

Anwendungen und Erweiterungen des Falicov-Kimball-Modells

CDW-Phasen und exzitonische Isolatorphasen im erweiterten FKM

Claudia Schneider

Universität Bremen, 2004

Anwendungen und Erweiterungen des Falicov-Kimball-Modells

CDW-Phasen und exzitonische Isolatorphasen im erweiterten FKM

Vom Fachbereich für Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
Dipl. Phys. Claudia Schneider
aus Bremen

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. G. Czycholl
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. rer. nat. F. B. Anders

Eingereicht am: 27.09.2004
Tag des Promotionskolloquiums: 26.11.2004

Einleitung

Das spinlose Falicov-Kimball-Modell (FKM) ist eines der einfachsten Modelle für korrelierte Festkörperelektronen. Im Laufe seiner Entwicklung hat es sich über sein Dasein als „statischer Grenzfall“ des Hubbard-Modells hinaus einen eigenständigen Platz in der Festkörpertheorie erworben. Spätestens seit der Entdeckung *langreichweitiger Ordnung* im Grundzustand des FKM weiß man, daß dieses Modell nichttriviale quantenmechanische *Vielteilcheneffekte* hervorbringen kann. Zudem hat es sich als *flexibel* und *vielseitig* in seiner Interpretation erwiesen.

Die vorliegende Arbeit erweitert das spinlose FKM um ein physikalisch realistisches *f-f*-Hopping und macht es damit zu einem echten Zwei-Bänder-Modell. Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen Ordnungsphänomene wie Ladungsdichtewellen (*charge density waves*, kurz: *CDW*) und *spontane elektrische Polarisation*, die für den Grenzfall schwacher Wechselwirkung simultan untersucht werden. Dabei wird sich herausstellen, daß das erweiterte FKM bereits für kleine Wechselwirkung ein vielgestaltiges Phasendiagramm besitzt. Man findet inhomogene *CDW-Phasen*, *ferroelektrische* und sogar *antiferroelektrische* Phasen. Das Phasendiagramm enthält aber auch *Valenzübergänge* und *Halbmetall-Isolator-Übergänge*, wobei sowohl *Bandisolator-Bereiche* als auch *exzitonische Isolatorphasen* auftreten. Die treibende Kraft für all diese Erscheinungen ist hierbei stets die lokale Abstoßung zwischen den Elektronen.

Mit der Elektronenkorrelation steht und fällt aber nicht nur die Vielfalt der beschreibbaren Phänomene speziell im FKM, sondern in der Bandtheorie im allgemeinen. Es ist auch noch gar nicht lange her, daß zum Beispiel die Möglichkeit einer rein *elektronischen Ferroelektrizität (EFE)* und einer *Bose-Einstein-Kondensation von Exzitonen (BEC)* überhaupt mit dem Falicov-Kimball-Modell in Verbindung gebracht wurde, und möglicherweise wird das erweiterte FKM, ergänzt um einen Elektronenspin, eines Tages dem Hubbard-Modell als Theorie zur Beschreibung von *Hochtemperatur-Supraleitung* Konkurrenz machen. Auf Parallelen zur *BCS-Theorie* ist vermehrt in der Vergangenheit hingewiesen worden; auf diesen Aspekt wird ebenfalls im Verlaufe dieser Arbeit eingegangen.

Doch zunächst sollen der historische Weg des (einfachen) FKM und seine Verknüpfungen mit verschiedenen Entwicklungen in der Theorie der Festkörperelektronen nachvollzogen werden, bis schließlich die vorliegende Arbeit eingebettet und motiviert wird.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Czycholl für die interessante Aufgabenstellung und die gute Zusammenarbeit bedanken. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. F. Anders für anregende Diskussionen, und Herrn C. Grenzebach, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Die Wege der Forschung sind nichtlinear. Manches wurde durch analytisches Vorgehen entdeckt, anderes nur durch Zufall. Für ihren Fortgang ist vor allem aber eines wichtig: die Zusammenarbeit der Menschen, die sie betreiben. So lange einer nichts vom anderen weiß, wird das Rad immer wieder neu erfunden.

Inhaltsverzeichnis

1 Ursprung und Entwicklung des FKM:	
Die Bedeutung der Elektronenkorrelationen	11
1.1 Metall-Isolator-Übergänge – ein historischer Rückblick	11
1.2 Der Beitrag von Falicov und Kimball	15
1.3 Entwicklung und Anwendungen des FKM	18
1.4 Elektronische Ferroelektrizität	21
1.5 Neuere Arbeiten	23
1.6 Das Ziel dieser Arbeit	25
2 Das Modell	27
2.1 Das erweiterte Falicov-Kimball-Modell (EFKM)	27
2.2 Grenzfälle des erweiterten FKM	30
2.2.1 Einfaches FKM	30
2.2.2 Hubbard-Modell	31
2.2.3 BCS-Theorie	32
2.3 Kanonische Transformation des FKM mit Hybridisierung	34
2.4 Untergitter und Überstruktur	37
2.4.1 Definition der Zerlegung in Untergitter	37
2.4.2 Zweidimensionales Quadratgitter	38
2.4.3 Verallgemeinerung auf ein dreidimensionales sc-Gitter	38
2.4.4 Orthonormalitätsrelationen für endliche Kristallgitter mit und ohne Überstruktur	42
2.5 Ordnungsparameter und Phasenübergänge im erweiterten FKM	48
2.5.1 Definition der Ordnungsparameter	49
2.5.2 CDW-Phase	51
2.5.3 Ferroelektrische Phase	51
2.5.4 Antiferroelektrische Phase	52
2.5.5 Exzitonischer Isolator	52
2.5.6 Bandisolator und Halbmetall	53
2.5.7 Mischphasen	53
2.5.8 Phasenübergänge	54
2.5.9 Äquivalenz von ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phase bei Transformation $t_f \rightarrow -t_f$	56
2.6 Einteilchen-Greenfunktionen im einfachen FKM: ein erster Eindruck durch exakte Diagonalisierung	60
2.6.1 Das Vielteilchenproblem	60
2.6.2 Reduzierung auf ein effektives Einteilchenproblem	62
2.6.3 Spektraldarstellung für die Einteilchen-Greenfunktionen	63
2.6.4 Großkanonische Berechnung	64
2.6.5 Ergebnisse der exakten Diagonalisierung	64

3	Die Methode	67
3.1	Hartree-Fock-Näherung für das FKM – eine Übersicht	67
3.2	Hartree-Fock-Entkopplung in Wannier-Darstellung	68
3.3	Von der Wannier-Darstellung zur Bloch-Darstellung	70
3.3.1	Bloch- und Wannierbasis	70
3.3.2	Allgemeiner Hamiltonoperator für Festkörperelektronen	71
3.3.3	Anwendung der Basistransformation auf das erweiterte FKM	73
3.4	Hartree-Fock-Hamiltonoperator in Bloch-Darstellung	75
3.4.1	Homogener Fall – ohne Untergitter	75
3.4.2	Inhomogener Fall – mit AB-Untergitter	76
3.5	Diagonalisierung des effektiven Hamiltonoperators im homogenen Fall	78
4	Einteilchen-Greenfunktionen, Ordnungsparameter	83
4.1	Allgemeine Bewegungsgleichung für einen Einteilchen-Hamiltonoperator	83
4.2	Homogener Fall	84
4.2.1	Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung	84
4.2.2	Umrechnung der Greenfunktionen in die Wannier-Darstellung	86
4.3	Ordnungsparameter und mittlere Besetzungsdichten im homogenen Fall	90
4.4	Inhomogener Fall	93
4.4.1	Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung	93
4.4.2	Numerisch günstigere Variante	98
4.4.3	Selbstkonsistenzschema für den inhomogenen Fall	100
5	Innere Energie	103
6	Ergebnisse	109
6.1	Einfache Grenzfälle	109
6.1.1	Unkorreliertes Zwei-Bänder-Modell ($U = 0$)	109
6.1.2	Korreliertes Zwei-Bänder-Modell im Grenzfall $P_{cf} = 0$	112
6.2	Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Temperatur T	114
6.2.1	c - f -Polarisation	114
6.2.2	Antiferroelektrische Phase	120
6.2.3	CDW-Ordnungsparameter	122
6.3	Phasenübergänge in Abhängigkeit von den Modellparametern ($T = 0$)	127
6.3.1	Wechselwirkung U	127
6.3.2	f -Level-Energie E_f	129
6.3.3	f -Bandbreite t_f	133
6.4	Phasendiagramme	135
6.4.1	Vorbemerkungen	135
6.4.2	t_f - E_f -Phasendiagramme für verschiedene Werte von U	136
6.5	Innere Energien der Phasen im Vergleich	139
6.6	Vergleich mit aktuellen Ergebnissen von Batista et al.	141

7 Zusammenfassung und Ausblick	143
A Berechnung des ε -Integrals der Zustandsdichte	145
B Einteilchen-Greenfunktionen im homogenen Fall	147
C Orthonormalitätsrelation im Untergitter-Fall	149
Abbildungsverzeichnis	152
Literaturverzeichnis	154

1 Ursprung und Entwicklung des FKM: Die Bedeutung der Elektronenkorrelationen

1.1 Metall-Isolator-Übergänge – ein historischer Rückblick

Die Frage nach den physikalischen Ursachen, die ein Material zu einem Metall oder einem Isolator machen, gehört zu den ältesten der Festkörpertheorie. Schon bald nach Einführung der Quantenmechanik begründeten Ende der zwanziger Jahre des vorigen Jahrhunderts [Bethe \(1928\)](#), [Sommerfeld \(1928\)](#) und [Bloch \(1929\)](#) die Bandtheorie für Festkörperelektronen. Dabei fanden sie heraus, daß allein die Anwesenheit einer periodischen Gitterstruktur der Kristallatome genügt, um die atomaren Energieniveaus der Elektronen in Bänder aufzuspalten. Der grundlegende Unterschied zwischen einem Isolator und einem Metall konnte in der nicht-korrelierten Bandtheorie zum ersten Mal schlüssig erklärt werden. Demnach liegt die Fermi-Energie bei Isolatoren gerade in der Bandlücke zwischen dem höchsten gefüllten und dem darüberliegenden Band (Valenz- und Leitungsband). Das Valenzband ist vollständig besetzt, so daß die Elektronen keine Möglichkeit mehr haben, sich frei durch den Kristall zu bewegen. Bei Metallen hingegen liegt die Fermi-Energie gerade innerhalb des Leitungsbandes, so daß es teilweise gefüllt ist. Damit prägten die Erfinder der Bandtheorie das Bild, welches später die Grundlage für die Erklärung von Übergängen zwischen diesen beiden Phasen bilden sollte.

In den frühen dreißiger Jahren dehnten [Wilson \(1931\)](#) und [Fowler \(1933a,b\)](#) die Bandtheorie auf Halbleiter aus. Am Temperaturnullpunkt entspricht ein Halbleiter gerade einem Isolator mit kleiner Bandlücke; erhöht man die Temperatur, so werden Elektronen ins Leitungsband angeregt und können auf diese Weise zur Leitfähigkeit beitragen. Gleichzeitig werden mit zunehmender Temperatur aber auch thermische Schwingungen erzeugt, die die Beweglichkeit der Elektronen dämpfen. Die Konkurrenz dieser beiden Effekte bewirkt das typische Temperaturverhalten der Leitfähigkeit beim Halbleiter.

