1995). 7, 8, 21, 36, 59, 104

[44] W. NOLTING, W. BORGIEŁ, V. DOSE UND T. FAUSTER. *Phys. Rev. B* **40**, 5015 (1989). 7, 8, 21, 22, 36, 42, 59, 104

[45] J. BÜNEMANN, W. WEBER UND F. GEBHARD. *Phys. Rev. B* **75**, 6896 (1998). 8, 37, 42, 49

[46] R. FRÉSARD UND G. KOTLIAR. *Phys. Rev. B* **56**, 12909 (1997). 8, 37

[47] H. HASEGAWA. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 3522 (1997). 8, 37

[48] H. KAJUETER UND G. KOTLIAR. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 131 (1996). 8, 36, 40, 59

[49] M. POTTHOFF, T. WEGNER UND W. NOLTING. *Phys. Rev. B* **55**, 16132 (1997). 8, 36, 40, 48, 59, 101

[50] H. KAJUETER UND G. KOTLIAR. *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 729 (1997). 8, 37, 59

[51] A. I. LICHTENSTEIN UND M. I. KATSNELSON. *Phys. Rev. B* **57**, 6884 (1998). 8, 21, 25, 37, 59

[52] A. LIEBSCH. *Phys. Rev. B* **23**, 5203 (1981). 8, 37, 44

[53] M. I. KATSNELSON UND A. I. LICHTENSTEIN. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1037 (1999). 8, 21, 37, 44

[54] L. KLEINMAN UND K. MEDNICK. *Phys. Rev. B* **24**, 6880 (1981). 8, 38, 41, 42

[55] G. Tréglia, F. Ducastelle und D. Spanjaard. *J. Phys. (Paris)* **43**, 341 (1982). 8, 25, 41, 42

[56] M. M. Steiner, R. C. Albers und L. J. Sham. *Phys. Rev. B* **45**, 13272 (1992). 8, 21, 25, 38, 41, 42, 44

[57] V. Drchal, V. Janiš und J. Kudranovský. *Phys. Rev. B* **60**, 15664 (1999). 8, 25, 38, 41, 42

[58] T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting. *Phys. Rev. B* **61**, 1386 (2000). 8, 38, 61, 62

[59] W. Metzner und D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989). 8, 37, 73

[60] V. Janiš. *Z. Phys. B* **83**, 227 (1991). 8

[61] M. B. Zölfl, T. Pruschke, J. Keller, A. I. Poteryaev, I. A. Nekrasov und V. I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **61**, 12810 (2000). 8, 37, 77

[62] K. Held und D. Vollhardt. *Eur. Phys. J. B* **5**, 473 (1998). 8, 37

[63] M. I. Katsnelson und A. I. Lichtenstein. *Phys. Rev. B* **61**, 8906 (2000). 8, 37

[64] I. A. Nekrasov, K. Held, N. Blümer, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimiov und D. Vollhardt. *cond-mat/0005207* (2000). 8, 37

[65] A. Georges und G. Kotliar. *Phys. Rev. B* **45**, 6479 (1992). 8, 37

[66] M. Jarrell. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 168 (1992). 8, 37

[67] D. D. Sarma und P. Mahadevan. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1658 (1998). 8, 65, 70, 79

[68] V. Drchal. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 4773 (1989). 8, 70

[69] V. Drchal und M. Kotrla. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 171 (1993). 8, 70

[70] M. Cini. *Solid State Commun.* **24**, 681 (1977). 9, 70, 85

[71] G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 504 (1977). 9, 70, 85

[72] M. Cini. *Phys. Rev. B* **17**, 2788 (1978). 9, 70

[73] W. Nolting, G. Geipel und K. Ertl. *Phys. Rev. B* **45**, 5790 (1992). 9, 70, 85, 94

[74] M. POTTHOFF, J. BRAUN, W. NOLTING UND G. BORSTEL. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 6879 (1993). 9, 61, 70, 75

[75] M. CINI. *Surf. Sci.* **87**, 483 (1979). 9, 73

[76] G. TRÉGLIA, M. C. DESJONQUÈRES, F. DUCASTELLE UND D. SPANJAARD. *J. Phys. C* **14**, 4347 (1981). 9, 73

[77] V. DRCHAL UND J. KUDRNOVSKÝ. *J. Phys. F* **14**, 2443 (1984). 9, 73

[78] W. NOLTING. *Z. Phys. B* **80**, 73 (1990). 9, 11, 15, 69, 73

[79] W. NOLTING, G. GEIPEL UND K. ERTL. *Phys. Rev. B* **44**, 12197 (1991). 9, 73, 85, 94

[80] M. CINI UND V. DRCHAL. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **72**, 151 (1995). 9, 77

