Theoretische Festkörperphysik II

Modellierung von Übergangsmetalloxidsystemen

E. Müller–Hartmann

 $\mathrm{SS}~2006$

Die elektronische Version dieser Vorlesung wurde im März 2010 um das Kapitel 28 erweitert. Es besteht damit aus 28 Kapiteln sowie den Anhängen A, B, C und D.

Hinweise auf Tippfehler und andere Unzulänglichkeiten sind willkommen (per email an: mh@thp.uni-koeln.de).

Vorwort

Ziel dieser Vorlesung "Theoretische Festkörperphysik II" ist eine Einführung in die theoretischen Grundlagen zur Modellierung von Übergangsmetalloxidsystemen. Wegen der starken Korrelationen der Elektronen in den d-Schalen wird ein lokaler Beschreibungszugang gewählt, der mit einer Einführung in die Beschreibung der 3d-Elektronen in freien Ionen beginnt. Danach werden die Modifikationen diskutiert, die sich beim Einbau einzelner 3d-Ionen in eine kristalline Umgebung ergeben und schließlich werden die Modelle besprochen, die für das Wechselspiel solcher Ionen untereinander und mit anderen Elektronen derzeit als relevant angesehen werden. Der Akzent dieser Vorlesung liegt eindeutig auf der Begründung dieser Modelle und nicht auf deren Lösung, die einer Vorlesung über Vielteilchenphysik vorbehalten ist.

Vorausgesetzt werden Grundkenntnisse in Quantenmechanik und in statistischer Physik. Bei regulärem Studienablauf wird diese Vorlesung als Wahlpflichtveranstaltung für das achte Fachsemester im Anschluß an die Vorlesung Theoretische Festkörperphysik I empfohlen.

Inhaltsverzeichnis

	0. Einleitung	5
I.	Isolierte magnetische Ionen	10
	1. Konfigurationen	10
	2. Klassifikation nach Termen	12
	3. Teilchen–Loch–Symmetrie	15
	4. Erste und zweite Hundsche Regel	17
	5. Coulombenergie und Slaterintegrale	19
	6. Spin–Bahn–Kopplung und dritte Hundsche Regel	23
	7. Suszeptibilität freier Ionen	26
II.	Magnetische Ionen in kristalliner Umgebung	32
	8. Kristallanisotropie	32
	9. Einige gruppentheoretische Grundlagen	39
	10. 3d–Schalen in oktaedrischer Umgebung	45
	11. Der Jahn–Teller-Effekt	58
	12. Magnetische Eigenschaften von $3d^9$ – und $3d^1$ –Ionen	72
	13. Einzelionenanisotropie	82
III.	${\it Modellierung \ der \ CuO_2-Ebenen \ in \ Hoch-T_c-Supraleitern} \qquad \dots$	90
	14. Das Dreibändermodell	90
	15. Darstellung durch hybridisierende Wannierorbitale	96
	16. Exakte Behandlung der lokalen Hybridisierung	101
	17. Berechnung der Austauschwechselwirkung	107
	18. Berechnung der Lochhüpfamplitude	113
	19. Einfluß der pp -Hybridisierung	121
	20. Impulsverteilung der d– und p–Elektronen	125
	21. Die Dzyaloshinsky–Moriya–Wechselwirkung	127
IV.	Modellierung der CuO ₂ -Ketten in CuGeO ₃	139
	22. Der 90°–Superaustausch	139
V.	Modellierung der NiO-Ketten in Y _{2-x} Ca _x BaNiO ₅	145
	23. Superaustausch und Lochhüpfen in NiO–Ketten	145

	24. Der Doppelaustausch	153
VI.	Modellierung des kubischen Perowskitsystems $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	162
	25. Das Fünfbandmodell für kubisches LaMnO ₃	162
	26. Renormierte Spinwellentheorie für LaSrMnO ₄ \dots	173
VII.	Modellierung des quasikubischen Perowskitsystems $LaCoO_3$	176
	27. Die verschiedenen Spinsektoren des $\mathrm{Co}^{3+}\text{-}\mathrm{Ions}$ im $\mathrm{CoO}_6\text{-}\mathrm{Oktaeder}$.	176
VIII.	Modellierung einer Cupratleiter	198
	28. Das Siebenbändermodell für eine Cu_2O_5 -Leiter	198
IX.	Anhänge	i
	A. Antiferromagnetismus und Spinwellentheorie	i
	B. Ferro- und antiferromagnetische Beiträge zur Austauschwechselwirkung	xvii
	C. Diverse Erläuterungen und Ergänzungen	xxi
	D. Slater–Koster–Parametrisierung von Hüpfamplituden	xxvii

0. Einleitung

Diese Vorlesung soll die modellmäßige Beschreibung der elektronischen Eigenschaften aktueller Substanzen zum Inhalt haben, die Übergangsmetalle und Sauerstoff enthalten. Als Prototyp solcher Substanzen seien zunächst die geschichteten Perowskite genannt, die in dotierter Form als **Hochtemperatursupraleiter** berühmt geworden sind. Stellvertretend zeige ich in der folgenden Figur die Kristallstruktur des La_2CuO_4 .



Diese Verbindung besitzt eine tetragonal raumzentrierte Struktur mit einer Formeleinheit und daher einer ungeraden Zahl ($Z_{Cu} = 29$) von Elektronen pro Elementarzelle. Ihre leichte orthorhombische Verzerrung, deren Konsequenzen wir in Kapitel 21 besprechen werden, wollen wir hier ignorieren. Die obige Figur zeigt vier Elementarzellen. Jedes Cu-Ion ist von einem tetragonal gestreckten oktaedrischen Käfig aus sechs Sauerstoffionen umgeben, die in Ebenen senkrecht zur tetragonalen c-Achse an Ecken mittels gemeinsamer O1-Sauerstoffionen zusammengefügt sind und dadurch CuO_2 -Quadratgitter bilden. Die CuO_2 -Ebenen sind voneinander durch Doppelschichten getrennt, die aus den O2-Sauerstoffionen und

den La-Ionen gebildet werden. In der folgenden Figur ist zur Verdeutlichung der Struktur die Vernetzung der CuO_6 -Oktaeder zu Ebenen noch einmal dargestellt.



Wegen der ungeraden Zahl von Elektronen pro Elementarzelle würde La_2CuO_4 im **Bänderbild** ein Metall sein. In Wirklichkeit ist La_2CuO_4 jedoch ein Isolator mit einer beträchtlichen Energielücke für Ladungsanregungen. Um dies zu verstehen, sollte man eher ein atomares Bild benutzen, in dem man die lokalen Wechselwirkungseffekte zwischen den Elektronen, die Korrelationen, anschaulicher beschreiben kann. In diesem Bild würde man den Bausteinen des La_2CuO_4 die formalen Valenzen $(La^{3+})_2Cu^{2+}(O^{2-})_4$ zuordnen, so daß das La-Ion in der Konfiguration [Xe], das O-Ion in der Konfiguration [Ne] und das Cu-Ion in der Konfiguration $[Ar] 3d^9$ vorliegen würde. Ein Ladungstransport ist in diesem Bild nur möglich, nachdem ein Elektronentransfer von einem O^{2-} -Ion auf ein Cu^{2+} -Ion geschehen ist, der eine Ladungstransferenergie von einigen Elektronenvolt erfordert. Im Bänderbild würden die 3d-Bänder ein Loch pro Elementarzelle enthalten, wobei in der Sprache des atomaren Bildes neben der Konfiguration $3d^9$ die beiden Konfigurationen $3d^8$ und $3d^{10}$ mit je 25% Gewicht vorkämen. Durch diese Ladungsfluktuationen würde das System zwar viel kinetische Energie gewinnen, gleichzeitig aber mehr potentielle Energie verlieren. Die intra-atomaren

Coulombkorrelationen auf den Cu-Ionen unterdrücken deshalb die Ladungsfluktuationen und zwingen das System in den isolierenden Zustand. Die Dominanz der Konfiguration $3d^9$ der Cu^{2+} -Ionen erklärt dann auch zwanglos die beobachteten lokalen magnetischen Momente im La_2CuO_4 , die bei tieferen Temperaturen eine antiferromagnetische Fernordnung zeigen.

Für ein angemessenes Verständnis all dieser Zusammenhänge sollte man Grundkenntnisse über die **Quantenmechanik teilweise gefüllter atomarer Unter**schalen haben. Dazu gehört insbesondere die Kenntnis der Hundschen Regeln. Diese Grundkenntnisse werden im Teil I dieser Vorlesung bereitgestellt. In einer kristallinen Umgebung werden die Eigenschaften magnetischer Ionen durch Kristallfeldeffekte modifiziert. Außerdem können die magnetischen Ionen über einen Jahn-Teller-Effekt für eine Verzerrung ihrer kristallinen Umgebung verantwortlich sein. Das Wechselspiel eines magnetischen Ions mit seiner kristallinen Umgebung wird daher im Teil II dieser Vorlesung diskutiert.

Die interessante Physik des Systems La_2CuO_4 und aller anderen perowskitischen Hochtemperatursupraleiter spielt sich in den CuO_2 -Ebenen ab, die allen diesen Systemen gemeinsam sind. Das undotierte La_2CuO_4 zeigt unterhalb einer Temperatur von 325 K antiferromagnetische Fernordnung, die durch einen 180°-**Superaustausch** innerhalb der CuO_2 -Ebenen bewirkt wird. Supraleitung zeigt das dotierte System $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Das mit jedem Sr^{2+} -Ion induzierte Loch (fehlende Elektron) setzt sich nach heutiger Kenntnis bevorzugt auf die Sauerstoffionen in den CuO_2 -Ebenen. Zur Modellierung all dieser Eigenschaften benutzt man nach Emery ein **Dreibändermodell**, das auf einem 3*d*-Orbital und zwei 2*p*-Orbitalen in jeder quadratischen Elementarzelle einer CuO_2 -Ebene aufgebaut ist. Bei kleinen Energien kann das Dreibändermodell auf das einfachere t-J-**Modell** reduziert werden. Diese Modelle und ihren Zusammenhang werden wir in Teil III dieser Vorlesung ausführlich erläutern.



Als zweiten Prototypen werden wir in Teil IV das Spin-Peierls-System CuGeO₃

vorstellen. In diesem orthorhombischen System sind CuO_6 -Oktaeder an Kanten zusammengefügt, so daß CuO_2 -Ketten entstehen, die sich in der Figur auf der letzten Seite von vorne nach hinten erstrecken (*c*-Richtung). Die Oktaederketten sind in *b*-Richtung zickzackartig an den Oktaederspitzen zu Schichten verknüpft. Die Schichten sind in *a*-Richtung gestapelt und die ganze Struktur wird durch GeO_4 -Tetraeder stabilisiert.

Die Spins 1/2 benachbarter Cu^{2+} -Ionen in den Ketten bilden über einen antiferromagnetischen 99°-Superaustausch Heisenbergketten. Der mit einer Dimerisierung dieser Heisenbergketten verbundene Energiegewinn treibt das System unterhalb von 14 K in einen strukturellen Phasenübergang, der dieses System berühmt gemacht hat. Wir werden die Modellierung des 99°-Superaustauschs in diesem System diskutieren.



Unser drittes Prototypsystem soll das Y_2BaNiO_5 sein, dessen Physik durch NiO-Ketten geprägt ist und dessen Struktur in der obigen Figur gezeigt ist. Die Ketten aus NiO_6 -Oktaedern sind durch die Y-Ionen (gelb) und Ba-Ionen (orangerot) voneinander getrennt. Die magnetischen Eigenschaften von NiO-Ketten sind nach Haldane wegen des Ni-Spins 1 sehr verschieden von denen von CuO-Ketten. Interessant ist dieses System besonders deshalb, weil es lochdotiert werden kann, wobei die dynamische Leitfähigkeit Hinweise auf eine Beweglichkeit der Löcher gibt. Dies legt eine analoge Modellierung durch ein t-J-Modell wie in dotierten CuO-Systemen nahe, die sich aber dadurch essentiell unterscheidet, daß das Hüpfen **spinmoduliert** wird. Der dementsprechende effek-

tive Hüpfhamiltonoperator ist seit langem unter dem Namen **Doppelaustausch** bekannt.

Als vierten Prototypen werden wir das kubische Perowskitsystem $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ behandeln, das wegen seines **kolossalen Magneto-Widerstandes** große Aktualität erlangt hat. Die MnO_6 -Oktaeder dieses Systems sind dreidimensional an den Ecken verknüpft, wie in der folgende Figur gezeigt. Die Ionen des undotierten Systems haben die Valenzen $La^{3+}Mn^{3+}(O^{2-})_3$, die für die Mn-Ionen die Konfiguration $[Ar]3d^4$ ergeben. Nach Dotierung findet man auch Mn-Ionen mit der Konfiguration $[Ar]3d^3$. Die Modellierung läuft auch hier bei tiefen Energien auf ein t-J-artiges Modell mit Doppelaustausch hinaus, wobei als zusätzlicher interessanter Aspekt ein **orbitaler Freiheitsgrad** ins Spiel kommt. Der Superaustausch in diesem System ist unter dem Namen **Kugel-Khomskii-Austausch** bekannt und impliziert eine innige Verknüpfung zwischen orbitalen und Spinfreiheitsgraden.



Gemeinsames strukturelles Merkmal aller betrachteten Systeme sind Übergangsmetalloxid–Oktaeder TO_6 , die in verschiedener Weise miteinander vernetzt oder verkettet sind.

Methodisch wird die Präsentation weitgehend und immer wieder auf der Grundlage einer Hierarchie von Energieskalen auf einer systematischen Anwendung der quantenmechanischen Störungsrechnung fußen. Dies garantiert einerseits eine Einheitlichkeit der Darstellung und fördert andererseits die physikalische Transparenz, weil immer klar ist, von welchen Zuständen die Rede ist.

I. Isolierte magnetische Ionen

1. Konfigurationen

In diesem ersten Teil der Vorlesung wollen wir die notwendigen Grundkenntnisse aus der Atomphysik für die theoretische Beschreibung von Ionen mit teilweise gefüllten Unterschalen bereitstellen. Wir betrachten im folgenden ein isoliertes Ion (oder Atom) im Vakuum. Den Einfluß einer Festkörperumgebung auf dieses Ion werden wir in späteren Abschnitten diskutieren.

Daß man die elektronischen Zustände von Atomen und Ionen durch Schalen und Unterschalen beschreiben kann, ist empirisch wohlbekannt und spektroskopisch hervorragend belegt. Unser theoretisches Verständnis dieser Schalenstruktur fußt auf dem Konzept der Zentralpotentialnäherung, in der die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen durch ein mittleres sphärisches Potential ersetzt wird. Beispiele für diese Art von Näherung sind die Thomas–Fermi–Näherung und die Hartree–Fock–Näherung. In solchen Theorien bewegen sich die verschiedenen Elektronen unabhängig voneinander und die Vielteilchenzustände für N Elektronen werden als Slaterdeterminanten aus Einteilchenwellenfunktionen zusammengesetzt:

$$\psi(1,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_i(j))_{(N,N)}.$$
(1.1)

Hier zählt das Argument $j \doteq (\mathbf{r}_j, s_j)$ in den Funktionen ψ und φ die N Teilchen durch (j = 1, ..., N), während der Index $i \doteq (n, l, m, \mu)$ (siehe unten) die Nbesetzten Einteilchenzustände durchnumeriert. Die Einteilchenzustände φ_i sind dabei verschiedene Lösungen einer Einteilchen-Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_{MF}\varphi \doteq \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_{\text{eff}}(r)\right)\varphi = \epsilon\varphi.$$
(1.2)

Der Molekularfeldhamiltonoperator \mathcal{H}_{MF} enthält eine effektive potentielle Energie $V_{\text{eff}}(r)$, die die Anziehung eines Elektrons durch den Kern sowie die mittlere Abstoßung durch die anderen Elektronen zusammenfaßt und die man sich daher mittels einer abgeschirmten Kernladung Z(r) als $-Z(r)e^2/r$ vorstellen kann. (In der Hartree–Fock–Näherung wird die effektive potentielle Energie ein nichtlokaler Operator. Dies ist aber nur eine Technikalität, die wir hier ignorieren können.) Zur Unterscheidung von der Quantenzahl m nennen wir die Elektronenmasse m_e . Wegen der Rotationsinvarianz und Spinunabhängigkeit von \mathcal{H}_{MF} (d.h. es gilt $[V_{\text{eff}}, \hat{\mathbf{l}}] = [V_{\text{eff}}, \hat{\mathbf{s}}] = 0$) kann man die bekannten Quantenzahlen l, m und μ verwenden und die Eigenfunktionen von \mathcal{H}_{MF} haben die Gestalt

$$\varphi_{nlm\mu}(\mathbf{r},s) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) \delta_{s,\mu}.$$
(1.3)

Es verbleibt nur die Aufgabe, die Radialwellenfunktionen ${\cal R}_{nl}$ als Lösungen einer 1-dimensionalen Schrödingergleichung auf der Halbgeraden $0 < r < \infty$ zu bestimmen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}R_{nl}^{''} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}R_{nl} + V_{\text{eff}}(r)R_{nl} = \epsilon_{nl}R_{nl}.$$
 (1.4)

An dieser Stelle sei der Hinweis eingeschoben, daß die Gesamtenergie eines Vielteilchenzustandes ψ (in Zentralpotentialnäherung) nicht einfach als Summe E = $\sum_{nlm\mu} \epsilon_{nl} n_{nlm\mu}$ über die Energien der besetzten Einteilchenzustände berechnet werden kann, weil diese Formel die Wechselwirkungsanteile in V_{eff} doppelt zählen würde. Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{MF} = \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)}_{MF}$ setzt sich aus dem echten Einteilchenoperator $\mathcal{H}^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{r}$ und dem Wechselwirkungsoperator in Molekularfeldnäherung $\mathcal{H}_{MF}^{(2)} = V_{\text{eff}}(r) + \frac{Ze^2}{r}$ zusammen. In der Gesamtenergie ist der Erwartungswert des letzteren nur halb zu zählen, so daß diese sich zum Beispiel als $E = \frac{1}{2} \sum_{nlm\mu} (\epsilon_{nl} + \langle nlm\mu | \mathcal{H}^{(1)} | nlm\mu \rangle) n_{nlm\mu}$ darstellen läßt.

Die Eigenwerte ϵ_{nl} legen nunmehr fest, in welcher Reihenfolge die Schalen (durch die Hauptquantenzahl n gekennzeichnet) und die Unterschalen (durch die Drehimpulsquantenzahl l bestimmt) im Grundzustand besetzt werden. Die letzte Unterschale ist dann im allgemeinen nur teilweise gefüllt und diese Füllung kennzeichnet eine bestimmte Konfiguration des Ions oder Atoms. Wenn die letzte Unterschale, die bei Bahndrehimpuls l genau 2(2l+1) verschiedene Quantenzustände enthält, mit k Elektronen gefüllt ist, ergeben sich im Rahmen der Zentralpoten-tialnäherung für diese Konfiguration $\binom{2(2l+1)}{k}$ entartete Slaterdeterminanten als mögliche Grundzustände.

Wir zählen einige für uns relevante (die 3*d*-Schale betreffende) Beispiele für diese Entartung auf: Das Ion Cu^{2+} hat die Konfiguration $[Ar] 3d^9$ ([Ar] = $1s^22s^22p^63s^23p^6$ bezeichnet die Elektronenkonfiguration des Argonatoms), zu der daher ein Zustandsraum der Dimension $\binom{10}{9} = 10$ gehört. Zum Ion Ni^{2+} mit der Konfiguration $[Ar]3d^8$ gehört ein Zustandsraum der Dimension $\binom{10}{8} = 45$ und das Ion Mn^{2+} mit der Konfiguration $[Ar]3d^5$ hat $\binom{10}{5} = 252$ Zustände. Die folgende Tabelle faßt die Konfigurationen $3d^k$ für alle zweiwertigen Ionen T^{2+} der 3d-Übergangsmetalle und ihre Entartungen $e(k) = \binom{10}{k}$ zusammen:

2 7 k1 3 4 56 8 Τ Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu

252

210

210

120

45

120

10

45

e(k)

Tabelle 1.1 (Zahl der Konfigurationen)

9

10

2. Klassifikation nach Termen

Die in Zentralpotentialnäherung erhaltene Entartung von Zuständen innerhalb einer Konfiguration, die Ausdruck der unabhängigen Bewegung der einzelnen Elektronen ist, wird durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen (teilweise) aufgehoben. Erfreulicherweise kann man diese Wirkung der Zweikörperkräfte, die die Bewegung der Elektronen miteinander korreliert, mittels (entarteter) Störungstheorie verstehen, da die mittlere Wirkung der Coulombkräfte durch das effektive Potential schon berücksichtigt und die Abweichung der Coulombkräfte von ihrem Mittelwert vergleichsweise klein ist. Dabei wird sich zeigen, daß ein weitgehendes Verständnis der Aufhebung der Entartung sich schon aus reinen Symmetriebetrachtungen ergibt. Den vollen Hamiltonoperator des Ions mit allen Coulombkräften

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
(2.1)

zerlegen wir unter Benutzung des Molekularfeldoperators (1.2) in

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{H}_{MF}(j) + \Big(\sum_{1 \le i < j \le N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j=1}^{N} \big(V_{\text{eff}}(r_j) + \frac{Ze^2}{r_j}\big)\Big).$$
(2.2)

Die Slaterdeterminanten der Zentralpotentialnäherung (1.1) sind Eigenfunktionen des ersten Terms in (2.2). Der zweite Term beschreibt die Abweichungen vom effektiven Potential und soll mittels Störungstheorie berücksichtigt werden. Da er die Coulombwechselwirkung zwischen allen Elektronen enthält, ist \mathcal{H} nicht mehr invariant unter Rotationen einzelner Elektronen um den Kern, sondern nur noch unter simultanen Rotationen aller Elektronen. Wir werden im folgenden diese Invarianz sowie die Invarianz unter simultaner Rotation der Spins aller Elektronen ausnutzen. Dabei können wir die vollen Unterschalen ignorieren, weil ihre Beiträge zum Gesamtzustand sowieso invariant unter all diesen Rotationen sind. Mittels des **Gesamtbahndrehimpulses** $\mathbf{L} = \sum_{j=1}^{k} \mathbf{l}_j$ und des **Gesamtspins** $\mathbf{S} = \sum_{j=1}^{k} \mathbf{s}_j$ der mit k Elektronen gefüllten letzten Unterschale gelten also die Vertauschungsrelationen

$$[\mathcal{H}, \mathbf{L}] = [\mathcal{H}, \mathbf{S}] = 0 \tag{2.3}$$

als Ausdruck der genannten Invarianzen. Sie haben zur Folge, daß es möglich ist, die Eigenzustände von \mathcal{H} innerhalb einer vorgegebenen Konfiguration nl^k nach den Quantenzahlen L, L_z, S und S_z zu klassifizieren. Außerdem wissen wir wegen $[\mathcal{H}, L_{\pm}] = [\mathcal{H}, S_{\pm}] = 0$, daß die Energien nicht von den Quantenzahlen L_z und S_z abhängen. Die sich daraus ergebenden durch die beiden Quantenzahlen L und S gekennzeichneten Energieniveaus werden **Terme** genannt. Sie sind (2L + 1)(2S + 1)-fach entartet. Die Terme werden spektroskopisch durch die beiden Quantenzahlen in der Form ${}^{2S+1}N_S(L)$ gekennzeichnet, wobei die historisch bedingte spektroskopische Notation N_S für die Bahndrehimpulse aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Tabelle 2.1 (Notation für Bahndrehimpulse)

L	0	1	2	3	4	5	6
N_S	\mathbf{S}	Р	D	F	G	Η	Ι

Wir wollen uns jetzt im einzelnen klarmachen, was damit erreicht ist. Für eine Konfiguration nl^1 gilt einfach L = l und S = 1/2, so daß sie genau einen Term enthält, der für *d*-Elektronen (l = 2) mit ²*D* bezeichnet wird. Dies ist ein trivialer Fall, weil es gar keine Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen innerhalb der Unterschale nl gibt.

Zur Bestimmung der Terme einer Konfiguration nl^2 muß man die Drehimpulse addieren und die Symmetrieeigenschaften der resultierenden Wellenfunktionen unter Vertauschung der beiden Teilchen kennen. Wir zitieren dazu hier die bekannten Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten bei der Addition zweier gleicher Drehimpulse: Wenn man zwei gleiche Drehimpulse j (= l oder = 1/2) zu Gesamtdrehimpulsen J addiert, haben die Eigenfunktionen unter Vertauschung P_{12} der beiden Teilchen die einfache Symmetrie

$$P_{12}|jj, JM\rangle = (-1)^{2j+J}|jj, JM\rangle.$$
(2.4)

Wegen der erforderlichen totalen Antisymmetrie der Wellenfunktion ergeben sich daher genau 2l + 1 Terme, die durch ihre Quantenzahlen eindeutig definiert sind: Tripletterme (S = 1) können die Bahndrehimpulse $L = 2\lambda + 1$ ($\lambda = 0, 1, ..., l - 1$) haben, Singuletterme (S = 0) die Bahndrehimpulse $L = 2\lambda$ ($\lambda = 0, 1, ..., l$). Für die Konfiguration nd^2 gibt es also die 5 Terme

$$\mathbf{nd}^{2}: {}^{3}F, {}^{3}P, {}^{1}G, {}^{1}D, {}^{1}S.$$
(2.5)

Bemerkenswert ist hier die eindeutige Festlegung der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (2.2) allein mittels Quantenzahlen.

Für mehr als zwei Elektronen gestaltet sich die Bestimmung der auftretenden Terme etwas komplizierter und gewisse Terme kommen auch mehrfach vor, so daß die Eigenzustände für diese Terme dann nicht immer eindeutig durch Quantenzahlen festgelegt sind. Die Zahl der Terme z_T einer Konfiguration nd^k kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

23 4 56 9 k1 7 8 58 1616168 51 1 z_T

Tabelle 2.2 (Termzahl)

Zur Illustration listen wir die Terme der Konfigurationen mit mehr Elektronen kurz auf. Eine Konfiguration nd^3 zerfällt in die 8 Terme

$$\mathbf{nd}^{\mathbf{3}}: {}^{4}F, {}^{4}P, {}^{2}H, {}^{2}G, {}^{2}F, {}^{2}D_{1}, {}^{2}D_{2}, {}^{2}P.$$
(2.6)

Man erkennt, daß hier der Term $^2\!D$ zweifach vorkommt. Eine Konfiguration nd^4 zerfällt in die 16 Terme

$$\mathbf{nd}^{4}: {}^{5}\!D, {}^{3}\!H, {}^{3}\!G, {}^{3}\!F_{1}, {}^{3}\!F_{2}, {}^{3}\!D, {}^{3}\!P_{1}, {}^{3}\!P_{2}, \\ {}^{1}\!I, {}^{1}\!G_{1}, {}^{1}\!G_{2}, {}^{1}\!F, {}^{1}\!D_{1}, {}^{1}\!D_{2}, {}^{1}\!S_{1}, {}^{1}\!S_{2}$$

$$(2.7)$$

und eine Konfiguration nd^5 in die 16 Terme

$$\mathbf{nd^{5}}: {}^{6}S, {}^{4}G, {}^{4}F, {}^{4}D, {}^{4}P, {}^{2}I, {}^{2}H, {}^{2}G_{1}, {}^{2}G_{2}, {}^{2}F_{1}, {}^{2}F_{2}, {}^{2}D_{1}, {}^{2}D_{2}, {}^{2}D_{3}, {}^{2}P, {}^{2}S.$$

$$(2.8)$$

Zuletzt ist hier der Term ^{2}D dreifach enthalten. Eine Standardquelle für solche Information aus der Atomphysik stellt das Lehrbuch "Quantum Theory of Atomic Structure" von **J.C. Slater** dar.

Mehrfachterme treten in p-Unterschalen nicht auf. **G. Racah** [Phys. Rev. **63**, 367 (1943)] hat mit der **Seniorität** v eine weitere Quantenzahl gefunden, die in d-Unterschalen eine vollständige Klassifikation aller Terme erlaubt. Einige Erläuterungen zum Konzept der Seniorität finden sich in Anhang C. Die um die Senioritätsquantenzahl v (links unten) erweiterten Termbezeichnungen sind die folgenden:

$$\mathbf{nd}^{2}: \quad {}_{2}^{3}F, \; {}_{2}^{3}P, \; {}_{2}^{1}G, \; {}_{2}^{1}D, \; {}_{0}^{1}S.$$
(2.9)

$$\mathbf{nd}^{\mathbf{3}}: \quad {}_{3}^{4}F, \; {}_{3}^{4}P, \; {}_{3}^{2}H, \; {}_{3}^{2}G, \; {}_{3}^{2}F, \; {}_{1}^{2}D_{1}, \; {}_{3}^{2}D_{2}, \; {}_{3}^{2}P.$$
(2.10)

$$\mathbf{nd^{4}} : {}_{4}^{5}D, {}_{4}^{3}H, {}_{4}^{3}G, {}_{2}^{3}F_{1}, {}_{4}^{3}F_{2}, {}_{4}^{3}D, {}_{2}^{3}P_{1}, {}_{4}^{3}P_{2}, \\ {}_{4}^{1}I, {}_{2}^{1}G_{1}, {}_{4}^{1}G_{2}, {}_{4}^{1}F, {}_{2}^{1}D_{1}, {}_{4}^{1}D_{2}, {}_{0}^{1}S_{1}, {}_{4}^{1}S_{2}$$

$$(2.11)$$

$$\mathbf{nd^{5}} : {}^{6}_{5}S, {}^{4}_{5}G, {}^{4}_{3}F, {}^{4}_{5}D, {}^{4}_{3}P, \\ {}^{2}_{5}I, {}^{2}_{3}H, {}^{2}_{3}G_{1}, {}^{2}_{5}G_{2}, {}^{2}_{3}F_{1}, {}^{2}_{5}F_{2}, {}^{2}_{1}D_{1}, {}^{2}_{3}D_{2}, {}^{2}_{5}D_{3}, {}^{2}_{3}P, {}^{2}_{5}S.$$

$$(2.12)$$

Der mit der Seniorität verbundene Operator Q vertauscht mit dem Gesamtspin S und dem Gesamtbahndrehimpuls L, jedoch nicht mit dem Hamiltonoperator \mathcal{H} . In den Konfigurationen nd^3 , nd^4 und nd^5 sind daher einige der durch die Coulombwechselwirkung erzeugten Terme nicht Eigenzustände zur Seniorität, sondern Mischungen von zwei der obigen Terme mit verschiedenen Senioritäten. Die entsprechenden Termpaare sind oben in blau gekennzeichnet.

3. Teilchen–Loch–Symmetrie

Die Terme für mehr als halb gefüllte Unterschalen ergeben sich aus denen für weniger als halb gefüllte mittels der wichtigen **Teilchen–Loch–Symmetrie**, die wir aus diesem Anlaß erläutern wollen. Um eine Teilchen–Loch–Transformation innerhalb einer Unterschale nl zu formulieren, verwenden wir Elektronenerzeuger $c_{m\mu}^{\dagger}$ und –vernichter $c_{m\mu}$ der **zweiten Quantisierung**, die wir im folgenden kurz einführen werden. Mit ihrer Hilfe wird in den Vakuumzustand $|0\rangle_c$, der die leere Unterschale repräsentiert und die Bedingungen

$$c_{m\mu}|0\rangle_c = 0 \tag{3.1}$$

erfüllt, durch Anwendung des Erzeugers $c_{m\mu}^{\dagger}$ ein Elektron mit den Quantenzahlen $l_z = m$ und $s_z = \mu$ eingefügt. Die Erzeuger und Vernichter erfüllen die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$\{c_{m\mu}, c_{n\nu}^{\dagger}\} = \delta_{m,n}\delta_{\mu,\nu}, \ \{c_{m\mu}, c_{n\nu}\} = \{c_{m\mu}^{\dagger}, c_{n\nu}^{\dagger}\} = 0,$$
(3.2)

die die korrekten fermionischen Symmetrie
eigenschaften der Zustände unter Teilchenvertauschung garantieren. Hier wurde die Notation $\{A, B\} \doteq AB + BA$ für
den Antikommutator verwendet. In zweiter Quantisierung hat der Operator des
Gesamtspins der Unterschale die Darstellung

$$\mathbf{S} = \sum_{m,\mu,\nu} c^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{s}_{\mu,\nu} c_{m\nu}, \qquad (3.3)$$

wo mit den Paulimatrizen σ für die Spinmatrizen $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\sigma$ gilt. (Wir werden Drehimpulse immer in Einheiten von \hbar messen. In dimensionsbehafteten Ausdrücken (Hamiltonoperatoren) werden wir entsprechende Potenzen von \hbar explizit ergänzen.) Für den Operator des Gesamtbahndrehimpulses gilt analog die Formel

$$\mathbf{L} = \sum_{m,n,\mu} c^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{l}_{m,n} c_{n\mu}.$$
(3.4)

Hier sind
l die Darstellungmatrizen für den ganzzahligen Bahndrehimpul
slmit den Komponenten

$$l_{m,n}^{z} = m \,\delta_{m,n}, \quad l_{m,n}^{\pm} = \sqrt{l(l+1) - mn} \,\delta_{m,n\pm 1}, \quad l^{\pm} = l^{x} \pm i l^{y}. \tag{3.5}$$

Eine geeignete Vertauschung von Teilchen mit Löchern (Erzeugern mit Vernichtern) gelingt nun mittels der kanonischen Transformation

$$a_{m\mu}^{\dagger} \doteq (-1)^{m+1/2-\mu} c_{-m-\mu}, \quad a_{m\mu} \doteq (-1)^{m+1/2-\mu} c_{-m-\mu}^{\dagger}.$$
 (3.6)

Diese unitäre Transformation wird kanonisch genannt, weil für die neuen mit a^{\dagger} und a bezeichneten Erzeuger und Vernichter von Löchern dieselben Vertauschungsrelationen wie in (3.2) gelten. Der Vakuumzustand $|0\rangle_a$ im Löcherbild

$$|0\rangle_a = \prod_{m\mu} c^{\dagger}_{m\mu} |0\rangle_c \tag{3.7}$$

entspricht der total gefüllten Unterschale im Teilchenbild und ist durch die Bedingungen

$$a_{m\mu}|0\rangle_a = 0 \tag{3.8}$$

gekennzeichnet. Die Teilchen-Loch-Transformation (3.6) wurde mit Bedacht so gewählt, daß die Darstellungen der Drehimpulse (3.3) und (3.4) erhalten bleiben:

$$\mathbf{S} = \sum_{m,\mu,\nu} a^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{s}_{\mu,\nu} a_{m\nu}, \quad \mathbf{L} = \sum_{m,n,\mu} a^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{l}_{m,n} a_{n\mu}.$$
(3.9)

(Dabei kompensiert ein Vorzeichenwechsel in den Matrizen I und s die Antivertauschung der Erzeuger und Vernichter.) Dies bedeutet, daß der Erzeuger $a_{m\mu}^{\dagger}$ ein Loch mit den Quantenzahlen $l_z = m$ und $s_z = \mu$ erzeugt. Zustände in mehr als halb gefüllten Schalen stehen in eindeutiger Korrespondenz zu Zuständen in weniger als halb gefüllten und können mittels denselben Quantenzahlen klassifiziert werden. Daraus erklärt sich die Symmetrie der Termtabelle 2.2 hinsichtlich der Ersetzung $k \to 2l - k$. Konfigurationen nl^{2l-k} spalten in genau dieselben Terme auf wie Konfigurationen nl^k . Die Konfiguration nd^9 mit einem Loch hat den einzigen Term ²D, die Konfiguration nd^8 hat die Terme (2.5), nd^7 die Terme (2.6) und nd^6 die Terme (2.7).

Die unitäre Transformation (3.6) wird durch einen unitären Operator U im Fockraum mit der Eigenschaft

$$U_{\rm TL}c_{m\mu}^{\dagger}U_{\rm TL}^{\dagger} = (-1)^{m+1/2-\mu}c_{-m-\mu}$$
(3.10)

erzeugt. Näheres zu diesem Operator findet sich im Anhang C.

4. Erste und zweite Hundsche Regel

Die Energien der verschiedenen Terme werden durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen in (2.2) bestimmt. Der tiefste Term (Grundterm) und wesentliche Züge der Termfolge können dabei anhand sehr einfacher Regeln erschlossen werden, der ersten beiden Hundschen Regeln, die folgendermaßen lauten:

1. Hundsche Regel:

Die Coulombenergie ist minimal für maximalen Gesamtspin S.

2. Hundsche Regel:

Bei vorgegebenem Gesamtspin S wird die Coulombenergie minimal für den größtmöglichen Gesamtbahndrehimpuls L.

Laut erster Hundscher Regel erhält man den Grundterm einer Konfiguration nl^k , indem man die Elektronen mit parallelem Spin in die Unterschale setzt. Dies ist bis zur halben Füllung der Unterschale möglich und ergibt den Gesamtspin S = k/2. Da die damit festgelegte Spinwellenfunktion totalsymmetrisch unter Vertauschung der Elektronen ist, muß die Ortswellenfunktion totalantisymmetrisch sein. Wegen dieser Bedingung muß man die Elektronen in verschiedene orbitale Zustände setzen und erzielt den maximalen Bahndrehimpuls laut zweiter Hundscher Regel nun dadurch, daß man den Zustand mit maximalem $L_z = \sum_{m=1}^{k} (l+1-m)$ aufsucht. Daher wächst L mit wachsender Füllung k zunächst an, fällt dann aber wieder ab und erreicht bei halber Füllung k = 2l + 1 den Wert L = 0. Der Grundzustand einer halb gefüllten Schale ist deshalb orbital rotationsinvariant und hat eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Bei mehr als halber Füllung nimmt der Spin zwangsläufig wieder linear mit der Füllung k ab und der Bahndrehimpuls wiederholt identisch sein ansteigendes und wieder abfallendes Verhalten. Zusammengefaßt hat damit der Grundterm einer Konfiguration nl^k den Gesamtspin und den Gesamtbahndrehimpuls

$$S = |2l + 1 - |2l + 1 - k||/2, \qquad L = S \cdot |2l + 1 - k|.$$
(4.1)

Qualitativ kann man diese Regeln leicht verstehen, weil für maximalen Gesamtspin S und maximalen Gesamtdrehimpuls L die Elektronen einander besonders gut aus dem Wege gehen. Die Coulombenergie eines Terms LS läßt sich nämlich schreiben als

$$\langle LS|\sum_{i$$

wobei

$$\rho_{LS}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{\{s_i\}} \int d^3 \mathbf{r}_3 \dots d^3 \mathbf{r}_k |\psi_{LS}(\mathbf{x}, s_1; \mathbf{y}, s_2; \mathbf{r}_3, s_3; \dots; \mathbf{r}_k, s_k)|^2$$
(4.3)

die Paarkorrelationsfunktion des Zustandes ψ_{LS} ist. Wir argumentieren zunächst für bis zu halb gefüllte Schalen ($k \leq 2l + 1$). Bei maximalem Spin S ist die Spinwellenfunktion $|SS\rangle = |\uparrow\uparrow \ldots \uparrow\rangle$ totalsymmetrisch und folglich die Ortswellenfunktion totalantisymmetrisch, so daß $\rho_{LS}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 0$. Letzteres beinhaltet eine starke Unterdrückung der Begegnungswahrscheinlichkeit zweier Elektronen und damit der Coulombenergie (4.2). Wir lernen daraus: Je symmetrischer die Spinwellenfunktion ist, umso mehr weichen die Elektronen einander im Ortsraum aus und umso geringer ist die Coulombenergie (4.2). Dies erklärt die erste Hundsche Regel für $k \leq 2l + 1$.

Die zweite Hundsche Regel für $k \leq 2l + 1$ kann man in einem halbklassischen Bild verstehen, weil die Elektronen bei maximalem $L_z = L$ nach bestem Vermögen gleichsinnig umlaufen, wodurch im allgemeinen wieder ihre Begegnungsrate gering gehalten wird. Dies ist für angeregte Zustände allerdings nur eingeschränkt richtig, so daß die Anordnung der höheren Terme nicht immer einer einfachen Regel folgt (siehe das Beispiel gegen Ende des nächsten Kapitels).

Die Übertragung der obigen Argumente auf mehr als halbe Füllung gelingt am einfachsten im Löcherbild, in dem die Wellenfunktionen der Grundterme für k > 2l+1wieder in Spin- und Ortsanteil faktorisieren. Für diese Übertragung braucht man nur die Teilchen-Loch-Invarianz der Coulombwechselwirkung, auf die wir im nächsten Kapitel eingehen werden. Eine Liste der durch die ersten beiden Hundschen Regeln gebenen Grundterme für d-Schalen enthält die folgende Tabelle:

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Term	^{2}D	${}^{3}\!F$	${}^{4}\!F$	^{5}D	^{6}S	^{5}D	${}^{4}\!F$	$^{3}\!F$	^{2}D

Tabelle 4.1 (Grundterme)

5. Coulombenergie und Slaterintegrale

In diesem Kapitel wollen wir einige Hinweise auf die Berechnung der Coulombenergie geben. Zur Berechnung der Coulombenergie (4.2) braucht man die Matrixelemente

$$v_{m_1,m_2,m_3,m_4}^{nl} = \int d^3 \mathbf{x} \int d^3 \mathbf{y} \varphi_{nlm_1}^*(\mathbf{x}) \varphi_{nlm_2}^*(\mathbf{y}) \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \varphi_{nlm_3}(\mathbf{y}) \varphi_{nlm_4}(\mathbf{x}) \quad (5.1)$$

innerhalb der Unterschale nl. Diese große Zahl von $(2l+1)^4$ Matrixelementen (das sind 625 Matrixelemente für d-Schalen) können auf nur l + 1 unabhängige Parameter zurückgeführt werden, die **Slaterschen Radialintegrale**. Man entwickelt dazu das Coulombpotential in (5.1) in eine Legendrereihe. Unter Benutzung der Bezeichnungen $r_{<} = \min(|\mathbf{x}|, |\mathbf{y}|)$ und $r_{>} = \max(|\mathbf{x}|, |\mathbf{y}|)$ erhält man

$$\frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} = e^2 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} P_{\lambda} (\cos(\mathbf{x}, \mathbf{y}))$$

$$= e^2 \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda\kappa}^*(\Omega_x) Y_{\lambda\kappa}(\Omega_y).$$
(5.2)

Wenn man diese Formel und die Darstellung (1.3) für die Wellenfunktionen in (5.1) einsetzt, faktorisieren die Integrale in Radialintegrale

$$F^{\lambda} = e^{2} \int_{0}^{\infty} dx \int_{0}^{\infty} dy \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} R_{nl}^{2}(x) R_{nl}^{2}(y) = 2e^{2} \int_{0}^{\infty} dx \int_{0}^{x} dy \frac{y^{\lambda}}{x^{\lambda+1}} R_{nl}^{2}(x) R_{nl}^{2}(y) \quad (5.3)$$

und Winkelintegrale

$$G(l,\lambda;m_1,m_2,m_3,m_4,\kappa) = \int d\Omega_x Y_{lm_1}^*(\Omega_x) Y_{\lambda\kappa}^*(\Omega_x) Y_{lm_4}(\Omega_x) \times \int d\Omega_y Y_{lm_2}^*(\Omega_y) Y_{\lambda\kappa}(\Omega_y) Y_{lm_3}(\Omega_y).$$
(5.4)

Die Winkelintegrale enthalten starke Auswahlregeln. Weil Produkte von der Form $Y_{lm_i}^*(\Omega)Y_{lm_j}(\Omega)$ gerade Parität haben und auf Kugelflächenfunktionen der Ordnung $\lambda > 2l$ senkrecht stehen, bleiben nur Terme mit geraden λ und $\lambda \leq 2l$ übrig. Darüber hinaus beschreiben die Winkelintegrale eine Drehimpulsaddition und können daher mittels Clebsch–Gordan–Koeffizienten $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$ ausgewertet werden. Man erhält schließlich das kompakte Resultat

$$G(l,\lambda;m_1,m_2,m_3,m_4,\kappa) = \langle l\lambda m_1\kappa | lm_4 \rangle \langle l\lambda m_3\kappa | lm_2 \rangle \times M(l,\lambda)/4\pi.$$
(5.5)

Die Faktoren $M(l, \lambda)$ ergeben sich aus reduzierten Matrixelementen. Für d–Elektronen findet man

$$M(2,0) = 1, \quad M(2,2) = 10/7, \quad M(2,4) = 18/7.$$
 (5.6)

Zusammengefaßt stellen die Coulombmatrixelemente (5.1) sich jetzt wie folgt dar (wir ersetzen λ durch 2λ):

$$v_{m_1,m_2,m_3,m_4}^{nl} = \sum_{\lambda=0}^{l} \frac{F^{2\lambda}}{4\lambda+1} \sum_{\kappa=-2\lambda}^{2\lambda} M(l,2\lambda) \langle l(2\lambda)m_1\kappa | lm_4 \rangle \langle l(2\lambda)m_3\kappa | lm_2 \rangle.$$
(5.7)

Die Coulombwechselwirkung innerhalb einer d-Schale ist damit auf die drei Slaterschen Radialintegrale F^0 , F^2 und F^4 zurückgeführt. Der Operator der Coulombwechselwirkung schreibt sich in zweiter Quantisierung mittels der Matrixelemente (5.1) bzw. (5.7) als

$$V_{\text{Coul}}^{nl} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4, \mu, \nu} c^{\dagger}_{m_1 \mu} c^{\dagger}_{m_2 \nu} v^{nl}_{m_1, m_2, m_3, m_4} c_{m_3 \nu} c_{m_4 \mu}.$$
(5.8)

Der Beitrag des Slaterintegrals F^0 zu (5.8) kann wegen $\langle l0m0|ln\rangle = \delta_{mn}$ leicht analysiert werden und ergibt sich für alle Zustände mit k Elektronen einfach als $F^0 \cdot k(k-1)/2$. Das Radialintegral F^0 trägt daher nicht zur Termaufspaltung bei, sondern liefert nur einen Beitrag zur Konfigurationsenergie, der proportional zur Zahl k(k-1)/2 der Paare in der k-fach besetzten Schale ist. Die anderen Slaterintegrale gehen ebenfalls in die mittlere Coulombenergie einer Konfiguration ein, für die man die einfache Formel (der Wert der m-Summe hängt nicht von m' ab)

$$\langle C_{nl^k} \rangle = \frac{1}{4l+1} \sum_{m} \left(2v_{m,m',m'}^{nl} - v_{m,m',m,m'}^{nl} \right) \frac{k(k-1)}{2}$$

= $\left(F^0 - \frac{2}{63} (F^2 + F^4) \right) \frac{k(k-1)}{2}$ (l = 2) (5.9)

erhält. Die mittlere Gesamtenergie einer Konfiguration nl^k setzt sich aus einer Einteilchenenergie $\epsilon < 0$ pro Teilchen und der Coulombenergie zusammen und hat daher die parabolische k-Abhängigkeit

$$E(k) = \epsilon \cdot k + C_{\text{Paar}} \cdot \frac{k(k-1)}{2}, \qquad (5.10)$$

aus deren Minimalisierung man die Konfiguration mit der tiefsten Energie bestimmen könnte. Man versteht anhand der quadratischen k-Abhängigkeit der Gesamtenergie jedenfalls, warum im allgemeinen eine einzige Konfiguration stabil ist. Nur bei Feinabstimmung des Verhältnisses C_{Paar}/ϵ werden zwei benachbarte Konfigurationen energetisch entartet sein können, niemals aber mehr als zwei. Relevant wird diese Art von Betrachtung für uns werden, wenn die zusätzlichen Elektronen nicht wie in (5.10) angenommen mit dem Vakuumniveau ausgetauscht werden, sondern mit einem anderen Ion im Festkörper (z.B. einem Sauerstoffion). Relevant ist sie auch für die Bestimmung der Konfiguration von isolierten Atomen, wenn etwa d-Elektronen mit einer s-Schale ausgetauscht werden können. So stellt sich z.B. heraus, daß die meisten isolierten Atome aus der Eisenreihe von Sc bis Cu die Konfiguration $[Ar] 3d^{k}4s^{2}$ haben. Für Cr und Cu haben sie jedoch die Konfiguration $[Ar] 3d^{k+1}4s^{1}$, weil das Cr-Atom eine halb gefüllte 3d-Unterschale $3d^{5}$ und Cu-Atom eine total gefüllte 3d-Unterschale $3d^{10}$ hat. Das Element Cu ist daher ein unmagnetisches Metall. Sauerstoffatome, die ein Cu-Atom meist in die magnetische Konfiguration $3d^{9}$ über. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen in einem Atom, deren Wirkung wir hier nur innerhalb einer Unterschale betrachtet haben, auch konfigurationsmischende Matrixelemente hat, die im Falle einer Fastentartung zweier Konfigurationsgen resultiert aus der Erhaltung der Parität, so daß eine intraatomare Mischung von d- und s-Elektronen möglich ist, eine Mischung von d mit p oder f aber nicht.

Zur Termaufspaltung und damit zu den Hundschen Regeln in einer Unterschale mit Drehimpuls l tragen jedenfalls nur die l Slaterintegrale $F^2 > \ldots > F^{2l} > 0$ bei. Für d-Schalen hängt die Termaufspaltung (auch intra-atomare Austauschaufspaltung genannt) also nur von den beiden Parametern F^2 und F^4 ab. Das Verhältnis dieser beiden Parameter hängt nicht von der Größe des 3d-Radius ab, sondern nur von der Form des 3d-Orbitals. Für ein wasserstoffartiges Orbital (d.h. für $V_{\text{eff}} \propto 1/r$) gilt $F^4/F^2 = 15/23 \approx 0.652$. Für realistische 3d-Orbitale erhält man um einige Prozent kleinere Werte [siehe: R.E. Watson, Phys. Rev. **118**, 1036 (1960)]. Als typischen Mittelwert kann man $F^4/F^2 \approx 0.625 = 5/8$ ansetzen.

Die Berechnung der Energien der Terme im allgemeinen ist eine komplexe Aufgabe. Für den einfachen Fall von nur zwei Elektronen in einer d-Schale mit den 5 Termen (2.5) gelingt die Berechnung mit geringem Aufwand. Zur Illustration fassen wir das Ergebnis für die Abweichungen der 5 Termenergien von der mittleren Konfigurationsenergie (5.9) im Fall nd^2 in der folgenden Tabelle zusammen:

Term	Coulombenergie $-\langle C_{nd^2} \rangle$	$F^4/F^2 = 5/8$
${}^{3}\!F$	$-58F^2/441 + 5F^4/441$	$-439F^2/3528$
^{1}D	$-13F^2/441 + 50F^4/441$	$146F^2/3528$
^{3}P	$77F^2/441 - 70F^4/441$	$266F^2/3528$
^{1}G	$50F^2/441 + 15F^4/441$	$475F^2/3528$
^{1}S	$140F^2/441 + 140F^4/441$	$1820F^2/3528$

Tabelle 5.1 (Termaufspaltung der Konfiguration d^2)

Die Termfolge entspricht weitgehend den Hundschen Regeln. Insbesondere ist ${}^{3}F$ wie erwartet der Grundterm. Allerdings liegt der Term ${}^{1}D$ unterhalb der Terme ${}^{3}P$ und ${}^{1}G$. Das ist tatsächlich nicht unplausibel, weil beim Term ${}^{1}G$ (L = 4) beide Elektronen dasselbe Orbital besetzen können und einander dann nicht gut ausweichen und weil beim Term ${}^{3}P$ die beiden Elektronen stärker gegensinnig laufen müssen als beim Term ${}^{1}D$.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei auf die Teilchen–Loch–Symmetrie der Zweikörperwechselwirkung (5.8) hingewiesen. Wir ersetzen die Teilchenoperatoren c in (5.8) mittels (3.6) durch Lochoperatoren a, kehren unter Benutzung der Zeitumkehrinvarianz der Coulombmatrixelemente $v_{-m_1,-m_2,-m_3,-m_4}^{nl} = v_{m_1,m_2,m_3,m_4}^{nl}$ die Vorzeichen der Summationsindizes um und tauschen unter Verwendung der kanonischen Vertauschungsrelationen die Erzeuger an den Vernichtern vorbei nach links. Damit bringen wir (5.8) auf folgende Form:

$$V_{\text{Coul}}^{nl} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4, \mu, \nu} a^{\dagger}_{m_1 \mu} a^{\dagger}_{m_2 \nu} v^{nl}_{m_1, m_2, m_3, m_4} a_{m_3 \nu} a_{m_4 \mu} + \langle C_{nl^2} \rangle (4l+1)(N-2l-1).$$
(5.11)

Hier ist N der Operator der Teilchenzahl und $\langle C_{nl^2} \rangle$ die mittlere Coulombenergie eines Teilchenpaars aus (5.9). Wegen (5.11) haben die Termaufspaltungen exakte Teilchen–Loch–Symmetrie.

Werte für die Slaterintegrale F^2 in eV aus Hartree–Fock–Rechnungen für verschiedene 3d–Ionen sind in der Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Diese Werte sind aus der Figur 2 in der Publikation: R.E. Watson, Phys. Rev. **118**, 1036 (1960) entnommen.

k	2	3	4	5	6	7	8
Ion	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
F^2	8,3	$_{9,0}$	9,7	10,2	10,9	$11,\!6$	$12,\!4$
Ion	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	
F^2	10,2	10,7	11,4	$12,\!1$	$12,\!8$	$13,\!5$	
Ion	Cr^{4+}	Mn^{4+}	Fe^{4+}	Co^{4+}	Ni^{4+}		
\overline{F}^2	11,8	12,4	13,1	13,7	14,3		

Tabelle 5.2 (Slaterintegrale F^2 in eV)

Tatsächlich werden die experimentell bestimmten Multiplettaufspaltungen der Ionen durch die in Tabelle 5.2 angegebenen Werte für F^2 überschätzt. Außerdem beobachtet man experimentell gewisse Abweichungen von der durch die intraionische Coulombwechselwirkung (beschrieben durch F^2 und F^4) verhergesagten Termreihenfolge. Beide Diskrepanzen beruhen auf hier von uns ignorierten Konfigurationsbeimischungen (z.B. die Beimischung von $3d^{n-1}4s$ zu $3d^n$).

Anstelle der 3 Slaterintegrale $F^{2\lambda}$ werden oft auch **Slaterintegrale mit unteren** Indizes $F_0 = F^0$, $F_2 = F^2/49$ und $F_4 = F^4/441$ oder die **Racah–Parameter**

$$A = F^{0} - \frac{49}{441} F^{4}, \quad B = \frac{9}{441} F^{2} - \frac{5}{441} F^{4}, \quad C = \frac{35}{441} F^{4}$$
(5.12)

zur Parametrisierung der Coulombwechselwirkung innerhalb einer d-Unterschale benutzt.

6. Spin–Bahn–Kopplung und dritte Hundsche Regel

Der Hamiltonoperator (2.1) stellt nur eine nichtrelativistische Näherung für den vollen elektronischen Hamiltonoperator dar. Für uns ist die **Spin-Bahn-Kopplung** als relativistische Korrektur von Belang, weil sie die verbliebene (2L + 1)(2S + 1)-fache Entartung der Terme weiter reduziert. Die Spin-Bahn-Kopplung für k Elektronen in einer Unterschale ist durch den Einteilchenoperator

$$\mathcal{H}_{SB} = \sum_{j=1}^{k} \xi(r_j) \, \mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_j, \qquad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV_{\text{eff}}}{dr} \tag{6.1}$$

gegeben. Sie wächst mit wachsender Ordnungszahl stark an, ist aber für die uns interessierende 3*d*-Schale so schwach, daß sie immer in erster Ordnung Störungtheorie berücksichtigt werden kann. Man spricht in diesem Falle von einer LS-Kopplung. Unter der Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung sind L und S nicht länger invariant, sondern nur noch der Gesamtdrehimpuls J = L + S. Da innerhalb jedes Terms L und S eindeutig zu allen Gesamtdrehimpulsen J zwischen |L - S| und L + S koppeln können, sind die Eigenfunktionen

$$|nl^k(LS)_{\alpha}JJ_z\rangle \tag{6.2}$$

auch hier (bis auf eine eventuelle Termentartung α , siehe (2.6-8)) vollständig durch die Symmetrie bestimmt. Die jetzt noch verbleibende (2J + 1)-fache Entartung der Energieniveaus bezüglich der Quantenzahl J_z ist durch die Invarianz des Ions unter simultaner Rotation aller Spin- und Ortsvektoren bedingt und wird nur durch äußere Einflüsse aufgehoben. Die Stärke der Spin-Bahn-Aufspaltungen innerhalb einer Unterschale nl wird durch ein einziges Radialintegral

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty dr R_{nl}^2(r)\xi(r) > 0$$
(6.3)

festgelegt. Die Berechnung der Niveauaufspaltung gelingt mit Hilfe des **Wigner– Eckart–Theorems**, das wir noch häufiger anwenden werden. Dieses Theorem sagt uns hier, daß die Matrixelemente jedes Vektoroperators innerhalb eines Drehimpulsmultipletts bis auf eine Proportionalitätskonstante dieselben sind. Das bedeutet für uns, daß – bis auf einen Faktor – innerhalb eines Terms die Vektoroperatoren \mathbf{l}_j wie \mathbf{L} und die Vektoroperatoren \mathbf{s}_j wie \mathbf{S} wirken. Daher wirkt der Operator \mathcal{H}_{SB} innerhalb eines Terms LS wie

$$\mathcal{H}_{SB} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right].$$
(6.4)

Für die Niveauabstände impliziert diese Formel die Landésche Intervallregel

$$\Delta E(J) \doteq E(J) - E(J-1) = \lambda J. \tag{6.5}$$

Wegen $\zeta_{nl} > 0$ wollen die Spins und die Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen im Grundzustand nach Möglichkeit antiparallel zueinander stehen. Deshalb werden angesichts der ersten beiden Hundschen Regeln für weniger als halb gefüllte Schalen (k < 2l + 1) auch **L** und **S** sich antiparallel einstellen. Für halb gefüllte Schalen hat der Grundzustandsterm L = 0 und enthält sowieso nur ein Niveau J = S. Für mehr als halbe Füllung richten sich die hinzukommenden Elektronenspins ebenfalls antiparallel zum Bahndrehimpuls **L** aus, stehen aber antiparallel zum Gesamtspin **S** und dieser daher parallel zu **L**.

Diese Einsicht über den Vorzeichenwechsel der Spinbahnaufspaltung kann auch mittels der Teilchen–Loch–Transformation (3.6) gewonnen werden. In zweiter Quantisierung schreibt sich die Spin–Bahn–Kopplung nämlich als

$$\mathcal{H}_{SB} = \zeta_{nl} \sum_{m,m',\mu,\nu} c^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{l}_{m,m'} \cdot \mathbf{s}_{\mu,\nu} c_{m'\nu} = -\zeta_{nl} \sum_{m,m',\mu,\nu} a^{\dagger}_{m\mu} \mathbf{l}_{m,m'} \cdot \mathbf{s}_{\mu,\nu} a_{m'\nu}.$$
(6.6)

Hier resultiert der Vorzeichenwechsel aus der Antivertauschung der Erzeuger und Vernichter sowie aus einem Vorzeichenwechsel beider Matrizen l und s (siehe die Bemerkung im Anschluß an (3.9)).

Die Kopplungskonstante λ in (6.4) kann nicht aus allgemeinen Theoremen erhalten werden. Für den nach den ersten beiden Hundschen Regeln bestimmten Grundterm vergleicht man am einfachsten die Erwartungswerte von (6.1) und (6.4) bei weniger als halber Füllung für den Termzustand mit maximalem $J_z = L + S$ und erhält so ohne große Mühe das Ergebnis

$$\lambda_{\text{Grundterm}} = \begin{cases} \zeta_{nl}/2S & (k < 2l+1) \\ -\zeta_{nl}/2S & (k > 2l+1) \end{cases}.$$
(6.7)

Die besprochene Aufspaltung der Terme durch die Spin–Bahn–Kopplung ergibt die

3. Hundsche Regel:

Für weniger als halb gefüllte Schalen stehen L und S im Grundzustand antiparallel, J = |L - S|, für mehr als halb gefüllte parallel, J = L + S.

Der Grundzustand hat damit den Gesamtdrehimpuls

$$J = |2l + 1 - |2l + 1 - k|| \cdot |2l - k|/2 = S \cdot |2l - k|.$$
(6.8)

Man beachte insbesondere, daß sich für k = 2l wegen L = S = l der Gesamtdrehimpuls J = 0 ergibt.

Eine Liste der durch die drei Hundschen Regeln festgelegten Grundzustände $G = {}^{2S+1}L_J$ für *d*-Schalen enthält die folgende Tabelle:

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
G	$^{2}D_{\frac{3}{2}}$	${}^{3}\!F_{2}$	${}^{4}\!F_{\frac{3}{2}}$	${}^{5}\!D_{0}$	${}^{6}\!S_{\frac{5}{2}}$	${}^{5}\!D_{4}$	${}^{4}\!F_{\frac{9}{2}}$	${}^{3}\!F_{4}$	$^{2}D_{\frac{5}{2}}$

Tabelle 6.1 (Grundzustände von d–Schalen)

In der folgenden Figur sind die Abhängigkeiten des Gesamtspins, des Gesamtbahndrehimpulses und des Gesamtdrehimpulses von der Zahl der Elektronen im Grundzustand einer d-Schale noch einmal zusammengefaßt.



In der folgenden Tabelle sind die Werte der Spin–Bahn–Kopplung ζ_{3d} für die zweiwertigen und einige dreiwertige Ionen in meV zusammengestellt. Das Anwachsen der Kopplung mit wachsender Ordnungszahl bei fester Wertigkeit von Sc^{2+} bis Cu^{2+} um ungefähr eine Größenordnung beruht auf der Abnahme des 3d–Radius r_{3d} mit wachsender Ordnungszahl. Entsprechend erklärt sich das Anwachsen der Kopplung mit der Ordnungszahl bei fester Konfiguration $3d^k$.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Cu^{3+}	
ζ_{3d}^{3+}	19,1	$25,\!9$	34,2	44,6	59	74	91	112	
Ion	Sc^{2+}	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
ζ_{3d}^{2+}	$9,\!8$	14,9	20,8	29,3	41,5	50,1	$65,\!5$	79,8	102,8

Tabelle 6.2 (Spin–Bahn–Kopplung ζ_{3d} in meV)

7. Suszeptibilität freier Ionen

In diesem Kapitel soll die Kopplung eines Ions an ein äußeres Magnetfeld diskutiert werden. Die Suszeptibilität freier Ionen, die wir berechnen werden, ist zwar nicht von direkter Relevanz für Ionen im Festkörper, aber ihre Berechnung ist eine nützliche Fingerübung für spätere Anwendungen. Wenn \mathcal{H}_0 der aus (2.1) und (6.1) zusammengesetzte Hamiltonoperator des freien Ions ist, lautet der volle Hamiltonoperator bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes **B**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{e\hbar}{2m_e c} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_j r_{j\perp}^2 \cdot B^2.$$
(7.1)

Der letzte Term in (7.1) ist für den diamagnetischen Beitrag

$$\chi_{\text{Lamor}} = -\frac{\alpha^2}{8\pi} \cdot \sum_j \frac{\langle r_j^2 \rangle}{a_0^2} \cdot \frac{4\pi a_0^3/3}{v}$$
(7.2)

zur Volumensuszeptibilität verantwortlich, den wir hier nicht weiter betrachten werden, weil er eine temperaturunabhängige und für magnetische Ionen meist kleine Korrektur darstellt. (In (7.2) ist $\alpha = e^2/\hbar c$ die Feinstrukturkonstante, a_0 der Bohrsche Radius, v das spezifische Volumen eines Ions und die Summation erstreckt sich über alle Elektronen des Ions.)

Mit dem Operator des magnetischen Moments

$$\mathbf{M} = \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \tag{7.3}$$

schreibt sich der lineare Kopplungsterm in (7.1) einfach als $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$. Wegen des *g*-Faktors g = 2 für das Spinmoment ist das magnetische Moment bekanntlich nicht proportional zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Wir werden sehen, daß dies wichtige Konsequenzen für die magnetische Suszeptibilität hat, weil mit der Spin-Bahn-Kopplung zwar $[\mathcal{H}_0, \mathbf{J}] = 0$ gilt, aber keineswegs $[\mathcal{H}_0, \mathbf{M}] = 0$.

Die freie Energie eines Ions ist durch die Formel ($\beta = 1/k_BT$)

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B})}$$
(7.4)

gegeben. Wir werden im folgenden die Komponente des Magnetisierungsoperators **M** in Richtung des Magnetfeldes **B** mit M bezeichnen. Wegen $[\mathcal{H}_0, M] \neq 0$ muß man beim Differenzieren nach dem Magnetfeld vorsichtig sein und erhält

$$\frac{\partial}{\partial B} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - M \cdot B)} = \int_0^\beta d\tau e^{-\tau(\mathcal{H}_0 - M \cdot B)} M e^{-(\beta - \tau)(\mathcal{H}_0 - M \cdot B)}.$$
 (7.5)

Bei der Differentiation der freien Energie (7.4) nach dem Magnetfeld kann man die Exponentialausdrücke in (7.5) wegen der zyklischen Vertauschbarkeit von Operatoren innerhalb der Spur allerdings wieder zusammenführen und erhält für die Magnetisierung einfach

$$m \doteq -\frac{\partial f}{\partial B} = \operatorname{Sp}\left(Me^{-\beta(\mathcal{H}_0 - M \cdot B)}\right) / \operatorname{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - M \cdot B)} \doteq \langle M \rangle_{\mathcal{H}_0 - M \cdot B}.$$
(7.6)

Beim nochmaligen Differenzieren hinterläßt die Nichtvertauschbarkeit von \mathcal{H}_0 und M jedoch ihre Spuren und wir erhalten für die magnetische Anfangssuszeptibilität das Ergebnis

$$\chi \doteq \frac{\partial m}{\partial B} \big|_{B=0} = \int_0^\beta d\tau \langle M(\tau)M \rangle_{\mathcal{H}_0}, \qquad M(\tau) \doteq e^{\tau \mathcal{H}_0} M e^{-\tau \mathcal{H}_0}.$$
(7.7)

(Bemerkung: Wenn \mathcal{H}_0 und M vertauschten, würde $M(\tau) = M$ gelten und die Formel für die Suszeptibilität würde sich zu $\chi = \beta \langle M^2 \rangle$ vereinfachen.)

Zur Berechnung der Suszeptibilität (7.7) verwendet man eine Eigenbasis von \mathcal{H}_0 . Sei $\{|n\rangle\}$ ein vollständiges Eigensystem $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ von \mathcal{H}_0 mit $\mathcal{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ und bezeichne $Z = \operatorname{Spe}^{-\beta\mathcal{H}_0} = \sum_n e^{-\beta E_n}$ die Zustandsumme des Ions. Dann wertet man die Spur in (7.7) mittels der Eigenbasis aus und schiebt die Vollständigkeitsrelation zwischen den beiden Magnetisierungsoperatoren ein. Die τ -Integration kann dann leicht ausgeführt werden und man erhält die **Spektral-darstellung** der Suszeptibilität

$$\chi = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} |\langle m|M|n \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m}.$$
(7.8)

Hierbei ist der Quotient ganz rechts für $E_m = E_n$ als sein Grenzwert für $E_m \to E_n$ zu interpretieren, d.h. als $\beta e^{-\beta E_n}$. Beiträge mit $E_m = E_n$ und $E_m \neq E_n$ in der Doppelsumme der Spektraldarstellung haben bei tiefen Temperaturen sehr verschiedenes Verhalten. Es ist daher üblich, die Suszeptibilität in zwei dementsprechende Anteile additiv zu zerlegen, den Curie–Anteil

$$\chi_C \doteq \frac{\beta}{Z} \sum_{m,n}^{E_m = E_n} |\langle m | M | n \rangle|^2 e^{-\beta E_n}$$
(7.9)

und den van Vleck-Anteil

$$\chi_{vV} \doteq \frac{1}{Z} \sum_{m,n}^{E_m \neq E_n} |\langle m | M | n \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_n - E_m}.$$
 (7.10)

Den van Vleck-Anteil würde es nicht geben, wenn \mathbf{M} mit \mathcal{H}_0 vertauschte, weil dann M und \mathcal{H}_0 simultan diagonal gewählt werden könnten.

Für die Auswertung von Matrixelementen $\langle m|\mathbf{M}|n\rangle$ müssen wir uns nun auf die Eigenschaften der Eigenzustände von \mathcal{H}_0 besinnen, die wir in den vorigen Kapiteln besprochen haben. Sie seien als $|n\rangle = |(LS)_{\alpha}JJ_z\rangle$ und $|m\rangle = |(L'S')_{\alpha'}J'J'_z\rangle$ spezifiziert. Wir erhalten dann folgende Ergebnisse:

- 1. $\langle m | \mathbf{M} | n \rangle$ ist **termdiagonal**, d.h. das Matrixelement verschwindet, wenn nicht $(LS)_{\alpha} = (L'S')_{\alpha'}$ gilt. Wegen $\mathbf{M} \propto \mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ ist dies offensichtlich, weil die Operatoren \mathbf{L} und \mathbf{S} innerhalb der Terme wirken und daher verschwindende Matrixelemente zwischen verschiedenen Termen haben.
- 2. Für die termdiagonalen Matrixelemente erweist sich wieder das Wigner-Eckart-Theorem als nützlich, dessen allgemeine Aussage für Vektoroperatoren wir hier formulieren wollen. Wir brauchen dazu die sphärischen Komponenten M_q des Vektoroperators **M**, die mittels der kartesischen Komponenten M_x , M_y und M_z durch

$$M_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(M_x + iM_y), \quad M_0 = M_z, \quad M_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(M_x - iM_y)$$
(7.11)

gegeben sind. Die Aussage des Wigner-Eckart-Theorems ist nunmehr, daß für Matrixelemente der sphärischen Komponenten eines beliebigen Vektoroperators M_q die folgende Gleichung gilt:

$$\langle (LS)_{\alpha}J'J'_{z}|M_{q}|(LS)_{\alpha}JJ_{z}\rangle = c((LS)_{\alpha},J,J') \cdot \langle J1J_{z}q|J'J'_{z}\rangle.$$
(7.12)

Hier ist $\langle J1J_zq|J'J'_z\rangle$ ein Clebsch-Gordan-Koeffizient, der den Drehimpuls Jmit dem Drehimpuls 1, der dem Vektoroperator zuzuordnen ist, zum Drehimpuls J' koppelt. Die Abhängigkeit des Matrixelements von den Quantenzahlen J_z , J'_z und q ist universell und vollständig durch den Clebsch-Gordan-Koeffizienten gegeben, der außerdem die **Auswahlregel** $|J - J'| \leq 1$ beinhaltet. Zu bestimmen bleibt damit nur noch das **reduzierte Matrixelement** c, das vom Term $(LS)_{\alpha}$ und den Quantenzahlen J und J' abhängt.

3. Für die Curie-Beiträge (7.9) zur Suszeptibilität brauchen wir Matrixelemente (7.12) innerhalb eines Energieniveaus des Ions, d.h. solche mit J = J'. Hier können wir Gebrauch davon machen, daß der Drehimpulsoperator **J** selbst ein Vektoroperator ist, der innerhalb des durch die Quantenzahl J gekennzeichneten Multipletts wirkt und dessen sphärische Komponenten die zu (7.12) analoge Gleichung

$$\langle (LS)_{\alpha}JJ'_{z}|J_{q}|(LS)_{\alpha}JJ_{z}\rangle = \sqrt{J(J+1)} \cdot \langle J1J_{z}q|JJ'_{z}\rangle$$
(7.13)

erfüllen. (In kartesischen Komponenten ausgedrückt sind das die wohlbekannten Matrixelemente von Drehimpulsoperatoren wie in (3.5).) Wir schließen daraus, daß innerhalb eines Multipletts zum Drehimpuls J der Operator **M** bis auf einen multiplikativen Faktor dieselben Matrixelemente wie der Drehimpulsoperator **J** hat, also

$$P_J \mathbf{M} P_J \equiv g \mu_B \mathbf{J}$$
 ($P_J = \text{Projector auf J} - \text{Multiplett}$) (7.14)

gilt.

Den g–Faktor kann man schließlich mittels eines einfachen Tricks bestimmen. Innerhalb des J–Multipletts gilt wegen (7.14) die Gleichung $\mathbf{J} \cdot \mathbf{M}/\mu_B = gJ(J+1)$. Die linke Seite dieser Beziehung können wir aber auf bekannte Quantenzahlen zurückführen mittels $\mathbf{J} \cdot \mathbf{M}/\mu_B = \mathbf{J} \cdot (\mathbf{L}+2\mathbf{S}) = J(J+1)+\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = J(J+1) + S(S+1) + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ und der Identität für $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, die in (6.4) benutzt wurde. Daraus ergibt sich für den g–Faktor in LS–Kopplung die allgemeine Formel

$$g(J,L,S) = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$
(7.15)

Der Grundzustand erhält damit wegen (4.1) und (6.8) den g-Faktor

$$g = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2l + 2/k - k} & (k < 2l) \\ 1 + \frac{1}{k - 2l} & (k > 2l). \end{cases}$$
(7.16)

Für k < 2l erklären sich die Werte g < 1 daraus, daß **L** und **S** antiparallel stehen und daß L > S gilt. Für k = 2l stellt sich wegen J = 0 die Frage nach dem g-Faktor nicht. Für halbe Füllung k = 2l + 1 haben wir einen reinen Spindrehimpuls J = S mit dem g-Faktor g = 2. Für mehr als halbe Füllung liegen die g-Faktoren schließlich im Intervall 1 < g < 2, weil **L** und **S** parallel stehen und beide mit ihren g-Faktoren $g_L = 1$ und $g_S = 2$ beitragen.

Die g-Faktoren der Grundzustände einer d-Unterschale der Konfiguration nd^k sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 7.1 (g–Faktoren)

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
J	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2
g	4/5	2/3	2/5	×	2	3/2	4/3	5/4	6/5

4. Für die van Vleck-Beiträge (7.10) zur Suszeptibilität brauchen wir Matrixelemente (7.12) für |J - J'| = 1, d.h. zwischen Zuständen aus verschiedenen (benachbarten) Gesamtdrehimpulsmultipletts. Weil der Operator J innerhalb solcher Multipletts wirkt, verschwinden seine Matrixelemente zwischen verschiedenen Multipletts und der Operator des magnetischen Moments $\mathbf{M} = \mu_B(\mathbf{J} + \mathbf{S})$ hat dieselben Matrixelemente wie der Operator $\mu_B \mathbf{S}$. Die Bestimmung des reduzierten Matrixelements $c((LS)_{\alpha}, J, J')$ in (7.12) gelingt hier mittels einer anspruchvolleren Anwendung drehimpulsalgebraischer Methoden und resultiert in der Formel (siehe A.R. Edmonds, "Drehimpulse in der Quantenmechanik", Formeln (5.4.1), (5.4.3) und (7.1.8))

$$\langle (LS)_{\alpha}J'J'_{z}|S_{q}|(LS)_{\alpha}JJ_{z}\rangle = (-1)^{L+S+J'+1}\sqrt{(2J+1)S(S+1)(2S+1)} \\ \cdot \left\{ \begin{array}{c} S & J' & L \\ J & S & 1 \end{array} \right\} \cdot \langle J1J_{z}q|J'J'_{z}\rangle.$$
(7.17)

In dieser Formel ist das reduzierte Matrixelement mittels eines Wignerschen 6j-Symbols dargestellt. (Für J' = J impliziert (7.17) im übrigen auch den g-Faktor (7.15), den wir oben mittels elementarer Betrachtungen hergeleitet haben.)

Wir haben jetzt alle notwendigen Formeln für die Berechnung der Suszeptibilitäten (7.8) freier Ionen bereitgestellt. Im folgenden werden wir uns auf das Verhalten bei tiefen Temperaturen beschränken, indem wir annehmen, daß die Temperatur klein gegen die tiefste Anregungsenergie des Ions ist $(k_B T \ll \Delta E \Longrightarrow e^{-\beta\Delta E} \ll 1)$. Mit dieser Annahme erhalten die Suszeptibilitäten die einfache Temperaturabhängigkeit

$$\chi = \frac{C_{\text{Curie}}}{k_B T} + \frac{C_{\text{vanVleck}}}{\Delta E},\tag{7.18}$$

wobei der erste Term aus dem Curie–Anteil (7.9) und der zweite aus dem van Vleck–Anteil (7.10) stammt. Für die Berechnung des Curie–Anteils braucht man nach Einsetzen von (7.14) in (7.9) nur noch die Summe $\frac{1}{2J+1}\sum_{J_z=-J}^{J}J_z^2 = \frac{1}{2J+1}\sum_{J_z=-J}^{J} \mathbf{J}^2/3 = J(J+1)/3$ und erhält für die Curiekonstante die Formel

$$C_{\text{Curie}} = g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3}.$$
 (7.19)

Im van Vleck–Anteil (7.10) kann entweder n über das Grundzustandsmultiplett laufen und m über das angeregte Multiplett mit $\Delta J = 1$ aus demselben Term oder umgekehrt. Wenn J den Drehimpuls des Grundmultipletts und J' denjenigen des angeregten Multipletts bezeichnet, erhält man mit Hilfe der Formel $\sum_{J_z} |\langle J1J_z 0 | J'J_z \rangle|^2 = (2J'+1)/3$ für die van Vleck–Konstante das Resultat

$$C_{\text{vanVleck}} = \frac{2}{3}\mu_B^2 (2J'+1)S(S+1)(2S+1) \left\{ \begin{matrix} S & J' & L \\ J & S & 1 \end{matrix} \right\}^2.$$
(7.20)

Die folgende Tabelle gibt die Werte der Curie–Konstanten und der van Vleck–Konstanten im Falle einer d–Schale an:

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{ m Curie}/\mu_B^2$	$\frac{4}{5}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{1}{5}$	0	$\frac{35}{3}$	15	$\frac{44}{3}$	$\frac{125}{12}$	$\frac{21}{5}$
$C_{ m vanVleck}/\mu_B^2$	$\frac{2}{5}$	$\frac{8}{9}$	<mark>8</mark> 5	4	0	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{15}$
$C_{\rm vV}/C_{\rm C}$	$\frac{1}{2}$	1	8	∞	0	$\frac{2}{45}$	$\frac{1}{22}$	$\frac{6}{125}$	$\frac{4}{63}$

Tabelle 7.2 (Curie– und van Vleck–Konstanten)

Wie man sieht, sind die van Vleck-Beiträge für mehr als halb gefüllte Schalen verhältnismäßig klein. Für die halb gefüllte Schale gibt es keinen van Vleck-Anteil und für k = 2l wegen J = 0 keinen Curie-Anteil.

Nach der obigen formalen und zwangsläufig unanschaulichen Berechnung der Matrixelemente wollen wir zum Abschluß dieses Kapitels ein einfaches Beispiel durch explizite Angabe der Wellenfunktionen nochmals behandeln. Wir betrachten das Beispiel eines Cu^{2+} -Ions. Es hat die Konfiguration $3d^9$ und damit den einzigen Term ²D, der in ein Grundniveau mit J = 5/2 und ein angeregtes Niveau mit J = 3/2 aufspaltet. Wir werden die Zustände $|J, J_z\rangle$ im Löcherbild durch Angabe des besetzten Loches in der Form $|l_z\mu\rangle$ beschreiben, wobei $\mu = \uparrow, \downarrow$ die Richtung des Spins anzeigt. Der Grundzustand mit $J_z = J = 5/2$ ist mit $|5/2, 5/2\rangle = |2\uparrow\rangle$ sofort leicht anzugeben. Durch Anwendung des Absteigers $J^- = L^- + S^-$ erhalten wir daraus andere Zustände des Grundmultipletts: $|5/2, 3/2\rangle = (|2\downarrow\rangle + 2|1\uparrow\rangle)/\sqrt{5}$ und $|5/2, 1/2\rangle = (\sqrt{2} |1\downarrow\rangle + \sqrt{3} |0\uparrow\rangle)/\sqrt{5}$. Die angeregten Zustände ergeben sich dann durch Orthogonalisierung als $|3/2, 3/2\rangle = (2|2\downarrow\rangle - |1\uparrow\rangle)/\sqrt{5}$ und durch nochmaliges Absteigen als $|3/2, 1/2\rangle = (\sqrt{3}|1\downarrow\rangle - \sqrt{2}|0\uparrow\rangle)/\sqrt{5}$. Mit diesen Zuständen berechnet man nun leicht die *g*–Faktoren $g = \frac{6}{5}$ für das Grundniveau (z.B. aus dem Matrixelement $\langle 5/2, 5/2 | M_z/\mu_B | 5/2, 5/2 \rangle = \langle 2 \uparrow | L_z + 2S_z | 2 \uparrow \rangle = 3$) und $g = \frac{4}{5}$ für das angeregte Niveau (z.B. aus dem Matrixelement $\langle 3/2, 3/2 | M_z / \mu_B | 3/2, 3/2 \rangle =$ $(2\langle 2\downarrow |-\langle 1\uparrow |)(L_z+2S_z)(2|2\downarrow\rangle-|1\uparrow\rangle)/5=6/5)$. Die van Vleck-Konstante ergibt sich entsprechend aus den Matrixelementen $\langle 3/2, \pm 3/2 | S_z | 5/2, \pm 3/2 \rangle = -2/5$ und $\langle 3/2, \pm 1/2 | S_z | 5/2, \pm 1/2 \rangle = -\sqrt{6}/5.$

In diesem einfachen Fall eines Ions mit nur zwei Energieniveaus notieren wir zum Abschluß die volle Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (ohne Tieftemperaturnäherung):

$$\chi|_{Cu^{2+}} = \frac{\mu_B^2}{5\Delta E} \cdot \frac{\frac{\Delta E}{k_B T} (63 + 8e^{-\Delta E/k_B T}) + 4(1 - e^{-\Delta E/k_B T})}{3 + 2e^{-\Delta E/k_B T}}.$$
 (7.21)

Hier ist $\Delta E > 0$ der Abstand zwischen den beiden Niveaus. Man überlegt sich leicht, daß die Suszeptibilität eines Ions mit der Konfiguration $3d^1$ (z.B. V^{4+}) sich aus (7.21) durch Umkehr des Vorzeichens von ΔE ergibt.

II. Magnetische Ionen in kristalliner Umgebung

8. Kristallanisotropie

Der Einbau eines magnetischen Ions in einen Kristall zerstört die Rotationssymmetrie, die wir für die Beschreibung isolierter Ionen wesentlich genutzt hatten. Eine offensichtliche Wirkung der Kristallumgebung besteht darin, daß sie ein nichtzentrales elektrostatisches **Kristallpotential** V_{kr} erzeugt, das auf die Elektronen des magnetischen Ions wirkt. Die Einteilchen-Schrödingergleichung (1.2) ist um dieses Kristallpotential zu ergänzen, wobei seine störungstheoretische Berücksichtigung ausreicht. Wenn man die für dieses Potential ursächlichen Ladungen außerhalb des magnetischen Ions annimmt, erfüllt das Potential die Laplacegleichung $\Delta V_{kr} = 0$ und läßt sich im Bereich des magnetischen Ions um dessen Zentrum in eine Taylorreihe nach harmonischen Polynomen entwickeln,

$$V_{kr}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} B_{\lambda,\kappa} r^{\lambda} Y_{\lambda,\kappa}(\Omega).$$
(8.1)

Die Entwicklungskoeffizienten $B_{\lambda,\kappa}$ schätzt man oft mittels eines **Punktladungs**modells ab, indem man die für die Anisotropie verantwortlichen Ladungen ins Zentrum der Nachbarionen setzt. Wir halten hier nur fest, daß daraus eine Skalierung $B_{\lambda,\kappa} \propto 1/d^{\lambda+1}$ folgt, wo *d* der Abstand zu den Nachbarionen ist.

Die Wirkung des Kristallpotentials auf die Orbitale einer Unterschale nl führt in erster Ordnung Störungstheorie zu einer Aufspaltung des (2l + 1)-fach entarteten orbitalen Multipletts (1.3). Von den unendlich vielen Termen der Taylorreihe (8.1) tragen nur endlich viele zu Matrixelementen

$$\langle nlm'|V_{kr}|nlm\rangle = \int_0^\infty dr R_{nl}^2(r) \int d\Omega \, Y_{lm'}^*(\Omega) V_{kr}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Omega) \tag{8.2}$$

innerhalb einer Unterschale nl bei. Dies folgt ähnlich wie in Kapitel 5 wieder aus der Beobachtung, daß das Produkt $Y_{lm'}^*(\Omega)(\mathbf{r})Y_{lm}(\Omega)$ positive Parität hat und auf Kugelflächenfunktionen der Ordnung $\lambda > 2l$ senkrecht steht. Die Wirkung des Kristallpotentials V_{kr} innerhalb der Unterschale nl ist daher identisch mit der des **Pseudopotentials** (wir ersetzen wieder λ durch 2λ und schlagen das konstante Potential für $\lambda = 0$ dem effektiven Zentralpotential V_{eff} in (1.2) zu)

$$V_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^{l} \sum_{\kappa=-2\lambda}^{2\lambda} B_{2\lambda,\kappa} r^{2\lambda} Y_{2\lambda,\kappa}(\Omega).$$
(8.3)

Innerhalb einer Unterschale nl werden also nur solche Beiträge des Kristallpotentials wirksam, die (a) inversionssymmetrisch um das magnetische Ion sind und (b) die Ordnung 2*l* nicht überschreiten. Weil das Kristallpotential (und das Pseudopotential) reell ist, müssen die Entwicklungskoeffizienten wegen $Y_{2\lambda-\kappa} = (-1)^{\kappa} Y_{2\lambda\kappa}^*$ die Beziehung

$$B_{2\lambda,-\kappa} = (-1)^{\kappa} B_{2\lambda,\kappa}^* \tag{8.4}$$

erfüllen. Das Pseudopotential V_{nl} kann daher durch $\sum_{\lambda=1}^{l} (4\lambda+1) = l(2l+3)$ reelle Koeffizienten (Real- und Imaginärteile der Parameter B) parametrisiert werden. Für d-Schalen sind das 14 reelle Koeffizienten. Diese Zahl wird, wie wir bald sehen werden, bei Anwesenheit lokaler Punktsymmetrien des Kristalls um das magnetische Ion herum eventuell drastisch reduziert.

In zweiter Quantisierung hat der Kristallpotentialoperator (8.3) die Gestalt

$$V_{nl} = \sum_{\lambda=1}^{l} \sum_{\kappa=-2\lambda}^{2\lambda} \sum_{m'm\mu} B_{2\lambda,\kappa} \langle r_{nl}^{2\lambda} \rangle \int d\Omega Y_{lm'}^*(\Omega) Y_{2\lambda,\kappa}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) c_{m'\mu}^{\dagger} c_{m\mu}.$$
 (8.5)

Man kann zeigen, daß er unter der Teilchen–Loch–Transformation (3.6) ungerade ist (dazu muß man nur wissen: $\sum_{m=-l}^{l} \langle l(2\lambda)m0|lm\rangle = 0$):

$$V_{nl} = -\sum_{\lambda=1}^{l} \sum_{\kappa=-2\lambda}^{2\lambda} \sum_{m'm\mu} B_{2\lambda,\kappa} \langle r_{nl}^{2\lambda} \rangle \int d\Omega Y_{lm'}^*(\Omega) Y_{2\lambda,\kappa}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) a_{m'\mu}^{\dagger} a_{m\mu}.$$
 (8.6)

Das Pseudopotential (8.3) beschreibt die Wirkung von Kristallanisotropie auf die Elektronen einer Unterschale nl viel umfassender, als die obige Herleitung vermuten läßt. Zum einen ist die Annahme verzichtbar, daß die für die Anisotropie verantwortlichen Ladungen vollständig außerhalb des magnetischen Ions liegen. Zum anderen gibt es neben dem bisher diskutierten **elektrostatisch** bedingten Beitrag zur Anisotropie einen **kovalenten** Beitrag, der durch unterschiedlich starke kovalente Bindung der verschiedenen nl-Orbitale an Orbitale von Nachbarionen zustandekommt. Solche Effekte werden wir in späteren Kapiteln diskutieren. Man kann zeigen, daß auch der Einteilchenanteil der kovalent bedingten Anisotropie sich durch das Pseudopotential (8.3) vollständig parametrisieren läßt. Die Einschränkung auf inversionssymmetrische Terme im Pseudopotential resultiert hierbei aus der Zeitumkehrinvarianz. Eine Begründung des Pseudopotentials in diesem allgemeinen Sinne findet man in: D.J. Newman, Adv. Phys. **20**, 197 (1971). Unabhängig von der physikalischen Herkunft des Pseudopotentials werden wir dieses im folgenden auch als **Kristallfeldpotential** bezeichnen.

Die Wirkung der Anisotropie auf die Vielteilchenzustände einer Unterschale nlhängt sehr von deren Stärke im Vergleich zu den intraionischen Energieskalen ab. Als essentiell erweist sich hierbei die aus dem Punktladungsmodell ersichtliche Skalierung der aus (8.3) folgenden Anisotropieenergien mit $(r_{nl}/d)^{2\lambda}$, die die entscheidende Rolle des Unterschalenradius r_{nl} erkennen läßt.

Der Radius von 4f-Elektronen ist so klein (und die Spin-Bahn-Kopplung in der 4f-Schale so groß), daß die Kristallanisotropie kleiner als die Spin-Bahn-Aufspaltung ist und einfach die J-Multipletts des freien Lanthanidenions weiter aufspaltet. Die Kristallanisotropie respektiert in diesem Falle schwacher Anisotropie die Hundschen Regeln.

Der Radius von 3d-Elektronen ist jedoch deutlich größer (und die Spin-Bahn-Kopplung in der 3d-Schale so viel kleiner), daß die Anisotropieenergien größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung sind. Daher hat die störungtheoretische Berücksichtigung der Kristallanisotropie Vorrang vor der der Spin-Bahn-Kopplung. Man drückt diesen Umstand durch die Redeweise aus, daß die Kristallanisotropie die 3. Hundsche Regel bricht. Tatsächlich ist die Anisotropieenergie sogar vergleichbar mit der intraionischen Austauschenergie, die für die 2. Hundsche Regel verantwortlich ist, wodurch eine simultane Berücksichtigung dieser beiden Energien nahegelegt wird. Im allgemeinen respektiert die Anisotropie für 3d-Elektronen jedoch die 1. Hundsche Regel und man spricht von **mittelstarker Anisotropie**. Da sie im Grundzustand alle Terme mit maximalem Gesamtspin S mischen kann, fassen wir diese Terme für spätere Zwecke in der folgenden Tabelle noch einmal übersichtlich zusammen:

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Term	^{2}D	${}^{3}\!F,{}^{3}\!P$	${}^{4}\!F,{}^{4}\!P$	${}^{5}\!D$	$^6\!S$	^{5}D	${}^{4}\!F,{}^{4}\!P$	${}^{3}\!F,{}^{3}\!P$	^{2}D

Tabelle 8.1 (Terme maximalen Gesamtspins)

Die Radien von 4d- und 5d-Elektronen sind noch größer, die 1. Hundsche Regel ist in diesem Falle **starker Anisotropie** meist gebrochen und solche Elektronen werden meist als nicht lokalisiert beschrieben, so daß das freie Ion oft gar kein angemessener Ausgangspunkt ist. Manche Ruthenate scheinen jedoch eine lokale Beschreibung herauszufordern.