Die unkorrelierte Bandtheorie erwies sich als sehr erfolgreich in der Einteilung von Materialien in Metalle, Isolatoren und Halbleiter, doch schon 1937 wiesen [de Boer und Verwey](#) darauf hin, daß viele Übergangsmetalloxide trotz teilgefüllter *d*-Bänder schlechte Leiter oder gar Isolatoren sind (vgl. [de Boer und Verwey, 1937](#)). Als prominentes Beispiel diente ihnen dabei NiO. Als einer der ersten äußerte [Peierls](#) im gleichen Jahr die Vermutung, daß die bisher vernachlässigten Korrelationen zwischen den Elektronen (Coulomb-Abstoßung) eine Ursache für das isolierende Verhalten sein könnte (vgl. [Peierls, 1937](#)).

Überdies hatte man in Experimenten festgestellt, daß sich so manches Metall bei tiefen Temperaturen in einen Isolator verwandelt, wobei der Widerstand zum Teil um vielfache Größenordnungen ansteigt. Dabei wurden sowohl sprunghafte Phasenübergänge 1. Ordnung als auch kontinuierliche Phasenübergänge 2. Ordnung der Leitfähigkeit mit der Temperatur beobachtet. Es stellten sich also zwei zentrale Fragen an die Bandtheorie:

1. Wie kann ein Material mit teilgefülltem Band ein Isolator sein?
2. Welche Mechanismen innerhalb des Kristalls sind für einen Metall-Isolator-Übergang verantwortlich?

Diese ungeklärten Probleme nahm N. F. Mott zum Anlaß, sich näher mit dem Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auseinanderzusetzen (Mott, 1949, 1956, 1961). Mott legte ein kubisches Kristallgitter aus Ein-Elektron-Atomen mit einer Gitterkonstanten d zugrunde und zeigte, daß Elektronen-Korrelationen nichtleitende Zustände produzieren können, vorausgesetzt, daß die Gitterkonstante oberhalb eines kritischen Wertes d_0 liegt. Einen solchen, durch starke elektronische Wechselwirkungen induzierten Isolator nennt man „*Mott-Isolator*“. Dieser Argumentation folgend sagte er einen diskontinuierlichen Phasenübergang 1. Ordnung an der kritischen Gitterkonstanten d_0 voraus. Ein solcher Phasenübergang könnte z. B. durch äußeren Druck auf das Gitter hervorgerufen werden. Motts grundlegende Arbeiten von 1949 bis 1961 bilden den Ausgangspunkt der Entwicklung korrelierter Elektronenmodelle, wie wir sie heute kennen.

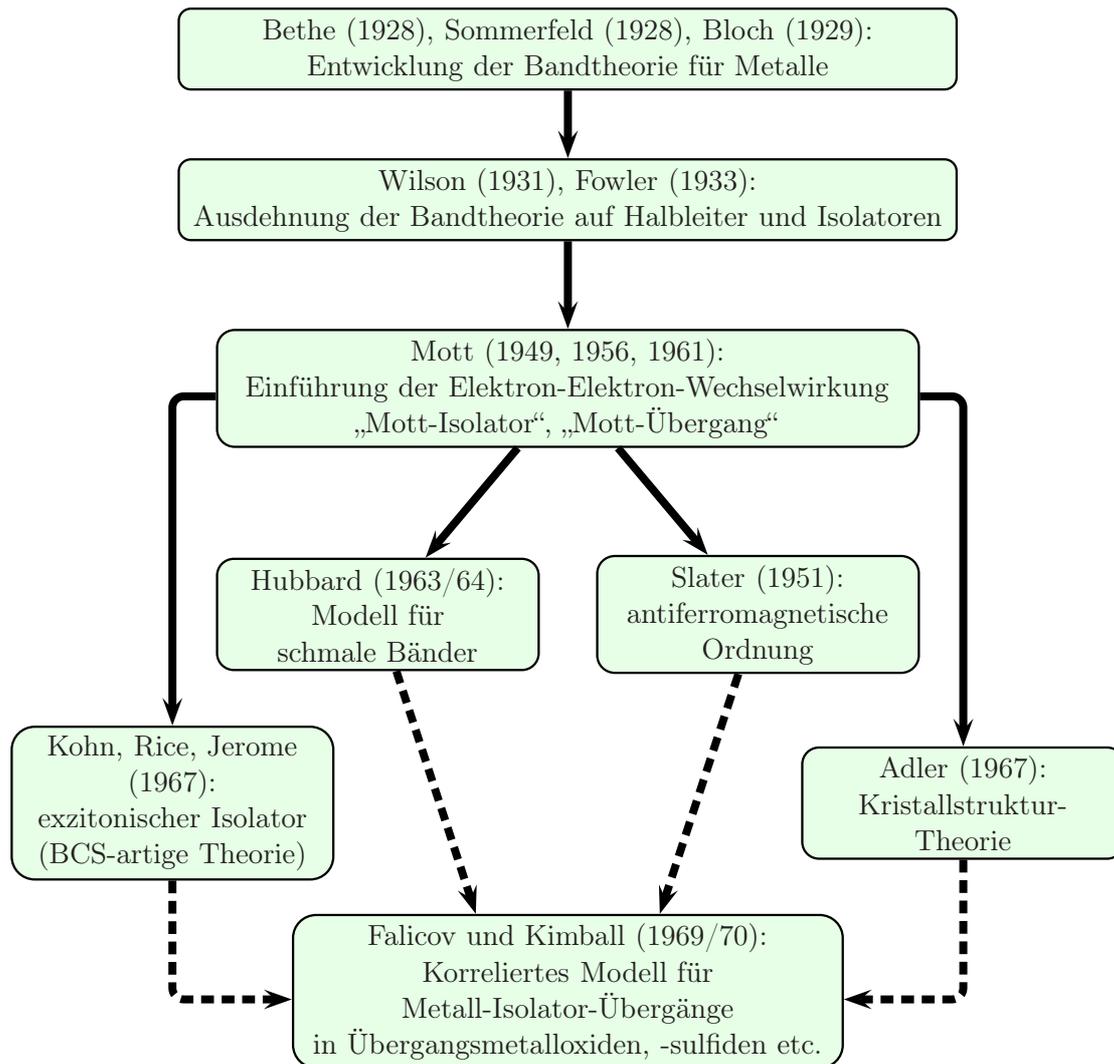
Dazu gehört auch das Falicov-Kimball-Modell, welches in einer erweiterten Form Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Das Schaubild auf der nächsten Seite zeigt eine ausgewählte Historie zur Theoriebildung bei Metall-Isolator-Übergängen, in die das Falicov-Kimball-Modell eingebettet wird.

Was macht die historische Entwicklung der Metall-Isolator-Übergänge so interessant für die vorliegende Arbeit? Um diese berechtigte Frage zu beantworten, lohnt sich ein Blick auf die Situation Ende der sechziger Jahre, jene Zeit, als Falicov und Kimball ihr Modell präsentierten.

Neben Motts Idee hatten sich weitere Erklärungsansätze für Metall-Isolator-Übergänge entwickelt, die ohne die Annahme elektronischer Korrelationen auskamen. Da war zunächst die *Bandüberlapp-Theorie*, die eine temperaturabhängige Bandstruktur annahm: Bei höheren Temperaturen überlappen Valenz- und Leitungsband; bei tiefen Temperaturen verschieben sich die Bänder, so daß eine Bandlücke entsteht. Ein solcher Isolator ist auch unter dem Namen „*Bandisolator*“ bekannt.

Des weiteren gab es die *Kristallstruktur-Theorie*, die u. a. von Adler für Übergangsmetalloxide und -sulfide favorisiert wurde (vgl. Adler, 1968). Nachweislich verändern die Kristalle einiger dieser Verbindungen ihre Struktur, wenn die Temperatur heruntergefahren wird. Solche *Strukturübergänge* können durch Symmetriereduktion oder Erhöhung der Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle zu Energielücken in den Zustandsdichten führen. Eine Verformung des Gitters, so Adler, wäre immer dann energisch günstiger, wenn die Bandbreite des ursprünglichen, teilgefüllten Bandes kleiner als die entstehende Energielücke wäre. Experimentell sollte ein strukturgetriebener Metall-Isolator-Übergang als Phasenübergang 1. Ordnung zu erkennen sein. Adler und auch Mott wiesen allerdings darauf hin, daß ein solcher Übergang sekundäre Begleiterscheinung eines grundlegenden Mechanismus sein könnte – wie eben z. B. der elektronischen Korrelationen e^2/r_{12} („chicken-or-egg-question“, vgl. Seite 16).

Schaubild: Historie der Metall-Isolator-Übergänge



Bei manchen der Metall-Isolator-Übergänge fällt die Übergangstemperatur mit der Néel-Temperatur der betreffenden Substanz zusammen, wie es z. B. in NiS beobachtet wurde. Diese Koinzidenz von elektrischem und magnetischem Verhalten veranlaßte Slater, diese Art Metall-Isolator-Übergänge auf antiferromagnetische Ordnung zurückzuführen (vgl. Slater, 1951). Denn antiferromagnetische Ordnung kann den zum Kristallstrukturübergang ähnlichen Effekt hervorrufen, daß sich die Gitterperiodizität (bezüglich der magnetischen Einheitszellen) verdoppelt. Im Experiment sollte sich ein solcher Metall-Isolator-Übergang neben der genannten Koinzidenz als kontinuierlicher Phasenübergang 2. Ordnung bemerkbar machen. Damit bei tiefen Temperaturen auch tatsächlich eine isolierende Phase entsteht, muß der metallische Zustand dafür allerdings ein exakt halbgefülltes Band aufweisen.

Motts Ideen wurden erst Anfang der sechziger Jahre von Theoretikern aufgegriffen: Kohn bewies 1964 formal, daß ein Ein-Elektronen-Kristall im Grenzfall großer Gitterkonstanten tatsächlich nichtleitend ist (Kohn, 1964); Kemeny und Gutzwiller machten sich Gedanken darüber, wie ein Mott-Übergang zustandekommen könnte (Kemeny, 1964; Gutzwiller, 1965); und last but not least entwickelte Hubbard 1963/64 sein prominentes *Hubbard-Modell* für den Grenzfall schmaler Bänder, indem er die eigentlich langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung auf eine deltaartige Abstoßung U von Elektronen am gleichen Gitterplatz reduzierte (Hubbard, 1964). Hubbards Berechnungen für ein s -artiges Band ergaben, daß sich das s -Band im atomaren Limit (d. h. für genügend schmale Bandbreite) bei starker Wechselwirkung in zwei Subbänder aufspaltet, die durch eine Energielücke der Größenordnung U getrennt sind. Im Fall halber Füllung (ein Elektron pro Atom) ist das untere Band bei $T = 0$ vollständig gefüllt, während das obere Band leer bleibt. Erhöht man das Verhältnis von der Bandbreite zur Wechselwirkung, so schließt sich die Lücke allmählich und die Bänder überlappen. Damit konnte Hubbard einen kontinuierlichen Metall-Isolator-Übergang 2. Ordnung beschreiben, den sog. „*Mott-Hubbard-Übergang*“.

Ebenfalls basierend auf einer von Motts Grundideen entwickelten schließlich Keldysh und Kopaev eine verfeinerte Version des Mott-Übergangs. Mott selbst hatte bereits 1961 darauf hingewiesen, daß sich in der Nähe des Übergangspunktes, wenn gerade nur ein paar Elektronen beginnen, das Leitungsband zu bevölkern, Elektronen und Löcher aufgrund der gegenseitigen Coulomb-Anziehung zu Exzitonen paaren können (Mott, 1961). Ab einer kritischen Ladungsträgerdichte nehmen Abschirmungseffekte überhand, und die exzitonischen Zustände werden zugunsten einer halbmetallischen Phase aufgegeben. Auf der anderen Seite des Übergangspunktes, der halbleitenden Phase, könnte sich ähnliches abspielen, wie R. S. Knox bemerkte (vgl. Knox, 1963). Würde die Energielücke kleiner als die exzitonische Bindungsenergie, so könnte die spontane Bildung von Exzitonen als Grundzustand gegenüber dem halbleitenden Zustand energetisch bevorzugt sein. Gleich, von welcher Richtung man sich dem Übergangspunkt näherte, erhielte man also isolierende Zwischenphasen – denn ein an ein Loch gekoppeltes Elektron kann sich nicht im Leitungsband fortbewegen und somit auch nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Diese neue Zwischenphase wurde „*exzitonischer Isolator*“ getauft, und Jérôme, Rice und Kohn entwickelten 1967 eine BCS-artige Theorie zu deren Beschreibung.