[81] A. MARINI UND M. CINI. *Phys. Rev. B* **60**, 11391 (1999). 9, 75

[82] M. POTTHOFF, J. BRAUN, G. BORSTEL UND W. NOLTING. *Phys. Rev. B* **74**, 12480 (1993). 9, 13, 29, 61, 75

[83] M. POTTHOFF, J. BRAUN UND G. BORSTEL. *Z. Phys. B* **95**, 207 (1994). 9, 61, 75

[84] M. POTTHOFF, J. BRAUN, W. NOLTING UND G. BORSTEL. *Surf. Sci.* **307-309**, 942 (1994). 9, 61, 75

[85] M. POTTHOFF, J. BRAUN, G. BORSTEL UND W. NOLTING. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **72**, 163 (1995). 9, 61, 75

[86] M. POTTHOFF. „Zur Theorie der Effekte elektronischer Korrelationen in der Auger-Elektronen- und Appearance-Potential-Spektroskopie“. Dissertation, Universität Osnabrück (1994). 9, 13, 61, 70, 75

[87] G. BORSTEL. *Appl. Phys. A* **38**, 193 (1985). 12, 13, 17, 26

[88] W. NOLTING. „Vielteilchentheorie“, Band 7 aus „Grundkurs: Theoretische Physik“. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, Vierte Auflage (1997). 15, 16, 18, 21, 33, 37, 40, 44, 48, 50, 53, 55, 72, 74, 77

[89] D. N. ZUBAREV. *Sov. Phys. Uspekhi* **3**, 320 (1960). 15

[90] H. ESCHRIG. „The fundamentals of density functional theory“, Band 32 aus „Teubner-Texte zur Physik“. Teubner, Stuttgart (1996). 16

[91] W. NOLTING. „Quantenmechanik, Teil 2“, Band 5 aus „Grundkurs: Theoretische Physik“. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, Vierte Auflage (1997). 17, 18, 95

[92] H. L. SKRIVER. „The LMTO method“, Band 41 aus „Springer series in solid-state sciences“. Springer, Berlin (1984). 17

[93] D. J. SINGH. „Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method“. Kluwer, Boston (1994). 17

[94] O. K. ANDERSEN, C. ARCANGELI, R. W. TANK, T. SAHA-DASGUPTA, G. KRIER, O. JEPSEN UND I. DASGUPTA. Third-Generation TB-LMTO. In P. E. A. TURCHI, A. GONIS UND L. COLOMBO (Herausgeber), „Tight-Binding Approach to Computational Materials Science“, Band 491 aus „MRS Symposia Proceedings“, Pittsburgh (1998). 17

[95] S. SUGANO, Y. TANABE UND H. KAMIMURA. „Multiplets of transition-metal ions in crystals“, Band 33 aus „Pure and applied physics“. Academic, New York (1970). 18, 23, 24, 97, 98, 100, 101

[96] W. KOHN UND P. VASHISHTA. General density functional theory. In S. LUNDQVIST UND N. H. MARCH (Herausgeber), „Theory of the Inhomogeneous Electron Gas“. Plenum, New York (1983). 19

[97] P.-O. LÖWDIN. *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950). 20

[98] A. M. OLEŚ UND G. STOLLHOFF. *Phys. Rev. B* **29**, 314 (1984). 21

[99] P. UNGER, J. IGARASHI UND P. FULDE. *Phys. Rev. B* **50**, 10485 (1994). 21

[100] W. BORGIEŁ UND W. NOLTING. *Z. Phys. B* **78**, 241 (1990). 21

[101] J. BRAUN, G. BORSTEL UND W. NOLTING. *Phys. Rev. B* **46**, 3510 (1992). 21

[102] A. VEGA UND W. NOLTING. *phys. stat. sol. (b)* **193**, 177 (1996). 21

[103] D. VOLLHARDT, N. BLÜMER, K. HELD, M. KOLLAR, J. SCHLIPF UND M. ULMKE. *Z. Phys. B* **103**, 283 (1997). 22

[104] D. A. PAPACONSTANTOPOULOS. „Handbook of the band structure of elemental solids“. Plenum, New York (1986). 22, 35, 84

[105] J. C. SLATER. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929). 24

[106] V. I. ANISIMOV, I. V. SOLOVYEV, M. A. KOROTIN, M. T. CZYŻYK UND G. A. SAWATZKY. *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993). 24, 25, 36, 100