Wenn der Kristall unter (eigentlichen oder uneigentlichen) Drehungen um das magnetische Ion invariant ist, hat auch das Kristallfeldpotential (8.3) diese Invarianz. Im Falle einer Invarianz unter einer 2-zähligen Drehung verschwinden zum Beispiel alle $B_{2\lambda,\kappa}$ mit ungeraden κ , wenn man die Polarachse in Richtung der Drehachse legt. Dadurch wird die Zahl der Kristallfeldparameter schon auf l(l+2) reduziert, d.h. nahezu halbiert. Man kann leicht untersuchen, wieviele Parameter übrigbleiben, wenn eine Symmetrie unter einer der 32 möglichen Punktgruppen vorliegt. Dabei ist zu beachten, daß das Kristallfeldpotential auch ohne entsprechende Punktsymmetrie immer invariant unter der Inversion ist. Daher gibt es nur 11 verschiedene Fälle für die relevante Symmetriegruppe, die dadurch entstehen, daß man die Punktgruppe durch die Inversion ergänzt. Eine vergleichbare Situation liegt bei Energiebändern in Kristallen vor. Tabelle 8.2 faßt die Zahl der Kristallfeldparameter für p-, d- und f-Elektronen (l = 1, 2, 3) für alle möglichen Symmetrien zusammen. Dabei sind in der zweiten Spalte die 11 relevanten Symmetriegruppen angegeben, in Klammern ergänzt durch die Punktgruppen, aus denen sie durch Hinzufügen der Inversion entstehen. Der besseren Ubersicht halber sind in der ersten Spalte die Kristallsysteme genannt, zu denen die Symmetriegruppen gehören. Man beachte jedoch, daß die hier betrachtete lokale Symmetriegruppe kleiner als die Punktgruppe des Kristalls sein kann, so daß der Kristall zu einem System höherer Symmetrie gehören kann. Zum Beispiel sehen die Sauerstoffionen in einem kubischen Perowskitkristall nur die lokale Symmetrie D_{4h} , die als Punktgruppe wie in der Tabelle 8.2 angegeben dem tetragonalen System zugeordnet wird.

Kristall–	lokale	F	arameterzał	nl
system	Symmetriegruppe	l = 1	l = 2	l = 3
$\operatorname{triklin}$	$S_2 \ (C_1)$	5	14	27
monoklin	$C_{2h} (C_2, C_{1h})$	3	8	15
orthogonal	$D_{2h} (D_2, C_{2v})$	2	5	9
tetragonal	$C_{4h} \; (C_4, S_4)$	1	4	7
	$D_{4h} (D_4, C_{4v}, D_{2d})$	1	3	5
trigonal	$S_6 \ (C_3)$	1	4	9
	$D_{3d} \ (D_3, C_{3v})$	1	3	6
hexagonal	$C_{6h} \ (C_6, \ C_{3h})$	1	2	5
	$D_{6h}\;(D_6,C_{6v},D_{3h})$	1	2	4
kubisch	$T_h(T)$	0	1	3
	$O_h(O, T_d)$	0	1	2

Tabelle 8.2 (Zahl der Kristallfeldparameter)



Von besonderem Interesse für uns ist die kleine Zahl von Kristallfeldparametern bei hoher Symmetrie. Zum besseren Verständnis betrachten wir ein Ion in tetraedrischer Umgebung. In der obigen Figur liegt dieses Ion (blau) im Zentrum eines Würfels und die Wahl der Koordinatenachsen (x, y, z) ist durch schwarze Linien angedeutet, die parallel zu den Würfelkanten verlaufen. Die tetraedrische Umgebung ist durch vier Nachbarionen (rot) gekennzeichnet, die vier der acht Würfelecken besetzen. Die Tetraedergruppe T kann durch die folgenden beiden Symmetrieoperationen aufgespannt werden:

- (a) zyklische Vertauschung der Achsen x, y, z (d.h. $2\pi/3$ –Drehung um die Würfeldiagonale);
- (b) $(x, y) \rightarrow (-x, -y)$ (d.h. π -Drehung um die z-Achse).

Wir zeigen zunächst, daß es kein harmonisches Polynom zweiter Ordnung mit tetraedrischer Symmetrie gibt. Daraus folgt das Verschwinden des Kristallfeldpotentials (8.3) für *p*-Elektronen bei *T*-Symmetrie. Wir setzen ein beliebiges (zunächst nicht notwendig harmonisches) Polynom zweiter Ordnung $V_2(\mathbf{r}) =$ $ax^2 + by^2 + cz^2 + dxy + eyz + fzx$ mit sechs Parametern für das Pseudopotential an. Wegen der Symmetrie (a) folgt a = b = c und d = e = f und wegen der Symmetrie (b) folgt f = 0, insgesamt also $V_2(\mathbf{r}) = a(x^2 + y^2 + z^2)$ und schließlich wegen der Bedingung $\Delta V_2(\mathbf{r}) = 6a = 0$ ergibt sich $V_2(\mathbf{r}) = 0$.

Die analoge Forderung nach tetraedrischer Symmetrie für ein beliebiges Polynom vierter Ordnung führt auf das Polynom $V_4(\mathbf{r}) = a(x^4 + y^4 + z^4) + b(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2)$. Wegen $\Delta V_4(\mathbf{r}) = (12a + 4b)(x^2 + y^2 + z^2) = 0$ muß b = -3a gelten und damit bleibt schließlich das Pseudopotential vierter Ordnung $V_4(\mathbf{r}) = A_4 \cdot P_4(\mathbf{r})$ mit dem einzigen harmonischen Polynom

$$P_{4}(\mathbf{r}) = 8 \left(x^{4} + y^{4} + z^{4}\right) - 24 \left(x^{2}y^{2} + y^{2}z^{2} + z^{2}x^{2}\right)$$

$$= 20 \left(x^{4} + y^{4} + z^{4} - 3r^{4}/5\right)$$

$$= \frac{16}{3} \sqrt{\pi} r^{4} \left(Y_{4,0}(\Omega) + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_{4,4}(\Omega) + Y_{4,-4}(\Omega)\right)\right).$$

(8.7)

Das Polynom $P_4(\mathbf{r})$ ist nicht nur invariant unter der Symmetriegruppe T, sondern auch unter den vier anderen Punktgruppen des kubischen Systems. Wir haben somit verstanden, warum es für d-Elektronen in kubisch symmetrischer Umgebung immer genau einen Kristallfeldparameter gibt.

Mit Blick auf spätere Anwendungen wollen wir hier auch tetragonal und trigonal verzerrte oktaedrische Umgebungen betrachten. Wir entnehmen der Tabelle 8.2, daß d-Elektronen bei den Symmetrien D_{4h} und D_{3d} jeweils 3 Kristallfeldparameter sehen. Die entsprechenden harmonischen Polynome erhält man am einfachsten, indem man eine Taylorentwicklung des elektrostatischen Potentials im Punktladungsmodell durchführt. In der Figur auf der nächsten Seite ist ein magnetisches Ion (blau) in seinem oktaedrischen Käfig von Sauerstoffionen (rot) gezeigt, die in Richtung der schwarz markierten Koordinatenachsen (x, y, z) im Abstand a liegen. Die Entwicklung des von den sechs Punktladungen erzeugten Potentials

$$V_{okt} = \frac{1}{\sqrt{(a-x)^2 + y^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{(a+x)^2 + y^2 + z^2}} + \dots$$
(8.8)

um das Zentrum des magnetischen Ions x = y = z = 0 bis zur vierten Ordnung ergibt

$$V_{okt} = \frac{6}{a} + \frac{7}{16a^5} \cdot P_4(\mathbf{r})$$
(8.9)

und reproduziert damit das harmonische Polynom (8.7).


Nach tetragonaler Dehnung des Sauerstoffokta
eders in z-Richtung liegen die Sauerstoffionen an den Positionen

$$\pm (a - q, 0, 0), \quad \pm (0, a - q, 0), \quad \pm (0, 0, a + 2q)$$
(8.10)

und erzeugen linear in der Verzerrung q ein Zusatzpotential, das die beiden unter D_{4h} invarianten harmonischen Polynome

$$2z^{2} - x^{2} - y^{2}, \qquad 2z^{4} - x^{4} - y^{4} + 6(2x^{2}y^{2} - y^{2}z^{2} - z^{2}x^{2})$$
(8.11)

enthält, die wir damit mühelos identifiziert haben.

Analog liegen nach einer trigonalen Streckung des Oktaeders in Richtung der Würfeldiagonalen (1, 1, 1) die Sauerstoffionen bei

$$\pm(a,q,q), \qquad \pm(q,a,q), \qquad \pm(q,q,a).$$
 (8.12)

Hierbei entsteht ein unter D_{3d} invariantes Kristallpotential, das von den beiden harmonischen Polynomen

$$xy + yz + zx$$
, $6xyz(x + y + z) - x^{3}(y + z) - y^{3}(z + x) - z^{3}(x + y)$ (8.13)

aufgespannt wird. Diese Beispiele sollten zeigen, wie man mit elementaren Mitteln Invarianten für Kristallfeldpotentiale zu beliebigen Symmetrien erzeugen kann. Für eine genauere Berechnung des elektrostatischen Betrags zum Kristallfeldpotential reicht es nicht, nur das Punktladungspotential des Sauerstoffionenkäfigs zu berücksichtigen, sondern man muß über alle Ladungen des unendlichen Kristalls summieren. Die dafür benötigten Gittersummen werden effizient mittels des von Ewald eingeführten Verfahrens berechnet (siehe Anhang A meiner Vorlesung Festkörperphysik I).

Zur Berechnung der aus den Kristallpotentialen folgenden Kristallfeldaufspaltungen und Eigenorbitale benötigt man Informationen über die Radialwellenfunktionen der 3d–Schale. Für d–Elektronen reicht es, die beiden Momente $\langle r^2 \rangle$ und $\langle r^4 \rangle$ zu kennen. Werte dieser Momente sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ion			Mn^{4+}		Co^{4+}				
$\langle r^2 \rangle$			1,104		0,9080				
$\langle r^4 \rangle$			2,389		$1,\!659$				
Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Cu^{3+}	
$\langle r^2 \rangle$	1,893	1,643	1,447	1,286	$1,\!150$	1,049	0,9582	0,8763	
$\langle r^4 \rangle$	7,071	5,447	4,297	3,446	2,789	2,342	$1,\!971$	$1,\!662$	
Ion			V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
$\langle r^2 \rangle$			2,070	1,781	1,548	1,393	1,251	1,130	1,028
$\langle r^4 \rangle$			9,605	7,211	$5,\!513$	4,496	$3,\!655$	3,003	$2,\!498$
Ion			Ti^{1+}		Cr^{1+}			Co^{1+}	
$\langle r^2 \rangle$			3.508		2,319			1,576	
$\langle r^4 \rangle$			31,62		14,14			6,637	

Tabelle 8.3 (Momente, Längen in Bohrschen Radien $a_B = 0.52917$ Å)

9. Einige gruppentheoretische Grundlagen

Im folgenden werden wir den Einfluß einer kubischen Umgebung auf magnetische Ionen der Konfiguration $3d^k$ im einzelnen studieren. Wie wir wissen, wird die Anisotropie in diesem Falle durch das Kristallpotential $V_{3d} = A_4 \cdot P_4(\mathbf{r})$ repräsentiert, wobei A_4 der einzige freie Parameter ist, der die Stärke der Anisotropie mißt. Wir wissen auch, daß die Anisotropie mittelstark ist und daher die 3. Hundsche Regel bricht. In vielen Fällen ergeben sich die resultierenden Eigenzustände des Gesamthamiltonoperators aus reinen Symmetrieüberlegungen. Daher spielen eine Reihe von gruppentheoretischen Begriffen und Methoden, die wir in diesem Kapitel bereitstellen werden, eine nützliche Rolle bei der Lösung dieses Problems. Wir werden die notwendigen Begriffe und Methoden nicht systematisch und allgemein einführen, sondern exemplarisch anhand des Beispiels der Oktaedergruppe O erläutern.

Der (2L + 1)-dimensionale Vektorraum eines orbitalen Multipletts zum Bahndrehimpuls L ist invariant unter der Anwendung einer beliebigen Rotation aus der Gruppe O(3) der Drehungen in 3 Dimensionen. Auf diesem Vektorraum D_L werden alle Elemente \mathcal{R} der Gruppe O(3) durch (2L+1)-dimensionale Rotationsmatrizen $R_L(\mathcal{R})$ dargestellt. Da D_L keinen unter O(3) invarianten Unterraum besitzt, bilden die Matrizen $R_L(\mathcal{R})$ eine sogenannte **irreduzible lineare Darstellung** der Drehgruppe O(3).

Wenn man die Wirkung einer Untergruppe der Drehgruppe O(3), z.B. der Oktaedergruppe O, auf dem Raum D_L betrachtet, drängt sich eine Frage auf, die offensichtlich unmittelbar mit unserem Problem verknüpft ist: enthält der Raum D_L Unterräume, die unter O invariant sind (d.h., ist D_L unter O reduzibel)? Dies ist eine rein gruppentheoretische Fragestellung, deren Beantwortung für uns sehr nützlich ist. Denn alle Zustände in einem unter O irreduziblen Unterraum von D_L müssen in einem kubischen Kristallfeld dieselbe Energie haben.

Um mögliche unter O invariante Unterräume aufspüren zu können, muß man über die Gruppe O dieselben Kenntnisse haben wie über die Gruppe O(3): man muß alle ihre irreduziblen Darstellungen kennen. Die Zahl der verschiedenen (d.h. mathematisch präzise: unitär inäquivalenten) irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist gleich der Zahl ihrer Klassen äquivalenter Elemente, im Fall von O also gleich 5. Da wir alle diese **linearen Darstellungen der Oktaedergruppe** brauchen werden, fassen wir sie in der folgenden Tabelle zusammen:

Darstellung		Dimension	Basisfunktionen
Γ_1	A_1	1	{1}
Γ_2	A_2	1	$\{xyz\}$
Γ_3	E	2	$\{\sqrt{3}(x^2 - y^2), 2z^2 - x^2 - y^2\}$
Γ_4	T_1	3	$\{x, y, z\}$
Γ_5	T_2	3	$\{yz, zx, xy\}$

Tabelle 9.1 (Darstellungen der Oktaedergruppe)

Die beiden ersten Spalten der Tabelle 9.1 geben zwei gebräuchliche Bezeichnungen für die 5 Darstellungen an, die dritte Spalte ihre Dimension und die vierte Spalte den einfachsten Satz von harmonischen Polynomen, mit dem die Darstellung realisiert wird. Die Darstellung Γ_1 ist die triviale Darstellung, die es zu jeder Gruppe gibt und die wie durch die 1 durch jede unter Rotationen invariante Funktion f(r)repräsentiert werden kann. Die Darstellung Γ_2 ist eine zweite eindimensionale Darstellung, die sich von Γ_1 dadurch unterscheidet, daß jede Drehung um 90° einen Vorzeichenwechsel bewirkt. Dies wird am einfachsten durch die Funktion xyz realisiert, weil xyz $\rightarrow -xyz$ z.B. für die Drehung $x \rightarrow y, y \rightarrow -x$ um die z-Achse. Die zweidimensionale Darstellung Γ_3 ist vielleicht die bemerkenswerteste Darstellung von O. Anwendung der Drehungen von O auf die Basisfunktion $x^2 - y^2$ erzeugt offenbar die Funktionen $\pm (y^2 - z^2)$ und $\pm (z^2 - x^2)$. Dieser Satz von drei Funktionen ist aber nicht linear unabhängig, sondern wird von den beiden in der Tabelle 9.1 angegebenen Funktionen aufgespannt. Die Darstellung Γ_4 ist die sogenannte Vektordarstellung der Gruppe O, deren Basis $\{x, y, z\}$ sich unter Drehungen wie die Komponenten des Vektors \mathbf{r} transformiert. Daß die zweite dreidimensionale Darstellung Γ_5 nicht äquivalent zu Γ_4 ist, kann man z.B. an der Wirkung der 90°–Drehung um die z-Achse erkennen: in Γ_4 bleibt genau eine Basisfunction (z) invariant (die anderen werden vertauscht), in Γ_5 wechselt genau eine Basisfunktion (xy) das Vorzeichen (die anderen werden wieder vertauscht).

Hinter der gerade vorgestellten Argumentation steht die eindeutige Identifikation der verschiedenen Darstellungen durch ihre **Charaktere**. Charaktere nennt man die Spuren der Darstellungsmatrizen. Sie charakterisieren jede Darstellung eindeutig, weil sie unabhängig von der Wahl einer Basis im Darstellungraum sind. Für äquivalente Gruppenelemente sind sie gleich. Die Charaktere spielen, auch für praktische Zwecke, eine wichtige Rolle in der Darstellungstheorie. Die 5 Klassen äquivalenter Elemente der Oktaedergruppe O sind: die Identität E, drei 180°–Drehungen C_2 um die vierzähligen Oktaederachsen, sechs 90°– Drehungen C_4 um die vierzähligen Oktaederachsen, sechs 180°–Drehungen C'_2 um die zweizähligen Symmetrieachsen, die gegenüberliegende Kantenmitten des Oktaeders verbinden, und acht 120°–Drehungen C_3 um die dreizähligen Symmetrieachsen, die gegenüberliegende Flächenmitten des Oktaeders verbinden. In der folgenden Tabelle sind die Charaktere $\chi_i(C)$ der 5 irreduziblen Darstellungen Γ_i für die 5 Äquivalenzklassen C (in Klammern die Zahl G_C der äquivalenten Elemente) der Oktaedergruppe O zusammengefaßt:

Darstellung	Klassen					
	E(1)	C_2 (3)	C_4 (6)	$C'_{2}(6)$	C_3 (8)	
Γ_1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	-1	-1	1	
Γ_3	2	2	0	0	-1	
Γ_4	3	-1	1	-1	0	
Γ_5	3	-1	-1	1	0	

Tabelle 9.2 (Charaktere)

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen sind orthonormiert in dem Sinne, daß die schönen Beziehungen

$$\frac{1}{G}\sum_{g}\chi_i(g)\chi_j^*(g) \equiv \frac{1}{G}\sum_{C}G_C\chi_i(C)\chi_j^*(C) = \delta_{ij}$$
(9.1)

gelten. Die Summe in diesem Skalarprodukt erstreckt sich über die G Elemente g der Gruppe bzw. über die Klassen C. Die komplexe Konjugation in (9.1) ist notwendig, weil Charaktere komplexe Zahlen sein können.

Die Einschränkung einer Darstellung D_L der (unendlichen) Drehgruppe O(3) auf die (endliche) Oktaedergruppe O ergibt eine (2L + 1)-dimensionale Darstellung D_L^O der Oktaedergruppe, die im allgemeinen nicht irreduzibel sein wird und sich aus den 5 irreduziblen Darstellungen aufbauen läßt. Angesichts der Orthonormalitätsrelationen (9.1) kann man nun mittels der Charaktere leicht herausfinden, wie oft jede irreduzible Darstellung in D_L enthalten ist. Dazu braucht man nur die Charaktere $\chi_L(\phi)$ für Drehungen mit dem Drehwinkel ϕ ,

$$\chi_L(\phi) = \sum_{M=-L}^{L} e^{-iM\phi} = \frac{\sin(L+1/2)\phi}{\sin\phi/2},$$
(9.2)

für die Drehwinkel der reduziblen Darstellung D_L^O (d.h. für $\phi = 0, \pi/2, 2\pi/3, \pi$) zu kennen. Aus den Skalarprodukten dieser Charaktere mit den χ_i der irreduziblen Darstellungen erhält man wegen (9.1) sogleich die Häufigkeit des Vorkommens von Γ_i in D_L^O . In der folgenden Tabelle ist für $L = 0, \ldots, 4$ festhalten, wie D_L^O in die Γ_i zerfällt:

Tabelle 9.3 (Kompatibilitätstafel)

L	0	1	2	3	4
D_L^O	Γ_1	Γ_4	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$

Da für $L \leq 4$ keine Darstellung Γ_i mehrfach vorkommt, sind ähnlich wie in (2.5) bei den Termen auch die Eigenzustände in den Darstellungen durch die Symmetrie allein eindeutig festgelegt.

Die Berechnung von Matrixelementen des Typs $\langle \Gamma_i^a | T_k^c | \Gamma_j^b \rangle$, wo Γ_i^a und Γ_j^b orthonormierte Basissysteme von Zuständen aus den Darstellungen Γ_i bzw. Γ_j sind, wird durch **Wigner–Eckart–Theoreme für Punktgruppen** (hier für die Oktaedergruppe O) sehr erleichtert. Mit T_k^c sind Komponenten eines **irreduziblen Tensoroperators** gemeint, die sich unter der Gruppe O in einfacher Weise transformieren, nämlich nach einer der 5 Darstellungen Γ_k . Wir werden hier nur die Fälle brauchen, in denen T_k^c unter O entweder invariant ist, sich also nach der Darstellung Γ_1 transformmiert, oder ein Vektoroperator ist, dessen Komponenten sich nach der Darstellung Γ_4 transformieren. Um die Auswahlregeln für Matrixelemente zu verstehen, muß man wissen, in welche irreduziblen Darstellungen direkte Produkte $\Gamma_i \times \Gamma_j$ von Darstellungen zerfallen. (Dies entspricht bei der Drehgruppe O(3) dem Wissen darüber, welche Gesamtdrehimpulse bei der Addition von Drehimpulsen vorkommen.) Mit Hilfe der Charaktere läßt sich auch dieses Problem leicht lösen. Die folgende Tabelle gibt für alle Produkte von Darstellungen der Oktaedergruppe die Zerlegung an:

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	Γ_1^S	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_2	Γ_2	Γ_1^S	Γ_3	Γ_5	Γ_4
Γ_3	Γ_3	Γ_3	$\Gamma_1^S + \Gamma_2^A + \Gamma_3^S$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_4	Γ_4	Γ_5	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
Γ_5	Γ_5	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$

Tabelle 9.4 (Multiplikationstafel)

Dabei stellt sich für Produkte gleicher Darstellungen $\Gamma_i \times \Gamma_i$ die Frage nach der Symmetrie der enthaltenen irreduziblen Darstellungen unter Vertauschung der Faktoren, analog zur Gleichung (2.4). Diese Frage ist in den Diagonalen der Tabelle 9.4 durch Indizes S für symmetrisch und A für antisymmetrisch beantwortet.

Unter O invariante Operatoren T_1 (z.B. das Kristallpotential (8.7)) können nur dann nicht verschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen aus Darstellungen Γ_i und Γ_j haben, wenn ihr Produkt $\Gamma_i \times \Gamma_j$ die identische Darstellung Γ_1 enthält. Dies ist nach der Tabelle genau für i = j der Fall. Innerhalb jeder Darstellung sind die Matrixelemente proportional zur Einheitsmatrix. Zusammengefaßt gilt daher

$$\langle \Gamma_i^a | T_1 | \Gamma_j^b \rangle = c(i) \,\delta_{ij} \,\delta_{ab}. \tag{9.3}$$

Die Matrixelemente von Vektoroperatoren (z.B. des Operators L des Bahndrehimpulses) zwischen Zuständen aus Darstellungen Γ_i und Γ_j verschwinden, wenn das Tensorprodukt $\Gamma_i \times \Gamma_j$ die Darstellung Γ_4 nicht enthält. Daß dies für die eindimensionalen Darstellungen Γ_1 und Γ_2 der Fall ist, ist nicht verwunderlich, weil deren Zustände keine Richtung auszuzeichnen gestatten. Es hat zur Konsequenz, daß die orbitalen Zustände in diesen Darstellungen keine Beiträge zum Curie–Anteil der Suszeptibilität liefern. Man sagt, das Bahnmoment in diesen Zuständen sei unterdrückt (**gequencht**). Beiträge zum van Vleck–Anteil kann es allerdings geben (z.B. wegen $\Gamma_2 \times \Gamma_5 = \Gamma_4$).

Weniger offensichtlich ist die Unterdrückung des Bahnmoments innerhalb der Darstellung Γ_3 , weil diese sehr wohl orbitale Richtungen unterscheidet. Da aber $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ die Darstellung Γ_4 nicht enthält, gilt die strikte Auswahlregel

$$\langle \Gamma_3^a | T_4^c | \Gamma_3^b \rangle \equiv 0. \tag{9.4}$$

Man beschreibt diesen Sachverhalt mit den Worten, daß die Darstellung Γ_3 unmagnetisch ist.

Die beiden Tensorprodukte $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ und $\Gamma_5 \times \Gamma_5$ enthalten Γ_4 je einmal. Daher sind die Matrixelemente von Vektoroperatoren innerhalb der Darstellungen Γ_4 und Γ_5 bis auf einen festen Faktor universell und eindeutig durch die Symmetrie festgelegt. Es stellt sich heraus, daß die Matrixelemente bei geeigneter Basiswahl in diesen beiden dreidimensionalen Darstellungsräumen proportional zu denen eines **fiktiven Drehimpulsoperators** $\tilde{\mathbf{l}}$ zum Drehimpuls $\tilde{l} = 1$ sind. Damit gelten für die Matrixelemente beliebiger Vektoroperatoren Relationen in Analogie zu (7.14). Wir werden im folgenden an den Matrixelementen des Bahndrehimpulsoperators \mathbf{L} interessiert sein. Innerhalb der Darstellung Γ_i (i = 4, 5) gilt die einfache Relation

$$P_i \mathbf{L} P_i = g_l(L, i) \cdot \mathbf{l} \quad (P_i = \text{Projector auf } \Gamma_i), \tag{9.5}$$

in der der Faktor g_l alle Matrixelemente von **L** auf die des fiktiven Drehimpulses $\tilde{\mathbf{l}}$ zurückführt. Die dazu nötige Standardisierung der Basiszustände $|\tilde{m}\rangle$ (m = -1, 0, 1) für den fiktiven Drehimpuls ist in der folgenden Tabelle für die für uns relevanten Bahndrehimpulse L = 1, 2, 3 zusammen mit den jeweiligen Werten für g_l angegeben. (Hierbei wurde als Quantisierungsachse eine vierzählige Symmetrieachse gewählt.)

L	Darstellung	g_l	Basiszustände
			$ \tilde{1} angle = 1,1 angle$
1	Γ_4	1	$ ilde{0} angle = 1,0 angle$
			$ -\tilde{1} angle = 1,-1 angle$
	Γ_3		$ \epsilon\rangle = (2,2\rangle + 2,-2\rangle)/\sqrt{2}$
			heta angle= 2,0 angle
2			$ \tilde{1} angle = 2, -1 angle$
	Γ_5	-1	$ \tilde{0} angle = (2,2 angle - 2,-2 angle)/\sqrt{2}$
			$ -\tilde{1} angle=- 2,1 angle$
	Γ_2		$(3,2\rangle - 3,-2\rangle)/\sqrt{2}$
3			$ \tilde{1} angle = (\sqrt{5} 3, -3 angle + \sqrt{3} 3, 1 angle)/\sqrt{8}$
	Γ_4	-3/2	$ ilde{0} angle=- 3,0 angle$
			$ -\tilde{1}\rangle = (\sqrt{5} 3,3\rangle + \sqrt{3} 3,-1\rangle)/\sqrt{8}$
			$ \tilde{1} angle = (\sqrt{5} 3, -1 angle - \sqrt{3} 3, 3 angle)/\sqrt{8}$
	Γ_5	1/2	$ \tilde{0} angle = (3,2 angle + 3,-2 angle)/\sqrt{2}$
			$ -\tilde{1}\rangle = (\sqrt{5} 3,1\rangle - \sqrt{3} 3,-3\rangle)/\sqrt{8}$

Tabelle 9.5

Die Tabelle enthält auch Standardbasen für die Darstellungen Γ_2 und Γ_3 . Die Gleichung (9.5) wird sich für uns als sehr nützlich erweisen, weil man auf ihrer Grundlage innerhalb der Darstellungen Γ_4 und Γ_5 wie mit gewöhnlichen Drehimpulsen rechnen kann. So läßt sich innerhalb jeder dieser Darstellungen der Spin-Bahn-Hamiltonoperator (6.4), der den fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ und den Spin S zu einem fiktiven Gesamtdrehimpuls \tilde{J} koppelt, als

$$\mathcal{H}_{SB} = g_l(L,i)\,\lambda\,\tilde{\mathbf{l}}\cdot\mathbf{S} = \frac{g_l\lambda}{2} \big[\tilde{J}(\tilde{J}+1) - 2 - S(S+1)\big] \tag{9.6}$$

schreiben. Der Operator (7.3) des magnetischen Moments wird zu

$$\mathbf{M} = \mu_B(g_l \mathbf{\hat{l}} + g_s \mathbf{S}), \text{ mit } g_s = 2.$$
(9.7)

Innerhalb eines Multipletts zum totalen fiktiven Drehimpuls \tilde{J} gilt dann

$$\mathbf{M} = \mu_B \tilde{g} \tilde{J},\tag{9.8}$$

wobei sich die Formel (7.15) für den g-Faktor schließlich zu

$$\tilde{g} = \frac{1}{2}(g_s + g_l) + \frac{S(S+1) - 2}{2\tilde{J}(\tilde{J}+1)}(g_s - g_l)$$
(9.9)

verallgemeinert.

Nach dieser Zusammenstellung wichtiger gruppentheoretischer Hilfsmittel wollen wir jetzt zu unserem physikalischen Problem des Einflusses einer oktaedrischen Umgebung auf magnetische Ionen der Konfiguration $3d^k$ zurückkehren.

10. 3d–Schalen in oktaedrischer Umgebung

In diesem Kapitel werden wir die verschiedenen Konfigurationen $3d^{k}$ eines magnetischen Ions in einem oktaedrischen Käfig von Sauerstoffionen nacheinander abhandeln. Leere und total gefüllte Schalen besitzen nur einen einzigen Zustand, der durch Anisotropien nicht berührt wird. Zu untersuchen sind also die Fälle $1 \le k \le 9$.

Der Fall $3d^1$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen V^{4+} und Ti^{3+} realisiert. Der Fall ist besonders einfach, weil wegen fehlender Coulombwechselwirkung die beiden ersten Hundschen Regeln keine Rolle spielen. Die Aufspaltung der im freien Ion fünffach entarteten 3d-Orbitale durch das kubische Kristallfeld kann man berechnen, indem man die 5-dimensionale Matrix $\langle 3dm|P_4|3dn\rangle$ entsprechend den Regeln der entarteten Störungsrechnung diagonalisiert. Im letzten Kapitel haben wir jedoch gelernt, daß das (L = l = 2)-Quintett in ein Dublett Γ_3 und ein Triplett Γ_5 aufspaltet. Die zugehörigen Eigenfunktionen können wir sogar in diesem Fall aus Tabelle 9.1 des letzten Kapitels entnehmen, wo die einfachsten Realisierungen der Darstellungen Γ_3 und Γ_5 durch harmonische Polynome zweiten Grades geschahen: { $\sqrt{3}(x^2 - y^2), 2z^2 - x^2 - y^2$ } bzw. {xy, yz, zx}. Dieselbe Information ist in Tabelle 9.5 unter L = 2 in anderer Notation zu finden. Qualitativ können wir die Niveauaufspaltung in einem oktaedrischen Käfig von O^{2-} -Ionen leicht anhand der folgenden Figur verstehen, in der die drei Orbitale $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ (links), $2z^2 - x^2 - y^2$ (Mitte) und xy (rechts) dargestellt sind:



Die beiden Basisorbitale der Darstellung Γ_3 (links und Mitte) strecken ihre Ladungsdichte den Sauerstoffionen genau entgegen. Deshalb wird ihre Energie durch die Anisotropie angehoben. Obwohl die Ladungsdichten der beiden Orbitale nicht durch eine Rotation ineinander überführt werden können, sind sie nach Gleichung (9.3) energetisch entartet, weil sie zur selben Darstellung der Oktaedergruppe gehören. Die drei Orbitale der Darstellung Γ_5 , von denen eins in der rechten Figur gezeigt ist, erstrecken ihre Ladungsdichten in Richtungen zwischen zwei Sauerstoffionen. Ihre Energie wird durch die Anisotropie abgesenkt, weil der Schwerpunkt aller *L*-Multipletts durch die Kristallpotentiale (8.3) nicht verschoben wird.

Falls man wissen möchte, wie groß die durch das Kristallpotential $V_4(\mathbf{r}) = A_4$.

 $P_4(\mathbf{r})$ nach (8.7) verursachte Niveauaufspaltung ist, kommt man natürlich um eine quantitative Berechnung von Matrixelementen (9.3) nicht herum. Man muß jedoch nur noch die Energie je eines Zustandes aus den beiden Multipletts Γ_3 und Γ_5 bestimmen. (Weil der Schwerpunkt unverschoben ist, genügt sogar eine Energie.) Die Gesamtaufspaltung ergibt sich so als $\Delta_{35} = 80A_4 \langle r_{3d}^4 \rangle/21$, so daß das in der folgenden Figur dargestellte Niveauschema entsteht.



Der Grundzustand der Konfiguration $3d^1$ enthält ein Elektron in einem Γ_5 – Orbital und ist somit orbital dreifach entartet. Wie wir im letzten Kapitel gelernt haben, besitzt dieses orbitale Triplett einen nicht verschwindenden Bahndrehimpuls $\mathbf{L} = -\tilde{\mathbf{l}}$, der nach der 3. Hundschen Regel an den Spin S = 1/2 des Elektrons koppelt. Wegen des Faktors $g_l = -1$ wird die Kopplung $\mathcal{H}_{SB} = -\xi(r)\tilde{\mathbf{l}}\cdot\mathbf{s}$ des Spins mit dem fiktiven Bahndrehimpuls ferromagnetisch und der Grundzustand ist ein Quartett mit dem fiktiven Gesamtdrehimpuls $\tilde{J} = \tilde{l} + 1/2 = 3/2$, der gegenüber dem angeregten Dublett $\tilde{J} = 1/2$ nach (6.7) und (9.6) um die Energie $3\zeta_{3d}/2$ abgesenkt ist. Das daraus folgende Niveauschema nach Berücksichtigung der Spin–Bahn–Kopplung ist in der folgenden Figur wiedergegeben:



(Das unmagnetische Dublett Γ_3 besitzt keine Spin–Bahn–Kopplung.) Die g–Faktoren der Γ_5 –Niveaus ergeben sich nach Gleichung (9.9) zu

$$\tilde{g} = \frac{1}{2} - \frac{15}{8\tilde{J}(\tilde{J}+1)} = \begin{cases} -2 & (\tilde{J} = 1/2) \\ 0 & (\tilde{J} = 3/2). \end{cases}$$
(10.1)

Bemerkenswert ist hier der verschwindende g-Faktor für das Quartett, der leicht anschaulich zu verstehen ist, weil ein Spin S = 1/2 mit $g_s = 2$ ferromagnetisch mit dem fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ mit $g_l = -1$ gekoppelt ist. Wie wir noch sehen werden, werden die physikalischen Eigenschaften von orbitalen Γ_5 -Tripletts durch den Jahn-Teller-Effekt modifiziert, so daß die hier gezeigten Spektren (in allen Fällen mit orbital entartetem Grundzustand) nicht von unmittelbarer praktischer Bedeutung sind.

Der Fall $3d^2$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen V^{3+} und Cr^{4+} realisiert. Wenn wir zunächst einmal annehmen, daß die 2. Hundsche Regel gebrochen ist, können wir uns an dem oben benutzten Niveauschema orientieren, nach dem im oktaedrischen Sauerstoffionenkäfig das Orbitaltriplett Γ_5 energetisch unter dem Dublett Γ_3 liegt. Indem wir jetzt zwei Elektronen mit parallelem Spin in das Grundtriplett einfüllen, erhalten wir einen Grundzustand mit der Energie $E_{4,1} = -\frac{4}{5}\Delta_{35}$. Das folgende Bild stellt diesen Zustand suggestiv dar:



Wegen der symmetrischen Spinwellenfunktion muß die Orbitalwellenfunktion antisymmetrisch unter Vertauschung der beiden Teilchen sein. Offenbar gibt es drei energetisch entartete Möglichkeiten der Orbitalfüllung. Aus der Multiplikationstabelle 9.4 ($\Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1^S + \Gamma_3^S + \Gamma_4^A + \Gamma_5^S$) entnehmen wir, daß der Grundzustand ein orbitales Triplett sein muß, das sich nach Γ_4 transformiert.

Auch die angeregten Zustände können wir leicht nach Darstellungen klassifizieren. Je ein Elektron in einem Γ_5 - und in einem Γ_3 -Orbital ergibt ein Sextett von (orbital antisymmetrischen) Zuständen der Energie $E_{4,2} = E_5 = \frac{1}{5}\Delta_{35}$, das wegen $\Gamma_3 \times \Gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5$ aus einem Γ_4 - und einem Γ_5 -Triplett besteht. Schließlich ergeben zwei Elektronen im Γ_3 -Dublett einen Zustand der Energie $E_2 = \frac{6}{5}\Delta_{35}$, der sich wegen $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1^S + \Gamma_2^A + \Gamma_3^S$ nach der Darstellung Γ_2 transformieren muß.

Wenn wir alternativ annehmen, daß die 2. Hundsche Regel nicht gebrochen ist, müssen wir nach Tabelle 8.1 die beiden Terme ³F und ³P zum Gesamtspin S = 1betrachten, die durch die intra-atomare Austauschenergie $E_P - E_F = \Delta_{\rm PF}$ separiert sein mögen. Wenn wir den Termschwerpunkt als Energienullpunkt wählen, gilt dann $E_P = \frac{7}{10}\Delta_{\rm PF}$ und $E_F = -\frac{3}{10}\Delta_{\rm PF}$. Die aus Tabelle 9.3 zu entnehmende Aufspaltung dieser Terme durch die oktaedrische Anisotropie bestätigt das Ergebnis der obigen Analyse: Insgesamt gibt es zum Gesamtspin S = 1 ein Singulett Γ_2 , zwei Tripletts Γ_4 und ein Triplett Γ_5 . Die Eigenzustände zu diesen Darstellungen ausgedrückt durch Termzustände $|L, M\rangle$ können der Tabelle 9.5 entnommen werden. Da die beiden Darstellungen Γ_2 und Γ_5 nur einfach vorkommen, sind die in ihnen enthaltenen Zustände vollständig durch die Symmetrie bestimmt und hängen nicht von der Stärke der Anisotropie ab. Ihre Energien sind deshalb durch

$$E_2 = \frac{6}{5}\Delta_{35} - \frac{3}{10}\Delta_{\rm PF}, \quad E_5 = \frac{1}{5}\Delta_{35} - \frac{3}{10}\Delta_{\rm PF}$$
(10.2)

gegeben. Weniger trivial gestaltet sich die Berechnung der Γ_4 -Eigenzustände, weil diese Darstellung zweifach vorkommt. Die Eigenzustände hängen hier von der relativen Größe der beiden Energieskalen Δ_{35} und $\Delta_{\rm PF}$ ab. Bei ihrer Berechnung kann man sich auf je einen geeigneten Zustand aus jedem der Tripletts beschränken. Die Eigenzustände für schwache Anisotropie kennen wir (Tabelle 9.5), wir wählen die beiden Zustände mit $L_z = 0$ aus: $|3,0\rangle$ und $|1,0\rangle$. Die orbitalen entsprechenden Eigenzustände für starke Anisotropie mit den oben angegebenen Energien $E_{4,1} = -\frac{4}{5}\Delta_{35}$ und $E_{4,2} = \frac{1}{5}\Delta_{35}$, ausgedrückt durch die harmonischen Polynome in Tabelle 9.1, dann umgerechnet in Kugelflächenfunktionen (l,m) und in schließlich in $|3,0\rangle$ und $|1,0\rangle$, sind:

$$\begin{aligned} |z,1\rangle &= \left(|z_1x_1 \cdot z_2y_2\rangle - |z_1y_1 \cdot z_2x_2\rangle \right) / \sqrt{2} \\ &= \left(|(2,-1)_1(2,1)_2\rangle - |(2,1)_1(2,-1)_2\rangle \right) / \sqrt{2} \\ &= \left(|1,0\rangle - 2 |3,0\rangle \right) / \sqrt{5} \\ |z,2\rangle &= \left(|x_1y_1 \cdot (x_2^2 - y_2^2)\rangle - |(x_1^2 - y_1^2) \cdot x_2y_2\rangle \right) / \sqrt{2} \\ &= \left(|(2,2)_1(2,-2)_2\rangle - |(2,-2)_1(2,2)_2\rangle \right) / \sqrt{2} \\ &= \left(2 |1,0\rangle + |3,0\rangle \right) / \sqrt{5}. \end{aligned}$$
(10.3)

Man erkennt an diesen Formeln schon, daß der Grundzustand $|z,1\rangle$ für starke Anisotropie zu 80% aus dem Grundzustand $|3,0\rangle\rangle$ für schwache Anisotropie besteht. Daher werden die beiden Tripletts mit variierender Anisotropie nur schwach vermischt werden. Wir haben jetzt alle Information gesammelt, um den Hamiltonoperator für die beiden gekoppelten Γ_4 -Tripletts aufzustellen. Er lautet

$$\mathcal{H}_{4} = \left(\frac{1}{5}|z,2\rangle\langle z,2| - \frac{4}{5}|z,1\rangle\langle z,1|\right)\Delta_{35} + \left(\frac{7}{10}|1,0\rangle\langle 1,0| - \frac{3}{10}|3,0\rangle\langle 3,0|\right)\Delta_{\mathrm{PF}} = \frac{7}{10}\Delta_{\mathrm{PF}}|1,0\rangle\langle 1,0| - \left(\frac{3}{5}\Delta_{35} + \frac{3}{10}\Delta_{\mathrm{PF}}\right)|3,0\rangle\langle 3,0| + \frac{2}{5}\Delta_{35}\left(|3,0\rangle\langle 1,0| + |1,0\rangle\langle 3,0|\right).$$

$$(10.4)$$

Diagonalisierung dieser (2×2) -Matrix liefert die beiden Energieeigenwerte

$$E_{4\pm} = \frac{2\Delta_{\rm PF} - 3\Delta_{35}}{10} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_{\rm PF}^2 + \frac{6}{5}\Delta_{\rm PF}\Delta_{35} + \Delta_{35}^2}$$
(10.5)

der Γ_4 -Tripletts. Wenn wir die Wurzel in Gleichung (10.5) mit w abkürzen, erhalten wir für die zugehörigen Eigenzustände die folgende Formel:

$$|z\rangle_{\pm} = \sqrt{\frac{w \mp (\Delta_{\rm PF} + 3/5\Delta_{35})}{2w}} |3,0\rangle \pm \sqrt{\frac{w \pm (\Delta_{\rm PF} + 3/5\Delta_{35})}{2w}} |1,0\rangle, \quad (10.6)$$

die die geringe (höchstens 20%–ige) Beimischung des P–Terms zum Grundzustand $|z\rangle_{-}$ selbst für starke Anisotropie bestätigt.

In der folgenden Figur ist das Spektrum der (S=1)–Terme nach den Formeln (10.2) und (10.5) in seiner Abhängigkeit von der Stärke der Anisotropie gezeigt. Als Einheit für die Energie wurde dabei die Summe $\Delta_{\rm PF} + \Delta_{35}$ gewählt und die Abszisse ist die Anisotropiestärke Δ_{35} in diesen Einheiten (Γ_2 blau, Γ_5 grün, Γ_4 rot). Der Schwerpunkt der insgesamt 10 Niveaus ist immer der Energienullpunkt. Die geringe Krümmung der beiden Linien zur Darstellung Γ_4 ist ein Zeichen für die kleine Zustandsmischung.



Das Vorzeichen der Aufspaltung des ${}^{3}F$ -Terms für kleine Anisotropie kann man sich mittels der 3d-Ladungsdichten der Zustände in den verschiedenen Multipletts veranschaulichen. Es reicht dabei, die Ladungsdichte für je einen Zustand aus den beiden Multipletts Γ_4 und Γ_5 darzustellen. Im folgenden sind die Ladungsdichten für die Zustände Γ_2 (links), $xy-\Gamma_5$ (Mitte) und $z-\Gamma_4$ (rechts) des ${}^{3}F$ -Terms der Konfiguration $3d^2$ gezeigt:



Da der Γ_4 -Grundzustand ein magnetisches Bahnmoment trägt, stellt sich auch hier die Frage nach der Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung. Mittels der g_l -Faktoren zur Darstellung Γ_4 in Tabelle 9.5 können wir unter Beachtung der in Gleichung (10.6) ersichtlichen Gewichte der beiden Terme den Bahndrehimpuls **L** wieder auf einen fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{\mathbf{l}}$ zurückführen. (Matrixelemente von **L** zwischen

P- und F-Termzuständen verschwinden.) Es gilt

$$\mathbf{L} = g_l \cdot \tilde{\mathbf{l}} \quad \text{mit } g_l = -\frac{3}{2} \cdot \cos^2 \phi + 1 \cdot \sin^2 \phi = -\frac{3}{2} + \frac{5}{2} \sin^2 \phi, \tag{10.7}$$

wobei

$$\sin^2 \phi = \frac{\sqrt{\Delta_{\rm PF}^2 + \frac{6}{5}\Delta_{\rm PF}\Delta_{35} + \Delta_{35}^2 - (\Delta_{\rm PF} + \frac{3}{5}\Delta_{35})}}{2\sqrt{\Delta_{\rm PF}^2 + \frac{6}{5}\Delta_{\rm PF}\Delta_{35} + \Delta_{35}^2}}$$
(10.8)

das Gewicht des P-Terms im Grundzustand $|z\rangle_{-}$ ist. Weil dieses Gewicht $\leq 1/5$ ist, ist g_l immer negativ und liegt im Intervall $[-\frac{3}{2}, -1]$. Die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem Spin S = 1 und dem fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ ist daher ferromagnetisch, der Grundzustand ist ein Quintett mit dem fiktiven Gesamtdrehimpuls $\tilde{J} = 2$ und der g-Faktor nach (9.9) ist (wegen $S = \tilde{l} = 1$ für alle Werte des effektiven Gesamtdrehimpulses)

$$\tilde{g} = \frac{1+5\sin^2\phi}{4} \qquad (\frac{1}{4} \le \tilde{g} \le \frac{1}{2}).$$
(10.9)

Der Fall $3d^3$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen V^{2+} , Cr^{3+} oder Mn^{4+} realisiert. Aus Tabelle 8.1 entnehmen wir, daß es auch hier im Sektor maximalen Spins S = 3/2 einen F- und einen P-Term gibt. Diese beiden Terme spalten durch die Anisotropie in die gleichen Darstellungen auf wie im Fall $3d^2$ ($\Gamma_2 + 2 \times \Gamma_4 + \Gamma_5$). Die Natur des Grundzustandes erschließt man wieder am einfachsten aus dem Fall starker Anisotropie, in dem die drei Elektronen alle in das Γ_5 -Triplett gefüllt werden müssen:



Dies ist ein orbital eindeutiger Zustand und muß sich daher nach Γ_2 transformieren, wie man auch aus der Multiplikationstabelle 9.4 erschließen kann: $(\Gamma_5 \times \Gamma_5) \times \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4 \times \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_2$. Der Grundzustand hat kein orbitales Moment und ist ein reines Spinquartett mit *g*-Faktor 2.

Wir wollen zur Illustration auch hier das ganze Spektrum im (S=3/2)-Sektor bestimmen. Der Grundzustand hat die Energie $E_2 = -6/5\Delta_{35} - 3/10\Delta_{\rm PF}$. Wenn wir ein Elektron in ein Γ_3 -Orbital anheben, erhalten wir sechs orbitale Zustände, die aus einem Γ_5 -Triplett der Energie $E_5 = -1/5\Delta_{35} - 3/10\Delta_{\rm PF}$ und einem ersten Γ_4 -Triplett bestehen. Das zweite Γ_4 -Triplett erhalten wir für zwei Elektronen in Γ_3 -Orbitalen. Anstelle der Beziehung (10.3) zwischen diesen Tripletts und den Tripletts aus Termeigenzuständen erhält man hier (dies ist der aufwendigste Schritt der Rechnung)

$$|z,1\rangle = (2|3,0\rangle + |1,0\rangle)/\sqrt{5} |z,2\rangle = (|3,0\rangle - 2|1,0\rangle)/\sqrt{5}.$$
(10.10)

Auch hier ergibt sich also eine (80:20)-prozentige Mischung der Zustände. Im Gegensatz zum Fall $3d^2$ hat hier jedoch der Zustand $|z,1\rangle$, der überwiegend den Grundterm F enthält, im Kristallfeld die höchste Energie. Deshalb gibt es hier eine starke Durchmischung der beiden Γ_4 -Tripletts mit wachsender Anisotropie.

Mit obigem ergibt sich für den Hamiltonoperator anstelle von (10.4)

$$\mathcal{H}_{4} = \left(\frac{4}{5}|z,1\rangle\langle z,1| - \frac{1}{5}|z,2\rangle\langle z,2|\right)\Delta_{35} \\ + \left(\frac{7}{10}|1,0\rangle\langle 1,0| - \frac{3}{10}|3,0\rangle\langle 3,0|\right)\Delta_{\mathrm{PF}} \\ = \frac{7}{10}\Delta_{\mathrm{PF}}|1,0\rangle\langle 1,0| + \left(\frac{3}{5}\Delta_{35} - \frac{3}{10}\Delta_{\mathrm{PF}}\right)|3,0\rangle\langle 3,0| \\ + \frac{2}{5}\Delta_{35}\left(|3,0\rangle\langle 1,0| + |1,0\rangle\langle 3,0|\right),$$
(10.11)

so daß für die Eigenwerte gegenüber (10.5) nur das Vorzeichen von Δ_{35} zu ändern ist:



Das Spektrum ist in der obigen Figur gezeigt. Wieder ist das Γ_2 -Niveau in blau, das Γ_5 -Niveau in grün und das Γ_4 -Niveau in rot dargestellt. Tatsächlich bildet das orbitale Singulett Γ_2 für alle Stärken der Anisotropie den Grundzustand. Die

starke Krümmung der beiden roten Linien für die Γ_4 -Niveaus geht auf die besprochene starke Durchmischung der Zustände zurück.

Auch hier können wir uns das Vorzeichen der Aufspaltung des ${}^{4}F$ -Terms für schwache Anisotropie wieder anhand von Ladungsdichten verdeutlichen. Im folgenden sind die Ladungsdichten für die Zustände $z-\Gamma_4$ (links), $xy-\Gamma_5$ (Mitte) und Γ_2 (rechts) des ${}^{4}F$ -Terms der Konfiguration $3d^3$ gezeigt:





Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen Cr^{2+} oder Mn^{3+} realisiert. Wir entnehmen aus Tabelle 8.1, daß es genau einen Term mit Spin S = 2 gibt, der ein D-Term ist und der nach Tabelle 9.5 in ein Γ_3 -Dublett und ein Γ_5 -Triplett aufspaltet. Welches dieser beiden Niveaus die tiefere Energie hat, lehrt uns wieder die Betrachtung des Falles starken Kristallfeldes:



Der Grundzustand ist orbital zweifach entartet und muß daher durch das Γ_{3} -Dublett gegeben sein. Da das orbitale Dublett unmagnetisch ist, gibt es kein orbitales Moment und die Spin-Bahn-Kopplung hat in erster Ordnung keine Wirkung. Das angeregte Γ_{5} -Triplett hat nach Tabelle 9.5 einen fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ mit $g_{l} = -1$, der also ferromagnetisch an den Spin S = 2 koppelt. Das Niveauschema ist gegenüber dem Fall $3d^{1}$ in folgender Weise invertiert:



Hier kann die 1. Hundsche Regel gebrochen werden. Dies findet man insbesondere in 4d–Systemen, z.B. im Perowskit SrRuO₃. Dessen Ru^{4+} –Ionen haben die Konfiguration 4d⁴ und den Spin 1 aufgrund einer Brechung der 1. Hundschen Regel. Die folgende Figur zeigt die dementsprechende Besetzung der Kristallfeldorbitale.



Offenbar ist der Grundzustand mit S=1 hier ein orbitales Γ_4 -Triplett. Anhand von (2.7) und Tabelle 9.3 findet man allerdings in dieser Konfiguration insgesamt 7 orbitale Γ_4 -Tripletts (³H enthält 2). Bei nicht extrem großem Kristallfeld sind daher der obigen Besetzung 6 andere beigemischt.

Der Fall $3d^5$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen Mn^{2+} oder Fe^{3+} realisiert. Für die halb gefüllte Schale gibt es nur einen einzigen orbitalen Zustand L = 0 im Sektor maximalen Spins S = 5/2, der invariant unter beliebigen Rotationen ist und sich unter der Oktaedergruppe daher wie die Darstellung Γ_1 transformiert. Dieser Zustand wird durch Kristallfelder im Rahmen unserer Beschreibung nicht beeinflußt.



Tatsächlich gibt es für dieses kugelsymmetrische Ion zwei Mechanismen, die sehr kleine Kristallfeldaufspaltungen des S = 5/2-Sextetts erzeugen und auf die wir hier kurz eingehen wollen, weil sie von grundsätzlichem Interesse sind:

- a) Die schwache Spin–Bahn–Kopplung, die wir hier immer in erster Ordnung behandeln, bewirkt in höherer Ordnung Termmischungen, die durch die Auswahlregeln $\Delta L \leq 1$ und $\Delta S \leq 1$ begrenzt werden. Aus (2.8) können wir daher entnehmen, daß dem ⁶S–Grundterm zunächst das (J = 5/2)–Multiplett aus dem ⁴P–Term (schwach) beigemischt wird. Jede Kristallfeldaufspaltung des ⁴P–Terms führt dadurch zu einer kleinen Kristallfeldaufspaltung des $3d^{5}$ –Grundmultipletts. Da kubische Anisotropien den ⁴P–Term aber nicht aufspalten, würden sie erst in nächster Ordnung durch die Beimischung von ²D–oder ⁴D–Termen wirksam.
- b) Aufgrund kovalenter Bindung, die wir in späteren Kapiteln diskutieren werden, werden dem Grundterm 6S Zustände des Grundterms 5D der Konfiguration $3d^6$ (verschränkt mit 2p–Löchern im Sauerstoffionenoktaeder) beigemischt. Die orbitalen Zustände aus dem Term 5D bieten einen Angriffspunkt

für die Spin-Bahn-Kopplung und eröffnen (allerdings nicht in erster Ordnung in der Spin-Bahn-Kopplung) einen weiteren Pfad zur Aufspaltung des ${}^{6}S$ -Sextetts in kubischer Umgebung.

Der Fall $3d^6$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen Fe^{2+} oder Co^{3+} realisiert. Ein Orbital ist jetzt zweifach zu besetzen und wir erhalten das folgende Bild vom Grundzustand:



Da der Orbitalzustand der Elektronen mit Spin \uparrow invariant unter Drehungen ist, haben wir hinsichtlich der orbitalen Darstellungen dieselbe Situation wie bei der Konfiguration $3d^1$. Generell werden im folgenden die Fälle $3d^k$ und $3d^{k+5}$ orbital analog sein. Der orbitale Grundzustand ist also wie für $3d^1$ ein Γ_5 -Triplett, der Spin ist hier jedoch S = 2. Aufgrund der nach (6.7) ferromagnetischen Spin-Bahn-Kopplung mit der Kopplungskonstanten $\lambda = -\zeta_{3d}/4$ und dem g-Faktor $g_l = -1$ des fiktiven Bahndrehimpulses koppeln der Spin und der fiktive Bahndrehimpuls antiferromagnetisch. Für die g-Faktoren der resultierenden Niveaus finden wir nach Gleichung (9.9)

$$\tilde{g} = \frac{1}{2} + \frac{6}{\tilde{J}(\tilde{J}+1)} = \begin{cases} 1 & (\tilde{J}=3) \\ 3/2 & (\tilde{J}=2) \\ 7/2 & (\tilde{J}=1). \end{cases}$$
(10.13)

Der große g-Faktor 7/2 des Grundzustandes erklärt sich daraus, daß Spin und fiktiver Bahndrehimpuls antiparallel stehen, die zugehörigen Momente wegen $g_l = -1$ jedoch parallel.

Das Niveauschema ist durch die folgende Figur gegeben:



Alternativ zum Teilchenbild ist es für mehr als halb gefüllte Schalen vorteilhaft, das Löcherbild zu benutzen. Aus (5.11) haben wir gelernt, daß perfekte Teilchen– Loch–Symmetrie für Terme gilt, aus (6.6) folgte die Teilchen–Loch–Antisymmetrie für die Spin–Bahn–Kopplung und aus (8.5-6) ergibt sich eine Teilchen–Loch– Antisymmetrie für Kristallfelder. Im Löcherbild ist daher die für $3d^1$ diskutierte Aufspaltung auf den Kopf zu stellen und wir erhalten für den Grundzustand der Konfiguration $3d^6$ im Löcherbild die folgende Figur:



Natürlich kann man aus diesem Bild dieselben Schlüsse ziehen wie aus dem Teilchenbild. Für den orbitalen Grundzustand erhält man z.B. offenbar ein Triplett, das sich nach $(\Gamma_3 \times \Gamma_3) \times (\Gamma_5 \times \Gamma_5) \rightarrow \Gamma_2^A \times \Gamma_4^A = \Gamma_5$ transformiert. Das Löcherbild wird umso mehr vorzuziehen sein, je kleiner die Zahl der Löcher ist.

Der Fall $3d^7$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen Co^{2+} oder Ni^{3+} realisiert. Aus dem



Löcherbild ergibt sich das orbitale Grundmultiplett zu $(\Gamma_3 \times \Gamma_3) \times \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_2^A \times \Gamma_5 = \Gamma_4$. Die gesamte Orbitalstruktur stellt sich als völlig identisch mit der im Falle $3d^2$ heraus und das Spektrum der 4 Multipletts ist dasselbe wie in der dortigen Figur gezeigt. Die Formeln (10.2) und (10.5) für die Energien gelten unverändert mit $\Delta_{35} \equiv \Delta_{53} > 0$. Auch die Gleichungen (10.7-8) für den orbitalen g-Faktor g_l bleiben in diesem Sinne unverändert. Wegen des umgekehrten Vorzeichens der Spin-Bahn-Kopplung hat jedoch der Grundzustand hier den fiktiven Gesamtdrehimpuls $\tilde{J} = 1/2$ und wegen des verschiedenen Spins S = 3/2 ergibt sich der g-Faktor zu

$$\tilde{g} = \frac{1+5\sin^2\phi}{4} + \frac{7(7-5\sin^2\phi)}{16\tilde{J}(\tilde{J}+1)} = \frac{13-5\sin^2\phi}{3} \ge 4.$$
(10.14)

Der Fall $3d^8$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch die Ionen Ni^{2+} oder Cu^{3+} realisiert. Im Löcherbild erhalten wir ein orbitales Singulett, das sich mit $\Gamma_3 \times \Gamma_3 \to \Gamma_2^A$ nach Γ_2 transformiert. Die orbitale Struktur ist völlig identisch mit der im Falle $3d^3$.



Für dieses Ion kann die 1. Hundsche Regel nicht gebrochen werden. Die 2. Hundsche Regel bleibt ebenfalls intakt; denn es gibt nur einen Γ_2 -Zustand im Spintriplettsektor und der stammt aus dem Grundterm ³F.

Der Fall $3d^9$:

Diese Konfiguration ist z.B. durch das Ion Cu^{2+} realisiert. Der Grundzustand ist ein unmagnetisches orbitales Dublett Γ_3 . Der Spin ist S = 1/2 und der g-Faktor ist g = 2.



Das gesamte Niveauschema ist in der folgenden Figur gezeigt.



Damit haben wir alle 3d-Ionen im oktaedrischen Kristallfeld abgehandelt.

Die Ergebnisse für alle Grundzustände sind in der folgenden Tabelle noch einmal unter der Annahme zusammengefaßt, daß die 1. Hundsche Regel nicht gebrochen ist.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Orbital	Γ_5	Γ_4	Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_5	Γ_4	Γ_2	Γ_3
Spin	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
\widetilde{J}	3/2	2	×	×	×	1	1/2	×	×
1. Hund	х	gilt	gilt	?	?	?	?	gilt	х
2. Hund	х	?	gilt	gilt	gilt	gilt	?	gilt	х
Jahn-T.	+	+	_	+	_	+	+	_	+

Tabelle 10.1 (Grundzustände in oktaedrischer Umgebung)

Während die Werte des Spins Teilchen-Loch-symmetrisch sind (d.h. die Spins in den Grundzuständen von $3d^k$ und $3d^{10-k}$ sind gleich), ergibt sich für die orbitalen Grundmultipletts die Regel $\Gamma(3d^k) = \Gamma(3d^{k+5})$. In allen Fällen hängt die Darstellung, nach der sich das orbitale Grundmultiplett transformiert, nicht von der Stärke der oktaedrischen Anisotropie ab. Für die beiden Konfigurationen $3d^2$ und $3d^7$ hängen jedoch die zugehörigen Wellenfunktionen vom Verhältnis $\Delta_{35}/\Delta_{\rm PF}$ ab. In der vorletzten Zeile ist angemerkt, ob die erste Hundsche Regel selbst im Grenzfall einer sehr starken oktaedrischen Anisotropie bestehen bleibt (gilt) oder gebrochen werden kann (?). Die letzte Zeile zeigt an, ob unter der Voraussetzung der Gültigkeit der 1. Hundschen Regel die 2. Hundsche Regel bestehen bleibt (gilt) oder gebrochen wird (?). Das Symbol x bezeichnet die Fälle, in denen sich die betreffende Frage nicht stellt, weil es nur ein Teilchen oder Loch gibt.

Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, muß sich der oktaedrische Sauerstoffionenkäfig in allen Fällen, in denen der orbitale Grundzustand entartet ist, verzerren (Jahn-Teller-Effekt). Deshalb sind die hier diskutierten Grundzustände im oktaedrischen Kristallfeld nur dann von unmittelbarer Relevanz, wenn der orbitale Grundzustand eindeutig ist, d.h. für die Konfigurationen $3d^3$, $3d^5$ und $3d^8$, wie in der letzten Zeile der Tabelle 10.1 durch ein Minus-Zeichen angedeutet.

11. Der Jahn–Teller-Effekt

Im letzten Kapitel haben wir gelernt, daß magnetische 3d-Ionen in oktaedrischer Umgebung orbital entartete Grundzustände haben können. Solche Zustände sind niemals stabil, weil eine geeignete Verzerrung der Umgebung mit der Normalkoordinate q immer die Energie des Systems abzusenken gestattet. Die Verzerrung spaltet das orbitale Multiplett unter Erhaltung des Schwerpunktes linear in qauf. Das magnetische Ion kann seine Energie daher immer absenken, weil der gleichzeitig auftretende Verlust an elastischer Energie quadratisch in q ist. Man kann zeigen, daß dieser Mechanismus in jedem Falle einen orbital nicht entarteten Grundzustand erzeugt (Jahn-Teller-Theorem).

In diesem Kapitel werden wir die Verzerrungen des oktaedrischen Sauerstoffionenkäfigs um ein $3d^k$ –Ion diskutieren. Von den 18 translatorischen Freiheitsgraden der 6 Sauerstoffionen beschreiben 3 reine Rotationen des Käfigs, die keine Orbitalaufspaltung zur Folge haben. Die restlichen 15 Freiheitsgrade bilden eine reduzible Darstellung $\Gamma(q)$ der um die Inversion erweiterte Oktaedergruppe O_h durch (normierte) Normalkoordinaten q, die sich aus folgenden irreduziblen Darstellungen zusammensetzt:

$$\Gamma(q) = \Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g} + \Gamma_{4u}^{(1)} + \Gamma_{4u}^{(2)} + \Gamma_{5u}.$$
(11.1)

Zu jeder irreduziblen Darstellung der Gruppe O (siehe Tabelle 9.1) hat die Gruppe O_h zwei analoge Darstellungen, die sich nur darin unterscheiden, ob sie unter der Inversion gerade oder ungerade sind (d.h. die Inversion wird als Einheitmatrix E oder als -E dargestellt). In Gleichung (11.1) wurde die naheliegende Notation Γ_{iq} und Γ_{iu} für diese Darstellungen benutzt.

Die Verzerrung Γ_{1g} ist eine Atmungsmode q_1 , die nur die Größe des Oktaeders ändert, die Symmetrie also nicht reduziert und daher keine Multiplettaufspaltung zur Folge hat. Bei dieser Mode sind die Auslenkungen der 6 Sauerstoffionen durch

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm x} = \pm (q_1, 0, 0) / \sqrt{6}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm y} = \pm (0, q_1, 0) / \sqrt{6}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm z} = \pm (0, 0, q_1) / \sqrt{6}$$
(11.2)

gegeben. Die anderen 5 in Gleichung (11.1) aufgeführten Verzerrungsmultipletts sind auf der folgenden Seite graphisch dargestellt. Alle ungeraden Multipletts, bei denen gegenüberliegende Sauerstoffionen die gleiche Auslenkung erfahren, bewirken Aufspaltungen, deren Größe proportional zum Quadrat der Auslenkung ist, und tragen deshalb nicht zum Jahn-Teller-Effekt bei. Es handelt sich bei den ungeraden Verzerrungen um die starren Translationen des Sauerstoffionenoktaeders ($\Gamma_{4u}^{(1)}$), die in der Mitte links dargestellt sind, ein weiteres Triplett $\Gamma_{4u}^{(2)}$ in der Mitte rechts sowie um das Triplett Γ_{5u} unten links. Für den Jahn-Teller-Effekt sind nur die beiden geraden Verzerrungsmultipletts Γ_{3g} (oben links und rechts) und Γ_{5g} (unten rechts) relevant.













Für alle Verzerrungstripletts ist jeweils nur eine der Moden dargestellt, weil die beiden anderen Normalkoordinaten sich sofort durch Rotation um eine Würfeldiagonale um Winkel $\pm 2\pi/3$ (d.h. durch zyklische Vertauschung der kartesischen Koordinaten) ergeben. Daher gehören zum Triplett Γ_{5g} , dessen Normalkoordinaten üblicherweise q_4 , q_5 und q_6 genannt werden, die Auslenkungen

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm x} = \pm (0, q_6, q_5)/2$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm y} = \pm (q_6, 0, q_4)/2$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm z} = \pm (q_5, q_4, 0)/2.$$
(11.3)

Dargestellt ist auf der letzten Seite unten rechts die Mode q_6 .

Die Moden des Verzerrungsdubletts Γ_{3g} transformieren sich unter Drehungen komplizierter. Es ist nicht möglich, in diesem Dublett zwei Normalkoordinaten so zu wählen, daß sie durch Drehungen ineinander überführt werden. (Zu Erinnerung: Normalkoordinaten sind reell und sind mit den Auslenkungen durch eine orthogonale Transformation verknüpft.) Daher sind auf der letzten Seite oben zwei Basismoden q_2 (links) und q_3 (rechts) des Dubletts Γ_{3g} dargestellt. Die zugehörigen Auslenkungen sind

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm x} = \pm (\sqrt{3}q_2 - q_3, 0, 0) / \sqrt{12}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm y} = \pm (0, -\sqrt{3}q_2 - q_3, 0) / \sqrt{12}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm z} = \pm (0, 0, 2q_3) / \sqrt{12}.$$
(11.4)

Das Transformationsverhalten der Darstellungen Γ_3 und Γ_5 sei hier kurz erläutert, weil es für das Auffinden von Invarianten benötigt werden wird. Da die Oktaedergruppe von zwei Elementen (durch Bildung von Produkten) erzeugt wird, z.B. von der $\pi/2$ -Drehung um die z-Achse $R_z(\pi/2)$ und der $\pi/2$ -Drehung um die x-Achse $R_x(\pi/2)$, genügt die Darstellung dieser beiden Drehungen. Die Darstellung von Γ_3 kann durch Anwendung der beiden Drehungen auf die Auslenkungen (11.4) (oder auch auf die in Tabelle 9.1 für Γ_3 angegebenen beiden harmonischen Polynome) abgelesen werden:

$$R_{z}(\pi/2): \quad q_{2} \to -q_{2}, \qquad q_{3} \to q_{3}$$

$$R_{x}(\pi/2): \quad q_{2} \to \frac{1}{2}(q_{2} - \sqrt{3}q_{3}), \quad q_{3} \to -\frac{1}{2}(\sqrt{3}q_{2} + q_{3}). \qquad (11.5)$$

Die Darstellung von Γ_5 gewinnen wir durch Anwendung der beiden Drehungen auf die Auslenkungen (11.3) (oder auch auf die in Tabelle 9.1 für Γ_5 angegebenen drei harmonischen Polynome) und erhalten

$$R_{z}(\pi/2): \quad q_{4} \to -q_{5}, \quad q_{5} \to q_{4}, \quad q_{6} \to -q_{6} R_{x}(\pi/2): \quad q_{4} \to -q_{4}, \quad q_{5} \to -q_{6}, \quad q_{6} \to q_{5}.$$
(11.6)

Daß die Verzerrungen (11.3) und (11.4) tatsächlich Aufspaltungen von 3d-Multipletts erzeugen können, die linear in den Normalkoordinaten sind, kann man

durch reine Symmetriebetrachtungen erschließen. Die Störung erzeugt ein Pseudopotential (8.3), das invariant unter der Gruppe O_h ist, wenn man die Transformation gleichzeitig auf das Oktaeder und die Normalkoordinaten anwendet. Um in Γ_{3g} oder in Γ_{5g} lineare invariante Pseudopotentiale $V_{3d}^{(1)}$ zu erhalten, muß man die Normalkoordinaten mit entsprechenden Darstellungen aus (8.3) kombinieren. (Dies folgt aus Tabelle 9.4, weil die Darstellung Γ_1 nur mittels $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ und $\Gamma_5 \times \Gamma_5$ erhalten werden kann.) Aus Tabelle 9.3 lesen wir weiter ab, daß die Darstellungen Γ_3 und Γ_5 in den Pseudopotentialen zweiter (L = 2) und vierter (L = 4) Ordnung je einmal vorkommen. Daher gibt es Paare von Pseudopotentialen (V_2, V_3), die sich wie das Paar (q_2, q_3) nach (11.5) transformieren, sowie Tripletts von Pseudopotentialen (V_4, V_5, V_6), die sich wie das Tripel (q_4, q_5, q_6) nach (11.6) transformieren, mit denen die linearen Invarianten gebildet werden können. Anhand von (11.5) bzw. (11.6) prüft man leicht nach, daß die Invarianten die einfachst denkbare Form

$$V_{3d}^{(1)} = \underbrace{(V_2 \cdot q_2 + V_3 \cdot q_3)}_{\Gamma_3 \times \Gamma_3} + \underbrace{(V_4 \cdot q_4 + V_5 \cdot q_5 + V_6 \cdot q_6)}_{\Gamma_5 \times \Gamma_5}$$
(11.7)

haben. Auch die elastische potentielle Energie aufgrund der Auslenkung der Ionen muß in harmonischer Näherung aus quadratischen Invarianten bestehen und hat deshalb die Form

$$V_{\rm el} = c_3 \cdot \underbrace{(q_2^2 + q_3^2)}_{\Gamma_3 \times \Gamma_3} + c_5 \cdot \underbrace{(q_4^2 + q_5^2 + q_6^2)}_{\Gamma_5 \times \Gamma_5}.$$
 (11.8)

Die Pseudopotentiale in (11.7) kann man durch Entwicklung des elektrostatischen Potentials im Punktladungsmodell wie am Ende des Kapitels 8 erläutert erzeugen. Man erhält so (siehe auch schon (8.11) und (8.13))

$$V_{2} = a_{2} \cdot \sqrt{3} (x^{2} - y^{2}) + a_{4} \cdot \sqrt{3} (x^{4} - y^{4} - 6z^{2}(x^{2} - y^{2}))$$

$$V_{3} = a_{2} \cdot (2z^{2} - x^{2} - y^{2}) + a_{4} \cdot (2z^{4} - x^{4} - y^{4} + 6(2x^{2}y^{2} - z^{2}x^{2} - y^{2}z^{2}))$$
(11.9)

und

$$V_{4} = a_{2} \cdot yz + a_{4} \cdot yz(6x^{2} - y^{2} - z^{2})$$

$$V_{5} = a_{2} \cdot zx + a_{4} \cdot zx(6y^{2} - z^{2} - x^{2})$$

$$V_{6} = a_{2} \cdot xy + a_{4} \cdot xy(6z^{2} - x^{2} - y^{2}).$$

(11.10)

Zur Berechnung der Aufspaltung der orbitalen Multipletts werden wir Matrixelemente der Potentiale V_k innerhalb dieser Multipletts brauchen, die also von der Gestalt $\langle \Gamma_i | V(\Gamma_j) | \Gamma_i \rangle$ sind. Solche Matrixelemente sind bis auf einen Vorfaktor wieder vollständig durch die Symmetrie festgelegt und ergeben sich aus einem entsprechenden Wigner-Eckart-Theorem. Zur Bestimmung der zugehörigen verallgemeinerten Clebsch-Gordan-Koeffizienten (für die Oktaedergruppe) genügt die Berechnung der Matrixelemente für den einfachsten Fall, der hier durch die obigen Pseudopotentiale zweiter Ordnung gegeben ist. Die Matrixelemente verschwinden insbesondere, wenn die Darstellung Γ_j in dem Tensorprodukt $\Gamma_i \times \Gamma_i$ nicht enthalten ist. Aus Tabelle 9.4 lesen wir daher ab, daß das Verzerrungstriplett Γ_{5g} keine lineare Aufspaltung des orbitalen Dubletts Γ_3 erzeugt. ($\Gamma_3 \times \Gamma_3$ enthält Γ_5 nicht.) Wir werden jetzt zunächst den Jahn-Teller-Effekt der orbitalen Dubletts Γ_3 durch die Verzerrungen Γ_{3g} untersuchen.

Aufspaltung von Γ_3 -Dubletts:

Nach obigem können Γ_3 -Dubletts nur durch die Verzerrungen Γ_{3g} linear aufgespalten werden. Zur Berechnung der Aufspaltung brauchen wir die Matrixelemente des Pseudopotentials (11.7) innerhalb des Γ_3 -Dubletts. Wir wählen die beiden orthonormierten Basisvektoren $|\epsilon\rangle = \sqrt{3}(x^2 - y^2)$ und $|\theta\rangle = (2z^2 - x^2 - y^2)$ und erhalten in dieser Basis die (2×2) -Matrix

(-)

$$(V_{3d}^{(1)})_{\Gamma_3} \equiv \begin{pmatrix} \langle \epsilon | V_{3d}^{(1)} | \epsilon \rangle & \langle \epsilon | V_{3d}^{(1)} | \theta \rangle \\ \langle \theta | V_{3d}^{(1)} | \epsilon \rangle & \langle \theta | V_{3d}^{(1)} | \theta \rangle \end{pmatrix} = a \cdot \begin{pmatrix} q_3 & q_2 \\ q_2 & -q_3 \end{pmatrix}$$
(11.11)

mit den Eigenwerten $\Delta E_{\pm} = \pm |a| \sqrt{q_2^2 + q_3^2}$, die die lineare Aufspaltung des orbitalen Dubletts mit der Verzerrung zum Ausdruck bringen. Für das folgende ist es nützlich, die beiden Normalkoordinaten q_2 und q_3 nach der Vorschrift

$$q_2 = \rho \sin \phi, \qquad q_3 = \rho \cos \phi \tag{11.12}$$

durch Polarkoordinaten zu ersetzen. Damit erhalten wir für die Energieänderung des Systems im Grundzustand aufgrund der Verzerrung, die sich aus dem Energiegewinn des magnetischen Ions im orbitalen Grundzustand und dem Energieverlust an elastischer Energie zusammensetzt, den einfachen Ausdruck

$$E(q_2, q_3) = -|a|\rho + c_3\rho^2, \qquad (11.13)$$

der nicht vom Polarwinkel ϕ abhängt. Das Energieminimum wird bei $\rho = |a|/2c_3$ erreicht. Ein Jahn-Teller-Effekt ist damit bestätigt, allerdings bleibt eine symmetriebedingte Entartung bestehen, weil für alle Werte des Polarwinkels ϕ dieselbe Energieabsenkung erzielt wird.

Um die Aufhebung der verbliebenen Entartung zu verstehen, muß man zu höheren Ordnungen in den Auslenkungen gehen. In der elastischen Energie (11.8) muß man über die harmonische Näherung hinausgehen und in der Kristallfeldaufspaltung über die lineare Näherung. Die Suche nach dem allgemeinsten Polynom vierter Ordnung in q_2 und q_3 , das unter den Transformationen (11.5) invariant ist, ergibt das anharmonische elastische Potential

$$V_{\rm el} = c_3^{(2)} \cdot (q_2^2 + q_3^2) + c_3^{(3)} \cdot q_3(q_3^2 - 3q_2^2) + c_3^{(4)} \cdot (q_2^2 + q_3^2)^2$$

= $c_3^{(2)} \cdot \rho^2 + c_3^{(3)} \cdot \rho^3 \cos 3\phi + c_3^{(4)} \cdot \rho^4.$ (11.14)

Der Term dritter Ordnung hängt vom Polarwinkel ab und wird zur Aufhebung der verbliebenen Entartung beitragen. Die geometrische Bedeutung der $2\pi/3$ – Periodizität dieses Terms wird verständlich, wenn man die Gleichungen (11.4) in die Polarkoordinaten (11.12) umschreibt:

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm x} = \pm (\rho \cos(\phi - 2\pi/3), 0, 0) / \sqrt{3}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm y} = \pm (0, \rho \cos(\phi + 2\pi/3), 0) / \sqrt{3}$$

$$\Delta \mathbf{R}_{\pm z} = \pm (0, 0, \rho \cos \phi) / \sqrt{3}.$$

(11.15)

Die Ersetzung von ϕ durch $\phi - 2\pi/3$ entspricht einer zyklischen Permutation der kartesischen Koordinaten, d.h. einer Symmetrieoperation der Oktaedergruppe.

Zur Verallgemeinerung des Pseudopotentials (11.7) auf höhere Ordnungen in den Verzerrungen brauchen wir entsprechende Paare von Ausdrücken, die sich nach Γ_3 wie in (11.5) transformieren. Die Darstellungsprodukte $\Gamma_3 \times \Gamma_3$ und $\Gamma_3 \times \Gamma_3 \times \Gamma_3$ Γ_3 erzeugen je ein solches Paar in zweiter und in dritter Ordnung, obwohl die Darstellung Γ_3 in $\Gamma_3 \times \Gamma_3 \times \Gamma_3$ zweimal enthalten ist. Man erhält

$$q_2^{(2)} = 2q_2q_3 = \rho^2 \sin 2\phi, \qquad q_3^{(2)} = q_2^2 - q_3^2 = -\rho^2 \cos 2\phi; q_2^{(3)} = q_2(q_2^2 + q_3^2) = \rho^3 \sin \phi, \qquad q_3^{(3)} = q_3(q_2^2 + q_3^2) = \rho^3 \cos \phi.$$
(11.16)

Damit verallgemeinert sich die erste Invariante im Pseudopotential (11.7) zu

$$V_{3d}^{(3)} = (V_2^{(1)} \cdot q_2 + V_3^{(1)} \cdot q_3) + (V_2^{(2)} \cdot q_2^{(2)} + V_3^{(2)} \cdot q_3^{(2)}) + (V_2^{(3)} \cdot q_2^{(3)} + V_3^{(3)} \cdot q_3^{(3)}) \quad (11.17)$$

und wir erhalten als Verallgemeinerung von (11.11) die Aufspaltungsmatrix dritter Ordnung

$$(V_{3d}^{(3)})_{\Gamma_3} = a^{(1)} \cdot \begin{pmatrix} q_3 & q_2 \\ q_2 & -q_3 \end{pmatrix} + a^{(2)} \cdot \begin{pmatrix} q_2^2 - q_3^2 & 2q_2q_3 \\ 2q_2q_3 & -(q_2^2 - q_3^2) \end{pmatrix} + a^{(3)} \cdot \begin{pmatrix} q_3(q_2^2 + q_3^2) & q_2(q_2^2 + q_3^2) \\ q_2(q_2^2 + q_3^2) & -q_3(q_2^2 + q_3^2) \end{pmatrix}.$$
(11.18)

Die Säkulargleichung für die Eigenwerte ΔE dieser Matrix ist

$$\Delta E^2 = a^{(1)2} \rho^2 - 2a^{(1)} a^{(2)} \rho^3 \cos 3\phi + (a^{(2)2} + 2a^{(1)} a^{(3)}) \rho^4 + \dots$$
(11.19)

und daher lautet die Entwicklung für die Eigenwerte bis zur dritten Ordnung

$$\Delta E_{\pm} = \pm |a^{(1)}| \rho \Big[1 - \frac{a^{(2)}}{a^{(1)}} \rho \cos 3\phi + \frac{a^{(2)2} \sin^2 3\phi + 2a^{(1)} a^{(3)}}{2a^{(1)2}} \rho^2 \Big].$$
(11.20)

Die nichtlinearen Beiträge zur Kristallfeldaufspaltung heben die Entartung also ebenfalls auf.

Insgesamt lehrt uns die obige Analyse, daß die minimale Energie nur bei $\phi = 0$ oder bei $\phi = \pi$ (und äquivalenten Werten, siehe (11.15)) liegen kann. Dies entspricht mit $q_2 = 0$ einer durch q_3 allein beschriebenen tetragonalen Verzerrung des Oktaeders. Das Vorzeichen der Verzerrung hängt von den Vorzeichen

der obigen Entwicklungskoeffizienten ab, nämlich vom Vorzeichen von $a^{(2)}/a^{(1)}$ und von $c_3^{(3)}$. Das Experiment zeigt für Cu^{2+} – und für Mn^{3+} –Ionen immer eine **tetragonale Streckung** der Oktaeder (d.h. $q_3 > 0$). Im Punktladungsmodell findet man allerdings $a^{(2)}/a^{(1)} > 0$, wodurch bei kleinen Verzerrungen $q_3 < 0$ favorisiert würde. Es ist jedoch ziemlich offensichtlich, daß die kovalenten Beiträge zur Kristallanisotropie hier auch sehr wichtig sind und die subtilen Effekte höherer Ordnung stark beeinflussen können. Bei einer uniaxialen Streckung des Sauerstoffionenoktaeders rücken die vier Ionen senkrecht zur tetragonalen Achse näher an das magnetische Ion heran und verstärken ihre kovalente Bindung mit dem $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ –Orbital.

Bei vorgegebener Verzerrung kann man die qualitativen Züge der Niveauaufspaltung verläßlich aus dem Punktladungsmodell ablesen. Das Niveauschema im Löcherbild für ein Cu^{2+} –Ion in einem tetragonal in z–Richtung gestreckten Sauerstoffoktaeder ist in der folgenden Figur skizziert.



Das Elektron im Teilchenniveau $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ streckt seine Ladungen den nächstliegenden Sauerstoffionen direkt entgegen und hat deshalb die höchste Energie, d.h. das entsprechende Lochniveau hat wegen (8.6) die niedrigste Energie. Das Loch im Cu^{2+} -Ion besetzt also das Orbital $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$.

Für das Ion Mn^{3+} im tetragonal in z-Richtung gestreckten Sauerstoffionenoktaeder benutzen wir wie früher das Teilchenbild und erhalten ein sehr ähnliches Niveauschema wie beim Cu^{2+} , aber mit invertierter Aufspaltung der kubischen Multipletts. Das vierte 3d-Elektron besetzt das Orbital $2z^2 - x^2 - y^2$, wie in der folgenden Figur (Bild der Einteilchenenergien!) gezeigt.



Wenn ein einzelnes Cu^{2+} - oder Mn^{3+} -Ion mit seinem O_6 -Käfig in einer kubischen Umgebung sitzt, kann der Käfig sich in 3 äquivalente Richtungen (x, y oder z)strecken. Zwischen den 3 äquivalenten Minima der potentiellen Energie der Ionen

kann das System aufgrund der kinetischen Energie der Ionen tunneln und man spricht in diesem Fall vom **dynamischen Jahn–Teller–Effekt**. Wenn jedoch ein vernetztes Gitter von CuO_6 –Oktaedern vorliegt, können alle Oktaeder sich gleichzeitig verzerren und eine spontane Brechung der Kristallsymmetrie bewirken. In diesem Fall spricht man von einem **kollektiven Jahn–Teller–Effekt**.

Den Ubergang von einer kubischen Phase in eine tetragonale Phase aufgrund eines kollektiven Jahn-Teller-Effekts kann man durch ein Landaufunktional beschreiben, in dem man die involvierten Moden q_2 und q_3 als Ordnungsparameter benutzt. Das Landaufunktional der freien Energie setzt sich aus einem elastischen Potential (11.14) und einer freien Energie der magnetischen Ionen zusammen. Mit der Matrix (11.18) als Hamiltonoperator h für ein magnetisches Ion ergibt sich die freie Energie (pro magnetisches Ion) als

$$f_{ion} = -\frac{1}{\beta} \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta h} = -\frac{1}{\beta} \ln 2 \cosh \beta |\Delta E|$$

$$\sim \begin{cases} -|\Delta E| & (|\Delta E| \gg k_B T) \\ -\frac{\Delta E^2}{2k_B T} - k_B T \ln 2 & (|\Delta E| \ll k_B T). \end{cases}$$
(11.21)

Wegen (11.19) bekommt daher die Landauentwicklung der freien Energie die Gestalt

$$f(q_2, q_3) = V_{\rm el}(q_2, q_3) + f_{ion} = \frac{a(T)}{2}\rho^2 - \frac{b(T)}{3}\rho^3 \cos 3\phi + \frac{c(T)}{4}\rho^4 + \dots \quad (11.22)$$

Hierbei kann man nach der obigen Diskussion damit rechnen, daß bei hohen Temperaturen a, b, c > 0 gilt. Mit fallender Temperatur wird a(T) durch den Beitrag $-\Delta E^2/2k_BT$ reduziert. Bei $4ac \leq b^2$ entsteht für $\phi = 0$ ein lokales Minimum bei einem positiven Wert des Ordnungsparameters ρ , das für $9ac < 2b^2$ zum absoluten Minimum wird, bevor a negativ wird ($\rho = 3a/b$ für $9ac = 2b^2$). Wegen der Anwesenheit des Terms dritter Ordnung im Ordnungsparameter hat man also immer einen Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten.

<u>Aufspaltung von Γ_5 -Tripletts:</u>

Die Untersuchung der Aufspaltung von Γ_5 -Tripletts gestaltet sich einfacher als die von Γ_3 -Dubletts, weil die Theorie niedrigster Ordnung in den Verzerrungen ausreicht. Allerdings erzeugt, wie oben diskutiert, sowohl das Verzerrungsdublett Γ_{3g} wie auch das Verzerrungstriplett Γ_{5g} einen Jahn-Teller-Effekt. Wir müssen daher beide Kopplungen diskutieren. Als Basiszustände des Γ_5 -Tripletts wählen wir die drei Zustände

$$|\tilde{x}\rangle \doteq |yz\rangle, \quad |\tilde{y}\rangle \doteq |zx\rangle, \quad |\tilde{z}\rangle \doteq |xy\rangle.$$
 (11.23)

Für die Berechnung der linearen Aufspaltung unter dem Verzerrungsdublett Γ_{3g} und dem Triplett Γ_{5g} erhalten wir in dieser Basis in Analogie zu (11.11) die (3×3)– Matrix

$$(V_{3d}^{(1)})_{\Gamma_5} = a_3 \begin{pmatrix} \sqrt{3}q_2 - q_3 & 0 & 0\\ 0 & -\sqrt{3}q_2 - q_3 & 0\\ 0 & 0 & 2q_3 \end{pmatrix} + a_5 \begin{pmatrix} 0 & q_6 & q_5\\ q_6 & 0 & q_4\\ q_5 & q_4 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (11.24)

Daß die gewählten Basiszustände (11.23) unter den Γ_{3g} -Verzerrungen Kristallfeldeigenzustände sind (die erste Matrix in (11.24) ist diagonal), folgt aus der Symmetrie: Das Γ_{3g} -verzerrte Oktaeder hat immer orthorhombische Symmetrie. Daher können die Eigenfunktionen als simultane Eigenfunktionen unter den Spiegelungen an den Koordinatenebenen (d.h. als gerade oder ungerade Zustände unter diesen Spiegelungen) gewählt werden. Während die beiden Verzerrungsmultipletts in der elastischen Energie (11.8) unabhängig voneinander sind, werden sie bei der Diagonalisierung der Kopplungsmatrix (11.24) auf komplexe Weise miteinander verschränkt, weil die beiden Matrizen in (11.24) nicht miteinander vertauschen.

Aus dem Punktladungsmodell lesen wir ab, daß die beiden Kopplungskonstanten a_3 und a_5 positiv sind. Wir wollen zwecks Vereinfachung der folgenden Gleichungen diese Kopplungskonstanten durch geeignete Umskalierung der Auslenkungen q_i auf die Werte $a_3 = 1$ und $a_5 = \sqrt{3}$ festlegen. Die elastische Energie (11.8) erhält dadurch umskalierte elastische Konstanten, für die wir die Bezeichungen $\tilde{c}_3 \doteq c_3/a_3^2$ und $\tilde{c}_5 \doteq 3c_5/a_5^2$ einführen.