Angesichts dieser Vielfalt an Modellen wird die Komplexität des Phänomens „Metall-Isolator-Übergang“ offenbar, oder, wie es Mott in seinem Eröffnungspaper zur *International Conference on the Metal-Nonmetal-Transition* im Jahre 1968 ausdrückte:

„*The time is certainly ripe for a conference on the subject.*“

Als Falicov und Kimball im Nachgang dieser Konferenz ein Jahr später ihr eigenes Modell für Metall-Isolator-Übergänge veröffentlichten, ahnten sie nicht, daß ihr Modell – reduziert auf den Fall zweier Bänder – gerade ein Spezialfall des *Hubbard-Modells* sein würde, sowohl *Mott-* als auch *Bandisolatoren* beschreiben könnte, und mehr noch, in seiner noch vorzustellenden erweiterten Form auch gerade den Zustand produzieren könnte, den sie selbst ausgeschlossen hatten: den *exzitonischen Isolator*, als *ferroelektrische* ebenso wie als *antiferroelektrische* Phase. Ergänzt man das Modell noch wieder um einen Spin, so kann man möglicherweise auch *antiferromagnetische* Ordnung erzeugen. Fast scheint es, als vereinigten sich all die Ende der sechziger Jahre diskutierten Theorien im erweiterten Falicov-Kimball-Modell – abgesehen von den Kristallstrukturübergängen. Und so, wie die Einführung der Elektronenkorrelationen in die Bandtheorie überhaupt eine wichtige Rolle spielte, wird die (lokale) Coulomb-Abstoßung auch im erweiterten FKM die treibende Kraft für sämtliche Phasenübergänge sein.

1.2 Der Beitrag von Falicov und Kimball

Eine Klasse von Materialien bot besonders viel Diskussionsstoff auf der *International Conference on the Metal-Nonmetal Transition* von 1968: die Übergangsmetalloxide und -sulfide. Unter ihnen fand man sowohl sehr gute elektrische Leiter (z. B. TiO, ReO₃, CrO₃) als auch Isolatoren (z. B. MnO, CoO). Hinzu kam eine große Gruppe von Materialien, bei denen temperaturabhängige Metall-Isolator-Übergänge gemessen wurden. Dabei beobachtete man ebenso Phasenübergänge 1. Ordnung (z. B. Fe₃O₄, NbO₂, V₂O₃) wie Phasenübergänge 2. Ordnung (Ti₂O₃). Auch bei den magnetischen Eigenschaften fand man eine ungewöhnliche Vielfalt, es gab Ferromagnete (CrO₂), Antiferromagnete (Fe₂O₃, FeO, Cr₂O₃) und Ferrimagnete (Mn₃O₄).

Adler klassifizierte die Übergangsmetalloxide und -sulfide zusammenfassend nach der Breite ihrer *d*-Bänder in der Nähe der Fermi-Energie. Demnach sind Verbindungen mit breiten *d*-Bändern gute Metalle und solche mit schmalen *d*-Bändern Isolatoren. Materialien mit mittlerer *d*-Bandbreite tendieren zu Halbleiter-Metall-Übergängen, wenn die Temperatur erhöht wird. In seinem Review (Adler, 1968) stellte er außerdem die damals gängigen Modelle zur Beschreibung von Metall-Isolator-Übergängen vor und diskutierte ihre Anwendbarkeit auf die jeweiligen Materialgruppen. Dabei ging es vorrangig um die Frage, welche Mechanismen im Kristall zur Bildung einer Bandlücke (und damit zur Entstehung eines Isolators oder Halbleiters) bei tiefen Temperaturen führen könnten. Diese Modelle wurden bereits im vorigen Abschnitt kurz vorgestellt. Für die meisten der Übergangsmetalloxide und -sulfide, so argumentierte Adler, sei eine Kombination aus Veränderungen

der Kristallstruktur und Antiferromagnetismus zu bevorzugen. In der anschließenden Diskussion seines Beitrags machte er deutlich, daß er elektronische Effekte für die Ursache *beider* Phänomene hält. Interessant ist in diesem Zusammenhang noch eine allgemeine Bemerkung Kohns (im Rahmen derselben Diskussion) über die Unterscheidbarkeit von Ursache und Wirkung im Kristallgitter, oder, wie Kohn es selbst formulierte, über die „chicken-or-egg“-Frage. Manchmal könne man das Huhn vom Ei unterscheiden, und wenn tatsächlich die elektronische Struktur für einen Kristallstrukturübergang (also eine Veränderung der Gleichgewichtslage der Gitterionen) verantwortlich wäre, so würde man dies im Experiment an dem Verhalten der Phononenfrequenzen erkennen: Keine phononische Frequenz ginge auf Null zurück.

Falicov und Kimball waren unzufrieden mit der damaligen Erklärungslage für Übergangsmetalloxide und -sulfide. Ihre Hauptkritik an allen bisherigen Modellen war, daß sich jedes nur auf einen Teil einer ansonsten „homogenen“ Klasse von Materialien anwenden ließ (siehe hierzu [Ramirez, Falicov und Kimball, 1970](#)). Die *Bandüberlapp-Theorie* konnte nur kontinuierliche Phasenübergänge 2. Ordnung erzeugen, nicht jedoch sprunghafte Phasenübergänge 1. Ordnung, auch dann nicht, wenn man eine exzitonische Isolatorphase mitberücksichtigte. Die *Kristallstruktur-Theorie* scheiterte bei Materialien, deren Kristalle sich beim Übergang vom Metall zum Isolator nicht verformten (wie z. B. Ti_4O_7). Die *Antiferromagnetismus-Theorie* ließ sich nur auf Substanzen anwenden, die unterhalb der Übergangstemperatur tatsächlich antiferromagnetisch wurden. *Mott-Übergänge* wurden bereits von Adler für unwahrscheinlich erklärt, da die Gitterkonstante realer Kristallgitter nur wenig mit der Temperatur variiert (anders verhält es sich mit dem Druck). Es mußte doch einen grundlegenden Mechanismus geben, der gleichzeitig Metalle, Isolatoren und beide Arten von Phasenübergängen zu beschreiben vermochte, und dieser Mechanismus mußte mit der elektronischen Besetzung der Bänder zusammenhängen. Damit schlugen sich Falicov und Kimball gewissermaßen auf die Seite des „Huhns“.

So setzten sich die beiden das ehrgeizige Ziel, ein einheitliches Modell für Metall-Isolator-Übergänge zu (er)finden, und erweiterten die zu beschreibende Materialklasse auf Oxide, Sulfide und Boride der Übergangsmetalle und Seltenen Erden. Auch die neu hinzugenommenen Materialien zeigten eine ungewöhnliche Vielfalt an elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

Da in vielen dieser Substanzen eine anomale Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität beobachtet wurde, folgerten Falicov und Kimball, daß lokalisierte magnetische Momente eine entscheidende Rolle spielen müßten. Für sie stellte sich der Mechanismus eines Metall-Isolator-Übergangs wie folgt dar: In der isolierenden Phase bewegen sich die Elektronen in lokalisierten, atomartigen Zuständen. Erhöht man die Temperatur, so wird ein solches lokalisiertes Elektron ins Leitungsband angeregt und kann so zur Leitfähigkeit beitragen. Gleichzeitig entsteht ein lokalisiertes Loch im Rump fzustand, welches Träger eines magnetischen Momentes wird. Jedes Leitungselektron kann auf seinem Weg durch den Kristall mit einem solchen lokalisierten Loch wechselwirken. Die Autoren waren der Überzeugung, daß diese lokale Elektron-Loch-Anziehung die treibende Kraft für den

Übergang wäre. Dabei blieben die Ein-Elektronen-Zustände selbst durch den Übergang nahezu unbeeinflusst.

Auf dieser Argumentation aufbauend, schlossen sie in ihr Modell zwei Arten von Einteilchenzuständen ein: Bänder aus ausgedehnten Bloch-Zuständen, in denen sich die Elektronen durch den Kristall bewegen können, und lokalisierte Zustände, die an den Gitterplätzen der metallischen Ionen zentriert sind. Im Grundzustand ist das Band aus lokalisierten Zuständen (Valenzband) voll besetzt und das Band aus ausgedehnten Zuständen (Leitungsband) leer, und man erhält einen Isolator (vgl. Falicov und Kimball, 1969; Ramirez, Falicov und Kimball, 1970).

Bei den Wechselwirkungen zwischen diesen Zuständen nahmen sie eine Abschirmung an, so daß nur intraatomare Terme berücksichtigt werden müssen. Die verbleibenden Wechselwirkungsbeiträge gliederten sie systematisch in sechs verschiedene Kategorien und identifizierten die Loch-Loch-Abstoßung als dominanten Term. Da in den zu beschreibenden Substanzen aber die Loch-Loch-Abstoßung ($\approx 10 - 20$ eV) sehr viel größer als die gemessenen Energielücken (0,1 eV für V_2O_3) ist, konnten sie diesen Term und alle weiteren Terme mit einer Doppeltbesetzung der Loch-Zustände ausschließen, da die Existenz zweier Löcher am gleichen Metallion energetisch ungünstig ist. Von den verbleibenden Wechselwirkungstermen war schließlich nur noch die Elektron-Loch-Anziehung am gleichen Gitterplatz relevant.

Gemäß ihrer Schlußfolgerungen stellen Falicov und Kimball dann folgenden Hamiltonoperator auf (siehe Ramirez, Falicov und Kimball, 1970):

$$H = \sum_{\nu \vec{k} \sigma} \varepsilon_{\nu}(\vec{k}) a_{\nu \vec{k} \sigma}^{\dagger} a_{\nu \vec{k} \sigma} + \sum_{i \sigma} E b_{i \sigma}^{\dagger} b_{i \sigma} - U \sum_{i \sigma' \nu \nu'} b_{i \sigma}^{\dagger} c_{\nu i \sigma'}^{\dagger} c_{\nu' i \sigma'} b_{i \sigma}$$

Hierbei erzeugt $a_{\nu \vec{k} \sigma}^{\dagger}$ ein Elektron im ausgedehnten Blochzustand mit Bandindex ν , Wellenvektor \vec{k} und Spin σ , während $b_{i \sigma}^{\dagger}$ ein lokalisiertes, unbewegliches Loch am Gitterplatz i mit Spin σ erzeugt. Der Parameter $-U$ ($U > 0$) beschreibt die Anziehung zwischen lokalisierten Löchern und den Elektronen aus den Leitungsbandern ν am gleichen Gitterplatz i .

Die Parameter des Modells sind also die effektive Elektron-Loch-Anziehung¹ $U > 0$ und die Bandenergiefunktion $E + \varepsilon_{\nu}(\vec{k})$, die ein Minimum aufweist. Dieses Minimum entspricht der Bandlücke Δ zwischen Valenz- und Leitungsband. Das Modell basiert also auf der Grundidee, daß die Metall-Isolator-Übergänge allein durch Änderungen in der elektronischen Besetzung der Bänder herrühren, während die Ein-Elektronen-Zustände selbst nahezu unberührt bleiben. Die Position der lokalisierten Energielevel relativ zu den ausgedehnten Bändern hängt stark von der Besetzung beider Bänder ab.