[107] F. M. F. DE GROOT, J. C. FUGGLE, B. T. THOLE UND G. A. SAWATZKY. *Phys. Rev. B* **42**, 5459 (1990). 24

[108] O. GUNNARSON. *Physica B* **91**, 329 (1977). 25

[109] R. FEDER. *J. Phys. C* **14**, 2049 (1981). 26

[110] M. POTTHOFF UND W. NOLTING. *Z. Phys. B* **104**, 265 (1997). 27, 28, 38

[111] T. HERRMANN UND W. NOLTING. *Physica B* **259-261**, 920 (1999). 27

[112] T. HERRMANN UND W. NOLTING. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 89 (1999). 27

[113] M. POTTHOFF UND W. NOLTING. *Phys. Rev. B* **59**, 2549 (1999). 27

[114] M. POTTHOFF UND W. NOLTING. *Phys. Rev. B* **60**, 7834 (1999). 27

[115] J. DORANTES-DÁVILA, A. VEGA UND G. M. PASTOR. *Phys. Rev. B* **47**, 12995 (1993). 28

[116] A. ISHII, K. YAMADA, T. AISAKA UND T. KRAFT. *Phys. Rev. B* **51**, 12498 (1995). 28

[117] J. DORANTES-DÁVILA UND G. M. PASTOR. *Phys. Rev. B* **51**, 16627 (1995). 28

[118] M. J. MEHL UND D. A. PAPACONSTANTOPOULOS. *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996). 28

[119] C.-O. ALMBLADH UND P. MINNHAGEN. *Phys. Rev. B* **17**, 929 (1978). 30

[120] S. ABRAHAM-IBRAHIM, B. CAROLI, C. CAROLI UND B. ROULET. *Phys. Rev. B* **18**, 6702 (1978). 30

[121] O. GUNNARSON UND K. SCHÖNHAMMER. *Phys. Rev. B* **22**, 3710 (1980). 30

[122] R. ALLENSPACH, D. MAURI, M. TABORELLI UND M. LANDOLT. *Phys. Rev. B* **35**, 4801 (1987). 31, 80, 81

[123] M. VONBANK. „Spinaufgelöste Appearance Potential Spektroskopie an 3d-Übergangsmetallen“. Dissertation, Technische Universität Wien (1992). 31, 81, 82, 83, 84

[124] K. ERTL, M. VONBANK, V. DOSE UND J. NOFFKE. *Solid State Commun.* **88**, 557 (1993). 31, 81, 82, 83

[125] G. SNELL, M. DRESCHER, N. MÜLLER, U. HEINZMANN, U. HERGENHAHN, J. VIEFHAUS, F. HEISER, U. BECKER UND N. B. BROOKES. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3923 (1996). 31

[126] G. SNELL, B. LANGER, M. DRESCHER, N. MÜLLER, B. ZIMMERMANN, U. HERGENHAHN, J. VIEFHAUS, U. HEINZMANN UND U. BECKER. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2480 (1999). 31

[127] Y. Kucherenko und P. Rennert. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 5003 (1997). 31, 77

[128] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997). 36

[129] M. Potthoff, T. Herrmann, T. Wegner und W. Nolting. *phys. stat. sol. (b)* **210**, 199 (1998). 36, 48, 54, 59, 101

[130] W. Nolting. *Z. Phys. B* **255**, 25 (1972). 36, 101

[131] T. Herrmann und W. Nolting. *Solid State Commun.* **103**, 351 (1997). 36, 47, 101

[132] T. Herrmann und W. Nolting. *Phys. Rev. B* **53**, 10579 (1996). 36, 101

[133] M. Potthoff, T. Herrmann und W. Nolting. *Eur. Phys. J. B* **4**, 485 (1998). 36, 101

[134] T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting. *Phys. Rev. B* **57**, 6211 (1998). 36, 59, 101

[135] A. Martin-Rodero, F. Flores, M. Baldo und R. Pucci. *Solid State Commun.* **44**, 911 (1982). 36, 40

[136] A. Martin-Rodero, E. Louis, F. Flores und C. Tejedor. *Phys. Rev. B* **33**, 1814 (1986). 36, 40

[137] A. L. Yeyati, F. Flores und A. Martin-Rodero. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 600 (1999). 37

[138] D. Vollhardt. In V. J. Emery (Herausgeber), „Correlated Electron Systems“, Seite 57, Singapore (1993). World Scientific. 37

[139] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov und I. E. Dzyaloshinski. „Methods of Quantum Field Theory in Statistical Mechanics“. Dover classics of science and mathematics. Dover, New York (1975). 38