Die charakteristische Gleichung für die Eigenwerte $E_1 \leq E_2 \leq E_3$ der Kristallfeldmatrix (11.24) lautet mit $a_3 = 1$ und $a_5 = \sqrt{3}$

$$E^{3} - 3(q_{2}^{2} + q_{3}^{2} + q_{4}^{2} + q_{5}^{2} + q_{6}^{2})E - 2q_{3}(q_{3}^{2} - 3q_{2}^{2}) - 6\sqrt{3}q_{4}q_{5}q_{6} + 3q_{3}(2q_{6}^{2} - q_{4}^{2} - q_{5}^{2}) + 3\sqrt{3}q_{2}(q_{4}^{2} - q_{5}^{2}) = 0.$$
(11.25)

Wegen des Verschwindens des E^2 -Terms gilt für die Summe der drei Eigenwerte $E_1 + E_2 + E_3 = 0$. Wir sind an dem tiefstmöglichen Eigenwert bei vorgegebenem $\rho^2 = q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 + q_5^2 + q_6^2$ interessiert. Aus dem Koeffizienten von E in (11.25) lernen wir $-3\rho^2 = E_1(E_2 + E_3) + E_2E_3 = -E_1^2 + E_2E_3 \leq -E_1^2 + (E_2 + E_3)^2/4 = -3E_1^2/4$. Dabei gilt das Gleichheitszeichen genau dann, wenn $E_2 = E_3$, und der tiefste Eigenwert ist $E_1 = -2\rho$ (mit $E_2 = E_3 = \rho$). Damit entsteht immer ein nicht entarteter orbitaler Grundzustand. Der inhomogene Term in (11.25) hat dann wegen $0 \leq -E_1E_2E_3 \leq -E_1^3/4$ den maximal möglichen Wert $2\rho^3$. Zur Bestimmung des Jahn-Teller-Effekts brauchen wir jetzt nur noch die Verzerrungen zu finden, bei denen der inhomogene Term diesen Maximalwert hat. Wir werden zunächst die Jahn-Teller-Effekte der beiden Multipletts getrennt untersuchen, indem wir annehmen, daß die Verzerrungen des anderen Multipletts verschwinden.

Wir betrachten zuerst die Kopplung an das Verzerrungsdublett Γ_{3g} . Für $q_4 = q_5 = q_6 = 0$ hat die Eigenwertgleichung (11.25) die einfachen Lösungen

$$E = \begin{cases} 2q_3 = 2\rho\cos\phi\\\sqrt{3}q_2 - q_3 = 2\rho\cos(\phi - 2\pi/3)\\-\sqrt{3}q_2 - q_3 = 2\rho\cos(\phi + 2\pi/3), \end{cases}$$
(11.26)

wobei wir wieder die Polarkoordinaten aus (11.12) verwendet haben. Die Minimierung der Gesamtenergie, die sich aus der tiefsten Kristallfeldenergie in (11.26)und der elastischen Energie (11.8) zusammensetzt, ergibt hier anstelle von (11.13) die Grundzustandsenergie



Wie in der obigen Figur dargestellt hat die Energie (11.26) bei vorgebenem ρ drei äquivalente Minima bei den Winkeln $\phi = \pi$ und $\phi = \pm \pi/3$, deren Bedeutung wir anhand der Gleichungen (11.15) verstehen. Die Jahn-Teller-Verzerrung ist hier also eine **uniaxiale tetragonale Stauchung** in Richtung einer der drei Koordinatenachsen. Es ergibt sich ein gegenüber dem oben für $3d^4$ gezeigten invertiertes Niveauschema, das für die Konfiguration $3d^1$ (z.B. V^{4+}) in der folgenden Figur gezeigt ist, wobei die angegebenen Eigenfunktionen dem Fall einer Stauchung der z-Achse entsprechen.



Das obige Niveauschema gilt gleichermaßen für Ionen der Konfiguration $3d^6$.

Zur Untersuchung der Kopplung an das Verzerrungstriplett Γ_{5g} (unter der Annahme $q_2 = q_3 = 0$) brauchen wir die Maxima $2\rho^3$ des inhomogenen Terms $-6\sqrt{3}q_4q_5q_6$ der Säkulargleichung. Wir finden vier äquivalente Verzerrungsmuster

$$q_{4} = q_{5} = q_{6} = -\rho/\sqrt{3}$$

$$q_{4} = -q_{5} = -q_{6} = -\rho/\sqrt{3}$$

$$-q_{4} = -q_{5} = q_{6} = -\rho/\sqrt{3}$$

$$-q_{4} = q_{5} = -q_{6} = -\rho/\sqrt{3},$$
(11.28)

die man sich anhand von (11.3) als **trigonale Stauchungen** einer der vier Würfeldiagonalen des kubischen Koordinatensystems veranschaulichen kann und die der Energie

$$E_{\min}^{(\Gamma_5)} = -1/\tilde{c}_5 \qquad (\rho = 1/\tilde{c}_5) \tag{11.29}$$

entsprechen. Das resultierende Niveauschema mit den orbitalen Eigenfunktionen ist in der folgenden Figur gezeigt. Das Γ_3 -Dublett wird bei dieser Verzerrung nicht aufgespalten. Wiederum gilt dieses Niveauschema auch für die Konfiguration $3d^6$.



Da wir hier im Gegensatz zu Gleichung (11.26) keine explizite Formel für den tiefsten Eigenwert der Kopplungmatrix (11.24) bei beliebigen Verzerrungen haben, veranschaulichen wir in der folgenden Figur die Abhängigkeit dieses Eigenwerts von zwei Polarwinkeln ψ und χ , die in naheliegender Weise folgendermaßen definiert sind:

$$q_4 = \rho \sin \psi \cos \chi, \quad q_5 = \rho \sin \psi \sin \chi, \quad q_6 = \rho \cos \psi. \tag{11.30}$$



Gezeigt ist das Sphäroid, das die Spitze eines Vektors beschreibt, dessen Richtung durch die Polarwinkel gegeben ist und dessen Länge gleich dem Betrag des tiefsten Eigenwerts für diese Polarwinkel (bei festem ρ) ist. Die vier breiten Auswölbungen

in Richtung von vier der acht Würfelecken entsprechen den vier äquivalenten Minima der Energie für trigonale Stauchungen, während die vier spitzen Einwölbungen in Richtung der vier anderen Würfelecken Maxima des tiefsten Eigenwerts für trigonale Dehnungen anzeigen.

Durch Vergleich der Energien (11.26) und (11.29) können wir entscheiden, welches der beiden Verzerrungsmultipletts die tiefste Energie liefert: für $\tilde{c}_3 < \tilde{c}_5$ ist die Jahn-Teller-Verzerrung eine tetragonale Stauchung Γ_{3g} (3 entartete Verzerrungsmuster), für $\tilde{c}_3 > \tilde{c}_5$ eine trigonale Stauchung Γ_{5g} (4 entartete Verzerrungsmuster). Die sorgfältige Analyse der Säkulargleichung (11.25) im allgemeinen Fall liefert keine Lösungen mit tieferen Energien. Nur für den nichtgenerischen Fall $\tilde{c}_3 = \tilde{c}_5$, in dem die beiden obigen Lösungen energetisch entartet sind, gibt es zusätzliche einparametrige Kontinua von simultanen Γ_{3g} - und Γ_{5g} -Verzerrungen mit derselben Energie, die möglicherweise auf eine versteckte Symmetrie in der Gleichung (11.25) hinweisen.

<u>Aufspaltung von Γ_4 -Tripletts:</u>

Dieser Fall bezieht sich auf die Konfigurationen $3d^2$ und $3d^7$. Die Analyse verläuft in enger Analogie zur Aufspaltung von Γ_5 -Tripletts. Hier ist nur nicht die tiefste Orbitalenergie, sondern die Summe der Energien für die beiden tiefsten Orbitale zu minimieren. Dies erreicht man, indem man die oben gefundenen Aufspaltungen der Orbitalniveaus auf den Kopf stellt, d.h. man erhält das Minimum von $E_1 + E_2$ für $E_1 = E_2 = -\rho$ und $E_3 = 2\rho$. Für Γ_{3g} -Verzerrungen wird diese Niveauaufspaltung durch eine **tetragonale Streckung** (anstelle der tetragonalen Stauchung) erzielt. Die Jahn-Teller-Energie ist dieselbe wie in Gleichung (11.27) und das Niveauschema der Einteilchenniveaus ist in der folgenden Figur gezeigt, wobei die Wellenfunktionen wieder für eine tetragonale Streckung in Richtung der z-Achse angegeben sind.



Der Γ_4 -Grundzustand entsteht im Grenzfall starken kubischen Kristallfeldes (siehe die Brechung der 2. Hundschen Regel, Kapitel 10) durch Füllen der beiden tiefsten Niveaus yz und zx. (Dies entspricht dem Zustand $|z, 1\rangle$ in Gleichung (10.3).) Das Schema gilt auch für die Konfiguration $3d^7$.

Im Falle mittelstarken Kristallfeldes bleiben die beiden Zustände in (10.3) auch bei beliebiger Γ_{3g} -Verzerrung Eigenzustände. Die folgende Figur (nach Gleichung (11.33)) zeigt die Niveauaufspaltungen für die oben diskutierte tetragonale Streckung, für die die 2-Teilchen-Eigenzustände die Symmetrie $\Gamma_2(D_4)$ besitzen (links $|z,1\rangle$, rechts $|z,2\rangle$). Hierbei kommt neben der Aufspaltung (11.26) des Γ_5 -Tripletts auch die in (11.13) angegebene Aufspaltung des Γ_3 -Dubletts zum Tragen. Für beliebige Γ_{3g} -Verzerrungen ist die Aufspaltung des Γ_3 -Dubletts in den hier gewählten (um den Parameter a_3 aus (11.24) skalierten Einheiten) durch

$$\Delta E_{\Gamma_3} = 2\rho\,\alpha\tag{11.31}$$

gegeben, wobei die Zahl α die relative Größe der ϕ -unabhängigen Γ_3 -Aufspaltung parametrisiert. Eine um diese Aufspaltungen modifizierte Wiederholung der Herleitung der Grundzustandsenergie (10.5) ergibt die Jahn-Teller-Energie

$$\Delta E_{4-} = \rho \Big[\frac{\alpha}{2} - \frac{\frac{3}{5} \Delta_{PF} + \Delta_{35}}{2\sqrt{\Delta_{PF}^2 + \frac{6}{5} \Delta_{PF} \Delta_{35} + \Delta_{35}^2}} (4\cos\phi + \alpha) \Big], \qquad (11.32)$$

die unverändert ihr Minimum bei $\phi = 0$ (und den äquivalenten Werten $\phi = \pm 2\pi/3$) hat. Der Energiegewinn durch den Jahn-Teller-Effekt wird durch die Beimischung des Zustandes $|z, 2\rangle$ abgeschwächt. Im ungünstigsten Grenzfall $\Delta_{35}/\Delta_{PF} \rightarrow 0$ erhalten wir (bei 20 %-iger Beimischung)

$$\Delta E_{4-} = \rho \Big[\frac{\alpha}{5} - \frac{6}{5} \cos \phi \Big].$$
 (11.33)



Im Falle von Γ_{5g} -Verzerrungen erwartet man nun eine **trigonale Streckung**, die Jahn-Teller-Energie ist im Grenzfall starken kubischen Kristallfeldes durch Gleichung (11.29) gegeben und das Schema der Einteilchenniveaus zeigt die folgende Figur. Im Grundzustand sind die beiden tiefsten Niveaus gefüllt. Für die Konfiguration $3d^7$ sind diese doppelt gefüllt und alle anderen einfach.



Im Falle eines mittelstarken kubischen Kristallfeldes wird auch hier eine zweite Kristallniveaukonfiguration beigemischt, die aus der folgenden Figur, die wieder den Fall der trigonalen Streckung zeigt, zu entnehmen ist. Die Beimischung unterscheidet sich aber von derjenigen im Falle der Γ_{3g} -Verzerrung. Hier haben die beiden orbitalen Dubletts, die aus dem Triplett $\Gamma_5(O)$ und dem Dublett $\Gamma_3(O)$ hervorgehen, beide die Symmetrie $\Gamma_3(D_3)$. Durch Besetzung dieser beiden Dubletts mit zwei Elektronen kann man insgesamt drei orbital eindeutige 2-Teilchen-Zustände mit Spin 1 und der Symmetrie $\Gamma_2(D_3)$ bilden. In der Figur sind nur die beiden Konfigurationen gezeigt, die durch die 2. Hundsche Regel gemischt werden. Die dritte Konfiguration, in der beide Elektronen in dem oberen $\Gamma_3(O)$ -Niveau sitzen, wird nur durch das trigonale Kristallfeld in höherer Ordnung beigemischt. Man erkennt schon qualitativ, daß die Beimischung der rechten Konfiguration hier den Jahn-Teller-Effekt viel weniger abschwächen wird als in Gleichung (11.32). Die entsprechende Wiederholung der zu (10.5) führenden Rechnung ergibt hier anstelle von (11.32) die Absenkung

$$\Delta E_{4-} = -\rho \left[\frac{3}{2} + \frac{\frac{3}{5}\Delta_{PF} + \Delta_{35}}{2\sqrt{\Delta_{PF}^2 + \frac{6}{5}\Delta_{PF}\Delta_{35} + \Delta_{35}^2}}\right] = \begin{cases} -2\rho & (\Delta_{PF} \to 0) \\ -\frac{9}{5}\rho & (\Delta_{35} \to 0) \end{cases}, (11.34)$$

die selbst im ungünstigsten Fall $\Delta_{35} \ll \Delta_{PF}$ nur um 10% reduziert ist.



In der obigen Diskussion wurde immer angenommen, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung gegen die Jahn-Teller-Aufspaltung vernachlässigbar ist, eine Annahme, die meist gut erfüllt ist. Im nächsten Kapitel werden wir die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf magnetische Ionen mit eindeutigem Orbitalgrundzustand diskutieren. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse dieses Kapitels noch einmal knapp zusammen.

Tabelle 11.1 (Jahn–Teller-Verzerrungen)

Verzmode	orb. Dubl. Γ_3	orb. Tripl. Γ_5	orb. Tripl. Γ_4
Γ_{3g}	tetr. Dehnung	tetr. Stauchung	tetr. Dehnung
$q_3 + iq_2 = \rho e^{i\phi}$	$\phi=0,\pm 2\pi/3$	$\phi=\pi,\pm\pi/3$	$\phi=0,\pm 2\pi/3$
Γ_{5g}	nicht aktiv	trig. Stauchung	trig. Dehnung
$ q_4 = q_5 = q_6 $		$q_4q_5q_6 < 0$	$q_4q_5q_6 > 0$

12. Magnetische Eigenschaften von $3d^9$ - und $3d^1$ -Ionen

In diesem Kapitel werden wir die magnetischen Eigenschaften einzelner 3d-Ionen im Kristall diskutieren. Wir behandeln zunächst exemplarisch ein Cu^{2+} -Ion in einem tetragonal gestreckten Sauerstoffionenoktaeder.

Das freie Cu^{2+} -Ion hat den Gesamtdrehimpuls J = 5/2 und mit dem g-Faktor g = 6/5 schreibt sich die Zeeman-Energie als $E_Z(m) = -g\mu_B mB$ $(m = -5/2, \ldots, 5/2)$. Der g-Faktor nahe bei 1 zeigt, daß das magnetische Moment überwiegend durch orbitale Anteile bestimmt ist. In einem tetragonal gestreckten Sauerstoffionenkäfig besetzt das 3d-Loch jedoch das eindeutig festgelegte energetisch tiefste Orbital $x^2 - y^2$, wodurch das orbitale Moment vollständig unterdrückt wird, und der g-Faktor des resultierenden (S = 1/2)-Dubletts ist g = 2mit der Zeeman-Aufspaltung $E_Z(\nu) = -g\mu_B\nu B$ ($\nu = -1/2, 1/2$). Dies stimmt aber nur in erster Näherung, weil die Kristallfeldaufspaltung Δ nicht unendlich viel größer als die Spin-Bahn-Kopplung ζ_{3d} ist. Reale Cu^{2+} -Ionen erhalten durch Beimischung höherer Orbitale aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung einen von g = 2verschiedenen und gleichzeitig nichtisotropen g-Faktor.

Man könnte spekulieren, ob das (S = 1/2)-Dublett durch die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung nicht auch schon aufgespalten werden kann. Daß dies nicht geschieht, beruht auf der Zeitumkehrinvarianz und ist Inhalt des **Theorems von Kramers**:

Ionen mit ungerader Elektronenzahl haben in beliebiger Umgebung immer paarweise entartete Eigenzustände.

Diese Aussage nutzt nur die Zeitumkehrinvarianz des Hamiltonoperators \mathcal{H} . Um den Zeitumkehroperator Θ zu definieren, stellen wir uns vor, daß wir die Zustände eines quantenmechanischen Systems von N Elektronen in der Ortsdarstellung und in der Paulischen Standarddarstellung für den Spin ($\sigma_x = 2s_x$ und $\sigma_z = 2s_z$ reell, $\sigma_y = 2s_y$ rein imaginär) beschreiben. Wir definieren

$$\Theta \doteq (\prod_{n=1}^{N} i\sigma_y^n) K_0 = K_0(\prod_{n=1}^{N} i\sigma_y^n)$$
(12.1)

mit dem Operator K_0 der komplexen Konjugation. (Man beachte, daß K_0 kein linearer Operator ist, weil mit einer komplexen Zahl α die Beziehung $\bar{\alpha}K_0 = K_0\alpha$ gilt.) Der Operator $i\sigma_y = R_y(\pi) = e^{i\pi\sigma_y/2}$ beschreibt eine Rotation des Spins um den Winkel π um die *y*-Achse. Er ist reell und vertauscht daher mit K_0 . Wegen $K_0^2 = 1$ und $(i\sigma_y)^2 = -1$ gilt

$$\Theta^2 = (-1)^N. (12.2)$$

Die Interpretation von Θ als Operator der Bewegungsumkehr folgt aus dem Transformationsverhalten der Operatorbasis:

$$\Theta \mathbf{r} \Theta^{-1} = \mathbf{r}, \quad \Theta \mathbf{p} \Theta^{-1} = -\mathbf{p}, \quad \Theta \mathbf{s} \Theta^{-1} = -\mathbf{s}.$$
 (12.3)
Für je zwei Zustände ψ_1 und ψ_2 folgt aus den Beziehungen

<

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle K_0 \psi_1 | K_0 \psi_2 \rangle^* = \langle K_0 \psi_2 | K_0 \psi_1 \rangle \\ \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | \sigma_y^2 \psi_2 \rangle = \langle \sigma_y \psi_1 | \sigma_y \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle i \psi_1 | i \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

die Gleichung

$$\psi_1|\psi_2\rangle = \langle \Theta\psi_1|\Theta\psi_2\rangle^* = \langle \Theta\psi_2|\Theta\psi_1\rangle.$$
(12.4)

Nun gibt es zu jedem Zustand ψ des Systems den zeitumgekehrten Zustand $\bar{\psi} \doteq \Theta \psi$ und man schließt aus (12.4)

(1)
$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \bar{\psi} | \bar{\psi} \rangle$$

(2) $\langle \bar{\psi} | \psi \rangle = \langle \Theta \psi | \Theta \bar{\psi} \rangle = \langle \Theta \psi | \Theta^2 \psi \rangle = (-1)^N \langle \bar{\psi} | \psi \rangle.$
(12.5)

Daher sind die beiden Zustände ψ und $\bar{\psi}$ für ungerade ElektronenzahlN linear unabhängig.

Hamiltonoperatoren \mathcal{H} , die sich aus kinetischer Energie, potentieller Energie und Spin-Bahn-Kopplung zusammensetzen, sind unter der Bewegungsumkehr invariant:

$$\Theta \mathcal{H} \Theta^{-1} = \mathcal{H}. \tag{12.6}$$

(Sie dürfen keine Kopplung an ein äußeres Magnetfeld enthalten.) Ist nun ψ ein Eigenzustand von \mathcal{H} , so folgt wegen

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \Theta \mathcal{H}\Theta^{-1}\Theta|\psi\rangle = \Theta E|\psi\rangle \Rightarrow \mathcal{H}|\bar{\psi}\rangle = E|\bar{\psi}\rangle, \qquad (12.7)$$

daß $\bar{\psi}$ ein Eigenzustand zur selben Energie ist. Damit ist die **Kramers–Ent**artung aller Eigenzustände von Systemen mit ungerader Elektronenzahl gezeigt.

Das (S = 1/2)-Dublett des Ions Cu^{2+} ist ein Beispiel für ein Kramersdublett. Wir wollen jetzt die Beimischung höherer orbitaler Zustände im Grundzustand des Cu^{2+} -Ions und die daraus folgende Modifikation des g-Faktors in erster Ordnung Störungstheorie in der Spin-Bahn-Kopplung ζ_{3d} berechnen, die laut Gleichung (6.7) für Cu^{2+} die Form

$$V = -\zeta_{3d} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \tag{12.8}$$

hat. Wir wählen für die nachfolgenden Berechnungen die folgende reelle normierte Eigenbasis für die Kristallfeldeigenorbitale:

$$|1\rangle = |\sqrt{3}(x^2 - y^2)\rangle \doteq (|2, 2\rangle + |2, -2\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|2\rangle = |(2z^2 - x^2 - y^2)\rangle \doteq |2, 0\rangle$$

$$|3\rangle = |2\sqrt{3}yz\rangle \doteq i(|2, 1\rangle + |2, -1\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|4\rangle = |2\sqrt{3}zx\rangle \doteq -(|2, 1\rangle - |2, -1\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|5\rangle = |2\sqrt{3}xy\rangle \doteq -i(|2, 2\rangle - |2, -2\rangle)/\sqrt{2}.$$

(12.9)

Der erste Rechenschritt besteht in einer Darstellung der Spin–Bahn–Kopplung in dieser Basis, die man leicht findet, weil man die Wirkung des Operators des Bahndrehimpulses I auf die Eigenzustände $|2, m\rangle$ kennt. Man erhält so die hermitesche (5×5) –Matrix

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & is_x & is_y & -2is_z \\ 0 & 0 & \sqrt{3}is_x & -\sqrt{3}is_y & 0 \\ -is_x & -\sqrt{3}is_x & 0 & is_z & -is_y \\ -is_y & \sqrt{3}is_y & -is_z & 0 & is_x \\ 2is_z & 0 & is_y & -is_x & 0 \end{pmatrix},$$
(12.10)

deren Einträge Spinoperatoren sind.

Sei ψ_0 ein Eigenzustand des ungestörten Hamiltonoperators \mathcal{H}_0 mit der Energie E_0 und sei P_0 der Projektor auf diesen Zustand. Dann lehrt uns die quantenmechanische Störungstheorie, daß der Zustand ψ_0 sich aufgrund der Störung V in erster Ordnung in den Zustand

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle - \frac{1 - P_0}{\mathcal{H}_0 - E_0} V |\psi_0\rangle \tag{12.11}$$

entwickelt. Für den ungestörten Hamiltonoperator benutzen wir die Spektraldarstellung

$$\mathcal{H}_0 - E_0 = \sum_i \Delta_i P_i, \qquad (12.12)$$

wo P_i auf den i-ten angeregten Zustand projiziert und Δ_i dessen Anregungsenergie ist. Das Orbitalschema ist in der folgenden Figur zusammen mit den Anregungsenergien Δ_5 und $\Delta_{3,4}$ gezeigt, die in erster Ordnung vorkommen.



Ausgehend von dem ungestörten Grundzustand $|1,\pm z\rangle$, in dem das Loch im Orbital 1 sitzt und der Spin in Richtung $\pm z$ zeigt, erhalten wir den gestörten Grundzustand

$$|\psi,\pm z\rangle = |1,\pm z\rangle \pm \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_5}|5,\pm z\rangle + \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} \left(-i|3,\mp z\rangle \pm |4,\mp z\rangle\right).$$
(12.13)

Hier wurde nur die erste Spalte der Matrix (12.10) gebraucht. Man beachte, daß dem ungestörten Zustand nicht nur Zustände mit den anderen Orbitalen beigemischt werden, sondern auch Zustände mit der entgegengesetzten Spinrichtung. Die gestörten Zustände transformieren sich unter Rotationen genauso wie die ungestörten. Aus der Basis (12.13) können wir uns daher mittels $|\psi, \pm x\rangle = (|\psi, +z\rangle \pm |\psi, -z\rangle)/\sqrt{2}$ und $|\psi, \pm y\rangle = (|\psi, +z\rangle \pm i|\psi, -z\rangle)/\sqrt{2}$ auch die Grundzustände beschaffen, in denen der Spin in Richtung $\pm x$ und $\pm y$ zeigt:

$$|\psi, \pm x\rangle = |1, \pm x\rangle + \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_5} |5, \mp x\rangle \mp \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} (i|3, \pm x\rangle + |4, \mp x\rangle)$$

$$|\psi, \pm y\rangle = |1, \pm y\rangle + \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_5} |5, \mp y\rangle \pm \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} (|3, \mp y\rangle - i|4, \pm y\rangle).$$
(12.14)

Der Operator des magnetischen Moments $\mathbf{M} = \mu_B(\mathbf{l}+2\mathbf{s})$ wirkt in dem zweidimensionalen durch das Kramersdublett (12.13) aufgespannten Raum wie ein beliebiger spurfreier Operator und ist daher durch eine Linearkombination der Komponenten des Spinoperators \mathbf{s} darstellbar. Es muß also einen Tensor $\hat{\mathbf{g}}$ geben, mit dem

$$\mathbf{l} + 2\mathbf{s} = \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{s} \tag{12.15}$$

gilt. Der $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensor hat die Symmetrie des magnetischen Ions. Im vorliegenden Fall tetragonaler Symmetrie sind seine Hauptachsen die Koordinatenachsen x, y, z und er hat in diesen Achsen die Gestalt

$$\hat{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0\\ 0 & g_{\perp} & 0\\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}.$$
 (12.16)

Die beiden unabhängigen Matrixelemente des $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensors können wir nun leicht in erster Ordnung in ζ_{3d} aus den Zuständen (12.13,14) berechnen. Matrixelemente der Komponenten l_j des Bahndrehimpulses lesen wir dabei als Koeffizienten von s_j in der Matrix (12.10) ab. Wir erhalten

$$g_{\parallel} = \pm 2\langle \psi, \pm z | l_z + 2s_z | \psi, \pm z \rangle = 2 + \frac{8\zeta_{3d}}{\Delta_5}$$

$$g_{\perp} = \pm 2\langle \psi, \pm x | l_x + 2s_x | \psi, \pm x \rangle = 2 + \frac{2\zeta_{3d}}{\Delta_{3,4}}.$$
(12.17)

Beide g-Faktoren sind größer als 2, weil dem Spinmoment ein Bahnmoment ferromagnetisch beigemischt ist. Man sieht bei der Berechnung, daß in z-Richtung die Orbitale $|1\rangle \pm i\alpha|5\rangle$ ein Bahnmoment beitragen, in x-Richtung die Orbitale $|1\rangle \mp i\alpha|3\rangle$ und in y-Richtung die Orbitale $|1\rangle \mp i\alpha|4\rangle$. Die Erhöhung von g_{\parallel} ist mindestens viermal so groß wie die von g_{\perp} . Der relative Faktor 4 geht darauf zurück, daß das (1,5)-Matrixelement in (12.10) doppelt so groß wie die Matrixelemente (1,3) und (1,4) ist und daß diese Matrixelemente quadratisch in die Korrekturen in (12.17) eingehen. Die magnetische Suszeptibilität der hier betrachteten Cu^{2+} -Ionen ist ebenfalls ein Tensor mit derselben Symmetrie wie (12.16). In Kenntnis des $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensors können wir ihren Curie-Anteil (7.9) in Analogie zu (7.18,19) leicht berechnen und erhalten

$$\chi_C = \frac{\mu_B^2}{4k_B T} \begin{pmatrix} g_\perp^2 & 0 & 0\\ 0 & g_\perp^2 & 0\\ 0 & 0 & g_\parallel^2 \end{pmatrix}.$$
 (12.18)

Als ein interessantes Anwendungsbeispiel betrachten wir die Spin-Peierls-Verbindung $CuGeO_3$. Sie hat eine orthorhombische Kristallstruktur, bei der CuO_6 -Oktaeder in der *c*-Richtung (senkrecht zur Zeichenebene der folgenden Figur) an Kanten verknüpft sind und so die für die faszinierenden physikalischen Eigenschaften verantwortlichen CuO_2 -Ketten bilden. In der *ab*-Ebene sind die Oktaeder gegen die *a*-Achse um den Winkel $\alpha = 50,1^{\circ}$ in *b*-Richtung alternierend verkippt und an den Spitzen verknüpft. Aufgrund dieser Verknüpfungen sind die Oktaeder nicht nur tetragonal gestreckt, sondern ihre Grundflächen sind in *c*-Richtung um 17% rechteckig gedehnt und gegen die lange Achse um 6, 4° gekippt, so daß der Winkel zwischen der *a*-Achse und dem Normalenvektor der Oktaedergrundfläche $\beta = 56, 5^{\circ}$ ist.



Indem wir diese recht geringen zusätzlichen Verzerrungen ignorieren, wollen wir die magnetischen Momente der Cu^{2+} -Ionen im $CuGeO_3$ durch tetragonale $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensoren vom Typ (12.16) modellieren, deren lange Achsen gegen die *a*-Richtung abwechselnd um die Winkel $\pm \gamma$ verkippt sind und die deshalb im orthorhombischen Koordinatensystem *a*, *b*, *c* die Gestalt

$$\hat{\mathbf{g}}(\pm\gamma) = \begin{pmatrix} g_{\parallel} \cos^2 \gamma + g_{\perp} \sin^2 \gamma & \pm (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cos \gamma \sin \gamma & 0\\ \pm (g_{\parallel} - g_{\perp}) \cos \gamma \sin \gamma & g_{\parallel} \sin^2 \gamma + g_{\perp} \cos^2 \gamma & 0\\ 0 & 0 & g_{\perp} \end{pmatrix}$$
(12.19)

haben. Der Curie-Anteil der Suszeptibilität dieser Oktaeder ist dann nach (12.18)

$$\chi_{C}(\pm\gamma) = \frac{\mu_{B}^{2}}{4k_{B}T} \begin{pmatrix} g_{\parallel}^{2}\cos^{2}\gamma + g_{\perp}^{2}\sin^{2}\gamma & \pm(g_{\parallel}^{2} - g_{\perp}^{2})\cos\gamma\sin\gamma & 0\\ \pm(g_{\parallel}^{2} - g_{\perp}^{2})\cos\gamma\sin\gamma & g_{\parallel}^{2}\sin^{2}\gamma + g_{\perp}^{2}\cos^{2}\gamma & 0\\ 0 & 0 & g_{\perp}^{2} \end{pmatrix}.$$
(12.20)

Die makroskopische Suszeptibilität ergibt sich daraus durch Mittelung über die beiden Vorzeichen des Kippwinkels und ist wie erwartet im Koordinatensystem a, b, c diagonal. Aus den experimentell bekannten Eigenwerten des Suszeptibilitätstensors von $CuGeO_3$ ergeben sich die makroskopischen g-Faktoren $g_a = 2,15$, $g_b = 2,23$ und $g_c = 2,05$. Aus (12.20) lesen wir nunmehr ab, daß $g_{\perp} = g_c = 2,05$ und $g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2 = g_a^2 + g_b^2$, also $g_{\parallel} = 2,32$. Wenn wir jetzt den Winkel γ so bestimmen, daß g_a und g_b die experimentellen Werte annehmen, erhalten wir mit $\gamma = 53,4^{\circ}$ einen Winkel genau zwischen den beiden oben definierten Winkeln α und β und damit eine schöne Bestätigung der vereinfachten Modellierung. Die lokalen g-Faktoren der Cu^{2+} -Ionen im $CuGeO_3$ sind also

$$g_{\parallel} = 2,32, \qquad g_{\perp} = 2,05.$$
 (12.21)

Mit dem Spin-Bahn-Parameter $\zeta_{3d} \approx 0.1 \text{ eV}$ für Cu^{2+} -Ionen bestimmt man mittels der Formeln (12.17) die Anregungsenergien im $CuGeO_3$ zu $\Delta_5 = 2.5 \text{ eV}$ und $\Delta_{3,4} = 4 \text{ eV}$.

Die beschriebene Anisotropie der g-Faktoren hat eine interessante Konsequenz. Wenn man an $CuGeO_3$ ein homogenes Magnetfeld in a-Richtung anlegt, zeigt die makroskopische Magnetisierung zwar in Richtung der a-Achse, intern hat die Magnetisierung aber auch eine b-Komponente, deren Vorzeichen in b-Richtung von Ion zu Ion alterniert. Entsprechend erzeugt ein homogenes Magnetfeld in b-Richtung neben einer makroskopischen Magnetisierung in b-Richtung eine interne a-Komponente der Magnetisierung, deren Vorzeichen ebenfalls in b-Richtung alterniert.

Den van Vleck–Anteil (7.10) zur Suszeptibilität berechnen wir hier noch in führender Ordnung, d.h. ohne Berücksichtigung der Spin–Bahn–Kopplung. Wir brauchen dazu Matrixelemente $\langle i|\mathbf{l} + 2\mathbf{s}|j\rangle$ des Operators des magnetischen Moments zwischen Zuständen verschiedener Energie. Weil diese Zustände orbital orthogonal aufeinander sind, trägt der Operator **s** zu den Matrixelementen nicht bei. Die verbleibenden Matrixelemente von **l** können wir wieder aus (12.10) ablesen und erhalten die van Vleck–Suszeptibilität

$$\chi_{vV} = \mu_B^2 \begin{pmatrix} 2/\Delta_{3,4} & 0 & 0\\ 0 & 2/\Delta_{3,4} & 0\\ 0 & 0 & 8/\Delta_5 \end{pmatrix}.$$
 (12.22)

Der relative Faktor 4 hat denselben Ursprung wie bei den Spin–Bahn–Korrekturen für den $\hat{\mathbf{g}}$ –Tensor.

Als zweites Beispiel betrachten wir Kramers–Dubletts der Konfiguration $3d^1$, die durch die Jahn–Teller–Ionen Ti^{3+} oder V^{4+} realisiert werden. Die Spin–Bahn–Kopplung hat hier nach (6.7) im Vergleich zu (12.8) das umgekehrte Vorzeichen und lautet demnach

$$V = \zeta_{3d} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \tag{12.23}$$

Hier gibt es nach der Analyse des letzten Kapitels zwei Möglichkeiten der Jahn-Teller-Verzerrung. Zunächst untersuchen wir den Fall der tetragonalen Stauchung (in Richtung der z-Achse), in dem das Niveauschema die folgende Gestalt hat (Numerierung der Zustände wie in (12.9)).



Die Rechnung verläuft sehr analog zu der im oben behandelten Fall $3d^9$. Die den Gleichungen (12.13,14) entsprechenden Wellenfunktionen sind

$$\begin{aligned} |\psi, \pm z\rangle &= |5, \pm z\rangle \pm \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_1} |1, \pm z\rangle - \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} (\pm |3, \mp z\rangle + i|4, \mp z\rangle) \\ |\psi, \pm x\rangle &= |5, \pm x\rangle + \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_1} |1, \mp x\rangle \pm \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} (|3, \mp x\rangle - i|4, \pm x\rangle) \\ |\psi, \pm y\rangle &= |5, \pm y\rangle + \frac{i\zeta_{3d}}{\Delta_1} |1, \mp y\rangle \pm \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}} (i|3, \pm y\rangle + |4, \mp y\rangle). \end{aligned}$$
(12.24)

Für die korrigierten g-Faktoren erhalten wir damit in erster Ordnung

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\zeta_{3d}}{\Delta_1}$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\zeta_{3d}}{\Delta_{3,4}}.$$
(12.25)

Die q-Faktoren sind kleiner als 2, weil die Spin-Bahn-Kopplung hier antiferromagnetisch ist. Man beachte, daß man wegen $\Delta_{3,4} < \Delta_1$ keine allgemeine Aussage über die relative Größe der Korrekturen in g_{\parallel} und g_{\perp} machen kann. Weil hier in führender Ordnung Zustände aus dem Triplett Γ_5 vermischt werden, kann diese Mischung für kleine Jahn-Teller-Verzerrungen sehr stark werden, wenn $\Delta_{3,4}$ und ζ_{3d} vergleichbar groß sind. Ein solcher Fall könnte in dem quasi-kubischen Perowskit $YTiO_3$ vorliegen, bei dem eine kleine tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet wird. Zur Diskussion dieses Falles wollen wir annehmen, daß sowohl die tetragonale Jahn-Teller-Aufspaltung des Γ_5 -Tripletts $\Delta_{JT} = \Delta_{3,4}$ als auch die Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_{SB} = 3\zeta_{3d}/2$ klein gegen die Aufspaltung zwischen Γ_5 und Γ_3 im kubischen Kristallfeld ist. Wir können dann die simultane Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung und des tetragonalen Kristallfelds innerhalb des vom Γ_5 -Triplett und dem Spin S = 1/2 aufgespannten 6-dimensionalen Hilbertraums durch Diagonalisierung der (6×6) -Hamiltonmatrix nichtstörungstheoretisch studieren. Für schwache Spin-Bahn-Kopplung erwarten wir nach (12.25) für g_{\perp} eine lineare Absenkung $g_{\perp} = 2 - 4\Delta_{SB}/3\Delta_{JT}$ und für g_{\parallel} keinen linearen Beitrag zur Absenkung, weil $\Delta_1 \gg \zeta_{3d}$. Für verschwindende Jahn-Teller-Verzerrung erwarten wir wegen (10.1) einen verschwindenden $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensor.

Das Grundquartett mit $\tilde{J} = 3/2$ wird durch eine schwache tetragonale Stauchung in zwei Kramers–Dubletts aufgespalten. Man findet ein Grunddublett, das von den beiden Zuständen $\tilde{J}_z = \pm 1/2$ aufgespannt wird. Diesem Dublett wird durch die Stauchung außerdem das angeregte Dublett mit $\tilde{J} = 1/2$ leicht beigemischt und so entsteht ein nicht verschwindender $\hat{\mathbf{g}}$ –Tensor. Die Durchführung der gerade erläuterten Störungsentwicklung ergibt in führender Ordnung

$$g_{\parallel} = \frac{8\Delta_{JT}}{3\Delta_{SB}}, \qquad g_{\perp} = \frac{4\Delta_{JT}}{3\Delta_{SB}}.$$
 (12.26)

Weil das Kramersdublett mit $\tilde{J}_z = \pm 3/2$ nicht mit den anderen beiden Dubletts vermischt wird, läßt sich die Berechnung der Eigenzustände für beliebiges Verhältnis Δ_{JT}/Δ_{SB} auf ein zweidimensionales Eigenwertproblem zurückführen und man erhält die folgenden Energien für die drei Kramersdubletts:

$$E_{-} = -\frac{1}{2} \left(\sqrt{\Delta_{JT}^{2} + 2\Delta_{JT}\Delta_{SB}/3 + \Delta_{SB}^{2}} + \frac{\Delta_{JT} - \Delta_{SB}}{3} \right)$$

$$E_{0} = \frac{\Delta_{JT} - \Delta_{SB}}{3}$$

$$E_{+} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\Delta_{JT}^{2} + 2\Delta_{JT}\Delta_{SB}/3 + \Delta_{SB}^{2}} - \frac{\Delta_{JT} - \Delta_{SB}}{3} \right).$$
(12.27)

Auch für die $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensoren der Dubletts und für die van Vleck-Matrixelemente lassen sich einfache explizite Formeln finden. Der $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensor für das Grunddublett der Energie E_{-} hat z.B. die Eigenwerte

$$g_{\parallel} = \frac{3 + \Delta_{SB}/\Delta_{JT}}{\sqrt{1 + 2\Delta_{SB}/3\Delta_{JT} + (\Delta_{SB}/\Delta_{JT})^2}} - 1$$

$$g_{\perp} = \frac{1 - \Delta_{SB}/\Delta_{JT}}{\sqrt{1 + 2\Delta_{SB}/3\Delta_{JT} + (\Delta_{SB}/\Delta_{JT})^2}} + 1,$$
(12.28)

deren Verlauf in der folgenden Figur dargestellt ist $(g_{\parallel} \text{ in rot}, g_{\perp} \text{ in blau}).$



Im Fall einer trigonalen Stauchung längs der Würfeldiagonalen (1,1,1) des Sauerstoffionenoktaeders um ein magnetisches Ion der Konfiguration $3d^1$ gehen wir von der folgenden rellen Orbitalbasis aus (dargestellt mittels der reellen Orbitale (12.9)),

$$\begin{aligned} |a\rangle &\doteq (|3\rangle + |4\rangle + |5\rangle)/\sqrt{3} \\ |b\rangle &\doteq (|3\rangle - |4\rangle)/\sqrt{2} \\ |c\rangle &\doteq (2|5\rangle - |3\rangle - |4\rangle)/\sqrt{6} \\ |d\rangle &\doteq |1\rangle \\ |e\rangle &\doteq |2\rangle, \end{aligned}$$
(12.29)

in der das Kristallfeldschema die folgende Gestalt hat:



Die Störungsentwicklung nach der Spin-Bahn-Kopplung ergibt hier anstelle von (12.25) das Ergebnis

$$g_{\parallel} = 2 - O\left(\left(\frac{\zeta_{3d}}{\Delta}\right)^2\right)$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2\zeta_{3d}}{\Delta_{b,c}} - \frac{4\zeta_{3d}}{\Delta_{d,e}},$$
(12.30)

wobei g_{\parallel} der g-Faktor in Richtung der trigonalen Achse und g_{\perp} der g-Faktor für die dazu senkrechten Richtungen ist. Auch hier werden in führender Ordnung Zustände aus dem Γ_5 -Triplett beigemischt und man kann wie im Falle der tetragonalen Stauchung, diesmal mit Blick auf das System $LaTiO_3$, bei dem eine trigonlae Stauchung vorliegt, das volle Crossover zwischen der Kristallfeldaufspaltung $\Delta_{JT} = \Delta_{b,c}$ und der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{SB} studieren. Es stellt sich heraus, daß trotz der verschiedenen Kristallfeldorbitale sowohl das Spektrum als auch die g-Faktoren und alle van Vleck-Matrixelemente dieselbe Abhängigkeit von den Aufspaltungen Δ_{JT} und Δ_{SB} wie im Fall tetragonaler Stauchung haben. Daher haben die Formeln (12.27) und (12.28) wie auch die obigen Figuren für g-Faktoren im Fall trigonaler Stauchung unverändert Gültigkeit.

Für $LaTiO_3$ wird als g-Faktor der Wert $g \approx 0.6$ zitiert. Dies würde ein Verhältnis $\Delta_{SB} \approx 2.5 \, \Delta_{JT}$ anzeigen und mit $g_{\parallel} \approx 0.8$ und $g_{\perp} \approx 0.5$ eine starke Anisotropie des $\hat{\mathbf{g}}$ -Tensors implizieren. Mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta_{SB} \approx 30 \text{ meV}$ für Ti^{3+} -Ionen würde $\Delta_{JT} \approx 12 \text{ meV}$ und das Spin-Bahn-Quartett $\tilde{J} = 3/2$ würde nur um $E_0 - E_- \approx 9 \text{ meV}$ aufgespalten. Die magnetischen Eigenschaften des einzelnen Ti^{3+} -Ions würden durch das Auftreten dieser kleinen Energieskalen

stark beeinflußt: Der van Vleck–Anteil der Suszeptibilität wäre ungewöhnlich groß und stark temperaturabhängig. Wir zeigen die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten χ_{\parallel} (links) und χ_{\perp} (rechts) für das oben genannte Verhältnis $\Delta_{SB}/\Delta_{JT} = 2,5$ in der folgenden Figur in Einheiten $\mu_B^2/(\Delta_{SB} + \Delta_{JT})$ (Curie– Anteil in rot, van Vleck–Anteil in blau und Gesamtsuszeptibilität in schwarz). Die Anregungsenergien der beiden höheren Dubletts sind durch die grünen Linien markiert.



13. Einzelionenanisotropie

Das Ion Ni^{2+} hat einen orbital eindeutigen Grundzustand und induziert deshalb keinen Jahn–Teller–Effekt. Es fühlt sich wohl in einem perfekt kubischen Sauerstoffionenoktaeder und hat in einer kubischen Umgebung wegen seines Spins S = 1 einen dreifach spinentarteten Grundzustand.

Falls sich Ni^{2+} jedoch aus strukturellen Gründen in einer Umgebung geringerer Symmetrie befindet, kann seine Spinentartung aufgrund der Spin–Bahn–Kopplung aufgehoben werden. Die dann vorhandene **Einzelionenanisotropie** spielt z.B. in den Haldane–Ketten–Systemen *NINO* und *NENP* eine bedeutende Rolle für die realistische Beschreibung der magnetischen Eigenschaften.

Zur Berechnung der Einzelionenanisotropie werden wir die **Methode des effektiven Hamiltonoperators** benutzen, mit der man die explizite Angabe der gestörten Eigenzustände (siehe z.B. (12.13-14)) umgeht. Diese Methode werden wir später noch häufiger verwenden und daher hier kurz allgemein erläutern.

Wir betrachten ein physikalisches System, das durch einen Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} \tag{13.1}$$

beschrieben wird. Von Interesse ist hier der Fall, in dem der Unterraum der Grundzustände U_0 der Energie E_0 des ungestörten Hamiltonoperators \mathcal{H}_0 entartet ist. Den Projektor auf diesen Unterraum nennen wir P_0 . Es gelten die Beziehungen $\mathcal{H}_0 P_0 = P_0 \mathcal{H}_0 = E_0 P_0$ und $P_0 = P_0^2 = P_0^{\dagger}$. Wenn wir die Störung \mathcal{V} einschalten, entwickelt sich der Projektor P_0 stetig in einen Projektor P, der auf den Unterraum U der gestörten Eigenzustände von \mathcal{H} projiziert, in die die Grundzustände aufgrund der Störung übergehen. Der Übergang von U_0 nach Uwird durch eine isometrische lineare Abbildung $\Gamma : U_0 \to U$ ($\Gamma^{\dagger}\Gamma = P_0$) geleistet. Diese lineare Abbildung kann nach Potenzen der Störung \mathcal{V} entwickelt werden und wir erhalten in führender Ordnung

$$\Gamma = P_0 + S\mathcal{V}P_0 + S\mathcal{V}S\mathcal{V}P_0 - S^2\mathcal{V}P_0\mathcal{V}P_0 - \frac{1}{2}P_0\mathcal{V}S^2\mathcal{V}P_0 + O(\mathcal{V}^3).$$
(13.2)

Hier wurde der Resolventenoperator

$$S = -\frac{1 - P_0}{\mathcal{H}_0 - E_0} = -\sum_{|n\rangle \notin U_0} \frac{|n\rangle \langle n|}{E_n - E_0}$$
(13.3)

benutzt, wobei die Summe sich über alle angeregten Eigenzustände $|n\rangle$ von \mathcal{H}_0 erstreckt.

Die unitäre Transformation Γ erlaubt die Abbildung des gestörten Eigenwertproblems $\mathcal{H}\psi = E\psi$ (eingeschränkt auf U) auf ein effektives Eigenwertproblem auf U_0 : Mit $\psi = \Gamma\phi$ ($\phi \in U_0$) entspricht die Eigenwertgleichung ($\mathcal{H} - E$) $\psi = 0$ der Eigenwertgleichung ($\mathcal{H}_{\text{eff}} - E$) $\phi = 0$ mit dem effektiven Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \Gamma^{\dagger} \mathcal{H} \Gamma. \tag{13.4}$$

Wenn man alle anderen Observablen ${\cal A}$ nach derselben Vorschrift auf effektive Observable

$$A_{\rm eff} = \Gamma^{\dagger} A \, \Gamma \tag{13.5}$$

abbildet, hat man wegen $\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \phi | A_{\text{eff}} | \phi \rangle$ alle niederenergetischen Eigenschaften des Problems \mathcal{H} auf den auf dem Unterraum U_0 operierenden effektiven Hamiltonoperator \mathcal{H}_{eff} zurückgeführt. An der auf $P_0(\mathcal{H}_0 - E_0) = (\mathcal{H}_0 - E_0)P_0 = 0$ zurückgehenden Identität $\mathcal{H}_{\text{eff}} = (\Gamma^{\dagger} - P_0)(\mathcal{H}_0 - E_0)(\Gamma - P_0) + \Gamma^{\dagger}\mathcal{V}\Gamma + E_0P_0$ erkennt man, daß man für die Berechnung von \mathcal{H}_{eff} bis zur *n*-ten Ordnung den Operator Γ nur bis zur (n-1)-ten Ordnung braucht. Man erhält so bis zur zweiten Ordnung sehr leicht das Ergebnis

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = E_0 P_0 + P_0 \mathcal{V} P_0 + P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 + O(\mathcal{V}^3).$$
(13.6)

Die oben dargestellte Methode, insbesondere die Herleitung der Störungsentwicklung (13.2), ist in M. Takahashi, J. Phys. C **10**, 1289 (1977), beschrieben.

Wir betrachten nun ein Ni^{2+} -Ion in einem orthorhombisch nach Gleichung (11.4) verzerrten Sauerstoffionenkäfig. Für kleine Verzerrung entnehmen wir aus (8.7) und (11.7,11.9) das Kristallfeldpotential im Löcherbild (man beachte (8.6)))

$$V_{3d} = -A_{o4} \Big[8(x^4 + y^4 + z^4) - 24(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) \Big] + A_{t2} \Big[\sqrt{3}(x^2 - y^2)q_2 + (2z^2 - x^2 - y^2)q_3 \Big] + A_{t4} \Big[\Big(\sqrt{3}(x^4 - y^4) - 6z^2(x^2 - y^2) \Big)q_2 + \Big(2z^4 - x^4 - y^4 + 6(2x^2y^2 - z^2x^2 - y^2z^2) \Big)q_3 \Big],$$
(13.7)

wobei die Kristallfeldparameter A_{o4} , A_{t2} und A_{t4} nach dem Punktladungsmodell positiv sind. Wir betrachten die Verzerrungen q_i hier als dimensionslos (z.B. gemessen in Einheiten der Größe des unverzerrten Oktaeders) und beschreiben sie wie in (11.12) durch Polarkoordinaten (ρ , ϕ). Die Orbitale numerieren wir wie in Gleichung (12.9) durch. Allerdings vermischt die Verzerrung q_2 die beiden Orbitale $|1\rangle$ und $|2\rangle$ und erzeugt Kristallfeldeigenorbitale

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \cos\frac{\phi}{2}|1\rangle + \sin\frac{\phi}{2}|2\rangle \\ |\beta\rangle &= -\sin\frac{\phi}{2}|1\rangle + \cos\frac{\phi}{2}|2\rangle. \end{aligned} \tag{13.8}$$

Mit den drei positiven Energieparametern

$$\Delta_{o4} \doteq \frac{16}{21} \langle r_{3d}^4 \rangle A_{o4}$$

$$\Delta_{t2} \doteq \frac{2}{7} \langle r_{3d}^2 \rangle A_{t2}$$

$$\Delta_{t4} \doteq \frac{4}{21} \langle r_{3d}^4 \rangle A_{t4}$$
(13.9)

haben die Kristallfeldenergien jetzt die folgenden Werte:

$$E_{\alpha} = -3\Delta_{o4} - (2\Delta_{t2} + 3\Delta_{t4})\rho$$

$$E_{\beta} = -3\Delta_{o4} + (2\Delta_{t2} + 3\Delta_{t4})\rho$$

$$E_{3} = 2\Delta_{o4} + (\Delta_{t2} - 2\Delta_{t4})\rho(\cos\phi - \sqrt{3}\sin\phi)$$

$$E_{4} = 2\Delta_{o4} + (\Delta_{t2} - 2\Delta_{t4})\rho(\cos\phi + \sqrt{3}\sin\phi)$$

$$E_{5} = 2\Delta_{o4} - (\Delta_{t2} - 2\Delta_{t4})2\rho\cos\phi$$

(13.10)

und das Orbitalschema im Löcherbild hat für $\Delta_{t2} > 2\Delta_{t4}$ und unter der Annahme $\sqrt{3}q_3 > q_2 > 0$ oder $|\phi| < 60^{\circ}$ (dies bedeutet, daß die Abstände der Sauerstoffionen der Ungleichung $d_y < d_x < d_z$ genügen) die folgende Gestalt:



Im Grundzustand sind die beiden Γ_3 -Orbitale α und β nach der ersten Hundschen Regel mit parallelem Spin je einfach besetzt. Die Spin-Bahn-Kopplung wird dem ungestörten Grundzustand allerdings angeregte Orbitale ein wenig beimischen und dadurch eine Aufspaltung des (S=1)-Tripletts bewirken. Es wird sich als essentiell erweisen, die intraatomaren Korrelationen in der 3*d*-Schale in den beigemischten Zuständen zu berücksichtigen. Anstelle einer realistischen Behandlung wie in Tabelle 5.1 werden wir hier jedoch zur Vereinfachung nur die erste Hundsche Regel pauschal beachten, indem wir Singulettzustände gegenüber Triplettzuständen mit der Energie J_H bestrafen. Die orbitalen Anregungsenergien werden wir mit $\Delta_{ji} \doteq E_j - E_i$ bezeichnen. Der ungestörte Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 im Sinne von (13.1) ist dann durch die Einteilchenanregungsenergien Δ_{ji} und die Austauschenergie J_H spezifiziert und der Unterraum der Grundzustände U_0 ist der dreidimensionale Zustandsraum zu S = 1:

$$|1, 1\rangle = a^{\dagger}_{\alpha\uparrow} a^{\dagger}_{\beta\uparrow} |0\rangle_{a}$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^{\dagger}_{\alpha\uparrow} a^{\dagger}_{\beta\downarrow} + a^{\dagger}_{\alpha\downarrow} a^{\dagger}_{\beta\uparrow}) |0\rangle_{a}$$

$$|1, -1\rangle = a^{\dagger}_{\alpha\downarrow} a^{\dagger}_{\beta\downarrow} |0\rangle_{a}$$

(13.11)

Im Löcherbild schreibt sich die Spin-Bahn-Kopplung, die die Rolle der Störung im Sinne von (13.1) spielt, als

$$\mathcal{V} = -\zeta_{3d} \sum_{i=1}^{2} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i.$$
(13.12)

Die Matrixelemente der Störung können wir wieder aus der Gleichung (12.10) unter Beachtung von (13.8) entnehmen. Da die Störung auch Spinflipprozesse beinhaltet, entstehen bei der Rechnung Zwischenzustände, die nicht Eigenzustände zum Gesamtspin sind. Um hierbei die Austauschenergie J_H korrekt berücksichtigen zu können, muß man die Zwischenzustände gegebenenfalls mittels der Identität

$$a_{i\uparrow}^{\dagger}a_{j\downarrow}^{\dagger} = \frac{1}{2}(a_{i\uparrow}^{\dagger}a_{j\downarrow}^{\dagger} + a_{i\downarrow}^{\dagger}a_{j\uparrow}^{\dagger}) + \frac{1}{2}(a_{i\uparrow}^{\dagger}a_{j\downarrow}^{\dagger} - a_{i\downarrow}^{\dagger}a_{j\uparrow}^{\dagger})$$
(13.13)

in Gesamtspineigenzustände zerlegen. Da die Störung nach (12.10) verschwindende Diagonalelemente hat, trägt der lineare Term $P_0 \mathcal{V} P_0$ zum effektiven Hamiltonoperator (13.6) nicht bei. Zur Berechnung des Terms zweiter Ordnung $P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0$ lassen wir zunächst den Operator $S \mathcal{V}$ auf den Zustand mit $S_z = 0$ wirken und erhalten den Zwischenzustand

$$S\mathcal{V}|1,0\rangle = \frac{\zeta_{3d}}{\sqrt{2}} \Big[i\cos\frac{\phi}{2} \frac{a_{5\uparrow}^{\dagger}a_{\beta\downarrow}^{\dagger} - a_{5\downarrow}^{\dagger}a_{\beta\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{5\alpha} + J_{H}} + i\sin\frac{\phi}{2} \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger}a_{5\downarrow}^{\dagger} - a_{\alpha\downarrow}^{\dagger}a_{5\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{5\alpha} + J_{H}} \\ - \frac{i}{2} (\cos\frac{\phi}{2} + \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2}) \frac{a_{3\downarrow}^{\dagger}a_{\beta\downarrow}^{\dagger} + a_{3\uparrow}^{\dagger}a_{\beta\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\alpha}} \\ + \frac{1}{2} (\cos\frac{\phi}{2} - \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2}) \frac{a_{4\downarrow}^{\dagger}a_{\beta\downarrow}^{\dagger} - a_{4\uparrow}^{\dagger}a_{\beta\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\alpha}} \\ - \frac{i}{2} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} - \sin\frac{\phi}{2}) \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger}a_{3\uparrow}^{\dagger} + a_{\alpha\downarrow}^{\dagger}a_{3\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\beta}} \\ + \frac{1}{2} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} + \sin\frac{\phi}{2}) \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger}a_{4\uparrow}^{\dagger} - a_{\alpha\downarrow}^{\dagger}a_{4\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\beta}} \Big] |0\rangle_{a}.$$

$$(13.14)$$

Man beachte, daß die beiden ersten Terme Spinsinguletts und die anderen Spintripletts mit $S_z = \pm 1$ sind. Anwendung des Operators $P_0 \mathcal{V}$ auf den Zwischenzustand führt auf den Anfangszustand zurück und es gilt

$$P_{0}\mathcal{V}S\mathcal{V}|1,0\rangle = K_{0}|1,0\rangle$$

$$K_{0} = -\zeta_{3d}^{2} \left[\frac{\cos^{2}\frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\alpha} + J_{H}} + \frac{\sin^{2}\frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\beta} + J_{H}} + \frac{(\cos\frac{\phi}{2} + \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2}}{4\Delta_{3\alpha}} + \frac{(\cos\frac{\phi}{2} - \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2}}{4\Delta_{4\alpha}} + \frac{(\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} - \sin\frac{\phi}{2})^{2}}{4\Delta_{3\beta}} + \frac{(\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} + \sin\frac{\phi}{2})^{2}}{4\Delta_{4\beta}} \right].$$
(13.15)

Der Parameter K_0 beschreibt eine Absenkung der Energie des Zustandes $|1,0\rangle$ durch die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung. Die Einzelionenanisotropie wird dadurch entstehen, daß die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die Zustände $|1,\pm1\rangle$ eine andere ist. Eine der obigen analoge Rechnung für den Zustand mit $S_z = 1$ liefert den Zwischenzustand

$$\begin{aligned} S\mathcal{V}|1,1\rangle &= \zeta_{3d} \Big[i\cos\frac{\phi}{2} \frac{a_{5\uparrow}^{\dagger} a_{\beta\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{5\alpha}} - i\sin\frac{\phi}{2} \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{5\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{5\beta}} \\ &- \frac{i}{4} (\cos\frac{\phi}{2} + \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2}) \Big(\frac{a_{3\downarrow}^{\dagger} a_{\beta\uparrow}^{\dagger} + a_{3\uparrow}^{\dagger} a_{\beta\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\alpha}} + \frac{a_{3\downarrow}^{\dagger} a_{\beta\uparrow}^{\dagger} - a_{3\uparrow}^{\dagger} a_{\beta\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\alpha} + J_H} \Big) \\ &+ \frac{1}{4} (\cos\frac{\phi}{2} - \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2}) \Big(\frac{a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{\beta\uparrow}^{\dagger} + a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{\beta2\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\alpha}} + \frac{a_{4\downarrow}^{\dagger} a_{\beta\uparrow}^{\dagger} - a_{4\uparrow}^{\dagger} a_{\beta\downarrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\alpha} + J_H} \Big) \\ &- \frac{i}{4} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} - \sin\frac{\phi}{2}) \Big(\frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{3\downarrow}^{\dagger} + a_{\alpha\downarrow}^{\dagger} a_{3\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\beta}} + \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{3\downarrow}^{\dagger} - a_{\alpha\downarrow}^{\dagger} a_{3\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{3\beta} + J_H} \Big) \\ &- \frac{1}{4} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} + \sin\frac{\phi}{2}) \Big(\frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{4\downarrow}^{\dagger} + a_{\alpha\downarrow}^{\dagger} a_{4\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\beta}} + \frac{a_{\alpha\uparrow}^{\dagger} a_{4\downarrow}^{\dagger} - a_{\alpha\downarrow}^{\dagger} a_{4\uparrow}^{\dagger}}{\Delta_{4\beta} + J_H} \Big) \Big] |0\rangle_a. \end{aligned}$$
(13.16)

Man erkennt hier in vier Termen die Verwendung der Zerlegung (13.13). Nach weiterer Anwendung des Operators $P_0 \mathcal{V}$ erhält man auch Terme mit einem Doppelspinflip und es gilt

$$P_{0}\mathcal{V}S\mathcal{V}|1,1\rangle = K_{1}|1,1\rangle + E|1,-1\rangle$$

$$K_{1} = -\zeta_{3d}^{2} \Big[\frac{\cos^{2}\frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\alpha}} + \frac{\sin^{2}\frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\beta}} \\ + \frac{1}{8} (\cos\frac{\phi}{2} + \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2} (\frac{1}{\Delta_{3\alpha}} + \frac{1}{(\Delta_{3\alpha} + J_{H})}) \\ + \frac{1}{8} (\cos\frac{\phi}{2} - \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2} (\frac{1}{\Delta_{4\alpha}} + \frac{1}{(\Delta_{4\alpha} + J_{H})}) \\ + \frac{1}{8} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} - \sin\frac{\phi}{2})^{2} (\frac{1}{\Delta_{3\beta}} + \frac{3}{(\Delta_{3\beta} + J_{H})}) \\ + \frac{1}{8} (\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} + \sin\frac{\phi}{2})^{2} (\frac{1}{\Delta_{4\beta}} + \frac{3}{(\Delta_{4\beta} + J_{H})}) \Big]$$

$$E = -\zeta_{3d}^{2} J_{H} \Big[\frac{(\cos\frac{\phi}{2} + \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2}}{8\Delta_{3\alpha}(\Delta_{3\alpha} + J_{H})} - \frac{(\cos\frac{\phi}{2} - \sqrt{3}\sin\frac{\phi}{2})^{2}}{8\Delta_{4\alpha}(\Delta_{4\alpha} + J_{H})} \\ + \frac{(\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} - \sin\frac{\phi}{2})^{2}}{8\Delta_{3\beta}(\Delta_{3\beta} + J_{H})} - \frac{(\sqrt{3}\cos\frac{\phi}{2} + \sin\frac{\phi}{2})^{2}}{8\Delta_{4\beta}(\Delta_{4\beta} + J_{H})} \Big].$$

Für den zeitumgekehrten Zustand mit $S_z = -1$ ergibt sich analog

$$P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} |1, -1\rangle = K_{-1} |1, -1\rangle + E |1, 1\rangle, \qquad K_{-1} = K_1.$$
(13.18)

Mit den Ergebnissen (13.15), (13.17), (13.18) haben wir den effektiven Hamiltonoperator (13.6) in zweiter Ordnung vollständig bestimmt. Er enthält eine Absenkung des Triplettschwerpunktes, die durch die Energie $\Delta E = (K_1 + K_0 + K_0)$ $(K_{-1})/3$ gegeben ist und uns nicht sehr interessiert. Wir interessieren uns vielmehr für den Aufspaltungsparameter

$$D \doteq K_{\pm 1} - K_0 = \zeta_{3d}^2 J_H \Big[-\frac{\cos^2 \frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\alpha} (\Delta_{5\alpha} + J_H)} - \frac{\sin^2 \frac{\phi}{2}}{\Delta_{5\beta} (\Delta_{5\beta} + J_H)} \\ + \frac{(\cos \frac{\phi}{2} + \sqrt{3} \sin \frac{\phi}{2})^2}{8\Delta_{3\alpha} (\Delta_{3\alpha} + J_H)} + \frac{(\cos \frac{\phi}{2} - \sqrt{3} \sin \frac{\phi}{2})^2}{8\Delta_{4\alpha} (\Delta_{4\alpha} + J_H)} \\ + \frac{(\sqrt{3} \cos \frac{\phi}{2} - \sin \frac{\phi}{2})^2}{8\Delta_{3\beta} (\Delta_{3\beta} + J_H)} + \frac{(\sqrt{3} \cos \frac{\phi}{2} + \sin \frac{\phi}{2})^2}{8\Delta_{4\beta} (\Delta_{4\beta} + J_H)} \Big],$$
(13.19)

der zusammen mit dem Flipparameter E für die Anisotropie verantwortlich ist.

Anhand der Formeln (13.17) und (13.19) erkennen wir, daß bei Vernachlässigung der Austauschkopplung J_H die Parameter D und E beide verschwinden würden und daher keine Einzelionenanisotropie vorhanden wäre. Die Einzelionenanisotropie ist daher ein sehr subtiler Effekt, der nur durch **Berücksichtigung dynami**scher Korrelationen in den beigemischten Zuständen verstanden werden kann.

Wenn der Sauerstoffionenkäfig tetragonale Symmetrie hat, gilt $\phi = 0$ und $E_3 = E_4$ und der Anisotropieparameter E in (13.17) verschwindet. Im Falle kubischer Symmetrie gilt $E_{\alpha} = E_{\beta}$ und $E_3 = E_4 = E_5$ und wie erwartet verschwindet auch der Parameter D.

Da der effektive Hamiltonoperator $P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0$ im Hilbertraum des Ni^{2+} -Spins wirkt, kann er durch eine Funktion der Komponenten des Spinoperators **S** ausgedrückt werden. Unter Beachtung der Beziehungen $S^2_+|1,-1\rangle = 2|1,1\rangle$, $S^2_-|1,1\rangle = 2|1,-1\rangle$ und $S^2_+ + S^2_- = 2(S^2_x - S^2_y)$ erhalten wir

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \Delta E + D(S_z^2 - \frac{2}{3}) + E(S_x^2 - S_y^2).$$
(13.20)

Die Struktur dieses effektiven Hamiltonoperators kann man auch schon aus rein phänomenologischen Argumenten erschließen. Die einzigen Operatoren mit orthorhombischer Symmetrie im von den Zuständen (13.11) aufgespannten Hilbertraum sind die drei Operatoren S_x^2 , S_y^2 , S_z^2 und der Einsoperator, die wegen $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 2$ linear abhängig sind und daher sofort auf den dreiparametrigen Ansatz (13.20) führen. Die beiden spurfreien Operatoren, die zur Beschreibung der Anisotropie dienen, transformieren sich unter der Oktaedergruppe wie ein Γ_3 -Dublett. Tatsächlich lautet die Standardbasis dieser Operatoren, die sich wie (11.5) transformiert,

$$Q_2 = S_x^2 - S_y^2, \qquad Q_3 = \sqrt{3} \left(S_z^2 - 2/3 \right).$$
 (13.21)

Mit ihr können wir in Analogie zu (11.7) im Grenzfall kleiner orthorhombischer Verzerrungen den kubisch invarianten effektiven Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(1)} = K(Q_2 q_2 + Q_3 q_3) \tag{13.22}$$

erschließen, d.h. linear in den Verzerrungen gilt

$$E = Kq_2, \qquad D = \sqrt{3} Kq_3.$$
 (13.23)

Dieses phänomenologische Ergebnis wird durch Entwickeln der Ausdrücke für E in (13.17) und D in (13.19) in erster Ordnung in der Auslenkung ρ bestätigt und man erhält

$$K = \frac{7\sqrt{3}\zeta_{3d}^2 J_H (J_H + 10\Delta_{o4})}{50\Delta_{o4}^2 (J_H + 5\Delta_{o4})^2} \Delta_{t4}.$$
 (13.24)

Wir lernen aus diesem Ergebnis, daß bei kleinen Verzerrungen die in (13.7) durch A_{t2} ($\propto \Delta_{t2}$) parametrisierten Kristallfelder zweiter Ordnung nicht zur Anisotropie beitragen. Außerdem enthält (13.24) mit K > 0 die wichtige Information über das Vorzeichen der Anisotropie, von der man erwarten kann, daß sie qualitativ auch für größere Verzerrungen gelten wird.

Insgesamt ergibt sich das folgende Ergebnis. Durch eine tetragonale Streckung des Sauerstoffionenoktaeders in z-Richtung ($q_3 > 0$) werden die beiden Zustände zu $S_z = \pm 1$ um die Energie D gegenüber dem Zustand mit $S_z = 0$ angehoben. Falls eine zusätzliche orthorhombische Verzerrung q_2 vorliegt, wird auch die Entartung der beiden Zustände $S_z = \pm 1$ durch den E-Term aufgehoben. Eigenfunktionen sind die geraden und ungeraden Linearkombinationen dieser beiden Zustände und wir haben insgesamt die folgenden Eigenzustände und Eigenwerte für (13.20) (wir ignorieren hier die Schwerpunktverschiebung ΔE):

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1,1\rangle - |1,-1\rangle), \quad E_x = \frac{D}{3} - E \quad (S_x |x\rangle = 0)$$

$$|y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1,1\rangle + |1,-1\rangle), \quad E_y = \frac{D}{3} + E \quad (S_y |y\rangle = 0)$$

$$|z\rangle = |1,0\rangle, \qquad \qquad E_z = -\frac{2D}{3} \quad (S_z |z\rangle = 0),$$

(13.25)

mit denen das Niveauschema sich für $\sqrt{3}q_3 > q_2 > 0$ $(d_y < d_x < d_z)$ wie folgt darstellt:



Für kleine Verzerrungen wird das Spektrum durch die Formeln

$$E_z = -2\rho \frac{K}{\sqrt{3}} \cos\phi, \ E_x = -2\rho \frac{K}{\sqrt{3}} \cos(\phi - \frac{2\pi}{3}), \ E_y = -2\rho \frac{K}{\sqrt{3}} \cos(\phi + \frac{2\pi}{3}) \ (13.26)$$

beschrieben. Die Anisotropie bewirkt, daß der Spin sich bevorzugt in die Ebene senkrecht zu der Richtung einstellt, in der die Sauerstoffionen am weitesten entfernt sind.

Wie wir in Kapitel 11 gelernt haben, kann neben den orthorhombischen Verzerrungen (11.4) auch das Verzerrungstriplett (11.3) relevant sein. In diesem Falle kommt ein Γ_5 -Triplett von Anisotropieoperatoren

$$Q_4 = S_y S_z + S_z S_y, \quad Q_5 = S_z S_x + S_x S_z, \quad Q_6 = S_x S_y + S_y S_x$$
(13.27)

ins Spiel und der phänomenologische Operator der Einzelionenanisotropie

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = D_4 Q_4 + D_5 Q_5 + D_6 Q_6 \tag{13.28}$$

enthält 3 Anisotropieparameter. Für eine trigonale Streckung des Oktaeders in einer der Diagonalrichtungen gilt aus Symmetriegründen $D_4 = D_5 = D_6 \doteq D$ und im Grundzustand liegt der Spin unter der Annahme D > 0 in der Ebene senkrecht zur Streckachse.

Mit (13.21) und (13.28) haben wir für einen Spin S = 1 alle Operatoren erfaßt, die bei der Beschreibung einer Einzelionenanisotropie auftreten können, weil es (außer dem Einsoperator) keine weiteren zeitumkehrinvarianten Observablen im (S = 1)-Hilbertraum gibt. Diese 5 Operatoren spielen auch für Ionen mit größeren Spins eine Rolle, wenn man Q_3 in naheliegender Weise zu $Q_3 = \sqrt{3}(S_z^2 - S(S + 1)/3)$ verallgemeinert. Man überzeugt sich leicht davon, daß alle diese Operatoren für S = 1/2 verschwinden. Für Spins S = 1/2 gibt es keine Einzelionenanisotropie. Die Komponenten des Spinoperators **S** sind neben dem Einsoperator die einzigen Observablen im (S = 1/2)-Hilbertraum. Sie sind jedoch ungerade unter Zeitumkehr und beschreiben die Kopplung an ein äußeres Magnetfeld, das die Zeitumkehrinvarianz verletzt.

Für größere Spins $S \geq 2$ sind zusätzliche Anisotropieterme höherer Ordnung möglich, z.B. die kubische Anisotropie

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = D_0 Q_0, \qquad Q_0 = S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{S(S+1)(3S(S+1)-1)}{5}.$$
(13.29)

Der spurfreie Operator Q_0 hat im Spinraum die analoge Wirkung wie das harmonische Polynom (8.7) im Orbitalraum und spaltet die Multipletts ganzzahliger Spins auf wie in Tabelle 9.3 angegeben. Weil Q_0 Spinflips S_{\pm}^4 enthält, muß die Anisotropiekonstante D_0 proportional $(\zeta_{3d}/\Delta_{o4})^4$ sein und ist daher im allgemeinen zu klein, um relevant zu sein.

III. Modellierung der CuO₂–Ebenen in Hoch–T_c–Supraleitern

14. Das Dreibändermodell

Als Prototyp für die Hochtemperatursupraleiter hatten wir in der Einleitung das lochdotierte La_2CuO_4 zitiert. Allen Hochtemperatursupraleitern sind Schichten aus CuO_2 gemeinsam, die für die interessanten elektronischen Eigenschaften verantwortlich sind. Diese Schichten ergeben sich durch die Verknüpfung tetragonal (in *c*-Richtung) gestreckter CuO_6 -Oktaeder über gemeinsame Sauerstoffionen an den Oktaederecken in der (a, b)-Ebene, wie in der folgenden Figur dargestellt. (Der (Cu, O)-Abstand in der (a, b)-Ebene beträgt 1,89 Å, der in *c*-Richtung 2,43 Å.)



Aus den formalen Valenzen $(La^{3+})_2Cu^{2+}(O^{2-})_4$ der Ionen in der undotierten Verbindung entnimmt man die Konfiguration $3d^9$ für das Cu^{2+} -Ion mit einem Loch in der 3d-Schale. Das Loch besetzt das (im Teilchenbild) energetisch höchste Orbital $3d_{x^2-y^2}$ und verleiht den Cu^{2+} -Ionen ein lokales magnetisches Moment mit Spin 1/2 und g-Faktor 2. Die magnetischen Momente unterliegen einer antiferromagnetischen Superaustauschwechselwirkung, deren Zustandekommen wir in diesem Kapitel erläutern werden und die zu einer antiferromagnetischen Fernordnung der Spins führt.

Für jedes Sr^{2+} -Ion, das bei Dotierung ein La^{3+} -Ion ersetzt, entsteht ein weiteres Loch, von dem bekannt ist, daß es sich vornehmlich auf einem Sauerstoffion aufhält. Als Träger dieser realen Löcher und der für den Superaustausch wichtigen virtuellen Löcher dienen die zwischen benachbarten Cu-Ionen hybridisierenden 2p-Orbitale der Sauerstoffionen, d.h. in x-Richtung das $2p_x$ -Orbital und in y-Richtung das $2p_y$ -Orbital. Die relevanten Orbitale auf den Cu- und O-Ionen sind für eine Plaquette aus vier Cu-Ionen und den dazwischenliegenden O-Ionen in der folgenden Figur dreidimensional veranschaulicht.



Die nächste Figur zeigt dieselben Orbitale noch einmal auf die (x, y)-Ebene projiziert, wobei das Quadrat eine zweidimensionale Elementarzelle kennzeichnet und deutlich macht, daß es drei relevante Orbitale pro Elementarzelle (oder pro Formeleinheit CuO_2) gibt. Das elektronische Modell, das auf diesen drei Orbitalen basiert, nennt man das **Dreibändermodell**. Die eingezeichneten Vorzeichen geben unsere Konvention für die Eichung der Orbitale an, die für die Aufstellung des Hybridisierungsoperators (14.4) getroffen werden muß.



Der Hamiltonoperator des Dreibändermodells

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\epsilon} + \mathcal{H}_{U} + \mathcal{H}_{pd} \tag{14.1}$$

setzt sich aus drei Anteilen zusammen, die wir im folgenden zunächst im Teilchenbild beschreiben werden. Der erste Teil

$$\mathcal{H}_{\epsilon} = \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[\epsilon_d d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} d_{\mathbf{l},\sigma} + \epsilon_p (p^{\dagger}_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_x/2,\sigma} p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_x/2,\sigma} + p^{\dagger}_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_y/2,\sigma} p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_y/2,\sigma}) \right] \quad (14.2)$$

ordnet den drei relevanten Orbitalen, dem $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital und den hybridisierenden 2*p*-Orbitalen die Energien ϵ_d und ϵ_p zu. Die $3d_{x^2-y^2}$ -Elektronen mit Spin σ sitzen auf den durch den Vektor I gekennzeichneten Gitterpunkten des Quadratgitters, die $2p_x$ -Elektronen um einen halben Gittervektor $\mathbf{n}_x/2$ in *x*-Richtung verschoben und die $2p_y$ -Elektronen analog um $\mathbf{n}_y/2$ verschoben in der Mitte zwischen zwei 3d-Orbitalen. Die vier anderen 3d-Orbitale sowie die nicht hybridisierenden 2p-Orbitale werden alle als stets doppelt gefüllt angenommen und brauchen daher hier und im folgenden nicht explizit in die Modellierung aufgenommen zu werden.

Da in der undotierten Verbindung La_2CuO_4 die 2*p*-Orbitale alle gefüllt sind und die Löcher in den 3*d*-Orbitalen sitzen, würde man zunächst annehmen, daß $\epsilon_d > \epsilon_p$ und die Fermienergie bei ϵ_d liegt. Dies ist eine zwingende Annahme im Bilde unabhängiger Elektronen, das allerdings mit ernsten Problemen behaftet ist:

- (1) Die 3d-Elektronen würden ein halbgefülltes Leitungsband bilden und das undotierte La_2CuO_4 wäre ein Metall. Das Experiment lehrt uns jedoch, daß es ein Isolator mit einer beträchtlichen Ladungslücke von einigen eV ist.
- (2) Dotierung mit Sr^{2+} -Ionen reduziert die Elektronendichte, wobei die zusätzlichen Löcher in den 3d-Orbitalen zu finden sein sollten. Experimentell werden sie jedoch überwiegend in 2p-Orbitalen gesehen.

Diese beiden Probleme des Bildes unabhängiger Elektronen können durch die Annahme einer starken Coulombabstoßung in der 3d-Schale, die durch den zweiten Term

$$\mathcal{H}_U = U \sum_{\mathbf{l}} d^{\dagger}_{\mathbf{l},\uparrow} d_{\mathbf{l},\uparrow} d^{\dagger}_{\mathbf{l},\downarrow} d_{\mathbf{l},\downarrow}$$
(14.3)

in (14.1) modelliert wird, gleichzeitig gelöst werden. Der Hubbardoperator (14.3) bestraft ein zweites Elektron in einem $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit der Coulombenergie U. Dadurch werden die folgenden beiden Effekte erzielt:

- (1) Im undotierten La_2CuO_4 kosten Ladungsanregungen jetzt eine endliche Energie. Für $\epsilon_d > \epsilon_p$ wäre diese Energie gleich U, entspräche einem Ladungstransfer von einem Cu^{2+} -Ion auf ein anderes $(|Cu^{2+}\rangle|Cu^{2+}\rangle \rightarrow |Cu^{3+}\rangle|Cu^{1+}\rangle)$ und das System wäre ein sogenannter **Mott-Hubbard-**Isolator.
- (2) Man ist jetzt nicht mehr zu der Annahme $\epsilon_d > \epsilon_p$ gezwungen. Mit der umgekehrten Annahme $\epsilon_d < \epsilon_p < \epsilon_d + U$ erklärt man zwanglos die Beobachtung von Löchern in 2*p*-Orbitalen nach *Sr*-Dotierung. Gleichzeitig bleibt

das System ein Isolator. Die niedrigste Ladungsanregung besteht jetzt jedoch in einem Transfer eines Elektrons von einem 2*p*–Orbital in ein 3*d*–Orbital $(|O^{2-}\rangle|Cu^{2+}\rangle \rightarrow |O^{1-}\rangle|Cu^{1+}\rangle)$, kostet die Energie $U - (\epsilon_p - \epsilon_d) > 0$ und das System ist ein sogenannter Ladungstransfer–Isolator.



Das obige Bild verdeutlicht das gerade diskutierte Niveauschema noch einmal. Mit anwachsender Fermienergie wird zunächst ein Elektron in das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Energie ϵ_d jedes Cu-Ions gefüllt. Danach werden die hybridisierenden 2p-Orbitale der Energie ϵ_p doppelt gefüllt, weil für ein zweites Elektron in einem 3d-Orbital die größere Energie $\epsilon_d + U$ aufzubringen wäre.

Die in den Orbitalen nichtdiagonalen Matrixelemente des Hamiltonoperators \mathcal{H}_{pd} beschreiben ein Hüpfen der Elektronen zwischen benachbarten Orbitalen. Aus Symmetriegründen können die zugehörigen Hüpfamplituden alle auf einen einzigen Parameter $t_{pd} > 0$ zurückgeführt werden und mit der in der vorletzten Figur angegebenen Phasenkonvention für die Orbitale erhalten wir

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} (-p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} + p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} + p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}) + h.c. \right].$$
(14.4)

Die Hybridisierungsmatrixelemente des Orbitals $d_{x^2-y^2,1}$ mit den anderen 2p-Orbitalen (z.B. mit $p_{y,1+\mathbf{n}_x/2}$ und $p_{z,1+\mathbf{n}_x/2}$ wie in der folgenden Figur gezeigt) verschwinden alle aus Symmetriegründen: Der Kristall ist invariant unter Spiegelungen an der xz- und xy-Ebene, während das Produkt der 3d- mit der 2p-Wellenfunktion unter jeweils einer dieser Spiegelungen das Vorzeichen wechselt.



Während wir hier und im folgenden im Teilchenbild arbeiten werden, wollen wir kurz das Dreibandmodell auch im Löcherbild beschreiben. In Analogie zu (3.6) wird die Teilchen–Loch–Transformation hier durch die Gleichung

$$c_{\mathbf{m},\sigma/2}^{\dagger} = 2\sigma \tilde{c}_{\mathbf{m},-\sigma/2}, \qquad c_{\mathbf{m},\sigma/2} = 2\sigma \tilde{c}_{\mathbf{m},-\sigma/2}^{\dagger}$$
(14.5)

beschrieben, wobei der Erzeuger c^{\dagger} stellvertretend für d^{\dagger} oder p_{α}^{\dagger} ($\alpha = x, y, z$) im Teilchenbild steht, **m** für den Platz des Ions ($\mathbf{m} = \mathbf{l}$ bzw. $\mathbf{m} = \mathbf{l} + \mathbf{n}_{\alpha}/2$), $\sigma = \pm 1/2$ und \tilde{c} den Vernichter im Löcherbild bezeichnet. Wie in Kapitel 3 garantiert auch die Transformation (14.5), daß der Spinoperator unter der Teilchen–Loch– Transformation invariant ist. Wenn wir Operatoren im Löcherbild generell mit einer Schlange kennzeichnen, gilt nämlich

$$\mathbf{S} = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^{\dagger} \mathbf{s}_{\alpha\beta} \, c_{\beta} = \sum_{\alpha,\beta} \tilde{c}_{\alpha}^{\dagger} \mathbf{s}_{\alpha\beta} \, \tilde{c}_{\beta} = \tilde{\mathbf{S}}.$$
 (14.6)

Für den Teilchenzahloperator finden wir

$$n = \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} = \sum_{\sigma} \tilde{c}_{\sigma} \tilde{c}_{\sigma}^{\dagger} = 2 - \tilde{n}, \qquad (14.7)$$

der Hüpfoperator wechselt ebenfalls das Vorzeichen,

$$\sum_{\sigma} (d^{\dagger}_{\sigma} p_{\sigma} + p^{\dagger}_{\sigma} d_{\sigma}) = \sum_{\sigma} (\tilde{d}_{\sigma} \tilde{p}^{\dagger}_{\sigma} + \tilde{p}_{\sigma} \tilde{d}^{\dagger}_{\sigma}) = -\sum_{\sigma} (\tilde{p}^{\dagger}_{\sigma} \tilde{d}_{\sigma} + \tilde{d}^{\dagger}_{\sigma} \tilde{p}_{\sigma})$$
(14.8)

und für die Coulombabstoßung (14.3) brauchen wir

$$n_{\uparrow}n_{\downarrow} = (1 - \tilde{n}_{\uparrow})(1 - \tilde{n}_{\downarrow}) = 1 - \tilde{n} + \tilde{n}_{\uparrow}\tilde{n}_{\downarrow}.$$
(14.9)

Aus den letzten drei Gleichungen folgt

$$\mathcal{H}_{\epsilon} = 2L(\epsilon_d + 2\epsilon_p) - \tilde{\mathcal{H}}_{\epsilon}, \quad \mathcal{H}_{pd} = -\tilde{\mathcal{H}}_{pd}, \quad \mathcal{H}_U = UL - U\tilde{N}_d + \tilde{\mathcal{H}}_U, \quad (14.10)$$

wenn L die Zahl der Elementarzellen und \tilde{N}_d der Operator für die Zahl der d-Löcher ist. Daher hat das Dreibändermodell im Löcherbild dieselbe Struktur wie im Teilchenbild, wenn man nur die Modellparameter wie folgt substituiert:

$$\tilde{\epsilon}_d = -\epsilon_d - U, \quad \tilde{\epsilon}_p = -\epsilon_p, \quad \tilde{U} = U, \quad \epsilon_d + U = -\epsilon_d, \quad \tilde{t}_{pd} = -t_{pd}.$$
 (14.11)

Im Löchervakuum sind alle 3d-Schalen gefüllt (Konfiguration $3d^{10}$) und alle 2p-Schalen ebenso (Konfiguration $2p^6$). Analog zum Teilchenbild gilt im Löcherbild die Ungleichung $\tilde{\epsilon}_d < \tilde{\epsilon}_p < \epsilon_d + U$. Daher werden mit wachsender Fermienergie zunächst die 3d-Schalen mit je einem Loch gefüllt. Die nächsten Löcher besetzen dann die 2p-Schale, weil ein zweites Loch in einer 3d-Schale eine noch höhere Energie hätte. Insgesamt entsteht das Niveauschema im Löcherbild durch exakte Inversion des Niveauschemas im Teilchenbild, wie in der folgenden Figur gezeigt.



Die Gleichungen (14.1) bis (14.4) definieren die minimale Version des Dreibändermodells für die Kupratsupraleiter. Bei Bedarf kann diese Version durch weitere Details wie eine Hybridisierung benachbarter Sauerstofforbitale

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left(p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} + p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} + h.c. \right)$$
(14.12)

oder durch Coulombterme innerhalb der 2p-Schale oder zwischen benachbarten 3d- und 2p-Elektronen ergänzt werden.

Um das Dreibändermodell zu quantifizieren, zitieren wir einen gebräuchlichen Satz von Modellparametern, den wir im folgenden auch verwenden werden, wenn wir quantitative Ergebnisse ableiten:

$$\Delta_{pd} \doteq \epsilon_p - \epsilon_d = 3.6 \,\mathrm{eV}, \quad U = 8 \,\mathrm{eV}, \quad t_{pd} = 1.2 \,\mathrm{eV}, \quad t_{pp} = 0.5 \,\mathrm{eV}.$$
 (14.13)

Da die Hüpfamplituden t_{pd} (und t_{pp}) vergleichsweise klein sind, können wir davon ausgehen, daß sie das oben ohne Einbeziehung der Hybridisierung diskutierte Szenarium nicht qualitativ ändern werden: Die Ladungslücke wird mit zunehmender Hybridisierung zwar abgesenkt, schließt sich aber erst, wenn $t_{pd} \approx$ Δ_{pd} , und der Parametersatz (14.13) beschreibt für das undotierte System einen Ladungstransfer-Isolator, in dem jedes Cu-Ion einen Spin 1/2 trägt. Die mit diesen Spins verbundene 2^{L} -fache Entartung wird durch eine durch die Hybridisierung verursachte antiferromagnetische Superaustauschwechselwirkung auf einer kleinen Energieskala J aufgehoben. Nach Lochdotierung können die Löcher auf die Sauerstoffionen in beliebiger Weise verteilt werden. Auch diese Entartung wird durch die Hybridisierung auf einer kleinen Energieskala t aufgehoben. Die physikalischen Eigenschaften der Tieftemperaturphasen des Systems werden durch die kleinen Energieskalen t und J maßgeblich bestimmt. Als effektives Modell, das die Physik auf diesen Energieskalen explizit beschreibt, kann aus dem Dreibändermodell das t-J-Modell abgeleitet werden. Im folgenden werden wir die Herleitung des t-J-Modells ausführlich erläutern.

15. Darstellung durch hybridisierende Wannierorbitale

Das t-J-Modell wird durch einen effektiven Hamiltonoperator im Sinne des in Kapitel 13 vorgestellten Konzepts dargestellt. Als Störung \mathcal{V} wird dabei oft die Hybridisierung \mathcal{H}_{pd} verwendet. Um die Superaustauschwechselwirkung J zwischen benachbarten Cu-Spins zu erhalten, muß man ein Loch von einem Cu-Ion über ein Sauerstoffion auf ein benachbartes Cu-Ion und auf demselben Wege zurück hüpfen lassen. Daher ist J proportional zu t_{pd}^4 und man braucht eine Verallgemeinerung der Formel (13.6) auf vierte Ordnung in \mathcal{V} . Eine Störungsrechnung in vierter Ordnung ist physikalisch nicht besondes transparent. Außerdem ist der Wert von t_{pd} nach (14.13) nicht sehr klein gegen Δ_{pd} und eine direkte Störungsentwicklung nach Potenzen von t_{pd} ergibt Ergebnisse, die nicht quantitativ genau sind. Wir werden im folgenden zeigen, daß wir uns mit den Parametern (14.13) tatsächlich weit außerhalb des Konvergenzradius der Störungsreihe nach Potenzen von t_{pd} befinden. Aus diesen Gründen werden wir hier einen alternativen Weg zur Herleitung des effektiven Hamiltonoperators beschreiten, indem wir Wannierorbitale für die hybridisierenden 2p-Orbitale einführen. Diese Darstellungsänderung wird uns eine Umsummation der Störungsreihe ermöglichen, mit der wir deren Konvergenzradius stark vergrößern und damit quantitative Ergebnisse für die Parameter des t-J-Modells mittels einer sehr einfachen Störungsrechnung niedriger Ordnung erzielen werden. Gleichzeitig wird die Physik des Problems in dieser Wannierdarstellung viel transparenter werden. Dieser Ansatz zur Behandlung des Dreibändermodells geht auf eine Arbeit von Zhang und Rice zurück.

Der Hüpf-Hamiltonoperator (14.4) bringt zum Ausdruck, daß eine bestimmte Linearkombination der vier benachbarten 2p-Orbitale mit jedem 3d-Orbital hybridisiert. Für benachbarte 3d-Orbitale haben diese Linearkombinationen ein 2p-Orbital gemeinsam und sind daher nicht orthogonal zueinander, sondern haben wegen der Koordinationszahl z = 4 einen Überlapp von -1/z = -1/4. Um mit einem orthonormierten Satz von aus 2p-Orbitalen gebildeten Zuständen arbeiten zu können, unterwerfen wir die hybridisierenden 2p-Orbitale einem natürlichen Orthonormierungsverfahren, das uns die genannten Wannierorbitale liefern wird.