Nimmt man eine konstante Relaxationsrate an, so kann die Leitfähigkeit als direkt proportional zur Dichte der Leitungselektronen angesehen werden. Basierend auf dieser Annah-

¹In den Originalarbeiten von Falicov und Kimball wurde die Wechselwirkung mit G bezeichnet.

me berechneten Falicov und Kimball die mittlere Anzahl der Elektronen im Leitungsband (Gleichgewichtswert) als Funktion der Temperatur (siehe [Falicov und Kimball, 1969](#)). Dazu minimierten sie die freie Energie in Hartree-Näherung und erhielten daraus eine Gleichung für die gesuchte Leitungselektronenzahl. Für ein einfach kubisches Gitter konnten sie je nach Verhältnis von Wechselwirkung U zur Leitungsbandbreite alle gewünschten Verhaltensweisen reproduzieren: isolierendes Verhalten, metallisches Verhalten, Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung sowie Bereiche, in denen Exzitonen gebildet werden können. Damit erwies sich dieses einfache Modell als flexibel genug, um alle in den genannten Materialien beobachteten elektronischen Phänomene abdecken zu können.

Falicov und Kimball schlossen ihre Arbeit mit dem bemerkenswerten Satz:

„In conclusion we would like to point out that our model for a semiconductor-metal transition is basically different from a Mott transition or an excitonic insulator transition. It is based on a change in the occupation numbers of electronic states which remain themselves basically unchanged in their character.“

([Falicov und Kimball, 1969](#))

War nicht die treibende Kraft eines *Mott-Übergangs* letztlich die Elektronenkorrelation? Und schließen sich Falicov-Kimball-Modell und exzitonsche Isolatorphasen tatsächlich aus? Auf die letztere Frage wird die vorliegende Arbeit eine (für die Schöpfer des Modells vielleicht überraschende) Antwort geben.

1.3 Entwicklung und Anwendungen des FKM

Die Begeisterung für das zunächst so erfolgreiche FKM verebbte relativ rasch wieder, als Plischke 1972 zeigte, daß sämtliche Phasenübergänge 1. Ordnung verschwinden, wenn man die jüngst entwickelte Coherent Potential Approximation (CPA) auf das Modell anwendet ([Plischke, 1972](#)). So war es bald 15 Jahre relativ ruhig um das Falicov-Kimball-Modell – bis zwei Gruppen von theoretischen Physikern Mitte der 80er Jahre unabhängig voneinander herausfanden, daß die spinlose Version des einfachen FKM das einfachste korrelierte Elektronensystem darstellt, welches langreichweitige Ordnung produzieren kann.

Kennedy und Lieb erkannten 1986 indirekt (vgl. [Kennedy und Lieb, 1986](#); [Lieb, 1986](#)), daß das Falicov-Kimball-Modell in seiner spinlosen Variante eigentlich bereits von Hubbard selbst eingeführt wurde. Hubbard hatte eine vereinfachte Version seines Modells betrachtet ([Hubbard, 1963](#)), bei der Elektronen der einen Spinsorte auf dem Gitter eingefroren werden und somit nicht zu anderen Gitterplätzen hopped können. Das spinlose FKM stellt also einen *Spezialfall des Hubbard-Modells* dar. Auf diese Eigenschaft wird im nachfolgenden Kapitel noch näher eingegangen. Kennedy und Lieb bezeichneten ihre Annäherung an das Hubbard-Modell als „statisches Modell“, ohne die Originalarbeit von Falicov und Kimball zu zitieren. Sie bewiesen, daß dieses statische Modell eine antiferromagnetische Ordnung bei $T = 0$ K aufweist und fanden einen Phasenübergang für $T > 0$ K. Dar-

überhinaus interpretierten sie das FKM neu als Modell für *Kristallisationsprozesse*. Dazu faßten sie die festgehaltenen Elektronen der einen Spinsorte als Atomkerne mit unendlichen Massen auf und setzten das Vorzeichen der On-Site-Wechselwirkung entsprechend negativ an. In der Tat gelang es ihnen zu zeigen, daß das uminterpretierte FKM kristalline Ordnung (der Kerne) für Raumdimension $d \geq 2$ im Grundzustand und bei tiefen Temperaturen aufweist.

Die andere Gruppe, bestehend aus [Brandt und Schmidt \(1986, 1987\)](#) berechnete die Besetzungsverteilung der f -Elektronen im symmetrischen Fall (f -Level-Energie $E = 0$, chemisches Potential $\mu = U/2$) für ein zweidimensionales Quadratgitter. Im Grundzustand ($T = 0$ K) fanden sie eine schachbrettartige Verteilung der f -Elektronen auf die Gitterpunkte, also eine Überstruktur in der Ladungsverteilung (sog. *charge density wave*), in Analogie zu einem antiferromagnetischen Ising-System. Gleichzeitig erscheint im d -Band eine Bandlücke. Für große Wechselwirkungen U konnten sie eine langreichweitige Ordnung auch für endliche Temperaturen nachweisen.

1988 zeigten [Subrahmanyam und Barma](#), daß das spinlose, einfache FKM niemals eine spontane Hybridisierung für endliche Temperaturen entwickeln kann. In den 90er Jahren folgten eine ganze Reihe analytische und numerische Untersuchungen am spinlosen FKM mit exakten Einzelergebnissen. Diese wurden bereits in Reviews (z. B. [Gruber und Macris, 1996](#)) zusammengefaßt. Unter anderem untersuchte [Lemberger \(1992\)](#) den Grundzustand im eindimensionalen Fall für große Werte der Wechselwirkung U . Ist die Dichte der lokalisierten Elektronen (bzw. „Ionen“ in alternativer Auffassung) ρ_i gleich der Dichte der Bandelektronen ρ_e , so nehmen die Ionen im Grundzustand ab einer kritischen Wechselwirkung stets die homogenste Konfiguration an. Gilt jedoch $\rho_e < \rho_i$, so bevorzugen sie ein Zusammenklumpen in großen Clustern. Dieses Verhalten wird in der Literatur auch mit dem Begriff *phase segregation* oder *phase separation* charakterisiert.

Vor zwei Jahren wurde von [Freericks et al. \(2002a,b\)](#) ein Theorem veröffentlicht, welches die *Phasenseparation* im Grundzustand des FKM jenseits halber Füllung bei starker Elektronenkorrelation für alle Raumdimensionen beweist. Hierbei meint Phasenseparation, daß sich die itineranten Elektronen räumlich von den lokalisierten Elektronen trennen; das System spaltet also in zwei große räumliche Domänen auf. Interpretiert man die Phasenseparation vom Standpunkt des Hubbard-Modells aus und identifiziert demgemäß die Bandelektronen mit Spin- \uparrow -Teilchen und die lokalisierten Elektronen mit Spin- \downarrow -Teilchen, so entspricht die Phasenseparation gerade dem *ferromagnetischen* Zustand.

Parallel zu der wiederbelebten Forschungsaktivität beim FKM wurde Anfang der neunziger Jahre die DMFT (*dynamical mean field theory*) entwickelt. Sie basiert auf der Grundidee, daß die Selbstenergie im Grenzfall großer räumlicher Dimension ($d \rightarrow \infty$) lokal (gitterplatzdiagonal) und damit einfacher berechenbar wird. Ihre Schöpfer waren Metzner und Vollhardt, die 1989 den Grundzustand des Hubbard-Modells für $d = \infty$ berechneten und zeigten, daß die Korrelationsenergie für kleine Wechselwirkung U in unendlicher Dimension recht gut den dreidimensionalen Fall annähert ([Metzner und Vollhardt, 1989](#)).

Kaum war die Idee der DMFT geboren, wurde sie auch gleich auf das FKM als einfacheren („statischen“) Spezialfall des Hubbard-Modells angewandt. Im Jahre 1989 setzten Brandt und Mielsch einen Meilenstein in der Entwicklung des FKM, indem sie zeigten, daß das FKM im Grenzfall $d \rightarrow \infty$ exakt lösbar ist (Brandt und Mielsch, 1989). In ihrer ersten Arbeit behandelten sie den symmetrischen Fall ($E = 0$, $\mu = \frac{U}{2}$), bei dem das System bekanntermaßen eine Schachbrettkonfiguration (CDW-Phase) annimmt. Sie fanden einen Phasenübergang für endliche Temperaturen und konnten die kritische Temperatur T_c analytisch als Funktion der Wechselwirkung U angeben. Die Bestimmung der Greenfunktion für Bandelektronen und einiger Korrelationsfunktionen rundeten ihre Arbeit ab.

Es folgte eine ganze Serie von Beiträgen, in der Brandt et al. weitere Ergebnisse für das FKM im Limes unendlicher Dimension vorstellten. In Brandt und Mielsch (1990) wurde der asymmetrische Fall ($E \neq 0$) und das Verhalten des CDW-Ordnungsparameters in Abhängigkeit von der Temperatur unter der Annahme eines kontinuierlichen Phasenübergangs untersucht. Weitere Studien (Brandt und Mielsch, 1991; Brandt et al., 1990; Brandt und Fledderjohann, 1992; Brandt und Urbanek, 1992) beschäftigten sich mit der freien Energie des FKM für $d \rightarrow \infty$, wobei speziell die freien Energien von homogener und CDW-Phasen verglichen wurden, sowie mit dem Spin-1/2-Modell und der Berechnung der Spektralfunktion der f -Elektronen.

Neben den Studien zur langreichweitigen Ordnung wandte man das FKM schon in den siebziger Jahren auf sogenannte „gemischt-valente“ Verbindungen an (engl. *mixed-valence compounds* oder auch *intermediate valence compounds*). In einigen Verbindungen der Seltenen Erden wie SmS hatte man stabile Phasen gefunden, in denen das Band der lokalisierten $4f$ -Elektronen mit dem der $5d$ -Elektronen überlappt. Beide Bänder sind dann nur teilweise besetzt, und die chemische Valenz der Verbindung läßt sich nicht mehr ganzzahlig angeben. Charakteristisch für gemischt-valente Verbindungen sind Metall-Isolator-Übergänge und eine endliche magnetische Suszeptibilität am Temperaturnullpunkt. Zur Erklärung der magnetischen Effekte zog man das *Anderson-Modell* (Anderson, 1961) heran und nahm entsprechend eine *Hybridisierung* V zwischen f - und d -Band an. Für die Metall-Isolator-Übergänge hingegen war die lokale Coulomb-Abstoßung zwischen d - und f -Elektronen die entscheidende Eigenschaft und führte direkt auf das Falicov-Kimball-Modell. Um beiden Aspekten gemischt-valenter Verbindungen gerecht zu werden, erweiterten einige Autoren (z. B. Avignon und Ghatak, 1975; Leder, 1978) das FKM um eine Hybridisierung zwischen d - und f -Elektronen. Insbesondere interessierte die Frage, ob das FKM mit Hybridisierung kontinuierliche oder diskontinuierliche *Valenzübergänge* beschreiben konnte. Mit Hilfe des selbstkonsistenten Hartree-Fock-Verfahrens untersuchte Leder die Abhängigkeit der Besetzungszahl der f -Elektronen von der f -Level-Energie. Für den Grenzfall verschwindender Hybridisierung $V = 0$ (also das einfache FKM) fand er einen Valenzübergang 1. Ordnung, eine endliche Hybridisierung $V \neq 0$ jedoch führte zu einem kontinuierlichen Übergang, und zwar für alle Werte der Wechselwirkung U . Dieses Ergebnis wurde von anderen Verfahren wie Renormalisierungsgruppen-Berechnungen (Hanke und Hirsch, 1982) und exakter Diagonalisierung (Farkašovský, 1997) bestätigt. Leder wies darauf hin, daß die Hybridisierung eine *Bandlücke* zwischen den ursprüng-

lich überlappenden Bändern öffnet (vgl. hierzu auch Abschnitt 3.5 mit Abbildungen 14 und 15 auf Seite 81).