[140] W. Eberhardt und E. W. Plummer. *Phys. Rev. B* **21**, 3245 (1980). 38, 57

[141] H. Schweitzer und G. Czycholl. *Z. Phys. B* **83**, 93 (1991). 38

[142] G. Bulk und R. J. Jelitto. *Phys. Rev. B* **41**, 413 (1990). 39

[143] E. Müller-Hartmann. *Z. Phys. B* **76**, 211 (1989). 40

[144] B. Menge und E. Müller-Hartmann. *Z. Phys. B* **82**, 237 (1991). 40

[145] G. Baym und L. P. Kadanoff. *Phys. Rev.* **124**, 287 (1961). 40

[146] E. Lange. *Mod. Phys. Lett. B* **12**, 915 (1998). 40

[147] N. F. Mott. *Philos. Mag.* **6**, 287 (1961). 40

[148] W. F. Brinkmann und T. M. Rice. *Phys. Rev. B* **2**, 4302 (1970). 40

[149] N. F. Mott. „Metal-Insulator Transitions“. Taylor & Francis, London (1990). 40

[150] F. Gebhard. „The Mott Metal-Insulator Transition“, Band 137 aus „Springer tracts in modern physics“. Springer, Berlin (1997). 40

[151] M. B. Stearns. In H. P. J. Wijn (Herausgeber), „Magnetic Properties of Metals“, Band 19a aus „Landoldt-Börnstein, New Series, Group III“. Springer, Berlin (1984). 42, 46, 47

[152] S. Hirooka und M. Shimizu. *Phys. Lett.* **46A**, 209 (1973). 42

[153] M. Fleck, A. M. Oleś und L. Hedin. *Phys. Rev. B* **56**, 3159 (1997). 42

[154] J. M. Luttinger. *Phys. Rev.* **121**, 942 (1961). 43, 85

[155] P. J. Brown, J. Deportes und K. R. A. Ziebeck. *J. Phys. I France* **1**, 1529 (1991). 44, 45, 46

[156] P. J. Brown, J. Deportes, K. U. Neumann und K. R. A. Ziebeck. *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107**, 2083 (1992). 44, 45, 46

[157] D. Meyer und W. Nolting. A dynamical mean field study of ferromagnetism in the periodic Anderson model. zu *Phys. Rev. B* übermittelt (2000). 44

[158] W. Nolting und A. M. Oleś. *phys. stat. sol. (b)* **108**, 159 (1981). 52, 54

[159] P. H. Dederichs, H. Schober und D. J. Sellmyer. In K.-H. Hellwege und J. L. Olsen (Herausgeber), „Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces“, Band 13a aus „Landoldt-Börnstein, New Series, Group III“. Springer, Berlin (1981). 55, 98, 104

[160] T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting. *Acta Phys. Pol. A* **97**, 567 (2000). 61, 62

[161] E. N. Economou. „Green's Functions in Quantum Physics“, Band 7 aus „Springer series in solid-state sciences“. Springer, Berlin, Zweite Auflage (1990). 65

[162] G. A. Sawatzky und A. Lenselink. *Phys. Rev. B* **21**, 1790 (1980). 70

[163] T. SCHLATHÖLTER. „Theorie der spinpolarisierten Core-Levelspektroskopie für Photo- und Auger-Elektronen“. Dissertation, Universität Osnabrück (1999). 82

[164] J. C. FUGGLE UND N. MÅRTENSSON. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **21**, 275 (1980). 85

[165] P. A. BENNETT, J. C. FUGGLE, F. U. HILLEBRECHT, A. LENSELINK UND G. A. SAWATZKY. *Phys. Rev. B* **27**, 2194 (1983). 85

[166] R. D. COWAN. „The Theory of Atomic Structure and Spectra“. Los Alamos series in basic and applied physics. University of California, Berkeley (1981). 100

[167] A. B. HARRIS UND R. V. LANGE. *Phys. Rev.* **157**, 295 (1967). 101

[168] P. LAMBIN UND J. P. VIGNERON. *Phys. Rev. B* **29**, 3430 (1984). 104

[169] V. I. ANISIMOV, A. I. POTERYAEV, M. A. KOROTIN, A. O. ANOKHIN UND G. KOTLIAR. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7359 (1997). 104

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Torsten Wegner
Geburtstag: 28. Juli 1973
Geburtsort: Berlin
Nationalität: deutsch