Wir transformieren dazu den Hybridisierungsoperator \mathcal{H}_{pd} in die Impulsdarstellung. Für die Erzeuger verwenden wir hierzu die Darstellungen

$$d_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} d_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}$$
(15.1)

und

$$p_{\alpha,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{\alpha}/2,\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}\in BZ} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{l}+\mathbf{n}_{\alpha}/2)} p_{\alpha,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \quad (\alpha = x, y).$$
(15.2)

Indem wir diese Darstellungen in (14.4) einsetzen, erhalten wir

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[d^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} (-2i\sin\frac{k_x}{2} \cdot p_{x,\mathbf{k},\sigma} + 2i\sin\frac{k_y}{2} \cdot p_{y,\mathbf{k},\sigma}) + h.c. \right].$$
(15.3)

Hier haben wir angenommen, daß die Gitterkonstante den Wert 1 hat $(|\mathbf{n}_{\alpha}| = 1)$. Die Brillouinzone *BZ* besteht dann aud dem Quadrat $|k_x| \leq \pi$, $|k_y| \leq \pi$.

Das 3*d*–Orbital hybridisiert nach (15.3) mit einer impulsabhängigen Linearkombination der beiden 2p–Orbitale p_x und p_y . Mittels des Formfaktors

$$f(\mathbf{k}) \doteq 2\sqrt{\sin^2 \frac{k_x}{2} + \sin^2 \frac{k_y}{2}} = 2\sqrt{1 - \frac{\cos k_x + \cos k_y}{2}}$$
(15.4)

normieren wir diese hybridisierende Linearkombination und definieren dadurch das hybridisierende Wannierorbital in Impulsdarstellung:

$$w_{\mathbf{k},\sigma} \doteq 2i(-\sin\frac{k_x}{2} \cdot p_{x,\mathbf{k},\sigma} + \sin\frac{k_y}{2} \cdot p_{y,\mathbf{k},\sigma})/f(\mathbf{k}), \qquad (15.5)$$

mit dem \mathcal{H}_{pd} die einfache Form

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{\mathbf{k},\sigma} f(\mathbf{k}) (d^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} w_{\mathbf{k},\sigma} + w^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} d_{\mathbf{k},\sigma}).$$
(15.6)

annimmt. Die hybridisierenden Wannierorbitale in Ortsdarstellung (Gitterplatzdarstellung) gewinnen wir schließlich durch Fourierrücktransformation:

$$w_{\mathbf{l},\sigma} \doteq \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} w_{\mathbf{k},\sigma}.$$
(15.7)

Im Gegensatz zu den ursprünglichen 2p-Orbitalen p_x und p_y , die auf den Kantenmitten des Quadratgitters plaziert waren, sind die Wannierorbitale w_1 auf den durch die Gittervektoren I bezeichneten Vertizes (Cu-Plätzen) zentriert. Wannierorbitale auf verschiedenen Plätzen gehen durch Translation auseinander hervor und sind orthogonal aufeinander, weil sie durch die unitäre Transformation (15.7) aus den $w_{\mathbf{k},\sigma}$ gewonnen wurden, die als Blochzustände paarweise orthogonal aufeinander sind. Wir werden die räumliche Ausdehnung des Wannierorbitals auf dem Gitter im folgenden noch besprechen. Zunächst haben wir jetzt das Ziel erreicht, die hybridisierenden 2p-Orbitale zu orthogonalisieren. Die Rücktransformation des Hüpfoperators (15.6) in die Ortsdarstellung ergibt

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{\mathbf{l},\mathbf{m},\sigma} \left[T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{m},\sigma} + h.c. \right].$$
(15.8)

Hierbei spielen die Fourierkoeffizienten des Formfaktors $f(\mathbf{k})$, die durch

$$T_{\mathbf{R}} \doteq \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = \left\langle f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right\rangle_{BZ} = \int_{BZ} \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$
(15.9)

definiert sind, die Rolle von Hüpfamplituden. Ein Vergleich der Normen der 2p-Orbitale in (15.8), (15.6) und (14.4) liefert uns die Summenregel

$$\sum_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}}^2 = \left\langle f^2(\mathbf{k}) \right\rangle_{BZ} = 4 \tag{15.10}$$

für diese Hüpfamplituden. Die $T_{\mathbf{R}}$ haben die volle Symmetrie des Quadratgitters, so daß z.B. $T_{(1,0)} = T_{(-1,0)} = T_{(0,1)} = T_{(0,-1)}$ gilt. Die numerischen Werte der Amplituden für nahe Hüpfprozesse sind in Tabelle 15.1 zusammengestellt.

Tabelle 15.1				
$T_{(0,0)}$	$T_{(1,0)}$	$T_{(1,1)}$	$T_{(2,0)}$	$T_{(2,1)}$
1,916183	-0,280186	-0,047013	-0,0274505	-0,013703

Man erkennt, daß die gitterplatzdiagonale Hybridisierungsamplitude $T_{(0,0)}$ viel größer als alle anderen ist und die Summenregel (15.10) schon zu 91,8% $(T_{(0,0)}^2/4)$ ausschöpft. Die Amplituden zu den nächsten Nachbarn sind etwa siebenmal kleiner als $T_{(0,0)}$ und mit ihnen wird die Summenregel bis auf 0,35% $((T_{(0,0)}^2 + 4T_{(1,0)}^2)/4)$ ausgeschöpft. Die Amplituden zu weiteren Nachbarn sind dementsprechend nochmals deutlich kleiner. Das asymptotische Verhalten von $T_{\mathbf{R}}$ für große R hängt mit dem nichtanalytischen Verhalten von $f(\mathbf{k})$ bei $\mathbf{k} = 0$ zusammen und ergibt sich zu



Um die Form des Wannierorbitals auf dem Gitter auszurechnen, muß man in (15.7) die Gleichung (15.5) und die Umkehrung der Fourierreihe (15.2) einsetzen. Man erhält dann (Spinindex unterdrückt)

$$w_{\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{m},\alpha} C_{\mathbf{l}-\mathbf{m}-\mathbf{n}_{\alpha}/2} p_{\alpha,\mathbf{m}+\mathbf{n}_{\alpha}/2}$$
(15.12)

mit Koeffizienten

$$C_{\mathbf{l}-\mathbf{m}-\mathbf{n}_{\alpha}/2} \doteq A_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} - A_{\mathbf{l}-\mathbf{m}-\mathbf{n}_{\alpha}}, \quad A_{\mathbf{R}} \doteq \left\langle \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{f(\mathbf{k})} \right\rangle_{BZ},$$
(15.13)

die die Amplitude des 2p-Orbitals auf dem Bond $\mathbf{m} + \mathbf{n}_{\alpha}/2$ im Wannierorbital auf dem Vertex I beschreiben. In der Figur auf der letzten Seite ist das auf dem roten 3d-Orbital zentrierte Wannierorbital bildhaft dargestellt. Abnehmendes Gewicht der 2p-Orbitale ist durch heller werdende Grüntöne angedeutet, ihre Phase durch die eingezeichneten Vorzeichen und die Amplituden durch Dezimalbrüche. Die dem 3d-Orbital benachbarten 2p-Orbitale haben die größte Amplitude 0,479, mit der sie die Norm des Wannierorbitals zu 91,8% ($4 \cdot 0,479^2$) ausschöpfen. Die relativ kleinen Beimischungen fernerer Nachbarorbitale garantieren die Orthogonalität der Wannierorbitale auf verschiedenen Gitterplätzen. Die in der Figur eingezeichneten Orbitale schöpfen die Norm des Wannierorbitals zu mehr als 98% aus. Das Wannierorbital hat unter der Punktgruppe des Quadratgitters dasselbe Transformationsverhalten wie das Orbital $3d_{x^2-y^2}$ (Vorzeichenwechsel unter 90°-Drehungen, gerade unter Spiegelungen an x- und y-Achse).

Die Hüpfamplituden (15.9) und die Koeffizienten (15.13) hängen über die Relation

$$T_{\mathbf{R}} = C_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_x/2} + C_{\mathbf{R}-\mathbf{n}_y/2} - C_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_x/2} - C_{\mathbf{R}+\mathbf{n}_y/2}$$
(15.14)

miteinander zusammen.

Um auch den Hamiltonoperator (14.2) durch das Wannierorbital ausdrücken zu können, brauchen wir den nichthybridisierenden zu w orthogonalen 2p-Zustand, den wir nach Gleichung (15.5) als

$$v_{\mathbf{k},\sigma} \doteq 2i(\sin\frac{k_y}{2} \cdot p_{x,\mathbf{k},\sigma} + \sin\frac{k_x}{2} \cdot p_{y,\mathbf{k},\sigma})/f(\mathbf{k})$$
(15.15)

festlegen. Die Gitterplatzdarstellung dieses Orbitals ergibt sich aus einer zu (15.7) analogen Gleichung. Es gilt damit

$$\mathcal{H}_{\epsilon} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[\epsilon_{d} d^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} d_{\mathbf{k},\sigma} + \epsilon_{p} (p^{\dagger}_{x,\mathbf{k},\sigma} p_{x,\mathbf{k},\sigma} + p^{\dagger}_{y,\mathbf{k},\sigma} p_{y,\mathbf{k},\sigma}) \right]$$
$$= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[\epsilon_{d} d^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} d_{\mathbf{k},\sigma} + \epsilon_{p} (w^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} w_{\mathbf{k},\sigma} + v^{\dagger}_{\mathbf{k},\sigma} v_{\mathbf{k},\sigma}) \right]$$
$$= \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[\epsilon_{d} d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} d_{\mathbf{l},\sigma} + \epsilon_{p} (w^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{l},\sigma} + v^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} v_{\mathbf{l},\sigma}) \right].$$
(15.16)

Das nichthybridisierende Orbital v koppelt nicht an die anderen Freiheitsgrade des Systems, wird im folgenden immer völlig besetzt sein und daher keine Rolle als dynamischer Freiheitsgrad spielen. Das Dreibändermodell (14.1), das sich in der Wannierdarstellung aus den Operatoren (14.3), (15.8) und (15.16) zusammensetzt, hat daher in Wirklichkeit nur 2 miteinander verkoppelte orbitale Freiheitsgrade pro Elementarzelle und wir werden den v-Term in (15.16) im folgenden ignorieren.

Es bietet sich jetzt eine Aufspaltung (13.1) des Hamiltonoperators (14.1) an, die eine sehr gute Konvergenz der Störungstheorie erwarten läßt. Als ungestörten Anteil wählen wir dabei

$$\mathcal{H}_{0} = \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[\epsilon_{d} d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} d_{\mathbf{l},\sigma} + \epsilon_{p} w^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{l},\sigma} - t_{0} (d^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{l},\sigma} + w^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} d_{\mathbf{l},\sigma}) \right] + \mathcal{H}_{U}, \qquad (15.17)$$

wobei wir für die gitterplatzdiagonale Hybridisierungsamplitude aus (15.8) die Abkürzung $t_0 \doteq T_{(0,0)}t_{pd}$ eingeführt haben. Der obige Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 ist gitterplatzdiagonal und koppelt an jedem Gitterplatz I nur eine kleine Zahl von Freiheitsgraden. Da die Energie t_0 in keiner Weise klein gegen die Energie Δ_{pd} ist, sollte dieses lokale Problem an jedem Gitterplatz nicht störungstheoretisch, sondern exakt gelöst werden. Durch die exakte Lösung dieses Problems werden die oben erwähnten Schwierigkeiten mit dem kleinen Konvergenzradius der direkten Entwicklung nach Potenzen von t_{pd} beseitigt.

Die Störung besteht jetzt aus den Anteilen der Hybridisierung (15.8), die nichtdiagonal im Gitterplatzindex sind, und lautet daher

$$\mathcal{V} = -t_{pd} \sum_{\mathbf{l},\mathbf{m},\sigma}^{\mathbf{l}\neq\mathbf{m}} T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} \Big[d_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{\mathbf{m},\sigma} + w_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{m},\sigma} \Big].$$
(15.18)

Die Entwicklung nach Potenzen dieser Störung verspricht gut zu konvergieren, weil die Amplituden $T_{\mathbf{R}}$ für $\mathbf{R} \neq 0$ das Matrixelement t_{pd} deutlich reduzieren.

Das weitere Vorgehen wird jetzt darin bestehen, daß wir zunächst das ungestörte Problem (15.17) lösen und dann die Störungrechnung nach der Störung (15.18) durchführen.

16. Exakte Behandlung der lokalen Hybridisierung

Die Lösung des ungestörten Problems benötigen wir in verschiedenen Sektoren des Hilbertraums für einen Gitterplatz I. Für das undotierte System brauchen wir die Lösung im Sektor mit einem Loch. Für das dotierte System brauchen wir auch die Lösung für zwei Löcher. Außerdem werden wir die Lösungen mit zwei Löchern und mit keinem Loch als Zwischenzustände zur Berechnung der Austauschwechselwirkung brauchen. Wir werden daher im folgenden die Eigenzustände von (15.17) in diesen Sektoren an einem Gitterplatz I berechnen. Der Vollständigkeit halber werden wir auch die Eigenzustände mit drei und vier Löchern angeben. Da die Lösung nicht von I abhängt, werden wir den Gitterplatzindex dabei unterdrücken, d.h. wir berechnen die Eigenzustände des lokalen Hamiltonoperators

$$h_{\rm lok} = \sum_{\sigma} \left[\epsilon_d \, d^{\dagger}_{\sigma} d_{\sigma} + \epsilon_p w^{\dagger}_{\sigma} w_{\sigma} - t_0 (d^{\dagger}_{\sigma} w_{\sigma} + w^{\dagger}_{\sigma} d_{\sigma}) \right] + U d^{\dagger}_{\uparrow} d_{\uparrow} d^{\dagger}_{\downarrow} d_{\downarrow}. \tag{16.1}$$

Um eine einfache Notation zu erreichen, werden wir (unter Beibehaltung des Teilchenbildes) als Vakuumzustand $|0\rangle$ den lochfreien Zustand benutzen. In ihm sind die Orbitale d und w doppelt besetzt, er hat daher den Spin 0 und die Energie

$$E_0 = 2\epsilon_d + 2\epsilon_p + U. \tag{16.2}$$

Im Sektor mit einem Loch gibt es für vorgegebene z-Komponente des Spins $S_z = \sigma$ zwei Zustände, weil das Loch auf dem d- oder dem w-Orbital sitzen kann. Wir wählen dementsprechend als Basiszustände die beiden Zustände

$$|d,\sigma\rangle = d_{-\sigma}|0\rangle, \qquad |w,\sigma\rangle = w_{-\sigma}|0\rangle. \tag{16.3}$$

In dieser Basis hat der Hamiltonoperator (14.31) die Matrixdarstellung

$$\begin{pmatrix} E_d & t_0 \\ t_0 & E_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\epsilon_p + \epsilon_d & t_0 \\ t_0 & 2\epsilon_d + \epsilon_p + U \end{pmatrix}$$
(16.4)

mit den beiden Eigenwerten

$$E_{1\pm} = \frac{E_w + E_d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_w - E_d}{2}\right)^2 + t_0^2}.$$
 (16.5)

Für uns wird nur der tiefste Eigenzustand mit der Energie E_{1-} von Interesse sein. Er kann in der Form

$$|1, -, \sigma\rangle = \cos \alpha |d, \sigma\rangle + \sin \alpha |w, \sigma\rangle$$
(16.6)

dargestellt werden. Mit der Abkürzung $\Delta E_1 = E_{1+} - E_{1-}$ für die Niveauaufspaltung in (16.5) erhalten wir für die Amplituden die Formeln

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{\Delta E_1 + E_w - E_d}{2\Delta E_1}}, \quad \sin \alpha = -\sqrt{\frac{\Delta E_1 - E_w + E_d}{2\Delta E_1}}.$$
 (16.7)

Der wahre Grundzustand des Cu-Ions in der Konfiguration Cu^{2+} ist also nicht der reine Zustand $|d, \sigma\rangle$ mit einem Loch in der 3d-Schale des Cu-Ions, sondern diesem Zustand ist mit einer nicht unbeträchtlichen Amplitude der Zustand $|w, \sigma\rangle$ beigemischt, in dem das Loch (im wesentlichen) auf einem der vier benachbarten Sauerstoffionen sitzt. Für die Modellparameter (14.13) können wir diese Aussage durch die folgenden Zahlen quantifizieren:

$$E_w - E_d = 4.4 \,\text{eV}, \quad t_0 = 2.3 \,\text{eV}, \quad \Delta E_1 = 6.4 \,\text{eV}; \cos \alpha = 0.92, \quad \sin \alpha = -0.39; \quad \cos^2 \alpha = 0.85, \quad \sin^2 \alpha = 0.15.$$
(16.8)

Das Loch befindet sich demnach mit einer Wahrscheinlichkeit von 15% nicht auf dem Cu-Ion. Die kovalente Mischung der Konfigurationen $Cu^{2+}O^{2-}$ und $Cu^{1+}O^{1-}$ ist mit einer Niveauabstoßung von 2 eV verbunden, wie in der folgenden Figur gezeigt.



Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß eine Störungentwicklung nach Potenzen von t_0 die obigen Ergebnisse nicht quantitativ reproduzieren kann. Für eine gute Konvergenz dieser Störungsentwicklung müßte der zweite Term t_0^2 in der Wurzel von (16.5) ausreichend klein gegen den ersten Term $(E_w - E_d)^2/4$ sein; tatsächlich ist er sogar größer ($t_0 = 2,3 \text{ eV}$, $(E_w - E_d)/2 = 2,2 \text{ eV}$). Aus den Verzweigungspunkten der Wurzel in (16.5) bei $t_0 = \pm i (E_w - E_d)/2$ liest man mühelos den Konvergenzradius der direkten t_{pd} -Entwicklung für die Einlochzustände ab. Er beträgt

$$t_{pd}^{(c_1)} = \frac{E_w - E_d}{2T_{(0,0)}} = \frac{U - \Delta_{pd}}{2T_{(0,0)}} = 1,148 \,\mathrm{eV}$$
(16.9)

und ist damit etwas kleiner als der von uns hier angenommene Wert von $t_{pd} = 1,2 \text{ eV}$. Wir werden sehen, daß dieses Versagen der Störungsentwicklung nach Potenzen von t_0 im Sektor mit zwei Löchern noch ausgeprägter ist.

Der Sektor mit zwei Löchern enthält sechs Zustände. Drei dieser Zustände,

$$\begin{aligned} |2,1,+1\rangle &= d_{\downarrow}w_{\downarrow}|0\rangle \\ |2,1,\ 0\ \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\downarrow}w_{\uparrow} + d_{\uparrow}w_{\downarrow})|0\rangle \\ |2,1,-1\rangle &= d_{\uparrow}w_{\uparrow}|0\rangle, \end{aligned}$$
(16.10)

bilden ein Triplett mit dem Gesamtspin S = 1 und der Energie

$$E_{2T} = \epsilon_d + \epsilon_p. \tag{16.11}$$

Die drei anderen Zustände haben den Gesamtspin S = 0. Als Basis in diesem Singulettunterraum wählen wir die Zustände

$$\begin{aligned} |2,0,ww\rangle &= w_{\downarrow}w_{\uparrow}|0\rangle \\ |2,0,dd\rangle &= d_{\downarrow}d_{\uparrow}|0\rangle \\ |2,0,dw\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{\downarrow}w_{\uparrow} - d_{\uparrow}w_{\downarrow})|0\rangle. \end{aligned}$$
(16.12)

In dieser Basis hat der Hamiltonoperator (16.1) die Matrixdarstellung

$$\begin{pmatrix} E_{ww} & 0 & \sqrt{2}t_0 \\ 0 & E_{dd} & \sqrt{2}t_0 \\ \sqrt{2}t_0 & \sqrt{2}t_0 & E_{dw} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\epsilon_d + U & 0 & \sqrt{2}t_0 \\ 0 & 2\epsilon_p & \sqrt{2}t_0 \\ \sqrt{2}t_0 & \sqrt{2}t_0 & \epsilon_d + \epsilon_p \end{pmatrix}.$$
 (16.13)

Für die Eigenwerte dieser dreidimensionalen Matrix erhalten wir im allgemeinen keinen einfachen Ausdruck. Einen qualitativen Überblick können wir uns jedoch verschaffen, indem wir den symmetrischen Spezialfall $E_{ww} = E_{dd}$ (d.h. $2\Delta_{pd} = U$) betrachten, in dem die Zustände mit zwei d- und zwei p-Löchern die gleiche Energie besitzen (die deutlich größer als die Energie E_{dw} ist) und von dem die realistische Parameterwahl (14.13) nicht weit entfernt ist. In diesem Spezialfall ist der Zustand $|2, 0, ww\rangle - |2, 0, dd\rangle$, der dem Eigenvektor (1, -1, 0) entspricht, ein offensichtlicher Eigenzustand der Hamiltonmatrix (16.13) mit dem Eigenwert E_{dd} . Man kann dann leicht alle Eigenwerte bestimmen und erhält die drei Singulettenergien

$$E_{2S0} = E_{\text{sym}} \left(\doteq \frac{E_{ww} + E_{dd}}{2} \right) = E_{dw} + \frac{U}{2}$$

$$E_{2S\pm} = \frac{E_{\text{sym}} + E_{dw}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{U}{4}\right)^2 + 4t_0^2}.$$
(16.14)

Die zugehörigen Eigenzustände sind

$$|2,0,+\rangle = -\sin\beta |2,0,dw\rangle + \frac{\cos\beta}{\sqrt{2}} (|2,0,ww\rangle + |2,0,dd\rangle) |2,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2,0,ww\rangle - |2,0,dd\rangle)$$
(16.15)
$$|2,0,-\rangle = \cos\beta |2,0,dw\rangle + \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} (|2,0,ww\rangle + |2,0,dd\rangle)$$

 mit

$$\cos\beta = \sqrt{\frac{\Delta E_2 + U/2}{2\Delta E_2}}, \quad \sin\beta = -\sqrt{\frac{\Delta E_2 - U/2}{2\Delta E_2}}, \quad (16.16)$$

wobei $\Delta E_2 \doteq E_{2S+} - E_{2S-}$. Da in den Zuständen $|2, 0, +\rangle$ und $|2, 0, -\rangle$ beide Löcher hybridisiert werden, ist die kovalente Mischung hier noch stärker als im Einlochsektor. Im Grundzustand $|2, 0, -\rangle$, der als **Zhang–Rice–Singulett** bekannt ist, erfahren das *d*–Loch und das *w*–Loch eine sehr starke Bindung. Die starke Bindung der beiden Löcher senkt die Energie E_{2S-} deutlich gegenüber der Triplettenergie E_{2T} ab.

Die Eigenzustände im Singulettsektor für die Modellparameter (14.13) unterscheiden sich von den obigen nur unwesentlich und ergeben sich aus der numerischen Diagonalisierung der Matrix (16.13) als

$$\begin{aligned} |2,0,+\rangle &= 0.543 |2,0,dw\rangle + 0.666 |2,0,ww\rangle + 0.512 |2,0,dd\rangle \\ |2,0,0\rangle &= 0.086 |2,0,dw\rangle - 0.650 |2,0,ww\rangle + 0.755 |2,0,dd\rangle \\ |2,0,-\rangle &= 0.835 |2,0,dw\rangle - 0.366 |2,0,ww\rangle - 0.410 |2,0,dd\rangle. \end{aligned}$$
(16.17)

Das zugehörige Niveauschema ist zusammen mit der Triplettenergie in der folgenden Figur gezeigt. Die Bindungsenergie von 3 eV, mit der das d- und das w-Loch zum Zhang-Rice-Singulett gebunden sind, entsteht durch eine insgesamt 30%-ige Beimischung $(0,366^2 + 0,410^2)$ der beiden Zustände, in denen beide Löcher entweder im d- oder im w-Orbital sitzen. Tatsächlich werden durch diesen starken Korrelationseffekt die hybridisierenden 2p-Orbitale, die im Punktladungsmodell unter den nichthybridisierenden liegen und deshalb bei Dotierung gar nicht die Löcher aufnehmen würden, über die anderen 2p-Orbitale angehoben. Dadurch wird das Dreibandmodell, in dem die nichthybridisierenden 2p-Orbitale als gefüllt angenommen und ignoriert werden, a posteriori gerechtfertigt.



Der Konvergenzradius einer Störungsentwicklung für die Zweilochzustände kann im oben betrachteten symmetrischen Fall wieder aus den Verzweigungspunkten der Aufspaltung ΔE_2 in (16.14) abgelesen werden und ergibt sich zu

$$t_{pd}^{(c_2)} = \frac{U/4}{2T_{(0,0)}} = 0,522 \,\mathrm{eV} < t_{pd}^{(c_1)}/2.$$
(16.18)

Im allgemeinen Fall $2\Delta_{pd} \neq U$ kann man die Verzweigungspunkte der Eigenwerte *E* der Matrix (16.13) bestimmen, indem man in der komplexen t_0 -Ebene nach Punkten sucht, an denen die Eigenwerte *E* entartet sind. Diese Forderung ergibt eine algebraische Gleichung dritten Grades für t_0^2 , die leicht numerisch zu lösen ist. Außer den beiden Verzweigungspunkten, die sich im nichtsymmetrischen Fall aus $\pm i t_{pd}^{(c_2)}$ entwickeln, liefert diese Gleichung vier betragsgleiche komplexe Verzweigungspunkte, die bei kleiner Asymmetrie in führender Ordnung in der Asymmetrie durch $t_0 = \pm \sqrt{\pm i (U^2 - 4\Delta_{pd}^2)}/4$ gegeben sind und damit beliebig kleinen Konvergenzradius in der Nähe des symmetrischen Spezialfalls implizieren. Diese Verzweigungspunkte koppeln beim Übergang in den symmetrischen Fall mit verschwindender Amplitude an die Lösung des Zweilochproblems im Singulettsektor und werden daher bei Annäherung an den symmetrischen Fall zunehmend irrelevant.

Um einen quantitativen Überblick über die Abhängigkeit des Konvergenzradius von den Modellparametern zu erhalten, zeichnen wir in der folgenden Figur die Beträge t_{pd}^c der komplexen Verzweigungspunkte t_{pd} in Einheiten von U/2 als Funktion des Asymmetrieparameters $\eta \doteq 1 - 2\Delta_{pd}/U$. Die Verzweigungspunkte für Dreilochzustände, die im folgenden noch berechnet werden, sind auch schon eingezeichnet. Der Konvergenzradius wird durch den kleinsten Betrag bestimmt und ist in rot gezeichnet. Der größte Konvergenzradius wird für die Asymmetrie $\eta = 0,117$ erreicht und hat den Wert $t_{pd}^c = 0,127 U/2$. Für die Parameterwerte (14.13) gilt $\eta = 0,1$ und der Konvergenzradius hat den Wert $t_{pd}^c = 0,117 U/2 =$ 0,469 eV, weit unterhalb des hier angenommenen Wertes von $t_{pd} = 1, 2 \text{ eV}$.



Der Sektor mit drei Löchern, den wir der Vollständigkeit halber auch noch diskutieren wollen, hat große Analogie zum Einlochsektor. Auch hier gibt es für vorgegebene z-Komponente des Spins $S_z = \sigma$ zwei Zustände, weil das verbleibende einzelne Elektron auf dem w- oder dem d-Orbital sitzen kann. Wir wählen dementsprechend als Basiszustände die beiden Zustände

$$|wdd,\sigma\rangle = w_{-\sigma}d_{\uparrow}d_{\downarrow}|0\rangle, \qquad |dww,\sigma\rangle = d_{-\sigma}w_{\uparrow}w_{\downarrow}|0\rangle. \tag{16.19}$$

In dieser Basis hat der Hamiltonoperator (16.1) die Matrixdarstellung

$$\begin{pmatrix} \epsilon_p & t_0 \\ t_0 & \epsilon_d \end{pmatrix}$$
 (16.20)

mit den beiden Eigenwerten

$$E_{3\pm} = \frac{\epsilon_p + \epsilon_d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_d}{2}\right)^2 + t_0^2}.$$
(16.21)

Analog zu (16.9) erhalten wir für den Konvergenzradius hier den Wert

$$t_{pd}^{(c_3)} = \frac{\Delta_{pd}}{2T_{(0,0)}} = 0,939 \,\mathrm{eV}.$$
 (16.22)

Der Vierlochsektor schließlich besteht aus dem einzigen Zustand

$$|ddww\rangle = d_{\uparrow}d_{\downarrow}w_{\uparrow}w_{\downarrow}|0\rangle \tag{16.23}$$

mit der Energie

$$E_4 = 0.$$
 (16.24)

Die Grundzustände des ungestörten Hamiltonoperators (15.17) sind hoch entartet. Bei vorgegebener Dotierung sind alle Zustände mit einer entsprechenden Konzentration von "Löchern" (d.h. Zhang-Rice-Singuletts) Grundzustände, wobei alle restlichen Plätze mit "Spins" (d.h. Grundzuständen des Einlochsektors) besetzt sind. Die Entartung ergibt sich aus der unabhängigen Orientierung aller Spins und der beliebigen Platzierung der Löcher im Gitter.

Auf der Grundlage der hier besprochenen exakten Diagonalisierung des ungestörten Hamiltonoperators (15.17) werden wir in den beiden nächsten Kapiteln die Störungsrechnung nach der Störung (15.18) diskutieren, die diese Entartung aufhebt. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Austauschwechselwirkung J zwischen zwei Spins, d.h. zwischen zwei Ionen im Einlochsektor, berechnet. Danach werden wir das Hüpfen t eines zusätzlichen Loches, d.h. das Hüpfen eines Zhang-Rice-Singuletts, untersuchen.

Für das sich daraus ergebende t-J-Modell erhält man mittels eines Pseudofermions c eine einfache explizite Darstellung. Wir bezeichnen dazu den Zustand, in dem an allen Gitterplätzen ein Zhang-Rice-Singulett sitzt, als das Pseudofermionvakuum $|0\rangle_c$. Anwendung des Erzeugers $c_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger}$ wandelt das Zhang-Rice-Singulett am Platz I in einen Spinzustand mit der Spinquantenzahl σ um. Auf diese Weise bauen wir mit dem Fermion c den gesamten Grundzustands-Hilbertraum auf. Eine zweifache Anwendung $c_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{l},-\sigma}^{\dagger}|0\rangle_c$ eines Erzeugers am selben Gitterplatz, mit der man diesen Hilbertraum verlassen würde, muß allerdings vermieden werden. Mit dem Operator der Besetzungszahl $n_{\mathbf{l},\sigma} \doteq c_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger}c_{\mathbf{l},\sigma}$ schreibt sich das t-J-Modell dann in der Form

$$\mathcal{H}_{t-J} = -t \sum_{\langle \mathbf{l}, \mathbf{m} \rangle, \sigma} c^{\dagger}_{\mathbf{l}, \sigma} c_{\mathbf{m}, \sigma} (1 - n_{\mathbf{l}, -\sigma}) (1 - n_{\mathbf{m}, -\sigma}) + J \sum_{\langle \mathbf{l}, \mathbf{m} \rangle} \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}.$$
 (16.25)

Hier verhindern die Projektionsoperatoren 1 - n die Doppelbesetzung eines Gitterplatzes.

17. Berechnung der Austauschwechselwirkung

Wir betrachten zwei benachbarte Cu^{2+} -Ionen auf den Plätzen A und B. Aufgrund der Hybridisierung hängt die Energie dieser Ionen von der relativen Orientierung der Spins \mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B ab. Aus Gründen der Spinrotationssymmetrie des Hamiltonoperators (14.1) muß der effektive Hamiltonoperator für die Austauschwechselwirkung die Form

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = J\left(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + c\right) = J\left[S_A^z S_B^z + c + \frac{1}{2}(S_A^+ S_B^- + S_A^- S_B^+)\right]$$
(17.1)

haben. Um den Wert der Austauschkopplung J zu bestimmen, muß man nicht den ganzen effektiven Hamiltonoperator berechnen, sondern man kann J mit der doppelten Amplitude für einen Spinflipprozess identifizieren.

Zur ersten Orientierung werden wir mit einer Berechnung der Austauschkopplung J durch eine direkte Störungsrechnung nach dem Hybridisierungsoperator (14.14) beginnnen. Den dabei erhaltenen Wert für J, der nach den Bemerkungen in Kapitel 15 nicht als quantitativ genau zu betrachten ist, werden wir als Richtwert für den Vergleich mit den Werten benutzen, die wir danach mit Hilfe der Wannierorbitale gewinnen werden. Anhand der folgenden Figur macht man sich leicht klar, daß für einen Spinflipprozess eine vierfache Anwendung des Störoperators notwendig ist. Wir beginnen mit einem Anfangszustand, in dem die beiden Löcher auf den Ionen A und B verschiedene Spinrichtung haben. Im ersten Schritt kann dann eins dieser Löcher auf das zwischen den Cu-Ionen liegende Sauerstoffion hüpfen. Dieser Zwischenzustand hat die Anregungsenergie $\Delta E = U - \Delta_{pd}$. Im zweiten Schritt kann entweder das d-Loch auf dem zweiten Cu-Ion auf das Sauerstoffion hüpfen ($\Delta E = 2(U - \Delta_{pd})$) oder das Loch auf dem Sauerstoffion kann auf das andere Cu-Ion weiterhüpfen ($\Delta E = U$). Durch zwei weitere Hüpfprozesse, die aus der Figur ersichtlich sind, wird schließlich der spingeflippte Endzustand erreicht.



Zur Durchführung der Rechnung braucht man die Verallgemeinerung der Störungsentwicklung (13.6) bis zur vierten Ordnung, die durch den folgenden Operator

gegeben ist:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} &= E_0 P_0 + P_0 \mathcal{V} P_0 + P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 \\ &+ P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} P_0 \\ &+ \frac{P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} S \mathcal{V} S \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0 \\ &+ \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S^3 \mathcal{V} P_0 + \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S^3 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} P_0 \\ &- \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} P_0 \\ &- \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} P_0 \mathcal{V} S \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0 - \frac{1}{2} P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} S \mathcal{V} P_0 + O(\mathcal{V}^5) \end{aligned}$$
(17.2)

Der oben beschriebene Spinflipprozess wird durch den ersten Operator in der dritten Zeile von (17.2) erzeugt. Unter Berücksichtigung des Faktors 1/2 in (17.1) und der Vielfachheiten der in der obigen Figur gezeigten Prozesse erhalten wir für Spins auf benachbarten Cu-Ionen die antiferromagnetische Austauschkopplung

$$J_{\rm dir}^{(4)} = \frac{2t_{pd}^4}{(U - \Delta_{pd})^2} \left(\frac{4}{2(U - \Delta_{pd})} + \frac{2}{U}\right) = \frac{4t_{pd}^4 \left(2U - \Delta_{pd}\right)}{U(U - \Delta_{pd})^3}.$$
 (17.3)

Zwischen weiter entfernten Cu-Ionen gibt es in vierter Ordnung keine Austauschkopplung, für zweite Nachbarn z.B. erst in achter Ordnung.

Wie schon im letzten Kapitel diskutiert wird diese einfache Störungsrechnung für die Parameterwerte (14.13) nicht ausreichen, da wir uns mit diesen Parametern außerhalb des Konvergenzradius der Störungsentwicklung nach Potenzen von t_{pd} befinden. Wir geben zur Demonstration der Unbrauchbarkeit einer direkten Störungsentwicklung hier ohne nähere Erläuterungen über die Erweiterung der Formel (17.2) auf die sechste Ordnung die Korrektur sechster Ordnung an, bei der das hüpfende Loch zusätzlich eins der sechs benachbarten Sauerstoffionen besuchen kann. Das Ergebnis drücken wir durch den Korrekturfaktor $f_J^{(6)}$ aus, indem wir schreiben:

$$J_{\rm dir}^{(4)} + J_{\rm dir}^{(6)} = J_{\rm dir}^{(4)} \cdot f_J^{(6)}, \quad f_J^{(6)} = 1 - \frac{4 t_{pd}^2 (7U - 2\Delta_{pd})}{(2U - \Delta_{pd})(U - \Delta_{pd})^2}.$$
 (17.4)

Die Korrektur sechster Ordnung reduziert $J_{\rm dir}^{(4)}$ stark und würde für die Parameterwerte (14.13) einen Vorzeichenwechsel ($f_J^{(6)} < 0$) bewirken, der als unphysikalisches Artefakt zu betrachten ist. Wir schließen daraus, daß die direkte Störungsrechnung kein geeigneter Weg zur quantitativen Berechnung der Austauschkopplung ist.

Wie auch schon im letzten Kapitel erläutert werden wir eine sehr viel bessere Konvergenz erzielen, wenn wir auf der Grundlage der exakten Lösung des lokalen Problems (15.17) den Operator (15.18) als Störung betrachten. Bevor wir dies
tun, wollen wir uns klarmachen, wie wir das obige Ergebnis (17.3), das wir durch direkte Entwicklung nach dem Störoperator (14.4) erhalten hatten, unter Verwendung der Wannierdarstellung (15.8) für denselben Störoperator wiedergewinnen können. Ein *d*-Loch auf dem Platz \mathbf{l}_A hüpft in dieser Darstellung nicht auf ein benachbartes Sauerstoffion, sondern mit der Amplitude $T_{\mathbf{m}}$ in ein beliebiges Wannierorbital am Platz $\mathbf{l}_A - \mathbf{m}$. Im zweiten Schritt hüpft entweder dieses Loch weiter auf den Platz $\mathbf{l}_B = \mathbf{l}_A - \mathbf{l}$ mit der Amplitude $T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}}$ oder das *d*-Loch auf dem Platz \mathbf{l}_B hüpft mit der Amplitude $T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}'}(=T_{\mathbf{m}'-\mathbf{l}})$ in ein beliebiges Wannierorbital am Platz $\mathbf{l}_A - \mathbf{m}'$. Im dritten Schritt hüpft entweder ein *d*-Loch vom Platz \mathbf{l}_B mit der Amplitude $T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}'}(=T_{\mathbf{m}'-\mathbf{l}})$ in ein beliebiges Wannierorbital am Platz $\mathbf{l}_A - \mathbf{m}'$. Im dritten Schritt hüpft entweder ein *d*-Loch vom Platz \mathbf{l}_B mit der Amplitude $T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}'}$ in ein Wannierorbital am Platz $\mathbf{l}_A - \mathbf{m}'$ oder eins der Löcher in den beiden Wannierorbitalen hüpft auf seinen Zielplatz \mathbf{l}_A oder \mathbf{l}_B . Im vierten Schritt hüpft schließlich das verbleibende Wannierloch auf seinen Zielplatz. Insgesamt reproduzieren diese Prozesse die Austauschkopplung (17.3) multipliziert mit dem Quadrat $s^2(\mathbf{l})$ der folgenden Amplitudensumme:

$$s(\mathbf{l}) \doteq \sum_{\mathbf{m}} T_{\mathbf{m}} T_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{m}} \langle f(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{l}-\mathbf{m})} \rangle_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$$
$$= \langle f^2(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \rangle_{\mathbf{k}} = \langle 4\left(1 - \frac{\cos k_x + \cos k_y}{2}\right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \rangle_{\mathbf{k}} \qquad (17.5)$$
$$= \begin{cases} 4 & (\mathbf{l} = (0,0)) \\ -1 & (\mathbf{l} = (\pm 1,0) \text{ oder } (0,\pm 1)) \\ 0 & (\text{sonst}). \end{cases}$$

Für $\mathbf{l} = (0,0)$ reproduziert die obige Formel die Summenregel (15.10). Wenn $\mathbf{l} = \mathbf{l}_A - \mathbf{l}_B$ nächste Nachbarplätze verbindet, reproduzieren wir mit

$$s(\mathbf{l}) = 2T_{(0,0)}T_{(1,0)} + 4T_{(1,0)}T_{(1,1)} + 2T_{(1,0)}T_{(2,0)} + \dots = -1$$
(17.6)

genau das Ergebnis (17.3) der direkten Störungsrechnung in der p-Orbitaldarstellung. Die in (17.6) explizit angegebenen drei Terme erfüllen die Identität bis auf einen Fehler von weniger als einem Prozent. Für $s^2(\mathbf{l})$ erzielen wir daher mit der Näherung

$$s^{2}(\mathbf{l}) \approx 4T^{2}_{(0,0)}T^{2}_{(1,0)} + 4T_{(0,0)}T^{2}_{(1,0)}(4T_{(1,1)} + 2T_{(2,0)}) = 1,0068,$$
(17.7)

die alle Terme der Ordnung $T^0_{(0,0)}$ vernachlässigt, eine ausgezeichnete Darstellung des exakten Wertes 1, die uns im folgenden bei der Auswahl der quantitativ relevanten Prozesse sehr nützlich sein wird. Für weiter entfernte Nachbarn bestätigt das Ergebnis $s(\mathbf{l}) = 0$, daß es in vierter Ordnung keine Austauschwechselwirkung zwischen solchen Nachbarn gibt.

Die führenden Beiträge der Störungsentwicklung nach der Störung \mathcal{V} in (15.18) unter exakter Berücksichtigung von (15.17) können wir jetzt bequem aus (17.7) ablesen. Als führenden Beitrag erkennen wir einen Term proportional zu $T^2_{(1,0)}$, der von zweiter Ordnung in der Hüpfamplitude $t_1 \doteq T_{(1,0)}t_{pd}$ ist. Der zugehörige effektive Hamiltonoperator ergibt sich folglich aus dem dritten Term in der ersten Zeile von (17.2). Der dem entsprechende Spinflipprozess ist in der folgenden Figur dargestellt.



Die blauen Ränder der roten Kreise sollen daran erinnern, daß jedes Loch auf einem Cu-Ion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch auf dem zugehörigen Wannierorbital sitzen kann. Bei den mit t_1 gekennzeichneten Hüpfprozessen wird entweder ein d-Loch in ein w-Loch oder ein w-Loch in ein d-Loch auf dem benachbarten Gitterplatz umgewandelt. Nach dem ersten Hüpfprozess wird ein Zwischenzustand erreicht, in dem ein Cu-Ion sich in dem lochfreien Zustand mit der Energie (16.2) befindet und das andere Cu-Ion zwei Löcher beherbergt und sich in einem der Singulettzustände (16.17) oder in einem der Triplettzustände (16.10) wiederfindet. Schon mit dem zweiten Schritt ist der Spinflipprozess abgeschlossen. Zur Berechnung der Austauschkopplung müssen hier die Matrixelemente der Erzeuger und Vernichter im Störoperator (15.18) zwischen den exakten Eigenzuständen der beteiligten Cu-Ionen berechnet werden. Die Rechnung zeigt, daß hierbei das Zhang-Rice-Singulett und das Triplett die entscheidenden Zwischenzustände sind. (Die beiden anderen Singuletts tragen weniger als 0.1% bei.) Singulettzwischenzustände liefern antiferromagnetische, Triplettzwischenzustände ferromagnetische Beiträge zur Austauschkopplung. Dies kann man auf elementare Weise unter Nutzung der hier gültigen Erhaltung des Gesamtspins einsehen. Bekanntlich ergibt die zweite Ordnung niemals eine Erhöhung, sondern allenfalls eine Erniedrigung der Energie. Falls nun beide Ionen im Zwischenzustand S = 0 haben, kann es für den Gesamtspin S = 1 im Anfangs- und Endzustand keinen Gewinn an Austauschenergie geben. Der entsprechende Beitrag zum effektiven Hamiltonoperator muß daher die Gestalt $-J(1/4 - \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B)$ mit J > 0 haben. Falls dagegen ein Ion im Zwischenzustand S = 1 und das andere S = 0 hat, kann es für den Gesamtspin S = 0 im Anfangs- und Endzustand keinen Austauschenergiegewinn geben und der Austauschoperator hat die Gestalt $-J(3/4 + \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B)$ mit J > 0. Es gibt daher eine teilweise Kompensation der antiferromagnetischen und der ferromagnetischen Beiträge zur Austauschkopplung. Dabei dominiert der antiferromagnetische Beitrag, weil für das Zhang-Rice-Singulett das Matrixelement größer und der Energienenner kleiner ist als für das Triplett. (Die Verallgemeinerung des obigen Arguments wird in Anhang B diskutiert.)

Weil der erste Term in (17.7) mit $4T^2_{(0,0)}T^2_{(1,0)} = 1,153$ für schwache Hybridisierung eine um 15% zu große Austauschkopplung ergibt, ist die Berücksichtigung der dem zweiten Term entsprechenden Prozesse für ein quantitatives Ergebnis unverzichtbar. Diese Prozesse sind offenbar von dritter Ordnung in \mathcal{V} , wobei ein Loch nicht einfach zwischen den beiden Ionen A und B ausgetauscht wird, sondern zwischendurch auf einen der sechs benachbarten Plätze hüpft. Vier dieser Plätze werden von A oder B mit der Hüpfamplitude zu zweiten Nachbarn $t_2 \doteq T_{(1,1)}t_{pd}$, zwei mit der Hüpfamplitude zu dritten Nachbarn $t_3 \doteq T_{(2,0)}t_{pd}$ erreicht. Ein Beispiel für einen Spinflipprozess dritter Ordnung unter Beteiligung eines zweiten Nachbarn ist in der folgenden Figur gezeigt. Weil die beiden linken Spins ausgetauscht werden, trägt der Prozess zur Austauschkopplung zwischen diesen Spins bei. Der rechte Spin zeigt nach dem Prozess in dieselbe Richtung wie vorher, ist aber zwischendurch an dem Austauschprozess beteiligt.



Man könnte auf die Idee kommen, daß der obige Prozess einen Dreispinterm in dem effektiven Hamiltonoperator erzeugen könnte, der als Spatprodukt $(\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) \cdot \mathbf{S}_C$ die Rotationsinvarianz im Spinraum respektieren würde. Ein solcher Term ist jedoch nicht möglich, weil er ungerade unter Bewegungsumkehr ist und daher die Zeitumkehrinvarianz verletzt.

Die quantitativen Ergebnisse der obigen Betrachtungen sind in der folgenden Figur für die Parameter U = 8 eV und $\Delta_{pd} = 3,6 \text{ eV}$ zusammengestellt. Gezeigt werden Austauschkopplungen als Funktion der Hybridisierung t_{pd} in Einheiten von $J_{\text{dir}}^{(4)}$ (siehe (17.3)) mittels des Korrekturfaktors f, wie er schon in (17.4) benutzt wurde.



Zunächst zeigt die blaue Kurve den Korrekturfaktor $f_J^{(6)}$ aus (17.4), der bei $t_{pd} = 1,11 \,\mathrm{eV}$ das Vorzeichen wechselt und die Unzuverlässigkeit der direkten Störungsentwicklung nach t_{pd} demonstriert, deren Konvergenzradius bei $t_{pd} = 0,469 \,\mathrm{eV}$ durch die gelbe Linie markiert ist. Die beiden anderen Linien zeigen die Ergebnisse der oben diskutierten Entwicklung nach der Störung (15.18) im Wannierbild. Die obere Linie gibt den Beitrag zweiter Ordnung wieder, der proportional zu t_1^2 ist und von dem wir wissen, daß er für $t_{pd} \rightarrow 0$ um 15,3% zu groß ist. Der durch die rote Linie gegebene Korrekturfaktor schließt die Beiträge dritter Ordnung ein, die den Fehler für $t_{pd} \rightarrow 0$ auf 0,68% reduzieren. Die rote Linie stellt ein quantitatives Ergebnis für die Austauschkopplung mit einer Genauigkeit im Prozentbereich dar. In der relevanten Gegend um $t_{pd} \approx 1,2 \,\mathrm{eV}$ ist die Austauschkopplung um etwa 50% kleiner als nach der direkten Störungsrechnung vierter Ordnung (17.3) erwartet. Der oft verwendete experimentelle Wert von $J = 1300 \,\mathrm{K}$ für La_2CuO_4 entspricht $J = 0,112 \,\mathrm{eV}$ und wird für $U = 8 \,\mathrm{eV}$ und $\Delta_{pd} = 3,6 \,\mathrm{eV}$ bei $t_{pd} = 1,33 \,\mathrm{eV}$ erreicht.

Mit der hier beschriebenen Methode kann man auch die schwächere Austauschkopplung zwischen weiter entfernten Nachbarn verläßlich berechnen. Es stellt sich heraus, dass die führende Korrektur zum Heisenbergaustausch nächster Nachbarn nicht ein Heisenbergaustausch entfernterer Nachbarn ist, sondern ein 4–Spin– Ringaustausch. Wenn wir die 4 Spins auf einer quadratischen Plaquette zyklisch mit 1 bis 4 durchnumerieren, lautet die Formel für den 4–Spin–Austausch

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\Box} = J_{\Box} \Big[(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) (\mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_1) - (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) (\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4) \Big].$$
(17.8)

18. Berechnung der Lochhüpfamplitude

Für lochdotierte CuO_2 -Ebenen ist im Grundzustand des ungestörten Problems (15.17) ein endlicher Bruchteil der Plätze 1 mit Zhang-Rice-Singuletts belegt. Die Störung (15.18) wird jetzt nicht nur die Spinentartung mittels der im letzten Kapitel diskutierten Austauschkopplung aufheben, sondern auch die mit der räumlichen Verteilung der Singuletts verbundene Ladungsentartung, indem sie den Zhang-Rice-Singuletts eine kinetische Energie verleiht. Im folgenden werden wir die die kinetische Energie erzeugende Hüpfamplitude t berechnen. Die Berechnung der Hüpfamplitude ist hinsichtlich der Ordnung der Störungsrechnung einfacher als die Berechnung der Austauschkopplung. Allerdings erweist sich der Grenzfall schwacher Hybridisierung als subtiler.

Als Anhaltspunkt betrachten wir zunächst wieder die direkte Störungsrechnung nach der Störung (14.4). Da wir wissen, daß die hüpfenden Objekte Singuletts sind, betrachten wir ein Paar benachbarter Löcher auf einem Cu-Platz (rot) und einem O-Platz (blau), deren Spins zum Singulett gepaart sind. Singuletts sind in der folgenden Figur durch eine grüne Verbindungslinie gekennzeichnet. Der Hüpfprozess besteht im Platztausch eines solchen Singuletts mit einem benachbarten Loch auf einem Cu-Platz. Die folgende Figur zeigt, daß ein solcher Prozess in zweiter Ordnung in t_{pd} möglich ist. Dabei muß ein Loch von einem O-Platz auf einen benachbarten O-Platz gelangen. Dieser zweistufige Hüpfprozess kann wie gezeigt auf zweierlei Weise realisiert werden. Die Spins der drei involvierten Löcher können bekanntlich auf zwei Arten zu einem Dublett gepaart werden. Deshalb muß man nach Durchführung der beiden Hüpfprozesse auf den gewünschten Endzustand projizieren.



Um eine zweifelsfreie Phasenkonvention festzulegen, definieren wir den Anfangzustand als

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{\uparrow A} d_{\downarrow A} - p_{\downarrow A} d_{\uparrow A}) d_{\uparrow B} |0\rangle$$
(18.1)

und den Endzustand als

$$|e\rangle = d_{\uparrow A} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{\uparrow B} d_{\downarrow B} - p_{\downarrow B} d_{\uparrow B}) |0\rangle.$$
(18.2)

Hierbei bezeichnet A das obere und B das untere Paar von Plätzen. Der mittels $P_0 \mathcal{VSVP}_0$ (siehe (17.2)) berechnete effektive Hamiltonoperator für den beschriebenen Hüpfprozess hat dann die Form

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -t_{\text{dir}} (|e\rangle \langle a| + |a\rangle \langle e|).$$
(18.3)

Die damit (insbesondere hinsichtlich ihrer Phase) eindeutig festgelegte Hüpfamplitude $t_{\rm dir}$ ergibt sich unter sorgfältiger Beachtung der Vorzeichen in (14.4) zu

$$t_{\rm dir}^{(2)} = t_{pd}^2 \left(\frac{1}{\Delta_{pd}} + \frac{1/2}{U - \Delta_{pd}}\right) = t_{pd}^2 \frac{2U - \Delta_{pd}}{2\Delta_{pd}(U - \Delta_{pd})}.$$
 (18.4)

Die Korrektur vierter Ordnung zu dieser Amplitude ergibt sich aus Prozessen nach (17.2), bei denen das Loch auf seiner Wanderung einen von drei zusätzlichen Plätzen besuchen kann. Wie in der folgenden Figur gezeigt handelt es sich um zwei O-Plätze (oben und unten) und einen Cu-Platz (links). Hierbei zeigt sich ein Effekt, der uns im folgenden wiederbegegnen wird. Die effektive Hüpfamplitude, die aus einem Besuch des zusätzlichen Cu-Platzes entsteht, hängt vom Gesamtspin der beiden involvierten Cu-Plätze ab (im Anfangszustand links und rechts, im Endzustand links und mittig, gezeigt ist ein Gesamtspin 1). Wenn wir analog zum letzten Kapitel die Korrektur durch einen Korrekturfaktor f_t parametrisieren, erhalten wir für Gesamtspin 1

$$t_{\rm dir}^{(2)} + t_{\rm dir}^{(4)} = t_{\rm dir}^{(2)} \cdot f_t^{(4)},$$

$$f_t^{(4)} = 1 - \frac{t_{pd}^2 (42U^3 - 91\Delta_{pd}U^2 + 85\Delta_{pd}^2 U - 12\Delta_{pd}^3)}{2\Delta_{pd}^2 (U - \Delta_{pd})^2 (2U - \Delta_{pd})}.$$
 (18.5)

Die Korrektur für Gesamtspin 0 unterscheidet sich quantitativ nur wenig (91 \rightarrow 89, 85 \rightarrow 79). Der Korrekturfaktor $f_t^{(4)}$ senkt die Hüpfamplitude sehr stark ab und kehrt ihr Vorzeichen schon bei recht kleinem t_{pd} um.



Wir wenden uns jetzt der Störungrechnung nach \mathcal{V} unter Benutzung von Wannierorbitalen zu und unter exakter Berücksichtigung der Lösung des ungestörten

Problems (15.17). Im Unterschied zur oben betrachteten direkten Störungsentwicklung nach t_{pd} lassen wir dabei nicht *p*-Orbitale auf Sauerstoffplätzen, sondern Wannierorbitale hüpfen. Daher werden die Ergebnisse für die effektive Hüpfamplitude *t* für das Hüpfen zwischen Nachbarplätzen auch im Grenzfall schwacher Hybridisierung nicht mit (18.4) identisch sein. Wir werden trotzdem $t_{dir}^{(2)}$ weiterhin als Referenz benutzen und unsere Ergebnisse mittels der Beziehung $t = f_t t_{dir}^{(2)}$ durch den Korrekturfaktor f_t darstellen.

Der in der folgenden Figur dargestellte führende Beitrag zu t ergibt sich hier in erster Ordnung $(P_0 \mathcal{V} P_0)$ und ist proportional zu $t_1 \doteq T_{(1,0)} t_{pd}$.



Für schwache Hybridisierung ist er außerdem proportional zu $t_0 \doteq T_{(0,0)}t_{pd}$ und seine Entwicklung nach t_0 ergibt

$$t = -2T_{(0,0)}T_{(1,0)}t_{\rm dir}^{(2)} \approx 1,0738t_{\rm dir}^{(2)}.$$
(18.6)

Angesichts der Summenregel (17.6) könnte man nunmehr annehmen, daß die Berücksichtigung von Hüpfprozessen zweiter Ordnung, die den Umweg über einen der sechs Nachbarn nehmen, die 7%-ige Abweichung ähnlich wie im letzten Kapitel beseitigt. Einer dieser Prozesse mit einem Hüpfen $t_2 \doteq T_{(1,1)}t_{pd}$ auf einen der vier zweiten Nachbarn ist in der folgenden Figur dargestellt; die beiden anderen Nachbarn werden mittels der Hüpfamplitude $t_3 \doteq T_{(2,0)}t_{pd}$ erreicht. Es zeigt sich jedoch, daß die Summenregel (17.6) hier nicht relevant ist, weil die effektiven Amplituden zweiter Ordnung vom Gesamtspin der beiden involvierten Plätze mit einem Loch abhängen.



In der folgenden Figur sind die Ergebnisse der Rechnungen für die Hüpfamplituden zu nächsten Nachbarn im effektiven Hamiltonoperator zusammengefaßt. Die blaue Kurve zeigt den Korrekturfaktor (18.5) der direkten Störungsentwicklung, der bei $t_{pd} = 0.84 \text{ eV}$ das Vorzeichen wechselt. Die grüne Kurve zeigt den Korrekturfaktor für die Störungsrechnung erster Ordnung nach \mathcal{V} , die im Grenzfall schwacher Hybridisierung in das asymptotische Ergebnis (18.6) übergeht. Wenn wir die oben diskutierten Korrekturen zweiter Ordnung in \mathcal{V} über alle Spinorientierungen gemittelt hinzufügen, erhalten wir die in rot dargestellte Kurve. Die Korrekturen zweiter Ordnung erweisen sich als sehr klein und wechseln für mittlere t_{pd} das Vorzeichen. Für $t_{pd} = 1.2 \text{ eV}$ hat der Korrekturfaktor für die erste Ordnung den Wert $f_t = 0.499$ und unter Einschluß der zweiten Ordnung $f_t = 0.514$. Gegenüber dem Referenzwert $t_{\text{dir}}^{(2)}$ ist die Hüpfamplitude also ähnlich wie die Austauschwechselwirkung um den Faktor 2 reduziert.



Der spinabhängige Anteil der Hüpfamplitude zweiter Ordnung ist zwar sehr klein, aber wir wollen ihn aus grundsätzlichen Erwägungen ebenfalls hier diskutieren. Für das Hüpfen eines Zhang–Rice–Singuletts von einem Platz A auf einen Nachbarplatz B über einen dritten Platz C, der A– oder B–Nachbar ist, definieren wir den Anfangszustand als

$$|a,\mu,\nu\rangle = |2,0,-\rangle_A |1,-,\mu\rangle_B |1,-,\nu\rangle_C$$
(18.7)

(zur Notation siehe (16.17) und (16.6)). Er hängt von den Spinquantenzahlen μ und ν der beiden Einlochzustände ab. Der Endzustand sei durch

$$|e,\mu',\nu'\rangle = |1,-,\mu'\rangle_A |2,0,-\rangle_B |1,-,\nu'\rangle_C$$
 (18.8)

gegeben. Der effektive Hamiltonoperator für das spinkorrelierte Hüpfen muß dann aus Gründen der Spinrotationsinvarianz die Form

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = t_J \sum_{\mu,\nu,\mu',\nu'} \mathbf{s}_{\mu\mu'} \cdot \mathbf{s}_{\nu\nu'} \left(|e,\mu',\nu'\rangle\langle a,\mu,\nu| + |a,\mu,\nu\rangle\langle e,\mu',\nu'| \right)$$
(18.9)

haben, wobei wir wie in (3.3) für die mit einem Faktor 1/2 multiplizierten Paulimatrizen die Bezeichnung s verwenden. Einen solchen Beitrag gibt es für jeden der sechs Nachbarn C der Plätze A und B. Dabei ist die Amplitude t_J für die vier Nachbarn, die zweite Nachbarn von A oder B sind, proportional zu t_2 und die für die zwei Nachbarn, die dritte Nachbarn von A oder B sind, proportional zu t_3 $(t_2/t_3 = 1,71)$. Die numerischen Werte dieser Amplituden sind in der folgenden Figur dargestellt. Sie betragen nur etwa 1% des Referenzwertes $t_{\rm dir}^{(2)}$, wobei allerdings zu beachten ist, daß es für jeden Hüpfterm (18.3) sechs Terme des korrelierten Hüpfens (18.9) gibt. Durch Vergleich der Vorzeichenkonventionen in (18.3) und (18.9) erkennen wir, daß der Beitrag des spinkorrelierten Hüpfens den Gesamtbetrag der Hüpfamplitude t für ferromagnetische Korrelation reduziert und für antiferromagnetische erhöht. Wegen seiner geringen Größe ist das spinkorrelierte Hüpfen hier nicht von praktischer Bedeutung. Wir werden im folgenden jedoch sehen, daß ein entsprechender Effekt beim Hüpfen zu zweiten Nachbarn, das für die Feinmodellierung der Eigenschaften von CuO_2 -Ebenen eine große Rolle spielt, quantitativ sehr relevant ist.



Zunächst wollen wir die beiden letzten Figuren durch den Nachtrag der Formeln für die Beiträge zweiter Ordnung im Grenzfall schwacher Hybridisierung ergänzen. Anders als bei der ersten Ordnung (18.6) liefern hier die beiden Faktoren t_1 und t_2 schon eine Proportionalität zu t_{pd}^2 , so daß man meinen könnte, es sei erlaubt,

im Grenzfall schwacher Hybridisierung einfach $t_0 = 0$ zu setzen. Der Grenzfall ist jedoch subtiler, weil es mit dem Zweilochtriplett einen Zwischenzustand mit einer Anregungsenergie $\Delta E = O(t_0^2)$ gibt. Dieser Zwischenzustand wird mit Matrixelementen $O(t_0)$ beigemischt, wenn man in den Anfangs- und Endzuständen die t_0 -Hybridisierung mitnimmt, und liefert daher im Grenzfall schwacher Hybridisierung einen endlichen Beitrag. Unter Berücksichtigung dieses Beitrags erhält man für die spingemittelte Hüpfamplitude in Ergänzung zu (18.6) die Formel

$$t = -2T_{(1,0)} \left(T_{(0,0)} + (2T_{(1,1)} + T_{(2,0)}) \frac{\frac{1}{\Delta_{pd}} - \frac{3}{4U} - \frac{1}{4(U - \Delta_{pd})}}{\frac{1}{\Delta_{pd}} + \frac{1}{2(U - \Delta_{pd})}} \right) t_{\text{dir}}^{(2)}$$

$$\approx 1,0517 t_{\text{dir}}^{(2)} = 0,5928 \,\text{eV}$$
(18.10)

und für die Amplitude (18.9) des spinkorrelierten Hüpfens über die vier zweiten bzw. die zwei dritten Nachbarn die Formel

$$t_J = T_{(1,0)} \left\{ \begin{array}{c} T_{(1,1)} \\ T_{(2,0)} \end{array} \right\} \frac{\frac{1}{U} + \frac{1}{U - \Delta_{pd}}}{\frac{1}{\Delta_{pd}} + \frac{1}{2(U - \Delta_{pd})}} t_{\rm dir}^{(2)} \approx \left\{ \begin{array}{c} 0,0119 \\ 0,0069 \end{array} \right\} t_{\rm dir}^{(2)}.$$
(18.11)

Beide Formeln beschreiben präzise den Grenzfall schwacher Hybridisierung in den numerischen Ergebnissen, die in den beiden letzten Figuren gezeigt wurden.

Mittels der hier benutzten Methode können wir auch den effektiven Hamiltonoperator für das Hüpfen auf zweite Nachbarn systematisch berechnen. Die folgende Figur zeigt den Anfangs- und den Endzustand für einen solchen Hüpfprozess. Das Loch kann in einem Prozess erster Ordnung mit der Amplitude $t_2 \doteq T_{(1,1)t_{pd}}$ von links unten nach rechts oben hüpfen. In den führenden Prozessen zweiter Ordnung hüpft das Loch über die beiden gemeinsamen Nachbarn, wobei zweimal die Amplitude $t_1 \doteq T_{(1,0)t_{pd}}$ relevant ist.



Für den Grenzfall schwacher Hybridisierung erhält man die effektiven Hüpfamplituden zu zweiten Nachbarn mittels einer einfachen Modifikation der Gleichungen (18.10) und (18.11) mit den Ergebnissen

$$t = -2\left(T_{(0,0)}T_{(1,1)} + T_{(1,0)}^{2} \frac{\frac{1}{\Delta_{pd}} - \frac{3}{4U} - \frac{1}{4(U - \Delta_{pd})}}{\frac{1}{\Delta_{pd}} + \frac{1}{2(U - \Delta_{pd})}}\right) t_{\text{dir}}^{(2)}$$

$$\approx (0,1802 - 0,0510) t_{\text{dir}}^{(2)} = 0,1291 t_{\text{dir}}^{(2)}$$
(18.12)

und

$$t_J = T_{(1,0)}^2 \frac{\frac{1}{U} + \frac{1}{U - \Delta_{pd}}}{\frac{1}{\Delta_{pd}} + \frac{1}{2(U - \Delta_{pd})}} t_{\rm dir}^{(2)} \approx 0,0707 t_{\rm dir}^{(2)}$$
(18.13)

für die spingemittelte Amplitude t und die spinkorrelierte Amplitude t_J . Wir sehen, daß t durch die Prozesse zweiter Ordnung nicht unbeträchtlich um etwa 30% reduziert wird und daß t_J vergleichbar mit t ist, wobei man beachten sollte, daß es pro Paar zweiter Nachbarn zwei Terme (18.9) des spinkorrelierten Hüpfens gibt, nämlich je einen für jeden der beiden gemeinsamen Nachbarn.

Es gibt weitere Prozesse, die das obige Ergebnis noch um mehrere Prozent modifizieren würden. In zweiter Ordnung sind das die vier Hüpfprozesse, bei denen das Loch im Zwischenzustand einen der vier bisher nicht betrachteten ersten Nachbarn seines Anfangs- oder Endplatzes besucht. Die daraus resultierenden Amplituden sind proportional zu $T_{(1,0)}T_{(2,1)}$ und würden in (18.12) durch die Ersetzung $T_{(1,0)}^2 \rightarrow T_{(1,0)}(T_{(1,0)} + 2T_{(2,1)}) = 1,098 T_{(1,0)}^2$ sowie in (18.13) durch die Ersetzung $T_{(1,0)}^2 \rightarrow T_{(1,0)}T_{(2,1)} = 0,049 T_{(1,0)}^2$ berücksichtigt werden. Prozesse dritter Ordnung tragen nur im Prozentbereich bei. Wir werden alle diese Korrekturen hier nicht weiter betrachten.

In der folgenden Figur ist die Erweiterung der spingemittelten Hüpfamplitude (18.12) **zu zweiten Nachbarn** auf endliche Hybridisierung dargestellt. Gezeigt wird wieder der Korrekturfaktor $f_t \doteq t/t_{\rm dir}^{(2)}$. Der (grüne) Anteil erster Ordnung fällt mit wachsendem t_{pd} wieder auf etwa die Hälfte ab. Der Beitrag zweiter Ordnung wechselt jedoch bei $t_{pd} \approx 0.6$ das Vorzeichen und ergibt einen Korrekturfaktor, der insgesamt (rote Kurve) nur ganz schwach von t_{pd} abhängt. Für $t_{pd} = 1.2 \,\mathrm{eV}$ erhalten wir $f_t = 0.1183$ und damit $t = 0.0667 \,\mathrm{eV}$.



Die spinkorrelierte Amplitude t_J für das Hüpfen zu zweiten Nachbarn ist in der nächsten Figur dargestellt, ebenfalls in Einheiten von $t_{\text{dir}}^{(2)}$. Diese Amplitude hat eine nichtmonotone Abhängigkeit von t_{pd} erreicht bei $t_{pd} = 1,2 \text{ eV}$ den gegenüber (18.13) leicht erhöhten Wert von $0,0907 t_{\text{dir}}^{(2)} = 0,0511 \text{ eV}.$



Das Zweitnachbarhüpfen ist ein wichtiger Parameter für die Feinmodellierung der physikalischen Eigenschaften von CuO_2 -Ebenen, weil es Einfluß auf die genaue Gestalt der Fermifläche des dotierten Systems hat. Der hier gefundene beträchtliche Beitrag des spinkorrelierten Hüpfens (18.9) stellt eine Modifikation der bisher betrachteten t-J-Modelle dar. Die physikalischen Konsequenzen eines solchen Beitrags sind bisher nicht untersucht worden. Das spinkorrelierte Hüpfen beschreibt jedenfalls eine interessante dynamische Abhängigkeit der Fermifläche von den Spinfluktuationen.

19. Einfluß der *pp*-Hybridisierung

In diesem Kapitel wollen wir kurz darlegen, wie sich der Einfluß der pp– Hybridisierung (14.12) auf die Parameter des t-J–Modells ebenfalls mittels Störungsrechnung systematisch erfassen läßt.

Wir transformieren \mathcal{H}_{pp} zunächst nach (15.2) in die Impulsdarstellung

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{k},\sigma} 4\sin\frac{k_x}{2} \sin\frac{k_y}{2} \left(p_{x,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{k},\sigma} + p_{y,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{k},\sigma} \right).$$
(19.1)

Mittels (15.5) und (15.15) ersetzen wir die Orbitale p_x und p_y durch die hybridisierenden und nichthybrisierenden Wannierorbitale w und v und erhalten

$$p_{x,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}p_{y,\mathbf{k},\sigma} + p_{y,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}p_{x,\mathbf{k},\sigma} = \frac{4}{f^{2}(\mathbf{k})} \Big[2\sin\frac{k_{x}}{2}\sin\frac{k_{y}}{2}(v_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}v_{\mathbf{k},\sigma} - w_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}w_{\mathbf{k},\sigma}) \\ + (\sin^{2}\frac{k_{y}}{2} - \sin^{2}\frac{k_{x}}{2})(w_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}v_{\mathbf{k},\sigma} + v_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}w_{\mathbf{k},\sigma}) \Big].$$
(19.2)

Wenn wir nun die Koeffizienten

$$S_{\mathbf{R}} = \left\langle \frac{32\sin^2\frac{k_x}{2}\sin^2\frac{k_y}{2}}{f^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right\rangle_{\mathbf{k}}$$
(19.3)

und

$$Q_{\mathbf{R}} = \left\langle \frac{16\sin\frac{k_x}{2}\sin\frac{k_y}{2}\left(\sin^2\frac{k_y}{2} - \sin^2\frac{k_x}{2}\right)}{f^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right\rangle_{\mathbf{k}}$$
(19.4)

einführen, bekommt \mathcal{H}_{pp} die Ortsdarstellung

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{l},\mathbf{m},\sigma} \left[S_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} (v_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} v_{\mathbf{m},\sigma} - w_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{\mathbf{m},\sigma}) + Q_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} (w_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} v_{\mathbf{m},\sigma} + v_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{\mathbf{m},\sigma}) \right].$$
(19.5)

Numerische Werte der Koeffizienten $S_{\mathbf{R}}$ und $Q_{\mathbf{R}}$ sind in Tabelle 19.1 angegeben. Sie unterliegen analog zu (17.5) den Summenregeln

$$\sum_{\mathbf{m}} (S_{\mathbf{m}} S_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} + Q_{\mathbf{m}} Q_{\mathbf{l}-\mathbf{m}}) = \langle 4(1 - \cos k_x)(1 - \cos k_y) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \rangle_{\mathbf{k}}$$
$$= \begin{cases} 4 & (\mathbf{l} = (0,0)) \\ -2 & (\mathbf{l} = (\pm 1,0) \text{ oder } (0,\pm 1)) \\ 1 & (\mathbf{l} = (\pm 1,\pm 1)) \\ 0 & (\text{sonst}). \end{cases}$$
(19.6)

	(0,0)	(1, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(2, 1)	(4, 1)
S	$1,\!453521$	-0,546479	0,244132	-0,127701	0,034743	-0.002223
Q	0	0	0	0	-0,189373	-0.049048

Tabelle 19.1

Der Term proportional zu $S_{(0,0)}$ in \mathcal{H}_{pp} wäre dem ungestörten Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 (15.17) zuzuschlagen. Er bewirkt eine nicht unbeträchtliche Aufspaltung zwischen dem hybridisierenden und dem nichthybridisierenden Wannierorbital und erhöht die Ladungstransferenergie Δ_{pd} . Alle anderen Beiträge in \mathcal{H}_{pp} sind vergleichweise klein, können gut in Störungrechnung berücksichtigt werden und wären der Störung \mathcal{V} (15.18) zuzuschlagen. Dabei beschreiben die *S*-Terme ein direktes Hüpfen des *w*-Orbitals, vornehmlich zu ersten, zweiten und dritten Nachbarn. Die *Q*-Terme beschreiben im Prinzip eine Beimischung von Löchern in den nichthybridisierenden *v*-Orbitalen. Da der Zähler in (19.4) ungerade in k_x und k_y ist, verschwinden alle Koeffizienten $Q_{(n,0)}$, $Q_{(0,n)}$ und $Q_{(n,n)}$. Der erste nicht verschwindende Koeffizient $Q_{(2,1)}$ ist schon so klein, daß die Beimischung von *v*-Löchern für praktische Zwecke kaum ein Rolle spielt. In der Tabelle 19.1 ist auch der nächstkleinere *Q*-Koeffizient $Q_{(4,1)}$ angegeben.

Die durch $Q_{(2,1)}$ bewirkte Beimischung von v-Löchern kann leicht quantitativ abgeschätzt werden. In erster Ordnung Störungsrechnung ergibt sich die Amplitude, mit der einer der acht Zustände $v_{(\pm 2,\pm 1)}$ und $v_{(\pm 1,\pm 2)}$ dem Zustand $w_{(0,0)}$ beigemischt wird, unabhängig von der Stärke von t_{pp} zu $\alpha \doteq Q_{(2,1)}/2S_{(0,0)} =$ 0,065. Deshalb beträgt das Gewicht dieser acht Beimischungen mit insgesamt $8\alpha^2 = 0,034$ nur 3%.

Für eine quantitative Bestimmung der Parameter des t-J-Modells ist die Berücksichtigung von \mathcal{H}_{pp} unverzichtbar. Insbesondere das Zweitnachbarhüpfen, auf dessen Bedeutung für die Form der Fermifläche im letzten Kapitel hingewiesen wurde, wird durch \mathcal{H}_{pp} stark beeinflußt und erhält sogar das umgekehrte Vorzeichen.

Korrelationen innerhalb der Sauerstoffionen, die durch eine Coulombenergie U_{pp} erfaßt werden, sollten sich in ähnlicher Weise wie t_{pp} mittels Störungstheorie behandeln lassen. Entscheidend ist dafür, daß die Löcher auf Sauerstoffionen in den Wannierorbitalen delokalisiert sind, wodurch Konfigurationen mit Doppellöchern auf einem Sauerstoffion geringes Gewicht bekommen.

Die pp-Hybridisierung (14.12) entspringt nach Emery der Vorstellung, daß benachbarte p-Orbitale räumlich überlappen. Eine genaue Analyse der LDA-Bandstruktur zeigt einen anderen Mechanismus auf, der auf ein modifiziertes \mathcal{H}_{pp} führt (siehe E. Pavarini et al., cond-mat/0012051): Ein hybridisierendes p-Elektron hüpft in ein energetisch recht hoch bei der Energie ϵ_s liegendes 4s-Orbital auf einem benachbarten Cu-Ion und von dort weiter in eins der anderen benachbarten hybridisierenden p-Orbitale, wie in der Figur auf der folgenden Seite gezeigt. Das dadurch entstehende Vierbändermodell enthält neben der Energie der 4s-Orbitale die Hüpfamplitude $t_{ps} > 0$ mit dem Hüpfterm

$$\mathcal{H}_{ps} = -t_{ps} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[s_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} (-p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} + p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} + p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}) + h.c. \right].$$
(19.7)



Unter der Annahme einer großen Anregungsenergie $\Delta_{sp} \doteq \epsilon_s - \epsilon_p$ können wir die *s*-Orbitale durch Übergang auf ein effektives *pp*-Hüpfen wieder eliminieren und erhalten in zweiter Ordnung Störungstheorie mit der effektiven Hüpfamplitude

$$t_{pp} \doteq t_{sp}^2 / \Delta_{sp} \tag{19.8}$$

den gegenüber (14.12) modifizierten pp-Hüpfterm

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left(p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} \right) + p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} - p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} + h.c. \right),$$

$$(19.9)$$

$$- p_{x,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x}/2,\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x}/2,\sigma} - p_{y,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y}/2,\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y}/2,\sigma} + h.c. \right),$$

der nicht nur die ersten vier 90° -Hüpfprozesse, sondern auch die beiden letzten 180°–Prozesse mit der gleichen Amplitude enthält. In der Impulsdarstellung erhalten wir damit anstelle von (19.1)

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[4 \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2} \left(p_{x,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{k},\sigma} + p_{y,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{k},\sigma} \right) - 2 \cos k_x p_{x,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{x,\mathbf{k},\sigma} - 2 \cos k_y p_{y,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} p_{y,\mathbf{k},\sigma} \right].$$
(19.10)

Für die Formulierung der neuen Terme mittels Wannierorbitalen brauchen wir die Identitäten

$$p_{x,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}p_{x,\mathbf{k},\sigma} = \frac{4}{f^{2}(\mathbf{k})} (w_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \sin \frac{\mathbf{k}_{x}}{2} - v_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \sin \frac{\mathbf{k}_{y}}{2}) (w_{\mathbf{k},\sigma} \sin \frac{\mathbf{k}_{x}}{2} - v_{\mathbf{k},\sigma} \sin \frac{\mathbf{k}_{y}}{2})$$

$$p_{y,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}p_{y,\mathbf{k},\sigma} = \frac{4}{f^{2}(\mathbf{k})} (w_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \sin \frac{\mathbf{k}_{y}}{2} + v_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \sin \frac{\mathbf{k}_{x}}{2}) (w_{\mathbf{k},\sigma} \sin \frac{\mathbf{k}_{y}}{2} + v_{\mathbf{k},\sigma} \sin \frac{\mathbf{k}_{x}}{2}).$$
(19.11)

Die Ortsdarstellung des pp-Hüpfterms können wir schließlich sehr ähnlich zu (19.5) in die Form

$$\mathcal{H}_{pp} = -t_{pp} \sum_{\mathbf{l},\mathbf{m},\sigma} \left[S^{w}_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} w^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{m},\sigma} + S^{v}_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} v^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} v_{\mathbf{m},\sigma} + Q^{vw}_{\mathbf{l}-\mathbf{m}} (w^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} v_{\mathbf{m},\sigma} + v^{\dagger}_{\mathbf{l},\sigma} w_{\mathbf{m},\sigma}) \right].$$

$$(19.12)$$

bringen. Dabei sind die Koeffizienten durch die Formeln

$$S_{\mathbf{R}}^{w} = \langle (f^{2}(\mathbf{k}) - 4 - \frac{64\sin^{2}\frac{k_{x}}{2}\sin^{2}\frac{k_{y}}{2}}{f^{2}(\mathbf{k})}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \rangle_{\mathbf{k}}, \qquad (19.13)$$

$$S_{\mathbf{R}}^{v} = \langle \left(\frac{64\sin^{2}\frac{k_{x}}{2}\sin^{2}\frac{k_{y}}{2}}{f^{2}(\mathbf{k})} - 4\right)e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\rangle_{\mathbf{k}},$$
(19.14)

und

$$Q_{\mathbf{R}}^{vw} = 2Q_{\mathbf{R}} = \left\langle \frac{32\sin\frac{k_x}{2}\sin\frac{k_y}{2}(\sin^2\frac{k_y}{2} - \sin^2\frac{k_x}{2})}{f^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \right\rangle_{\mathbf{k}}$$
(19.15)

gegeben. Aufgrund der Zusatzterme sind die Koeffizienten also im wesentlichen verdoppelt worden, bis auf zusätzliche markante Veränderungen für $\mathbf{R} = (0,0)$ und nächste Nachbarn durch die Extrasummanden in (19.13) und (19.14). Die numerischen Werte der Koeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	(0, 0)	(1, 0)	(1, 1)	(2, 0)	(2, 1)	(4, 1)
S^w	-2,907042	0,092958	-0,488264	0,255402	-0,069486	0.004446
S^v	-1,092958	-1,092958	0,488264	-0,255402	0,069486	-0.004446
Q^{vw}	0	0	0	0	-0,378746	-0.098096

Tabelle 19.2

Besonders bemerkenswert ist die starke Reduktion des Nächstnachbarhüpfens für das hybridisierende Wannierorbital w gegenüber der Verdopplung beim nichthybridisierenden Orbital v.

20. Impulsverteilung der d- und p-Elektronen

In Kapitel 13 hatten wir darauf hingewiesen, daß zu jedem effektiven Hamiltonoperator effektive Observable nach der Vorschrift (13.5) gehören. Wir wollen diesen Punkt im folgenden am Bespiel der Impulsverteilung der d- und p-Elektronen in **undotierten** CuO_2 -Ebenen verdeutlichen.

Zur Berechnung der Impulsverteilung brauchen wir die Einteilchendichteoperatoren

$$X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d} \doteq \sum_{\sigma} d_{\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{m},\sigma}$$
(20.1)

und

$$X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{p_{\alpha}} \doteq \sum_{\sigma} p_{\alpha,\mathbf{l}+n_{\alpha}/2,\sigma}^{\dagger} p_{\alpha,\mathbf{m}+n_{\alpha}/2,\sigma}, \qquad (20.2)$$

aus denen sich die Besetzungzahloperatoren durch Fouriertransformation als

$$n_{\mathbf{k}}^{d} = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{lm}} X_{\mathbf{lm}}^{d} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\mathbf{l}} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}})}$$
(20.3)

und

$$n_{\mathbf{k}}^{p_{\alpha}} = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{lm}} X_{\mathbf{lm}}^{p_{\alpha}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\mathbf{l}} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}})}$$
(20.4)

ergeben. Zur Demonstration des Prinzips wollen wir hier die effektiven Operatoren zu (20.3) und (20.4) in führender Ordnung der direkten Entwicklung nach dem Störoperator $\mathcal{V} = \mathcal{H}_{pd}$ in (14.4) berechnen. Die führenden Korrekturen sind von zweiter Ordnung in t_{pd} und wir brauchen daher die unitäre Transformation Γ in (13.2) bis zur zweiten Ordnung in \mathcal{V} . Weil für das undotierte System $P_0 X_{1,\mathbf{m}}^d P_0 =$ $\delta_{1,\mathbf{m}}$ und $P_0 X_{1,\mathbf{m}}^{p_{\alpha}} P_0 = 2\delta_{1,\mathbf{m}}$ gilt, sind dann die Ausdrücke

$$(X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d})_{\mathrm{eff}} \doteq \Gamma^{\dagger} X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d} \Gamma = \delta_{\mathbf{l},\mathbf{m}} (1 - P_{0} \mathcal{V} S^{2} \mathcal{V} P_{0}) + P_{0} \mathcal{V} S X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d} S \mathcal{V} P_{0} + P_{0} \mathcal{V} S \mathcal{V} S X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d} P_{0} + P_{0} X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{d} S \mathcal{V} S \mathcal{V} P_{0}$$
(20.5)

und

$$(X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{p_{\alpha}})_{\text{eff}} \doteq \Gamma^{\dagger} X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{p_{\alpha}} \Gamma = 2\delta_{\mathbf{l},\mathbf{m}} (1 - P_0 \mathcal{V} S^2 \mathcal{V} P_0) + P_0 \mathcal{V} S X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{p_{\alpha}} S \mathcal{V} P_0$$
(20.6)

auszuwerten. Mit den Abkürzungen

$$c_{1} \doteq \frac{4t_{pd}^{2}}{(U - \Delta_{pd})^{2}}$$

$$c_{2} \doteq t_{pd}^{2} (\frac{1}{2(U - \Delta_{pd})^{2}} - \frac{1}{U(U - \Delta_{pd})})$$

$$c_{3} \doteq t_{pd}^{2} (\frac{1}{(U - \Delta_{pd})^{2}} + \frac{2}{U(U - \Delta_{pd})})$$
(20.7)

liefert die Rechnung die folgenden Ergebnisse:

$$(X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^d)_{\text{eff}} = \begin{cases} 1 + c_1 & (\mathbf{l} = \mathbf{m}) \\ c_2 + c_3 \, \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}} & (\mathbf{l} \text{ und } \mathbf{m} \text{ nächste Nachbarn}) \\ 0 & (\text{sonst}) \end{cases}$$
(20.8)

und

$$(X_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{p_{\alpha}})_{\text{eff}} = \begin{cases} 2 - c_1/2 & (\mathbf{l} = \mathbf{m}) \\ -c_1/4 & (\mathbf{l} - \mathbf{m} = \pm \mathbf{n}_{\alpha}) \\ 0 & (\text{sonst}). \end{cases}$$
(20.9)

Damit lauten die effektiven Operatoren für die Besetzungszahlen

$$(n_{\mathbf{k}}^d)_{\text{eff}} = 1 + c_1 + 2c_2(\cos k_x + \cos k_y) + \frac{2c_3}{L} \sum_{\langle \mathbf{lm} \rangle} \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \cos \mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{m}) \quad (20.10)$$

und

$$(n_{\mathbf{k}}^{p_{\alpha}})_{\text{eff}} = 2 - \frac{c_1}{2} (1 + \cos k_{\alpha}).$$
 (20.11)

Hier wurde die Konvention benutzt, daß in der Summe in (20.10) jeder Bond $\langle \mathbf{lm} \rangle$ des Quadratgitters einmal vorkommt. Man beachte, daß der effektive Operator $(n_{\mathbf{k}}^d)_{\text{eff}}$, der ja laut Definition auf demselben ungestörten Hilbertraum wie der Heisenberg–Hamiltonoperator in (16.25) wirkt, explizit von den Spinoperatoren **S** der *Cu*–Ionen abhängt. Im Grundzustand des Heisenbergmodells auf dem Quadratgitter gilt für jeden Bond $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_m \rangle = -0,316$, so daß wir für die Grundzustandsimpulsverteilung der *d*–Elektronen die Formel

$$\langle (n_{\mathbf{k}}^d)_{\text{eff}} \rangle_0 = 1 + c_1 + 2(c_2 - 0.316 c_3)(\cos k_x + \cos k_y)$$
 (20.12)

erhalten. Wenn wir schließlich die Modellparameter (14.13) in die obigen Formeln einsetzen, erhalten wir ($c_2 = -0,004, c_3 = 0,156$)

$$\langle (n_{\mathbf{k}}^d)_{\text{eff}} \rangle_0 = 1, 3 - 0, 1 \left(\cos k_x + \cos k_y \right)$$
 (20.13)

und

$$(n_{\mathbf{k}}^{p_{\alpha}})_{\text{eff}} = 1,85 - 0,15 \cos k_{\alpha}.$$
 (20.14)

Die über die Brillouinzone gemittelten Besetzungszahlen $\langle (n_{\mathbf{k}}^d)_{\text{eff}} \rangle_{\mathbf{k}} = 1 + c_1$ und $\langle (n_{\mathbf{k}}^{p_{\alpha}})_{\text{eff}} \rangle_{\mathbf{k}} = 2 - c_1/2$ erfüllen die Summenregel, nach der die mittlere Zahl der Löcher in zwei Sauerstoffionen gleich der mittleren Zahl der zusätzlichen Elektronen in einem Kupferion ist. Ein Vergleich mit (16.8) zeigt, daß diese Zahl durch die hier verwendete direkte Störungsrechnung zweiter Ordnung mit 0,3 ähnlich wie die Parameter t und J des t-J-Modells um den Faktor 2 überschätzt wird. Nach (20.13) und (20.14) sitzen die Löcher in den Sauerstoffionen vornehmlich in der Umgebung des Zentrums $\mathbf{k} = (0,0)$ der Brillouinzone, während die zusätzlichen d-Elektronen sich um den Eckpunkt $\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ scharen.

21. Die Dzyaloshinsky–Moriya–Wechselwirkung

Der Antiferromagnetismus der CuO₂–Ebenen in La₂CuO₄ wird wie in Kapitel 17 diskutiert durch ein Heisenbergmodell für Spins $\frac{1}{2}$ auf einem Quadratgitter beschrieben. Der in der folgenden Figur gezeigte Néelzustand, bei dem die Spins abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen, vermittelt ein qualitativ richtiges (klassisches) Bild von der Fernordnung des Grundzustandes. Das Quadratgitter setzt sich als **paares Gitter** aus zwei äquivalenten Untergittern A und B zusammen, innerhalb derer alle Spins parallel stehen, und der Ordnungsparameter der antiferromagnetischen Fernordnung ist die Untergittermagnetisierung $\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B$.



Das klassische Bild des Grundzustandes ist nur qualitativ richtig, weil **Quantenfluktuationen** eine deutliche Reduktion des Ordnungsparameters bewirken. Der klassische Wert der Untergittermagnetisierung von $1\mu_B$ pro Cu–Atom (Spin $\frac{1}{2}$, g– Faktor 2) wird durch die Quantenfluktuationen um 40% auf etwa 0,6 μ_B reduziert. Einen elementaren Zugang zum Verständnis dieser Reduktion sowie der anderen Eigenschaften von Quantenantiferromagneten vermittelt die **Spinwellentheorie**, die im Anhang A in einiger Ausführlichkeit erläutert wird.

Die Untergittermagnetisierung kann durch magnetische Neutronenbeugung experimentell bestimmt werden. Dabei wird der theoretisch vorhergesagte Betrag von $0.6 \mu_B$ sehr gut bestätigt. Daneben gibt es jedoch zwei andere Beobachtungen, die anhand des Heisenbergmodells nicht zu verstehen sind. Man findet nämlich

- 1. eine Untergittermagnetisierung **parallel zu den CuO**₂–**Ebenen** in Richtung der orthorhombischen b–Achse (siehe unten) und
- 2. ein (sehr kleines) ferromagnetisches Nettomoment senkrecht zu den CuO_2 -Ebenen.

Wegen der Isotropie der Austauschkopplungen kann die Untergittermagnetisierung für das Heisenbergmodell 1. in jede beliebige Richtung zeigen und 2. kompensieren sich die Momente der beiden Untergitter exakt. Das Heisenbergmodell muß also durch anisotrope Terme ergänzt werden. Magnetische Anisotropie kann immer nur über die Spin-Bahn-Kopplung entstehen, die die orbitale Anisotropie im Kristall auf die Spins überträgt. Da es nach Kapitel 13 für Spins $\frac{1}{2}$ keine Einzelionenanisotropie gibt, muß die Anisotropie durch Zusätze zur Austauschwechselwirkung ins Spiel gebracht werden, die in unserer bisherigen Beschreibung nicht enthalten sind.

Es wird sich zeigen, daß die beobachtete magnetische Anisotropie für den tetragonalen Kristall, als den wir La_2CuO_4 bisher beschrieben haben, nicht vorhanden wäre. Wir werden deshalb im folgenden die kleine orthorhombische Verzerrung, die in La_2CuO_4 vorliegt, beachten müssen.

Magnetische Anisotropien von Antiferromagneten wurden erstmals von I. Dzyaloshinsky [J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958)] anhand ähnlicher Erscheingungen in Hämatit (α -Fe₂O₃) und in den Karbonaten MnCO₃ und CoCO₃ phänomenologisch erklärt. Die erste mikroskopische Berechnung solcher Anisotropien wurde 1960 von **T. Moriya** durchgeführt.