Portengen, Östreich und Sham griffen die Idee einer Hybridisierung zwischen d - und f -Band zur Beschreibung von gemischt-valenten Verbindungen auf (vgl. Portengen et al., 1996a,b) und untersuchten optische Eigenschaften des spinlosen FKM mit einer realistischen \vec{k} -abhängigen Hybridisierung $V_{\vec{k}}$. Mit Hilfe selbstkonsistenter Mean-Field-Näherung (SCMF) berechneten sie unter anderem den *exzitonischen Erwartungswert* $\langle c^\dagger f \rangle$, der ein Maß für die Übergangsrate zwischen c - und f -Band darstellt. Eine endliche Übergangsrate zwischen zwei Bändern wird für gewöhnlich durch ein äußeres elektrisches Feld induziert. In diesem Sinne kann man den Hybridisierungsterm V im FKM auch als Einfluß eines externen elektrischen Feldes interpretieren. Die Autoren fanden ein bemerkenswertes Resultat: Eine endliche exzitonische Übergangsrate $\langle c^\dagger f \rangle$ bleibt auch im Grenzfall verschwindender Hybridisierung $V \rightarrow 0$ bestehen. Da sich im Grundzustand lokale Orbitale entgegengesetzter Parität paaren, wird die Inversionssymmetrie des FKM ohne Hybridisierung gebrochen. Damit hat aber der Erwartungswert des Polarisationsoperators einen endlichen Wert, so daß der Grundzustand eine *spontane Polarisation* aufweist. Daraus schlossen sie, daß gemischt-valente Verbindungen *ferroelektrisch* sein müßten. Diese Ferroelektrizität wäre dann rein *elektronischen Ursprungs*, und in entsprechenden Materialien sollte eine Divergenz der statischen dielektrischen Konstanten bei Variation von Druck oder Temperatur beobachtbar sein. In der Tat gelang es Portengen, Östreich und Sham, experimentelle Daten für die gemischt-valente Verbindung SmB_6 erfolgreich anzunähern (vgl. Portengen et al., 1996b).

Die Möglichkeit einer *elektronischen Ferroelektrizität* (EFE) löste eine Kontroverse unter Theoretikern aus (vgl. Abschnitt 1.5), aber auch Forschungsinteresse im Bereich des Experimentes. So untermauerten z. B. Sluchanko et al. (2001) mit weitergehenden Messungen an SmB_6 die von Portengen et al. formulierte These. Da sich ein Teil der vorliegenden Arbeit mit dem Ordnungsparameter $\langle c^\dagger f \rangle$ für EFE beschäftigen wird, gebe ich im folgenden Abschnitt einen allgemeinen Überblick über das Phänomen Ferroelektrizität. Wichtige neuere Beiträge zum Thema stelle ich im Anschluß vor und motiviere schließlich die Ziele der vorliegenden Arbeit.

1.4 Elektronische Ferroelektrizität

Unter Ferroelektrizität versteht man das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation unterhalb einer kritischen Temperatur T_C (Curie-Temperatur), ohne daß ein äußeres elektrisches Feld beteiligt wäre. In einem ferroelektrischen Kristall fällt der Schwerpunkt der positiven Ladungen nicht mit dem der negativen Ladungen zusammen, so daß ein permanentes elektrisches Dipolmoment entsteht. Trägt man die Polarisation P gegen das elektrische Feld E auf, so ergibt sich die typische Hysterese-Schleife. Das Phänomen Ferroelektrizität verhält sich somit ganz analog zu seinem magnetischen Pendant Ferromagnetismus. Auch die für Ferromagnete charakteristische Domänenstruktur

findet sich in ferroelektrischen Kristallen wieder; ebenso wird die ferroelektrische Ordnung mit zunehmender Temperatur durch die Wärmebewegung zerstört. Es findet ein Phasenübergang statt, und oberhalb der Übergangstemperatur verhält sich das Material dielektrisch, d. h. die Dielektrizitätskonstante nimmt mit steigender Temperatur ab. Einige ferroelektrische Kristalle besitzen keinen Curie-Punkt, da sie schmelzen, bevor sie die ferroelektrische Phase verlassen. Ferroelektrika sind von technischem Interesse, weil sie ungewöhnlich hohe, temperaturabhängige Werte der dielektrischen Konstanten besitzen; außerdem treten piezoelektrische und elektrooptische Effekte auf. Klassische Vertreter für ferroelektrische Materialien sind zum Beispiel die Perovskite (Tabelle aus Kittel, 1986, S. 433):

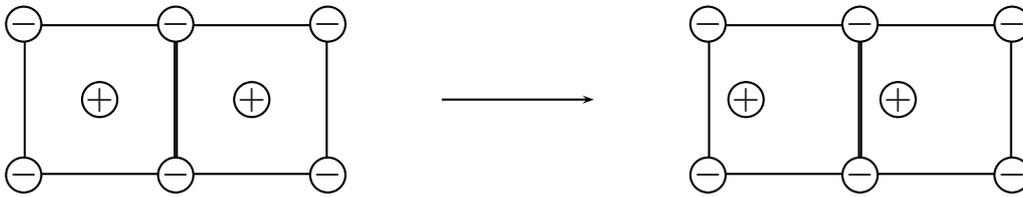
Material	T_C in K	P_S in esu/cm ⁻²	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$
BaTiO ₃	393	78000	26
KNbO ₃	712	90000	30
PbTiO ₃	763	150000	50
LiNbO ₃	1470	900000	300

Die Tabelle listet einige Perovskite mit ihren Curie-Temperaturen T_C und Meßwerten für die spontane elektrische Polarisierung P_S auf. Die cgs-Einheit esu (electrostatic units) steht dabei für die Ladung, 1 Coulomb entspricht $3 \cdot 10^9$ esu.

In den gewöhnlichen Ferroelektrika ist mit dem ferroelektrischen Übergang meist ein *Kristallstrukturübergang* verbunden, im Verlaufe dessen der Kristall von einer Struktur in eine andere wechselt. Nähert sich die Temperatur ihrem kritischem Wert T_C , so verschwindet die Frequenz ω eines vorhandenen optischen Phonons an einem bestimmten Punkt in der Brillouinzone (sog. *soft-mode phase transition*). Die positiv geladenen Ionen verschieben sich relativ zu negativ geladenen, und ein permanentes elektrisches Dipolmoment entsteht. Prinzipiell sind in benachbarten Gitterzellen „gleichphasige“ wie „gegenphasige“ Verschiebungen möglich, wie Abbildung 1 auf der nächsten Seite illustriert. Sind die Polarisationsrichtungen in benachbarten Gitterzellen gleich, so spricht man von *Ferroelektrizität*, im Falle entgegengesetzter Polarisationsrichtungen von *Antiferroelektrizität* (vgl. auch Kittel, 1986, S. 444). Zu den antiferroelektrischen Materialien zählen beispielsweise NaNbO₃ und PbZrO₃.

Portengen et al. (1996b) waren wie bereits erwähnt die ersten, die die Möglichkeit einer *rein elektronisch getriebenen* Ferroelektrizität untersuchten und den Begriff der *elektronischen Ferroelektrizität (EFE)* prägten. Beim einem solchen Phasenübergang verschwinde, so die Autoren, anstelle der Phononenfrequenz ω die Energie der *c-f*-Exzitonen bei einem kritischen Wert der *f*-Level-Energie E_f , und es komme zu einer *Bose-Einstein-Kondensation (BEC)* von Exzitonen. Die Polarisierung eines elektronischen Ferroelektrikums liege in der Größenordnung $10 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ und sei damit vergleichbar mit den Werten für die Perovskite.

Ferroelektrische Verschiebung:



Antiferroelektrische Verschiebung:

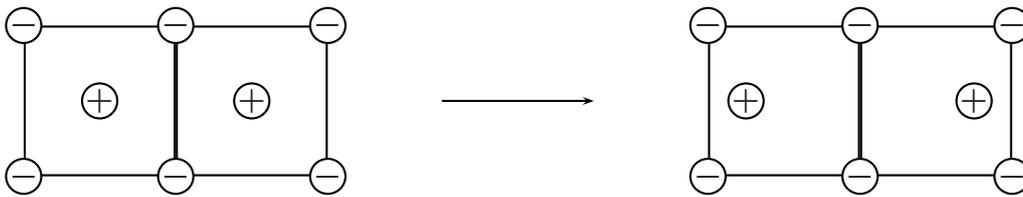


Abbildung 1: Ferro- und antiferroelektrische Verschiebung

1.5 Neuere Arbeiten

Noch immer wird die Möglichkeit einer EFE durch spontane Hybridisierung im FKM kontrovers diskutiert. Czycholl setzte 1999 erstmals einen ferroelektrischen Zustand mit endlichem exzitonischen Erwartungswert $\langle c^\dagger f \rangle$ in Konkurrenz zu dem von Brandt und Mielsch gefundenen CDW-Zustand (Ladungsdichtewelle), vgl. hierzu [Czycholl \(1999\)](#) und [Brandt und Mielsch \(1989\)](#). Dabei ging er vom symmetrischen Fall aus, bei dem die Bandmitten von d - und f -Elektronen zusammenfallen. Zunächst zeigte er, daß der CDW-Zustand des einfachen FKM (ohne Hybridisierung) bei halber Füllung im Grenzfall unendlicher Raumdimension $d \rightarrow \infty$ für hinreichend kleine Wechselwirkung U auch in Hartree-Fock-Näherung reproduziert wird. Anschließend wandte er das selbstkonsistente Hartree-Fock-Verfahren auf das FKM mit \vec{k} -unabhängiger Hybridisierung an und fand, daß die CDW-Phase auch für endliche Hybridisierungen V unterhalb eines kritischen Wertes V_c als Grundzustand stabil bleibt. Oberhalb der kritischen Hybridisierung V_c verschwindet die CDW-Lösung, und man erhält eine ladungshomogene Phase. In der homogenen Phase gibt es in der Tat eine nichtverschwindende Polarisierung $\langle c^\dagger f \rangle \neq 0$ für $V \rightarrow 0$, jedoch nicht in der inhomogenen CDW-Phase. Dort verschwindet der exzitonische Erwartungswert mit der Hybridisierung. Da die CDW-Phase gegenüber der homogenen Phase stets die niedrigere Energie hat, schloß Czycholl, daß es im einfachen FKM ohne weiteres keine spontane Polarisierung geben kann, zumindest nicht im Grenzfall schwacher Wechselwirkung.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt [Farkašovský \(1999\)](#) durch exakte Diagonalisierung kleiner Cluster am eindimensionalen FKM, sowohl im spinlosen Fall als auch im FKM mit Spin $\frac{1}{2}$, und zwar auch in den Bereichen mittlerer und starker Wechselwirkung. [Zlatić et al. \(2001\)](#) bestimmten die spontane Hybridisierung im einfachen FKM aus dessen exakter Lösung im Grenzfall unendlicher Raumdimension. Dabei entdeckten sie, daß die entsprechende Suszeptibilität am Temperaturnullpunkt $T = 0K$ divergiert. Dieses Resultat könnte auf einen Grundzustand mit endlicher Polarisation $\langle c^\dagger f \rangle \neq 0$ hindeuten.