Ausbildung

09/1980–08/1992	Gesamtschule und Andreas-Gymnasium in Berlin-Friedrichshain (Abitur: 1.5)
10/1992–06/1997	Physikstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin (Diplom: 1.1)
06/1996–06/1997	Diplomarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin mit dem Thema „Quasiteilchendämpfung und magnetische Stabilität im Hubbard-Modell“, betreut von Prof. Dr. W. Nolting (Lehrstuhl „Festkörpertheorie“)
seit 08/1997	Doktorand an der Humboldt-Universität zu Berlin im Rahmen des DFG-Projektes NO 158/5-1&2 „Auger-Elektronen- und Appearance-Potential-Spektroskopie an ferromagnetischen 3d-Systemen (Fe, Co, Ni)“, betreut von Prof. Dr. W. Nolting (Lehrstuhl „Festkörpertheorie“)
12/1997	Studienförderpreis der WE-Heraeus-Stiftung
05/1998	Lise-Meitner-Preis für eine herausragende Diplomarbeit am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

Studienbegleitende Tätigkeiten

04/1995–05/1996	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Humboldt-Universität zu Berlin im BMBF-Projekt „Experimentell gestützte Modellierung langwelliger Vertical-Cavity-Laser“, betreut von Dr. H.-J. Wünsche (Lehrstuhl „Physikalische Grundlagen der Photonik“)
01/1997–07/1997	Übungsleiter am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

Veröffentlichungen

- M. Potthoff, T. Wegner und W. Nolting, *Phys. Rev. B* **55**, 16 132 (1997) „Interpolating self-energy of the infinite-dimensional Hubbard model: Modifying the iterated perturbation theory"
- T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting, *Phys. Rev. B* **57**, 6 211 (1998) „Temperature-dependent electronic structure and ferromagnetism in the $d = \infty$ Hubbard model studied by a modified perturbation theory"
- M. Potthoff, T. Herrmann, T. Wegner und W. Nolting, *phys. stat. sol. (b)* **210**, 199 (1998) „The Moment Sum Rule and Its Consequences for Ferromagnetism in the Hubbard Model"
- D. Meyer, T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting, *Physica B* **270**, 225 (1999) „The asymmetric single-impurity Anderson-model – The modified perturbation theory"
- T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting, *Phys. Rev. B* **61**, 1 386 (2000) „Theory of Spin-Resolved Auger-Electron Spectroscopy from Ferromagnetic 3d-Transition Metals"
- T. Wegner, M. Potthoff und W. Nolting, *Acta Phys. Pol. A* **97**, 567 (2000) „Effects of Core-Hole Screening on Spin-Polarised Auger Spectra from Ferromagnetic Ni"
- C. Meyer, J. Braun, G. Borstel, M. Potthoff, T. Wegner und W. Nolting, *Surf. Sci.* **454–456**, 447 (2000) „Photoemission theory for nonlocal potentials: application to Ni(100)"
- M. Potthoff, T. Wegner, W. Nolting, T. Schlathölter, M. Vonbank, E. Ertl, J. Braun und M. Donath, zur Veröffentlichung eingereicht: „Electron-correlation effects in appearance-potential spectra of Ni"

Danksagung

Unter dieser Überschrift möchte ich die Gelegenheit nutzen, meinen Dank allen auszusprechen, die mir bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit konstruktiv zur Seite gestanden haben. Insbesondere bedanke ich mich bei

Prof. Dr. W. Nolting für die Betrauung mit dieser Aufgabe, die umfassende Betreuung der Arbeit und die Erfahrung, von der ich profitieren konnte;

Dr. Michael Potthoff für die stets offene Tür, die vielen fruchtbaren Diskussionen und die daraus resultierenden Denkanstöße;

Prof. Dr. Jürgen Braun und Dr. Thorsten Schlathölter für die ergiebige Zusammenarbeit bezüglich der Übergangsmatrixelemente;

D.-M. Pusinelli und Dr. Hinnerk Stüben für die Bereitstellung und Erläuterung der Rechentechnik am „Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin“;

M. Götsch für die Hilfestellung bei allen nichtphysikalischen Fragestellungen und den aufmunternden Humor;

Dr. Tomas Herrmann für die Vorreiterrolle;

Wolf Müller, Sören Rex und Carlos Santos für die endlose Geduld bei der Administration unseres sensiblen Workstation-Clusters;

Robert Metzke, Dietrich Meyer („nebenbei“ auch Administrator der PC’s) und Roland Schiller für die angenehme Atmosphäre in unserem Zimmer;

und allen anderen Angehörigen des Lehrstuhls „Festkörpertheorie“;

sowie Dirk Nowakowski für das Korrekturlesen unter besonderer Berücksichtigung der neuen Rechtschreibung.

Obwohl nicht fachlich mit dieser Arbeit verbunden, möchte ich dennoch Audrey Cornelis sowie meinen Eltern Jutta und Martin-Jürgen Wegner danken, auf deren bedingungslose Unterstützung ich jederzeit zurückgreifen konnte.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfasst und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.