Um die recht aufwändige volle mikroskopische Berechnung zu umgehen, beschränken wir uns hier auf eine halbphänomenologische Darstellung der Theorie der **Dzyaloshinsky–Moriya–Wechselwirkung**. Wir erinnern uns zunächst an die in Kapitel 12 diskutierte durch die Spin–Bahn–Kopplung induzierte Beimischung von anderen Zuständen zum $(x^2 - y^2)$ –Loch in Cu²⁺–Ionen in tetragonaler Umgebung. Mit $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ wiederholen wir die Gleichung (12.13),

$$|\psi,\sigma\rangle = |1,\sigma\rangle + i\frac{2\sigma\zeta_{3d}}{\Delta_5}|5,\sigma\rangle + \frac{\zeta_{3d}}{2\Delta_{3,4}}(-i|3,-\sigma\rangle + 2\sigma|4,-\sigma\rangle), \qquad (21.1)$$

nach der der nominelle \uparrow -Zustand mit etwa 10%-iger Amplitude auch \downarrow -Anteile enthält (und umgekehrt). Für die komplette Theorie muß man ähnliche Beimischungen auch für die Sauerstoffionen berücksichtigen. Außerdem muß man in Erweiterung des Dreibandmodells die anderen involvierten 3d-Orbitale ($|3\rangle$, $|4\rangle$ und $|5\rangle$) und Hüpfprozesse zwischen allen Orbitalen einführen. Den an sich spinunabhängigen Hüpfprozessen werden aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung Spinflipprozesse beigemischt, wenn man sie in den effektiven Einteilchenzuständen (21.1) schreibt. In der Wannierdarstellung aus Kapitel 15 erhält man damit in Erweiterung von (15.8) den effektiven Hüpfhamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{pd}^{\text{eff}} = -\sum_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{\langle \mathbf{lm} \rangle} \sum_{\mu\nu} \left[d_{\mathbf{l}\mu}^{\dagger} (t_1 \, \delta_{\mu\nu} + i \, \mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu}) \, w_{\mathbf{m}\nu} + h.c. \right].$$
(21.2)

Hier wird der über die Paulimatrizen σ spinabhängige Beitrag zum Hüpfen durch den Vektor $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}$ parametrisiert. Wir haben diesem Beitrag den Faktor *i* vorangestellt, weil damit aus Gründen der Zeitumkehrinvarianz der Vektor $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}$ reell sein muß. (σ und *i* wechseln unter Zeitumkehr das Vorzeichen.)

Die Länge des Vektors $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}$ können wir zunächst der Größenordnung nach als $t_{pd} \cdot \zeta_{3d}/\Delta_{3,4} \approx t_{pd}/10$ abschätzen. Der Operator $\mathcal{H}_{pd}^{\text{eff}}$ muß allerdings die Symmetrieeigenschaften des Kristalls wiederspiegeln und man kann leicht verstehen, daß der Vektor $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}$ für einen Kristall mit der bisher angenommenen tetragonalen Symmetrie verschwinden muß. Solange nämlich die CuO₂-Ebenen Spiegelebenen sind, verschwindet der **Pseudoskalar** $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, weil er unter der Spiegelung an der CuO₂-Ebene, die den Kristall in sich überführt, sein Vorzeichen wechseln würde.

Die orthorhombische Tieftemperaturphase (LTO–Phase) von La₂CuO₄ entsteht aus der tetragonalen durch die in der folgenden Figur gezeigte Verkippung der CuO₆–Oktaeder um einen Winkel φ von einigen Grad. Die Verkippung erfolgt um diagonale Achsen im Cu–Quadratgitter und alterniert von Achse zu Achse, so daß die 2–dimensionale Einheitszelle verdoppelt wird.



Die verdoppelte orthorhombische Elementarzelle ist in der folgenden Figur dargestellt. Da die CuO₆–Oktaeder im wesentlichen starr (um die orthorhombische a–Achse) verkippen, ist die b–Achse gegenüber der a–Achse verkürzt. Die roten Cu–Ionen liegen alle immer noch in einer Ebene, während die O1–Sauerstoffionen aufgrund der Verkippung oberhalb (gelb) oder unterhalb (grün) dieser Ebene liegen. Deshalb ist die Spiegelsymmetrie, die wir oben zum Nachweis des Verschwindens der Vektoren $\mathbf{t}_{l,\mathbf{m}}$ genutzt haben, in der orthorhombischen Phase nicht mehr vorhanden.



Die Berechnung der Austauschwechselwirkung in zweiter Ordnung Störungstheorie auf der Grundlage des verallgemeinerten Hüpfoperators (21.2) kann nach **Shekhtman, Entin–Wohlman und Aharony** [L. Shekhtman et al., Phys. Rev. Letters **69**, 836 (1992)] mittels eines eleganten Tricks auf die in Kapitel 17 beschriebene Berechnung zurückgeführt werden. Wir greifen dazu aus (21.2) einen Hüpfterm heraus, der das Hüpfen eines Elektrons aus dem Wannierorbital $w_{\mathbf{m}}$ in das Cu– Orbital $d_{\mathbf{l}}$ und das Rückhüpfen beschreibt. (Auf dem Bond $\langle \mathbf{lm} \rangle$ wirkt natürlich auch das umgekehrte Hüpfen aus dem Wannierorbital $w_{\mathbf{l}}$ in das Cu–Orbital $d_{\mathbf{m}}$ und zurück; siehe später.) Wenn **n** den Einheitsvektor in Richtung des Vektors $\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}$ bezeichnet, der Winkel θ die Bestimmungsgleichung tg $\theta = |\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}|/t_1$ erfüllt und \tilde{t} durch $t_1 = \tilde{t} \cos \theta$ gegeben ist,

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}}{|\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}|}, \quad \mathrm{tg}\,\theta = \frac{|\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}|}{t_1}, \quad \tilde{t} = \frac{t_1}{\cos\theta}, \tag{21.3}$$

können wir diesen Hüpfterm in die Gestalt

$$\mathcal{H}_{\mathbf{lm}} = -\sum_{\mu\nu} \left[d^{\dagger}_{\mathbf{l}\mu} (t_1 \,\delta_{\mu\nu} + i \,\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu}) \, w_{\mathbf{m}\nu} + h.c. \right]$$

$$= -\sum_{\mu\nu} \tilde{t} \left[d^{\dagger}_{\mathbf{l}\mu} (e^{i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}})_{\mu\nu} \, w_{\mathbf{m}\nu} + h.c. \right]$$
(21.4)

überführen. Den dabei erhaltenen spinabhängigen Phasenfaktor können wir nunmehr durch die (kanonische) **Eichtransformation** (Rotation im Spinraum)

$$\tilde{w}_{\mathbf{m}\lambda} = \sum_{\nu} \left(e^{i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} \right)_{\lambda\nu} w_{\mathbf{m}\nu}, \quad \tilde{d}_{\mathbf{m}\lambda} = \sum_{\nu} \left(e^{i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} \right)_{\lambda\nu} d_{\mathbf{m}\nu}$$

$$\tilde{w}_{\mathbf{l}\lambda} = \sum_{\mu} \left(e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} \right)_{\lambda\mu} w_{\mathbf{l}\mu}, \quad \tilde{d}_{\mathbf{l}\lambda} = \sum_{\mu} \left(e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} \right)_{\lambda\mu} d_{\mathbf{l}\mu}$$
(21.5)

beseitigen und erhalten in der neuen durch $\tilde{}$ bezeichneten Basis den spinunabhängigen Hüpfterm

$$\mathcal{H}_{\mathbf{lm}} = -\sum_{\lambda} \tilde{t} \left[\tilde{d}^{\dagger}_{\mathbf{l}\lambda} \tilde{w}_{\mathbf{m}\lambda} + h.c. \right].$$
(21.6)

Durch die Eichtransformation (21.5), die die gitterplatzdiagonalen Anteile (15.17) des Hamiltonoperators invariant läßt, werden alle Spins (w- und d-Spins) auf den Gitterplätzen **m** bzw. **l** um den Winkel θ bzw. $-\theta$ um die **n**-Achse verdreht. Diese Verdrehung läßt sich durch die Identität

$$e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2}\boldsymbol{\sigma}\,e^{i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} = (1-\cos\theta)(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})\,\mathbf{n} + \boldsymbol{\sigma}\cos\theta + \boldsymbol{\sigma}\times\mathbf{n}\sin\theta \qquad (21.7)$$

ausdrücken. Mit ihr erhalten wir z.B. für den d-Spin am Gitterplatz m

$$\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{m}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\lambda} \tilde{d}^{\dagger}_{\mathbf{m}\kappa} \boldsymbol{\sigma}_{\kappa\lambda} \tilde{d}_{\mathbf{m}\lambda} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} d^{\dagger}_{\mathbf{m}\mu} [e^{-i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2} \boldsymbol{\sigma} \, e^{i\theta\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}/2}]_{\mu\nu} \, d_{\mathbf{m}\nu} = (1 - \cos\theta) (\mathbf{n}\cdot\mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \, \mathbf{n} + \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \cos\theta + \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{n} \sin\theta.$$
(21.8)

Analog finden wir für den Gitterplatz I wegen des umgekehrten Drehsinnes

$$\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{l}} = (1 - \cos\theta)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) \,\mathbf{n} + \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cos\theta - \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{n} \sin\theta.$$
(21.9)

Den aus dem Hüpfen (21.6) resultierenden Beitrag zum effektiven Austausch können wir jetzt aus Kapitel 17 direkt und ohne jegliche neue Rechnung als

$$h_{\mathbf{lm}} = \frac{\tilde{J}}{2} \,\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{l}} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{m}} = \frac{J}{2 \,\cos^2 \theta} \,\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{l}} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{m}}$$
(21.10)

übernehmen, wo J die Kopplung des isotropen Austauschs aus Kapitel 17 ist. (h_{ml} wird die zweite Hälfte dieses Austauschs liefern; siehe unten.) Wenn wir die verkippten Spinoperatoren mittels (21.8) und (21.9) durch diejenigen im unverkippten Koordinatensystem ersetzen, erhalten wir nach kurzer Rechnung

$$h_{\mathbf{lm}} = \frac{J}{2} \left[(1 - \mathrm{tg}^2 \theta) \, \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}} + 2 \, \mathrm{tg} \theta \, \mathbf{n} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + 2 \, \mathrm{tg}^2 \theta \, (\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \right].$$
(21.11)

Indem wir den Moriya-Vektor

$$\mathbf{D_{lm}} = 2J \operatorname{tg} \theta \,\mathbf{n} = \frac{2J \,\mathbf{t_{l,m}}}{t_1} \tag{21.12}$$

einführen, erhalten wir schließlich

$$h_{\mathbf{lm}} = \frac{1}{2} \left[\left(J - \frac{|\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}|^2}{4J} \right) \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}} + \mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + \frac{1}{2J} (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \right].$$
(21.13)

Durch den Moriya–Vektor erhält der vormals isotrope Heisenbergaustausch tensorielle Zusätze. Neben einer schwachen Reduktion der Stärke des isotropen Austauschs erkennt man in dem Spatprodukt einen im Moriya–Vektor linearen **antisymmetrischen** Anteil und einen im Moriya–Vektor quadratischen **symmetrischen** Anteil des Austauschtensors. Man beachte, daß der antisymmetrische Anteil wegen $\langle \mathbf{S_l} \times \mathbf{S_m} \rangle \propto \mathbf{D_{lm}}$ wie der symmetrische zur Energie in zweiter Ordnung in D_{lm} beiträgt. Dies wurde vor der Arbeit von Shekhtman et al. oft übersehen.

Mit Hilfe eines Symmetrieargumentes kann man für kleine Kippwinkel φ etwas über die Richtung des Moriya–Vektors $\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}(\varphi)$ lernen. Die Spiegelung an der CuO₂–Ebene überführt den orthorhombischen Kristall mit dem Kippwinkel φ in einen Kristall mit dem Kippwinkel $-\varphi$. Diese Operation muß den Hüpfoperator (21.2) auf den entsprechenden Operator für den gespiegelten Kristall abbilden. Da der Pseudoskalar $\mathbf{t} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ unter der Spiegelung sein Vorzeichen wechselt und der Vektor \mathbf{t} seine *c*–Komponente umkehrt, muß \mathbf{t} die Symmetrieeigenschaft

$$\left(t^{a}(\varphi), t^{b}(\varphi), t^{c}(\varphi)\right) = \left(-t^{a}(-\varphi), -t^{b}(-\varphi), t^{c}(-\varphi)\right)$$
(21.14)

haben. Man liest daraus ab, daß die a- und b-Komponenten von t proportional zu φ sind und die c-Komponente proportional zu φ^2 . Die mikroskopische Rechnung

bestätigt diese Schlußfolgerung. Für kleine Kippwinkel liegt daher \mathbf{t} und damit auch der Moriya–Vektor \mathbf{D} nahezu in der (a,b)–Ebene.

Zur Bestimmung der vollen Austauschwechselwirkung auf dem Bond $\langle {\bf lm} \rangle$ müssen wir auch den durch den Hüpfterm

$$\mathcal{H}_{\mathbf{ml}} = -\sum_{\mu\nu} \left[d^{\dagger}_{\mathbf{m}\mu} (t_1 \,\delta_{\mu\nu} + i \,\mathbf{t}_{\mathbf{m},\mathbf{l}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu}) \, w_{\mathbf{l}\nu} + h.c. \right]$$
(21.15)

erzeugten umgekehrten Austauschprozess berücksichtigen. Die beiden Vektoren $\mathbf{t_{m,l}}$ und $\mathbf{t_{l,m}}$ können mit Hilfe einer Raumgruppensymmetrie des orthorhombischen Kristalls miteinander in Beziehung gesetzt werden. Der verkippte Kristall ist nämlich invariant unter

(a) der 180°–Drehung um eine senkrecht auf der (a,b)–Ebene stehende Achse durch ein O1–Ion.

Diese Drehung überführt die beiden Operatoren \mathcal{H}_{lm} und \mathcal{H}_{ml} ineinander und kehrt die Vorzeichen der a- und b-Komponenten des Vektors **t** um. Daraus folgt die Beziehung

$$(t^{a}, t^{b}, t^{c})_{\mathbf{l},\mathbf{m}} = (-t^{a}, -t^{b}, t^{c})_{\mathbf{m},\mathbf{l}}$$
 (21.16)

oder nach einer Aufspaltung $\mathbf{t} = \mathbf{t}^{(ab)} + \mathbf{t}^{(c)}$ der Vektoren in einen in der (a, b)– Ebene liegenden und einen in c–Richtung zeigenden Vektor

$$\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{(ab)} = -\mathbf{t}_{\mathbf{m},\mathbf{l}}^{(ab)}, \quad \mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{m}}^{(c)} = \mathbf{t}_{\mathbf{m},\mathbf{l}}^{(c)}.$$
 (21.17)

Diese Beziehung überträgt sich nach Gleichung (21.12) auf die zugehörigen Moriya–Vektoren $\mathbf{D_{lm}}$ und $\mathbf{D_{ml}}$. Wegen

$$|\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}|^2 = |\mathbf{D}_{\mathbf{ml}}|^2 \tag{21.18}$$

und

$$\frac{1}{2} \left[\mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + \mathbf{D}_{\mathbf{ml}} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) \right] = \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) = \mathbf{D}_{\mathbf{ml}}^{(ab)} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) \quad (21.19)$$

sowie

$$\frac{1}{4J} \left[(\mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + (\mathbf{D}_{\mathbf{ml}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{ml}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) \right]
= \frac{1}{2J} \left[(\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \right]$$
(21.20)

erhalten wir deshalb für den gesamten Austauschoperator auf dem Bond $\langle lm \rangle$

$$h_{\langle \mathbf{lm} \rangle} = h_{\mathbf{lm}} + h_{\mathbf{ml}} = \left[\left(J - \frac{|\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}|^2}{4J} \right) \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}} + \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot (\mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + \frac{1}{2J} \left((\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \right) \right].$$

$$(21.21)$$

In dem antisymmetrischen Term haben sich die Beiträge der Vektoren $\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)}$ und $\mathbf{D}_{\mathbf{ml}}^{(c)}$ exakt kompensiert. Im symmetrischen Term gibt es einen Beitrag dieser Vektoren, der für kleine Kippwinkel φ jedoch so winzig (um einen Faktor φ^2 unterdrückt) ist, daß wir ihn später in guter Näherung werden vernachlässigen können.

Für den orthorhombischen Kristall gibt es insgesamt vier nicht äquivalente Bonds $\langle \mathbf{lm} \rangle$ (l kann das Cu–Ion im Zentrum und **m** eins der Cu–Ionen auf den Ecken der Elementarzelle bezeichnen). Die folgenden beiden Raumgruppentransformationen des orthorhombischen Kristalls werden uns erlauben, die zugehörigen Vektoren $\mathbf{t_{l,m}}$ und damit nach (21.12) die entsprechenden Moriya–Vektoren zueinander in Beziehung zu setzen. Der verkippte Kristall ist außer unter (a) invariant unter

- (b) der Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur a-Achse durch ein Cu-Ion,
- (c) der Inversion an einem Cu–Ion.

Durch diese beiden Operationen können die vier Bonds in einer Elementarzelle offenbar paarweise aufeinander abgebildet werden. Wir kennzeichnen die Bonds durch die vier Vektoren $\mathbf{e}_{\pm\pm} = \frac{1}{2}(\pm a, \pm b, 0)$, die vom Zentrum auf die vier Ecken der Elementarzelle zeigen. Da der Pseudoskalar $\mathbf{t} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ unter den uneigentlichen Drehungen (b) und (c) sein Vorzeichen wechselt, folgen aus (b) die Beziehungen

$$(t^{a}, t^{b}, t^{c})_{\mathbf{l}, \mathbf{l}+\mathbf{e}_{++}} = (t^{a}, -t^{b}, -t^{c})_{\mathbf{l}, \mathbf{l}+\mathbf{e}_{-+}}$$

$$(t^{a}, t^{b}, t^{c})_{\mathbf{l}, \mathbf{l}+\mathbf{e}_{+-}} = (t^{a}, -t^{b}, -t^{c})_{\mathbf{l}, \mathbf{l}+\mathbf{e}_{--}}$$

(21.22)

und aus (c) die Beziehungen

$$\mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{l}+\mathbf{e}_{++}} = \mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{l}+\mathbf{e}_{--}}, \qquad \mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{l}+\mathbf{e}_{+-}} = \mathbf{t}_{\mathbf{l},\mathbf{l}+\mathbf{e}_{-+}}.$$
 (21.23)

Damit sind auch alle Moriya–Vektoren nach Gleichung (21.12) mittels Symmetrieargumenten auf einen einzigen zurückgeführt worden. Die folgende Figur zeigt für einen beliebig gewählten Moriya–Vektor \mathbf{D}_{++} , den wir im Rahmen unserer phänomenologischen Beschreibung nicht bestimmen können, die aus (21.22) und (21.23) folgenden anderen Moriya–Vektoren. (Man beachte, daß zu jedem dieser Bonds auch noch der andere in (21.16) gegebene Moriya–Vektor für den umgekehrten Hüpfprozess gehört.)



133

Damit haben wir alle Anisotropieeffekte im effektiven Hamiltonoperator h für das Quadratgitter auf einen einzigen phänomenologisch angesetzten Moriya–Vektor zurückgeführt. Die vier aus (21.22) und (21.23) folgenden Moriya–Vektoren haben alle dieselbe a–Komponente, während die b– und die c–Komponenten wechselnde Vorzeichen besitzen. Nach (21.21) sind die Vorzeichen der c–Komponenten nicht relevant. Der Vorzeichenwechsel der b–Komponenten wird im folgenden jedoch essentielle Bedeutung haben. Die Beträge $|\mathbf{D}|$ aller Moriya–Vektoren sind identisch.

Wir wollen jetzt den Grundzustand dieses Hamiltonoperators in klassischer Näherung diskutieren. Dazu nehmen wir an, daß alle Spins auf dem Untergitter A durch den Vektor \mathbf{S}_A und alle Spins auf dem Untergitter B durch den Vektor \mathbf{S}_B beschrieben werden. In jeder Elementarzelle müssen wir die Beiträge (21.21) der vier in der letzten Figur gezeigten Bonds aufsummieren. Weil die Elementarzelle 2 Spins enthält, finden wir für die klassische Grundzustandsenergie pro Spin

$$E(\mathbf{S}_{A}, \mathbf{S}_{B}) = \frac{1}{2} \Big[4 \Big(J - \frac{|\mathbf{D}|^{2}}{4J} \Big) \mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B} + 2 (\mathbf{D}_{++}^{(ab)} + \mathbf{D}_{+-}^{(ab)}) \cdot (\mathbf{S}_{A} \times \mathbf{S}_{B}) + \frac{1}{J} \Big((\mathbf{D}_{++}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{A}) (\mathbf{D}_{++}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{B}) + (\mathbf{D}_{+-}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{A}) (\mathbf{D}_{+-}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{B}) + 2 (\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{A}) (\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{B}) \Big) \Big].$$

$$(21.24)$$

Angesichts dieser Formel empfiehlt sich die Einführung der in a- bzw. b-Richtung zeigenden Dzyaloshinsky-Vektoren

$$\mathbf{D}^{(a)} = \frac{1}{2} (\mathbf{D}^{(ab)}_{++} + \mathbf{D}^{(ab)}_{+-}), \qquad \mathbf{D}^{(b)} = \frac{1}{2} (\mathbf{D}^{(ab)}_{++} - \mathbf{D}^{(ab)}_{+-}), \qquad (21.25)$$

wobei $\mathbf{D}^{(b)}$ nur deshalb nicht verschwindet, weil die Vorzeichen der b-Komponenten der Moriya-Vektoren alternieren. Die Energie zerfällt nunmehr additiv in die Anteile der drei orthorhombischen Komponenten und wir erhalten

$$E(\mathbf{S}_{A}, \mathbf{S}_{B}) = 2\left[\left(J - \frac{|\mathbf{D}^{(a)}|^{2}}{4J}\right)\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B} + \mathbf{D}^{(a)} \cdot (\mathbf{S}_{A} \times \mathbf{S}_{B}) + \frac{1}{2J}(\mathbf{D}^{(a)} \cdot \mathbf{S}_{A})(\mathbf{D}^{(a)} \cdot \mathbf{S}_{B}) + \frac{1}{2J}(\mathbf{D}^{(b)} \cdot \mathbf{S}_{A})(\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{B}) - \frac{1}{4J}|\mathbf{D}^{(b)}|^{2}(\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B}) + \frac{1}{2J}(\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{A})(\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{B}) - \frac{1}{4J}|\mathbf{D}^{(c)}|^{2}(\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B}) + \frac{1}{2J}(\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{A})(\mathbf{D}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{B}) - \frac{1}{4J}|\mathbf{D}^{(c)}|^{2}(\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B})\right].$$

$$(21.26)$$

Wenn die Moriya–Vektoren für alle Bonds (21.22) und (21.23) identisch wären und somit $\mathbf{D}^{(b)}$ verschwände, würde bei vernachlässigbar kleinem $\mathbf{D}^{(c)}$ die klassische Energie durch die ersten beiden Zeilen in (21.26) gegeben. Anhand der Herleitung von (21.13) aus (21.10) wissen wir, daß diese Energie durch eine entgegengesetzte Rotation der Vektoren \mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B um die $\mathbf{D}^{(a)}$ –Achse in $2\tilde{J}\tilde{\mathbf{S}}_A \cdot \tilde{\mathbf{S}}_B$ mit $\tilde{J} = J + (D^{(a)})^2/4J$ überführt werden kann. Diese Form enthüllt eine versteckte Symmetrie, die eine Entartung des klassischen Grundzustandes zu Folge hat; denn die Energie hängt nicht von der Richtung von $\tilde{\mathbf{S}}_A$ ab, solange nur $\tilde{\mathbf{S}}_B = -\tilde{\mathbf{S}}_A$ gilt. Die nicht rotierten Spins \mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B können ebenfalls beliebige Richtung haben, nur sind ihre Komponenten senkrecht zur a-Achse um den in (21.12) definierten Winkel θ gegeneinander verdreht. Erst der Vektor $\mathbf{D}^{(b)}$ hebt diese Entartung auf, weil der erste Term in der dritten Zeile von (21.26) wegen $\mathbf{S}_B \approx -\mathbf{S}_A$ die Spins in die b-Achse zwingt. Die dadurch erreichte Spinkonfiguration mit einer alternierenden b-Komponente und einer homogenen c-Komponente ist gegen die kleine Störung in der vierten Zeile von (21.26), die eine alternierende c-Komponente erzeugen möchte, stabil. Diese Spinkonfiguration und die dazu zeitumgekehrte können durch den Winkel θ in der Form

$$\mathbf{S}_{A/B} = \frac{1}{2}(0, \pm \cos\theta, -\sin\theta) \quad \text{und} \quad \mathbf{S}_{A/B} = \frac{1}{2}(0, \mp \cos\theta, \sin\theta) \tag{21.27}$$

parametrisiert werden. Das Vorzeichen des kleinen Winkels θ bestimmt sich aus der Forderung, daß das antisymmetrische Spatprodukt

$$\mathbf{D}^{(a)} \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) = -\frac{1}{4} D_a \sin 2\theta \qquad (21.28)$$

negatives Vorzeichen hat. Daher muß das Vorzeichen des Winkels θ gleich dem Vorzeichen der a-Komponente D_a des Vektors $\mathbf{D}^{(a)}$ sein. Quantitativ ist der Winkel θ nach (21.12) durch die Beziehung

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{D_a}{2J} \tag{21.29}$$

gegeben. Die klassische Grundzustandsenergie für die Konfigurationen (21.27) ergibt sich in zweiter Ordnung in den Moriya–Vektoren zu

$$E_{\rm kl}^0 = -\frac{1}{2} \left[J + \frac{D_a^2 + D_b^2 - D_c^2}{4J} \right].$$
(21.30)

Mit unseren phänomenologischen Betrachtungen, die sich nach dem Ansatz (21.2) weitgehend auf reine Symmetrieüberlegungen stützten, haben wir damit die beiden am Anfang des Kapitels zitierten experimentellen Beobachtungen über die Richtung der Untergittermagnetisierung und das Nettomoment erklärt.

Die elementaren Anregungen über dem antiferromagnetischen Grundzustand sind quantisierte Spinwellen oder Magnonen. Im Anhang A ist erläutert, wie man ihr Spektrum im Falle eines isotropen Quantenantiferromagneten berechnen kann. Dort wurde auch betont, daß die Spinwellendispersion am einfachsten mittels einer quasiklassischen Lösung der linearisierten Bewegungsgleichungen gefunden wird (siehe Gleichung (A.48)). Wir wollen hier eine solche Lösung für das anisotrope Modell diskutieren.

Zur Herleitung der Bewegungsgleichung für den Spin S_1 auf dem Untergitter A brauchen wir alle Terme des Hamiltonoperators (21.21),

$$\sum_{\mathbf{m}} h_{\langle \mathbf{lm} \rangle} = \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{l}}, \qquad (21.31)$$

die den Spin ${\bf S}_l$ enthalten. Hier steht der Vektoroperator ${\bf X}_l$ für die Summe über die vier nächsten Nachbarn von l

$$\mathbf{X}_{\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{m}} \left[\left(J - \frac{|\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}|^2}{4J} \right) \mathbf{S}_{\mathbf{m}} + \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} + \frac{1}{2J} \left(\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) + \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{m}}) \right) \right].$$
(21.32)

Die Bewegungsgleichung für $\mathbf{S}_{\mathbf{l}}$ lautet damit

$$\frac{d\mathbf{S}_{\mathbf{l}}}{dt} = -i \cdot [\mathbf{S}_{\mathbf{l}}, \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{l}}] = \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{X}_{\mathbf{l}}.$$
(21.33)

Die analoge Bewegungsgleichung für einen Spin ${\bf S_m}$ auf dem Untergitter B lautet

$$\frac{d\mathbf{S}_{\mathbf{m}}}{dt} = \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{X}_{\mathbf{m}}$$
(21.34)

mit dem Vektoroperator

$$\mathbf{X}_{\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{l}} \left[\left(J - \frac{|\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}|^2}{4J} \right) \mathbf{S}_{\mathbf{l}} - \mathbf{S}_{\mathbf{l}} \times \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} + \frac{1}{2J} \left(\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(ab)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) + \mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} (\mathbf{D}_{\mathbf{lm}}^{(c)} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{l}}) \right) \right].$$
(21.35)

Wir wollen die Anregungen um die linksstehende Gleichgewichtskonfiguration der Spins in (21.27) berechnen, für die

$$\mathbf{S}_{\mathbf{l}}^{0} = \frac{1}{2} \mathbf{n}_{A}, \qquad \mathbf{n}_{A} = (0, \cos \theta, -\sin \theta)$$

$$\mathbf{S}_{\mathbf{m}}^{0} = \frac{1}{2} \mathbf{n}_{B}, \qquad \mathbf{n}_{B} = (0, -\cos \theta, -\sin \theta)$$
(21.36)

gilt. Für die Gleichgewichtskonfiguration sind die Vektoren $\mathbf{X_l}$ und $\mathbf{X_m}$ durch

$$\mathbf{X}_{\mathbf{l/m}}^{0} = -2\left(J + \frac{D_{a}^{2} + D_{b}^{2} - D_{c}^{2}}{4J}\right)\mathbf{n}_{A/B}$$
(21.37)

gegeben. Dies garantiert, daß die Gleichgewichtsspins (21.36) nach den Bewegungsgleichungen (21.33-34) in Ruhe bleiben. Zur Aufstellung von Bewegungsgleichungen parametrisieren wir die zu den Gleichgewichtsspins (21.36) orthogonalen (transversalen) Komponenten der Spins $\mathbf{S}_{\mathbf{l}}$ und $\mathbf{S}_{\mathbf{m}}$ durch

$$\mathbf{S}_{\mathbf{l}}^{\perp} = (S_{2\mathbf{l}}, S_{1\mathbf{l}} \sin \theta, S_{1\mathbf{l}} \cos \theta), \qquad \mathbf{S}_{\mathbf{m}}^{\perp} = (S_{2\mathbf{m}}, -S_{1\mathbf{m}} \sin \theta, S_{1\mathbf{m}} \cos \theta).$$
(21.38)

Indem wir auf den rechten Seiten der Bewegungsgleichungen (21.33-34) nur die linearen Terme in den transversalen Komponenten mitnehmen, erhalten wir das Bewegungsgleichungssystem

$$\dot{S}_{11} = -2J_{+-} S_{21} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \left[\frac{D_{\mathbf{lm}}^{(b)}}{\cos \theta} S_{1\mathbf{m}} - J_{--} S_{2\mathbf{m}} \right]$$

$$\dot{S}_{21} = +2J_{+-} S_{11} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \left[J_{-+} S_{1\mathbf{m}} + \frac{D_{\mathbf{lm}}^{(b)}}{\cos \theta} S_{2\mathbf{m}} \right]$$

$$\dot{S}_{1\mathbf{m}} = +2J_{+-} S_{2\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \left[\frac{D_{\mathbf{lm}}^{(b)}}{\cos \theta} S_{11} + J_{--} S_{21} \right]$$

$$\dot{S}_{2\mathbf{m}} = -2J_{+-} S_{1\mathbf{m}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \left[-J_{-+} S_{11} + \frac{D_{\mathbf{lm}}^{(b)}}{\cos \theta} S_{21} \right].$$
(21.39)

Hier haben wir die Kurznotation

$$J_{\pm\pm} = J + \frac{D_a^2 \pm D_b^2 \pm D_c^2}{4J}$$
(21.40)

für die drei renormierten Austauschkopplungen J_{+-}, J_{-+} und J_{--} eingeführt. Nach der Fouriertransformation

$$\mathbf{S}_{A\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{l}} \mathbf{S}_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \qquad \mathbf{S}_{B\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{S}_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}$$
(21.41)

kommen die beiden Formfaktoren (
e läuft über die vier Vektoren $\mathbf{e}_{\pm\pm})$

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} \sum_{\pm\pm} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}} = \cos\frac{ak_a}{2}\cos\frac{bk_b}{2}$$
$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} \sum_{\pm\pm} \operatorname{sign} D_{\mathbf{e}}^{(b)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}} = -\sin\frac{ak_a}{2}\sin\frac{bk_b}{2}$$
(21.42)

ins Spiel und man erhält die vier gekoppelten Bewegungsgleichungen

$$\dot{S}_{1A\mathbf{k}} = -2J_{+-} S_{2A\mathbf{k}} + 2\frac{D_b}{\cos\theta} g(\mathbf{k}) S_{1B\mathbf{k}} - 2J_{--} f(\mathbf{k}) S_{2B\mathbf{k}}$$

$$\dot{S}_{2A\mathbf{k}} = +2J_{+-} S_{1A\mathbf{k}} + 2J_{-+} f(\mathbf{k}) S_{1B\mathbf{k}} + 2\frac{D_b}{\cos\theta} g(\mathbf{k}) S_{2B\mathbf{k}}$$

$$\dot{S}_{1B\mathbf{k}} = +2J_{+-} S_{2B\mathbf{k}} + 2\frac{D_b}{\cos\theta} g(\mathbf{k}) S_{1A\mathbf{k}} + 2J_{--} f(\mathbf{k}) S_{2A\mathbf{k}}$$

$$\dot{S}_{2B\mathbf{k}} = -2J_{+-} S_{1B\mathbf{k}} - 2J_{-+} f(\mathbf{k}) S_{1A\mathbf{k}} + 2\frac{D_b}{\cos\theta} g(\mathbf{k}) S_{2A\mathbf{k}}.$$

(21.43)

Die Eigenfrequenzen dieses Gleichungssystems treten in Paaren $\pm\omega$ auf, wobei die beiden Frequenzen ω durch die Formel

$$\omega_{\pm}(\mathbf{k}) = 2\sqrt{(J_{+-} \pm J_{--}f(\mathbf{k}))(J_{+-} \mp J_{-+}f(\mathbf{k})) - \left(\frac{D_b}{\cos\theta}g(\mathbf{k})\right)^2} \qquad (21.44)$$

gegeben sind. Da $J_{--} = J_{-+}$ für $D_c = 0$ gilt, werden diese beiden Frequenzne nur durch die kleine Komponente D_c der Moriya–Vektoren aufgespalten und wären für $D_c = 0$ strikt entartet. Während die Spinwellendispersion des isotropen Heisenbergmodells lückenlos ist, weil die Eigenfrequenzen im Zentrum der Brillouinzone $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ verschwinden (siehe (A.70)), öffnet die Anisotropie in (21.44) Lücken, die sich zu

$$\omega_{\pm}(\mathbf{0}) = \begin{cases} 2\sqrt{\left(1 + \frac{D_a^2 - D_c^2}{4J^2}\right)}(D_b^2 - D_c^2) \\ 2\sqrt{\left(1 + \frac{D_a^2}{4J^2}\right)}D_b^2 = 2\frac{|D_b|}{\cos\theta} \end{cases}$$
(21.45)

berechnen. Es ist also die alternierende Komponente D_b der Moriya–Vektoren, die sowohl für die Aufhebung der versteckten Entartung des Grundzustandes wie auch für die Öffnung der Lücke im Anregungsspektrum verantwortlich ist.

Um diesen Sachverhalt noch einmal zu verdeutlichen, betrachten wir mit der folgenden Figur eine Plaquette aus dem Quadratgitter der CuO_2 -Ebene. Wir nehmen an, daß die Moriya-Vektoren **D** der vier Austauschprozesse, die von A-Plätzen auf B-Plätze führen, wie gezeichnet identisch sind. Unter dieser Annahme können wir mittels der **Eichtransformationen** (21.8) auf allen B-Plätzen und (21.9) auf allen A-Plätzen den Moriya-Vektor **D** vollständig eliminieren. Der effektive Hamiltonoperator hat dann die Gestalt eines isotropen Heisenbergmodells und sein Spektrum wird daher durch den konstanten Moriya-Vektor **D** überhaupt nicht modifiziert. Daß die Quantisierungsachsen für die beiden Untergitter verschieden sind, hat keinerlei Einfluß auf das Spektrum.



IV. Modellierung der CuO₂-Ketten im Spin-Peierls-System CuGeO₃

22. Der 90°–Superaustausch

Wie schon in der Einleitung erläutert sind die tetragonal gestreckten CuO_6 – Oktaeder in der orthorhombischen Verbindung CuGeO₃ in c-Richtung an Kanten über gemeinsame O2–Sauerstoffionen verknüpft, so daß CuO₂–Ketten entstehen. Die Struktur ist in der folgenden Figur nochmals dargestellt.



Die Oktaederketten sind in der ab-Ebene alternierend verkippt und an den Spitzen über gemeinsame O1-Sauerstoffionen verknüpft, wodurch sie eine weitere Verzerrung erleiden. Dies soll durch die folgende Figur aus Kapitel 12 nochmals in Erinnerung gerufen werden.



Aufgrund dieser komplexen Struktur hat das System eine sehr niedrige Punktsymmetrie. Nur die c-Achse ist als Spiegelachse für die lokale Struktur des CuO₂– Ketten relevant. Wir werden die Ketten daher in einem (x,y,z)–Koordinatensystem beschreiben, wobei die z-Achse mit der kristallographischen c-Achse identisch ist, während die x-Achse in der ab-Ebene gegenüber der kristallographischen a-Achse um den schon in Kapitel 12 genannten Winkel $\beta = 56,5^{\circ}$ verdreht ist. Die Ketten liegen dann in unserer xz-Ebene. Die Geometrie der Ketten in dieser Ebene ist in der folgenden Figur gezeigt.



Die roten Kreise stellen die Cu²⁺–Ionen dar und die blauen Kreise die O^{2–}–Ionen, die alle in der gezeichneten (x,z)–Ebenen liegen. Die gelben Ge⁴⁺–Ionen liegen alternierend oberhalb und unterhalb dieser Ebene, z.B. ist die Verbindungslinie zwischen den Ge– und den O2–Ionen für die obere Reihe um 21,4° nach oben gekippt und für die untere Reihe entsprechend nach unten.

Die (x,y)–Ebenen durch die Cu–Ionen als auch durch die O2–Ionen sind Spiegelebenen des Systems. Dies erlaubt folgende Aussagen über die Kristallfeldeigenzustände der Ionen: sie müssen gerade oder ungerade unter diesen Spiegelungen sein. Daher ist $2p_z$ (ungerade) ein Eigenzustand der 2p–Orbitale und die beiden anderen sind Linearkombinationen von $2p_x$ und $2p_y$ (beide gerade). Beim Cu–Ion sind $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ ungerade und $3d_{x^2-z^2}$, $3d_{2y^2-x^2-z^2}$ und $3d_{xy}$ gerade. Die lokale Umgebung der Cu–Ionen, die in der folgenden Figur quantitativ beschrieben ist, läßt das 3d–Loch im Orbital $3d_{xz}$ erwarten. Eine mögliche Beimischung von $3d_{yz}$ kann als klein abgeschätzt werden.



Wenn wir das $3d_{xz}$ -Orbital einfach mit d bezeichnen, ergibt sich der Hamiltonoperator der d-Elektronen als

$$\mathcal{H}_d = \sum_{l,\sigma} \epsilon_d \, d_{l\sigma}^{\dagger} d_{l\sigma} + U \sum_l n_{dl\uparrow} n_{dl\downarrow}.$$
(22.1)

Da die Struktur durch die starken kovalenten Bindungen zwischen den O– und den Ge–Ionen stabilisiert wird, kann man annehmen, daß ein 2*p*–Orbital auf den O2–Ionen, das ungefähr in Richtung des Ge–Ions zeigt, der energetisch tiefste Eigenzustand des (starken kovalenten) Kristallfeldes ist. Man kann daher die 2*p*–Eigenorbitale mit einem Winkel $\gamma \approx 21.4^{\circ}$ als

$$p_{0} = p_{z}$$

$$p_{-} = \cos \gamma \cdot p_{x} + \sin \gamma \cdot p_{y}$$

$$p_{+} = -\sin \gamma \cdot p_{x} + \cos \gamma \cdot p_{y}$$
(22.2)

ansetzen und der Hamiltonoperator der 2p-Elektronen ist durch

$$\mathcal{H}_{p} = \sum_{l\sigma\tau} \left[\epsilon_{p-} p_{l+1/2,-,\tau\sigma}^{\dagger} p_{l+1/2,-,\tau\sigma} + \epsilon_{p+} p_{l+1/2,+,\tau\sigma}^{\dagger} p_{l+1/2,+,\tau\sigma} + \epsilon_{p0} p_{l+1/2,0,\tau\sigma}^{\dagger} p_{l+1/2,0,\tau\sigma} \right] + \mathcal{H}_{p,\mathrm{Hund}}$$
(22.3)

gegeben, wobei der Index $\tau = \pm 1$ das obere und das untere Sauerstoffion kennzeichnet. Zugefügt haben wir die intraatomare Austauschwechselwirkung $\mathcal{H}_{p,\text{Hund}}$, die wir in Kürze brauchen werden.

Die $3d_{xz}$ -Orbitale hybridisieren mit denjenigen 2p-Orbitalen, die ihnen ihre Ladungskeulen entgegenstrecken. Dies ist in der folgenden Figur dargestellt.



Bemerkenswert ist hier, daß die rotgrünen 2p-Orbitale, die mit dem linken 3d-Orbital hybridisieren, nahezu orthogonal auf den blaugelben 2p-Orbitalen stehen, die mit dem rechten 3d-Orbital hybridisieren. Wenn diese Orbitale genau orthogonal zueinander wären, würde es auf den ersten Blick so erscheinen, als ob gar kein

Superaustausch zwischen den beiden 3d-Ionen entstehen könnte, weil ein Loch, das auf ein Sauerstoffion hüpft, nicht auf das benachbarte Kupferion weiterhüpfen kann. Hier kommt der intraatomare Austausch in $\mathcal{H}_{p,\text{Hund}}$ ins Spiel. Aus dem Anfangszustand

$$|a\rangle = d_{l\uparrow} d_{r\downarrow} |0\rangle \tag{22.4}$$

kann nämlich ein Zwischenzustand

$$|z\rangle = p_{l\uparrow} p_{r\downarrow} |0\rangle \tag{22.5}$$

mit zwei Löchern in orthogonalen Orbitalen (l für links, r für rechts) auf dem Sauerstoffion entstehen. Dieser Zwischenzustand ist jedoch kein Eigenzustand zum Gesamtspin des Sauerstoffions und muß für die Störungsrechnung in die beiden Eigenzustände von $\mathcal{H}_{p,\text{Hund}}$ zerlegt werden:

$$|z\rangle = \frac{1}{2} \left[(p_{l\uparrow} p_{r\downarrow} + p_{l\downarrow} p_{r\uparrow}) + (p_{l\uparrow} p_{r\downarrow} - p_{l\downarrow} p_{r\uparrow}) \right] |0\rangle.$$
(22.6)

Der erste dieser Eigenzustände hat den Spin S = 1 und mit der 1. Hundschen Regel die tiefere Energie gegenüber dem zweiten mit dem Spin S = 0. Wegen des kleineren Energienenners ist der Gewinn an Austauschenergie größer für den Gesamtspin S = 1 und der Superaustausch ist daher ferromagnetisch.

Merke: Der 90°–Superaustausch ist ferromagnetisch.

Antiferromagnetische Beiträge zum Superaustausch kommen durch Abweichungen des Austauschwinkels von 90° und durch das Kristallfeld (22.3) zustande. Um dies zu verstehen, wollen wir im folgenden die pd-Hybridisierung genauer modellieren.

Die hybridiserenden 2p–Orbitale können wir aus den beiden Basisorbitalen p_x und p_z in der Form

$$p_{\rm hvb\pm} = \cos\eta \cdot p_z \pm \sin\eta \cdot p_x \tag{22.7}$$

linearkombinieren. Dabei schätzen wir den Winkel η nach der obigen Diskussion durch $\eta \approx 40.5^{\circ}$ ab. Für $\eta \neq \pi/4$ sind die beiden Orbitale $p_{\rm hyb+}$ und $p_{\rm hyb-}$ nicht orthogonal zueinander, sondern haben den Überlapp $\cos^2 \eta - \sin^2 \eta = \cos 2\eta$. Unter Beachtung einer geeigneten Phasenkonvention für alle Orbitale schreibt sich der Hamiltonoperator für die Hybridisierung als

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{l\sigma\tau} \left[d^{\dagger}_{l\sigma} \cdot \tau \cdot (\sin\eta \cdot p_{l+1/2,x,\tau\sigma} - \cos\eta \cdot p_{l+1/2,z,\tau\sigma} - \sin\eta \cdot p_{l-1/2,x,\tau\sigma} - \cos\eta \cdot p_{l-1/2,z,\tau\sigma}) + h.c. \right].$$
(22.8)

Im vorliegenden Fall erweist sich der Ubergang zu hybridisierenden 2p-Wannierorbitalen als besonders nützlich. Wir gehen daher nach den Vorschriften (15.1) und (15.2) zur Impulsdarstellung über und erhalten in Analogie zu Kapitel 15

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{k\sigma\tau} \left[d_{k\sigma}^{\dagger} \cdot \tau \cdot (2i\sin\frac{k}{2} \, p_{kx\tau,\sigma} \cdot \sin\eta - 2\cos\frac{k}{2} \, p_{kz\tau,\sigma} \cdot \cos\eta) + h.c. \right], \ (22.9)$$

wobei die Brillouinzone hier eindimensional ist. Mit dem Formfaktor

$$f(k) = \sqrt{8(\sin\eta\sin\frac{k}{2})^2 + 8(\cos\eta\cos\frac{k}{2})^2}$$
(22.10)

werden die Wannierorbitale dann als

$$w_{k\sigma} \doteq \sum_{\tau} 2\tau \cdot (i\sin\eta\sin\frac{k}{2}p_{kx\tau\sigma} - \cos\eta\cos\frac{k}{2}p_{kz\tau\sigma})/f(k)$$
(22.11)

definiert und wir erhalten in der Ortsdarstellung schließlich das Ergebnis

$$\mathcal{H}_{pd} = -t_{pd} \sum_{lm\sigma} T_m (d^{\dagger}_{l\sigma} w_{l+m,\sigma} + h.c.).$$
(22.12)

Dabei kommen die Hüpffaktoren

$$T_m \doteq \langle f(k)e^{ikm} \rangle_k = 2\langle \sqrt{1+\sin\delta\cos k} \, e^{ikm} \rangle_k \tag{22.13}$$

ins Spiel, die hier rechts durch den Winkel $\delta = \pi/2 - 2\eta (\cos 2\eta = \sin \delta)$ ausgedrückt wurden, der die Abweichung des Austauschwinkels von 90° mißt und einen Wert von etwa 9° haben sollte. Da die Wurzel (für $|\sin \delta| < 1$) analytisch in k ist, ist das Wannierorbital sehr gut lokalisiert und T_m fällt mit wachsendem m exponentiell ab. Man kann T_m leicht nach Potenzen von $\sin \delta$ entwickeln und erhält (Zahlenwerte für $\delta = 9^{\circ}$)

$$T_{0} = 2 - \frac{1}{8}\sin^{2}\delta - \frac{15}{512}\sin^{4}\delta + \dots = 1,997$$

$$T_{\pm 1} = \frac{1}{2}\sin\delta + \frac{3}{64}\sin^{3}\delta + \dots = 0,078$$

$$T_{\pm 2} = -\frac{1}{16}\sin^{2}\delta + \dots = -0,0015.$$
(22.14)

Die Hüpfkoeffizienten $T_{\pm m}$ (m > 0) sind proportional zu sin^m δ und eignen sich hervorragend als Entwicklungsparameter. Die Störungsrechnung nach $T_{\pm 1}$ für den antiferromagnetischen Superaustausch J_1 zwischen nächsten Nachbarn verläuft ganz analog zum Fall der Ebenen. Im Vergleich zum 180°–Superaustausch ist J_1 um einen Faktor proportional zu sin² δ reduziert. Der oben diskutierte ferromagnetische Beitrag zum Superaustausch ist allerdings in dieser Rechnung nicht enthalten. Er reduziert den antiferromagnetischen Beitrag und überkompensiert ihn für genügend kleine Winkel δ . Empirisch würde man tatsächlich für $\delta = 9^{\circ}$ eher einen ferromagnetischen Superaustausch erwarten und man muß die Beschreibung um feinere Effekte wie die Kristallfeldaufspaltung (22.3) auf den Sauerstoffionen erweitern, um zu verstehen, daß der Superaustausch antiferromagnetisch ist.

Wir nehmen noch einmal einen Superaustauschwinkel von genau 90° an. Der Einfachheit halber ignorieren wir das p_y -Orbital in (22.2) betrachten einfach den Effekt einer Kristallfeldaufspaltung $\Delta_{x,z}$ zwischen dem p_x - und dem p_z -Orbital. Unter der Wirkung dieser Aufspaltung präzessieren die hybridisierenden Orbitale (22.7) mit der Zeit nach der Formel ($\eta = \pi/4$)

$$p_{\rm hyb\pm}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[p_z \pm p_x e^{i\Delta_{x,z}t} \right]$$
 (22.15)

und wandeln sich dabei ineinander um. Dieser Prozess ist analog zur Präzession eines Spins in einem transversalen Magnetfeld oder auch zum Phänomen der Neutrino–Oszillationen. Diese Vermischung der beiden Orbitale resultiert in einen antiferromagnetischen Beitrag zum Superaustausch. In der Störungsrechnung geschieht das auf die folgende Weise. Da aufgrund des Kristallfeldes die Ladungstransferenergien Δ_z für das p_z –Eigenorbital und Δ_x für das p_x –Eigenorbital verschieden sind, ergibt die Anwendung des Resolventenoperators S auf einen Zustand, in dem sich das Loch in p_{hvb+} befindet,

$$\begin{split} S \, p_{\rm hyb+} |0\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \Big[\frac{p_z}{\Delta_z} + \frac{p_x}{\Delta_x} \Big] |0\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \Big[(\frac{1}{\Delta_z} + \frac{1}{\Delta_x}) p_{\rm hyb+} + (\frac{1}{\Delta_z} - \frac{1}{\Delta_x}) p_{\rm hyb-} \Big] |0\rangle. \end{split}$$
(22.16)

Aufgrund der Aufspaltung ($\Delta_z \neq \Delta_x$) befindet sich das Loch also mit einer gewissen Amplitude im Zustand $p_{\text{hyb}-}$, obschon $p_{\text{hyb}+}$ und $p_{\text{hyb}-}$ zueinander orthogonal sind. Es kann dann auf das mit $p_{\text{hyb}-}$ hybridisierende 3d-Orbital weiterhüpfen und den üblichen antiferromagnetischen Superaustausch erzeugen.

In CuGeO₃ wird auch ein nicht zu vernachlässigender Superaustausch J_2 zwischen zweiten Nachbarn beobachtet, der mittels der obigen Modellierung nicht zu verstehen wäre. Er kann jedoch durch einen Austauschpfad 3d-2p-2p-3d erklärt werden, für den die Beschreibung durch ein direktes Hüpfen zwischen 2p-Orbitalen, z.B. modelliert durch

$$\mathcal{H}_{pp} = t_{pp} \sum_{l\sigma\tau} \left[p_{l+1/2, z, \tau\sigma}^{\dagger} p_{l-1/2, z, \tau\sigma} + h.c. \right]$$
(22.17)

ergänzt werden muß. Wegen des größeren Abstandes benachbarter Sauerstoffionen wird t_{pp} deutlich kleiner als t_{pd} sein. Der genannte Austauschpfad enthält jedoch keinen Austauschwinkel von nahezu 90°, durch den der Superaustausch zwischen nächsten Nachbarn J_1 so stark reduziert wird. Dies erklärt, wieso J_2 nicht sehr viel kleiner als J_1 ist.
V. Modellierung der NiO-Ketten in Y_{2-x}Ca_xBaNiO₅

23. Superaustausch und Lochhüpfen in NiO-Ketten

In Kapitel 10 haben wir gelernt, daß Ni²⁺–Ionen in einem oktaedrischen Sauerstoffionenkäfig keine Jahn–Teller–Verzerrung verursachen. In nichtkubischen Verbindungen können NiO₆–Käfige jedoch aus strukturellen Gründen verzerrt sein. Eine solche Situation finden wir in der in der Einleitung erwähnten Verbindung Y_2 BaNiO₅, in der durch Aneinanderreihung von NiO₆–Oktaedern über gemeinsame O2-Ionen NiO–Ketten entstehen, die durch die Y– und Ba–Ionen gegeneinander abgeschirmt sind. In dem orthorhombischen raumzentrierten Gitter zeigen die Ketten in a–Richtung. Die NiO₆–Oktaeder sind in a–Richtung gestaucht mit einem kurzen Ni-O2–Abstand von 1,88 Å. Die Abstände der Ni–Ionen zu den vier O1–Ionen in der (b,c)–Ebene sind identisch und betragen 2,18 Å mit einem Winkel von 40° zwischen dem Ni-O1–Bond und der c–Achse, wie in der folgenden Figur gezeigt.



Die beiden Löcher in der 3d–Schale der Ni²⁺–Ionen befinden sich in dem orthorhombisch aufgespaltenen orbitalen Γ_3 –Dublett, dessen Wellenfunktionen in der folgenden und der vorherigen Figur gezeigt sind. (In Kapitel 13 haben wir gesehen, daß die orthorhombische Verzerrung dem Orbital $3d_{2z^2-x^2-y^2}$ das Orbital $3d_{x^2-y^2}$ beimischt; diese Beimischung ist hier vernachlässigbar klein.) Wir werden im folgenden den Erzeuger für ein in a-Richtung zeigendes $3d_{2z^2-x^2-y^2}$ –Loch mit d_1^{\dagger} und den für ein in der (b,c)–Ebene liegendes $3d_{xy}$ –Loch mit d_2^{\dagger} bezeichnen.



Die orthorhombische Aufspaltung zwischen dem d_1 - und dem d_2 -Niveau soll so klein sein, daß sie die erste Hundsche Regel nicht bricht und das Ni²⁺-Ion im Grundzustand den Spin 1 hat. Der einzige Hüpfprozess, der zum Superaustausch und zum Lochhüpfen längs der NiO-Ketten beiträgt, ergibt sich aus der Hybridisierung zwischen dem d_1 -Orbital und dem $2p_z$ -Orbital, wie in der letzten Figur gezeigt. Man würde daher dazu neigen, in den Hüpfoperator nur diesen Hüpfprozess aufzunehmen. Dies führt jedoch zu sehr schlecht lokalisierten Wannierorbitalen, die sich durch Berücksichtigung des Lochhüpfens auf die O1-Nachbarn deutlich verbessern lassen. Die Modellierung der NiO-Ketten benutzt daher den Hüpf-Hamiltonoperator im Löcherbild (zu den Vorzeichen siehe die letzte Figur und (14.8))

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{t} &= \sum_{l,\sigma} \left[t_{\parallel} d_{1,l,\sigma}^{\dagger} \left(p_{\parallel l - \frac{1}{2},\sigma} - p_{\parallel l + \frac{1}{2},\sigma} \right) \right. \\ &+ 2 t_{\perp} (d_{1,l,\sigma}^{\dagger} p_{\perp 1,l,\sigma} + \sqrt{3} \, d_{2,l,\sigma}^{\dagger} \, p_{\perp 2,l,\sigma}) + h.c. \right]. \end{aligned}$$
(23.1)

Insgesamt werden die NiO-Ketten daher durch ein **Fünfbandmodell** mit den Orbitalen d_1 , d_2 , p_{\parallel} , $p_{\perp 1}$ und $p_{\perp 2}$ beschrieben. Dabei spielen das d_2 - und das $p_{\perp 2}$ -Orbital eine Zuschauerrolle, weil sie immer im gleichen hybridisierten Einlochzustand bleiben, dessen Spin allerdings über die intraatomaren Coulombwechselwirkungen an den anderer Löcher in der 3d-Schale gekoppelt ist. Die beiden p_{\perp} -Zustände sind aufeinander orthogonale normierte hybridisierende Linearkombinationen aus p-Orbitalen der vier O1-Nachbarn und der Faktor 2 vor der Amplitude t_{\perp} ergibt sich aus der Normierung der p_{\perp} -Zustände. Die Amplitude t_{\perp} wäre aus geometrischen Gründen genau halb so groß wie t_{\parallel} (siehe dazu die erste Seite des Kapitels 25), ist jedoch wegen des größeren Cu-O1-Abstandes gegenüber t_{\parallel} nochmals in etwa halbiert: $t_{\perp} \approx 0.25 t_{\parallel}$.

Zum Übergang in die Wannierdarstellung verwenden wir eine eindimensionale Fouriertransformation wie in (15.1,2) und erhalten für den d_1 -Anteil des Hüpfoperators (23.1) in der Impulsdarstellung

$$\mathcal{H}_{t} = \sum_{k,\sigma} \left[2 d_{1,k,\sigma}^{\dagger} \left(-it_{\parallel} \sin \frac{k}{2} p_{\parallel,k,\sigma} + t_{\perp} p_{\perp 1,k,\sigma} \right) + h.c. \right]$$

$$= -t_{\parallel} \sum_{k,\sigma} f(k) (d_{1,k,\sigma}^{\dagger} w_{k,\sigma} + h.c.)$$
(23.2)

mit dem Formfaktor

$$f(k) = 2\sqrt{\sin^2 \frac{k}{2} + (\frac{t_{\perp}}{t_{\parallel}})^2}$$
(23.3)

und den Wannierfunktionen

$$w_{k,\sigma} = 2\left(-i\sin\frac{k}{2}p_{\parallel,k,\sigma} + \frac{t_{\perp}}{t_{\parallel}}p_{\perp 1,k,\sigma}\right)/f(k).$$
 (23.4)

Die Fourierkoeffizienten T_m des Formfaktors in der folgenden Tabelle

Tabelle 23.1 (Amplitudenfaktoren T_m für $t_{\perp} = t_{\parallel}/4$)

m	0	±1	± 2	± 3
T	$1,\!403$	-0,371	-0,045	-0,016

zeigen eine exponentielle Lokalisierung des Wannierorbitals. Der Hüpfoperator in der Ortsdarstellung erhält damit die Form

$$\mathcal{H}_t = t_{\parallel} \sum_{l,m,\sigma} \left[T_m \, d_{1,l,\sigma}^{\dagger} \, w_{l-m,\sigma} + h.c. \right] \tag{23.5}$$

und das Wannierorbital in Ortsdarstellung ist durch

$$\begin{split} w_{l} &= -0,592 \left(p_{\parallel,l+\frac{1}{2}} - p_{\parallel,l-\frac{1}{2}} \right) + 0,437 \, p_{\perp,1,l} \\ &- 0,150 \left(p_{\parallel,l+\frac{3}{2}} - p_{\parallel,l-\frac{3}{2}} \right) + 0,141 \left(p_{\perp,1,l+1} + p_{\perp,1,l-1} \right) \\ &- 0,064 \left(p_{\parallel,\frac{5}{2}} - p_{\parallel,-\frac{5}{2}} \right) + 0,066 \left(p_{\perp,1,2} + p_{\perp,1,l-2} \right) \dots \end{split}$$
(23.6)

gegeben.

In Analogie zu Kapitel 16 werden wir jetzt die Lösung des lokalen Problems diskutieren, in die das lokale Hüpfmatrixelement

$$t_0 = T_0 t \approx 1.4 t \tag{23.7}$$

eingeht. Wir werden alle lokalen Zustände ausgehend vom völlig lochfreien Vakuumzustand $|0\rangle$ darstellen.

Der **Einlochsektor**, der bei Superaustauschprozessen eine Rolle spielt, ist im Rahmen unserer Modellierung (23.1) trivial, weil die Einlochzustände

$$d_{2,\sigma}^{\dagger}|0\rangle \tag{23.8}$$

schon Eigenzustände sind. Natürlich hybridisiert das d_2 -Loch in der Modellierung (23.1) mit den 2p-Orbitalen auf den O1-Sauerstoffionen, die außerhalb der Ketten liegen. Diese Hybridisierung werden wir hier nicht explizit berücksichtigen, weil sie nur die Matrixelemente renormiert und nicht aktiv zur Dynamik innerhalb der Ketten beiträgt. Der Grundzustand des Ni¹⁺-Ions ist im übrigen der hybridisierte Zustand ($\cos \gamma d_{1,\sigma}^{\dagger} + \sin \gamma w_{\sigma}^{\dagger}$) $|0\rangle$, der aber als Zwischenzustand in unserer Modellierung nicht vorkommt.

Im **Zweilochsektor** sind wir wegen der ersten Hundschen Regel nur an den Grundzuständen mit Spin S = 1 interessiert. Wegen der Spinrotationsinvarianz reicht es, die Zustände mit $S_z = 1$ zu betrachten. In Kapitel 10 haben wir gelernt, daß im kubischen Kristallfeld der Zustand

$$d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \tag{23.9}$$

der Grundzustand des Ni²⁺–Ions ist. Wie schon oben bemerkt, ignorieren wir hier und im folgenden eventuelle kleine Beimischungen durch das orthorhombische Kristallfeld. Die lokale Hybridisierung t_0 mischt den Zustand (23.9) mit dem Zustand

$$w_{\uparrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, \qquad (23.10)$$

dessen Energie um die Ladungstransferenergie Δ_{pd} angehoben ist. Die Mischung der beiden Zustände ergibt sich in Analogie zu (16.4,5) aus der Diagonalisierung der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & t_0 \\ t_0 & \Delta_{pd} \end{pmatrix} \implies \Delta E_{\pm} = \frac{\Delta_{pd}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta_{pd}}{2}\right)^2 + t_0^2}.$$
 (23.11)

Der hybridisierte Grundzustand des Ni $^{2+}\mathrm{-Ions}$ hat damit in Analogie zu (16.6) die Form

$$(\cos\alpha \, d^{\dagger}_{\uparrow} \, d^{\dagger}_{2,\uparrow} - \sin\alpha \, w^{\dagger}_{\uparrow} \, d^{\dagger}_{2,\uparrow}) |0\rangle \tag{23.12}$$

mit (siehe (16.7))

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{\Delta E + \Delta_{pd}}{2\Delta E}}, \qquad \sin \alpha = \sqrt{\frac{\Delta E - \Delta_{pd}}{2\Delta E}},$$
 (23.13)

wenn $\Delta E = \Delta E_{+} - \Delta E_{-}$ die Niveauaufspaltung in (23.11) bezeichnet.

Der **Dreilochsektor** ist für Superaustauschprozesse und bei Dotierung des Y_2BaNiO_5 zu $Y_{2-x}Ca_xBaNiO_5$ relevant. Wir wollen annehmen, daß die durch Ca-Dotierung erzeugten Löcher vornehmlich auf den O2-Sauerstoffionen sitzen. Dies wird durch die Beobachtung eines starken spektralen Gewichts bei niederen Energien in der dynamischen Leitfähigkeit des dotierten Systems nahegelgt, das als Hinweis auf die Beweglichkeit der Löcher längs der NiO-Ketten gedeutet werden kann. Unter dieser Annahme haben im Dreilochsektor lokale Zustände die tiefste Energie, bei denen ein zusätzliches Loch im Wannierorbital sitzt. Wir erhalten dann als erstes ein Quartett von Zuständen mit Spin $S = \frac{3}{2}$

$$w_{\uparrow}^{\dagger} d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle, \qquad (23.14)$$

das lokal mit keinen anderen Zuständen mischt. Das mit diesem Quartett zunächst entartete Dublett mit Spin $S=\frac{1}{2}$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left[2w_{\downarrow}^{\dagger} d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} - w_{\uparrow}^{\dagger} (d_{1,\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} + d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\downarrow}^{\dagger}) \right] |0\rangle$$
(23.15)

hybridisiert allerdings mit mehreren anderen Zuständen mit Spin $S = \frac{1}{2}$ und wird dadurch gegenüber dem Quartett abgesenkt. Der dadurch entstehende gebundene Zustand entspricht dem Zhang-Rice-Singulett in den Kupraten. Weil er jedoch den Spin $S = \frac{1}{2}$ besitzt, bezeichnen wir ihn als **Zhang-Rice-Dublett**.

Beigemischt wird dem Zustand (23.15) durch die lokale Hybridisierung der Zustand

$$w_{\uparrow}^{\dagger} w_{\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \tag{23.16}$$

mit zwei Löchern im Wannierorbital, dessen Energie um Δ_1 oberhalb der Energie des Zustandes (23.15) liege. Weiterhin wird beigemischt der Zustand

$$d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{1,\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \tag{23.17}$$

der zur Konfiguration Ni³⁺ gehört. Dieser Zustand bildet im kubischen Kristallfeld zusammen mit dem Zustand $d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger} |0\rangle$ ein orbitales Γ_3 -Dublett. Nach (2.6) und Tabelle 9.3 kommt ein Γ_3 -Dublett im Sektor $S = \frac{1}{2}$ der Konfiguration Ni³⁺ vierfach vor (auch im Term ²H). Daher ist der Zustand (23.17) für mittelstarkes kubisches Kristallfeld kein Eigenzustand, sondern eine Linearkombination von vier Eigenzuständen. Wir sehen hier über diese Komplikation hinweg, indem wir dem Zustand (23.17) eine effektive mittlere Anregungsenergie Δ_2 gegenüber dem Zustand (23.15) zuordnen.

Anwendung der lokalen Hybridisierung auf die beiden Zustände (23.16,17) führt nicht nur auf den Zustand (23.15) zurück, sondern es entsteht auch das zweite auf (23.15) orthogonale Dublett mit einem Loch im Wannierorbital

$$\frac{1}{\sqrt{2}} w^{\dagger}_{\uparrow} (d^{\dagger}_{1,\uparrow} d^{\dagger}_{2,\downarrow} - d^{\dagger}_{1,\downarrow} d^{\dagger}_{2,\uparrow}) |0\rangle.$$
(23.18)

In diesem Zustand hat das Ni²⁺–Ion den Spin S = 0. Orbital bildet der Zustand $(d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{2,\downarrow}^{\dagger} - d_{1,\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger})|0\rangle$ zusammen mit dem Zustand $(d_{1,\uparrow}^{\dagger} d_{1,\downarrow}^{\dagger} - d_{2,\downarrow}^{\dagger} d_{2,\uparrow}^{\dagger})|0\rangle$ im kubischen Kristallfeld ein Γ_3 –Dublett. Ein solches Dublett kommt nach (2.5) und Tablelle 9.3 in den beiden Termen ¹G und ¹D vor und daher ist auch der Zustand (23.18) kein Eigenzustand des Ni²⁺–Ions im mittelstarken kubischen Kristallfeld. Wie schon beim Zustand (23.17) sehen wir hier darüber hinweg und ordnen vereinfachend dem Zustand (23.18) die mittlere Energie Δ_3 zu.

Die kovalente Bindung des Zhang-Rice-Dubletts kommt also durch die Mischung der vier Zustände (23.15-18) zustande. Die Eigenzustände im Dreilochsektor zu $S = \frac{1}{2}$ ergeben sich aus der Diagonalisierung der Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}t_0 & -\sqrt{\frac{3}{2}}t_0 & 0\\ -\sqrt{\frac{3}{2}}t_0 & \Delta_1 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}}t_0\\ -\sqrt{\frac{3}{2}}t_0 & 0 & \Delta_2 & -\sqrt{\frac{1}{2}}t_0\\ 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}}t_0 & -\sqrt{\frac{1}{2}}t_0 & \Delta_3 \end{pmatrix}.$$
 (23.19)

Auf der Grundlage der Lösung des lokalen Problems kann man nun durch Störungsrechnung niedriger Ordnung nach den nicht gitterplatzdiagonalen Termen im Hüpfoperator (23.5) einen effektiven Hamiltonoperator für das System $\mathbf{Y}_{2-x}\mathbf{Ca}_x\mathbf{BaNiO}_5$ gewinnen. Für benachbarte Plätze in der Kette kommt dabei das Hüpfmatrixelement

$$t_1 \approx -0.37 t \tag{23.20}$$

zum Tragen. Zur Berechnung des **Superaustauschs** geht man von zwei Nachbarplätzen l und l+1 aus, die sich im Zustand (23.12) (oder den anderen Zuständen $S_z = 0, S_z = -1$ des (S = 1)-Tripletts) befinden. Nach einmaliger Anwendung des Hüpfoperators erhält man einen Zwischenzustand, in dem sich einer der Plätze im Einlochzustand (23.8) und der andere in einem der Dreilochzustände (23.14-18) befindet. Nach dem Zurückhüpfen des Loches finden sich beide Plätze wieder in Zweilochzuständen, wobei maximal ein Austausch von $\Delta S_z = \pm 1$ erfolgt sein kann. Daher erhält man wegen der Spinrotationsinvarianz des Systems in zweiter Ordnung in t_1 einen bilinearen **Heisenbergaustausch**

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{J} = J \sum_{l} \mathbf{S}_{l} \cdot \mathbf{S}_{l+1}.$$
 (23.21)

Nach der Argumentation in Kapitel 17 (siehe auch Anhang B) liefern Zwischenzustände, bei denen beide Plätze den Spin $\frac{1}{2}$ tragen, einen antiferromagnetischen und solche, bei denen ein Platz den Spin $\frac{1}{2}$ und der andere den Spin $\frac{3}{2}$ trägt, einen ferromagnetischen Beitrag zum Austausch. Da der Einlochzustand (23.8) den Spin $\frac{1}{2}$ trägt, liefern die vier aus den Zuständen (23.15-18) gebildeten Dubletts als Dreilochzwischenzustände einen antiferromagnetischen und das Quartett (23.14) einen ferromagnetischen Beitrag zur Austauschkopplung J. Wie bei den Kupraten kann man damit rechnen, daß der antiferromagnetische Beitrag des Zhang-Rice-Dubletts dominiert und insgesamt ein antiferromagnetischer Austausch resultiert.

In vierter Ordnung Störungstheorie nach t_1 käme im übrigen auch ein Austausch mit $\Delta S_z = \pm 2$ vor, wodurch der effektive Hamiltonoperator (23.21) auch einen **biquadratischen Austauschterm** ($\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l+1}$)² enthielte.

Die Ersetzung eines Y^{3+} -Ions durch ein Ca²⁺-Ion erzeugt ein zusätzliches Loch im Y₂BaNiO₅, das sich in Form eines Zhang-Rice-Dubletts an ein Ni²⁺-Ion bindet. Das nicht gitterplatzdiagonale Hüpfen in (23.5) verleiht diesem Zhang-Rice-Dublett schon in erster Ordnung Störungstheorie eine Beweglichkeit. Der resultierende effektive Hamiltonoperator, unter dem ein Zhang-Rice-Dublett und ein benachbartes Ni²⁺-Triplett (23.12) ihre Plätze tauschen, hat allerdings mehr Struktur als die t-Modelle, die wir in Kapitel 18 für Kuprate diskutiert haben, weil hier der Lochzustand einen nicht verschwindenden Spin trägt. Man muß nämlich damit rechnen, daß die Hüpfamplitude von der relativen Orientierung der Spins S = 1 auf dem Triplett und $S = \frac{1}{2}$ auf dem Dublett abhängt und daß der Hüpfvorgang mit Spinflipprozessen einhergehen kann.

Wir nehmen an, am Platz l befinde sich ein Loch im Zhang-Rice-Zustand $|\frac{1}{2}\mu\rangle$ mit $S_z = \mu$ und am Platz m ein Ni²⁺-Ion im Zustand $|1M\rangle$ mit $S_z = M$. Wegen der Rotationsinvarianz im Spinraum müssen effektive Hüpfoperatoren, durch die Dublett und Triplett ihre Plätze tauschen, unter Spinrotationen invariant sein. Ein offensichtlicher Transpositionsoperator mit dieser Invarianz ist der Operator

$$P_{l,m}^{(0)} = \sum_{M,\mu} \left(|1, M\rangle_m | \frac{1}{2}, \mu\rangle_l \, _l \langle 1, M |_m \langle \frac{1}{2}, \mu | + h.c. \right).$$
(23.22)

Dies ist allerdings nicht der einzige invariante Transpositionsoperator, weil man zwei Spins 1 und zwei Spins 1/2 auf zwei Arten zu einem Singulett koppeln kann. Der zweite invariante Transpositionsoperator ist durch

$$P_{l,m}^{(1)} = \sum_{\sigma,\tau=\pm 1} \sigma \tau |1,\sigma\rangle_{m}|\frac{1}{2}, \frac{\tau}{2}\rangle_{l\,l} \langle 1,\sigma|_{m} \langle \frac{1}{2}, \frac{\tau}{2}| + \sqrt{2} \sum_{\sigma=\pm 1} (|1,0\rangle_{m}|\frac{1}{2}, \frac{\sigma}{2}\rangle_{l\,l} \langle 1,\sigma|_{m} \langle \frac{1}{2}, \frac{-\sigma}{2}| + h.c.)$$
(23.23)

gegeben und enthält auch Spinflipprozesse. Der allgemeine effektive Hüpfoperator für nächste Nachbarn hat daher mit 2 unabhängigen Kopplungskonstanten die Gestalt

$$\mathcal{H}_{\rm eff}^{t} = \sum_{l} (t_{\rm eff}^{(0)} P_{l,l+1}^{(0)} + t_{\rm eff}^{(1)} P_{l,l+1}^{(1)}).$$
(23.24)

Wenn wir die Herleitung von $\mathcal{H}_{\text{eff}}^t$ allerdings auf die erste Ordnung Störungstheorie beschränken, ergibt sich eine Auswahlregel, die die Unabhängigkeit der beiden Kopplungskonstanten beseitigt. Ein Anfangszustand $|i\rangle = |1,1\rangle_l |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_m$ kann nämlich durch das Hüpfen (23.5) eines einzigen Loches (mit Spin $\frac{1}{2}$) nicht in den Endzustand $|f\rangle = |1,1\rangle_m |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_l$ überführt werden. Dieser Prozess ist sowohl in $P_{l,m}^{(0)}$ wie in $P_{l,m}^{(1)}$ enthalten und wird in (23.24) durch die Bedingung $t_{\text{eff}}^{(0)} = t_{\text{eff}}^{(1)}$ ausgeschlossen. Mit $t_{\text{eff}} = t_{\text{eff}}^{(0)} + t_{\text{eff}}^{(1)}$ hat daher der effektive Hüpfoperator in führender Ordnung Störungstheorie universelle Struktur und lautet

$$\mathcal{H}_{\text{eff},1}^{t} = t_{\text{eff}} \sum_{l} (P_{l,l+1}^{(0)} + P_{l,l+1}^{(1)})/2.$$
(23.25)

Eine alternative Darstellung für (23.25) erhält man, indem man den Operator $P_{l,m}^{(0)}$ mit einer Funktion des rotationsinvarianten Skalarprodukts $\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m$ multipliziert, die die durch die obige Auswahlregel ausgeschlossenen Prozesse beseitigt. Weil einer der beiden Spins $S = \frac{1}{2}$ ist, folgt aus der Identität

$$(\mathbf{S}_l \cdot \boldsymbol{\sigma}_m)^2 = \mathbf{S}_l^2 + i \left(\mathbf{S}_l \times \mathbf{S}_l \right) \cdot \boldsymbol{\sigma}_m = 2 - \mathbf{S}_l \cdot \boldsymbol{\sigma}_m, \qquad (23.26)$$

daß die allgemeinste Funktion von $\mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m$ linear ist und daher die Form $a + b \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m$ hat. Die Auswahlregel ergibt zwischen den Parametern a und b die Beziehung $\langle f | P_{l,m}^{(0)}(a + b \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m) | i \rangle = a - \frac{1}{2}b = 0$. Der effektive Hamiltonoperator (23.25) kann folglich auch in der Gestalt

$$\mathcal{H}_{\text{eff},1}^{t} = t_{\text{eff}} \sum_{l} P_{l,l+1}^{(0)}(\frac{1}{2} + \mathbf{S}_{l} \cdot \mathbf{S}_{l+1})$$
(23.27)

geschrieben werden. Der effektive Hamiltonoperator (23.25,27) beschreibt ein **spinmoduliertes Lochhüpfen**. Aus historischen Gründen nennt man dieses Einteilchenhüpfen nach **Zener** auch **Doppelaustausch**.

Der Modulationsfaktor in (23.27) hat die beiden Eigenwerte

$$\frac{1}{2} + \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l+1} = \begin{cases} 1 & (S_{\text{total}} = \frac{3}{2}) \\ -\frac{1}{2} & (S_{\text{total}} = \frac{1}{2}) \end{cases}.$$
 (23.28)

Daher sind die Hüpfamplituden maximal, wenn alle Spins parallel zueinander stehen. Unter der Annahme, daß alle Spins der Kette in dieselbe Richtung zeigen, kann man den Hamiltonoperator (23.25,27) auf den Operator der kinetischen Energie eines spinlosen Fermions

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{t} = t_{\text{eff}} \sum_{l} (c_{l}^{\dagger} c_{l+1}^{\dagger} + h.c.) = 2 t_{\text{eff}} \sum_{k} \cos k \, c_{k}^{\dagger} c_{k}$$
(23.29)

abbilden. Für Dotierungen x < 1 wird dieses Band freier Fermionen teilweise gefüllt sein und man würde vermuten, daß der damit erreichte Zustand angesichts (23.28) ein Grundzustand des effektiven Hamiltonoperators (23.25,27) ist. Diese Vermutung ist im Kern richtig und erklärt, warum der Doppelaustausch ein wichtiger und effizienter Mechanismus für **Ferromagnetismus** ist. Effizient ist dieser Mechanismus, weil wegen $t_{\text{eff}} \gg J$ der Gewinn an kinetischer Energie aus (23.29) im ferromagnetischen Zustand schon für kleine Dotierungen x den Verlust an Superaustauschenergie (23.21) überwiegt und einen Übergang vom Antiferromagneten zum Ferromagneten bewirken kann.

Der formale Beweis für voll polarisierte Grundzustände des Hamiltonoperators (23.25,27) ist im übrigen recht unvollständig, weil der Spin des Grundzustandes bei endlichen Ketten in subtiler Weise von den Randbedingungen abhängt. Siehe dazu: Kenn Kubo, Journal of the Physical Society of Japan **51**, 782 (1982). Für höherdimensionale Systeme ist die Beweislage noch dürftiger.

24. Der Doppelaustausch

Die im letzten Kapitel diskutierte Spinabhängigkeit des effektiven Hüpfoperators sollte in allen Übergangsmetallsystemen auftreten, bei denen durch Dotierung ein Gemisch zweier lokaler Zustände mit nicht verschwindendem Spin entsteht. Da die Struktur des Operators (23.27) letztlich durch recht allgemeine Gesichtspunkte wie Spinrotationsinvarianz festgelegt wurde, sollte sie universell gültig sein und man erwartet bei der Verallgemeinerung auf größere Werte der Spins ähnlich universelle Strukturen. In diesem Kapitel werden wir unter sehr allgemeinen Annahmen für beliebige Spins die Struktur von effektiven Hüpfoperatoren bestimmen, die auf einmaligem Hüpfen eines Elektrons beruhen. Die resultierenden effektiven Hüpfoperatoren werden generell als **Doppelaustausch** bezeichnet.

Wir nehmen die folgende Situation an: Das Ion A befinde sich in einer Konfiguration mit n-1 Elektronen und Spin $S_A = S - \frac{1}{2} > 0$, das Ion B in einer Konfiguration mit n Elektronen und Spin $S_B = S$. Wir wollen Matrixelemente eines Hüpfoperators bilden, der spinrotationsinvariant ist und das Ion A in ein Ion mit n Elektronen und Spin S sowie das Ion B in ein Ion mit n-1 Elektronen und Spin $S - \frac{1}{2}$ überführt. Die Abhängigkeit dieser Matrixelemente von den Spinquantenzahlen sollte vollständig durch die genannten Umstände bestimmt und insbesondere unabhängig von der inneren Struktur der involvierten Zustände sein.

Zur Beschreibung der involvierten Zustände benutzen wir die **Standardbasen** $|S, M\rangle_B$ und $|S - \frac{1}{2}, m\rangle_A$. Der **spinrotationsinvariante** Hüpfoperator soll sich als

$$\mathcal{H}_{t} = -t \sum_{\mu} (c_{A\mu}^{\dagger} c_{B\mu} + h.c.)$$
(24.1)

schreiben lassen. Um bei unserem Problem das Wigner-Eckart-Theorem anzuwenden, brauchen wir im folgenden den Begriff des Tensoroperators der Ordnung $\frac{1}{2}$, der ein Objekt darstellt, das sich unter Drehungen wie ein Spin $\frac{1}{2}$ transformiert. Die Drehungen des Spins von Erzeugern und Vernichtern wie in (24.1) werden durch den Spinoperator

$$\mathbf{s} = \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^{\dagger} \, \mathbf{s}_{\alpha\beta} \, c_{\beta} \tag{24.2}$$

(infinitesimale Erzeugende) generiert. Man nennt die beiden Operatoren T_{μ} ($\mu = \pm \frac{1}{2}$) **Standardkomponenten** eines irreduziblen Tensoroperators der Ordnung $\frac{1}{2}$, wenn sie mit den Komponenten des Spinoperators **s** die Vertauschungsrelationen

$$[s_z, T_\mu] = \mu T_\mu, \quad [s_+, T_\mu] = \begin{cases} 0 & (\mu = \frac{1}{2}) \\ T_{-\mu} & (\mu = -\frac{1}{2}) \end{cases}, \quad [s_-, T_\mu] = \begin{cases} T_{-\mu} & (\mu = \frac{1}{2}) \\ 0 & (\mu = -\frac{1}{2}) \\ (24.3) \end{cases}$$

erfüllen. Beispiele für solche Stardardkomponenten sind die Erzeuger $T^e_{\mu} = c^{\dagger}_{\mu}$ und die Vernichter $T^v_{\mu} = (-\text{sign }\mu) c_{-\mu}$. (Die Beziehung zwischen diesen beiden wird aus der Teilchen-Loch-Transformation (3.6) verständlich.)

Aus je zwei Tensoroperatoren, z.B. aus T^e und $T^v,$ kann man einen bilinearen Skalar nach der Vorschrift

$$T^{e} \cdot T^{v} \doteq \sum_{\mu} (-1)^{\frac{1}{2}-\mu} T^{e}_{\mu} \cdot T^{v}_{-\mu} = \sum_{\mu} c^{\dagger}_{\mu} c_{\mu}$$
(24.4)

bilden. Hierdurch wird die Rotationsinvarianz des Hüpfoperators (24.1) noch einmal unterstrichen.

Wir können jetzt das **Wigner–Eckart–Theorem** benutzen, um die gewünschten Matrixelemente zu berechnen. Wir erhalten

$${}_A\langle S, M_A | c^{\dagger}_{A\mu} | S - \frac{1}{2}, m_A \rangle_A = \| c^{\dagger}_A \| \cdot \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_A \mu | SM_A \rangle$$
(24.5)

und

$${}_{B}\langle S - \frac{1}{2}, m_{B} | c_{B\mu} | S, M_{B} \rangle_{B} =_{B} \langle S, M_{B} | c_{B\mu}^{\dagger} | S - \frac{1}{2}, m_{B} \rangle_{B}^{*}$$

$$= \| c_{B} \| \cdot \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_{B} \mu | S M_{B} \rangle.$$
(24.6)

Insgesamt folgt daraus mit dem effektiven Hüpfmatrixelement

$$t_{\text{eff}} = t \cdot \|c_A^{\dagger}\| \cdot \|c_B\| \tag{24.7}$$

das Ergebnis

$$\langle (S - \frac{1}{2}, m_B)_B; (S, M_A)_A | \mathcal{H}_t | (S - \frac{1}{2}, m_A)_A; (S, M_B)_B \rangle = -t_{\text{eff}} \sum_{\mu} \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_A \mu | SM_A \rangle \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_B \mu | SM_B \rangle.$$
(24.8)

Mit expliziten Ausdrücken für die involvierten Clebsch–Gordan–Koeffizienten entspricht dies einem effektiven Hamiltonoperator mit der Wirkung

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}|(S - \frac{1}{2}, m_A)_A; (S, M_B)_B\rangle = -t_{\text{eff}} \Big[\frac{\sqrt{(S - m_A + \frac{1}{2})(S - M_B)}}{2S} | (S, m_A - \frac{1}{2})_A; (S - \frac{1}{2}, M_B + \frac{1}{2})_B\rangle + \frac{\sqrt{(S + m_A + \frac{1}{2})(S + M_B)}}{2S} | (S, m_A + \frac{1}{2})_A; (S - \frac{1}{2}, M_B - \frac{1}{2})_B\rangle \Big].$$
(24.9)

Man beachte, daß in der Standarddarstellung für die Spinmultipletts alle Matrixelemente in (24.9) das gleiche Vorzeichen haben. In dieser Darstellung ist allerdings die Spinrotationsinvarianz von \mathcal{H}_{eff} nicht explizit zu erkennen. Sie tritt wieder hervor, wenn man den Gesamtspin S_t der beiden Gitterplätze A und Bund dessen z-Komponente M_t als Quantenzahlen benutzt. Wir bilden dazu die Anfangszustände

$$|iS_t M_t\rangle = \sum_{m_A, M_B} |(S - \frac{1}{2}, m_A)_A; (S, M_B)_B\rangle \langle S - \frac{1}{2}Sm_A M_B | S_t M_t\rangle$$
(24.10)

und die Endzustände

$$|fS_tM_t\rangle = \sum_{M_A, m_B} |(S, M_A)_A; (S - \frac{1}{2}, m_B)_B\rangle \langle S - \frac{1}{2}Sm_BM_A|S_tM_t\rangle.$$
(24.11)

Diese Zustände sind so definiert, daß mit dem analog zu (23.22) gebildeten Transpositionsoperator

$$P_{AB} = \sum_{m,M} \left[|(S - \frac{1}{2}, m)_A; (S, M)_B \rangle \langle (S, M)_A; (S - \frac{1}{2}, m)_B | + h.c. \right]$$
(24.12)

die Beziehung

$$|fS_tM_t\rangle = P_{AB}|iS_tM_t\rangle \tag{24.13}$$

gilt. Wegen der Spinrotationsinvarianz ist \mathcal{H}_{eff} diagonal in den Quantenzahlen S_t und M_t . Für die Diagonalelemente folgt nunmehr aus (24.8), (24.10) und (24.11)

$$\langle fS_t M_t | \mathcal{H}_t | iS_t M_t \rangle = -t_{\text{eff}} \cdot Q_S \quad \text{mit}$$

$$Q_S = \sum_{m_A, m_B} \langle S - \frac{1}{2} Sm_A M_t - m_A | S_t M_t \rangle \cdot \langle S - \frac{1}{2} Sm_B M_t - m_B | S_t M_t \rangle$$

$$\cdot \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_A M_t - m_A - m_B | SM_t - m_B \rangle$$

$$\cdot \langle S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} m_B M_t - m_A - m_B | SM_t - m_A \rangle.$$
(24.14)

Hierbei wurden die Summationsvariablen M_A , M_B und μ mittels der in den Clebsch-Gordan-Koeffizienten enthaltenen Auswahlregeln $M_A = M_t - m_B$, $M_B = M_t - m_A$ und $\mu = M_A - m_A = M_B - m_B = M_t - m_A - m_B$ explizit eliminiert.

Die Doppelsumme in (24.14) kann auf ein 6J–Symbol zurückgeführt werden, womit man schließlich das Ergebnis

$$Q_S = -(2S+1) \cdot \left\{ \begin{array}{ccc} S - \frac{1}{2} & S & \frac{1}{2} \\ S - \frac{1}{2} & S & S_t \end{array} \right\} = (-1)^{S_t + \frac{1}{2} - 2S} \cdot \frac{S_t + \frac{1}{2}}{2S}.$$
(24.15)

erhält. Die Gleichung (24.15) bestätigt wegen der Unabhängigkeit des Matrixelementes von der Quantenzahl M_t die Rotationsinvarianz und im Spezialfall S = 1das frühere Ergebnis (23.28). Die Quantenzahl $S_t + \frac{1}{2}$ kann alle natürlichen Zahlen von 1 bis 2S annehmen. Wie schon im Falle S = 1 erreicht die effektive Hüpfamplitude ihr Maximum, wenn $S_t + \frac{1}{2} = 2S$, d.h. wenn die Spins \mathbf{S}_A und \mathbf{S}_B parallel stehen. Daher beinhaltet der Doppelaustausch immer eine Tendenz zum Ferromagnetismus.

Den Modulationsfaktor Q_S kann man in Verallgemeinerung von (23.27) auch als Polynom vom Grade 2S - 1 im Operator $\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ schreiben. Wir schreiben den Modulationsfaktor dazu in der Form

$$Q_S = \frac{(-1)^{2S}}{2S} \cdot K_S(S_t + \frac{1}{2}).$$
(24.16)

Die damit definierte Funktion K_S hat Funktionswerte

$$K_S(n) = (-1)^n \cdot n \qquad (n = 1, 2, \dots, 2S),$$
 (24.17)

die nicht von S abhängen; nur ihre Anzahl hängt von S ab. Dies wird die rekursive Bestimmung von Interpolationspolynomen für die Funktionswerte (24.17) ermöglichen. Durch Quadrieren der Gleichung $\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$ erhält man weiterhin die Beziehung

$$(S_t + \frac{1}{2})^2 = S(2S+1) + 2\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B, \qquad (24.18)$$

die das Quadrat der Quantenzahl $S_t + \frac{1}{2}$ linear mit dem Operator $\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ verknüpft. Wir suchen daher ein Interpolationspolynom vom Grade 2S-1 mit der Eigenschaft

$$P_S(x) = K_S(n)$$
 $(x = n^2; n = 1, ..., 2S),$ (24.19)

das sich aus

$$P_{\frac{1}{2}}(x) = -1$$

$$P_{S}(x) = P_{S-\frac{1}{2}}(x) + \left[(-1)^{2S} \cdot 2S - P_{S-\frac{1}{2}}((2S)^{2}) \right] \prod_{l=1}^{2S-1} \frac{x-l^{2}}{(2S)^{2}-l^{2}}$$
(24.20)

rekursiv ergibt. Hier wurde mittels eines Lagrangeschen Interpolationspolynoms der Funktionswert bei $x = (2S)^2$ unter Beibehaltung der bisherigen Funktionswerte bei $x = n^2$ (n = 1, ..., 2S - 1) auf den gewünschten Wert gebracht. Wegen (24.16) bis (24.19) ergibt sich das gesuchte **Polynom für den Modulationsfak**tor (24.15) nunmehr als

$$Q_S = \frac{(-1)^{2S}}{2S} P_S \left(S(2S+1) + 2 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \right).$$
(24.21)

Explizit erhalten wir damit bis S = 2

$$Q_{1} = \mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B} + \frac{1}{2}$$

$$Q_{\frac{3}{2}} = \frac{1}{3} (\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B})^{2} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B} - \frac{1}{2}$$

$$Q_{2} = \frac{1}{18} (\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B})^{3} + \frac{7}{36} (\mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B})^{2} - \frac{5}{12} \mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B} - 1.$$
(24.22)

Mit dieser Operatordarstellung des Modulationsfaktors und dem Transpositionsoperator (24.12) erhält man die zu (23.27) analoge Operatordarstellung

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -t_{\text{eff}} \sum_{\langle AB \rangle} P_{AB} \cdot Q_S(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B).$$
(24.23)

für den Doppelaustausch. Es ist noch einmal zu betonen, daß die hier erhaltenen effektiven Hüpfoperatoren auf dem einmaligen Hüpfen eines Elektrons beruhen. In höherer Ordnung Störungstheorie gibt es in Analogie zu Kapitel 23 bis zu 2S

unabhängige spinrotationsinvariante effektive Hüpfoperatoren, womit die Verallgemeinerungen der Gleichungen (23.24) und (23.25) recht kompliziert werden.