Aufbauend auf einer Arbeit von [Schmidt et al. \(2002\)](#) zeigte [Batista \(2002\)](#) mit Hilfe von Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen, daß im Grenzfall starker Kopplung ein Bose-Einstein-Kondensat von d - f -Exzitonen im Phasendiagramm des zweidimensionalen FKM existiert, wenn man das Modell um ein f - f -Hopping erweitert. Dazu bildete er das erweiterte Modell auf ein effektives Spin- $\frac{1}{2}$ -Modell vom Typ xxz mit äußerem magnetischen Feld entlang der z -Achse ab. Batista hob hervor, daß nicht nur eine explizite Hybridisierung zwischen d - und f -Band, sondern auch ein f - f -Hopping eine Kohärenz zwischen d - und f -Elektronen erzeugen kann. Im behandelten Grenzfall starker Wechselwirkung U sei der Grundzustand des FKM im gemischt-valenten Bereich entweder eine CDW-Phase oder ein Bose-Einstein-Kondensat (BEC) von Exzitonen (exzitonischer Isolator). In seiner jüngsten Arbeit ([Batista et al., 2004](#)) hat er vergleichbare Phasendiagramme unter Verwendung derselben Methoden auch für den Fall mittlerer Wechselwirkung U erstellt. Dieser Bereich wird durch ein BEC von Exzitonen dominiert. Berücksichtigt man zusätzlich eine endliche Hybridisierung V , so wird der exzitonische Isolatorzustand durch einen Ising-artigen ferroelektrischen Zustand ersetzt. Nach Ansicht des Autors könnte dieses Verhalten eine Ursache dafür sein, daß exzitonische Isolatorzustände im Experiment so schwer zu beobachten seien.

In diesem Zusammenhang ist außerdem noch die Arbeit von [Sarasua und Continentino \(2002\)](#) interessant, in der das Zusammenspiel von Supraleitung und exzitonischen Korrelationen unter dem Einfluß einer Falicov-Kimball-Wechselwirkung untersucht wurde. Dazu wurde ein Zwei-Band-Modell mit effektiver, lokaler Anziehung zwischen den f -Elektronen um eine Hybridisierung zwischen d - und f -Band sowie einen Falicov-Kimball-Term U ergänzt. Sarasua und Continentino fanden einen kritischen Wert V_c der Hybridisierung, ab welchem die supraleitende Phase verschwindet. Dieser Schwellwert V_c nimmt ab, je höher man die Interband-Wechselwirkung U wählt. Oberhalb eines kritischen Wertes U_c wird die Supraleitung sogar für Hybridisierung $V = 0$ unterdrückt.

Einen guten Überblick über die möglichen Lösungstypen im einfachen FKM gibt das umfangreiche Review-Paper von [Freericks und Zlatić \(2003\)](#). Dort werden die bisherigen theoretischen Ergebnisse zur exakten Lösung des FKM mit Hilfe der DMFT (*dynamical mean field theory*) zusammengefaßt und analysiert.

1.6 Das Ziel dieser Arbeit

Fassen wir noch einmal die wichtigsten Aussagen bisheriger Forschungsarbeiten zum Thema Ordnungsphänomene im Falicov-Kimball-Modell stichwortartig zusammen:

- [Jérôme, Rice und Kohn \(1967\)](#): beschreiben exzitonischen Isolator in Zwei-Band-Modellen, berücksichtigen aber keine CDW-Phase.
- [Portengen, Östreich, Sham \(1996a,b\)](#): entdecken elektr. Ferroelektrizität (EFE) im einfachen FKM, aber die CDW-Phase bleibt ebenfalls unberücksichtigt.
- [Czycholl \(1999\)](#): untersucht erstmals beide Ordnungsphänomene in Konkurrenz. Ergebnis: keine spontane Polarisierung $\langle c^\dagger f \rangle \neq 0$ im einfachen FKM mit Hybridisierung $V \rightarrow 0$.
- [Batista \(2002\)](#); [Batista et al. \(2004\)](#): Erweiterung des FKM um ein f - f -Hopping. Ergebnis: BEC von Exzitonen mit $\langle c^\dagger f \rangle \neq 0$ und CDW-Phase im Phasendiagramm. Bei endlicher Hybridisierung Übergang des BEC zu Ising-artigem ferroelektrischem Zustand.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Idee in ([Batista, 2002](#)) motiviert, das FKM um ein f - f -Hopping zu erweitern. Das Ziel dieser Arbeit ist es, das *erweiterte FKM* (kurz: EFKM) für den bisher nicht behandelten Grenzfall *schwacher Wechselwirkung* U zu untersuchen und ein Phasendiagramm zu erstellen. Im Mittelpunkt des Interesses steht hierbei die Konkurrenz der *Ordnungsparameter* für die ladungsgeordnete CDW-Phase und die ferroelektrische Phase mit spontaner Polarisierung.

2 Das Modell

2.1 Das erweiterte Falicov-Kimball-Modell (EFKM)

Legt man eine gitterplatzbezogene Einteilchenbasis aus Wannier-Zuständen $|ni\rangle$ zugrunde (n : Bandindex, i : Gitterplatz), so ist der Hamiltonoperator des erweiterten Falicov-Kimball-Modells (EFKM) in Zweiter Quantisierung gegeben durch:

Hamiltonoperator des erweiterten FKM (Wannier-Darstellung):	
$H = \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i,\Delta\text{n.N.}} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_{i,\Delta\text{n.N.}} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i.$	
c_i^\dagger (f_i^\dagger)	Erzeuger eines c - bzw. f -Elektrons am Gitterplatz i
E_c	c -Level-Energie
t_c	c - c -Hopping
E_f	f -Level-Energie
t_f	f - f -Hopping
U	Wechselwirkung zwischen c - und f -Elektronen

(2.1)

Das erweiterte FKM ist also ein *Zwei-Bänder-Modell* mit physikalisch realistischen, *endlichen* Bandbreiten. Es besteht aus einem Leitungsband (c -Band) der Breite $2t_c$ und einem Valenzband (f -Band) der Breite $2t_f$. Hierbei erzeugt der Operator c_i^\dagger (f_i^\dagger) ein c -Elektron (f -Elektron) am Gitterplatz i . Mit c_i und f_i werden die entsprechenden Vernichtungsoperatoren bezeichnet. Ohne Wechselwirkung ist das c -Band um die Einteilchenenergie E_c der c -Elektronen und das f -Band um die Einteilchenenergie E_f der f -Elektronen zentriert. Bei beiden Bändern wird nur Hopping zwischen einem Gitterplatz i und seinem nächsten Nachbarn $i + \Delta$ zugelassen; dabei bezeichnet t_c das Hopping der c -Elektronen und t_f das Hopping der f -Elektronen. Summiert wird über alle Gitterplätze $i = 1, \dots, N$ des zugrundeliegenden Gitters bzw. über alle nächsten Nachbarn Δ ; dabei wird nur eine abstoßende *lokale Wechselwirkung* U zwischen c - und f -Elektronen am gleichen Gitterplatz berücksichtigt. Je nach Wahl der Bandmitten relativ zueinander können c - und f -Band ihre Rollen als Leitungs- und Valenzband tauschen. Alle Modellparameter werden relativ zur ungestörten Bandmitte E_c des c -Bandes und Energien relativ zum Hopping t_c der c -Elektronen gemessen. Daher setzen wir für die Berechnungen ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$E_c = 0 \quad \text{und} \quad t_c = 1. \quad (2.2)$$

Insbesondere behandeln wir ausschließlich den Grenzfall *schwacher Wechselwirkung* und beschränken uns daher auf Werte $U \leq 1$. Zu beachten ist hierbei, daß wir von einer *repulsiven* Wechselwirkung mit positivem Vorzeichen ausgehen und damit sämtliche Teilchen des Systems als *Elektronen* interpretieren (zu anderen Interpretationen des FKM vgl. Abschnitt 1.3).

Um das Modell bildlich zu veranschaulichen, wird im folgenden gezeigt, wie sich die Zustandsdichten von c - und f -Elektronen im erweiterten FKM grundsätzlich verhalten.

- Zunächst betrachten wir den Grenzfall $E_f \ll E_c$, genauer: $|E_c + U - E_f| > |t_c| + |t_f|$. Dann befindet sich das f -Band energetisch unterhalb des c -Bandes und bekommt Valenzbandcharakter (vgl. Abbildung 2). Nimmt man ein Elektron pro Gitterplatz an (halbe Füllung), so liegt das chemische Potential innerhalb der Bandlücke zwischen c - und f -Band. Folglich ist das f -Band voll mit Elektronen besetzt und das c -Band leer. Das c -Band „spürt“ die Präsenz des vollen f -Bandes aufgrund der endlichen Wechselwirkung, denn wollte man dem System ein weiteres Elektron hinzufügen, so müsste man zusätzlich zur Energie E_c der c -Elektronen die Wechselwirkungsenergie U aufbringen. Im Hamiltonoperator manifestiert sich dieser Zusammenhang in den Termen

$$\sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i = \sum_i (E_c + U n_{f_i}) c_i^\dagger c_i \quad \text{mit } n_{f_i} = 1.$$

Bei endlicher Wechselwirkung wird das c -Band also gerade um den Betrag U zu höheren Energien verschoben. Im Gegensatz dazu bleibt das f -Band trotz eingeschalteter Wechselwirkung um die f -Level-Energie E_f lokalisiert, da kein c -Elektron vorhanden ist, mit dem ein f -Elektron wechselwirken könnte.

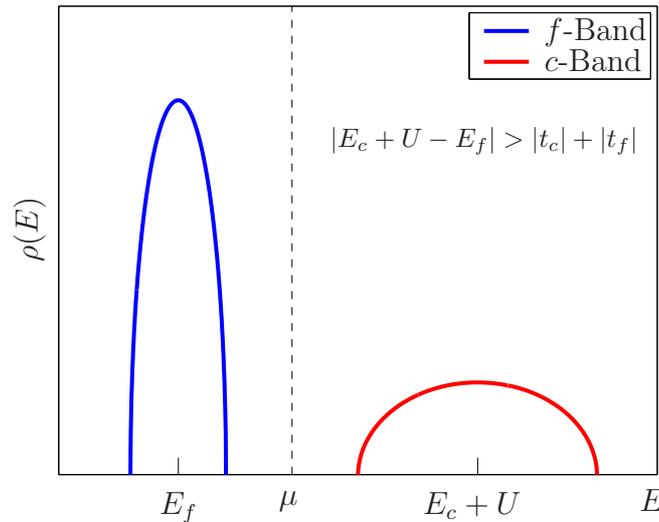


Abbildung 2: Zustandsdichten der c - und f -Elektronen im erweiterten FKM für $E_f \ll E_c$. Das f -Band ist im Fall halber Füllung voll besetzt und das c -Band leer.

- Beim umgekehrten Grenzfall $E_f \gg E_c$, genauer $|E_f + U - E_c| > |t_c| + |t_f|$, sind die Rollen von c -Band und f -Band vertauscht. Das f -Band liegt nun energetisch oberhalb des c -Bandes, und bei halber Füllung ist das c -Band voll gefüllt und das f -Band leer (siehe Abbildung 3 auf der nächsten Seite). Jetzt wird das f -Band um den Betrag U zu höheren Energien verschoben, weil es durch die Wechselwirkung vom vollen c -Band beeinflusst wird. Das c -Band merkt hingegen nichts von einem leeren f -Band und bleibt um E_c lokalisiert.