Aufschlußreich ist schließlich eine quasiklassische Beschreibung der spinmodulierten *t*-Modelle mittels kohärenter Spinzustände. Der kohärente Zustand $|\vartheta, \varphi\rangle$ eines Corespins der Größe $S - \frac{1}{2}$ ist der Zustand maximaler Spinkomponente in Richtung des durch die Polarwinkel ϑ und φ gegebenen Einheitsvektors

$$\mathbf{n}_{(\vartheta,\varphi)} = (\sin\vartheta\cos\varphi, \sin\vartheta\sin\varphi, \cos\vartheta). \tag{24.24}$$

Er läßt sich aus dem in Richtung der Polarachse zeigenden kohärenten Zustand $|S - \frac{1}{2}, S - \frac{1}{2}\rangle$ durch Anwendung einer Rotationsmatrix darstellen als

$$|\vartheta,\varphi\rangle = R_{S-\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)|S-\frac{1}{2},S-\frac{1}{2}\rangle.$$
(24.25)

Die kohärenten Zustände bilden eine nichtorthogonale übervollständige Basis des 2S-dimensionalen Zustandsraums eines Corespins.

Der Spin $\frac{1}{2}$ des hüpfenden Elektrons ist nach der Hundschen Regel mit dem Corespin $S - \frac{1}{2}$ jeweils zum Gesamtspin S zu koppeln. Um diese Kopplung einfach durchführen zu können, brauchen wir einen expliziten Ausdruck für den Erzeuger eines Elektrons mit der Spinrichtung $\mathbf{n}_{(\vartheta,\varphi)}$. Dabei ist eine Eichkonvention zu treffen, die wir so wählen,

$$c^{\dagger}_{(\vartheta,\varphi)} = \cos\frac{\vartheta}{2} c^{\dagger}_{\uparrow} + \sin\frac{\vartheta}{2} e^{i\varphi} c^{\dagger}_{\downarrow}, \qquad (24.26)$$

daß der Koeffizient des \uparrow -Terms positiv (und nicht komplexwertig) ist. Mit einer einfachen Rechnung überprüfen wir die Spinrichtung des Elektrons $c^{\dagger}_{(\vartheta,\varphi)}$ und erhalten mit dem Spinoperator (24.2) wie erwartet

$$\langle 0|c_{(\vartheta,\varphi)}\mathbf{s}\,c_{(\vartheta,\varphi)}^{\dagger}|0\rangle = \frac{1}{2}\mathbf{n}_{(\vartheta,\varphi)}.\tag{24.27}$$

Mit dem Corezustand $|\text{core}\rangle = |\text{core}_A; \text{core}_B\rangle = |(\vartheta_A \varphi_A); (\vartheta_B \varphi_B)\rangle$ für die beiden Ionen A und B bilden wir den klassischen Anfangszustand

$$|i\rangle_{\rm kl} = c^{\dagger}_{B(\vartheta_B,\varphi_B)}|{\rm core}\rangle \tag{24.28}$$

sowie den klassischen Endzustand

$$|f\rangle_{\rm kl} = c^{\dagger}_{A(\vartheta_A,\varphi_A)} |{\rm core}\rangle.$$
(24.29)

Anwendung des Hüpfoperators (24.1) auf den Anfangszustand (24.28) erzeugt den Zwischenzustand

$$c^{\dagger}_{A(\vartheta_B,\varphi_B)}|\text{core}\rangle,$$
 (24.30)

bei dem das Zusatzelektron mit unveränderter Spinrichtung auf den Platz A gewechselt ist, der aber die 1. Hundsche Regel auf dem Platz A verletzt. Um die

Kopplung der Spins auf dem Platz A zum Gesamtspin S durchführen zu können, denken wir uns den Erzeuger in (24.30) in die (ϑ_A, φ_A) -Basis transformiert,

$$c_{A(\vartheta_B,\varphi_B)}^{\dagger} = \alpha \, c_{A(\vartheta_A,\varphi_A)}^{\dagger} + \beta \, c_{A(\pi-\vartheta_A,\pi+\varphi_A)}^{\dagger}, \qquad (24.31)$$

wobei rechts der erste Erzeuger ein Elektron mit Spinrichtung $\mathbf{n}_{(\vartheta_A,\varphi_A)}$ und der zweite ein Elektron mit Spinrichtung $-\mathbf{n}_{(\vartheta_A,\varphi_A)}$ erzeugt. Der Term proportional zu α ergibt in (24.30) einen Zustand mit parallelem Core– und Elektronenspin auf dem Platz A, der daher Eigenzustand zum Gesamtspin $S_A = S$ ist und die 1. Hundsche Regel respektiert. Der zu β proportionale Term ergibt keinen Eigenzustand zum Gesamtspin auf dem Platz A. Seine Zerlegung in solche Eigenzustände ergibt (anhand der zugehörigen Clebsch–Gordan–Koeffizienten)

$$c_{A(\pi-\vartheta_A,\pi+\varphi_A)}^{\dagger}|\operatorname{core}_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}}|S,S-1\rangle_A + \sqrt{\frac{2S-1}{2S}}|S-1,S-1\rangle_A.$$
 (24.32)

Hier hat der zweite Term auf der rechten Seite den Gesamtspin S-1 und trägt wegen der Verletzung der 1. Hundschen Regel nicht zum effektiven Hüpfoperator bei. Der erste Term trägt sehr wohl bei und mischt einen Zustand bei, der nicht maximal in Richtung des Corespins polarisiert ist. Allerdings wird seine Amplitude im Falle großen Corespins klein und wir erhalten im klassischen Grenzfall (formal für $S \to \infty$) das in der folgenden Figur gezeigte Bild, in dem der effektive Hüpfoperator kohärente Zustände in kohärente Zustände überführt.



Zur vollständigen Berechnung des Doppelaustauschs zwischen kohärenten Zuständen im klassischen Grenzfall fehlt nur noch die Bestimmung des Koeffizienten α in Gleichung (24.31). Wir nehmen dazu an, daß eventuelle reduzierte Matrixelemente schon wie in Gleichung (24.7) in der Hüpfamplitude berücksichtigt sind. Dies ist gleichbedeutend mit der Interpretation der Erzeuger c^{\dagger} als Pseudofermionen mit der Eigenschaft $c_{\mu}c_{\mu}^{\dagger} |\text{core}\rangle = |\text{core}\rangle$. Unter Benutzung von Gleichung (24.26) erhalten wir nunmehr

$$k_{\rm kl} \langle f | \mathcal{H}_{t_{\rm eff}} | i \rangle_{\rm kl} = -t_{\rm eff} \left\langle \operatorname{core} | c_{A(\vartheta_A, \varphi_A)} \sum_{\mu} c_{A\mu}^{\dagger} c_{B\mu} c_{B(\vartheta_B, \varphi_B)}^{\dagger} | \operatorname{core} \right\rangle$$

$$= -t_{\rm eff} \underbrace{ \left[\cos \frac{\vartheta_A}{2} \cos \frac{\vartheta_B}{2} + \sin \frac{\vartheta_B}{2} \sin \frac{\vartheta_B}{2} e^{i(\varphi_B - \varphi_A)} \right]}_{Q_{BA}}.$$

$$(24.33)$$

Der Betrag des Modulationsfaktors Q_{BA} hat eine einfache geometrische Bedeutung. Der Winkel ϑ_{AB} zwischen den beiden Corespins erfüllt offenbar die Gleichung

$$\cos\vartheta_{AB} = \cos\vartheta_A \cos\vartheta_B + \sin\vartheta_A \sin\vartheta_B \cos(\varphi_B - \varphi_A). \tag{24.34}$$

Nach einer kurzen Rechnung gewinnen wir damit aus (24.33) das Ergebnis

$$|Q_{BA}| = \sqrt{Q_{BA} Q_{BA}^*} = \sqrt{\frac{1 + \cos \vartheta_{AB}}{2}} = \cos \frac{\vartheta_{AB}}{2}.$$
 (24.35)

Der Betrag der effektiven Hüpfamplitude reduziert sich also mit wachsendem Winkel ϑ_{AB} zwischen den Corespins und verschwindet für antiparallele Corespins.

Die Phase des Modulationsfaktors Q_{BA} hat zunächst keine physikalische Bedeutung, weil sie von der Eichung der Zustände (24.28) und (24.29) abhängt. Sie gewinnt jedoch eine Bedeutung, sobald man eine zyklische Folge von Hüpfprozessen betrachtet, bei der das Elektron nacheinander die n Plätze A_1, A_2, \ldots, A_n und $A_{n+1} = A_1$ besucht. Das Elektron wird dann mit einer Phase an seinen Ausgangsplatz zurückkehren, die um die Phase Φ des eichinvarianten Produkts

$$Q = \prod_{i=1}^{n} Q_{A_i A_{i+1}} = |Q| e^{i\Phi}$$
(24.36)

von Modulationsfaktoren verschoben ist. Diese für das Interferenzverhalten wichtige Phase ist ein Beispiel für eine **Berry–Phase**.

Die Berry-Phase Φ hängt von der Folge \mathbf{n}_i $(i = 1, \ldots, n + 1; \mathbf{n}_{n+1} = \mathbf{n}_1)$ von Corespinrichtungen der von dem Elektron besuchten Plätze ab. Indem wir konsekutive Einheitsvektoren dieser Folge auf der Einheitskugel durch Großkreissegmente verbindet, erzeugt man ein **orientiertes sphärisches** n-**Eck**. Als dessen Fläche Ω bezeichnen wir bei positiver Orientierung (Umlauf entgegen dem Uhrzeigersinn bei Betrachtung von außerhalb der Einheitskugel) den vom n-Eck aufgespannten Raumwinkel, bei negativer Orientierung den negativen Raumwinkel. Damit wird der Berry-Phase durch die Beziehung

$$\Phi = \frac{\Omega}{2} \tag{24.37}$$

eine einfache geometrische Bedeutung verliehen. Zu jedem n-Eck der Fläche Ω wird dem komplementären n-Eck, das den umgekehrten Umlaufsinn hat, nach obiger Vorschrift die Fläche $-(4\pi - \Omega)$ zugeordnet. Dies sichert die Konsistenz der Beziehung (24.37), weil es dieselbe Berry-Phase modulo 2π liefert.

Um die Identität (24.37) nachzuweisen, appelieren wir zunächst an die Rotationsinvarianz des Doppelaustauschs im Spinraum. Sie hat zur Folge, daß die Berry-Phasen Φ (wie auch die Raumwinkel Ω) kongruenter *n*-Ecke identisch sind. Diese **Bewegungsinvarianz** erleichtert die folgenden Betrachtungen erheblich, weil es erlaubt, bei vorgegebenem n–Eck die Polarkoordinaten relativ dazu nach Belieben zu wählen.

Wir wollen nun zunächst die Berry–Phasen von n–Ecken auf die von Dreiecken zurückführen. Dies gelingt leicht mit der Beobachtung, daß die Berry–Phase von Zweiecken verschwindet. Wegen der Hermitizität von $\mathcal{H}_{t_{\text{eff}}}$ folgt nämlich für Zweiecke

$$Q = Q_{AB} Q_{BA} = \langle a | \mathcal{H}_{t_{\text{eff}}} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{t_{\text{eff}}} | a \rangle = |Q_{AB}|^2.$$
(24.38)

Indem wir ein n-Eck durch Hinzufügen einer (Großkreis-)Sehne in zwei Polygone mit weniger Ecken zerlegen, beweisen wir die **Additivität** der Berry-Phase unter solchen Zerlegungen. Dies ist in der folgenden Figur links für die Zerlegung eines Vierecks in zwei Dreiecke verdeutlicht und ergibt sich in diesem Falle mittels (24.38) aus der Gleichheit der Phasen der beiden Produkte

$$Q_{AB}Q_{BC}Q_{CD}Q_{DA} \quad \text{und} (Q_{AB}Q_{BD}Q_{DA})(Q_{BC}Q_{CD}Q_{DB}) = (Q_{AB}Q_{BC}Q_{CD}Q_{DA})|Q_{BD}|^{2}.$$
(24.39)



Im nächsten Schritt wollen wir ein Dreieck mit den Eckpunkten A, B, C in zwei Dreiecke mit den Eckpunkten A, B, P und A, P, C zerlegen, indem wir, wie in der obigen Figur rechts gezeigt, **auf dem Großkreis** zwischen B und C einen zusätzlichen Punkt P einfügen und als gemeinsame Kante der beiden Teildreiecke die Sehne von A nach P verwenden. Für die **Additivität** der Dreiecksphasen bei dieser Zerlegung brauchen wir außer (24.38) die Additivität der Phase der Sehne von B nach C unter der Zerlegung durch den Punkt P. Deren Nachweis gelingt sehr leicht, wenn man die Polarwinkel so wählt, daß B und C (und damit auch P) auf einem Längenkreis liegen. Dann gilt nämlich $\varphi_B = \varphi_C = \varphi_P$ und die Modulationsfaktoren Q_{BP} , Q_{PC} und Q_{BC} sind alle reell und ihre Phasen somit trivialerweise additiv.

Mit den obigen Betrachtungen haben wir gezeigt, daß die Berry–Phase Φ wie der Raumwinkel Ω ein **bewegungsinvariantes additives orientiertes Maß** auf der Einheitskugel ist. Diese beiden Größen müssen daher proportional zueinander sein. Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors reicht jetzt die Berechnung beider Größen für ein einfaches Dreieck. Durch Wiederholung der obigen Dreieckszerlegung können wir das Problem auf ein beliebig schmales Dreieck zurückführen, das nahezu gleichschenklig ist. Wir legen den Nordpol auf den Scheitel A dieses Dreiecks. Wenn wir das Dreieck durch ein exakt gleichschenkliges Dreieck mit der mittleren Schenkellänge und zur Berechnung des Raumwinkels die Großkreissehne von B nach C durch eine Breitenkreissehne ersetzen, machen wir einen Fehler proportional zur dritten Potenz φ^3 der beliebig kleinen Dreiecksbreite φ . Mit $\vartheta_B = \vartheta_C$ und $\varphi_C - \varphi_B = \varphi$ erhalten wir den Raumwinkel

$$\Omega = \int_{0}^{\vartheta_{B}} \sin \vartheta \, d\vartheta \int_{\varphi_{B}}^{\varphi_{C}} d\varphi + O(\varphi^{3})$$

$$= (1 - \cos \vartheta_{B}) \varphi + O(\varphi^{3}) = 2 \varphi \sin^{2} \frac{\vartheta_{B}}{2} + O(\varphi^{3}).$$
(24.40)

Die Modulationsfaktoren Q_{AB} und Q_{AC} sind wegen $\vartheta_A = 0$ reell. Daher ergibt sich die Berry–Phase unseres schmalen Dreiecks aus

$$Q_{BC} = \cos^2 \frac{\vartheta_B}{2} + \sin^2 \frac{\vartheta_B}{2} e^{i\varphi} = 1 + i\varphi \sin^2 \frac{\vartheta_B}{2} + O(\varphi^2), \qquad (24.41)$$

womit die Beziehung (24.37) nachgewiesen ist.

Wir können auch die Amplitude des im klassischen Grenzfall vernachlässigbaren Hüpfprozesses in den Endzustand

$$|f\rangle_{\rm qu} = |S, S - 1\rangle_A |\rm{core}\rangle_B \tag{24.42}$$

berechnen, der unter Beachtung der Hundschen Regel in (24.32) aus dem letzten Term in (24.31) hervorgeht. In Analogie zu (24.33) erhalten wir

$$\begin{aligned} q_{\rm qu} \langle f | \mathcal{H}_{t_{\rm eff}} | i \rangle_{\rm kl} &= -\frac{t_{\rm eff}}{\sqrt{2S}} \left\langle \operatorname{core} | c_{A(\pi - \vartheta_A, \pi + \varphi_A)} \sum_{\mu} c^{\dagger}_{A\mu} c_{B\mu} c^{\dagger}_{B(\vartheta_B, \varphi_B)} | \operatorname{core} \right\rangle \\ &= -\frac{t_{\rm eff}}{\sqrt{2S}} \underbrace{\left[\sin \frac{\vartheta_A}{2} \cos \frac{\vartheta_B}{2} - \cos \frac{\vartheta_B}{2} \sin \frac{\vartheta_B}{2} e^{i(\varphi_B - \varphi_A)} \right]}_{R_{BA}}. \end{aligned}$$
(24.43)

Für den Betrag des hier auftretenden Modulationsfaktors R_{BA} findet man in Analogie zu (24.35)

$$|R_{BA}| = \sqrt{R_{BA} R_{BA}^*} = \sqrt{\frac{1 - \cos \vartheta_{AB}}{2}} = \sin \frac{\vartheta_{AB}}{2}.$$
 (24.44)

VI. Modellierung des kubischen Perowskitsystems La_{1-x}Sr_xMnO₃

25. Das Fünfbandmodell für kubisches LaMnO₃

Wir betrachten in diesem Kapitel ein (fiktives) **perfekt kubisches Perowskit** LaMnO₃, dessen Struktur in der Einleitung beschrieben ist. Die Mn³⁺–Ionen liegen in der Konfiguration 3d⁴ vor, die in kubischer Umgebung orbital entartet ist, weil zusätzlich zu den drei t_{2g} –Orbitalen der Darstellung Γ_5 eins von zwei entarteten e_g –Orbitalen aus der Darstellung Γ_3 besetzt ist. Die beiden e_g –Orbitale hybridisieren mit den $2p_{\alpha}$ –Orbitalen auf den ein Mn–Ion in α –Richtung umgebenden Sauerstoffionen ($\alpha = x, y, z$). Mit diesen 5 Orbitalen in der Elementarzelle I, $d_{1,1} \doteq d_{x^2-y^2,1}, d_{2,1} \doteq d_{2z^2-x^2-y^2,1}, p_{x,1+\mathbf{n}_x/2}, p_{y,1+\mathbf{n}_y/2}$ und $p_{z,1+\mathbf{n}_z/2}$ erhält man ein Fünfbandmodell. Dabei werden die drei t_{2g} –Orbitale der Mn–Ionen und die anderen 2p–Orbitale der Sauerstoffionen als Core–Elektronen behandelt.

Die Hybridisierungsmatrixelemente des strikt kubischen Fünfbandmodells können mittels Symmetrieargumenten alle auf einen einzigen Parameter t > 0 zurückgeführt werden. Wegen der Äquivalenz der drei kartesischen Richtungen reicht es, einen Bond in z-Richtung wie in der folgenden Figur zu betrachten. Das größte Hüpfmatrixelement (in der Figur links) ist durch

$$t_{d_2,p_z} = t_{d_{2z^2 - x^2 - y^2},p_z} = t \tag{25.1}$$

gegeben. Aus der Beziehung

$$|2z^{2} - x^{2} - y^{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|z^{2} - x^{2}\rangle + |z^{2} - y^{2}\rangle \right)$$
(25.2)

für Kugelflächenfunktionen folgt wegen der Äquivalenz von x- und y-Richtung (in der Figur mittig)

$$t_{d_{z^2-x^2},p_z} = t_{d_{z^2-y^2},p_z} = \frac{\sqrt{3}}{2}t.$$
 (25.3)

Aus der Identität

$$|2x^{2} - y^{2} - z^{2}\rangle + |2y^{2} - z^{2} - x^{2}\rangle + |2z^{2} - x^{2} - y^{2}\rangle = 0$$
(25.4)

ergibt sich (in der Figur rechts)

$$t_{d_{2x^2-y^2-z^2},p_z} = t_{d_{2y^2-z^2-x^2},p_z} = -\frac{1}{2}t.$$
(25.5)



Wegen der verschiedenen Parität der beiden Orbitale $d_1 = d_{x^2-y^2}$ und p_z unter einer 90°–Drehung um die z–Achse folgt schließlich

$$t_{d_1,p_z} = t_{d_{x^2-y^2},p_z} = 0. (25.6)$$

Unter Vertauschung der Achsen kann man aus den obigen Matrixelementen auf alle benötigten Matrixelemente schließen und erhält den kubisch invarianten Hüpfoperator

$$\mathcal{H}_{t} = -t \sum_{\mathbf{l},\sigma} \sum_{i=1,2} (d_{i,\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} p_{i,\mathbf{l},\sigma} + h.c.).$$
(25.7)

Hierbei wurde ein Dublett von hybridisierenden p-Orbitalen

$$\begin{split} p_{1,\mathbf{l},\sigma} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (-p_{x,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{x,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{y,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma}) \\ p_{2,\mathbf{l},\sigma} &= \left(-p_{z,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{z}}{2},\sigma} + p_{z,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{z}}{2},\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} (p_{x,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} - p_{x,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{y,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma})\right) \end{split}$$
(25.8)

eingeführt. Diese beiden Orbitale sind orthogonal aufeinander und haben beide die Norm $\sqrt{3}$. Die p-Orbitale zu benachbarten Plätzen I sind allerdings nicht orthogonal aufeinander. Deshalb wird man auch hier in Analogie zur Behandlung des Dreibandmodells der Kuprate **hybridisierende Wannierorbitale** einführen. In der Impulsdarstellung schreibt sich der Hüpfoperator als

$$\mathcal{H}_{t} = -t \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left[d_{1,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(2i \sin \frac{k_{x}}{2} p_{x,\mathbf{k},\sigma} - 2i \sin \frac{k_{y}}{2} p_{y,\mathbf{k},\sigma} \right) + d_{2,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \left(2i \sin \frac{k_{z}}{2} p_{z,\mathbf{k},\sigma} - i \sin \frac{k_{x}}{2} p_{x,\mathbf{k},\sigma} - i \sin \frac{k_{y}}{2} p_{y,\mathbf{k},\sigma} \right) + h.c. \right].$$

$$(25.9)$$

Daraus lesen wir die beiden hybridisierenden p-Orbitale (25.8) in Impulsdarstellung ab,

$$p_{1,\mathbf{k},\sigma} = \sqrt{3} i \left(\sin \frac{k_x}{2} p_{x,\mathbf{k},\sigma} - \sin \frac{k_y}{2} p_{y,\mathbf{k},\sigma} \right)$$

$$p_{2,\mathbf{k},\sigma} = i \left(2 \sin \frac{k_z}{2} p_{z,\mathbf{k},\sigma} - \sin \frac{k_x}{2} p_{x,\mathbf{k},\sigma} - \sin \frac{k_y}{2} p_{y,\mathbf{k},\sigma} \right),$$
(25.10)

mit denen

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(d_{1,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \, p_{1,\mathbf{k},\sigma} + d_{2,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} \, p_{1,\mathbf{k},\sigma} + h.c. \right) \tag{25.11}$$

gilt. Diese Orbitale sind nun zwar für verschiedene Impulse \mathbf{k} immer orthogonal aufeinander, aber für gleichen Impuls \mathbf{k} sind p_1 und p_2 nicht orthogonal aufeinander. Um Wannierorbitale zu gewinnen, müssen wir daher die hybridisierenden Orbitale nicht nur normieren, sondern vielmehr orthonormieren. Dabei gilt es, in dem von p_1 und p_2 aufgespannten Raum zwei Basisorbitale so zu definieren, daß die kubische Symmetrie manifest bleibt. Dies gelingt mit Hilfe der **Gramschen** Matrix der beiden Orbitale

$$R_{p}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \{p_{1,\mathbf{k},\sigma}, p_{1,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}\} & \{p_{1,\mathbf{k},\sigma}, p_{2,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}\} \\ \{p_{2,\mathbf{k},\sigma}, p_{1,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}\} & \{p_{2,\mathbf{k},\sigma}, p_{2,\mathbf{k},\sigma}^{\dagger}\} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 3(s_{x}^{2} + s_{y}^{2}) & \sqrt{3}(s_{y}^{2} - s_{x}^{2}) \\ \sqrt{3}(s_{y}^{2} - s_{x}^{2}) & 4s_{z}^{2} + s_{x}^{2} + s_{y}^{2} \end{pmatrix} \qquad (s_{\alpha} = \sin \frac{k_{\alpha}}{2}),$$
(25.12)

deren Diagonalelemente die Normquadrate und deren Nichtdiagonalelemente den Überlapp der beiden Orbitale angeben. Spur und Determinante der Gramschen Matrix $R_p(\mathbf{k})$ und damit auch deren Eigenwerte

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = 2\left[s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 \pm \sqrt{s_x^4 + s_y^4 + s_z^4 - s_x^2 s_y^2 - s_y^2 s_z^2 - s_z^2 s_x^2}\right]$$
(25.13)

zeigen die volle kubische Symmetrie. Unnormierte Eigenzustände zu diesen Eigenwerten errät man leicht zu

$$|\tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k})\rangle = \begin{pmatrix} \sqrt{3} \left(s_y^2 - s_x^2\right) \\ 2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2 \pm 2r(\mathbf{k}) \end{pmatrix},$$
(25.14)

wo $r(\mathbf{k})$ der Wurzelausdruck in (25.13) ist. Mit den Normquadraten

$$\langle \tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k}) | \tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k}) \rangle = 4 r(\mathbf{k}) \left(2 r(\mathbf{k}) \pm \left(2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2 \right) \right)$$

$$= \frac{12 r(\mathbf{k}) (s_x^2 - s_y^2)^2}{2 r(\mathbf{k}) \mp \left(2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2 \right)}$$

$$(25.15)$$

bildet man dann die normierten Eigenzustände

$$|u_{\pm}(\mathbf{k})\rangle = \frac{|\tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k})\rangle}{\sqrt{\langle \tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k}) | \tilde{u}_{\pm}(\mathbf{k}) \rangle}},$$
(25.16)

mit denen die Spektraldarstellung der Gramschen Matrix

$$R_p(\mathbf{k}) = \epsilon_+(\mathbf{k})|u_+(\mathbf{k})\rangle\langle u_+(\mathbf{k})| + \epsilon_-(\mathbf{k})|u_-(\mathbf{k})\rangle\langle u_-(\mathbf{k})|$$
(25.17)

lautet. Die gesuchten orthonormierten Basiszustände $w_1,\,w_2$ ergeben sich mit Hilfe der reziproken Wurzel

$$R_p^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) = \epsilon_+^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k})|u_+(\mathbf{k})\rangle\langle u_+(\mathbf{k})| + \epsilon_-^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k})|u_-(\mathbf{k})\rangle\langle u_-(\mathbf{k})|$$
(25.18)

aus der Gramschen Matrix zu

$$(w_{1,\mathbf{k},\sigma}, w_{2,\mathbf{k},\sigma}) = (p_{1,\mathbf{k},\sigma}, p_{2,\mathbf{k},\sigma}) R_p^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{k}).$$
(25.19)

Die so definierten Basisfunktionen w_1 und w_2 bilden ein Γ_3 -Dublett und transformieren sich unter der Oktaedergruppe genau so wie die Standardbasis d_1 und $d_2.$ Zum Nachweis der Orthonormierung bildet man die Gramsche Matrix der $w\text{-}\mathrm{Zust}\ddot{\mathrm{a}}\mathrm{nde}$ und erhält

$$R_w(\mathbf{k}) = R_p^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) R_p(\mathbf{k}) R_p^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) = \mathbf{1}.$$
 (25.20)

Der explizite Ausdruck für die Transformationsmatrix (25.18) vereinfacht sich unter Ausnutzung der in (25.15) notierten Identität zu

$$R_{p}^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{+}^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k})}{4r(\mathbf{k})} \begin{pmatrix} 2r(\mathbf{k}) - (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) & -\sqrt{3}(s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \\ -\sqrt{3}(s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) & 2r(\mathbf{k}) + (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \end{pmatrix} + \frac{\epsilon_{-}^{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{k})}{4r(\mathbf{k})} \begin{pmatrix} 2r(\mathbf{k}) + (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) & \sqrt{3}(s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \\ \sqrt{3}(s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) & 2r(\mathbf{k}) - (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \end{pmatrix}.$$
(25.21)

Indem wir nun (25.19) von rechts mit $R_p^{\frac{1}{2}}(\mathbf{k})$ multiplizieren, erhalten wir

$$p_{1,\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{4\,r(\mathbf{k})} \Big[\epsilon_{+}^{\frac{1}{2}} \big((2\,r(\mathbf{k}) - (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2})) \, w_{1,\mathbf{k},\sigma} - \sqrt{3} \, (s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \, w_{2,\mathbf{k},\sigma} \big) \\ + \epsilon_{-}^{\frac{1}{2}} \big((2\,r(\mathbf{k}) + (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2})) \, w_{1,\mathbf{k},\sigma} + \sqrt{3} \, (s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \, w_{2,\mathbf{k},\sigma} \big) \Big] \\ p_{2,\mathbf{k},\sigma} = \frac{1}{4\,r(\mathbf{k})} \Big[\epsilon_{+}^{\frac{1}{2}} \big(-\sqrt{3} \, (s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \, w_{1,\mathbf{k},\sigma} + (2\,r(\mathbf{k}) + (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2})) \, w_{2,\mathbf{k},\sigma} \big) \\ + \epsilon_{-}^{\frac{1}{2}} \big(\sqrt{3} \, (s_{x}^{2} - s_{y}^{2}) \, w_{1,\mathbf{k},\sigma} + (2\,r(\mathbf{k}) - (2s_{z}^{2} - s_{x}^{2} - s_{y}^{2})) \, w_{2,\mathbf{k},\sigma} \big) \Big].$$

$$(25.22)$$

Unter Benutzung der Funktion

$$\Delta(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{+}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) + \epsilon_{-}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{k})}{2} = \frac{2r(\mathbf{k})}{\epsilon_{+}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{k}) - \epsilon_{-}^{\frac{1}{2}}(\mathbf{k})},$$
(25.23)

die die volle kubische Symmetrie besitzt, erhalten wir schließlich das kompakte Ergebnis

$$p_{1,\mathbf{k},\sigma} = \left(\Delta(\mathbf{k}) - \frac{2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2}{2\Delta(\mathbf{k})}\right) w_{1,\mathbf{k},\sigma} - \frac{\sqrt{3}\left(s_x^2 - s_y^2\right)}{2\Delta(\mathbf{k})} w_{2,\mathbf{k},\sigma}$$

$$p_{2,\mathbf{k},\sigma} = -\frac{\sqrt{3}\left(s_x^2 - s_y^2\right)}{2\Delta(\mathbf{k})} w_{1,\mathbf{k},\sigma} + \left(\Delta(\mathbf{k}) + \frac{2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2}{2\Delta(\mathbf{k})}\right) w_{2,\mathbf{k},\sigma}.$$
(25.24)

Durch Einsetzen dieser Formeln in (25.11) und Rücktransformation in die Ortsdarstellung (siehe (15.7)) erhalten wir eine **Darstellung des Hüpfoperators mittels orthonormierter Wannierorbitale**,

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\mathbf{l},\mathbf{m},\sigma} \sum_{i,j=1}^2 \left(d_{i,\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} T_{ij}(\mathbf{m}) w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{m},\sigma} + h.c. \right),$$
(25.25)

die die kubische Symmetrie optimal reflektiert. Hierbei ist die orbitale (2×2) -Matrix der Hüpfamplituden durch die Brillouinzonenmittelwerte

$$\mathbf{T}(\mathbf{m}) = \begin{pmatrix} \left\langle \left(\Delta(\mathbf{k}) - \frac{2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2}{2\Delta(\mathbf{k})}\right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \right\rangle_{\mathbf{k}} & \left\langle -\frac{\sqrt{3}\left(s_x^2 - s_y^2\right)}{2\Delta(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \right\rangle_{\mathbf{k}} \\ \left\langle -\frac{\sqrt{3}\left(s_x^2 - s_y^2\right)}{2\Delta(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \right\rangle_{\mathbf{k}} & \left\langle \left(\Delta(\mathbf{k}) + \frac{2s_z^2 - s_x^2 - s_y^2}{2\Delta(\mathbf{k})}\right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} \right\rangle_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}$$
(25.26)

gegeben.

Aus Gleichung (25.8) liest man ab, daß die beiden hybridisierenden p-Orbitale beide das Normquadrat 3 haben. Daraus folgen durch Vergleich mit Gleichung (25.25) in Analogie zu (15.10) die **Summenregeln**

$$\sum_{\mathbf{m},j} T_{ij}^2(\mathbf{m}) = 3 \qquad (i = 1, 2).$$
(25.27)

Die lokalen Hüpfamplituden ergeben sich zu

$$T_{ij}(\mathbf{0}) = \delta_{ij} \cdot \langle \Delta(\mathbf{k}) \rangle_{\mathbf{k}} = \delta_{ij} \cdot T_0 = \delta_{ij} \cdot 1,6340.$$
 (25.28)

Sie schöpfen die Summenregel
n(25.27)zu $89,0\,\%$ aus. Wie in Kapitel 16 wird man den
lokalen Anteil des Hüpfoperators

$$h_{t,\text{lok}} = -T_0 t \sum_{\sigma} (d_{1,\sigma}^{\dagger} w_{1,\sigma} + d_{2,\sigma}^{\dagger} w_{2,\sigma} + h.c.)$$
(25.29)

bei der Lösung des lokalen Problems exakt berücksichtigen und bei der Berechnung effektiver Hamiltonoperatoren nur die nicht lokalen Anteile in Störungsrechnung behandeln. Der lokale Hüpfoperator hat die Orbitalstruktur $\Gamma_1 \in \Gamma_3 \times \Gamma_3$ und ist offenbar invariant unter der Oktaedergruppe. Damit bewahrt das lokale Problem die volle kubische Symmetrie.

Die Hüpfamplituden zu nächsten Nachbarn $\mathbf{m} = \pm \mathbf{n}_{\alpha} \ (\alpha = x, y, z)$ lassen sich alle auf die beiden Brillouinzonenmittelwerte

$$T_{1s} = \left\langle \Delta(\mathbf{k}) \cos k_x \right\rangle_{\mathbf{k}} = -0,16593$$

$$T_{1a} = \left\langle \frac{s_x^2 - s_y^2}{\Delta(\mathbf{k})} \cos k_x \right\rangle_{\mathbf{k}} = -0,15926$$
(25.30)

zurückführen, die eine ganze Größenordnung kleiner als die lokale Amplitude sind. Man erhält damit die orbitalen Matrizen der Hüpfamplituden

$$\mathbf{T}_{\pm \mathbf{n}_{x}} = T_{1s} \cdot \mathbf{1} + T_{1a} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \qquad (25.31)$$

$$\mathbf{T}_{\pm \mathbf{n}_{y}} = T_{1s} \cdot \mathbf{1} + T_{1a} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \qquad (25.32)$$

$$\mathbf{T}_{\pm \mathbf{n}_z} = T_{1s} \cdot \mathbf{1} + T_{1a} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
 (25.33)

Die Beiträge der 6 nächsten Nachbarn zu den Summenregeln (25.27) addieren sich zu $6(T_{1s}^2 + T_{1a}) = 0,31738$ und erschöpfen zusammen mit der lokalen Amplitude (25.28) die Summenregeln zu 99,58. Die Hüpfamplituden zu weiteren Nachbarn erweisen sich als wiederum ein ganze Größenordnung kleiner als die Amplituden (25.30). Dies unterstreicht die **gute Lokalisierung der Wannierfunktionen** in diesem dreidimensionalen System.

Um den Operator für das Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn übersichtlich zu schreiben, empfiehlt sich die Benutzung von Isospinmatrizen τ im zweidimensionalen Raum der Γ_3 -Orbitale i = 1, 2. Es zeigt sich, daß von den drei Matrizen

$$\tau^{1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \tau^{2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \tau^{3} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(25.34)

zunächst nur die beiden Matrizen τ^1 und τ^3 gebraucht werden. Mit ihnen erhält man aus (25.25) und (25.31-33)

$$\mathcal{H}_{t,\mathrm{n.N.}} = -t \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[\sum_{i=1}^{2} d^{\dagger}_{i,\mathbf{l},\sigma} \left(T_{1s} w^{s}_{i,\mathbf{l},\sigma} - T_{1a} w^{a}_{i,\mathbf{l},\sigma} \right) + h.c. \right],$$
(25.35)

mit einem unter Vertauschung der 6 nächsten Nachbarn symmetrischen orbitalen Γ_3 -Dublett hybridisierender Wannierfunktionen

$$w_{i,\mathbf{l},\sigma}^s = \sum_{\mathbf{n}} w_{i,\mathbf{l}+\mathbf{n},\sigma},\tag{25.36}$$

wo die Vektoren
n auf die 6 nächsten Nachbarn zeigen, und einem asymmetrischen
 $\Gamma_3-{\rm Dublett}$

$$w_{i,\mathbf{l},\sigma}^{a} = \sum_{j=1}^{2} \left[\tau_{ij}^{3} \left(2 \, w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{z},\sigma} + 2 \, w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{z},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{z},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y},\sigma} \right) + \tau_{ij}^{1} \sqrt{3} \left(w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{x},\sigma} + w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{x},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{y},\sigma} - w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{y},\sigma} \right) \right].$$
(25.37)

Zu jedem Platz l sind der symmetrische und der asymmetrische Term in (25.35) invariant unter den oktaedrischen Drehungen um den Punkt l. Dabei hat man die Drehung so auszuführen, daß man sowohl die Nachbarn vertauscht als auch die Orbitale der Drehung unterzieht.

Die Mn³⁺–Ionen haben in der hier betrachteten kubischen Umgebung außer ihrer Spinentartung aufgrund ihres Spins S = 2 eine Isospinentartung aufgrund ihres Isospins $\tau = \frac{1}{2}$. Daher wird die Austauschwechselwirkung zwischen zwei solchen Ionen nicht nur von der relativen Orientierung ihrer Spins, sondern auch von ihren Isospinzuständen abhängen. Die entsprechenden effektiven Hamiltonoperatoren, die erstmals von **Kugel und Khomskii** abgeleitet wurden, enthalten neben den Spinoperatoren auch die Isospinoperatoren τ_A und τ_B der beiden Ionen und beschreiben daher eine enge Verkopplung zwischen Spin- und orbitalen Freiheitsgraden.

Da der lokale Hüpfoperator (25.29) nicht nur unter oktaedrischen, sondern unter beliebigen Drehungen im Isospinraum invariant ist (**U(2)–Invarianz**), können alle Eigenzustände des lokalen Problems nach den **Quantenzahlen ihres totalen Isospins** τ und τ^3 klassifiziert werden und bilden in τ^3 entartete Multipletts. Die aus den Mn³⁺–Ionen durch lokale Hybridisierung hervorgehenden Zustände haben natürlich dieselben orbitalen Quantenzahlen $\tau = \frac{1}{2}$ und $\tau^3 = \pm \frac{1}{2}$ wie die ungestörten Zustände und bleiben entartet. Die für die Berechnung des Kugel– Khomskii–Austauschs relevanten Zwischenzustände können Isospins $\tau = 0$ oder $\tau = 1$ haben. Die Zwischenzustände |core⟩ der Konfiguration Mn⁴⁺, die kein e_g – Elektron enthalten, haben offensichtlich den Isospin $\tau = 0$ und $\tau = 1$ vor. Ein Beispiel für $\tau = 0$ ist der Zustand $d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{2\uparrow}^{\dagger} |core\rangle$, der unter Isospinrotationen invariant ist. Ein Beispiel für $\tau = 1$ ist das Triplett $d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{1\downarrow}^{\dagger} |core\rangle$, $\frac{1}{2}(d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{2\downarrow}^{\dagger} + d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\downarrow}^{\dagger})|core\rangle$, $d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{2\downarrow}^{\dagger} |core\rangle$.

Es stellt sich heraus, daß die Struktur der **Orbitaloperatoren**, die in den Kugel-Khomskii-Austausch eingehen, nur von den Werten der Isospins der in der Störungsrechnung vorkommenden Zwischenzustände abhängt. Dies ist ganz analog zu den entsprechenden Ergebnissen im Anhang B für die Spinoperatoren. Die Orbitaloperatoren sind damit weitgehend durch die Symmetrie festgelegt. Sie sind nicht ganz universell, weil der Hüpfoperator (25.35) zwei Invarianten enthält (mit grundsätzlich unabhängigen Kopplungsstärken T_{1s} und T_{1a} , die aber für unser Modell nach (25.30) fast identisch sind).

Die Orbitaloperatoren hängen von den Isospinoperatoren τ_A und τ_B der beiden Ionen und dem Bondvektor **n** zwischen ihnen ab. Prozesse mit Isospin $\tau = 0$ auf beiden Ionen im Zwischenzustand ergeben den Orbitaloperator

$$A_{00}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) = T_{1s}^{2} \left(\frac{1}{4} - \boldsymbol{\tau}_{A} \cdot \boldsymbol{\tau}_{B} \right) + T_{1a}^{2} \left(\frac{1}{4} + \boldsymbol{\tau}_{A}^{2} \boldsymbol{\tau}_{B}^{2} + I_{00}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) \right)$$
(25.38)

mit

$$I_{00}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_A, \boldsymbol{\tau}_B) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_x} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_y} \right) \left(\tau_A^1 \tau_B^3 + \tau_A^3 \tau_B^1 \right) + \frac{1}{2} \left(2 \, \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_z} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_x} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_y} \right) \left(\tau_A^1 \tau_B^1 - \tau_A^3 \tau_B^3 \right).$$
(25.39)

Wenn eins der Ionen im Zwischenzustand den Isospin $\tau = 0$ trägt und das andere den Isospin $\tau = 1$, hat der Orbitaloperator die Gestalt

$$A_{01}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) = T_{1s}^{2} \left(\frac{3}{4} + \boldsymbol{\tau}_{A} \cdot \boldsymbol{\tau}_{B} \right) - 2 T_{1s} T_{1a} \cdot I_{01}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) + T_{1a}^{2} \left(\frac{3}{4} - \boldsymbol{\tau}_{A}^{2} \boldsymbol{\tau}_{B}^{2} - I_{00}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) \right)$$
(25.40)

mit

$$I_{01}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_A, \boldsymbol{\tau}_B) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_x} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_y} \right) \left(\tau_A^1 + \tau_B^1 \right) + \frac{1}{2} \left(2 \, \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_z} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_x} - \delta_{\mathbf{n}, \pm \mathbf{n}_y} \right) \left(\tau_A^3 + \tau_B^3 \right).$$
(25.41)

Für den Fall, daß beide Ionen im Zwischenzustand den Isospin $\tau=1$ haben, findet man schließlich

$$A_{11}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_A, \boldsymbol{\tau}_B) = A_{00}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_A, \boldsymbol{\tau}_B) + 2(T_{1s}^2 + T_{1a}^2).$$
(25.42)

Diese Orbitaloperatoren sind mit den im Anhang B diskutierten Spinoperatoren zu koppeln, die nur von den Spins der beiden Ionen im Zwischenzustand abhängen. Mit dem Spin S = 2 für die Mn³⁺–Ionen erhalten wir aus (B.4) bis (B.7) die folgenden Spinoperatoren:

$$B_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}}(\mathbf{S}_A, \mathbf{S}_B) = 4 - \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B, \qquad (25.43)$$

$$B_{\frac{3}{2}\frac{5}{2}}(\mathbf{S}_{A}, \mathbf{S}_{B}) = B_{\frac{5}{2}\frac{3}{2}}(\mathbf{S}_{A}, \mathbf{S}_{B}) = 6 + \mathbf{S}_{A} \cdot \mathbf{S}_{B},$$
(25.44)

$$B_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}}(\mathbf{S}_A, \mathbf{S}_B) = 9 - \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B.$$

$$(25.45)$$

Die oben definierten Orbital
operatoren A und Spinoperatoren B sind alle positiv
 semidefinit. Der allgemeinste Austauschoperator im Sinne von Kugel und
 Khomskii lautet dann

$$\mathcal{H}_{KK}(\mathbf{n}) = -\sum_{\sigma,\tau=0,1} \sum_{s,t=\frac{3}{2},\frac{5}{2}} J_{\sigma\tau st} A_{\sigma\tau}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}_A, \boldsymbol{\tau}_B) B_{st}(\mathbf{S}_A, \mathbf{S}_B)$$
(25.46)

mit lauter nicht negativen Kopplungsparametern $J_{\sigma\tau st} \ge 0$.

Wie schon im Anhang B diskutiert liefern die Spinoperatoren (25.43) und (25.45) antiferromagnetische und der Spinoperator (25.44) ferromagnetische Beiträge zum Superaustausch. Um analoge Aussagen zu den bevorzugten Orbitalorientierungen machen zu können, muß man die Eigenwerte und Eigenzustände der Orbitaloperatoren A bestimmen. Wir werden in der sich anschließenden Diskussion den kleinen Unterschied zwischen den beiden Hüpfamplituden T_{1s} und T_{1a} (siehe (25.30)) ignorieren.

Die Eigenwerte und Eigenzustände des Orbitaloperators A_{00} für $\mathbf{n} = \pm \mathbf{n}_z$ sind

$$a_{1} = 0 : d_{1,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger},$$

$$a_{2} = 0 : d_{2,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger},$$

$$a_{3} = T_{1a}^{2} : d_{1,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger} + d_{2,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger},$$

$$a_{4} = T_{1s}^{2} : d_{1,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger} - d_{2,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger}.$$
(25.47)

Wegen der beiden verschwindenden Eigenwerte liefert der Orbitaloperator A_{00} keinen Gewinn an Austauschenergie, wenn in beiden Mn^{3+} -Ionen dasselbe e_g -Orbital besetzt ist. (Das gilt nicht nur für die beiden Basisorbitale d_1 und d_2 , sondern für beliebige Orbitale aus dem von diesen aufgespannten Unterraum.) Maximale Austauschenergie wird dagegen erzielt, wenn die e_g -Orbitale auf den beiden Mn^{3+} -Ionen orthogonal aufeinander stehen. Daher liefert der Orbitaloperator A_{00} antiferro-orbitale Beiträge zum Kugel-Khomskii-Austausch. Diese Aussage gilt offenbar unabhängig von der Richtung des Bonds **n**.

Die Eigenwerte und Eigenzustände des Orbitaloperators A_{01} für $\mathbf{n} = \pm \mathbf{n}_z$ sind

$$a_{1} = (T_{1s} - T_{1a})^{2} : d_{1,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger},$$

$$a_{2} = T_{1a}^{2} : d_{1,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger} - d_{2,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger},$$

$$a_{3} = T_{1s}^{2} : d_{1,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger} + d_{2,A}^{\dagger} d_{1,B}^{\dagger},$$

$$a_{4} = (T_{1s} + T_{1a})^{2} : d_{2,A}^{\dagger} d_{2,B}^{\dagger}.$$
(25.48)

Die Eigenzustände von A_{01} sind dieselben wie die von A_{00} . Hier liefert die Besetzung beider Ionen mit dem in der zum Bond $\pm \mathbf{n}_z$ orthogonalen Ebene liegenden Orbital d_1 keinen Gewinn an Austauschenergie. Einen gewissen Gewinn an Austauschenergie erhält man, wenn die e_g -Orbitale auf den beiden Mn^{3+-} Ionen orthogonal aufeinander stehen. Viermal so groß und damit maximal ist die Austauschenergie jedoch, wenn beide Orbitale (d_2) in Richtung des Bonds $\pm \mathbf{n}_z$ zeigen. Der Orbitaloperator A_{01} liefert also ferro-orbitale Beiträge zum Kugel-Khomskii-Austausch. Die Übertragung dieses Ergebnisses auf die anderen Bonds ergibt sich aus der kubischen Symmetrie.

Da der Orbitaloperator A_{11} sich von A_{00} nur um eine positive additive Konstante unterscheidet, hat er dieselben Eigenzustände und wirkt ebenfalls **antiferroorbital**. Er liefert allerdings für alle orbitalen Konfigurationen einen Gewinn an Austauschenergie.

Eine alternative Notation für die orbitalen Freiheitsgrade benutzt anstelle der Paulimatrizen (25.34) die **bondorientierten Orbitalmatrizen**

$$\tau^x = \frac{1}{2}(\sqrt{3}\,\tau^1 - \tau^3) \qquad \tau^y = -\frac{1}{2}(\sqrt{3}\,\tau^1 + \tau^3) \qquad \tau^z = \tau^3. \tag{25.49}$$

Mit ihrer Hilfe schreibt sich das asymmetrische Γ_3 -Dublett der Wannierfunktionen (25.37) in der Form

$$w_{i,\mathbf{l},\sigma}^{a} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{\alpha=x,y,z} 2\tau_{ij}^{\alpha} \left(w_{j,\mathbf{l}+\mathbf{n}_{\alpha},\sigma} + w_{j,\mathbf{l}-\mathbf{n}_{\alpha},\sigma} \right).$$
(25.50)

Anhand des in Gleichung (11.5) dargestellten Transformationsverhaltens der Γ_3 -Basiszustaände d_1 (entspricht q_2) und d_2 (entspricht q_3) erkennt man, daß die Orbitalmatrizen τ^x und τ^y aus τ^z durch $\frac{\pi}{2}$ -Drehungen hervorgehen. Um die Bedeutung dieser Matrizen zu verdeutlichen, fassen wir in den folgenden Gleichungen noch einmal ihre Eigenzustände zusammen. Die Eigenzustände der Orbitalmatrix τ^z sind

$$\tau^{z} = +\frac{1}{2}: \quad d_{x^{2}-y^{2}}, \qquad \tau^{z} = -\frac{1}{2}: \quad d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}}.$$
 (25.51)

Die Eigenzustände der Orbitalmatrix τ^x sind

$$\tau^{x} = +\frac{1}{2}: \quad d_{y^{2}-z^{2}} = -\frac{1}{2}(d_{x^{2}-y^{2}} + \sqrt{3}d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}})$$

$$\tau^{x} = -\frac{1}{2}: \quad d_{2x^{2}-y^{2}-z^{2}} = \frac{1}{2}(\sqrt{3}d_{x^{2}-y^{2}} - d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}}).$$
(25.52)

Die Eigenzustände der Orbitalmatrix τ^y sind

$$\tau^{y} = +\frac{1}{2}: \quad d_{z^{2}-x^{2}} = -\frac{1}{2}(d_{x^{2}-y^{2}} - \sqrt{3} d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}})$$

$$\tau^{y} = -\frac{1}{2}: \quad d_{2y^{2}-z^{2}-x^{2}} = \frac{1}{2}(\sqrt{3} d_{x^{2}-y^{2}} + d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}}).$$
(25.53)

Die drei bondorientierten Orbitalmatrizen (25.49) sind nicht linear unabhängig voneinander, sondern erfüllen die Relation

$$\tau^x + \tau^y + \tau^z = 0. \tag{25.54}$$

Um auch die Orbitaloperatoren (25.38-42) in bondorientierter Notation schreiben zu können, braucht man zusätzlich die **dualen Orbitalmatrizen**

$$\bar{\tau}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{\beta, \gamma = x, y, z} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \tau^{\beta}, \qquad (25.55)$$

die explizit durch

$$\bar{\tau}^x = -\frac{1}{2}(\tau^1 + \sqrt{3}\tau^3) \quad \bar{\tau}^y = -\frac{1}{2}(\tau^1 - \sqrt{3}\tau^3) \quad \bar{\tau}^z = \tau^1 \tag{25.56}$$

gegeben sind. Wir erhalten damit für die Orbital
operatoren (25.38-41) die sehr viel transparenteren Schreibweisen

$$A_{00}(\pm \mathbf{n}^{\alpha}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) = (T_{1s}^{2} + T_{1a}^{2})(\frac{1}{4} - \tau_{A}^{\alpha}\tau_{B}^{\alpha}) - (T_{1s}^{2} - T_{1a}^{2})(\tau_{a}^{2}\tau_{B}^{2} + \bar{\tau}_{A}^{\alpha}\bar{\tau}_{B}^{\alpha})$$
(25.57)

und

$$A_{01}(\pm \mathbf{n}^{\alpha}, \boldsymbol{\tau}_{A}, \boldsymbol{\tau}_{B}) = (T_{1s}^{2} + T_{1a}^{2})(\frac{3}{4} + \tau_{A}^{\alpha}\tau_{B}^{\alpha}) - 2T_{1s}T_{1a}(\tau_{A}^{\alpha} + \tau_{B}^{\alpha}) + (T_{1s}^{2} - T_{1a}^{2})(\tau_{a}^{2}\tau_{B}^{2} + \bar{\tau}_{A}^{\alpha}\bar{\tau}_{B}^{\alpha}).$$
(25.58)

Wenn wir den kleinen Unterschied zwischen den beiden Kopplungsparametern T_{1s} un T_{1a} vernachlässigen, entfallen jeweils die letzten Summanden. Dann reduzieren sich die Orbitaloperatoren auf die rot markierten Terme und die Orbitalmatrix τ^2 und die dualen Orbitalmatrizen kommen in den Orbitaloperatoren nicht vor.

Die in Austauschoperatoren des Typs (25.46) enthaltene gekoppelte Dynamik von orbitalen und Spinfreiheitsgraden kommt in realen Systemen schwerlich vor, weil die angenommene orbitale Entartung durch Jahn-Teller-Verzerrungen und andere Störungen der kubischen Symmetrie aufgehoben wird. Im undotierten LaMnO₃ ist die kuische Symmetrie durch Verdrehungen der Sauerstoffionenoktaeder aufgehoben, die der zu kleine Radius des La³⁺-Ions verursacht (Stichwort: Toleranz-faktor), und der Jahn-Teller-Effekt streckt die Oktaeder in einem Muster, das die in der folgenden Figur dargestellten Orbitale auszeichnet. Das System zeigt eine orbitale Ordnung, bei der Mn³⁺-Ketten in z-Richtung (senkrecht zur Zeichenebene) mit gleichen Orbitalen und Plätze in der x-y-Ebene alternierend mit $d_{2x^2-y^2-z^2}^{\dagger}$ -und $d_{2y^2-z^2-x^2}^{\dagger}$ -Elektronen besetzt sind.



26. Renormierte Spinwellentheorie für LaSrMnO $_4$

Wir beschreiben die magnetischen Eigenschaften der MnO₂–Schichten im tetragonalen LaSrMnO₄ durch eine Heisenbergkopplung $J\mathbf{S}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{n}}$ zwischen benachbarten Mn³⁺–Ionen an den Plätzen **m** und **n** und eine Einzelionenanisotropie $-\Lambda(S_{\mathbf{m}}^z)^2$ am Platz **m**. Das Spinwellenspektrum dieser Schichten wollen wir im Rahmen der im Anhang A diskutierten Spinwellentheorie berechnen.

Die Einbeziehung der Einzelionenanisotropie in die lineare Spinwellentheorie gelingt durch eine einfache Verallgemeinerung der Formeln im Anhang A. Nach Gleichung (A.3) lautet der Anisotropieterm in bosonisierter Form

$$\mathcal{H}_{\Lambda} = -\Lambda \sum_{\mathbf{m}} (S_{\mathbf{m}}^z)^2 = -\Lambda \sum_{\mathbf{m}} (S^2 - 2Sa_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}).$$
(26.1)

Für die lineare Spinwellentheorie wird hier der letzte Summand, der quadratisch in den Erzeugern und Vernichtern und von der Ordnung S^0 ist, ignoriert. Man erhält dann in Verallgemeinerung der Gleichung (A.17) den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{LSW}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S^2 \left(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda \right) + S \left(2(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + J(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}) \right) \right].$$
(26.2)

Dabei ist nach Gleichung (A.15) die Heisenbergkopplung in Impulsdarstellung durch

$$J(\mathbf{k}) = 2J(\cos k_x + \cos k_y) \tag{26.3}$$

gegeben. (Die Kopplungen I in (A.17) sind im hier betrachteten Modell nicht vorhanden.)

Bei der Diagonalisierung von \mathcal{H}_{LSW} erhält man anstelle der Gleichungen (A.22) und (A.23)

$$tgh2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{-J(\mathbf{k})}{J(\mathbf{0}) + 2\Lambda},$$

$$\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{J(\mathbf{0}) + 2\Lambda}{\sqrt{(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda)^2 - J(\mathbf{k})^2}},$$

$$\sinh 2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{-J(\mathbf{k})}{\sqrt{(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda)^2 - J(\mathbf{k})^2}}$$
(26.4)

und damit anstelle der von (A.24, A.43) die Spinwellendispersion

$$\epsilon(\mathbf{k}) = S\sqrt{(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda)^2 - J(\mathbf{k})^2}.$$
(26.5)

Aus der Diskussion der **renormierten Spinwellentheorie** im Anhang A können wir entnehmen, daß diese Dispersion für das hier betrachtete System mit Spins S = 2 eine gute Näherung darstellen würde, solange es keine Anisotropie gäbe.

Denn nach (A.53) und (A.57) ist in der verbesserten, renormierten Spinwellentheorie die Dispersion der linearen Spinwellentheorie mit dem Renomierungsfaktor $1 - c^{(J)}/S = 1,0395$ zu multiplizieren, der eine bloß 4%-ige Renormierung impliziert. (Zu dem Wert $c^{(J)} = -0,07897$.. für das Quadratgitter verweisen wir auf die Diskussion nach Gleichung (A.66).) Ursächlich für die Güte der linearen Spinwellentheorie ist die kleine mittlere Besetzung $n_a = 0,1966 \ll 1$ der Holstein– Primakoff–Bosonen.

Die S^0 -Korrektur der Einzelionenanisotropie

$$\mathcal{H}_{\Lambda}^{(0)} = -\Lambda \sum_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}$$
(26.6)

ist jedoch nicht klein um den Faktor n_a . Durch Anwendung des Wickschen Theorems nach der Vorschrift (A.51) findet man für diesen Korrekturterm in Molekularfeldnäherung nämlich den Ausdruck

$$\mathcal{H}_{\Lambda,\mathrm{MF}}^{(0)} = -\Lambda \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(1 + 4 \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle \right) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} - 2 \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle^{2} \right].$$
(26.7)

Hier korrigiert der Term mit der 1 die Anregungsenergie der Anisotropie vom Grundzustand $S^z = \pm S$ zum ersten angeregten Zustand $S^z = \pm (S - 1)$ von $2S\Lambda$ in (26.2) auf den richtigen Wert $-\Lambda[(S-1)^2 - S^2] = (2S-1)\Lambda$. Indem man (26.7) dem Molekularfeldoperator (A.54) zufügt, erhält man in Impulsdarstellung für das hier betrachtete System den Molekularfeldoperator

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} + \mathcal{H}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S^2 \left(J(\mathbf{0}) + 2\Lambda \right) + 4\Lambda \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle^2 + S \left(2(\tilde{J}(\mathbf{0}) + 2\tilde{\Lambda}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \tilde{J}(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}) \right) \right]$$
(26.8)

mit den renormierten Kopplungsparametern (siehe auch (A.52,53))

$$\tilde{J}(\mathbf{k}) = J(\mathbf{k})(1 - \frac{c^{(J)}}{S}) \quad \text{mit} \quad c^{(J)} = \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle + \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle_{\langle \mathbf{mn} \rangle}$$

$$\tilde{\Lambda} = \Lambda \left(1 - \frac{c^{(\Lambda)}}{S}\right) \quad \text{mit} \quad c^{(\Lambda)} = \frac{1 + 4\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle}{2}.$$
(26.9)

Mit der letzten Gleichung bestätigt sich die erwartete starke Renormierung des Kopplungsparameters Λ . Anstelle von (26.5) ist die **Spinwellendispersion in der verbesserten renormierten Theorie** durch

$$\epsilon(\mathbf{k}) = S\sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + 2\tilde{\Lambda})^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2}$$
(26.10)

gegeben.

Zur selbstkonsistenten Lösung der renormierten Spinwellentheorie muß man die Erwartungswerte in (26.9) mit dem renormierten Spinwellenoperator (26.8) bilden. Aus (A.36,37) entnehmen wir für diese Erwartungswerte die Formeln

$$\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = \frac{1}{2} \langle \cosh 2\tilde{\alpha}_{\mathbf{k}} - 1 \rangle_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle_{\langle \mathbf{mn} \rangle} = \frac{1}{2} \langle \sinh 2\tilde{\alpha}_{\mathbf{k}} \cdot \cos k_x \rangle_{\mathbf{k}}.$$
(26.11)

Hierbei sind die renormierten Transformationsparameter in Abwandlung von (26.4) als

$$\cosh 2\tilde{\alpha}_{\mathbf{k}} = \frac{J(\mathbf{0}) + 2\Lambda}{\sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + 2\tilde{\Lambda})^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2}},$$

$$\sinh 2\tilde{\alpha}_{\mathbf{k}} = \frac{-\tilde{J}(\mathbf{k})}{\sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + 2\tilde{\Lambda})^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2}}$$
(26.12)

zu verstehen. Da diese Ausdrücke homogen vom Grade 0 in den Kopplungsparametern sind, hängen die Erwartungswerte (26.11) nur vom Verhältnis

$$\tilde{\rho} \doteq \frac{2\tilde{\Lambda}}{\tilde{J}(0)} = \frac{\tilde{\Lambda}}{2\tilde{J}}$$
(26.13)

ab. Bei Kenntnis dieses Verhältnisses muß man nur die beiden Brillouinzonenmittelwerte (26.11) berechnen,

$$\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = \frac{1}{2} \iint_{-\pi}^{\pi} \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{1+\tilde{\rho}}{\sqrt{(1+\tilde{\rho})^2 - (\frac{\cos k_x + \cos k_y}{2})^2}},$$

$$\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle_{\langle \mathbf{mn} \rangle} = -\frac{1}{2} \iint_{-\pi}^{\pi} \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{\frac{\cos k_x + \cos k_y}{2} \cos k_x}{\sqrt{(1+\tilde{\rho})^2 - (\frac{\cos k_x + \cos k_y}{2})^2}},$$
(26.14)

und kann dann mittels (26.9) die nackten Kopplungsparameter zu den renormierten in Beziehung setzen.

Aus den experimentellen Werten $\tilde{J} = 3,06 \text{ meV}$ und $\tilde{\Lambda} = 0,37 \text{ meV}$ für LaSrMnO₄ ergibt sich das Verhältnis $\tilde{\rho} = 0,061$, aus dem die Erwartungswerte

$$\tilde{\rho} = 0,061: \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = 0,109 \text{ und } \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle_{\langle \mathbf{mn} \rangle} = -0,1865$$
 (26.15)

folgen. Sie sind gegenüber den Werten für verschwindende Anisotropie

$$\tilde{\rho} = 0: \quad \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = 0,1966 \quad \text{und} \quad \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle_{\langle \mathbf{mn} \rangle} = -0,2756$$
(26.16)

durch das Öffnen der Anregungslücke deutlich verschoben. Die zu $\tilde{\rho} = 0,061$ gehörigen Renormierungsparameter in (26.9) ergeben sich zu

$$c^{(J)} = -0.0775$$
 und $c^{(\Lambda)} = 0.718.$ (26.17)

Der Wert von $c^{(J)}$ ist durch das Öffnen der Lücke kaum modifizert worden und mit $\tilde{J} = 1,0387 J$ bleibt es bei der etwa 4%-igen Renormierung der Austauschkopplung J. Die Anisotropiekopplung Λ jedoch wird mit $\tilde{\Lambda} = 0,641 \Lambda$ beträchtlich renormiert. Den obigen experimentellen renommierten Kopplungsparametern entsprechen somit die nackten Parameter J = 2,95 meV und $\Lambda = 0,59 \text{ meV}$.

Daß die Quantenfluktuationen durch das Öffnen der Lücke ungefähr halbiert sind $(\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}\rangle = 0,109$ anstelle von $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}\rangle = 0,1966)$, wirkt sich direkt auf die Untergittermagnetisierung aus. Wir erhalten

$$\langle S^z \rangle = S - \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = 1,89.$$
(26.18)

VII. Modellierung des quasikubischen Perowskitsystems LaCoO₃

27. Die verschiedenen Spinsektoren des Co^{3+} -Ions im CoO_6 -Oktaeder

Das System LaCoO $_3$ ist ein kubisches Perowskit, dessen Elementarzelle in der folgenden Figur gezeigt ist:



Die violetten Co^{3+} -Ionen bilden ein einfach kubisches Gitter und liegen im Zentrum von Oktaedern aus blauen O^{2-} -Ionen, die an den Ecken miteinander verknüpft sind. Die Lücken zwischen den Oktaedern sind von den ockerfarbenen La³⁺-Ionen eingenommen. Unterhalb von 1610 K verkippen die Oktaeder leicht und es entsteht eine rhomboedrische Struktur unter Verdopplung der Elementarzelle. Der kleine Kippwinkel wächst mit fallender Temperatur an und erreicht bei tiefen Temperaturen einen Maximalwert von 1°. (Siehe: Y. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jap. **69**, 3468 (2000))

Das System LaCoO₃ ist ein unmagnetischer Isolator, der allerdings bei Temperaturen um etwa 100 K eine Curiesuszeptibilität entwickelt, wie in der folgenden Figur auf der nächsten Seite gezeigt (Figur aus: S. Yamaguchi et al., Phys. Rev. B **53**, 2926 (1996)). Bei tiefen Temperaturen (T < 100 K) sind die Co³⁺–Ionen also offenbar unmagnetisch, während sie für Temperaturen oberhalb 100 K ein beträchtliches magnetisches Moment besitzen. Die Ursachen für dieses Verhalten sind meiner Meinung nach derzeit nicht endgültig geklärt. Wir wollen im folgenden die Alternativen diskutieren, die als Erklärung in Frage kommen.



Wir betrachten dazu ein Co³⁺–Ion in seinem oktaedrischen Käfig aus Sauerstoffionen. Das Co³⁺–Ion hat 6 3*d*–Elektronen, die den intraionischen Coulombwechselwirkungen F^2 und F^4 unterliegen. Die volle Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen ist unter Benutzung der Tabellen in John C. Slater ("'Quantum Theory of Atomic Structure"') ohne große Mühe möglich. Über dem Grundterm ⁵D besitzt die Konfiguration 3*d*⁶ 7 Terme aus dem Sektor S = 1 und 8 Terme aus dem Sektor S = 0.

Unter der Wirkung eines oktaedrischen Kristallfeldes spalten die fünf 3*d*-Orbitale in ein Γ_5 -Grundtriplett und ein um die Energie Δ angehobenes Γ_3 -Dublett auf. Dies bewirkt eine Aufspaltung der Terme, die in der Figur auf der nächsten Seite für $F^4 = 0.625F^2$ gezeigt ist. Dabei spaltet der (S=2)-Grundterm in 2 (rote Linien), die (S=1)-Terme in 18 (blaue Linien) und die (S=0)-Terme in 23 (grüne Linien) Multipletts auf. Für schwache Kristallfelder ist der Grundzustand ein orbitales Γ_5 -Triplett im Sektor S = 2. Wie erwartet wird die 1. Hundsche Regel durch ein genügend großes Kristallfeld gebrochen. Man findet einen Übergang in ein orbitales Γ_1 -Singulett im Sektor S = 0 bei $\Delta = 0.213F^2$. Die niedrigsten Zustände im Sektor S = 1 (zwei orbitale Tripletts Γ_4 und Γ_5) kommen in dieser Modellierung niemals als Grundzustände in Frage. Wir werden später einen Mechanismus diskutieren, der einen Grundzustand auch im Sektor S = 1 ermöglicht. Die Vielteilchenwellenfunktionen des orbitalen Γ_5 -Tripletts mit Spin S = 2 haben eine sehr einfache Struktur in der Basis der Eigenorbitale des Kristallfeldes. Wir wiederholen auf der nächsten Seite die entsprechende Figur im Teilchenbild aus Kapitel 10.



Diese Wellenfunktionen hängen nicht von der Stärke der Coulombwechselwirkung

relativ zur Stärke des Kristallfeldes ab, weil es im Sektor S = 2 nur ein einziges orbitales Γ_5 -Triplett gibt.



Im Grenzfall starken Kristallfeldes hat der Γ_1 -Grundzustand im Sektor S = 0ebenfalls eine sehr einfache Wellenfunktion, die in der folgenden Figur dargestellt ist:



und in zweiter Quantisierung durch

$$|\Gamma_1(t_{2g}^6)\rangle = d_{xy,\uparrow}^{\dagger} d_{xy,\downarrow}^{\dagger} d_{yz,\uparrow}^{\dagger} d_{yz,\downarrow}^{\dagger} d_{zx,\uparrow}^{\dagger} d_{zx,\downarrow}^{\dagger} |0\rangle$$
(27.1)

gegeben ist. Im Sektor S = 0 gibt es allerdings insgesamt fünf orbitale Γ_1 -Singuletts, die diesem einfachen Zustand für schwächere Kristallfelder beigemischt werden. Im Grenzfall schwachen Kristallfeldes geht der Grundzustand zu S = 0 aus dem Γ_1 -Zustand im tiefsten Singulettterm ¹I hervor, der sich anhand der ¹I-Eigenzustände $|6, L_z\rangle$ als

$$|\Gamma_1({}^1I)\rangle = \frac{1}{4} \left[\sqrt{2} |6,0\rangle - \sqrt{7} (|6,4\rangle + |6,-4\rangle) \right]$$
(27.2)

schreiben läßt. Wenn man diesen Zustand nach Vielteilcheneigenzuständen mit fester Besetzung der Kristallfeldmultipletts analysiert, findet man den Zustand $|\Gamma_1(t_{2g}^6)\rangle$ aus (27.1) nur mit einem Gewicht von 24/77 = 0.31. Das größte Gewicht 41/77 = 0.53 tragen die beiden Γ_1 –Zustände im Sektor $|t_{2g}^4e_g^2\rangle$ und das restliche Gewicht verteilt sich auf die beiden Γ_1 –Zustände in den Sektoren $|t_{2g}^3e_g^3\rangle$ (4/77 = 0.05) und $|t_{2g}^2e_g^4\rangle$ (8/77 = 0.10). Allerdings wachsen die Gewichte der anderen Zustände erst beim Übergang zu recht kleinen Kristallfeldern deutlich an und am Entartungspunkt $\Delta = 0.213F^2$, an dem die 1. Hundsche Regel gebrochen wird, besteht der $|\Gamma_1\rangle$ –Grundzustand noch zu mehr als 96% aus dem einfachen Kristallfeldzustand $|\Gamma_1(t_{2g}^6)\rangle$ in (27.1), so daß man diesen Zustand in guter Näherung benutzen darf. Die gebräuchlichste Erklärung für die magnetischen Eigenschaften von LaCoO₃ nimmt an, daß der Grundzustand der Co³⁺–Ionen der Zustand $|\Gamma_1(t_{2g}^6)\rangle$ im Sektor S = 0 ist und das magnetische Γ_5 –Multiplett im Sektor S = 2 nur etwa 100 K darüber liegt. Wenn wir aus Tabelle I.6 den Wert $F^2 = 12,8$ eV entnehmen, liegt der Kreuzungspunkt für die Brechung der 1. Hundschen Regel bei $\Delta = 3,0$ eV. Um die beiden Niveaus auf einen Abstand von 100 K zu bringen, muß das Verhältnis Δ/F^2 bis auf 0,16% genau abgestimmt werden. Eine derart genaue Feinabstimmung ist so unwahrscheinlich, daß das obige Szenarium mit Skepsis zu betrachten ist.

Ein alternatives Szenarium, das keine Brechung der Hundschen Regel annimmt, wurde von R. J. Radwański und Z. Ropka vorgeschlagen (Solid State. Comm. 112, 621 (1999)). Dieses Szenarium spielt sich ganz innerhalb des Γ_5 -Multipletts im ⁵D-Grundterm ab. Das ${}^{5}\Gamma_{5}$ -Multiplett wird durch die kombinierte Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung und einer trigonalen Jahn-Teller-Verzerrung so aufgespalten, daß ein unmagnetischer Grundzustand entsteht. R.J. Radwański und Z. Ropka behaupten, mit diesem Szenarium die magnetische Suszeptibilität von LaCoO₃ quantitativ erklären zu können. Leider haben sie bei ihren Berechnungen eine starke durch die trigonale Verzerrung erzeugte Anisotropie der Suszeptibilität übersehen, die die Ubereinstimmung mit dem Experiment total verdirbt. Wir werden im folgenden aus Gründen der größeren Transparenz nicht die volle Diagonalisierung des 25-dimensionalen ^{5}D -Sektors für die simultane Wirkung des oktaedrischen und trigonalen Kristallfeldes sowie der Spin-Bahn-Kopplung präsentieren, sondern eine konsekutive Störungsentwicklung nach dem oktaedrischen Kristallfeld, der Spin-Bahn-Kopplung und dem trigonalen Kristallfeld in dieser Reihenfolge. Die Ergebnisse unterscheinden sich qualitativ nicht von der vollen Rechnung.

Wir beginnen mit der expliziten Darstellung der Zustände $|S_z, L_z\rangle$ des ⁵*D*–Grundterms. Wir werden die Lochdarstellung benutzen, wobei das Vakuum $|0\rangle$ die volle Unterschale $3d^{10}$ bezeichnet und $d^{\dagger}_{m\sigma}$ ein Loch mit den Quantenzahlen $l_z = m$ und $s_z = \sigma$ erzeugt. Die Basiszustände mit $S_z = 2$ sind einfache Slaterdeterminanten und lauten

$$\begin{aligned} |2, \quad 2\rangle &= d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \\ |2, \quad 1\rangle &= d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \\ |2, \quad 0\rangle &= d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} d_{-2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \\ |2, -1\rangle &= d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} d_{-2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle \\ |2, -2\rangle &= d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} d_{-2\uparrow}^{\dagger} |0\rangle. \end{aligned}$$

$$(27.3)$$

Durch Anwendung des Spinabsteigers S^- erzeugt man daraus die anderen Basiszustände, z.B. den Zustand

$$|1,2\rangle = \frac{1}{2} (d_{2\downarrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} + d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\downarrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} + d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\downarrow}^{\dagger} d_{-1\uparrow}^{\dagger} + d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{0\uparrow}^{\dagger} d_{-1\downarrow}^{\dagger})|0\rangle,$$
(27.4)
der sich aus 4 Slaterdeterminanten zusammensetzt.

Das oktaedrische Kristallfeld spaltet das D-Quintett in ein Γ_5 -Triplett und ein Γ_3 -Dublett mit Abstand Δ_{okt} auf. Die zugehörigen Eigenzustände sind völlig durch die Symmetrie bestimmt und lauten nach Tabelle 9.5

$$\Gamma_{5}: \begin{cases}
|S_{z}, 1\rangle = |S_{z}, -1\rangle \\
|S_{z}, 0\rangle = (|S_{z}, 2\rangle - |S_{z}, -2\rangle)/\sqrt{2} \\
|S_{z}, -1\rangle = -|S_{z}, 1\rangle \\
\Gamma_{3}: \begin{cases}
|S_{z}, \epsilon\rangle = (|S_{z}, 2\rangle + |S_{z}, -2\rangle)/\sqrt{2} \\
|S_{z}, \theta\rangle = |S_{z}, 0\rangle.
\end{cases}$$
(27.5)

Innerhalb des ⁵D–Grundterms wirkt die Spin–Bahn–Kopplung wie

$$\mathcal{H}_{SB} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{mit} \quad \lambda = -\zeta_{3d}/4.$$
 (27.6)

Das orbitale Γ_5 -Triplett trägt nach Tabelle 9.5 einen fiktiven Bahndrehimpuls $\tilde{l} = 1$ mit einem *g*-Faktor $g_l = -1$, so daß innerhalb des Zustandsraums dieses Tripletts $\mathbf{L} = -\tilde{\mathbf{l}}$ und daher wirkt

$$\mathcal{H}_{SB} = \frac{\zeta_{3d}}{4} \,\tilde{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{S} \tag{27.7}$$

antiferromagnetisch. In höherer Ordnung mischt die Spin-Bahn-Kopplung zwar die Zustände des angeregten Tripletts Γ_3 bei, aber wegen $\zeta_{3d} \ll \Delta_{okt}$ ist diese Beimischung sehr klein und wir werden sie vernachlässigen. Das Spin-Bahn-Grundniveau hat einen fiktiven Gesamtdrehimpuls $\tilde{j} = S - \tilde{l} = 1$ mit den Eigenfunktionen $|\tilde{j}, \tilde{j}_z\rangle$, die durch die Formeln

$$\begin{aligned} |\tilde{1}, \quad \tilde{1}\rangle &= (\sqrt{6}|2, -\tilde{1}\rangle - \sqrt{3}|1, \tilde{0}\rangle + |0, \tilde{1}\rangle)/\sqrt{10} \\ |\tilde{1}, \quad \tilde{0}\rangle &= (\sqrt{3}|1, -\tilde{1}\rangle - 2|0, \tilde{0}\rangle + \sqrt{3}|-1, \tilde{1}\rangle)/\sqrt{10} \\ |\tilde{1}, -\tilde{1}\rangle &= (|0, -\tilde{1}\rangle - \sqrt{3}|-1, \tilde{0}\rangle + \sqrt{6}|-2, \tilde{1}\rangle)/\sqrt{10} \end{aligned}$$
(27.8)

gegeben sind, wobei auf der rechten Seite die Zustände $|S_z, l_z\rangle$ aus (27.5) verwendet wurden. Wenn man diese nach (27.5) durch die $|S_z, L_z\rangle$ -Basis (27.3) ersetzt, erhält man

$$\begin{split} |\tilde{1}, \quad \tilde{1}\rangle &= \left[-\sqrt{6} \,|2,1\rangle - \sqrt{3/2} \,(\,|1,2\rangle - |1,-2\rangle) + |0,-1\rangle\right]/\sqrt{10} \\ |\tilde{1}, \quad \tilde{0}\rangle &= \left[-\sqrt{3} \,|1,1\rangle - \sqrt{2} \,(\,|0,2\rangle - |0,-2\rangle) + \sqrt{3} \,|-1,-1\rangle\right]/\sqrt{10} \\ |\tilde{1},-\tilde{1}\rangle &= \left[-|0,1\rangle - \sqrt{3/2} \,(\,|-1,2\rangle - |-1,-2\rangle) + \sqrt{6} \,|-2,-1\rangle\right]/\sqrt{10}. \end{split}$$
(27.9)

Dieses Triplett ist Jahn–Teller-aktiv. Eine statische Verzerrung der CoO_6 – Oktaeder wird allerdings nicht beobachtet. Eine kleine dynamische Jahn–Teller– Verzerrung ist dadurch jedoch nicht ausgeschlossen. Wir werden eine kleine trigonale Stauchung annehmen, die einen nicht entarteten Grundzustand erzeugt und die so langsam dynamisch fluktuiert, daß wir ihre Wirkung auf das magnetische Verhalten als statisch modellieren können.

Eine trigonale Stauchung entlang der (1,1,1)-Achse reduziert die Punktsymmetrie O der Co-Ionen auf die Punktgruppe D_3 . Diese Gruppe hat 6 Elemente. Wir wollen den Anlaß für eine kurze gruppentheoretische Analyse nutzen. Die Gruppe D_3 hat drei irreduzible Darstellungen, deren Charaktertafel in der folgenden Tabelle gezeigt ist.

Darstellungen	Klassen				
der Gruppe D_3	E(1)	C_3 (2)	$C'_2(3)$		
Γ_1	1	1	1		
Γ_2	1	1	-1		
Γ_3	2	-1	0		

Tabelle 27.1

Um nun festzustellen, in welche Darstellungen der Gruppe D_3 eine der irreduziblen Darstellungen der Gruppe O zerfällt, verwendet man das in Kapitel 9 beschriebene Verfahren. Die Charaktere der Einschränkung der Darstellungen $\Gamma_i(O)$ auf die Untergruppe D_3 liest man aus den Spalten 1, 4 und 5 der Tabelle 9.2 ab. Die Skalarprodukte dieser Charaktere mit denen der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_j(D_3)$ liefern dann sofort die gesuchten Häufigkeiten (siehe die Erläuterungen nach Gleichung (9.1)). Man erhält so die folgende Kompatibilitätstafel, die die Zerlegung der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_i(O)$ in die irreduziblen Darstellungen $\Gamma_j(D_3)$ enthält.

Tabelle 27.2

0	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
D_3	Γ_1	Γ_2	Γ_3	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$

Solche Kompatibilitätstafeln findet man für alle Punktgruppen in der Monographie "Properties of the 32 Point Groups" von F. Koster. Wir lesen aus der Tabelle ab, daß $\Gamma_3(O) \to \Gamma_3(D_3)$ und $\Gamma_5(O) \to \Gamma_1(D_3) + \Gamma_3(D_3)$. Dies sagt uns, daß das $\Gamma_3(O)$ -Dublett nicht aufspaltet, während das $\Gamma_5(O)$ -Triplett in ein Singulett $\Gamma_1(D_3)$ und ein Dublett $\Gamma_3(D_3)$ aufspaltet. Letzteres ist auch leicht elementar einzusehen, weil das Einteilchenorbital $\Gamma_1(D_3) \doteq (|xy\rangle + |yz\rangle + |zx\rangle)/\sqrt{3}$ offenbar invariant unter der Punktgruppe D_3 ist. Die beiden dazu orthogonalen Γ_5 -Orbitale $(|yz\rangle - |zx\rangle)/\sqrt{2}$ und $(2|xy\rangle - |yz\rangle - |zx\rangle)/\sqrt{6}$ bilden dann eine Basis für das Dublett $\Gamma_3(D_3)$. Wenn wir die Aufspaltung mit $\Delta_{\rm tri}$ bezeichnen und das Löcherbild benutzen, erhält der Zustand $\Gamma_1(D_3)$ die Energie $+2\Delta_{\rm tri}/3$, das Dublett $\Gamma_3(D_3)$ die Energie $-\Delta_{\rm tri}/3$ und die Zustände ϵ und θ die Energie 0. Mit dem Operator der Lochzahl $n_{\rm Loch}$ schreibt sich der Einteilchen-Hamiltonoperator für das trigonale Kristallfeld dann als

$$\mathcal{H}_{\rm tri} = -\frac{\Delta_{\rm tri}}{3} \left[n_{\rm Loch} - 3 |\Gamma_1(D_3)\rangle \langle \Gamma_1(D_3)| - |\epsilon\rangle \langle \epsilon| - |\theta\rangle \langle \theta| \right].$$
(27.10)

Unter Verwendung von (12.9) drücken wir nunmehr die Kristallfeldzustände durch Drehimpulseigenzustände aus und erhalten

$$= -\frac{\Delta_{\rm tri}}{6} \sum_{\sigma} \left[(1+i) \left(d_{1\sigma}^{\dagger} (d_{2\sigma} - d_{-2\sigma}) + (d_{2\sigma}^{\dagger} - d_{-2\sigma}^{\dagger}) d_{-1\sigma} \right) + (1-i) \left(d_{11\sigma}^{\dagger} (d_{2\sigma} - d_{-2\sigma}) + (d_{2\sigma}^{\dagger} - d_{-2\sigma}^{\dagger}) d_{1\sigma} \right) + 2i \left(d_{-1\sigma}^{\dagger} d_{1\sigma} - d_{1\sigma}^{\dagger} d_{-1\sigma} \right) \right].$$
(27.11)

Um die Wirkung des trigonalen Kristallfeldes auf das Triplett (27.9) zu berechnen, müssen wir die Wirkung des Einteilchenoperators (27.11) auf die Vielteilchenzustände $|S_z, L_z\rangle$ bestimmen. Er ist in der L_z -Basis durch die (5×5)-Matrix

$$\mathcal{H}_{\rm tri} = \frac{\Delta_{\rm tri}}{6} \begin{pmatrix} 0 & 1-i & 0 & 1+i & 0\\ 1+i & 0 & 0 & -2i & -1-i\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 1-i & 2i & 0 & 0 & -1+i\\ 0 & -1+i & 0 & -1-i & 0 \end{pmatrix}$$
(27.12)

gegeben. Damit können wir schließlich \mathcal{H}_{tri} in der \tilde{j}_z -Basis (27.9) darstellen und erhalten die (3×3)-Matrix

$$\mathcal{H}_{\rm tri} = \frac{\Delta_{\rm tri}}{30} \begin{pmatrix} 0 & (1-i)/\sqrt{2} & -i\\ (1+i)/\sqrt{2} & 0 & -(1-i)/\sqrt{2}\\ i & -(1+i)/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}.$$
 (27.13)

Um die Störungsrechnung nach \mathcal{H}_{tri} abzuschließen, müssen wir diese Matrix diagonalisieren und erhalten die folgenden Eigenzustände (in der \tilde{j}_z -Darstellung) und Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} |\Gamma_{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(i|\tilde{1},\tilde{1}\rangle + \frac{1-i}{\sqrt{2}}|\tilde{1},\tilde{0}\rangle + |\tilde{1},-\tilde{1}\rangle \right), \qquad E_{\Gamma_{1}} = -\frac{\Delta_{\rm tri}}{15} \\ |\Gamma_{3}^{a}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-i|\tilde{1},\tilde{1}\rangle + |\tilde{1},-\tilde{1}\rangle \right), \qquad E_{\Gamma_{3}}^{a} = \frac{\Delta_{\rm tri}}{30} \\ |\Gamma_{3}^{b}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1-i}{2}|\tilde{1},\tilde{1}\rangle + \sqrt{2}|\tilde{1},\tilde{0}\rangle - \frac{1+i}{2}|\tilde{1},-\tilde{1}\rangle \right), \qquad E_{\Gamma_{3}}^{b} = \frac{\Delta_{\rm tri}}{30}. \end{aligned}$$
(27.14)

Wir haben damit einen nichtmagnetischen Grundzustand $|\Gamma_1\rangle$ erreicht und ein niedrigliegendes Dublett $|\Gamma_3^{a,b}\rangle$ mit einer Anregungsenergie $\Delta_{JT} \doteq \Delta_{tri}/10$, von dem Radwański und Ropka glaubten, es erkläre die magnetischen Eigenschaften von LaCoO₃.

Nach der Formel (9.8) wirkt der Operator der Magnetisierung innerhalb des $(\tilde{j}=1)$ -Raums (27.9) wie

$$\mathbf{M} = \frac{7}{2} \,\mu_B \cdot \tilde{j} \,. \tag{27.15}$$

Die Wirkung des Operators \tilde{j} im Raum seiner Eigenzustände (27.9) ist uns natürlich bekannt:

$$\tilde{j}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \tilde{j}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{j}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (27.16)$$

In der Basis der Kristallfeldeigenzustände (27.14) haben die Komponenten von $\tilde{\jmath}$ daher die Gestalt

$$\tilde{j}_{z} = \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2/3} & 0 \\ -\sqrt{2/3} & 0 & (1+i)/\sqrt{6} \\ 0 & (1-i)/\sqrt{6} & 0 \end{pmatrix} \\
\tilde{j}_{+} = \begin{pmatrix} 0 & (1+i)/\sqrt{6} & -i \\ (1+i)/\sqrt{6} & 0 & \sqrt{2/3}i \\ 1 & \sqrt{2/3} & 0 \end{pmatrix}, \qquad \tilde{j}_{-} = \tilde{j}_{+}^{\dagger}.$$
(27.17)

Aufgrund der trigonalen Verzerrung ist die magnetische Suzeptibilität ein Tensor mit einer Hauptachse in Richtung der trigonalen Achse und den beiden anderen beliebig in der Ebene senkrecht dazu. Wir sollten daher in der Formel (7.8) für die Suszeptibilität die entsprechenden Komponenten des Magnetisierungsoperators

$$M_{\parallel} = (M_x + M_y + M_z)/\sqrt{3}$$

$$M_{\perp 1} = (M_x - M_y)/\sqrt{2}$$

$$M_{\perp 2} = (2M_z - M_x - M_y)/\sqrt{6}$$
(27.18)

benutzen. In der Kristallfeldbasis (27.14) haben die entsprechenden Komponenten von $\tilde{\jmath}$ die Matrixelemente

$$\begin{split} \tilde{\jmath}_{\parallel} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (1+i)/\sqrt{2} \\ 0 & (1-i)/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\jmath}_{\perp 1} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & (1-i)/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ (1+i)/\sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\jmath}_{\perp 2} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{split}$$
(27.19)

Die nicht verschwindenden Matrixelemente von $M_{\parallel} = \frac{7}{2} \mu_B \cdot \tilde{j}_{\parallel}$ geben dem um Δ_{JT} angeregten Dublett $\Gamma_3(D_3)$ ein magnetisches Moment in Richtung der trigonalen Achse und wir erhalten die Suszeptibilität

$$\chi_{\parallel} = (\frac{7}{2})^2 \,\mu_B^2 \cdot \frac{2}{k_B T} \cdot \frac{e^{-\beta \Delta_{JT}}}{1 + 2e^{-\beta \Delta_{JT}}}.$$
(27.20)

Diese Suszeptibilität entspricht der von Radwański und Ropka berechneten und würde die magnetischen Eigenschaften von LaCoO₃ richtig beschreiben können, wie in der folgenden Figur gezeigt. (In der Figur sind die Suszeptibilitäten in Einheiten von $(7/2)^2 \mu_B^2 2/\Delta_{JT}$ dargestellt.)



Die nicht verschwindenden Matrixelemente von $M_{\perp 1,2}$ ergeben jedoch ein verschwindendes magnetisches Moment des Dubletts in der Ebene senkrecht zur trigonalen Achse und erzeugen ausschließlich einen van-Vleck-Beitrag zur Suszeptibilität. Wie aufgrund der D_3 -Symmetrie zu erwarten ist die Suszeptibilität in der Ebene senkrecht zur trigonalen Achse isotrop und wir erhalten

$$\chi_{\perp} = (\frac{7}{2})^2 \,\mu_B^2 \cdot \frac{2}{\Delta_{JT}} \cdot \frac{1 - e^{-\beta \Delta_{JT}}}{1 + 2e^{-\beta \Delta_{JT}}}.$$
(27.21)

Diese reine van-Vleck-Suszeptibilität hat kein Maximum, sondern fällt mit wachsender Temperatur monoton ab. Beobachtet wird im Experiment die richtungsgemittelte Suszeptibilität

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}),$$
 (27.22)

die keinerlei ausgeprägtes Maximum zeigt (rote Kurve) und mit dem Experiment überhaupt nicht korrespondiert. Daher muß das von Radwański und Ropka vorgeschlagene Szenarium leider verworfen werden. Eine tetragonale Jahn–Teller-Verzerrung, die nach Kapitel 11 auch in Frage kommt, führt auf sehr ähnliche Ergebnisse.

Die einzige noch verbleibende Möglichkeit, ein Szenarium mit Feinabstimmung zu vermeiden, liegt im Sektor S = 1 des Co³⁺–Ions. Es stellt sich hier zunächst die Frage, ob Zustände mit S = 1 überhaupt Grundzustände des Co³⁺–Ions sein können. Nach dem früher gezeigten Spektrum kann ein oktaedrisches Kristallfeld niemals zu einem (S=1)–Grundzustand führen. Wir werden jedoch zeigen, daß die kovalente Bindung mit dem Käfig aus Sauerstoffionen die Energie der tiefliegenden (S=1)–Zustände besonders stark absenkt.