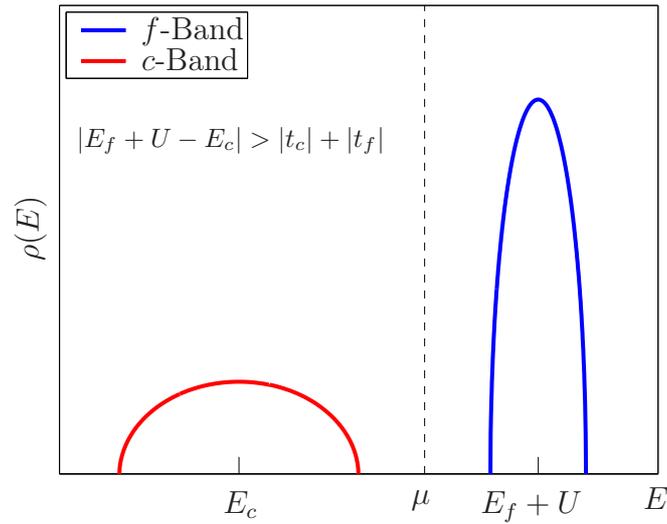


Abbildung 3: Zustandsdichten der c - und f -Elektronen im erweiterten FKM für $E_f \gg E_c$. Im Fall halber Füllung ist hier das c -Band voll besetzt und das f -Band leer.

- Es verbleibt noch der Fall $E_f \approx E_c$ (Bandüberlapp). Ist der Abstand der Bandmitten kleiner als die Summe der halben Bandbreiten $|t_c| + |t_f|$, so überlappen die Bänder. Geht man wieder von halber Füllung aus, so wird sich das chemische Potential irgendwo im Überlappbereich einordnen (vgl. Abbildung 4).

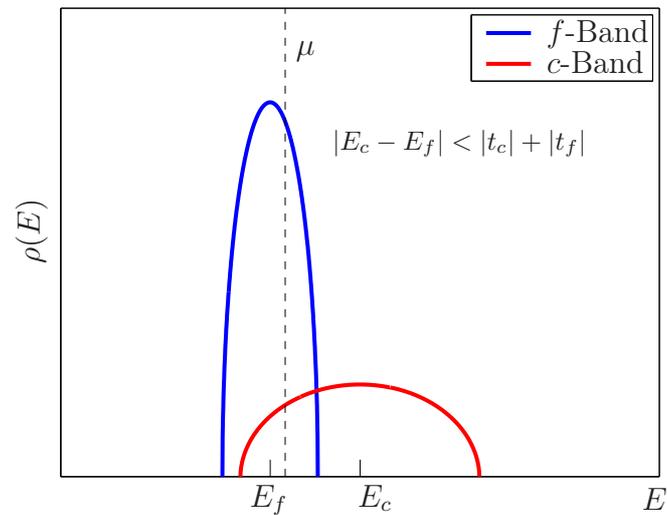


Abbildung 4: Zustandsdichten der c - und f -Elektronen im erweiterten FKM für $E_f \approx E_c$ und $U = 0$. Die Bänder überlappen und sind teilweise gefüllt.

c - und f -Band sind also nur teilweise gefüllt. Erst in diesem Bereich, wenn die Bänder überlappen und beide besetzt sind, kann die Wechselwirkung U richtig greifen. Daher wird dies der interessante Bereich sein, in dem *Ordnungsphänomene* auftreten können. Abbildung 4 zeigt den Bandüberlapp für $U = 0$. Schaltet man die Wechselwirkung ein, so werden sich beide Bandmitten verschieben und die Form der Zustandsdichten verändern.

Als echtes *Zwei-Bänder-Modell* mit endlichen Bandbreiten ist das erweiterte FKM denkbar *vielseitig*. Abhängig von der relativen Position von c - und f -Band und deren Besetzung vermag es sowohl *Halbleiter* bzw. *Isolatoren* zu beschreiben als auch *(halb-)metallische Zustände*. Insbesondere enthält es aber die folgenden Modelle als Grenzfälle:

- Einfaches FKM
- Hubbard-Modell
- BCS-Modell

Auf diese Grenzfälle wird in den nachfolgenden drei Abschnitten kurz eingegangen. In einem weiteren Kapitel werden wir mit Hilfe einer kanonischen Transformation zeigen, daß ein *FKM mit Hybridisierung* äquivalent ist zu einem *FKM mit f - f - und c - f -Hopping*. Dort werden wir auch begründen, warum wir das FKM nur um ein f - f -Hopping erweitert haben.

2.2 Grenzfälle des erweiterten FKM

2.2.1 Einfaches FKM

Das einfache FKM erhält man aus dem erweiterten FKM als Grenzfall des *unendlich schmalen f -Bandes* mit $t_f = 0$. Es wird also angenommen, daß die f -Elektronen sich nicht durch das Gitter bewegen können, sondern stets an ihrem Gitterplatz verharren. Der Hamiltonoperator des einfachen FKM lautet demnach

$$H = \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i. \quad (2.3)$$

Die Zustandsdichte der f -Elektronen zieht sich zu einem Delta-Peak zusammen, wie die Abbildung 5 auf der nächsten Seite illustriert.

Das einfache FKM mit schmalen f -Band besticht durch eine zusätzliche Erhaltungsgröße: die f -Besetzungszahl n_{f_i} am Gitterplatz i . Aufgrund dieser Symmetrie läßt sich das ursprüngliche Vielteilchenproblem auf ein *effektives Einteilchenproblem* zurückführen. Um einen ersten Eindruck vom Verhalten der Einteilchen-Greenfunktionen zu gewinnen, haben wir das Eigenwertproblem des einfachen FKM mit und ohne Hybridisierung durch exakte Diagonalisierung kleiner Cluster gelöst. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in Kapitel 2.6.1 auf Seite 60 vorgestellt. Ein weiterer Vorteil des einfachen FKM ist seine *exakte Lösbarkeit* für den Grenzfall unendlicher Raumdimension $d \rightarrow \infty$, wie Brandt und Mielsch (1989) gezeigt haben, vgl. hierzu auch die Bemerkungen im Kapitel 1.3. Sobald man das einfache FKM erweitert, sei es um eine Hybridisierung oder ein f - f -Hopping, muß man zwangsläufig mit Näherungen arbeiten.

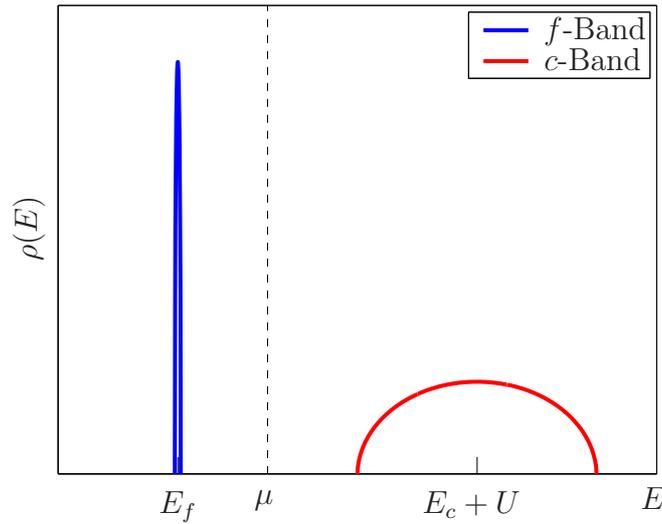


Abbildung 5: Zustandsdichten der c - und f -Elektronen im Grenzfall $t_f \rightarrow 0$ (einfaches FKM)

2.2.2 Hubbard-Modell

Obgleich das erweiterte FKM in der hier vorgestellten Form ein *spinloses* Modell ist, enthält es das *Hubbard-Modell* als Grenzfall. Faßt man nämlich die f -Elektronen als Spin- \uparrow - und die c -Elektronen als Spin- \downarrow -Teilchen auf und definiert entsprechend neue Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren

$$a_{i\uparrow}^\dagger := f_i^\dagger \quad \text{und} \quad a_{i\downarrow}^\dagger := c_i^\dagger, \quad (2.4)$$

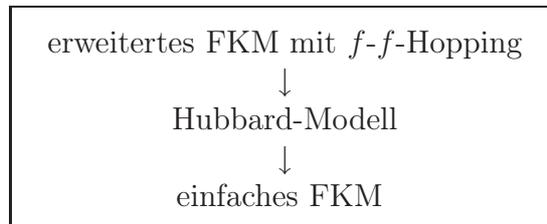
so läßt sich das erweiterte FKM auf ein Modell mit Spinfreiheitsgraden abbilden:

$$H = \sum_i E_c a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} + \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_c a_{i\downarrow}^\dagger a_{(i+\Delta), \downarrow} + \sum_i E_f a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} + \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_f a_{i\uparrow}^\dagger a_{(i+\Delta), \uparrow} + \sum_i U a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow}$$

Setzt man nun noch $E_f = E_c =: E$ und $t_f = t_c =: t$, so daß f - und c -Band deckungsgleich aufeinanderliegen, so erhält man gerade den Hamiltonoperator des Hubbard-Modells

$$H = \sum_{i\sigma} E a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{i\sigma, \Delta \text{ n. N.}} t a_{i\sigma}^\dagger a_{(i+\Delta)\sigma} + \sum_i U a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow}. \quad (2.5)$$

Das Hubbard-Modell wiederum enthält das einfache FKM als Grenzfall, wenn man das Hopping der einen Elektronenspinsorte unterbindet. Damit ergibt sich folgende Modellhierarchie:



Das jeweils obere Modell schließt das darunterliegende als Grenzfall ein.

2.2.3 BCS-Theorie

Die BCS-Theorie wurde 1957 von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelt, um das Phänomen der *Supraleitung* zu beschreiben. Sie basiert auf einem Modell, bei dem Festkörperelektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin sich gegenseitig anziehen. Diese *attraktive* Wechselwirkung wird durch *Elektron-Phonon-Kopplung* vermittelt.

Der BCS-Hamiltonoperator hat in \vec{k} -Darstellung die Form

$$\sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} c_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger c_{-\vec{k}\downarrow} c_{\vec{k}\uparrow} \quad (2.6)$$

Hierbei erzeugt der Operator $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ ein Elektron im Einteilchenzustand mit Impuls $\hbar\vec{k}$ und Spin σ . Das BCS-Modell geht von einem wechselwirkungsfreien, *s*-artigen Leitungsband mit endlicher Dispersion $\varepsilon_{\vec{k}}$ aus. Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und Spin (also je zwei Elektronen in den Zuständen $|\vec{k}, \uparrow\rangle$ und $|\vec{k}, \downarrow\rangle$) erfahren eine attraktive Wechselwirkung $-V$ (mit $V > 0$), welche durch Phononen verursacht wird. Mit der Elektron-Phonon-Kopplung geht einher, daß nur jene Elektronen die Wechselwirkung spüren, deren Dispersion unterhalb der *Debye-Frequenz* liegt. Es gilt dann $|\varepsilon_{\vec{k}}| < \hbar\omega_D$, wenn man die Fermi-Energie als Nullpunkt wählt. Als Annahme für das Modell (2.6) geht ein, daß es sich um Cooper-Paare mit Impulsübertrag $\vec{q} = 0$ handelt.