Zunächst müssen wir die tiefliegenden Zustände des Co^{3+} -Ions im Sektor S = 1 identifizieren. Nach dem gezeigten Spektrum entwickeln sie sich aus der Konfiguration $|t_{2g}^5 e_g^1\rangle$, die in der folgenden Figur dargestellt ist und die offenbar 6 orbitale Zustände enthält.



Dieses orbitale Sextett ist im Grenzfall starken Kristallfeldes entartet und besteht nach der Multiplikationstabelle (9.4) aus je einem orbitalen Triplett Γ_4 und Γ_5 . Tatsächlich sehen wir im Spektrum, daß das Sextett in zwei (blaue) Niveaus aufspaltet. Für den Grenzfall starken Kristallfeldes können wir leicht zwei Zustände aus den beiden Tripletts erraten. In der Lochdarstellung wie in (27.3) erhalten wir

$$|{}^{3}\Gamma_{4}, z\rangle = d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow} d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow} d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\uparrow} d^{\dagger}_{xy\uparrow} |0\rangle$$
(27.23)

als einen Zustand, der unter der 90°–Drehung um die z-Achse $R_z(\frac{\pi}{2})$ invariant ist und daher zu der Darstellung Γ_4 gehört. Analog erhalten wir

$$|{}^{3}\Gamma_{5}, xy\rangle = d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\uparrow}d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\downarrow}d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow}d^{\dagger}_{xy\uparrow}|0\rangle$$
(27.24)

als einen Zustand, der unter derselben Drehung das Vorzeichen wechselt und daher zu Γ_5 gehört. Anhand dieser Zustände gelingt es leicht festzustellen, welches der beiden Tripletts unter der Wirkung der intraionischen Coulombabstoßung die tiefere Energie hat. Im Zustand $|{}^{3}\Gamma_{4}, z\rangle$ zeigen zwei Löcher in Richtung der z-Achse und zwei liegen in der xy-Ebene, während im Zustand $|{}^{3}\Gamma_{5}, xy\rangle$ drei Löcher in der xy-Ebene liegen. Daher hat das Triplett Γ_4 die tiefere Coulombenergie.

Im Grenzfall kleinen Kristallfeldes stammen die beiden Tripletts ${}^{3}\Gamma_{4}$ und ${}^{3}\Gamma_{5}$ aus dem Term ${}^{3}H$ (L = 5), der unter der Wirkung einer oktaedrischen Kristallanisotropie in die Darstellungen $\Gamma_{3} + 2\Gamma_{4} + \Gamma_{5}$ aufspaltet. Aus dem Verhalten der Basiszustände $|5, M\rangle$ des H-Terms unter der Drehung $R_z(\frac{\pi}{2})$ schließt man sofort, daß die beiden Kristallfeldeigenzustände $|{}^{3}\Gamma_{3}, x^{2} - y^{2}\rangle$ und $|{}^{3}\Gamma_{5}, xy\rangle$ von den beiden Bahndrehimpulseigenzuständen $|5, 2\rangle$ und $|5, -2\rangle$ aufgespannt werden müssen und die drei Kristallfeldeigenzustände $|{}^{3}\Gamma_{3}, 2z^{2} - x^{2} - y^{2}\rangle$ und $|{}^{3}\Gamma_{4}^{\pm}, z\rangle$ von den Zuständen $|5, 4\rangle$, $|5, 0\rangle$ und $|5, -4\rangle$. Indem man dann die Wirkung der Drehung $R_x(\frac{\pi}{2})$ untersucht, findet man $|{}^{3}\Gamma_{3}, x^{2} - y^{2}\rangle = (|5, 2\rangle - |5, -2\rangle)/\sqrt{2}$ und $|{}^{3}\Gamma_{3}, 2z^{2} - x^{2} - y^{2}\rangle = (|5, 4\rangle - |5, -4\rangle)/\sqrt{2}$. Damit haben wir den Zustand $|{}^{3}\Gamma_{5}, xy\rangle$ eindeutig als

$$|{}^{3}\Gamma_{5}, xy\rangle = (|5, 2\rangle + |5, -2\rangle)/\sqrt{2}$$
 (27.25)

identifiziert. Gleichzeitig müssen die beiden Zustände $|\Gamma_4^{\pm}, z\rangle$ in dem von $|5, 0\rangle$ und $(|5, 4\rangle + |5, -4\rangle)/\sqrt{2}$ aufgespannten Unterraum $U(\Gamma_4, z)$ liegen. Da die Darstellung Γ_4 zweimal vorkommt, haben wir hier einen Fall, in dem die Eigenzustände nicht aus Symmetriebetrachtungen allein erschlossen werden können. Störungsrechnung 1. Ordnung nach dem Kristallfeld auf dem Unterraum $U(\Gamma_4, z)$ ergibt den Zustand

$$\begin{aligned} |\Gamma_4^-, z\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{2 + \sqrt{7/3}} |5, 0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{2 - \sqrt{7/3}} (|5, 4\rangle + |5, -4\rangle)/\sqrt{2} \\ &= 0.939 |5, 0\rangle + 0.344 (|5, 4\rangle + |5, -4\rangle)/\sqrt{2} \end{aligned}$$
(27.26)

als dem unteren Eigenzustand, der für starkes Kristallfeld in (27.23) übergeht. Er enthält den Zustand (27.23) nur noch mit einem Gewicht von



$$w(|^{3}\Gamma_{4}^{-}|t_{2g}^{5}e_{g}^{1}) = \frac{2}{9}\left(\frac{6}{7} + \sqrt{\frac{3}{7}}\right) = 0,336.$$
(27.27)

Die obige Figur zeigt dieses Gewicht als Funktion des Verhältnisses zwischen der Kristallfeldaufspaltung Δ und der Coulombwechselwirkung F^2 (rote Kurve). Im

für uns interessanten Bereich der Brechung der 1. Hundschen Regel kann das tiefste ${}^{3}\Gamma_{4}$ -Multiplett offenbar in sehr guter Näherung durch das mittels (27.23) charakterisierte Multiplett beschrieben werden. Eine analoge Aussage für das ${}^{3}\Gamma_{5}$ -Multiplett und den Zustand (27.24) läßt sich offenbar nicht rechtfertigen. Im Grenzfall schwachen Kristallfeldes ist der Zustand (27.24) in $|\Gamma_{5}, xy\rangle$ (siehe (27.25)) nur noch mit dem Gewicht $\frac{2}{15} = 0,133$ enthalten.

Zur Berechnung der orbitalen magnetischen Momente, die die Tripletts ${}^{3}\Gamma_{4}$ und ${}^{3}\Gamma_{5}$ tragen (siehe Gleichung (9.5)), muß man sich durch Anwendung der Drehungen $R_{x}(\frac{\pi}{2})$ und $R_{z}(\frac{\pi}{2})$ eine volle Basis der orbitalen Zustände verschaffen und die Wirkung des Operators **L** des Bahndrehimpulses in den orbitalen Unterräumen analysieren. Für die Eigenzustände im Grenzfall starken Kristallfeldes (27.23) und (27.24) erhält man den orbitalen g-Faktor $g_{l} = \frac{1}{2}$. Im Grenzfall verschwindenden Kristallfeldes findet man für die Zustände (27.26) und (27.25) die davon sehr verschiedenen g-Faktoren $g_{l}(\Gamma_{4}^{-}) = (3 + 7\sqrt{21})/12 = 2,923$ und $g_{l}(\Gamma_{5}) = -5/2$. Das folgende Bild zeigt, wie diese g-Faktoren mit der Stärke des Kristallfeldes variieren. Im interessanten Bereich ist $g_{l}(\Gamma_{4}^{-})$ nur wenig größer als $\frac{1}{2}$, weil die Wellenfunktion sich nur wenig von (27.23) unterscheidet. Dagegen wechselt $g_{l}(\Gamma_{5})$ im interessanten Bereich sogar das Vorzeichen.



Wir wollen uns jetzt der Frage zuwenden, wie es überhaupt möglich ist, den Grundzustand eines Co^{3+} -Ions im Sektor S = 1 zu finden. Ein oktaedrisches Kristallfeld reichte dazu ja nicht aus. Wir werden sehen, daß die kovalente Bindung zu den umgebenden Sauerstoffionen ein möglicher Mechanismus zur Erklärung eines (S=1)-Grundzustands ist. Daher werden wir nun zunächst die Hybridisierung der 3*d*-Orbitale mit den 2*p*-Orbitalen für den Fall unverzerrter CoO_{6^-} Oktaeder modellieren.

Die Hybridisierung der t_{2g} -Orbitale $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ und $3d_{zx}$ ist jeweils auf die Ebene beschränkt, in der das 3d-Orbital liegt. Für den Fall der xy-Ebene sind die miteinander hybridisierten Orbitale in der folgenden Figur gezeigt.



Der zugehörige Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{t_{2g}} = -t_{t_{2g}} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[d^{\dagger}_{xy,\mathbf{l},\sigma} (p_{y,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_x}{2},\sigma} + p_{x,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_y}{2},\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_x}{2},\sigma} - p_{x,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_y}{2},\sigma}) + \text{zyklisch} + h.c. \right]$$

$$(27.28)$$

enthält die Hüpfamplitude $t_{t_{2g}}$ und der Zusatz "zyklisch" meint die zyklische Vertauschung der Koordinatenachsen x, y und z.

Die Hybridisierung der e_g -Orbitale ergibt sich aus einer Erweiterung von (14.4). Um die verschiedenen Hüpfmatrixelemente in Relation zu setzen, brauchen wir für die normierten Orbitale $d_{\sqrt{3}(x^2-y^2)}$ und $d_{2z^2-x^2-y^2}$ die Identitäten

$$d_{2z^2 - x^2 - y^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[d_{\sqrt{3}(z^2 - x^2)} + d_{\sqrt{3}(z^2 - y^2)} \right]$$

= $- \left[d_{2x^2 - y^2 - z^2} + d_{2y^2 - z^2 - x^2} \right].$ (27.29)

Wir erhalten dann den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{e_{g}} &= -t_{e_{g}} \sum_{\mathbf{l},\sigma} \left[d_{x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} \left(-p_{x,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{x,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{y,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} \right) \\ &+ \frac{1}{\sqrt{3}} d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} \left(-2 p_{z,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{z}}{2},\sigma} + 2 p_{z,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{z}}{2},\sigma} \right. \\ &+ p_{x,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} - p_{x,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{x}}{2},\sigma} + p_{y,\mathbf{l}+\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} - p_{y,\mathbf{l}-\frac{\mathbf{n}_{y}}{2},\sigma} \right) + h.c. \right], \end{aligned}$$

$$(27.30)$$

der die volle kubische Symmetrie besitzt und wiederum nur eine einzige Hüpfamplitude t_{e_g} enthält. Bei der Hybridisierung entstehen Löcher in wannier-artigen

Uberlagerungen w_i von 2*p*-Orbitalen, die immer dieselbe Symmetrie haben wie die zugehörigen 3*d*-Orbitale.



Die kovalente Bindung besteht in einer Beimischung von Zuständen, in denen sich Löcher auf den Sauerstoffionen befinden. Diese Beimischung senkt alle Niveaus des Co^{3+} -Ions energetisch ab. Wenn wir zunächst einmal die Coulombkorrelationen auf den Co-Ionen ignorieren, werden die beiden orbitalen Multipletts t_{2g} und e_g um Energien abgesenkt, die sich in 2. Ordnung Störungsrechnung zu

$$\Delta E_{t_{2g}} = -\frac{4t_{t_{2g}}^2}{\Delta_{t_{2g}}} \quad \text{und} \quad \Delta E_{e_g} = -\frac{4t_{e_g}^2}{\Delta_{e_g}}$$
(27.31)

ergeben. Hierbei steht im Nenner die Ladungstransferenergie für das jeweilige Multiplett. Diese Niveauverschiebungen sind kovalente Beiträge zur Kristallanisotropie, können einfach dem Kristallfeld zugeschlagen werden und bewirken keinerlei Veränderungen im obigen Niveauschema des Ions Co³⁺. Das Vorzeichen dieses Beitrags zum Kristallfeld läßt sich im übrigen ohne quantitative Kenntnis der Modellparameter nicht bestimmen. Ein Vergleich der Hybridisierungsterme $d_{xy,l}^{\dagger}p_{y,l+n_x/2}$ und $d_{x^2-y^2,l}^{\dagger}p_{x,l+n_x/2}$ führt nämlich einerseits auf die Ungleichung

$$t_{e_q} > t_{t_{2q}} > 0; (27.32)$$

andererseits gilt jedoch die Ungleichung

$$\Delta_{e_g} > \Delta_{t_{2g}},\tag{27.33}$$

so daß die beiden Ungleichungen auf die Energien in (27.31) entgegengesetzt wirken.

Die Berücksichtigung der Coulombkorrelationen auf dem Co³⁺–Ion ändern nichts an dem obigen Ergebnis, weil die relevanten Grundzustände ${}^{5}\Gamma_{5}$, ${}^{3}\Gamma_{4}$ und ${}^{1}\Gamma_{1}$ im interessierenden Bereich nach unserer obigen Analyse kaum verändert sind. In die beigemischten Zustände mit einem 2p-Loch gehen jedoch Eigenzustände des Co²⁺-Ions ein. Wir müssen daher zunächst das Spektrum eines Co²⁺-Ions in oktaedrischer Umgebung untersuchen.

Das Spektrum eines isolierten Co^{2+} –Ions besteht aus zwei Quartetttermen und sechs Dubletttermen, wie in Kapitel 2 angegeben. Die folgende Figur zeigt, wie diese Terme im oktaedrischen Kristallfeld aufspalten.



Die Aufspaltung der beiden Quartettterme ${}^{4}F$ und ${}^{4}P$ haben wir schon in Kapitel 10 in allen Einzelheiten diskutiert. Der Term ${}^{4}F$ spaltet in $\Gamma_{4} + \Gamma_{5} + \Gamma_{2}$ auf und

der Term ⁴*P* transformiert sich bekanntlich wie Γ_4 . Die beiden Tripletts Γ_4 werden durch das Kristallfeld um maximal 20% vermischt und das untere Niveau Γ_4^- ist für schwache Kristallfelder der Grundzustand. Im Löcherbild ist dieses Multiplett also zu mindestens 80% durch das folgende Piktogramm gegeben, das es für den uns interessierenden Bereich ($\Delta = 0.213F^2$) tatsächlich mit einem Gewicht von 95% repräsentiert.



Das obere Triplett Γ_4^+ sowie das Triplett Γ_5 stammen für starke Kristallfelder aus der im folgenden Bild gezeigten Konfiguration, die sechs verschiedene orbitale Zustände enthält.



In Analogie zu den Zuständen (27.23) und (27.24) können wir durch Analyse des Tranformationsverhaltens unter der Drehung $R_z(\frac{\pi}{2})$ leicht die folgenden Zustände angeben:

$$|{}^{4}\Gamma_{4},z\rangle = d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow}d^{\dagger}_{xz\uparrow}d^{\dagger}_{yz\uparrow}|0\rangle$$
(27.34)

repräsentiert bis auf die erwähnte kleine Beimischung das obere Niveau ${}^{4}\Gamma_{4}^{+}$ und

$$|{}^{4}\Gamma_{5}, xy\rangle = d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\uparrow} d^{\dagger}_{xz\uparrow} d^{\dagger}_{yz\uparrow} |0\rangle$$
(27.35)

ganz unabhängig von der Stärke des Kristallfeldes das Niveau ${}^{4}\Gamma_{5}$. Der Zustand ${}^{4}\Gamma_{2}$ ist schließlich durch die ebenfalls für alle Kristallfeldstärken gültige Formel

$$|^{4}\Gamma_{2}\rangle = d^{\dagger}_{xy\uparrow}d^{\dagger}_{yz\uparrow}d^{\dagger}_{zx\uparrow}|0\rangle \qquad (27.36)$$

gegeben.

Bei $\Delta = 0,246F^2$ wird auch in dieser Konfiguration die 1. Hundsche Regel gebrochen und der Grundzustand des Co²⁺–Ions ist für stärkere Kristallfelder ein Dublett ² Γ_3 , das im Grenzfall starken Kristallfeldes der folgenden Orbitalkonfiguration entspricht.



Dieses Dublett geht für schwache Kristallfelder aus dem tiefsten Dublettterm ${}^{2}G$ (L = 4) des freien Ions hervor. Der ${}^{2}G$ -Term spaltet unter dem oktaedrischen Kristallfeld in $\Gamma_{1} + \Gamma_{3} + \Gamma_{4} + \Gamma_{5}$ auf. Die orbitalen Wellenfunktionen des Γ_{3} -Dubletts sind

$$|^{2}\Gamma_{3}, x^{2} - y^{2}\rangle = \left[|4, 2\rangle + |4, -2\rangle\right]/\sqrt{2}$$

$$|^{2}\Gamma_{3}, 2z^{2} - x^{2} - y^{2}\rangle = \left[\sqrt{7}\left(|4, 4\rangle + |4, -4\rangle\right) - \sqrt{10}\left|4, 0\rangle\right]/\sqrt{24}.$$
 (27.37)

Sie enthalten die Konfiguration e_g^3 zwar wiederum nur mit dem Gewicht 12/35 = 0,343, aber für $\Delta = 0,213F^2$ besteht das tiefste Dublett Γ_3 zu 96,9% aus dieser einfachen Konfiguration.

Von den anderen aus dem Term ${}^{2}G$ hervorgehenden Niveaus ist das Singulett ${}^{2}\Gamma_{1}$ als einziger Γ_{1} -Zustand im gesamten Spektrum wiederum völlig unabhängig von der Stärke des Kristallfeldes. Dieses Dublett stammt aus der Konfiguration $e_{g}^{1}t_{2g}^{2}$ und hat die etwas kompliziertere Wellenfunktion

$$|^{2}\Gamma_{1},\sigma\rangle = \left[\sqrt{5}\left(|4,4,\sigma\rangle + |4,-4,\sigma\rangle\right) + \sqrt{14}|4,0,\sigma\rangle\right]/\sqrt{24}$$
$$= \frac{1}{2}\left[d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\sigma}\left(2\,d^{\dagger}_{xy\uparrow}d^{\dagger}_{xy\downarrow} - d^{\dagger}_{yz\uparrow}d^{\dagger}_{yz\downarrow} - d^{\dagger}_{zx\uparrow}d^{\dagger}_{zx\downarrow}\right)/\sqrt{3} \qquad (27.38)$$
$$+ d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\sigma}\left(d^{\dagger}_{yz\uparrow}d^{\dagger}_{yz\downarrow} - d^{\dagger}_{zx\uparrow}d^{\dagger}_{zx\downarrow}\right)\right]|0\rangle.$$

Vier weitere niedrigliegende Dublettniveaus münden bei starken Kristallfeldern in die Konfiguration $e_g^2 t_{2g}^1$ ein. Wir bezeichnen sie in der Reihenfolge wachsender Energie mit ${}^2\Gamma_4^-$, ${}^2\Gamma_5^-$, ${}^2\Gamma_4^+$ und ${}^2\Gamma_5^+$. Dabei sind die beiden ersten Niveaus nahezu entartet. Für die Γ_4 -Niveaus finden wir im Grenzfall starken Kristallfeldes die Zustände

$$|^{2}\Gamma_{4}^{-}, z, \sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \Big[d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\sigma} (d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\uparrow} d^{\dagger}_{xy\downarrow} - d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\downarrow} d^{\dagger}_{xy\uparrow}) \Big] |0\rangle$$

$$|^{2}\Gamma_{4}^{+}, z, \sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \Big[d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\sigma} (d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\sigma} d^{\dagger}_{xy-\sigma} + d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}-\sigma} d^{\dagger}_{xy\sigma}) - 2 d^{\dagger}_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}-\sigma} d^{\dagger}_{x^{2}-y^{2}\sigma} d^{\dagger}_{xy\sigma} \Big] |0\rangle.$$

$$(27.39)$$

In diesen Zuständen sind also dieselben drei Orbitale besetzt und sie unterscheiden sich nur durch die Kopplung der drei Spins 1/2 zum Gesamtspin S = 1/2. Auch bei $\Delta = 0.213F^2$ sind die Zustände ${}^{2}\Gamma_{4}^{-}$ mit einem Gewicht von 98,3% durch die obige

Formel gegeben, während die Zustände $^2\Gamma_4^+$ dort zu 10,1% andere Konfigurationen enthalten.

Für die Γ_5 -Niveaus finden wir im Grenzfall starken Kristallfeldes die Zustände

$$|^{2}\Gamma_{5}^{-}, xy, \sigma\rangle = d_{xy\sigma}^{\dagger} \left(0.946 \, d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger} - 0.323 \, d_{x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle$$

$$|^{2}\Gamma_{5}^{+}, xy, \sigma\rangle = d_{xy\sigma}^{\dagger} \left(0.323 \, d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger} + 0.946 \, d_{x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger} \right) |0\rangle,$$

$$(27.40)$$

die aus zwei sehr einfachen Zuständen zusammengesetzt sind, deren Mischung vom Verhältnis F^4/F^2 abhängt. Bei $\Delta = 0.213F^2$ sind die Zustände ${}^{2}\Gamma_{5}^{-}$ mit einem Gewicht von 96,0% durch die obige Formel gegeben, während die Zustände ${}^{2}\Gamma_{5}^{+}$ dort nur noch zu 31,2% durch die obige Formel gegeben sind und mit 67,4 die Konfiguration $e_{g}^{1}t_{2g}^{2}$ enthalten. Letzteres ist schon aus der starken Niveauabstoßung im Spektrum ersichtlich. Zur Illustration geben wir in der folgenden Formel den Zustand ${}^{2}\Gamma_{5}^{+}$ für $\Delta = 0.213F^{2}$ an:

$$|^{2}\Gamma_{5}^{+}, xy, \sigma\rangle = \left[d_{xy\sigma}^{\dagger}\left(0,318 \, d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger} + 0,459 \, d_{x^{2}-y^{2}\uparrow}^{\dagger} d_{x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger}\right) \\ - 0,800\left(d_{x^{2}-y^{2}\sigma}^{\dagger}\left(d_{yz\sigma}^{\dagger} d_{zx-\sigma}^{\dagger} + d_{yz-\sigma}^{\dagger} d_{zx\sigma}^{\dagger}\right) - 2 \, d_{x^{2}-y^{2}-\sigma}^{\dagger} d_{yz\sigma}^{\dagger} d_{zx\sigma}^{\dagger}\right)/\sqrt{6} + \dots (4,8\%) \left]|0\rangle,$$

$$(27.41)$$

wo man den dominierenden Beitrag eines Zustandes aus der Konfiguration $e_g^1 t_{2g}^2$ erkennt. Zwei weitere kleine Beiträge (4,8%) aus den Konfigurationen $e_g^1 t_{2g}^2$ und t_{2g}^3 sind nicht explizit angegeben.

Aufgrund von zwei Effekten verschiebt die kovalente Bindung die Niveaus abweichend von (27.31) gegeneinander: (1) Pauli–Blockierung führt dazu, daß die Zahl der Kanäle für Hybridisierung für S = 1 am größten ist und für S = 0 am kleinsten. (2) Die Energienenner für den Ladungstransfer sind für S = 1 am kleinsten und sorgen damit für die stärksten Beimischungen. Zur kompakten Beschreibung der hybridisierten Zustände kürzen wir die wannier–artigen Überlagerungen der 2p– Orbitale durch das Symbol w ab und fassen die Hüpfoperatoren (27.28) und (27.30) wie folgt zusammen:

$$\mathcal{H}_{t} = -2 t_{t_{2g}} \sum_{\mathbf{l}\sigma} \left(d_{yz,\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{yz,\mathbf{l},\sigma} + d_{zx,\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{zx,\mathbf{l},\sigma} + d_{xy,\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{xy,\mathbf{l},\sigma} \right) - 2 t_{e_{g}} \sum_{\mathbf{l}\sigma} \left(d_{x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma} + d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma}^{\dagger} w_{2z^{2}-x^{2}-y^{2},\mathbf{l},\sigma} \right).$$

$$(27.42)$$

Hier sind die Orbitale w normiert, aber auf Nachbarplätzen nicht orthogonal aufeinander. Wenn wir in Analogie zu Kapitel 15 orthonormierte Wannierorbitale einführen, werden die Faktoren 2 in (27.42) leicht reduziert und es entstehen Hüpfprozesse zwischen verschiedenen Plätzen I wie in (15.8). Die kovalente Bindung des (S=0)–Grundzustandes (27.1) ist besonders einfach, weil nur durch \mathcal{H}_{e_g} ein zusätzliches Elektron in das Co³⁺–Ion eingeführt werden kann, wie in der folgenden Figur gezeigt.



Die dadurch entstehende hybridisierte Wellenfunktion ist durch

$$|{}^{1}\Gamma_{1}\rangle_{\text{hyb}} = \left[\cos\alpha + \frac{\sin\alpha}{2} \sum_{\sigma} \left(d_{x^{2}-y^{2}\sigma}^{\dagger} w_{x^{2}-y^{2}\sigma} + d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\sigma}^{\dagger} w_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\sigma} \right) \right] |\Gamma_{1}(t_{2g}^{6})\rangle$$
(27.43)

gegeben, wobei offenbar nur die Zustände aus dem ${}^{2}\Gamma_{3}$ -Grundniveau des Co²⁺-Ions beigemischt werden. Hier wie im folgenden ignorieren wir die sehr kleinen oben besprochenen Modifikationen aller Eigenzustände durch die Coulombwechselwirkung. Der Einfluß der Coulombwechselwirkung auf die Energieeigenwerte ist jedoch nicht vernachlässigbar und macht sich in den Energienennern der Gleichungen (27.31) bemerkbar.

Dem ${}^{5}\Gamma_{5}$ -Grundzustand des Co³⁺-Ions werden drei der vier Quartettniveaus des Co²⁺-Ions beigemischt. Das folgende Piktogramm zeigt die beigemischten Konfigurationen.



Die e_g -Beimischung enthält die Quartettniveaus ${}^4\Gamma_5$ und ${}^4\Gamma_4^+$, die t_{2g} -Beimischung das Niveau ${}^4\Gamma_4^-$. Die hybridisierte Wellenfunktion hat für $S_z = 2$ die Struktur

$$|{}^{5}\Gamma_{5}, xy\rangle_{\text{hyb}} = \left[a + b \cdot \left(d_{yz\downarrow}^{\dagger}w_{yz\downarrow} + d_{zx\downarrow}^{\dagger}w_{zx\downarrow}\right)/\sqrt{2} + c \cdot d_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger}w_{2z^{2}-x^{2}-y^{2}\downarrow} + d \cdot d_{x^{2}-y^{2}\downarrow}^{\dagger}w_{x^{2}-y^{2}\downarrow}\right]|{}^{5}\Gamma_{5}, xy\rangle.$$

$$(27.44)$$

Hierbei mischt der zweite Summand das Niveau ${}^{4}\Gamma_{4}^{-}$ der Konfiguration Co²⁺ bei, der dritte Summand das Niveau ${}^{4}\Gamma_{5}$ und der vierte Summand das Niveau ${}^{4}\Gamma_{4}^{+}$.

Für den tiefsten Zustand ${}^{3}\Gamma_{4}^{-}$ im Sektor S = 1 ist das Spektrum der Beimischungen am vielfältigsten. Die entstehenden Konfigurationen sind im folgenden Bild festgehalten.



Durch die $t_{t_{2g}}$ -Hybridisierung wird das Niveau ${}^{2}\Gamma_{3}$ der Konfiguration Co²⁺ (Figur oben) beigemischt und durch die $t_{e_{g}}$ -Hybridisierung das Niveau ${}^{2}\Gamma_{5}^{-}$ (mit wenig ${}^{2}\Gamma_{5}^{+}$, Figur Mitte). Außerdem mischt die $t_{e_{g}}$ -Hybridisierung Γ_{4} -Zustände bei (Figur unten), die sich als eine Linearkombination der drei Niveaus ${}^{4}\Gamma_{4}$ und ${}^{2}\Gamma_{4}^{\pm}$ erweisen. Die folgende Formel beschreibt den entstehenden hybridisierten Zustand für $S_{z} = 1$, wobei wir den Γ_{4} -Anteil wegen seiner etwas komplexen Struktur nicht explizit angeben:

$$|{}^{3}\Gamma_{4}, z\rangle_{\text{hyb}} = \left[a + b \cdot d_{xy\downarrow}^{\dagger} w_{xy\downarrow} + c \cdot d_{x^{2} - y^{2}\downarrow}^{\dagger} w_{x^{2} - y^{2}\downarrow} + d \cdot \dots (\Gamma_{4})\right] |{}^{3}\Gamma_{4}, z\rangle.$$
(27.45)

Nach dieser Vorstellung der durch die Hybridisierung beigemischten Zustände betrachten wir jetzt die Ladungstransferenergien ΔE , die die Amplituden der entsprechenden Beimischungen beeinflussen. Sie setzen sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_p + \Delta E_d. \tag{27.46}$$

Hier beschreibt ΔE_0 eine mittlere zustandsunabhängige Transferenergie und ΔE_p die Kristallfeldaufspaltung der *p*-Löcher ($\Delta E_p(e_g) > 0 > \Delta E_p(t_{eg})$). Der letzte Term stellt die Differenz zwischen den Energien der Co²⁺-Niveaus und der Co^{3+} -Niveaus dar. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Coulombparameter $F^2(Co^{3+}) = 12,8 \,\mathrm{eV}$ und $F^2(Co^{2+}) = 11,6 \,\mathrm{eV}$ nicht identisch sind, obschon dieser Unterschied keinen großen Effekt bewirkt. Die verschiedenen Transferenergien ΔE_d sind in der folgenden Figur zusammengestellt.



Im Grenzfall verschwindender Coulombenergien erkennt man, wie alle Ladungstransferenergien auf zwei Werte konvergieren, die sich um die Kristallfeldaufspaltung der 3*d*-Orbitale unterscheiden, wodurch das Ergebnis (27.31) wiedergewonnen wird. Die durchgezogenen/gepunkteten Linien gehören zu Prozessen, bei denen ein $p_{e_g}/p_{t_{2g}}$ -Loch erzeugt wird. Die Figur zeigt kleinere Triplett-Transferenergien (blau) im Vergleich sowohl zur Singulett-Transferenergie (grün) wie auch zu den Quintett-Transferenergien (rot). Dies hat eine Absenkung der Grundzustandsenergie im Triplettsektor relativ zu denen in den beiden anderen Sektoren zur Folge. Wie groß dieser Korrelationseffekt ist und ob er ausreicht, einen (S=1)-Grundzustand für das Co³⁺-Ion zu erzeugen, hängt natürlich von der absoluten Größe der Transferenergien (27.46) ab, für die man insbesondere ΔE_0 kennen müßte.

VIII. Modellierung einer Cupratleiter

28. Das Siebenbändermodell für eine Cu_2O_5 -Leiter

Wir betrachten eine Cu_2O_5 -Leiter, deren für ihre elektronischen Eigenschaften relevanten Orbitale in der folgenden Figur dargestellt sind.



Das blaue Rechteck markiert eine Elementarzelle dieses horizontalen quasieindimensionalen Systems. Sie enthält 7 relevante Orbitale. Die elektronischen Eigenschaften werden daher durch ein **Siebenbändermodell** beschrieben.

Hauptsächliches Ziel der Betrachtung wird sein, mögliche Ursachen eines elektrischen Dipolmoments auf den Kupferplätzen zu untersuchen. Ein solches Dipolmoment bewirkt eine Abhängigkeit der Austaushkopplung von einem äußeren elektrischen Feld und erklärt daher die Ankopplung von Licht an die magnetischen Anregungen des Systems. Dass die auf den Sprossen liegenden zentralen (blauen) und externen (grünen) Sauerstoffplätze geometrisch inäquivalent sind, suggeriert die Existenz eines Dipolmoments in Sprossenrichtung. Es bieten sich zwei Mechanismen zur Erzeugung eines Dipolmoments an:

- (1) Da ein Loch auf einem zentralen Sauerstoffplatz in zwei Richtungen hüpfen kann, ein Loch auf einem externen aber nur in eine, erwartet man für einen zentralen Platz eine geringere Lochdichte.
- (2) Falls die 2p-Elektronen auf den zentralen Plätzen eine höhere Energie als die auf den externen haben, erwartet man eine höhere Lochdichte auf den zentralen Plätzen.

Wir werden im folgenden diese beiden Mechanismen untersuchen. Dazu wird es nützlich sein, die Sauerstofforbitale wie in den Kapiteln 15 und 23 durch Wannierorbitale auszudrücken. Es stellt sich heraus, dass diese Wannierorbitale, ähnlich wie bei der Modellierung der NiO₃–Ketten in Kapitel 15, exponentiell lokalisiert sind. Dies erlaubt eine genaue Berechnung der Austauschkopplungen in

zweiter Ordnung Störungsrechnung und des Mechanismus (1) für das elektrische Dipolmoment.

Die Sprossen der Leiter kennzeichnen wir durch die ganze Zahl l, die vertikale Position der beiden Holme durch die Koordinate $n = \pm \frac{1}{2}$ und die der drei Sauerstoffionen auf den Sprossen durch die Koordinate m = -1, 0, 1. Dementsprechend nennen wir die Erzeuger der Cu–3d–Orbitale $d_{l,n,\sigma}^{\dagger}$, die der O–2p–Orbitale auf den Holmen $p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma}^{\dagger}$ und die der O–2p–Orbitale auf den Sprossen $p_{y,l,m,\sigma}^{\dagger}$, wobei $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ die Spinquantenzahl ist. Unter der Annahme gleicher Hüpfamplituden t_{pd} für alle Cu–O–Bonds lautet der Hüpfoperator für das Siebenbändermodell dann

$$\mathcal{H}_{t_{pd}} = -t_{pd} \sum_{l,n,\sigma} \Big[d^{\dagger}_{l,n,\sigma} \big(p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} - p_{x,l-\frac{1}{2},n,\sigma} + 2n(p_{y,l,0,\sigma} - p_{y,l,2n,\sigma}) \big) + h.c. \Big].$$
(28.1)

In Analogie zu Kapitel 15 wollen wir die Sauerstofforbitale im folgenden durch Wannierorbitale darstellen. Dazu müssen wir Fouriertransformationen durchführen. Die kontinuierliche Wellenzahl zum Elementarzellenindex l werden wir k nennen. Die diskrete Wellenzahl zum Holmenindex n nennen wir $p = 0, \pi$ und die diskrete Wellenzahl zur Koordinate m nennen wir $q = 0, \pm \frac{2\pi}{3}$. Für L Elementarzellen haben wir dann die folgenden Fourierdarstellungen:

$$d_{l,n,\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{k,p} d_{k,p,\sigma}^{\dagger} e^{-i(kl+pn)}, \qquad (28.2)$$

$$p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{k,p} p_{x,k,p,\sigma} e^{i(k(l+\frac{1}{2})+pn)}$$
(28.3)

und

$$p_{y,l,m,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3L}} \sum_{k,q} p_{y,k,q,\sigma} e^{i(kl+qm)}.$$
 (28.4)

Die unitären Transformationen (28.2-4) haben die Umkehrungen

$$d_{k,p,\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{l,n} d_{l,n,\sigma}^{\dagger} e^{i(kl+pn)}, \qquad (28.5)$$

$$p_{x,k,p,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{l,n} p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} e^{-i(k(l+\frac{1}{2})+pn)}$$
(28.6)

und

$$p_{y,k,q,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3L}} \sum_{l,m} p_{y,l,m,\sigma} e^{-i(kl+qm)}.$$
 (28.7)

Um mittels Einsetzen von (28.2-4) in (28.1) in die Wellenzahldarstellung zu gehen, ist es nützlich, für den Faktor $2n = \pm 1$ in (28.1) die Darstellung $2n = e^{i\pi n}/i$ zu verwenden. Man erhält so schließlich

$$\mathcal{H}_{t_{pd}} = -t_{pd} \sum_{k,p,\sigma} \left[d^{\dagger}_{k,p,\sigma} i \left(2 \sin \frac{k}{2} \, p_{x,k,p,\sigma} - \sqrt{\frac{1}{2} + \sin^2 \frac{p}{2}} \left(p_{y,k,\frac{2\pi}{3},\sigma} - e^{ip} \, p_{y,k,-\frac{2\pi}{3},\sigma} \right) \right) + h.c. \right].$$
(28.8)

Die normierten hybridisierenden Wannierfunktionen in Wellenzahldarstellung sind daher

$$w_{k,p,\sigma} = i \left[2\sin\frac{k}{2} p_{x,k,p,\sigma} - \sqrt{\frac{1}{2} + \sin^2\frac{p}{2}} \left(p_{y,k,\frac{2\pi}{3},\sigma} - e^{ip} p_{y,k,-\frac{2\pi}{3},\sigma} \right) \right] / f(k,p)$$
(28.9)

mit dem Formfaktor (Normierungsfaktor)

$$f(k,p) = \sqrt{1 + 2\sin^2\frac{p}{2} + 4\sin^2\frac{k}{2}},$$
(28.10)

womit der Hüpfoperator die einfache Gestalt

$$\mathcal{H}_{t_{pd}} = -t_{pd} \sum_{k,p,\sigma} \left[f(k,p) \, d^{\dagger}_{k,p,\sigma} w_{k,p,\sigma} + h.c. \right]$$
(28.11)

annimmt.

Die **hybridisierenden Wannierorbitale in Ortsdarstellung** sind den Cu-Plätzen zugeordnet und ergeben sich durch die Fourierrücktransformation

$$w_{k,p,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{l,n} w_{l,n,\sigma} e^{-i(kl+pn)}.$$
 (28.12)

Nach Einsetzen von (28.5) und (28.12) in (28.11) erhält man schließlich

$$\mathcal{H}_{t_{pd}} = -t_{pd} \sum_{l,\Delta l,n,\Delta n,\sigma} T_{\Delta l,\Delta n} \left[d^{\dagger}_{l,n,\sigma} w_{l+\Delta l,(-1)^{\Delta n} n,\sigma} + h.c \right]$$
(28.13)

mit den Amplitudenfaktoren

$$T_{\Delta l,\Delta n} = \frac{1}{2L} \sum_{k,p} f(k,p) e^{-i(k\Delta l + p\Delta n)}$$

= $\frac{1}{2} \int_0^{\pi} \frac{dk}{\pi} (f(k,0) + (-1)^{\Delta n} f(k,\pi)) \cos k\Delta l.$ (28.14)

Hierbei ist Δl eine beliebige ganze Zahl und Δn durchläuft die Werte 0 und 1.

Da der Formfaktor vollständig analytisch für reelle k ist, fallen die Amplitudenfaktoren $T_{\Delta l,\Delta n}$ exponentiell mit dem Hüpfabstand Δl ab. **Die Wannierorbitale** w sind daher sehr gut lokalisiert, viel besser als für ein die grünen Sauerstoffionen nicht enthaltenden Fünfbändermodell und auch besser als beim CuO₂– Quadratgitter (siehe Kapitel 15). Die numerischen Werte der Amplitudenfaktoren (28.14) sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 28.1 (Amplitudenfaktoren T)

	$\Delta l = 0$	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = \pm 2$
$\Delta n = 0$	$1,\!9452$	-0,2652	-0,0201
$\Delta n = 1$	-0,2676	-0,0380	-0,0083

Die Amplitudenfaktoren bis zu ersten Nachbarn $(T_{0,0}^2+T_{0,1}^2+2T_{1,0}^2)$ erfüllen die Summenregel

$$\sum_{\Delta l,\Delta n} T_{\Delta l,\Delta n}^2 = 4 \tag{28.15}$$

zu besser als 1 Prozent.

Um die Wannierorbitale in Ortsdarstellung auf der Leiter zu veranschaulichen, muss man in die Umkehrung von (28.12) die Beziehung (28.9) und in diese die Darstellungen (28.6) und (28.7) einsetzen und erhält schließlich

$$w_{l,n,\sigma} = \sum_{\Delta l} \left[\sum_{\Delta n} c_{x,\Delta l,\Delta n} \, p_{x,l+\Delta l+\frac{1}{2},(-1)^{\Delta n}n,\sigma} + \sum_{m} c_{y,\Delta l,n,m} \, p_{y,l+\Delta l,m,\sigma} \right] \tag{28.16}$$

mit den Koeffizienten

$$c_{x,\Delta l,\Delta n} = \frac{1}{2} \sum_{p} (-1)^{\Delta n p/\pi} (I_{c,p,\Delta l} - I_{c,p,\Delta l+1})$$
(28.17)

und

$$c_{y,\Delta l,n,m} = \sum_{p} \frac{(2n)^{p/\pi}}{\sqrt{3}} \sqrt{1 + 2\sin^2\frac{p}{2}} \sin(\frac{p}{2} - \frac{2\pi m}{3}) I_{c,p,\Delta l},$$
 (28.18)

wobe
i ${\cal I}$ das Wellenzahlen
integral

$$I_{c,p,\Delta l} = \int_0^\pi \frac{dk}{\pi} \frac{\cos k\Delta l}{f(k,p)}$$
(28.19)

bezeichnet. Die Werte dieses Integrals fallen mit ganzzahligen Δl exponentiell ab, wodurch die **exponentiell gute Lokalisierung der Wannierorbitale** bestätigt wird.



In der vorseitigen Figur ist das zu dem roten Cu–Platz gehörige Wannierorbital veranschaulicht. Die Beträge der Amplituden $c_{x,\Delta l,\Delta n}$ und $c_{y,\Delta l,n,m}$ sind als Dezimalbrüche angegeben und deren Vorzeichen sind durch die Vorzeichen in den 2p–Orbitalen gekennzeichnet.

Die Sauerstofforbitale auf den vier nächsten Nachbarplätzen tragen 97,7% des Gewichts. Bemerkenswert ist, dass die 3 in der Leiter liegenden Nachbarorbital jedoch deutlich mehr, nämlich 30,5%. Wie schon oben angedeutet erklärt sich das daraus, dass die Löcher auf den schwächer besetzten Sauerstoffplätzen auf benachbarte Kupferplätze weiterhüpfen können. Die Asymmetrie in der Besetzung der beiden Orbitale $p_{y,l,1}$ und $p_{y,l,0}$ liefert einen ersten Mechanismus zur Erzeugung von elektrischen Dipolmomenten in der Leiter.

Neben den beiden hybridisierenden Wannierorbitalen $w_{l,\pm\frac{1}{2},\sigma}$ gibt es 3 dazu orthogonale **nicht hybridisierende Wannierorbitale**, die man in Wellenzahldarstellung leicht als

$$u_{k,\sigma} = p_{y,k,0,\sigma} \tag{28.20}$$

und (auch hier für $p = 0, \pi$)

$$v_{k,p,\sigma} = \left[\sqrt{1 + 2\sin^2 \frac{p}{2}} p_{x,k,p,\sigma} + \sqrt{2}\sin \frac{k}{2} \left(p_{y,k,\frac{2\pi}{3},\sigma} - e^{ip} p_{y,k,-\frac{2\pi}{3},\sigma}\right)\right] / f(k,p)$$
(28.21)

identifiziert.

Als zweiten Beitrag zur Modellierung der Leiter betrachten wir nun den **Hamilton**opertor der Sauerstofforbitale

$$\mathcal{H}_{\epsilon} = \sum_{l,\sigma} \left[\left(\epsilon - \frac{\Delta\epsilon}{5}\right) \left(\sum_{n} p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma}^{\dagger} p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} + \sum_{m} p_{y,l,m,\sigma}^{\dagger} p_{y,l,m,\sigma} \right) + \Delta\epsilon p_{y,l,0,\sigma}^{\dagger} p_{y,l,0,\sigma} \right].$$

$$(28.22)$$

Hier berücksichtigen wir mittels der Energie $\Delta \epsilon > 0$, dass die Orbitale $p_{y,l,0,\sigma}$ ein höheres **Madelungpotential** als die anderen Sauerstofforbitale besitzen. Die Parametrisierung in (28.22) wurde so vorgenommen, dass der Schwerpunkt der 5 Orbitale nicht von $\Delta \epsilon$ abhängt. Im folgenden werden wir den Operator (28.22) durch die 5 Wannierorbitale ausdrücken.

Durch Inversion der Gleichungen (28.9), (28.20) und (28.21) erhalten wir zunächst die Beziehungen

$$p_{x,k,p,\sigma} = \left[\sqrt{1 + 2\sin^2\frac{p}{2}} v_{k,p,\sigma} - 2i\sin\frac{k}{2} w_{k,p,\sigma}\right] / f(k,p),$$
(28.23)

 $p_{y,k,0,\sigma} = u_k \tag{28.24}$

und

$$p_{y,k,q,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p} \left[\left(2\sin\frac{k}{2} v_{k,p,\sigma} + i\sqrt{1 + 2\sin^2\frac{p}{2}} w_{k,p,\sigma} \right) \\ \left(\sin\frac{p}{2} + \cos\frac{p}{2}\operatorname{sign} q \right) \right] / f(k,p) \qquad (q = \pm\frac{2\pi}{3}).$$
(28.25).

Zur Rücktransformation in die Ortsraumdarstellung mittels (28.3,4) braucht man neben der Gleichung (28.12) die Gleichungen

$$v_{k,p,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{l,n} v_{l,n,\sigma} e^{-i(kl+pn)}$$
(28.26)

und

$$u_{k,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l} u_{l,\sigma} e^{-ikl}.$$
(28.27)

Die Koeffizienten für die Rücktransformation

$$b_{x,v,\Delta l,\Delta n} = \frac{1}{2} \sum_{p} e^{ip\Delta n} \sqrt{1 + 2\sin^{2}\frac{p}{2}} I_{c,p,\Delta l}$$

$$b_{x,w,\Delta l,\Delta n} = \sum_{p} e^{ip\Delta n} I_{s,p,\Delta l}$$

$$b_{y,v,\Delta l,0,n} = 2 \operatorname{sign} n I_{s,\pi,\Delta l} / \sqrt{3}$$

$$b_{y,v,\Delta l,\pm 1,n} = -\sum_{p} (\pm \delta_{p,0} + \delta_{p,\pi} \operatorname{sign} n / \sqrt{3}) I_{s,p,\Delta l}$$

$$b_{y,w,\Delta l,0,n} = \operatorname{sign} n I_{c,\pi,\Delta l}$$

$$b_{y,w,\Delta l,\pm 1,n} = -\frac{1}{2} \sum_{p} (\pm \delta_{p,0} + \delta_{p,\pi} \operatorname{sign} n / \sqrt{3}) \sqrt{1 + 2\sin^{2}\frac{p}{2}} I_{c,p,\Delta l}$$
(28.28)

enthalten die beiden Integrale (28.19) und

$$I_{s,p,\Delta l} = \int_0^\pi \frac{dk}{\pi} \frac{\sin\frac{k}{2}\sin k\Delta l}{f(k,p)}.$$
(28.29)

Wir erhalten damit schließlich

$$p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} = \sum_{l',n'} \left[b_{x,v,l+\frac{1}{2}-l',n-n'} \, v_{l',n',\sigma} + b_{x,w,l+\frac{1}{2}-l',n-n'} \, w_{l',n',\sigma} \right] \tag{28.30}$$

und

$$p_{y,l,m,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3}} u_l + \sum_{l',n'} \left[b_{y,v,l-l',m,n'} v_{l',n',\sigma} + b_{y,w,l-l',m,n'} w_{l',n',\sigma} \right].$$
(28.31)

Die Werte des Wellenzahlen integrals (28.29) fallen mit ganzahligen Δl nicht exponentiell ab, sondern verhalten sich asymptotisch wie

$$I_{s,p,\Delta l} \sim -\frac{(-1)^{\Delta l}}{\pi \Delta l \sqrt{5 + 2\sin^2 \frac{p}{2}}} + O[(\Delta l)^3].$$
 (28.32)

Man beachte, dass die in (28.30) vorkommenden Wellenzahlintegrale das Argument $\Delta l + \frac{1}{2}$ haben. Für diese Argumente kehren sich die Asymptotiken um: Die Integrale $I_{s,p,\Delta l+\frac{1}{2}}$ fallen mit ganzzahligen Δl exponentiell ab, während die I_c -Integrale die Asympotik

$$I_{c,p,\Delta l+\frac{1}{2}} \sim \frac{(-1)^{\Delta l}}{\pi(\Delta l+\frac{1}{2})\sqrt{5+2\sin^2\frac{p}{2}}} + O[(\Delta l)^3].$$
 (28.33)

besitzen.

Wir haben jetzt alle Vorbereitungen getroffen, um den Operator (28.22) durch die Wannierorbitale auszudrücken. Der erste Term in (28.22) ordnet allen 5 Wannierorbitalen die Energie ϵ zu, denn es gilt

$$\sum_{l} \left(\sum_{n} p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma}^{\dagger} p_{x,l+\frac{1}{2},n,\sigma} + \sum_{m} p_{y,l,m,\sigma}^{\dagger} p_{y,l,m,\sigma} \right)$$

$$= \sum_{k} \left(\sum_{p} p_{x,k,p,\sigma}^{\dagger} p_{x,k,p,\sigma} + \sum_{q} p_{y,k,q,\sigma}^{\dagger} p_{y,k,q,\sigma} \right)$$

$$= \sum_{k} \left(u_{k,\sigma}^{\dagger} u_{k,\sigma} + \sum_{p} w_{x,k,p,\sigma}^{\dagger} w_{x,k,p,\sigma} + \sum_{q} v_{y,k,q,\sigma}^{\dagger} v_{y,k,q,\sigma} \right)$$

$$= \sum_{l} \left(u_{l,\sigma}^{\dagger} u_{l,\sigma} + \sum_{n} w_{x,l,n,\sigma}^{\dagger} w_{x,l,n,\sigma} + \sum_{m} v_{y,l,m,\sigma}^{\dagger} v_{y,l,m,\sigma} \right).$$

$$(28.34)$$

Der zweite Term, der proportional zu $\Delta \epsilon$ ist, **spaltet die Wannierorbitale** energetisch auf und vermischt sie. Man erhält unter Vernachlässigung der Terme, die Orbitale verschiedener Leitersprossen vermischen und deren Gewichte vergleichsweise klein sind,

$$\sum_{l} p_{y,l,0,\sigma}^{\dagger} p_{y,l,0,\sigma} = \sum_{l} \left[0.3333 \, u_{l,\sigma}^{\dagger} u_{l,\sigma} + \sum_{n} \left(0.2182 \, w_{l,n,\sigma}^{\dagger} w_{l,n,\sigma} + 0.1151 \, v_{l,n,\sigma}^{\dagger} v_{l,n,\sigma} \right) + \sum_{n} 0.2667 \, \text{sign} \, n \left(w_{l,n,\sigma}^{\dagger} u_{l,\sigma} + h.c. \right) - \sum_{n} 0.2182 \, w_{l,n,\sigma}^{\dagger} w_{l,-n,\sigma} \right].$$
(28.35)

Für die erwähnte Erhöhung der Lochdichte auf den zentralen Sauerstoffplätzen bei positivem $\Delta \epsilon$ ist in der Wannierdarstellung die Beimischung des nicht hybridisierenden Orbitals u zum hybridisierenden Orbital w in (28.35) essentiell. Man beachte dazu insbesondere die Vorzeichen in den Formeln

$$w_{l,\frac{1}{2}} = c_{w,1} p_{y,l,1} + c_{w,0} p_{y,l,0} + c_{w,-1} p_{y,l,-1} + \dots$$

$$= -0,5523 p_{y,l,1} + 0,4620 p_{y,l,0} + 0,0903 p_{y,l,-1} + \dots$$

$$u_l = c_u (p_{y,l,1} + p_{y,l,0} + p_{y,l,-1}) = 0,5774 (p_{y,l,1} + p_{y,l,0} + p_{y,l,-1}).$$
(28.36)

Wir zerlegen den Hamiltonoperator der Leiter in Wannierdarstellung jetzt in einen lokalen Anteil und einen intersite–Anteil mit der Absicht, die Austauschkopplung nach exakter Lösung des lokalen Anteils mittels Störungsrechnung zweiter Ordnung nach dem intersite–Anteil zu berechnen. Wenn wir gleichzeitig zur Lochdarstellung übergehen, lautet der lokale Hamiltonoperator für einen Platz $l, n = +\frac{1}{2}$ mit den Orbitalen $d_{\sigma} = d_{l,\frac{1}{2},\sigma}, w_{\sigma} = w_{l,\frac{1}{2},\sigma}$ und $u_{\sigma} = u_{l,\sigma}$

$$\mathcal{H}_{0} = t_{pd} \cdot T_{0,0} \cdot \sum_{\sigma} (d_{\sigma}^{\dagger} w_{\sigma} + w_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}) + \left(\Delta + \frac{\Delta \epsilon}{5}\right) \sum_{\sigma} (w_{\sigma}^{\dagger} w_{\sigma} + u_{\sigma}^{\dagger} u_{\sigma}) - \Delta \epsilon \sum_{\sigma} \left(0,3333 \, u_{\sigma}^{\dagger} u_{\sigma} + 0,2182 \, w_{\sigma}^{\dagger} w_{\sigma} + 0,2667 \left(w_{\sigma}^{\dagger} u_{\sigma} + u_{\sigma}^{\dagger} w_{\sigma}\right)\right) \quad (28.37) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}.$$

Als Modellparameter wählen wir konventionelle Werte:

$$t_{pd} = 1,3 \,\mathrm{eV}, \quad \Delta = 3,5 \,\mathrm{eV}, \quad U = 8 \,\mathrm{eV}.$$
 (28.38)

Hier ist Δ die Ladungstransferenergie und U die Hubbardsche Coulombenergie. Den Wert für $\Delta \epsilon$ kann man anhand der Madelungenergien in der Größenordnung von 1 eV abschätzen, aber wir behandeln ihn als variablen Parameter.

Hier ist die Bemerkung am Platz, dass der lokale Hamiltonoperator für den Platz $l, n = -\frac{1}{2}$ wegen des gemeinsamen Orbitals u nicht unabhängig vom Hamiltonoperator (28.37) für den Platz $l, n = +\frac{1}{2}$ ist. Daher müsste man strenggenommen die beiden lokalen Probleme auf einer Sprosse simultan behandeln. Wir umgehen hier diese Komplikation in der Erwartung, dass der damit verbundene Fehler aufgrund der geringen Beimischung von u vernachlässigbar ist. Ähnliches gilt für die Vernachlässigung des laut Tabelle 28.1 nur schwach beigemischten Orbitals $w_{l,-\frac{1}{2}}$ in (28.37).

Für die störungstheoretische Berechnung der Austauschkopplung braucht man den Grundzustand des lokalen Hamiltonoperators (28.27) für 1 Loch, den wir " $|spin\rangle$ " nennen, sowie seine Eigenzustände für 2 Löcher, die wir " $|loch\rangle$ " nennen, und den trivialen Eigenzustand ohne Loch als Zwischenzustände der Störungsrechnung. Elektrische Dipolmomente in diesen Zuständen bewirken eine lineare Variation ihrer Energien und damit der Austauschkopplung längs der Holmen von einem parallel zu den Sprossen angelegten **elektrischen Feld** E_{\perp} . Für die Austauschkopplung längs der Sprossen mittelt sich diese lineare Abhängigkeit heraus, weil die Dipolmomente der Zwischenzustände auf den beiden Sprossenplätzen entgegengesetzte Richtung haben.

Der Grundzustand mit einem Loch und $S_z = \sigma$ hat die Gestalt

$$|\text{spin},\sigma\rangle = (a_d \, d^{\dagger}_{-\sigma} + a_w \, w^{\dagger}_{-\sigma} + a_u \, u^{\dagger}_{-\sigma})|\,0\rangle \tag{28.39}$$

wo $|0\rangle$ der lochfreie Zustand ist und die drei Erzeuger Löcher in den entsprechenden Zuständen erzeugen. Unter Berücksichtigung von (28.36) erhält man für die Lochdichten auf den Sauerstoffplätzen m = 1 und m = 0 die Formel

$$\langle n_m \rangle_{\rm spin} = |a_w \, c_{w,m} + a_u \, c_u|^2.$$
 (28.40)

Der Sektor mit 2 Löchern und $S_z = 0$ enthält neun Eigenzustände, von denen sechs Singuletts und drei Tripletts sind. (Die Zahl der Tripletts erkennt man leicht durch Betrachtung der Sektoren $S_z = \pm 1$.) Diese Zustände haben die Gestalt

$$\begin{aligned} \operatorname{loch} \rangle &= \left(b_{dd} \, d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} + b_{dw} \, d_{\uparrow}^{\dagger} w_{\downarrow}^{\dagger} + b_{wd} \, w_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} + b_{ww} \, w_{\uparrow}^{\dagger} w_{\downarrow}^{\dagger} \\ &+ b_{du} \, d_{\uparrow}^{\dagger} u_{\downarrow}^{\dagger} + b_{ud} \, u_{\uparrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} + b_{wu} \, w_{\uparrow}^{\dagger} u_{\downarrow}^{\dagger} + b_{uw} \, u_{\uparrow}^{\dagger} w_{\downarrow}^{\dagger} + b_{uu} \, u_{\uparrow}^{\dagger} u_{\downarrow}^{\dagger} \right) | \, 0 \rangle. \end{aligned}$$

$$(28.41)$$

Hiermit ergibt sich für die Lochdichten auf den Sauerstoffplätzen die Formel

$$\langle n_m \rangle_{\text{loch}} = |b_{wd} c_{w,m} + b_{ud} c_u|^2 + |b_{ww} c_{w,m} + b_{uw} c_u|^2 + |b_{wu} c_{w,m} + b_{uu} c_u|^2.$$
(28.42)

In der Wannierdarstellung berechnet man die Austauschkopplung zwischen nächsten Nachbarn auf einem Holm mittels zweiter Ordnung Störungsrechnung nach dem Hüpfamplitudenfaktor $T_{1,0}$. Für die **lineare Variation der Energienenner** $\Delta E(>0)$ mit dem elektrischen Feld E_{\perp} erhält man

$$\Delta E = \Delta E_0 + \left(\langle n_1 \rangle_{\text{loch}} - \langle n_0 \rangle_{\text{loch}} - 2(\langle n_1 \rangle_{\text{spin}} - \langle n_0 \rangle_{\text{spin}}) \right) \cdot d_{\text{Cu-O}} \cdot E_\perp, \quad (28.43)$$

wo $d_{\text{Cu}-\text{O}}$ der Cu–O–Abstand ist. Das **Übergangsmatrixelement** für einen Spinflipprozess auf den beiden Plätzen A und B ergibt sich aus der Formel

$$M_{\sigma} =_{B} \langle 0|_{A} \langle \operatorname{loch}|d_{A,-\sigma}^{\dagger} w_{B,-\sigma} + w_{A,-\sigma}^{\dagger} d_{B,-\sigma}|\operatorname{spin}, -\sigma\rangle_{A}|\operatorname{spin}, \sigma\rangle_{B}$$

$$= - \left(a_{d}a_{w}(b_{dd} + b_{ww}) + a_{d}^{2}b_{dw} + a_{w}^{2}b_{wd} + a_{w}a_{u}b_{ud} + a_{d}a_{u}b_{uw}\right).$$
(28.44)

Weil für Triplettzwischenzustände im Zweilochsektor $M_{-\sigma} = M_{\sigma}$ und für Singulettzwischenzustände $M_{-\sigma} = -M_{\sigma}$ gilt, tragen die ersteren **ferromagnetisch** und die letzteren **antiferromagnetisch** zur Austauschkopplung bei. Die Formel für die Austauschkopplung lautet

$$J_{\parallel}(E_{\perp}) = 4 t_{pd}^2 T_{1,0}^2 \sum_{\text{loch}} \frac{M_{\sigma} M_{-\sigma}}{\Delta E(E_{\perp})}$$

= $4 t_{pd}^2 T_{1,0}^2 \sum_{\text{loch}} \frac{M_{\sigma} M_{-\sigma}}{\Delta E_0} \left(1 - \frac{\delta n \cdot d_{\text{Cu-O}} \cdot E_{\perp}}{\Delta E_0} + \dots \right)$ (28.45)
= $J_{\parallel,0} - \alpha_{\parallel} \cdot d_{\text{Cu-O}} \cdot E_{\perp} + \dots,$

wo die Summe sich über die 9 Zwischenzustände im Zweilochsektor erstreckt und δn den Faktor im Klammern in (28.43) bezeichnet. Wichtigstes Ziel unserer Analyse ist der Ladungsasymmetriefaktor α_{\parallel} in (28.45).

Die numerische Rechnung zeigt, dass von den Zwischenszuständen im Zweilochsektor nur das tiefste Singulett (das "Zhang–Rice–Singulett") und das mittlere Triplett wesentlich zur Austauschkopplung beitragen. Die Ladungsasymmetrien

$$\delta q = \langle n_1 \rangle - \langle n_0 \rangle \tag{28.46}$$

dieser beiden Zwischenzustände und des Einlochgrundzustandes sind in der folgenden Figur als Funktion des Parameters $\Delta \epsilon$ (in Einheiten eV) gezeigt.



Man erkennt, dass der Einlochgrundzustand für $\Delta \epsilon = 0$ wie erwartet ein positives δq besitzt, das jedoch recht klein ist und mit wachsendem $\Delta \epsilon$ nur leicht abnimmt. Viel größer sind die Ladungsasymmetrien für die Zweilochzwischenzustände. Beim die Austauschkopplung dominierenden Zhang-Rice-Singulett wechselt δq mit wachsendem $\Delta \epsilon$ bei etwa $\Delta \epsilon = 0,6\text{eV}$ das Vorzeichen. Man beachte, dass das schwächer beitragende Triplett angesichts seines ferromagnetischen Beitrags zur Austauschkopplung mit umgekehrtem Vorzeichen zum Faktor α_{\parallel} beiträgt und daher wegen des Anwachsens von δq den Trend des Beitrags des Zhang-Rice-Singuletts noch verstärkt. Die folgende Figur zeigt die Abhängigkeit des Faktors α_{\parallel} von $\Delta \epsilon$.



Die rote Linie zeigt eine Gerade mit der Formel

$$\alpha_{\parallel} = -0.00295 + 0.00729 \cdot \Delta\epsilon, \qquad (28.47)$$

die fast perfekt deckungsgleich mit der schwarzen Kurve der numerischen Daten ist. Wir betonen noch einmal, dass die Zweilochzwischenzustände die entscheidenen Beiträge zum Ladungszymmetriefaktor liefern. Diese Beiträge könnte eine LDA-Bandstrukturrechnung nicht angemessen beschreiben.

Schließlich zeigen wir der Vollständigkeit halber in der folgenden Figur auch die schwache Variation der Austauschkopplung $J_{\parallel,0}$ mit $\Delta \epsilon$.



Um die Ankopplung eines elektrischen Feldes an die magnetische **Sprossenkopp**lung zu verstehen, untersuchen wir im folgenden eine Leiter, die durch ein (π, π) -Phonon verzerrt ist. Die dementsprechende Verschiebung der Sauerstoffionen ist in der folgenden Figur gezeigt. Die Elementarzelle wird durch diese Deformation verdoppelt und die Hüpfamplituden im Hüpfoperator (28.1) hängen jetzt vom Cu-Platz ab und ergeben sind aus der Formel

$$t_{ln} = t_{pd} + (-1)^{l+n-\frac{1}{2}} \delta t = t_{pd} \left(1 + (-1)^{l+n-\frac{1}{2}} r \right).$$
(28.48)



Für den Übergang in die Wannierdarstellung benutzen wir dieselben Fouriertransformierten (28.2-7) wie vorher. Der Hüpfoperator (28.8) erhält einen additiven Zusatzterm proportional zu δt , in dem die Wellenzahlen k und p nicht erhalten sind und der durch

$$\mathcal{H}_{\delta t} = -\delta t \sum_{k,p,\sigma} \left[d^{\dagger}_{k,p,\sigma} \left(-2\cos\frac{k}{2} e^{ip} p_{x,k+\pi,\pi-p,\sigma} + \sqrt{\frac{1}{2} + \cos^2\frac{p}{2}} \left(e^{ip} p_{y,k+\pi,\frac{2\pi}{3},\sigma} + p_{y,k+\pi,-\frac{2\pi}{3},\sigma} \right) \right) + h.c. \right]$$
(28.49)

gegeben ist. Angesichts der Mischung der Wellenzahlen k und $k+\pi$ teilen wir die Brillouinzone in positive und negative k auf und verwenden Erzeuger $d_{k,p,\sigma}^{\dagger}$ und $d_{k-\pi,p,\sigma}^{\dagger}$ und Vernichter $p_{k,p,\sigma}$ und $p_{k-\pi,p,\sigma}$ im Intervall $0 \leq k \leq \pi$. Der gesamte Hüpfoperator hat dann die Gestalt

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_{t_{pd}} + \mathcal{H}_{\delta t} = -t_{pd} \sum_{k>0, p, \sigma} \left(d_{k, p, \sigma}^{\dagger} \, p_{k, p, \sigma} + d_{k-\pi, p, \sigma}^{\dagger} \, p_{k-\pi, p, \sigma} + h.c. \right) \quad (28.50)$$

mit den Orbitalen (man beachte, dass $p_{x,k-\pi,p,\sigma}=-\,p_{x,k+\pi,p,\sigma})$

$$p_{k,p,\sigma} = i \left[2 \sin \frac{k}{2} p_{x,k,p,\sigma} - \sqrt{\frac{1}{2} + \sin^2 \frac{p}{2}} (p_{y,k,\frac{2\pi}{3},\sigma} - e^{ip} p_{y,k,-\frac{2\pi}{3},\sigma}) \right] + r \left[2 \cos \frac{k}{2} e^{ip} p_{x,k-\pi,\pi-p,\sigma} + \sqrt{\frac{1}{2} + \cos^2 \frac{p}{2}} (e^{ip} p_{y,k-\pi,\frac{2\pi}{3},\sigma} + p_{y,k-\pi,-\frac{2\pi}{3},\sigma}) \right]$$
(28.51)

und

$$\begin{split} p_{k-\pi,p,\sigma} &= i \Big[-2\cos\frac{k}{2} \, p_{x,k-\pi,p,\sigma} \\ &- \sqrt{\frac{1}{2} + \sin^2\frac{p}{2}} (p_{y,k-\pi,\frac{2\pi}{3},\sigma} - e^{ip} \, p_{y,k-\pi,-\frac{2\pi}{3},\sigma}) \Big] \\ &+ r \Big[-2\sin\frac{k}{2} \, e^{ip} \, p_{x,k,\pi-p,\sigma} \\ &+ \sqrt{\frac{1}{2} + \cos^2\frac{p}{2}} (e^{ip} \, p_{y,k,\frac{2\pi}{3},\sigma} + p_{y,k,-\frac{2\pi}{3},\sigma}) \Big]. \end{split}$$
(28.52)

Es gibt jetzt für jedes k im Intervall $0 \leq k \leq \pi$ vier hybridisierende Zustände (28.51-52), die weder normiert noch orthogonal zueinander sind. Man findet allerdings, dass die beiden Paare $(p_{k,0}, p_{k-\pi,\pi})$ und $(p_{k-\pi,0}, p_{k,\pi})$ orthogonal aufeinander stehen, und daher bleibt nur die Aufgabe, diese beiden Paare zu orthonormieren. Ihre Gramschen Matrizen sind durch die Antikommutatoren

$$R_{c} = \left\{ \begin{pmatrix} p_{k,0} \\ p_{k-\pi,\pi} \end{pmatrix}, \circ \left(p_{k,0}^{\dagger} \quad p_{k-\pi,\pi}^{\dagger} \right) \right\}_{+} \\ = \begin{pmatrix} 1 + 4\sin^{2}\frac{k}{2} + r^{2}(3 + 4\cos^{2}\frac{k}{2}) & 8ir \\ -8ir & 3 + 4\cos^{2}\frac{k}{2} + r^{2}(1 + 4\sin^{2}\frac{k}{2}) \end{pmatrix}$$
(28.53)

und

$$R_{s} = \left\{ \begin{pmatrix} p_{k-\pi,0} \\ p_{k,\pi} \end{pmatrix}, \circ \left(p_{k-\pi,0}^{\dagger} & p_{k,\pi}^{\dagger} \right) \right\}_{+} \\ = \begin{pmatrix} 1 + 4\cos^{2}\frac{k}{2} + r^{2}(3 + 4\sin^{2}\frac{k}{2}) & 8ir \\ -8ir & 3 + 4\sin^{2}\frac{k}{2} + r^{2}(1 + 4\cos^{2}\frac{k}{2}) \end{pmatrix}$$
(28.54)

gegeben. Durch Multiplikation der Gleichungen (28.53) bzw. (28.54) mit der inversen Wurzel aus der betreffenden Matrix R_c bzw. R_s von links und von rechts erhält man orthonormierte Wannierorbitale

$$\begin{pmatrix} w_{k,0} \\ w_{k-\pi,\pi} \end{pmatrix} = R_c^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} p_{k,0} \\ p_{k-\pi,\pi} \end{pmatrix}$$
(28.55)

und

$$\begin{pmatrix} w_{k-\pi,0} \\ w_{k,\pi} \end{pmatrix} = R_s^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} p_{k-\pi,0} \\ p_{k,\pi} \end{pmatrix}, \qquad (28.56)$$

die kanonische Vertauschungsrelationen erfüllen.

Um aus den R-Matrizen die Wurzeln zu ziehen, müssen wir sie diagonalisieren. Ihre Eigenwerte sind

$$\epsilon_{c,\pm} = 4(1+r^2) \pm w_c \quad \epsilon_{s,\pm} = 4(1+r^2) \pm w_s,$$
 (28.57)

mit den Abkürzungen

$$w_c = \sqrt{(1 - 4\cos^2\frac{k}{2})^2(1 - r^2)^2 + 64r^2}$$

$$w_s = \sqrt{(1 - 4\sin^2\frac{k}{2})^2(1 - r^2)^2 + 64r^2}.$$
(28.58)

Man erkennt, dass es jeweils an einem k–Punkt eine in r lineare Niveauabstoßung der Eigenwerte gibt, für R_c im Punkt $k = \frac{2\pi}{3}$ und für R_s im Punkt $k = \frac{\pi}{3}$.

Zu diesen Eigenwerten gehören (noch nicht normierte) Eigenvektoren

$$u_{c,\pm} = \begin{pmatrix} -8ir\\ (1-4\cos^2\frac{k}{2})(1-r^2) \mp w_c \end{pmatrix}$$

$$u_{s,\pm} = \begin{pmatrix} -8ir\\ (1-4\sin^2\frac{k}{2})(1-r^2) \mp w_s \end{pmatrix},$$
 (28.59)

deren Normquadrate durch

$$|u_{c,\pm}|^2 = 2 w_c \left(w_c \mp (1 - 4\cos^2 \frac{k}{2})(1 - r^2) \right) |u_{s,\pm}|^2 = 2 w_s \left(w_s \mp (1 - 4\sin^2 \frac{k}{2})(1 - r^2) \right)$$
(28.60)

gegeben sind. Für die entsprechenden inversen Normquadrate findet man die Formeln

$$\frac{1}{|u_{c,\pm}|^2} = \frac{w_c \pm (1 - 4\cos^2\frac{\kappa}{2})(1 - r^2)}{128 w_c r^2}$$

$$\frac{1}{|u_{s,\pm}|^2} = \frac{w_s \pm (1 - 4\sin^2\frac{k}{2})(1 - r^2)}{128 w_c r^2}.$$
(28.61)

Damit können die Wurzeln aus den Gramschen Matrizen als

$$R_x^{\frac{1}{2}} = \epsilon_{x,+}^{\frac{1}{2}} \frac{u_{x,+} \circ u_{x,+}^*}{|u_{x,+}|^2} + \epsilon_{x,-}^{\frac{1}{2}} \frac{u_{x,-} \circ u_{x,-}^*}{|u_{x,-}|^2}$$
(28.62)

 $\left(x=c,s\right)$ ausgedrückt werden. Mittels der Funktionen

$$\Delta_x(k) = \frac{\epsilon_{x,+}^{\frac{1}{2}} + \epsilon_{x,-}^{\frac{1}{2}}}{2} = \frac{w_x}{\epsilon_{x,+}^{\frac{1}{2}} - \epsilon_{x,-}^{\frac{1}{2}}}$$
(28.63)

nehmen diese Wurzeln die sehr kompakte Gestalt

$$R_{c}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \Delta_{c}(k) + \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k)} & \frac{4ir}{\Delta_{c}(k)} \\ \frac{-4ir}{\Delta_{c}(k)} & \Delta_{c}(k) - \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k)} \end{pmatrix}$$
(28.64)

und

$$R_{s}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \Delta_{s}(k) + \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k)} & \frac{4ir}{\Delta_{s}(k)} \\ \frac{-4ir}{\Delta_{s}(k)} & \Delta_{s}(k) - \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k)} \end{pmatrix}$$
(28.65)

an.

Der Hüpfoperator (28.50) kann nun nach Multiplikation der Gleichungen (28.55-56) von rechts mit $R_c^{\frac{1}{2}}$ bzw. $R_s^{\frac{1}{2}}$ durch die Wannierorbitale ausgedrückt werden. Die Fourierrücktransformation ergibt dann schließlich

$$\mathcal{H}_{t} = -t_{pd} \sum_{l,\Delta l,n,\Delta n,\sigma} \left(T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(r) + r(-1)^{l} \operatorname{sign} n \cdot T^{i}_{\Delta l,\Delta n}(r) \right) \\ \cdot \left[d^{\dagger}_{l,n,\sigma} w_{l-\Delta l,(-1)^{\Delta n}n,\sigma}(r) + h.c. \right].$$
(28.66)

Hier ist der homogene (untergitterunabhängige) Term T^h des Hüpffaktors durch

$$T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(r) = \int_{0}^{\pi} \frac{dk}{4\pi} e^{ik\Delta l} \left[\left(\Delta_{c}(k,r) + \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k,r)} \right) + (-1)^{(\Delta l+\Delta n)} \left(\Delta_{c}(k,r) - \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k,r)} \right) + (-1)^{\Delta l} \left(\Delta_{s}(k,r) + \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k,r)} \right) + (-1)^{\Delta n} \left(\Delta_{s}(k,r) - \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k,r)} \right) \right]$$

$$(28.67)$$

gegeben. Dieser Term variiert bei kleinen r quadratisch in r. Da wir nur an linearen Effekten in r interessiert sind, genügt uns $T^h_{\Delta l,\Delta n}(0)$, das identisch mit den Amplituden $T_{\Delta l,\Delta n}$ in (28.14) ist und dessen Werte in Tabelle (28.1) gegeben sind.

Der inhomogene (untergitterabhängige) Term spiegelt in der erwarteten Weise die Untergitterstruktur der verzerrten Leiter wieder. Er ist proportional zu r und der Faktor T^i berechnet sich aus der Formel

$$T^{i}_{\Delta l,\Delta n} = \int_{0}^{\pi} \frac{dk}{\pi} e^{ik\Delta l} \Big[\frac{1 + (-1)^{\Delta l + \Delta n}}{\Delta_{c}(k,r)} + \frac{(-1)^{\Delta l} + (-1)^{\Delta n}}{\Delta_{s}(k,r)} \Big].$$
(28.68)

Dieser Faktor verknüpft nur Plätze auf demselben Untergitter und seine Werte für r = 0 sind in der folgenden Tabelle gezeigt.

	$\Delta l = 0$	$\Delta l = \pm 1$	$\Delta l = \pm 2$
$\Delta n = 0$	2,0584	0	0,0222
$\Delta n = 1$	0	0,0412	0

Tabelle 28.2 (Amplitudenfaktoren T^i)

Die Amplituden der verzerrten Leiter in (28.66) erfüllen die Summenregel

$$\sum_{\Delta l=-\infty}^{\infty} \sum_{\Delta n=0}^{1} \left(T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(r) + r(-1)^{l} \operatorname{sign} n \cdot T^{i}_{\Delta l,\Delta n}(r) \right)^{2} = 4 \left(1 + r(-1)^{l} \operatorname{sign} n \right)^{2}.$$
(28.69)

Man muss beachten, dass in (28.66) nicht nur die Amplitudenfaktoren vom Verzerrungsparameter r abhängen, sondern auch die Wannierorbitale. Wir müssen daher auch die inversen Wurzeln $R_x^{-\frac{1}{2}}$ berechnen. Mit den Formeln

$$\det R_c = (1 + 4\sin^2 \frac{k}{2})(3 + 4\cos^2 \frac{k}{2})(1 - r^2)^2$$

$$\det R_s = (1 + 4\cos^2 \frac{k}{2})(3 + 4\sin^2 \frac{k}{2})(1 - r^2)^2$$
(28.70)

erhält man angesichts (28.64-65) sogleich

$$R_{c}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \Delta_{c}(k) - \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k)} & \frac{-4ir}{\Delta_{c}(k)} \\ \frac{4ir}{\Delta_{c}(k)} & \Delta_{c}(k) + \frac{(1-4\cos^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{c}(k)} \end{pmatrix} (\det R_{c})^{-\frac{1}{2}}$$
(28.71)

und

$$R_{s}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \Delta_{s}(k) - \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k)} & \frac{-4ir}{\Delta_{s}(k)} \\ \frac{4ir}{\Delta_{s}(k)} & \Delta_{s}(k) + \frac{(1-4\sin^{2}\frac{k}{2})(1-r^{2})}{2\Delta_{s}(k)} \end{pmatrix} (\det R_{s})^{-\frac{1}{2}}.$$
(28.72)

Nach Einsetzen dieser Matrizen in (28.55-56) erhält man schließlich mit (28.51-52) und (28.6-7) zu (28.16) den in r linearen additiven Zusatzterm

$$\delta w_{l,n,\sigma} = r \sum_{\Delta l} \left[\sum_{\Delta n} c_{x,\Delta l,\Delta n,l,n}^{(1)} p_{x,l+\Delta l+\frac{1}{2},(-1)^{\Delta n}n,\sigma} + \sum_{m} c_{y,\Delta l,l,n,m}^{(1)} p_{y,l+\Delta l,m,\sigma} \right]$$

$$(28.73)$$

 mit

$$c_{x,\Delta l,\Delta n,l,n}^{(1)} = (-1)^{l} \operatorname{sign} n \int_{0}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} e^{-i(\Delta l + \frac{1}{2})} \left[\left(i \sin \frac{k}{2} (\Delta_{c}(k) - \frac{7 + 4 \cos^{2} \frac{k}{2}}{2\Delta_{c}(k)}) + \cos \frac{k}{2} (-1)^{\Delta l + \Delta n} (\Delta_{c}(k) - \frac{9 - 4 \cos^{2} \frac{k}{2}}{2\Delta_{c}(k)}) \right) / \sqrt{\det R_{c}} + \left(\cos \frac{k}{2} (-1)^{\Delta l} (\Delta_{s}(k) - \frac{7 + 4 \sin^{2} \frac{k}{2}}{2\Delta_{s}(k)}) + i \sin \frac{k}{2} (-1)^{\Delta n} (\Delta_{s}(k) - \frac{9 - 4 \sin^{2} \frac{k}{2}}{2\Delta_{s}(k)}) \right) / \sqrt{\det R_{s}} \right]$$

$$(28.74)$$

und

$$c_{y,\Delta l,l,n,m}^{(1)} = (-1)^{l} \int_{0}^{\pi} \frac{dk}{4\pi} e^{-i\Delta l} \\ \left[(2 - 3m^{2}) \left((-1)^{\Delta l} (\Delta_{c}(k) - \frac{9 - 4\cos^{2}\frac{k}{2}}{2\Delta_{c}(k)}) / \sqrt{\det R_{c}} + (\Delta_{s}(k) - \frac{9 - 4\sin^{2}\frac{k}{2}}{2\Delta_{s}(k)}) / \sqrt{\det R_{s}} \right) \\ - m \operatorname{sign} n \left((\Delta_{c}(k) - \frac{7 + 4\cos^{2}\frac{k}{2}}{2\Delta_{c}(k)}) / \sqrt{\det R_{c}} + (-1)^{\Delta l} (\Delta_{s}(k) - \frac{7 + 4\sin^{2}\frac{k}{2}}{2\Delta_{s}(k)}) \right) / \sqrt{\det R_{s}} \right].$$
(28.75)

Die Ergebnisse (28.73-75) können durch Summenregeln überprüft werden, die sich aus der Übereinstimmung des Hüpfoperators (28.66) in Wannierdarstellung mit dem Hüpfoperator (28.1) modifiziert durch die Amplituden (28.48) ergeben. Diese Summenregeln lauten

$$\left(1 + r(-1)^{l} \operatorname{sign} n \right) \delta_{\Delta l',0} \, \delta_{\Delta n',0} = \sum_{\Delta l,\Delta n} \left[T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(0) \, c_{x,\Delta l+\Delta l',\Delta n+\Delta n'(1-2\Delta n)} \right. \\ \left. + r \left(T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(0) \, c^{(1)}_{x,\Delta l+\Delta l',\Delta n+\Delta n'(1-2\Delta n),l-\Delta l,(-1)^{\Delta n}n} \right. \\ \left. + \left(-1 \right)^{\Delta l} \operatorname{sign} n \, T^{i}_{\Delta l,\Delta n}(0) \, c_{x,\Delta l+\Delta l',\Delta n+\Delta n'(1-2\Delta n)} \right) \right]$$

$$(28.76)$$

und

$$(\operatorname{sign} n + r(-1)^{l}) \frac{2 - m \operatorname{sign} n - 3m^{2}}{2} \delta_{\Delta l',0} = \sum_{\Delta l,\Delta n} \left[T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(0) c_{y,\Delta l + \Delta l',(-1)^{\Delta n}n,m} + r \left(T^{h}_{\Delta l,\Delta n}(0) c^{(1)}_{y,\Delta l + \Delta l',l - \Delta l,(-1)^{\Delta n}n,m} + (-1)^{\Delta l} \operatorname{sign} n T^{i}_{\Delta l,\Delta n}(0) c_{y,\Delta l + \Delta l',(-1)^{\Delta n}n,m} \right] \right].$$

$$(28.77)$$

Weitere Summenregeln

$$\sum_{\Delta l} \left[\sum_{\Delta n} c_{x,\Delta l,\Delta n} \left(c_{x,\Delta l,\Delta n} + 2r c_{x,\Delta l,\Delta n,l,n}^{(1)} \right) + \sum_{m} c_{y,\Delta l,n,m} \left(c_{y,\Delta l,n,m} + 2r c_{y,\Delta l,l,n,m}^{(1)} \right) \right] = 1$$
(28.78)

ergeben sich aus der Normierung der Wannierorbitale.

Numerisch ergibt sich für das Wannierorbital die Darstellung

$$\begin{split} w_{0,0,\sigma}(r) &= (0,4655 - 0,0491r)(p_{x,\frac{1}{2},\frac{1}{2},\sigma} - p_{x,-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\sigma}) \\ &+ (-0,5523 + 0,0377r)p_{y,0,1,\sigma} + (0,4620 + 0,0527r)p_{y,0,0,\sigma} \\ &+ (0,0903 - 0,0903r)p_{y,0,-1,\sigma} \\ &+ (0,0520 + 0,0623r)(p_{x,\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\sigma} - p_{x,-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\sigma}) \\ &+ (-0,0868 + 0,0868r)(p_{y,1,1,\sigma} + p_{y,-1,1,\sigma}) \\ &+ (0,0485 - 0,0588r)(p_{y,1,0,\sigma} + p_{y,-1,0,\sigma}) \\ &+ (0,0383 - 0,0280r)(p_{y,1,-1,\sigma} + p_{y,-1,-1,\sigma}) + \dots \end{split}$$

Wir können uns jetzt der Berechnung der Abhängigkeit der Austauschkopplung innerhalb einer Sprosse vom elektrischen Feld E_{\perp} bei Anwesenheit einer Verzerrung δ zuwenden, durch die die Cu–O–Abstände in die Werte $d_{\text{Cu}-\text{O}} \pm \delta$ moduliert werden. Diese Verzerrung erzeugt die in (28.48) angenommene Modulierung der Hybridisierung, die nach Harrison mit $\delta = 0.05\text{\AA}$ der Formel

$$\delta t = r t_{pd} = \frac{7}{2} \frac{\delta}{d_{\rm Cu-O}} t_{pd} \approx 0.1 t_{pd}$$
 (28.80)

genügt. Die magnetische Sprossenkopplung werden wir in Anlehnung an $\left(28.45\right)$ in der Form

$$J_{\perp} = J_{\perp,0} - \alpha_{\perp} \cdot d_{\mathrm{Cu-O}} \cdot E_{\perp} \tag{28.81}$$

parametrisieren.

Unser Hüpfoperator (28.66) lässt zwei mögliche Quellen für eine lineare Abhängigkeit der magnetischen Sprossenkopplung von $\delta t = r t_{pd}$ erkennen: (1) $T_{0,0}(r) =$ 1,9452 + 2,0584 r und (2) die Abhängigkeit (28.79) der Wannierorbitale von r. In zweiter Ordnung Störungsrechnung trägt das r-unabhängige $T_{0,1}$ nicht bei. Es gibt jedoch eine andere Quelle für eine Variation der Austauschkopplung mit $r \cdot E_{\perp}$, nämlich das elektrostatische Potential der verschobenen Ionen. Diese triviale Quelle, für deren Berechnung man den unmodulierten Hüpfoperator (28.1) verwenden kann, werden wir nun zuerst betrachten.

Das elektrostatische Potential der zu einer Sprosse l gehörigen Ionen ist durch

$$V_{l} = E_{\perp} \cdot \left[d \left(\langle n_{d,l,\frac{1}{2}} \rangle + \langle n_{x,l+\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \rangle + \langle n_{x,l-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \rangle \right. \\ \left. - \langle n_{d,l,-\frac{1}{2}} \rangle - \langle n_{x,l+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \rangle - \langle n_{x,l-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \rangle \right) + (-1)^{l} \delta \langle n_{y,l,0} \rangle \quad (28.82) \\ \left. + \left(2d - (-1)^{l} \delta \right) \langle n_{y,l,1} \rangle - \left(2d + (-1)^{l} \delta \right) \langle n_{y,l,-1} \rangle \right]$$

gegeben. Für die folgenden Formeln brauchen wir eine eindeutige Notation der relevanten Lochbesetzungen $\langle n_{y,l,m} \rangle$ für $|\text{spin}\rangle$ – bzw. $|\text{loch}\rangle$ –Zustände. Wir betrachten die Sprosse l = 0. Die Besetzung des einem "loch" bzw. "spin" benachbarten $n_{y,\pm 1}$ –Orbitals nennen wir $\langle n_{y,\text{nn}} \rangle$, die des gegenüberliegenden $n_{y,\pm 1}$ – Orbitals $\langle n_{y,\text{nnn}} \rangle$ und die des zentralen $n_{y,0}$ –Orbitals $\langle n_{y,0} \rangle$. Die Energie des Grundzustandes, in dem beide Sprossenplätze im Zustand "spin" sind, hat das elektrostatische Potential

$$V_{11} = E_{\perp} \cdot 2\delta \left(\langle n_{y,0} \rangle_{\text{spin}} - \langle n_{y,\text{nn}} \rangle_{\text{spin}} - \langle n_{y,\text{nnn}} \rangle_{\text{spin}} \right).$$
(28.83)

Wenn der "loch"-Zustand auf dem Platz $n = +\frac{1}{2}$ liegt, erhalten wir

$$V_{20} = E_{\perp} \cdot \left(\delta \langle n_{y,0} \rangle_{\text{loch}} + (2d - \delta) \langle n_{y,\text{nn}} \rangle_{\text{loch}} - (2d + \delta) \langle n_{y,\text{nnn}} \rangle_{\text{loch}} + d(\langle n_d \rangle_{\text{loch}} + 2 \langle n_x \rangle_{\text{loch}}) \right)$$
(28.84)

und wenn er auf dem Platz $n = -\frac{1}{2}$ liegt,

$$V_{02} = E_{\perp} \cdot \left(\delta \langle n_{y,0} \rangle_{\text{loch}} + (2d - \delta) \langle n_{y,\text{nnn}} \rangle_{\text{loch}} - (2d + \delta) \langle n_{y,\text{nn}} \rangle_{\text{loch}} - d(\langle n_d \rangle_{\text{loch}} + 2 \langle n_x \rangle_{\text{loch}}) \right).$$

$$(28.85)$$

Da die Spinflipmatrixelemente und die feldfreien Energienenner für die beiden Zwischenzustände identisch sind, brauchen wir für die Austauschkopplung nach Formel (28.45) den Mittelwert

$$\frac{1}{2}(V_{20} + V_{20} - 2V_{11}) = E_{\perp} \cdot \delta \cdot \left(\langle n_{y,0} \rangle_{\text{loch}} - \langle n_{y,nn} \rangle_{\text{loch}} - \langle n_{y,nnn} \rangle_{\text{loch}} - 2(\langle n_{y,0} \rangle_{\text{spin}} - \langle n_{y,nn} \rangle_{\text{spin}} - \langle n_{y,nnn} \rangle_{\text{spin}}) \right).$$

$$(28.86)$$

Dies ist bis auf das andere Vorzeichen und die geringfügigen in (28.43) vernachlässigten Terme $\langle n_{y,nnn} \rangle$ sowie die Ersetzung von $d_{\text{Cu-O}}$ durch δ derselbe Faktor wir in (28.43) und wir erhalten für diesen Beitrag nach (28.45) und (28.47) das Ergebnis (für $\Delta \epsilon = 0$)

$$\alpha_{\perp\delta} = 0,0032 \cdot \frac{\delta}{d_{\rm Cu-O}}.\tag{28.87}$$

Um den Effekt der Modifikation der Wannierorbitale durch die Verzerrung zu berechnen, muss man in (28.40,42) die Koeffizienten $c_{w,m}$ aus (28.79) anstelle derjenigen aus (28.36) einsetzen und die elektrostatischen Potentiale mit $\delta = 0$ verwenden und erhält (wieder für $\Delta \epsilon = 0$)

$$\alpha_{\perp w} = 0,0077 \, r. \tag{28.88}$$

Die r-Abhängigkeit von $T_{0,0}$ ergibt schließlich nach numerischer Lösung der lokalen Probleme für $T_{0,0}(r)$ und $T_{0,0}(-r)$ den Beitrag

$$\alpha_{\perp T} = -0.418 \, r. \tag{28.89}$$

Diese beiden Beiträge erscheinen uns viel zu groß. Daher empfehlen wir dem Leser, die Ergebnisse der Berechnungen ab Gleichung (28.48) mit Vorsicht zu betrachten.

Die direkte Störungsrechnung nach t_{pd} ergibt in vierter Ordnung

$$J_{\perp}^{(4)} = 2t_{pd}^{4}(1-r^{2})^{2} \Big[\frac{1}{2(U-\Delta+E_{\perp}\delta)} \times \Big(\frac{1}{U-\Delta-E_{\perp}(d_{\mathrm{Cu-O}}-\delta)} + \frac{1}{U-\Delta+E_{\perp}(d_{\mathrm{Cu-O}}+\delta)} \Big)^{2} + \frac{1}{(U-\Delta-E_{\perp}(d_{\mathrm{Cu-O}}-\delta))^{2}(U-2E_{\perp}d_{\mathrm{Cu-O}})} + \frac{1}{(U-\Delta+E_{\perp}(d_{\mathrm{Cu-O}}-\delta))^{2}(U+2E_{\perp}d_{\mathrm{Cu-O}})} \Big]$$

$$= 4t_{pd}^{4} \frac{2U-\Delta}{(U-\Delta)^{3}U} - 4t_{pd}^{4} \frac{5U-2\Delta}{(U-\Delta)^{4}U} E_{\perp}\delta + O(\delta^{2}) = 0,196 - 0,115 E_{\perp}\delta + O(\delta^{2}).$$
(28.90)

Hier entspricht der Term proportional zu δ vollständig dem $\alpha_{\perp\delta}$ in (28.87). Er ist 36 mal größer, weil in der direkten Störungsrechnung das Loch mit Gewissheit auf dem zentralen Sauerstoffion sitzt, während es in der Wannierrechnung viel gleichmäßiger um die Cu-Ionen verteilt ist. Es stellt sich die Frage, inwieweit der Wert in (28.87) durch Beiträge dritter Ordnung in T sich weiter verändern, möglicherweise verringern würde.
IX. Anhänge

A. Antiferromagnetismus und Spinwellentheorie

Die Heisenbergsche Austauschwechselwirkung J (siehe z.B. Gleichung (17.1)) zwischen den Spins eines Systems führt in vielen Fällen zu einem Grundzustand mit antiferromagnetischer Fernordnung. Der im Spinraum wirkende effektive Hamiltonoperator wird für solche Systeme in führender Ordnung durch das Heisenbergmodell

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\langle \mathbf{m}, \mathbf{n} \rangle} J_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} \mathbf{S}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{n}}$$
(A.1)

gegeben, wobei sich die Summe über alle Paare $\langle \mathbf{m}, \mathbf{n} \rangle$ von Nachbarplätzen im Gitter erstreckt. Für die CuO₂-Ebenen, in denen die Spins der Cu²⁺-Ionen auf einem Quadratgitter liegen, kann man sich nach **Louis Néel** ein einfaches Bild von dem antiferromagnetischen Grundzustand machen, indem man sich die Spins 1/2 durch klassische Vektoren ersetzt denkt. Wie in dem folgenden Bild dargestellt zerfällt das Quadratgitter in die zwei äquivalenten Quadratgitter der geraden und der ungeraden Gitterplätze. Alle Spins auf dem einen Untergitter A zeigen in eine beliebig wählbare Richtung und alle auf dem anderen Untergitter B in die umgekehrte Richtung. Dieser **Néelzustand** bricht spontan die Translationssymmetrie und die Rotationssymmetrie des Hamiltonoperators (A.1). Als **Ordnungsparameter** zur Charakterisierung der symmetriebrechenden Phase kann die **Untergittermagnetisierung** $\mathbf{M}_S \doteq (\mathbf{S}_A - \mathbf{S}_B)/2$ benutzt werden.



In den kubischen Perowskiten der Struktur ABO_3 (z.B. LaMnO₃ oder SrMnO₃) liegen die magnetischen Ionen auf einem einfach kubischen Gitter. Aufgrund von Verkippungen und Verzerrungen der Sauerstoffionenoktaeder und wegen der sich daraus ergebenden Orbitalordnungen müssen die Austauschkopplungen in den drei Richtungen der quasikubischen Einheitszelle nicht gleich sein, sondern können sogar verschiedene Vorzeichen haben. Daraus gehen verschiedene Typen von antiferromagnetischer Fernordnung hervor. Die drei wichtigsten Typen sind in der folgenden Figur dargestellt. Bei Antiferromagneten vom Typ A sind die horizontalen Kopplungen ferromagnetisch und die vertikalen antiferromagnetisch, bei Antiferromagneten vom Typ C sind die vertikalen Kopplungen ferromagnetisch

und die horizontalen antiferromagnetisch und bei Antiferromagneten vom Typ G sind alle Kopplungen antiferromagnetisch. Beispiele für die verschiedenen Ordnungen sind La MnO_3 für den Typ A, Sr MnO_3 für den Typ G und La VO_3 für den Typ C.



Da reale Spins keine klassischen Vektoren sind, muß das oben diskutierte Néelsche Bild der antiferromagnetischen Fernordnung durch **Quantenfluktuationen** modifiziert werden, die umso größer sind, je kleiner der Spin ist. Indem wir die z–Achse im Spinraum in Richtung der Untergittermagnetisierung legen, schreiben wir den Wechselwirkungsoperator in (A.1) in der Form

$$\mathbf{S_m} \cdot \mathbf{S_n} = S_{\mathbf{m}}^z S_{\mathbf{n}}^z + \frac{1}{2} (S_{\mathbf{m}}^+ S_{\mathbf{n}}^- + S_{\mathbf{m}}^- S_{\mathbf{n}}^+).$$
(A.2)

Der Néelzustand ist Eigenzustand zum ersten Term auf der rechten Seite von (A.2), jedoch nicht zum zweiten Term. Der zweite Term mischt dem Néelzustand Spinkonfigurationen bei, in denen Paare entgegengesetzter Spins geflippt sind, und reduziert dadurch die Untergittermagnetisierung. Es ist bekannt, daß dadurch im eindimensionalen Heisenbergmodell die Fernordnung vollständig zerstört wird, während sie in höheren Dimensionen im Grundzustand nur reduziert wird. Der Grundzustand eines Quantenantiferromagneten in zwei oder drei Dimensionen ist nicht exakt bekannt.

Um eine geeignete Näherung für Quantenantiferromagneten zu formulieren, stellen wir nach **Holstein und Primakoff** einen Quantenspin S durch ein **Boson** mit Erzeuger a^{\dagger} und Vernichter a nach der folgenden Vorschrift dar:

$$S^{z} = a^{\dagger}a - S, \quad S^{+} = a^{\dagger}\sqrt{2S - a^{\dagger}a}, \quad S^{-} = \sqrt{2S - a^{\dagger}a}a.$$
 (A.3)

Die Gültigkeit der kanonischen Vertauschungsrelation

$$[a, a^{\dagger}] = 1 \tag{A.4}$$

für die Boseoperatoren impliziert die Spinvertauschungsrelationen

$$[S^+, S^-] = 2S^z, \quad [S^z, S^{\pm}] = \pm S^{\pm}.$$
 (A.5)

Der Spineigenzustand mit $S^z = -S$ entspricht dem Bosevakuum und die Eigenzustände mit $0 \le n = a^{\dagger}a \le 2S$ spannen den Hilbertraum des Spins S auf. Der Hilbertraum des Bosons enthält die weiteren Zustände mit n > 2S, die aber durch die Wurzeln in (A.3) vom Hilbertraum des Spins abgekoppelt bleiben. Aufgrund der Näherung, die wir im folgenden einführen werden, wird diese Abkopplung allerdings verloren gehen und die **unphysikalischen Zustände** des erweiterten Darstellungsraums kommen mit ins Spiel.

Wir betrachten jetzt ein Heisenbergmodell (A.1) auf einem Gitter, das in zwei äquivalente Untergitter A und B zerfällt, die durch Translation um einen Gittervektor ineinander überführt werden können. Der Zustand, in dem alle Spins auf dem Untergitter A sich im Eigenzustand $S^z = -S$ und alle Spins auf dem Untergitter B im Eigenzustand $S^z = S$ befinden, sei ein klassischer Grundzustand des Modells:

$$|N\acute{e}el\rangle_{\mathbf{S}} = \prod_{A} |-S\rangle_{A} \prod_{B} |S\rangle_{B}.$$
 (A.6)

Die Kopplungen zwischen zwei Spins auf demselben Untergitter (A oder B) werden wir im folgenden mit I_{mn} bezeichnen und die Kopplungen zwischen zwei Spins auf verschiedenen Untergittern mit J_{mn} . Um den klassischen Grundzustand (A.6) als Bosevakuum darstellen zu können, unterziehen wir alle Spins auf dem Untergitter B einer Rotation um die x-Achse um den Winkel π . Wir werden die Spinoperatoren nach der Rotation mit dem Buchstaben T bezeichnen. Die Rotation kehrt das Vorzeichen der Spinkomponenten $S^y = -T^y$ und $S^z = -T^z$ aller B-Spins um. Davon ist der Heisenbergoperator aller Kopplungen innerhalb eines Untergitters

$$I_{\mathbf{mn}} \left(S_{\mathbf{m}}^{z} S_{\mathbf{n}}^{z} + \frac{1}{2} (S_{\mathbf{m}}^{+} S_{\mathbf{n}}^{-} + S_{\mathbf{m}}^{-} S_{\mathbf{n}}^{+}) \right) = I_{\mathbf{mn}} \left(T_{\mathbf{m}}^{z} T_{\mathbf{n}}^{z} + \frac{1}{2} (T_{\mathbf{m}}^{+} T_{\mathbf{n}}^{-} + T_{\mathbf{m}}^{-} T_{\mathbf{n}}^{+}) \right)$$

$$(\mathbf{m}, \mathbf{n} \in \mathbf{A} \text{ oder } \mathbf{m}, \mathbf{n} \in \mathbf{B})$$
(A.7)

nicht berührt. Der Operator aller Kopplungen zwischen den beiden Untergittern ändert sich dagegen in ($\mathbf{m} \in \mathbf{A}, \mathbf{n} \in \mathbf{B}$ oder umgekehrt)

$$J_{\mathbf{mn}}(S_{\mathbf{m}}^{x}S_{\mathbf{n}}^{x} + S_{\mathbf{m}}^{y}S_{\mathbf{n}}^{y} + S_{\mathbf{m}}^{z}S_{\mathbf{n}}^{z}) = J_{\mathbf{mn}}(T_{\mathbf{m}}^{x}T_{\mathbf{n}}^{x} - T_{\mathbf{m}}^{y}T_{\mathbf{n}}^{y} - T_{\mathbf{m}}^{z}T_{\mathbf{n}}^{z})$$

$$= J_{\mathbf{mn}}\left(-T_{\mathbf{m}}^{z}T_{\mathbf{n}}^{z} + \frac{1}{2}(T_{\mathbf{m}}^{+}T_{\mathbf{n}}^{+} + T_{\mathbf{m}}^{-}T_{\mathbf{n}}^{-})\right)$$
(A.8)

und der klassische Grundzustand nach der Rotation ist

$$|N\acute{e}el\rangle_{\mathbf{T}} = \prod_{A} |-S\rangle_{A} \prod_{B} |-S\rangle_{B}.$$
 (A.9)

Der effektive Hamiltonoperator lautet damit

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m},\mathbf{n}} \left[I_{\mathbf{m}\mathbf{n}} \left(T_{\mathbf{m}}^{z} T_{\mathbf{n}}^{z} + \frac{1}{2} (T_{\mathbf{m}}^{+} T_{\mathbf{n}}^{-} + T_{\mathbf{m}}^{-} T_{\mathbf{n}}^{+}) \right) + J_{\mathbf{m}\mathbf{n}} \left(-T_{\mathbf{m}}^{z} T_{\mathbf{n}}^{z} + \frac{1}{2} (T_{\mathbf{m}}^{+} T_{\mathbf{n}}^{+} + T_{\mathbf{m}}^{-} T_{\mathbf{n}}^{-}) \right) \right],$$
(A.10)

wobei der Faktor 1/2 vor der Doppelsumme die Doppelzählung aller Bonds korrigiert.

Wenn wir in (A.10) für jeden Spinoperator die Holstein–Primakoff–Darstellung (A.3) eingesetzt denken, erhalten wir einen hochkomplizierten bosonischen Hamiltonoperator. Eine Möglichkeit zur Vereinfachung ergibt sich durch die Beschränkung auf den Grundzustand und auf tiefe Temperaturen. Wir nehmen an, daß im néelartigen Grundzustand die Rotationssymmetrie in Spinraum spontan gebrochen ist und die mittlere Besetzungszahl der Bosonen $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}\rangle$, die die Abweichung vom Néelzustand (A.6) bzw. (A.9) mißt, klein gegen 2S ist. Durch diese Annahme, die auf jeden Fall für genügend große Spins S erfüllt ist, läßt sich eine Entwicklung nach Potenzen der Besetzungszahloperatoren $a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}$ rechtfertigen. In führender Ordnung ergeben sich aus dieser Entwicklung nach (A.3) die Vereinfachungen

$$T_{\mathbf{m}}^{z}T_{\mathbf{n}}^{z} = (a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} - S)(a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} - S) \to S^{2} - S(a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}),$$
(A.11)

$$T_{\mathbf{m}}^{+}T_{\mathbf{n}}^{-} = a_{\mathbf{m}}^{\dagger}\sqrt{(2S - a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}})(2S - a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}})} a_{\mathbf{n}} \to 2Sa_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}$$
(A.12)

und analoge Ausdrücke für die anderen Spinflippterme. Wir erhalten somit den in den Boseoperatoren bilinearen genäherten Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{mn}} \left[-S^2 (J_{\mathbf{mn}} - I_{\mathbf{mn}}) + S \left((J_{\mathbf{mn}} - I_{\mathbf{mn}}) (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}) + I_{\mathbf{mn}} (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}) + J_{\mathbf{mn}} (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} + a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}}) \right) \right].$$
(A.13)

Man nennt diese Näherung die lineare Spinwellentheorie.

Der Hamiltonoperator (A.13) kann durch eine kanonische Transformation diagonalisiert werden. Allerdings reicht wegen der Paarerzeugungsterme dazu eine unitäre Transformation nicht aus. Die Paarerzeungungsterme sind dafür verantwortlich, daß das Vakuum der a-Bosonen nicht der Grundzustand des Systems ist. Sie sind also wesentlich für die schon früher angesprochenen Quantenfluktuationen.

In einem ersten Schritt werden wir die **Translationsinvarianz** des Systems

$$I_{\mathbf{mn}} = I_{\mathbf{m-n}}, \quad J_{\mathbf{mn}} = J_{\mathbf{m-n}} \tag{A.14}$$

ausnutzen und wie üblich zur Impulsdarstellung übergehen. In der Brillouinzone des Gitters bilden wir die fouriertransformierten Kopplungen

$$I(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} I_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})}, \quad J(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} J_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})}, \quad (A.15)$$

die wegen der per Definition geltenden Beziehungen $I_{mn} = I_{nm}$ und $J_{mn} = J_{nm}$ reellwertig sind. In einem Gitter von L Elementarzellen mit periodischen Randbedingungen schreiben sich die Erzeuger und Vernichter in der Impulsdarstellung wie

$$a_{\mathbf{m}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \quad a_{\mathbf{m}} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} a_{\mathbf{k}}.$$
 (A.16)

Der Hamiltonoperator (A.13) ergibt sich damit in der Impulsdarstellung als

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S^2 \left(J(\mathbf{0}) - I(\mathbf{0}) \right) + S \left(2(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0})) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + J(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}) \right) \right].$$
(A.17)

Damit dieser Hamiltonoperator nach unten beschränkt ist, muß die Ungleichung

$$J(0) + I(\mathbf{k}) - I(0) > 0$$
 (A.18)

erfüllt sein.

Der Hamiltonoperator (A.17) ist nahezu diagonal. Die Paarerzeugungs- und Paarvernichtungsterme koppeln nur noch die Impulse **k** und $-\mathbf{k}$ miteinander. Die Paarterme können mit einer impulserhaltenden kanonischen Transformation beseitigt werden, die Erzeuger und Vernichter mischt. Da $I(\mathbf{k})$ und $J(\mathbf{k})$ reell sind, kann man mit reellen Argumenten $\alpha_{\mathbf{k}} = \alpha_{-\mathbf{k}}$ die alten Erzeuger $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ und Vernichter $a_{\mathbf{k}}$ mittels der neuen Erzeuger $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ und Vernichter $c_{\mathbf{k}}$ in der Form

$$a_{\mathbf{k}}^{\dagger} = c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \cosh \alpha_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}} \sinh \alpha_{\mathbf{k}}, \quad a_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}} \cosh \alpha_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} \sinh \alpha_{\mathbf{k}}$$

$$a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} = c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} \cosh \alpha_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}} \sinh \alpha_{\mathbf{k}}, \quad a_{-\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}} \cosh \alpha_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \sinh \alpha_{\mathbf{k}}$$
(A.19)

ansetzen. Man überprüft leicht, daß dieser Ansatz die kanonischen Vertauschungsrelationen für unabhängige Bosonen erhält:

$$[a_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{pq}}, \quad [a_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{q}}] = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad [c_{\mathbf{p}}, c_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{pq}}, \quad [c_{\mathbf{p}}, c_{\mathbf{q}}] = 0.$$
(A.20)

Durch Anwendung der Transformation (A.19) erhält man die folgenden Identitäten:

$$a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}a_{-\mathbf{k}} = (c_{\mathbf{k}}^{\dagger}c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}} + 1)\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} - 1$$

$$+ (c_{\mathbf{k}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}})\sinh 2\alpha_{\mathbf{k}}$$

$$(a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}}a_{-\mathbf{k}}) = (c_{\mathbf{k}}^{\dagger}c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}} + 1)\sinh 2\alpha_{\mathbf{k}}$$

$$+ (c_{\mathbf{k}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}})\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}}.$$
(A.21)

Wir wenden diese Identitäten auf die beiden Summanden in (A.17) zu k und -kan. Die Forderung des Verschwindens des Koeffizienten von $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + c_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}$ ergibt die Bestimmungsgleichung

$$tgh2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{-J(\mathbf{k})}{J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0})}$$
(A.22)

für $\alpha_{\mathbf{k}}$. Unter Beachtung der Ungleichung (A.18) ergeben sich daraus die folgenden Werte für die Koeffizienten in (A.19) bzw. in (A.21):

$$\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0})}{\sqrt{(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0}))^2 - J(\mathbf{k})^2}},$$

$$\sinh 2\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{-J(\mathbf{k})}{\sqrt{(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0}))^2 - J(\mathbf{k})^2}}.$$
(A.23)

Unter Verwendung dieser Werte nimmt der Hamiltonoperator (A.17) schließlich die Gestalt

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S(S+1) \left(J(\mathbf{0}) - I(\mathbf{0}) \right) + S \sqrt{(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0}))^2 - J(\mathbf{k})^2} \left(2c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + 1 \right) \right]$$
(A.24)

an. Hierbei wurde die Identität

$$\sum_{\mathbf{k}} I(\mathbf{k}) \propto I_{\mathbf{mm}} = 0 \tag{A.25}$$

(keine Wechselwirkung des Spins m mit sich selbst) benutzt.

Der Grundzustand des Hamilton operators der linearen Spinwellentheorie (A.24) ist das Vakuum $|0\rangle_c$ der c–Bosonen, das durch die für alle **k** zu fordernde Bedingung

$$c_{\mathbf{k}}|0\rangle_{c} = 0 \tag{A.26}$$

charakterisiert ist. Der Grundzustand hat die Energie

$$E_{\rm LSW}^{0} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S(S+1) \left(J(\mathbf{0}) - I(\mathbf{0}) \right) + S \sqrt{(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0}))^2 - J(\mathbf{k})^2} \right],$$
(A.27)

die im Vergleich zur klassischen Grundzustandsenergie

$$E_{\rm klass}^{0} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} S^{2} (J(\mathbf{0}) - I(\mathbf{0}))$$
(A.28)

abgesenkt ist. Der Term proportional zu -S(S+1) würde den Gewinn an Austauschenergie für den Fall beschreiben, daß alle Paare gekoppelter Spins zum Singulett gepaart werden könnten. Der letzte Term in (A.27) ist die (positive) Nullpunktsenergie der Magnonen und reduziert diese optimale Austauschenergie.

Unter Benutzung der Umkehrformel

$$c_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} \cosh\alpha_{\mathbf{k}} - a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} \sinh\alpha_{\mathbf{k}} \tag{A.29}$$

der Transformation (A.19) kann man nachprüfen, daß das normierte c-Vakuum mit dem a-Vakuum durch die folgende Formel verknüpft ist:

$$|0\rangle_{c} = \prod_{\mathbf{k}}' \frac{e^{\operatorname{tgh}\alpha_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}}}{\cosh\alpha_{\mathbf{k}}}|0\rangle_{a}.$$
 (A.30)

Hier bezeichnet der Strich am Produktzeichen die Einschränkung auf nur einen Faktor für jedes Paar $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$. Die Formel (A.30) ist ein bosonisches Analogon des

BCS–Grundzustandes für Fermionen. Für praktische Rechnungen braucht man diese Formel allerdings nicht, weil es einfacher ist, alle Rechnungen in c–Bosonen auszuführen und die Eigenschaft (A.26) zu benutzen.

Die mittlere Besetzungszahl der Bosonen im Grundzustand lesen wir aus der ersten Identität in (A.21) ab. Wir erhalten zunächst in der Impulsdarstellung

$${}_{c}\langle 0|a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\mathbf{k}}|0\rangle_{c} = \frac{\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} - 1}{2} \tag{A.31}$$

und finden damit anhand von (A.16)

$${}_{c}\langle 0|a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}|0\rangle_{c} = \frac{1}{L}\sum_{\mathbf{k}}{}_{c}\langle 0|a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\mathbf{k}}|0\rangle_{c} = \langle \frac{\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} - 1}{2} \rangle_{\mathbf{k}}.$$
 (A.32)

Durch Berechnung des Brillouinzonenintergrals kann man überprüfen, ob die für die lineare Spinwellentheorie vorausgesetzte Annahme einer kleinen mittleren Besetzungszahl gerechtfertigt war. Mittels der ersten Formel in (A.3) und unter Beachtung der im Anschluß an (A.6) durchgeführten Rotation der Spins auf dem Untergitter B ergibt sich nunmehr die z-Komponente der ursprünglichen Spinoperatoren zu

$$S_{A/B}^{z} = \pm \left(a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} - S \right) \tag{A.33}$$

und damit der Grundzustandserwartungswert der lokalen Spinpolarisation zu

$${}_{c}\langle 0|S^{z}_{A/B}|0\rangle_{c} = \pm \left(\left\langle\frac{\cosh 2\alpha_{\mathbf{k}}-1}{2}\right\rangle_{\mathbf{k}}-S\right). \tag{A.34}$$

Für die longitudinale Spinkorrelationsfunktion erhält man analog unter Vernachlässigung aller Beiträge, die nicht mindestens wie S^1 anwachsen,

$$g_l(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = {}_c \langle 0 | S_{\mathbf{m}}^z S_{\mathbf{n}}^z | 0 \rangle_c = \pm \left(S^2 - S \langle \cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} - 1 \rangle_{\mathbf{k}} \right).$$
(A.35)

Hier gilt das obere Vorzeichen, wenn \mathbf{m} und \mathbf{n} auf dem gleichen Untergitter liegen, und andernfalls das untere Vorzeichen.

Die transversale Spinkorrelationsfunktion berechnet sich aus den beiden Korrelationsfunktionen

$$c\langle 0|T_{\mathbf{m}}^{+}T_{\mathbf{n}}^{-}|0\rangle_{c} = 2S_{c}\langle 0|a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}|0\rangle_{c} = \frac{2S}{L}\sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}}c\langle 0|a_{\mathbf{p}}^{\dagger}a_{\mathbf{q}}|0\rangle_{c} e^{i(\mathbf{pm}-\mathbf{qn})}$$

$$= \frac{2S}{L}\sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}}c\langle 0|(c_{\mathbf{p}}^{\dagger}\cosh\alpha_{\mathbf{p}} + c_{-\mathbf{p}}\sinh\alpha_{\mathbf{p}})$$

$$\times (c_{\mathbf{q}}\cosh\alpha_{\mathbf{q}} + c_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\sinh\alpha_{\mathbf{q}})|0\rangle_{c} e^{i(\mathbf{pm}-\mathbf{qn})} \qquad (A.36)$$

$$= \frac{2S}{L}\sum_{\mathbf{p}}\sinh^{2}\alpha_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} = S\langle (\cosh2\alpha_{\mathbf{p}}-1) e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \rangle_{\mathbf{p}}$$

$$= c\langle 0|T_{\mathbf{m}}^{-}T_{\mathbf{n}}^{+}|0\rangle_{c} - 2S \,\delta_{\mathbf{m},\mathbf{n}}$$

und

$$c \langle 0|T_{\mathbf{m}}^{+}T_{\mathbf{n}}^{+}|0\rangle_{c} = 2S_{c} \langle 0|a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger}|0\rangle_{c} = \frac{2S}{L} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}} c \langle 0|a_{\mathbf{p}}^{\dagger}a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}|0\rangle_{c} e^{i(\mathbf{pm}-\mathbf{qn})}$$

$$= \frac{2S}{L} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}} c \langle 0|(c_{\mathbf{p}}^{\dagger}\cosh\alpha_{\mathbf{p}} + c_{-\mathbf{p}}\sinh\alpha_{\mathbf{p}})$$

$$\times (c_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\cosh\alpha_{\mathbf{q}} + c_{\mathbf{q}}\sinh\alpha_{\mathbf{q}})|0\rangle_{c} e^{i(\mathbf{pm}-\mathbf{qn})} \quad (A.37)$$

$$= \frac{2S}{L} \sum_{\mathbf{p}} \sinh\alpha_{\mathbf{p}}\cosh\alpha_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})}$$

$$= S \langle \sinh2\alpha_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \rangle_{\mathbf{p}}$$

$$= c \langle 0|T_{\mathbf{m}}^{-}T_{\mathbf{n}}^{-}|0\rangle_{c},$$

wobei auch hier nur Beiträge der Ordnung S^1 eingeschlossen sind. Bei vorgegebenen Gitterplätzen **m** und **n** verschwindet jeweils eine der beiden Korrelationsfunktionen (A.36) und (A.37) aus Symmetriegründen. Es gibt nämlich für jeden Ordnungstyp einen Wellenvektor **Q** am Rand der Brillouinzone mit der Eigenschaft

$$I(\mathbf{Q} - \mathbf{p}) = I(\mathbf{p}), \qquad J(\mathbf{Q} - \mathbf{p}) = -J(\mathbf{p}). \tag{A.38}$$

Wenn wir die Gittterplätze **m** mit ganzzahligen Koordinaten belegen, sind die Wellenvektoren: $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ für die CuO₂–Ebenen, $\mathbf{Q} = (0, 0, \pi)$ für Antiferromagnete vom A–Typ, $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$ für Antiferromagnete vom C–Typ und $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$ für Antiferromagnete vom G–Typ. Die Symmetrie (A.38) hat nach (A.23) die gegensätzlichen Symmetrien

$$\cosh 2\alpha_{\mathbf{Q}-\mathbf{p}} = \cosh 2\alpha_{\mathbf{p}}, \qquad \sinh 2\alpha_{\mathbf{Q}-\mathbf{p}} = -\sinh 2\alpha_{\mathbf{p}} \tag{A.39}$$

für die beiden Faktoren in (A.36) und (A.37) zur Folge. Da wegen

$$e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} = \begin{cases} +1, & \text{wenn } \mathbf{m} \text{ und } \mathbf{n} \text{ auf demselben Untergitter,} \\ -1, & \text{wenn } \mathbf{m} \text{ und } \mathbf{n} \text{ auf verschiedenen Untergittern,} \end{cases}$$
(A.40)

der Exponentialfaktor in beiden Formeln die gleiche Symmetrie hat, folgt das oben behauptete Verschwinden jeweils eines der beiden Brillouinzonenmittelwerte, weil nur der Realteil der Exponentialfunktion beiträgt. Es gilt dann wie aus Symmetriegründen erwartet

$${}_{c}\langle 0|S_{\mathbf{m}}^{x}S_{\mathbf{n}}^{x}|0\rangle_{c} = {}_{c}\langle 0|S_{\mathbf{m}}^{y}S_{\mathbf{n}}^{y}|0\rangle_{c} \text{ und } {}_{c}\langle 0|S_{\mathbf{m}}^{x}S_{\mathbf{n}}^{y}|0\rangle_{c} = 0$$
(A.41)

und wir erhalten schließlich für die transversale Korrelationsfunktion

$$g_{t}(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = \frac{1}{2} c \langle 0 | S_{\mathbf{m}}^{+} S_{\mathbf{n}}^{-} + S_{\mathbf{m}}^{-} S_{\mathbf{n}}^{+} | 0 \rangle_{c} = c \langle 0 | S_{\mathbf{m}}^{x} S_{\mathbf{n}}^{x} + S_{\mathbf{m}}^{y} S_{\mathbf{n}}^{y} | 0 \rangle_{c}$$
$$= \begin{cases} S \langle \cosh 2\alpha_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \rangle_{\mathbf{p}}, & \text{wenn } \mathbf{m} \text{ und } \mathbf{n} \text{ auf selb. UG,} \\ S \langle \sinh 2\alpha_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \rangle_{\mathbf{p}}, & \text{wenn } \mathbf{m} \text{ und } \mathbf{n} \text{ auf versch. UG.} \end{cases}$$
(A.42)

Die hier im Impulsraum beobachtete Symmetrie geht auf eine **Eichinvarianz** des Hamiltonoperators (A.13) im Ortsraum zurück. Unter Eichtransformationen, die alle Bosonen auf einem Untergitter mit dem Phasenfaktor $e^{+i\varphi}$ und alle Bosonen auf dem anderen Untergitter mit dem Phasenfaktor $e^{-i\varphi}$ versehen, ist (A.13) nämlich invariant. Dies hat unmittelbar das Verschwinden der oben diskutierten Korrelationsfunktionen zur Folge.

Die Korrelationsfunktionen (A.35) und (A.42) beschreiben quantitativ, wie die Richtungsfluktuationen der Spins den Ordnungsparameter reduzieren. Aus den transversalen Korrelationen lernen wir, daß benachbarte Spins trotz ihrer Fluktuationen vornehmlich antiparallel zueinander ausgerichtet bleiben.

Die Formeln (A.35) und (A.42) sind korrekt bis auf Korrekturen der Ordnung S^0 . Deshalb ist auch nicht verwunderlich, daß für die gitterplatzdiagonale totale Spinkorrelationsfunktion $g(\mathbf{m}, \mathbf{m}) = g_l(\mathbf{m}, \mathbf{m}) + g_t(\mathbf{m}, \mathbf{m})$ das richtige Ergebnis S(S+1) herauskommt.

Nach der Diskussion des Grundzustandes und seiner Eigenschaften wenden wir uns jetzt den im effektiven Hamiltonoperator (A.24) enthaltenen Anregungen zu. In der linearen Spinwellennäherung haben wir ein ideales Gas von **quantisierten Spinwellen** oder **Magnonen** erhalten, die durch den Brillouinzonenimpuls k indiziert sind, durch den Boseoperator $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ erzeugt werden und die Energie

$$\epsilon(\mathbf{k}) = S\sqrt{(J(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) - I(\mathbf{0}))^2 - J(\mathbf{k})^2}$$
(A.43)

besitzen. In der hier verwendeten Beschreibung gibt es zu jedem Impuls in der Brillouinzone BZ genau ein Magnon. Wir sollten uns jedoch daran erinnern, daß der néelartige Grundzustand des Antiferromagneten die Translationssymmetrie spontan bricht, wodurch die **magnetische Elementarzelle** verdoppelt ist und zwei Spins beinhaltet. Dieser magnetischen Elementarzelle entspricht eine halbierte **magnetische Brillouinzone** MBZ, die aus BZ entsteht, wenn man die Basis des reziproken Gitters durch den in (A.38) verwendeten Wellenvektor **Q** ergänzt. Indem man das Magnon (A.43) in die magnetische Brillouinzone hineinfaltet, erhält man zwei Magnonzweige in der MBZ, die wegen der Symmetrien (A.38) entartet sind. Diese beiden Zweige sind als **transversale Magnonen** zu deuten, weil sie mit den lokalen Auslenkungen der Spins senkrecht zur Richtung des Ordnungsparameters zusammenhängen. Unter Benutzung der Gleichungen (A.29) und (A.16) stellen wir den Spinwellenerzeuger

$$c_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \frac{1}{2S\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} \begin{cases} (S_{\mathbf{m}}^{+}\cosh\alpha_{\mathbf{k}} - S_{\mathbf{m}}^{-}\sinh\alpha_{\mathbf{k}}) & (\mathbf{m} \in A) \\ (S_{\mathbf{m}}^{-}\cosh\alpha_{\mathbf{k}} - S_{\mathbf{m}}^{+}\sinh\alpha_{\mathbf{k}}) & (\mathbf{m} \in B) \end{cases}$$
(A.44)

durch Spinoperatoren dar. Aufgrund der Mischung von Auf- und Absteigern ist die anschauliche Interpretation dieser Erzeuger nicht einfach. Für das zweite Magnon in der magnetischen Brillouinzone erhalten wir anhand von (A.39) und (A.40)

$$c_{\mathbf{Q}+\mathbf{k}}^{\dagger} = \frac{1}{2S\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} \begin{cases} (S_{\mathbf{m}}^{+} \cosh\alpha_{\mathbf{k}} + S_{\mathbf{m}}^{-} \sinh\alpha_{\mathbf{k}}) & (\mathbf{m} \in A) \\ (-S_{\mathbf{m}}^{-} \cosh\alpha_{\mathbf{k}} - S_{\mathbf{m}}^{+} \sinh\alpha_{\mathbf{k}}) & (\mathbf{m} \in B) \end{cases}.$$
(A.45)

Im entarteten Zustandsraum dieser beiden Magnonen wählen wir die neue Basis von Erzeugern

$$c_{\mathbf{k}\pm}^{\dagger} = (c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \pm c_{\mathbf{Q}+\mathbf{k}}^{\dagger})/\sqrt{2}$$

= $\frac{1}{S\sqrt{2L}} \left(\cosh \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}\in A/B} S_{\mathbf{m}}^{\pm} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} - \sinh \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}\in B/A} S_{\mathbf{m}}^{\pm} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}}\right), \quad (A.46)$

in der die Auf- und Absteiger getrennt sind. Diese Erzeuger sind Eigenoperatoren der z-Komponente S_{total}^z des Gesamtspins, denn es gilt wegen (A.5) die Vertauschungsrelation

$$[S_{\text{total}}^z, c_{\mathbf{k}\pm}^{\dagger}] = \pm c_{\mathbf{k}\pm}^{\dagger}. \tag{A.47}$$

Damit tragen die Magnonen $c_{\mathbf{k}\pm}^{\dagger}$ als Quantenzahl neben dem Quasiimpuls **k** auch die Spinquantenzahl $S_{\text{total}}^z = \pm 1$. Sie ändern die z-Komponente des Gesamtspins, jedoch nicht den Ordnungsparameter $S_A^z - S_B^z$. Ein **longitudinales Magnon**, das die z-Komponente des Gesamtspins nicht ändert, dafür aber die Amplitude des Ordnungsparameters moduliert, muß in Erweiterung der linearen Spinwellentheorie als gebundener Zustand eines Paars von transversalen Magnonen beschrieben werden.

Die Spinwellendispersion (A.43) kann auch elementarer durch eine **semiklassische** Lösung der Bewegungsgleichungen der Spins abgeleitet werden. Wir gehen dazu von den aus den Vertauschungsrelationen (A.5) folgenden Bewegungsgleichungen

$$i\frac{dT_{\mathbf{m}}^{\pm}}{dt} = [T_{\mathbf{m}}^{\pm}, \mathcal{H}] = \pm \sum_{\mathbf{n}} \left[I_{\mathbf{mn}}(-T_{\mathbf{m}}^{\pm}T_{\mathbf{n}}^{z} + T_{\mathbf{m}}^{z}T_{\mathbf{n}}^{\pm}) + J_{\mathbf{mn}}(T_{\mathbf{m}}^{\pm}T_{\mathbf{n}}^{z} + T_{\mathbf{m}}^{z}T_{\mathbf{n}}^{\pm}) \right]$$
(A.48)

für die transversalen Komponenten $T_{\mathbf{m}}^{\pm}$ der Spins aus. Für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht können wir alle Operatoren T^z durch ihren Grundzustandswert -S ersetzen. Wenn wir dann noch in den Impulsraum übergehen und eine periodische Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ ansetzen, erhalten wir die beiden Gleichungen

$$-\omega T_{\mathbf{k}}^{\pm} = \mp S \left[(-I(\mathbf{0}) + I(\mathbf{k}) + J(\mathbf{0})) T_{\mathbf{k}}^{\pm} + J(\mathbf{k}) T_{\mathbf{k}}^{\mp} \right], \qquad (A.49)$$

deren Lösung mit $\omega(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})$ unmittelbar auf das Spektrum (A.43) führt.

Im folgenden werden wir die Erweiterung der linearen Spinwellentheorie um den nächsten Term der 1/S-Entwicklung vorstellen. Wenn wir die Entwicklung des Hamiltonoperators (A.10) bis zu Termen der Ordnung S^0 treiben, erhalten wir den additiven Zusatz

$$\mathcal{H}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{mn}} \left[I_{\mathbf{mn}} \left(a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} \right) - \frac{1}{4} \left(a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} \right) \right]$$

$$- J_{\mathbf{mn}} \left(a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger$$

zum Hamiltonoperator (A.13) der linearen Spinwellentheorie. Der Operator $\mathcal{H}^{(0)}$ beschreibt unter anderem Wechselwirkungen zwischen Spinwellen, die wir aber hier nicht betrachten werden. Wir wollen $\mathcal{H}^{(0)}$ hier benutzen, um durch Anwendung der Molekularfeldnäherung eine verbesserte, renormierte Spinwellentheorie aufzustellen. In der Molekularfeldnäherung ersetzt man die quartischen Operatoren in $\mathcal{H}^{(0)}$ in Anlehnung an das Wicksche Theorem durch quadratische. Die entsprechende Vorschrift sei am Beispiel

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} &\to \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} \rangle \, a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} + \langle a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} \rangle \, a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} + \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \, a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}} \\ &+ \langle a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}} \rangle \, a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} + \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} \rangle \, a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} + \langle a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \, a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} \\ &- \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} \rangle \langle a_{\mathbf{n}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}} \rangle - \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \langle a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}} \rangle - \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \langle a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{n}} \rangle - \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \end{aligned}$$
(A.51)

exemplifiziert, wobei der Erwartungswerte mit dem Grundzustand des Systems zu bilden sind. Die subtrahierten Terme garantieren, daß rechte und linke Seite bei Gültigkeit des Wickschen Theorems denselben Erwartungswert haben. Unter Beachtung der im Anschluß an die Gleichungen (A.36) und (A.37) diskutierten Symmetrien der Korrelationsfunktionen, die zur Folge haben, daß $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}\rangle$ verschwindet, wenn **m** und **n** auf verschiedenen Untergittern liegen, und daß $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger}\rangle$ verschwindet, wenn **m** und **n** auf dem gleichen Untergitter liegen, läßt sich der Molekularfeldoperator $\mathcal{H}_{MF}^{(0)}$ durch die beiden Parameter

$$c_{\mathbf{mn}}^{(I)} \doteq \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle - \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} \rangle \quad \text{und} \quad c_{\mathbf{mn}}^{(J)} \doteq \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle + \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \tag{A.52}$$

ausdrücken. Unter Verwendung der renormierten Kopplungsparameter

$$\tilde{I}_{\mathbf{mn}} \doteq I_{\mathbf{mn}} (1 - c_{\mathbf{mn}}^{(I)} / S) \quad \text{und} \quad \tilde{J}_{\mathbf{mn}} \doteq J_{\mathbf{mn}} (1 - c_{\mathbf{mn}}^{(J)} / S)$$
(A.53)

erhält der gesamte Molekularfeldoperator die kompakte Gestalt

$$\mathcal{H}_{\text{LSW}} + \mathcal{H}_{MF}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{mn}} \left[-S^2 (J_{\mathbf{mn}} - I_{\mathbf{mn}}) - I_{\mathbf{mn}} (c_{\mathbf{mn}}^{(I)})^2 + J_{\mathbf{mn}} (c_{\mathbf{mn}}^{(J)})^2 + S \left((\tilde{J}_{\mathbf{mn}} - \tilde{I}_{\mathbf{mn}}) (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}) + \tilde{I}_{\mathbf{mn}} (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}} + a_{\mathbf{n}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}}) + \tilde{J}_{\mathbf{mn}} (a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} + a_{\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}}) \right].$$
(A.54)

Da die operatorwertigen Terme in (A.54) bis auf die Renormierung der Kopplungsparameter mit denen in (A.13) identisch sind, kann das Ergebnis der Diagonalisierung aus (A.24) abgelesen werden und man erhält

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} + \mathcal{H}_{MF}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[-S^2 \left(J(\mathbf{0}) - I(\mathbf{0}) \right) - S \left(\tilde{J}(\mathbf{0}) - \tilde{I}(\mathbf{0}) \right) \right. \\ \left. + S \sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + \tilde{I}(\mathbf{k}) - \tilde{I}(\mathbf{0}))^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2} \left(2c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + 1 \right) \right] \quad (A.55) \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{mn}} \left[-I_{\mathbf{mn}} (c_{\mathbf{mn}}^{(I)})^2 + J_{\mathbf{mn}} (c_{\mathbf{mn}}^{(J)})^2 \right].$$

In dieser Gleichung kann man die Grundzustandsenergie transparenter machen, indem man die Nullpunktsenergie der Magnonen durch die Korrelationsfunktionen $c^{(I)}$ und $c^{(J)}$ ausdrückt. Unter Verwendung von (A.15), (A.36) und (A.37) erhält man nämlich die Identität

$$\sum_{\mathbf{k}} S \sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + \tilde{I}(\mathbf{k}) - \tilde{I}(\mathbf{0}))^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2}$$

$$= S \sum_{\mathbf{m}} \langle (\tilde{J}(\mathbf{0}) + \tilde{I}(\mathbf{k}) - \tilde{I}(\mathbf{0})) \cosh 2\alpha_{\mathbf{k}} + \tilde{J}(\mathbf{k}) \sinh 2\alpha_{\mathbf{k}} \rangle_{\mathbf{k}} \qquad (A.56)$$

$$= 2S \sum_{\mathbf{mn}} [\tilde{J}_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(J)} + \frac{1}{2}) - \tilde{I}_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(I)} + \frac{1}{2})],$$

mit der sich (A.55) schließlich zu

$$\mathcal{H}_{\rm LSW} + \mathcal{H}_{MF}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{mn}} \left[-S(S+1)(J_{\mathbf{mn}} - I_{\mathbf{mn}}) + 2S(J_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(J)} + \frac{1}{2}) - I_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(I)} + \frac{1}{2})) + I_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(I)})^2 - J_{\mathbf{mn}}(c_{\mathbf{mn}}^{(J)})^2 \right] + \sum_{\mathbf{k}} S\sqrt{(\tilde{J}(\mathbf{0}) + \tilde{I}(\mathbf{k}) - \tilde{I}(\mathbf{0}))^2 - \tilde{J}(\mathbf{k})^2} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}$$
(A.57)

vereinfacht.

Im allgemeinen müssen die Parameter (A.52) **selbstkonsistent** bestimmt werden. Denn die Parameter (A.23) der kanonischen Transformation werden durch die Renormierung verändert, weil verschiedene Kopplungsparameter verschiedene Renormierung erfahren. Für Modelle mit nur einem einzigen Kopplungsparameter (gleiche Kopplung J zu nächsten Nachbarn) werden die Parameter (A.23) allerdings nicht renormiert und eine Selbstkonsistenz erübrigt sich. In solchen Fällen verschwinden die 1/S-Korrekturen aller Korrelationsfunktionen $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}\rangle$ und $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{n}}^{\dagger}\rangle$ und damit auch der Spinpolarisation (A.34).

Die Untergittermagnetisierung eines isotropen Antiferromagneten kann in jede beliebige Richtung zeigen. Unter der Wirkung eines äußeren homogenen Magnetfeldes **B** stellt sie sich jedoch in eine Richtung senkrecht zu **B** ein und es entsteht eine Konfiguration wie in der folgenden Figur gezeigt. Dies kann man am einfachsten mittels einer kleinen Rechnung am klassischen Spinmodell verstehen. Wenn wir das Magnetfeld durch den üblichen Zeeman–Term

$$\mathcal{H}_B = -\mathbf{B} \sum_{\mathbf{m}} S^x_{\mathbf{m}} \tag{A.58}$$

auf den Antiferromagneten wirken lassen, erhalten wir für die Grundzustandsenergie des klassischen Modells

$$E_{\rm kl}(\varphi_A,\varphi_B) = \frac{L}{2} \left[S^2 J(\mathbf{0}) \cos(\pi - \varphi_A - \varphi_B) - SB(\sin\varphi_A + \sin\varphi_B) \right].$$
(A.59)



Diese Energie hängt nicht von den Kopplungen I ab, weil alle Spins innerhalb desselben Untergitters in dieselbe Richtung zeigen. Sie ist minimal für $\varphi_A = \varphi_B = \varphi$ mit sin $\varphi = B/2SJ(\mathbf{0})$ und führt auf die transversale Suszeptibilität

$$\chi_{\perp} = -\frac{1}{L} \frac{d^2}{dB^2} E_{\rm kl}(\varphi, \varphi)|_{B=0} = \frac{1}{2J(\mathbf{0})}.$$
 (A.60)

Um die Quantenkorrektur der Ordnung 1/S zu (A.60) zu berechnen, muß man zunächst das klassische Ergebnis im Rahmen der Bosonendarstellung reproduzieren. Der Zeeman–Term hat in der Holstein–Primakoff–Entwicklung die Gestalt

$$\mathcal{H}_{B} = -\frac{B}{2}\sqrt{2S}\sum_{\mathbf{m}} \left[(a_{\mathbf{m}}^{\dagger} + a_{\mathbf{m}}) - \frac{1}{4S}(a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}} + a_{\mathbf{m}}^{\dagger}a_{\mathbf{m}}a_{\mathbf{m}}) \right]$$

$$= -\frac{B}{2}\sqrt{2SL}\left(a_{\mathbf{0}}^{\dagger} + a_{\mathbf{0}}\right) + \frac{B}{4\sqrt{2SL}}\sum_{\mathbf{pq}}a_{\mathbf{p}}^{\dagger}\left(a_{\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{-\mathbf{q}}\right)a_{\mathbf{p+q}},$$
(A.61)

wo wir die ersten beiden Ordnungen in der 1/S-Entwicklung berücksichtigt haben und in der letzten Zeile in die Impulsdarstellung gewechselt sind. Wenn wir den führenden Term in \mathcal{H}_B zu \mathcal{H}_{LSW} hinzuaddieren, ist nur der Term mit Impuls $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ in (A.17) betroffen. Indem wir eine (kanonische) Verschiebung des ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$)-Bosons

$$a_{\mathbf{0}}^{\dagger} = b_{\mathbf{0}}^{\dagger} + t, \quad a_{\mathbf{0}} = b_{\mathbf{0}} + t \quad \text{mit} \quad t = \frac{B}{2J(\mathbf{0})} \sqrt{\frac{L}{2S}}$$
(A.62)

vornehmen, beseitigen wir den führenden Term aus \mathcal{H}_B und erhalten die gegenüber (A.27) durch die Verschiebung veränderte Grundzustandsenergie

$$E_{\rm LSW}^0(B) = E_{\rm LSW}^0 - \frac{B^2 L}{4J(\mathbf{0})},$$
 (A.63)

mit der das klassische Ergebnis (A.60) offenbar reproduziert wird.

Die 1/S-Korrekturen zum Magnetfeldterm in (A.63) haben zwei Quellen, den Korrekturterm aus \mathcal{H}_B in (A.61) und den Korrekturterm $\mathcal{H}^{(0)}$ in (A.50). Die Beiträge der Ordnung LB^2/S zur Grundzustandsenergie aus dem letzten Term in (A.61) stammen aus Summanden, in denen einer der Impulse (**p** oder **q** oder **p**+**q**) verschwindet. Indem man die entsprechenden Bose operatoren der Verschiebung (A.62) unterzieht und die in der Verschiebung t linearen Terme sammelt, erhält man die Korrektur

$$\langle \mathcal{H}_{B,\text{korr}} \rangle = \frac{B t}{2\sqrt{2SL}} \sum_{\mathbf{p}} \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{LB^2}{4SJ(\mathbf{0})} \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle.$$
(A.64)

Um die Beiträge der Ordnung LB^2/S zur Grundzustandsenergie aus $\mathcal{H}^{(0)}$ zu berechnen, geht man auch hier in die Impulsdarstellung über und greift alle Summanden heraus, bei denen zwei der vier Impulse verschwinden. Man unterzieht dann wieder die entsprechenden Boseoperatoren der Verschiebung um t und sammelt alle in t quadratischen Terme mit dem Ergebnis

$$\langle \mathcal{H}_{\text{korr}}^{(0)} \rangle = -\frac{2t^2}{L} \sum_{\mathbf{p}} \left[J(\mathbf{0}) \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} \rangle + J(\mathbf{p}) \langle a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{-\mathbf{p}}^{\dagger} \rangle \right]$$

$$= -\frac{LB^2}{4SJ^2(\mathbf{0})} \left[J(\mathbf{0}) \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle + \sum_{\mathbf{n}} J_{\mathbf{mn}} \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle \right].$$
(A.65)

Auch hier haben sich alle Beiträge proportional zu den I-Kopplungen kompensiert. Insgesamt hebt der Beitrag (A.64) den ersten Term in (A.65) weg und man erhält schließlich für die transversale Suszeptibilität bis zur Ordnung 1/S

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{2J(\mathbf{0})} + \frac{1}{2SJ^2(\mathbf{0})} \sum_{\mathbf{n}} J_{\mathbf{mn}} \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle.$$
(A.66)

Die Ergebnisse der linearen Spinwellentheorie, die sich ja eigentlich als eine Theorie im Grenzfall großer Spins versteht, sind erstaunlich genau selbst im Quantengrenzfall $S = \frac{1}{2}$ und in niedrigen Dimensionen, in denen die Quantenfluktuationen besonders stark sind. Wir zitieren hier die Ergebnisse für den **Heisenbergantiferromagneten von Spins** $\frac{1}{2}$ **mit Wechselwirkung nächster Nachbarn** J **auf dem Quadratgitter**. Unabhängig von der Größe der Spins erhält man für die mittlere Besetzungszahl der *a*-Bosonen den Wert $n_a = \langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{m}} \rangle = 0,196602$ und für den Parameter $c^{(J)}$ den Wert $c^{(J)} = -0,0789737$. Damit wird die Grundzustandsenergie der einfachen linearen Spinwellentheorie (A.27) nach (A.57)

$$E_{\rm LSW}^0/LJ = \frac{1}{2} \left[-3 + 4(c^{(J)} + \frac{1}{2}) \right] = -0.657947$$
 (A.67)

und unter Einschluß der $S^0-{\rm Korrektur}$ in Molekularfeldnäherung erhält man nach $({\rm A.57})$

$$E_{\rm MF}^0/LJ = \frac{1}{2} \left[-3 + 4 \left(c^{(J)} (1 - c^{(J)}) + \frac{1}{2} \right) \right] = -0.670421.$$
 (A.68)

Diese Werte vergleichen sich sehr vorteilhaft mit dem aus anderen Methoden bekannten Wert $E^0/LJ = -0.6693 \pm 0.0001$. Für den Ordnungsparameter folgt nach (A.34) der Wert

$$M_S = \frac{1}{2} - n_a = 0,3034,\tag{A.69}$$

ebenfalls in erstaunlich guter Ubereinstimmung mit dem Literaturwert $M_S = 0,307 \pm 0,001$. Für die Spinwellendispersion erhalten wir schließlich nach (A.57) die Formel

$$\frac{\epsilon(\mathbf{k})}{2J} = (1 - 2c^{(J)})\sqrt{1 - \left(\frac{\cos k_x + \cos k_y}{2}\right)^2}$$

$$= 1,15795\sqrt{1 - \left(\frac{\cos k_x + \cos k_y}{2}\right)^2}.$$
(A.70)

Hier wird der Renormierungsfaktor in der Literatur mit $1,18 \pm 0,02$ zitiert. Außerdem gibt es gegenüber dem Wurzelausdruck kleine Abweichungen in der Impulsabhängigkeit, die sich besonders am Rand der Brillouinzone bemerkbar machen.

Die transversale Suszeptibilität hat in führender Ordnung nach (A.60) den Wert $\chi_{\perp} = 1/8J = 0.125/J$, der deutlich größer als der Literaturwert $\chi_{\perp} = (0.0659 \pm 0.0010)/J$ ist. Auch hier erzielt man durch die 1/S-Korrektur in (A.66) mit $\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle = -0.275576$ (**m** und **n** nächste Nachbarn) die bemerkenswerte Verbesserung

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{8J} + \frac{\langle a_{\mathbf{m}}^{\dagger} a_{\mathbf{n}}^{\dagger} \rangle}{4J} = \frac{0,0561}{J}.$$
 (A.71)

Wie schon vorher bemerkt versagt die Spinwellentheorie im Fall der eindimensionalen Heisenbergkette insofern, als die mittlere Besetzungszahl n_a unendlich wird. Daß diese Näherung aber selbst in diesem Extremfall nicht völlig scheitert, zeigt der endliche Wert des Parameters $c^{(J)} = \frac{1}{\pi} - \frac{1}{2} = -0,181690$. Mit ihm ermittelt man Grundzustandsenergien

$$E_{\rm LSW}^0/LJ = \frac{1}{2} \left[-\frac{3}{2} + 2(c^{(J)} + \frac{1}{2}) \right] = -0.43169$$
 (A.72)

und

$$E_{\rm MF}^0/LJ = \frac{1}{2} \left[-\frac{3}{2} + 2 \left(c^{(J)} (1 - c^{(J)}) + \frac{1}{2} \right) \right] = -0.46470, \qquad (A.73)$$

die dem exakt bekannten Wert $E^0/LJ=\frac{1}{4}-\log 2=-0,443147$ unerwartet gut nahekommen. Die ebenfalls exakt bekannte Spinwellendispersion $\epsilon(k)/J=\frac{\pi}{2}|\sin k|=1,5708|\sin k|$ wird mit

$$\frac{\epsilon(\mathbf{k})}{J} = (1 - 2c^{(J)})|\sin k| = 1,3634|\sin k|$$
(A.74)

auch gar nicht schlecht getroffen. Dafür, daß die Heisenbergkette aus SpinsS=1ein grundsätzlich andersartiges Anregungsspektrum mit einer Anregungslücke

aufweist (Stichwort Haldanephase), findet sich in der Spinwellentheorie allerdings überhaupt kein Hinweis.

Insgesamt darf man aber festhalten, daß die Spinwellentheorie eine bemerkenswert robuste Näherung zur Beschreibung von magnetischen Phasen mit kollinearer néelartiger Fernordnung ist.

B. Ferro- und antiferromagnetische Beiträge

zur Austauschwechselwirkung

In Kapitel 17 haben wir gesehen, daß das Vorzeichen von Beiträgen zur Austauschwechselwirkung zwischen zwei magnetischen Ionen durch die Spins der Ionen im Zwischenzustand bestimmt wird. In diesem Anhang sollen die dort erhaltenen Ergebnisse verallgemeinert werden.

Wir betrachten zwei magnetische Ionen auf den Plätzen A und B mit Spins S_A und S_B , die durch den Austausch eines Elektrons in zweiter Ordnung Störungsrechnung eine Austauschwechselwirkung erfahren. Die Benennung der Ionen sei so gewählt, daß die Ungleichung $S_A \ge S_B$ gilt. Der Austausch des Elektrons soll durch den spinisotropen Hüpfoperator

$$\mathcal{H}_t = \sum_{\mu} (c^{\dagger}_{A\mu} c_{B\mu} + h.c.) \tag{B.1}$$

(siehe auch Gleichung (24.1)) bewirkt werden.

Während wir die Zustände der einzelnen Ionen durch ihre Spins S_A , S_B sowie durch die Eigenwerte M_A , M_B von deren z-Komponenten charakterisieren, werden wir die Zustände des Zweiionensystems durch die Eigenwerte des Gesamtspins S und dessen z-Komponente M klassifizieren. Nach einmaliger Anwendung des Hüpfoperators (B.1), der die Quantenzahlen S und M wegen der Spinrotationsinvarianz erhält, befinde sich das Ion A in einem Zustand mit dem Spin $s_A = S_A \pm \frac{1}{2}$ und der z-Komponente m_A und das Ion B in einem Zustand mit dem Spin $s_B = S_B \pm \frac{1}{2}$ und der z-Komponente m_B . Der Energiezuwachs ΔE dieses Zwischenzustandes hängt nicht von den Quantenzahlen m_A und m_B ab. Die zweite Anwendung des Hüpfoperators muß das System in den Ausgangszustand mit den Quantenzahlen S und M zurückführen. Die mit diesem Prozess verbundene Austauschenergie berechnet sich gemäß dem effektiven Hamiltonoperator $P_0 \mathcal{VSVP}_0$ Zu

$$E(S, s_A, s_B) = -\sum_{m_A, m_B} \frac{|\langle |s_A m_A, s_B m_B | \mathcal{H}_t | SM \rangle|^2}{\Delta E} \le 0.$$
(B.2)

Wir können jetzt die Argumentation aus Kapitel 17 verallgemeinern. Da der Austausch eines einzelnen Elektrons, das nur den Spin $\frac{1}{2}$ trägt, die Quantenzahlen M_A und M_B um höchstens ± 1 verändern kann, muß der effektive Hamiltonoperator linear im Skalarprodukt $\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ sein und daher die Gestalt $a + b \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ haben. Wegen der Identität

$$S(S+1) = S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1) + 2 \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$$
(B.3)

kann er auch als lineare Funktion von S(S+1) geschrieben werden.

Im Falle $s_A = S_A - \frac{1}{2}$, $s_B = S_B - \frac{1}{2}$ kann der Gesamtspin im Zwischenzustand nicht den maximalen Wert $S = S_A + S_B$ annehmen und die Austauschenergie (B.2) muß

für $S = S_A + S_B$, d.h. für $\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B = S_A S_B$, verschwinden. Die Austauschenergie ist daher mit einer Kopplungskonstanten $J_{--} > 0$ durch den Ausdruck

$$E(S, S_A - \frac{1}{2}, S_B - \frac{1}{2}) = -J_{--}(S_A S_B - \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B)$$

= $-\frac{J_{--}}{2} [(S_A + S_B)(S_A + S_B + 1) - S(S + 1)]$ (B.4)

gegeben. Dies ist ein antiferromagnetischer Beitrag zur Austauschenergie.

Im zweiten Fall $s_A = S_A + \frac{1}{2}$, $s_B = S_B - \frac{1}{2}$ kann der Gesamtspin im Zwischenzustand wegen $S_A \ge S_B$ nicht den minimalen Wert $S = S_A - S_B$ annehmen, für den die Austauschenergie also in diesem Fall verschwinden muß. Wir erhalten daher mit einer Kopplungskonstanten $J_{+-} > 0$ die Formel

$$E(S, S_A + \frac{1}{2}, S_B - \frac{1}{2}) = -J_{+-} [(S_A + 1)S_B + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B]$$

= $-\frac{J_{+-}}{2} [S(S+1) - (S_A - S_B)(S_A - S_B + 1)],$ (B.5)

die einen ferromagnetischen Beitrag zur Austauschenergie liefert.

Die analogen Schlüsse sind in den beiden verbleibenden Fällen nicht zwingend, weil mit einem Gesamtspin im Zwischenzustand argumentiert wird, der im Hilbertraum der Spins S_A und S_B gar nicht enthalten ist. Wir werden trotz dieser Fragwürdigkeit die analoge Argumentation benutzen und danach die erhaltenen Ergebnisse unter Verwendung des Wigner-Eckart-Theorems bestätigen.

Im dritten Fall $s_A = S_A - \frac{1}{2}$, $s_B = S_B + \frac{1}{2}$ gilt für $S_A = S_B$ unter Vertauschung von A und B das Ergebnis (B.5). Für $S_A > S_B$ haben wir einen echt neuen Fall, in dem der Minimalspin im Zwischenzustand mit $S_A - S_B - 1$ kleiner als der im Hilbertraum der beiden Ionen erreichbare Minimalspin $S_A - S_B$ ist. Wenn wir trotzdem argumentieren, daß der Ausdruck für die Austauschenergie für diesen minimalen Wert des Gesamtspins $S = S_A - S_B - 1$ verschwinden soll, erhalten wir mit einer Kopplungskonstanten $J_{-+} > 0$ das Ergebnis

$$E(S, S_A - \frac{1}{2}, S_B + \frac{1}{2}) = -J_{-+} \left[S_A(S_B + 1) + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \right]$$

= $-\frac{J_{-+}}{2} \left[S(S+1) - (S_A - S_B - 1)(S_A - S_B) \right].$ (B.6)

Ähnlich kann im vierten Fall $s_A = S_A + \frac{1}{2}$, $s_B = S_B + \frac{1}{2}$ argumentiert werden, daß der Maximalspin im Zwischenzustand $S_A + S_B + 1$, der ebenfalls nicht im Hilbertraum der Ionen vorkommt, verschwindende Austauschenergie haben soll. Dies ergibt

$$E(S, S_A + \frac{1}{2}, S_B + \frac{1}{2}) = -J_{++} \left[(S_A + 1)(S_B + 1) - \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \right]$$

= $-\frac{J_{++}}{2} \left[(S_A + S_B + 1)(S_A + S_B + 2) - S(S + 1) \right].$ (B.7)

Aus den Ergebnissen (B.4) bis (B.7) folgt eine einfache Merkregel für das Vorzeichen eines Beitrags zur Austauschwechselwirkung $S_A \cdot S_B$: Die

Beiträge sind **antiferromagnetisch**, wenn die Spins der Ionen A und B im Zwischenzustand beide erniedrigt $(s_A = S_A - \frac{1}{2}, s_B = S_B - \frac{1}{2})$ oder beide erhöht $(s_A = S_A + \frac{1}{2}, s_B = S_B + \frac{1}{2})$ sind; in den anderen Fällen $(s_A = S_A - \frac{1}{2}, s_B = S_B + \frac{1}{2})$ und $(s_A = S_A + \frac{1}{2}, s_B = S_B - \frac{1}{2})$ sind sie **ferromagnetisch**.

Wegen der Unsicherheiten in der Ableitung von (B.6) und (B.7) werden wir im folgenden eine zweifelsfreie alternative Ableitung vorstellen. Wie in Kapitel 24 werden wir davon Gebrauch machen, daß die Erzeuger $T_{\mu}^{e} = c_{\mu}^{\dagger}$ und Vernichter $T_{\mu}^{v} = (-\text{sign } \mu) c_{-\mu}$ irreduzible Tensoroperatoren der Ordnung $\frac{1}{2}$ sind. Wir knüpfen an die Formel (B.2) an und führen die Eigenzustände zum Gesamtspin mittel Clebsach-Gordan-Koeffizienten,

$$|SM\rangle = \sum_{M_A, M_B} |S_A M_A, S_B M_B\rangle \langle S_A S_B M_A M_B | SM\rangle, \tag{B.8}$$

auf die Eigenzustände der beiden Ionen zurück. Zur Berechnung der Matrixelemente des Hüpfoperators (B.1) bemühen wir das Wigner–Eckart–Theorem und erhalten

$$\langle s_A m_A | c_{A\mu}^{\dagger} | S_A M_A \rangle = \| c_A^{\dagger} \| \cdot \langle S_A \frac{1}{2} M_A \mu | s_A m_A \rangle \tag{B.9}$$

und

$$\langle s_B m_B | (-\text{sign}\,\mu) c_{B-\mu} | S_B M_B \rangle = \| c_B \| \cdot \langle S_B \frac{1}{2} M_B \mu | s_B m_B \rangle \quad \text{oder}$$

$$\langle s_B m_B | c_{B\mu} | S_B M_B \rangle = \| c_B \| \cdot \langle S_B \frac{1}{2} M_B (-\mu) | s_B m_B \rangle \cdot (-1)^{(\frac{1}{2} - \mu)}.$$
(B.10)

Damit berechnen wir die Austauschenergie (B.2) zu

$$E(S, s_A, s_B) = -\frac{t^2}{\Delta E} \left(\|c_A^{\dagger}\| \cdot \|c_B\| \right)^2 \cdot C(S, s_A, s_B)$$
(B.11)

mit

$$C(S, s_A, s_B) = \sum_{m_A, m_B} \left[\sum_{M_A, M_B, \mu} (-1)^{\frac{1}{2} - \mu} \langle S_A S_B M_A M_B | SM \rangle \\ \langle S_A \frac{1}{2} M_A \mu | s_A m_A \rangle \langle S_B \frac{1}{2} M_B (-\mu) | s_B m_B \rangle \right]^2$$

$$= \sum_{m_A} \left[\sum_{\mu} (-1)^{\frac{1}{2} - \mu} \langle S_A S_B (m_A - \mu) (M - m_A + \mu) | SM \rangle \\ \langle S_A \frac{1}{2} (m_A - \mu) \mu | s_A m_A \rangle \langle S_B \frac{1}{2} (M - m_A + \mu) (-\mu) | s_B (M - m_A) \rangle \right]^2.$$
(B.12)

Hier haben wir zuletzt die Summationsindizes m_B , M_A und M_B durch Ausnutzung der in den Clebsch-Gordan-Koeffizienten enthaltenen Auswahlregeln eliminiert. Die in eckigen Klammern stehende Summe kann man ähnlich wie in Gleichung (7.17) durch Wignersche 6j–Symbole ausdrücken. Man erhält so schließlich

$$C(S, s_A, s_B) = \sum_{m_A} (2s_A + 1)(2s_B + 1)$$

$$\cdot \langle s_A s_B m_A (M - m_A) | SM \rangle^2 \begin{cases} S_A & s_A & \frac{1}{2} \\ s_B & S_B & S \end{cases}^2 \qquad (B.13)$$

$$= (2s_A + 1)(2s_B + 1) \begin{cases} S_A & s_A & \frac{1}{2} \\ s_B & S_B & S \end{cases}^2.$$

In den vier oben behandelten Fällen für s_A und s_B liefert die Auswertung des 6j–Symbols lineare Ausdrücke in S(S+1), die sich unter Verwendung von (B.3) in die kompakte Form

$$C(S, s_A, s_B) = \frac{2}{(2S_A + 1)(2S_B + 1)} \Big[(s_A + \frac{1}{2})(s_B + \frac{1}{2}) - \operatorname{sign} \left((s_A - S_A)(s_B - S_B) \right) \cdot \left(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \right) \Big]$$
(B.14)

bringen lassen und damit die Formel
n (B.4) bis (B.7) (auch ohne die dort vorausgesetzte Annahm
e $S_A \geq S_B$) bestätigen.

C. Diverse Erläuterungen und Ergänzungen

Kapitel 2: Erläuterungen zum Konzept der Seniorität:

Racah's Konzept der Seniorität fußt auf der Beobachtung, dass durch Hinzufügen eines Elektronenpaars im Zustand L = S = 0 zu einem Term der Konfiguration nl^{k-2} ein gleichartiger Term der Konfiguration nl^k entsteht. Dies kann eine Quelle für Termverdopplungen sein und es stellt sich heraus, dass es in d-Unterschalen die einzige Quelle ist.

Wir betrachten daher den Operator

$$P_{l}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^{m} c_{m\uparrow}^{\dagger} c_{-m\downarrow}^{\dagger}, \qquad (C.2.1)$$

der in der l-Unterschale ein Paar von Elektronen im Zustand L = S = 0 erzeugt. Mit diesem Operator bilden wir den hermiteschen, positiv semidefiniten Operator

$$Q = (2l+1) P_l^{\dagger} P_l = \sum_{m,m'} (-1)^{m+m'} c_{m\uparrow}^{\dagger} c_{-m\downarrow}^{\dagger} c_{-m'\downarrow} c_{m'\uparrow}, \qquad (C.2.2)$$

der offensichtlich mit dem Gesamtspin ${\bf S}$ und dem Gesamtbahndrehimpuls ${\bf L}$ vertauscht,

$$[Q, \mathbf{S}] = [Q, \mathbf{L}] = 0, \tag{C.2.3}$$

und dessen Eigenwerte daher als zusätzliche Quantenzahlen für LS-Terme dienen können. Die Operatoren P_l und P_l^{\dagger} bilden zusammen mit dem Einsoperator und dem Teilchenzahloperator N eine Lie-Algebra, wie die Vertauschungsrelation

$$[P_l, P_l^{\dagger}] = 1 - \frac{N}{2l+1}$$
(C.2.4)

zeigt. Angesichts der Beziehungen

$$QP_l = P_l (Q - (2l + 3 - N)), \quad QP_l^{\dagger} = P_l^{\dagger} (Q + (2l + 1 - N))$$
 (C.2.5)

verschieben die Paaroperatoren P_l und P_l^{\dagger} das Spektrum von Q um ganze Zahlen.

Wir betrachten nun einen beliebigen LS-Term $|nl^k; LSQ\rangle$ in der Konfiguration nl^k , der gleichzeitig Eigenmultiplett zu Q ist. Falls $P_l|nl^k; LSQ\rangle = 0$ gilt, hat der Term den Eigenwert Q = 0. Falls $P_l|nl^k; LSQ\rangle \neq 0$ gilt, ist der Eigenwert von Q positiv und wir haben in der Konfiguration nl^{k-2} einen LS-Term $|nl^{k-2}; LSQ\rangle$ gefunden, aus dem der Term $|nl^k; LSQ\rangle$ durch Anwendung des Paaroperators P_l^{\dagger} erzeugt werden kann. Durch Anwendung desselben Verfahrens auf den Term $|nl^{k-2}; LSQ\rangle$ und Fortsetzung dieses Verfahrens erhalten wir eine Serie von Termen, die angesichts der sukzessiven Abnahme der Teilchenzahl bei einem Term $|nl^v; LSQ\rangle$ mit $P_l|nl^v; LSQ\rangle = 0$ abbrechen muss, spätestens bei v < 2, weil alle

Terme der Konfigurationen mit Teilchenzahl 0 und 1 den Eigenwert Q = 0 haben. Als Seniorität der so gefundenen Termserie bezeichnete Racah die Teilchenzahl v des Anfangsglieds der Serie, das die Quantenzahl Q = 0 hat.

Die Quantenzahl Q eines Terms $|nl^k; LSQ\rangle$ mit der Seniorität v ergibt sich durch (k-v)/2-fache Anwendung von P_l^{\dagger} auf den Zustand $|nl^v; LS0\rangle$ nach (C.2.5) zu

$$Q(k,v) = \sum_{r=1}^{(k-v)/2} (2l+3-v-2r) = \frac{(4l+4-k-v)(k-v)}{4}.$$
 (C.2.6)

Die Senioritätsserie bricht auch in Richtung wachsender Teilchenzahl ab. Aus (C.2.4) und (C.2.6) folgt nämlich, dass (mit $\langle nl^k; LSQ | nl^k; LSQ \rangle = 1$)

$$\langle nl^{k}; LSQ|P_{l}P_{l}^{\dagger}|nl^{k}; LSQ \rangle = \left(Q(k,v) + 2l + 1 - k\right)$$
$$= \frac{(k+2-v)(4l+2-k-v)}{4}$$
(C.2.7)

für $k = \tilde{v} = 2(2l+1)-v$ verschwindet. Daher weisen die Senioritätsserien Teilchen-Loch-Symmetrie auf und haben eine Länge von 2l+2-v. Um die Seniorität eines Terms der Konfiguration nl^k mit der Quantenzahl Q zu bestimmen, hat man die kleinere der beiden Auflösungen der Gleichung (C.2.6) nach v zu nehmen und erhält

$$v = 2(l+1) - \sqrt{(2(l+1)-k)^2 + 4Q}.$$
 (C.2.8)

Unter der Teilchen-Loch-Transformation (C.3.5) transformiert sich der Paarerzeuger (C.2.1) wie

$$U_{\rm TL} P_l^{\dagger} U_{\rm TL}^{\dagger} = -P_l. \tag{C.2.9}$$

Daraus folgt mit der Vertauschungsrelation (C.2.4) das Verhalten

$$U_{\rm TL} Q U_{\rm TL}^{\dagger} = P_l P_l^{\dagger} = Q + 2l + 1 - N \tag{C.2.10}$$

von Q unter der Teilchen–Loch–Transformation. Indem man den Term $(nl^k; LSv)$ der Teilchen–Loch–Transformation unterwirft, erhält man wegen

$$Q(k,v) + 2l + 1 - k = Q(2(2l+1) - k, v)$$
(C.2.11)

einen Term $(nl^{2(2l+1)-k}; LSv)$ mit denselben Quantenzahlen.

Kapitel 3: Erläuterung zur Teilchen–Loch–Transformation:

Wir setzen den Operator $U_{\rm TL}$ der Teilchen–Loch–Transformation aus zwei unitären Faktoren $U_{\rm TL} = U_{\rm LS} U_{\rm EV}$ zusammen. Hierbei erfüllt der Operator

$$U_{\rm EV} = \prod_{m=-l}^{l} \prod_{\mu=-1/2}^{1/2} \left(c_{m\mu}^{\dagger} - c_{m\mu} \right), \qquad (C.3.1)$$

der wegen $(c_{m\mu}^{\dagger} - c_{m\mu})(c_{m\mu} - c_{m\mu}^{\dagger}) = 1$ unitär ist, wegen der geraden Anzahl der Faktoren in (C.3.1) und $(c_{m\mu}^{\dagger} - c_{m\mu})c_{m\mu}^{\dagger}(c_{m\mu} - c_{m\mu}^{\dagger}) = -c_{m\mu}$ die Funktion

$$U_{\rm EV}c_{m\mu}^{\dagger}U_{\rm EV}^{\dagger} = c_{m\mu} \tag{C.3.2}$$

einer Vertauschung von Erzeugern und Vernichtern und der Operator

$$U_{\rm LS} = \prod_{m=-l}^{l} \left[(1 - n_{m\uparrow})(1 - n_{-m\downarrow}) + n_{m\uparrow} n_{-m\downarrow} + (-1)^m (c^{\dagger}_{-m\downarrow} c_{m\uparrow} - c^{\dagger}_{m\uparrow} c_{-m\downarrow}) \right]$$
(C.3.3)

die Funktion

$$U_{\rm LS}c_{m\mu}U_{\rm LS}^{\dagger} = (-1)^{m+1/2-\mu}c_{-m-\mu}.$$
 (C.3.4)

einer Vorzeichenumkehr der Quantenzahlen m
 und μ zusammen mit den gewünschten Vorzeichenfaktoren. Ins
gesamt ergibt sich damit die (3.10) ensprechende Gleichung

$$U_{\rm TL}c_{m\mu}^{\dagger}U_{\rm TL}^{\dagger} = (-1)^{m+1/2-\mu}c_{-m-\mu}.$$
 (C.3.5)

Der Teilchenzahloperator N transformiert sich unter der Teilchen–Loch–Transformation wie

$$U_{\rm TL} N U_{\rm TL}^{\dagger} = 2(2l+1) - N.$$
 (C.3.6)

Angesichts

$$U_{\rm TL}|0\rangle_c = \prod_{m=-l}^{l} \prod_{\mu=-1/2}^{1/2} c^{\dagger}_{m\mu}|0\rangle_c \qquad (C.3.7)$$

bildet $U_{\rm TL}$ die leere auf die total gefüllte Unterschale ab.

Kapitel 5: Erläuterung zu Gleichung (5.9):

Zur Berechnung von $\langle C_{nl^k} \rangle$ bildet man den Konfigurationsmittelwert über die einzelnen Summanden von (5.8) in der Basis aller Slaterdeterminanten der Konfiguration nl^k und erhält

$$\langle C_{nl^{k}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} \left[v_{m,m',m',m}^{nl} \sum_{\mu,\nu} \langle n_{m\mu} (n_{m'\nu} - \delta_{mm'} \delta_{\mu\nu}) \rangle - v_{m,m',m,m'}^{nl} \sum_{\mu} \langle n_{m\mu} (n_{m'\mu} - \delta_{mm'}) \rangle \right].$$
(C.5.1)

Hier heben sich die Beiträge der Mittelwerte $\langle n_{m\mu} \rangle$, die von den Termen mit Kroneckersymbolen herrühren, gegenseitig weg und es tragen nur Mittelwerte $\langle n_{m\mu}n_{m'\nu} \rangle$ für $(m\mu) \neq (m'\nu)$ bei, die mittels einfachen Abzählens durch

$$\langle n_{m\mu}n_{m'\nu}\rangle = \binom{4l}{k-2} / \binom{4l+2}{k} = \frac{k(k-1)}{(4l+2)(4l+1)}$$
 (C.5.2)

gegeben sind. Nach getrennter Betrachtung der beiden Fälle m = m' und $m \neq m'$ ergibt sich damit leicht

$$\langle C_{nl^k} \rangle = \frac{1}{(4l+1)(2l+1)} \sum_{m,m'} \left(2v_{m,m',m',m}^{nl} - v_{m,m',m,m'}^{nl} \right) \frac{k(k-1)}{2}.$$
 (C.5.3)

Für die Unabhängigkeit der ersten Zeile in (5.9) von m' kenne ich kein einfaches Argument. Die zweite Zeile von (5.9) folgt aus der für $\lambda = 1, 2$ gültigen Identität

$$\sum_{m=-2}^{2} \left(2\langle 2(2\lambda)m0|2m\rangle\langle 2(2\lambda)00|20\rangle - \langle 2(2\lambda)m-m|20\rangle^{2} \right) = -1.$$
 (C.5.4)

Kapitel 5: Ergänzung zum Termschema und zur Kanamori–Näherung:

In den folgenden 4 Bildern werden links die Termschemata der Konfigurationen nd^k (k = 2, 3, 4, 5) unter dem vollen Coulombpotential (5.8) mit $F^4/F^2 = 5/8$ gezeigt. Dabei sind Terme zu verschiedenen Gesamtspins S durch verschiedene Farben gekennzeichnet. Aus Platzgründen konnten nur für k = 2 alle Terme mit ihrer spektroskopischen Notation beschriftet werden.





Die Seniorität v, die durch den Operator Q in (C.2.2) mittels der Formel (C.2.8) definiert ist, ist im allgemeinen keine gute Quantenzahl für die Coulombwechselwirkung (5.8). Analyse des Kommutators zeigt jedoch

$$[Q, V_{\text{Coul}}^{nl}] = 0$$
 (für $F^4/F^2 = 9/5$). (C.5.5)

Für diesen Wert von F^4/F^2 , der wegen der aus (5.3) ersichtlichen allgemeinen Bedingung $F^{2(\lambda+1)} < F^{2\lambda}$ unphysikalisch ist, können daher alle Terme vollständig durch die Quantenzahlen L, S und v klassifiziert werden. Die Bilder auf der vorigen Seite zeigen rechts die Termschemata für diese Wahl von F^4/F^2 , die angesichts von (5.12) für die Racah–Parameter B = 0 bedeutet und auch als **Kanamori– Näherung** bezeichnet wird. Man stellt anhand der Bilder fest, dass für d–Schalen die Termenergien nur von den beiden Quantenzahlen S und v abhängen und damit in der dritten Quantenzahl L vollständig entartet sind. Um dies zu verstehen, bräuchte man einen Operator, der mit den Operatoren **S** und Q, jedoch nicht mit **L** vertauscht und der daher Übergänge zwischen verschiedenen L unter Erhaltung von S und v erzeugt. Auf der Suche nach einem solchen Operator unter den Einteilchenoperatoren findet man

$$\Delta n_m = \sum_{\mu} (c^{\dagger}_{m\mu} c_{m\mu} - c^{\dagger}_{-m\mu} c_{-m\mu}) = \sum_{\mu} (n_{m\mu} - n_{-m\mu}) \quad (m = 1, \dots, l).$$
(C.5.6)

Für d-Schalen ergibt die Untersuchung des Kommutators $[\Delta n_m, V_{\text{Coul}}^{nl}]$, dass dieser Kommutator genau dann verschwindet, wenn B = 0 gilt. Dies erklärt die in den Bildern beoachtete L-Entartung. Explizit lässt sich V_{Coul}^{nd} am **Kanamoripunkt** B = 0 mit dem Konfigurationsschwerpunkt (5.9), dem Senioritätoperator (C.2.2), dem Gesamtspinoperator **S** und dem Teilchenzahloperator N tatsächlich schreiben als

$$V_{\text{Coul}}^{nd} = \langle C_{nd^N} \rangle + (9 Q - 7 \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} + N(8 - 5N/4)) F^2/63, \qquad (C.5.7)$$

sodass die Energie des Terms mit den Quantenzahlen k, v und S ausgedrückt durch die Racah–Parameter A und C (siehe (5.12)) bei B = 0 durch

$$E_{|nd^{k};v,S\rangle} = (A + \frac{7}{9}C)\frac{k(k-1)}{2} + \left(\frac{(12-k-v)(k-v)}{4} - \frac{7}{9}S(S+1) + k(8-5k/4)\right)C$$
(C.5.8)

gegeben ist. Angesichts der Gleichung (C.2.11) respektieren die Formeln (C.5.7,8) die Teilchen–Loch–Symmetrie der Termschemata.

Kapitel 6: Erläuterung zu Gleichung (6.7):

Im Hundschen Grundterm und beik < 2l+1gilt für den Zustand mit maximalem $J = J_z = L + S$ wegen (L+S)(L+S+1) - L(L+1) - S(S+1) = 2LS und wegen $\sum_{m=l-k+1}^{l} m = L$

$$\langle LLSS | \mathcal{H}_{SB} | LLSS \rangle = \zeta_{nl} \cdot \frac{1}{2} \cdot L = \lambda LS.$$
 (C.6.3)

Kapitel 8: Ergänzungen zu den Gleichungen (8.5) und (8.6):

Wegen Gleichung (5.5) gilt in Gleichung (8.5)

$$\int d\Omega Y_{lm'}^*(\Omega) Y_{2\lambda,\kappa}(\Omega) Y_{lm}(\Omega) = \sqrt{\frac{M(l,2\lambda)}{4\pi}} \langle l(2\lambda)m\kappa | lm' \rangle.$$
(C.8.1)

Gleichung (8.6) schreibt sich mit dem Teilchen–Loch–Operator (C.3.5) eleganter als

$$U_{\rm TL} V_{nl} U_{\rm TL}^{\dagger} = -V_{nl}. \tag{C.8.2}$$

Kapitel 11: Jahn–Teller–Effekt und orbitale Ordnung in KCuF₃:

Der empirische Befund, nach dem Cu²⁺–Ionen immer in uniaxial gestreckten Oktaedern vorkommen, schien in der Verbindung KCuF₃, die als quasi–tetragonales System eine verkürzte c–Achse zeigt, eine Ausnahme zu finden. Die genauere Untersuchung zeigte dann aber, dass hier F₆–Tetraeder vorliegen, die in der (a,b)–Ebene alternierend in a- und b–Richtung gestreckt sind. Dadurch werden der Gitterparameter c um q₃ verkürzt und die Gitterparameter a = b um $(2q_3 - q_3)/2 = q_3/2$ verlängert. Die Lochorbitale der Cu²⁺–Ionen (rot und blau) sowie die qualitativen Positionen der F⁻–Ionen (gelb) in einer (a,b)–Ebene sind in der folgenden Figur gezeigt.



D. Slater–Koster–Parametrisierung von Hüpfamplituden

Im Dreibandmodell für Cuprate [Gleichung (14.4)] wie im Fünfbandmodell für Manganate [Gleichung (25.7)] wurden die Amplituden aller Hüpfprozesse mittels Symmetriebetrachtungen auf einen einzigen Parameter zurückgeführt. Da man in realen Systemen meist viel geringere lokale Symmetrien hat, kann man die verschiedenen Hüpfamplituden nicht exakt auf wenige reduzieren. Eine halbempirische approximative Parametrisierung von Hüpfamplituden gelingt nach **Slater–Koster** durch die Annahme, dass der Hüpf–Hamiltonoperator \mathcal{H}_{hyb} wie in axialen Molekülen rotationsinvariant um die Verbindungsachse der beiden betroffenen Ionen ist. Durch diese Annahme ergeben sich starke Auswahlregeln, mit denen sich die Zahl der unabhängigen Hüpfparameter auf ganz wenige reduziert.

Indem wir die Verbindungsachse der beiden betroffenen Ionen als Quantisierungsachse wählen, erhalten wir anhand der axialen Symmetrie für die Matrixelemente der pd–Hybridisierung zwischen p–Orbitalen $|1,n\rangle$ und d–Orbitalen $|2,m\rangle$ die Formel

$$\langle 1, n | \mathcal{H}_{hyb} | 2, m \rangle = -t_m \delta_{m,n} \qquad (-1 \le n \le 1, -2 \le m \le 2).$$
 (D.1)

Wegen der Zeitumkehrinvarianz und der Hermitizität von \mathcal{H}_{hyb} sind diese Matrixelemente reell und es gilt $t_{-m} = t_m$. Somit bleiben nur 2 unabhängige reelle Matrixelemente, die in Anlehnung an die Notation bei axialen Molekülen als $t_0 = t_{pd\sigma}$ und $t_1 = t_{pd\pi}$ bezeichnet werden.



Eine figürliche Darstellung der für die Hüpfamplituden relevanten Orbitale ist nur sinnvoll für relle Orbitale. Für d–Orbitale ist der Zusammenhang zwischen den Drehimpulseigenzuständen $|2, n\rangle$ und reellen Kristallfeldeigenorbitalen in Gleichung (12.9) gegeben. Für $|1, m\rangle$ –Orbitale lautet die entsprechende Gleichung

$$|x\rangle = (|1, -1\rangle - |1, 1\rangle)/\sqrt{2}, \quad |y\rangle = i(|1, -1\rangle + |1, 1\rangle)/\sqrt{2}, \quad |z\rangle = |1, 0\rangle.$$
 (D.2)

Da $|z\rangle = |1,0\rangle$ und $|2z^2 - x^2 - y^2\rangle = |2,0\rangle$ reelle Orbitale sind, gilt bei der in der vorseitigen Figur gezeigten Anordnung der Ionen (p–Orbital längs der z–Achse unterhalb des d–Orbitals)

$$\langle z | \mathcal{H}_{\rm hyb} | 2z^2 - x^2 - y^2 \rangle = -t_{pd\sigma}, \qquad (D.3)$$

wobei $t_{pd\sigma}$ positiv ist. Zur Darstellung der für $t_{pd\pi}$ relevanten Orbitale geht man anhand der Gleichungen (12.9) und (D.2) z.B. zu den rellen Orbitalen $|x\rangle = (|1,-1\rangle - |1,1\rangle)/\sqrt{2}$ und $|xz\rangle = (|2,-1\rangle - |2,1\rangle)/\sqrt{2}$ oder zu $|y\rangle = i(|1,-1\rangle + |1,1\rangle)/\sqrt{2}$ und $|yz\rangle = i(|2,-1\rangle + |2,1\rangle)/\sqrt{2}$ über und erhält dann

$$\langle x|\mathcal{H}_{\rm hyb}|xz\rangle = \langle y|\mathcal{H}_{\rm hyb}|yz\rangle = -t_{pd\pi}$$
 (D.4)

mit negativem $t_{pd\pi}$. Die Orbitale für die beiden Matrixelemente $t_{pd\sigma}$ und $t_{pd\pi}$ sind in der vorseitigen Figur dargestellt, links $t_{pd\sigma}$ und in der Mitte $t_{pd\pi}$.

Die in Gleichung (25.1) für die Manganate definierte Hüpfamplitude t ist offenbar mit $t_{pd\sigma}$ zu identifizieren. Aus Gleichung (25.3) kann man dann ablesen, dass für die in Gleichung (14.4) für das Dreibandmodell der Kuprate eingeführte Hüpfamplitude $t_{pd} = \sqrt{3} t_{pd\sigma}/2$ gilt. Für die in den Gleichungen (27.28) und (27.30) eingeführten Amplituden gilt offenbar $t_{t_{2g}} = -t_{pd\pi}$ und $t_{e_g} = \sqrt{3} t_{pd\sigma}/2$. Im allgemeinen kann man die Hüpfamplituden zwischen beliebigen Orbitalen, z.B. zwischen Kristallfeldeigenorbitalen in Titanaten, durch lineare Transformationen auf die Amplituden (D.1) zurückführen.

Für die Werte der Hüpfmatrixelemente (D.1) gibt es im Falle von **Perowskiten** mit der Formel ABC₃ eine halbempirische Formel, die man z.B. aus dem Buch **Electronic Structure and the Properties of Solids** von **W. Harrison** entnehmen kann. Diese Formel lautet

$$t_{ldm} = -\eta_{ldm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m_e \, d^{7/2}}.\tag{D.5}$$

(Zur Notation: Die in Harrisons Buch definierten Matrixelemente V_{ldm} stehen zu den in (D.1) definierten in der Beziehung $V_{ldm} = -t_{ldm}$.) In (D.5) bedeutet d den Abstand der Kerne der hybridiserenden Ionen. Für den Radius r_d des 3d-Atoms sind nach der **Solid State Table of the Elements** in Harrisons Buch die aus der Tabelle D.1 ersichtlichen Werte zu nehmen.

Atom	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu
r_d	1,24	1,08	0,98	0,90	0,86	0,80	0,76	0,71	0, 67

Tabelle D.1 (Radien in Å von 3d–Atomen für (D.5))

Die Elektronenmasse ist mit m_e bezeichnet und es gilt $\hbar^2/m_e = 7.62 \text{ eV}\text{Å}^2$. Der Parameter l steht für den Drehimpuls der Elektronen des Anions (hier zunächst l=p). Die für $t_{pd\sigma}$ und $t_{pd\sigma}$ relevanten Zahlenfaktoren η_{ldm} haben nach Harrison die Werte

$$\eta_{pd\sigma} = -2.95, \qquad \eta_{pd\pi} = 1.36.$$
 (D.6)

Für die Hybridisierung zwischen benachbarten s-Orbitalen $|0,0\rangle$ und d-Orbitalen $|2,m\rangle$ und gilt unter der Annahme axialer Symmetrie analog zu Gleichung (D.1)

$$\langle 0, 0 | \mathcal{H}_{\text{hyb}} | 2, m \rangle = -t_{sd\sigma} \,\delta_{m,0} \qquad (-2 \le m \le 2). \tag{D.7}$$

Die zugehörige Orbitalgeometrie ist in der obigen Figur rechts dargestellt. Für die Werte von $t_{sd\sigma}$ in Perowskiten findet auch die Formel (D.5) Anwendung mit dem Zahlenfaktor

$$\eta_{sd\sigma} = -3,16. \tag{D.8}$$