Zum Vergleich schreiben wir den Hamiltonoperator des erweiterten FKM ebenfalls in \vec{k} -Darstellung (zur Herleitung aus der Wannier-Darstellung siehe Kapitel 3.3) und verwenden zur Unterscheidung von den Wellenvektoren im BCS-Hamiltonoperator die Bezeichnungen \vec{k}_1, \vec{k}_2 anstelle von \vec{k}, \vec{k}' :

$$H = \sum_{\vec{k}_1} \varepsilon_c(\vec{k}_1) c_{\vec{k}_1}^\dagger c_{\vec{k}_1} + \sum_{\vec{k}_1} \varepsilon_f(\vec{k}_1) f_{\vec{k}_1}^\dagger f_{\vec{k}_1} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}} U c_{\vec{k}_1 - \vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}_1}^\dagger f_{\vec{k}_2 + \vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}_2}$$

Analog zur Vorgehensweise beim Grenzübergang zum Hubbard-Modell identifizieren wir die *f*-Elektronen mit Spin- \uparrow - und die *c*-Elektronen mit Spin- \downarrow -Teilchen. Zudem führen wir eine *Teilchen-Loch-Transformation* an den *f*-Elektronen durch. Dann muß sich aber im Falle der *f*-Elektronen \vec{k} auf $-\vec{k}$ transformieren, wie man sich leicht an den Formeln (3.11) für den Übergang vom Ortsraum in den Impulsraum klarmachen kann. Daher definieren wir folgende Transformation im \vec{k} -Raum:

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger &= c_{\vec{k}}^\dagger & a_{-\vec{k}\uparrow}^\dagger &:= f_{\vec{k}}^\dagger \\ a_{\vec{k}\downarrow} &= c_{\vec{k}} & a_{-\vec{k}\uparrow} &:= f_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Der Operator $a_{\vec{k}\downarrow}^\dagger$ erzeugt also ein Elektron mit Spin \downarrow (*c*-Elektron) im Zustand \vec{k} und der Operator $a_{-\vec{k}\uparrow}^\dagger$ ein Loch mit Spin \uparrow (*f*-Loch) im Zustand $-\vec{k}$. Für die neuen Erzeuger und

Vernichter gelten die üblichen Antikommutatorrelationen der Fermionen:

$$[a_{\vec{k}\sigma}, a_{\vec{k}'\sigma'}]_+ = [a_{\vec{k}\sigma}^\dagger, a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = 0 \quad (2.8a)$$

$$[a_{\vec{k}\sigma}, a_{\vec{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (2.8b)$$

Ersetzt man im FKM-Hamiltonoperator die c - und f -Operatoren durch die neu definierten Operatoren (2.7), so ergibt sich

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\vec{k}_1} \left(\varepsilon_{a\downarrow}(\vec{k}_1) + \frac{U}{N} \right) a_{\vec{k}_1\downarrow}^\dagger a_{\vec{k}_1\downarrow} - \sum_{\vec{k}_1} \varepsilon_{a\uparrow}(\vec{k}_1) a_{-\vec{k}_1\uparrow}^\dagger a_{-\vec{k}_1\uparrow} \\ & - \frac{U}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}} a_{\vec{k}_1-\vec{q},\downarrow}^\dagger a_{\vec{k}_1\downarrow} a_{-\vec{k}_2\uparrow}^\dagger a_{-\vec{k}_2-\vec{q},\uparrow} + \sum_{\vec{k}_1} \varepsilon_{a\downarrow}(\vec{k}_1) \end{aligned}$$

Bei symmetrischer \vec{k} -Dispersion ist es unerheblich, ob man über alle \vec{k}_1 oder alle $-\vec{k}_1$ summiert, daher sind die Summationen des ersten und zweiten Terms äquivalent und können zusammengefaßt werden, falls gilt:

$$\varepsilon_{a\downarrow}(\vec{k}_1) + \frac{U}{N} = -\varepsilon_{a\uparrow}(\vec{k}_1) =: \tilde{\varepsilon}_a(\vec{k}_1). \quad (2.9)$$

Der letzte Term stellt lediglich eine additive Konstante dar, und wir erhalten schließlich als transformierten Hamiltonoperator des erweiterten FKM:

$$H = \sum_{\vec{k}_1\sigma} \tilde{\varepsilon}_a(\vec{k}_1) a_{\vec{k}_1\sigma}^\dagger a_{\vec{k}_1\sigma} - \frac{U}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}} a_{\vec{k}_1-\vec{q},\downarrow}^\dagger a_{\vec{k}_1\downarrow} a_{-\vec{k}_2\uparrow}^\dagger a_{-\vec{k}_2-\vec{q},\uparrow} + \text{const.} \quad (2.10)$$

Vergleicht man den Wechselwirkungsterm mit dem entsprechenden Term in (2.6), so findet man das einfache Gleichungssystem

$$\vec{k}_2 = -\vec{k}' \quad (\text{i})$$

$$\vec{k}_1 - \vec{q} = -\vec{k}' \quad (\text{ii})$$

$$\vec{k}_1 = -\vec{k} \quad (\text{iii})$$

$$-\vec{k}_2 - \vec{q} = \vec{k} \quad (\text{iv})$$

Aus (i) und (ii) sowie (iii) und (iv) folgt übereinstimmend:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{q}.$$

Durch Einsetzen in den Hamiltonoperator (2.10) unter Berücksichtigung einer symmetrischen \vec{k} -Dispersion erhält man bis auf additive Konstante einen BCS-Hamiltonoperator

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \tilde{\varepsilon}_a(\vec{k}) a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} - \frac{U}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} a_{\vec{k}'\uparrow}^\dagger a_{-\vec{k}'\downarrow}^\dagger a_{-\vec{k}\downarrow} a_{\vec{k}\uparrow}.$$

Die Identifizierung von c - und f -Elektronen des Falicov-Kimball-Modells mit den Spinsorten \uparrow und \downarrow sowie eine Teilchen-Loch-Transformation an den f -Elektronen führt also zu einem BCS-Modell, das nicht nur Cooper-Paare mit $\vec{q} = 0$, sondern auch stromtragende Zustände $\vec{q} \neq 0$ enthält.

2.3 Kanonische Transformation des FKM mit Hybridisierung

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Suche nach ferroelektrischen Phasen. Es handelt sich um Parameterbereiche im Falicov-Kimball-Modell, bei denen eine spontane Polarisation auftritt. Eine elektrische Polarisation wird natürlicherweise durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufen, welches Übergänge zwischen dem c - und dem f -Band induziert. Diese Übergänge könnten im Hamiltonoperator des einfachen FKM dargestellt werden, indem man ihn um Hybridisierungsterme $c_i^\dagger f_i$ bzw. $f_i^\dagger c_i$ erweitert.

Möchte man aber eine spontane Polarisation finden, die das System aus sich selbst heraus produziert, so muß man die induzierte Hybridisierung (also das äußere elektrische Feld) abschalten und nach Lösungen suchen, in denen das System ohne äußere Einflüsse eine effektive Hybridisierung entwickelt. Eine solche spontane Hybridisierung kann allein durch die lokale Wechselwirkung U zwischen c - und f -Band hervorgerufen werden. Solche Lösungen mit spontaner Polarisation bei endlicher Wechselwirkung U wurden, wie bereits in 1.4 beschrieben, von Portengen et al. (1996b) im einfachen FKM gefunden.

Nach Batista (2002) kann die Ausbildung einer spontanen Hybridisierung durch ein f - f -Hopping begünstigt werden. Tatsächlich läßt sich mit Hilfe einer kanonischen Transformation zeigen, daß ein System mit Hybridisierung zwischen c - und f -Band äquivalent ist zu einem System mit Hopping in beiden Bändern. Dazu erweitert man das einfache Falicov-Kimball-Modell (2.3) zunächst nur um eine Hybridisierung zwischen c - und f -Band, so daß der Hamiltonoperator die Gestalt

$$H_V = \sum_{i,\Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i + \sum_i V (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \quad (2.11)$$

annimmt.

Im folgenden wird gezeigt, daß dieser Hamiltonoperator äquivalent zu einem anderen ist, der anstelle der Hybridisierung V Hopping-Terme in beiden Bändern enthält. Insbesondere treten in der äquivalenten Form f - f -Hopping und f - c -Hopping auf. Zu diesem Zweck wird eine kanonische Transformation an (2.11) vorgenommen, die an den physikalischen Eigenschaften des Systems nichts ändert, solange sie unitär bleibt.

In Analogie zur Bogoliubov-Transformation bei der BCS-Theorie führen wir nun neue Operatoren α , β ein, vgl. hierzu auch Czycholl (2000). Für die entsprechende Transformation machen wir einen Ansatz, der den Hybridisierungsterm V im Hamiltonoperator (2.11) eliminieren soll:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= u_i c_i - v_i f_i \\ \alpha_i^\dagger &= u_i c_i^\dagger - v_i f_i^\dagger \\ \beta_i &= u_i f_i + v_i c_i \\ \beta_i^\dagger &= u_i f_i^\dagger + v_i c_i^\dagger \end{aligned} \quad \text{kanonische Transformation} \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet $i = 1, \dots, N$ den Gitterplatzindex, und $u_i, v_i \in \mathbb{R}$ sind die als reell angenommenen Koeffizienten der Transformation.

Die Transformationsgleichungen (2.12) lassen sich auch in Matrixform schreiben:

$$\begin{bmatrix} \alpha_i \\ \beta_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_i & -v_i \\ v_i & u_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_i \\ f_i \end{bmatrix} \quad (2.13a)$$

$$\begin{bmatrix} \alpha_i^\dagger \\ \beta_i^\dagger \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_i & -v_i \\ v_i & u_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_i^\dagger \\ f_i^\dagger \end{bmatrix} \quad (2.13b)$$

In beiden Fällen erhält man also dieselbe Transformationsmatrix. Damit sich an der Physik des Problems nichts ändert, ist zu fordern, daß diese Transformationsmatrix unitär ist:

$$u_i^2 + v_i^2 \stackrel{!}{=} 1 \quad \forall u_i, v_i \in \mathbb{R} \quad (2.14)$$

Man rechnet leicht nach, daß die neu definierten Erzeuger- und Vernichtoperatoren α_i, β_i folgende Antikommutatorrelationen erfüllen:

$$[\alpha_i, \alpha_j^\dagger]_+ = [\beta_i, \beta_j^\dagger]_+ = \delta_{ij} \quad (2.15a)$$

$$[\alpha_i, \alpha_j]_+ = [\beta_i, \beta_j]_+ = 0 \quad (2.15b)$$

$$[\alpha_i, \beta_j]_+ = [\alpha_i, \beta_j^\dagger]_+ = 0 \quad (2.15c)$$

Alle weiteren Operator-Kombinationen lassen sich aus diesen Relationen ableiten. Die neu eingeführten Operatoren beschreiben also Quasiteilchen, die sich wie Fermionen aus zwei verschiedenen Bändern α, β verhalten. Speziell gilt das für Fermionen bekannte Ausschließungsprinzip von Pauli:

$$\alpha_i^2 = \beta_i^2 = 0, \quad (\alpha_i^\dagger)^2 = (\beta_i^\dagger)^2 = 0 \quad (2.16)$$

Um den gegebenen Hamiltonoperator (2.11) in eine Form ohne Hybridisierung zu überführen, löse die Transformationsgleichungen (2.12) nach den FKM-Operatoren c, f auf:

$$\begin{aligned} c_i &= u_i \alpha_i + v_i \beta_i \\ c_i^\dagger &= u_i \alpha_i^\dagger + v_i \beta_i^\dagger \\ f_i &= u_i \beta_i - v_i \alpha_i \\ f_i^\dagger &= u_i \beta_i^\dagger - v_i \alpha_i^\dagger \end{aligned} \quad (2.17)$$

Damit transformieren sich die einzelnen Anteile des Hamiltonoperators wie folgt:

$$\begin{aligned} U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i &= U \alpha_i^\dagger \alpha_i \beta_i^\dagger \beta_i \\ V (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) &= V (-2u_i v_i \alpha_i^\dagger \alpha_i + 2u_i v_i \beta_i^\dagger \beta_i + (u_i^2 - v_i^2) \alpha_i^\dagger \beta_i + (u_i^2 - v_i^2) \beta_i^\dagger \alpha_i) \\ E_c c_i^\dagger c_i &= E_c (u_i^2 \alpha_i^\dagger \alpha_i + v_i^2 \beta_i^\dagger \beta_i + u_i v_i \alpha_i^\dagger \beta_i + u_i v_i \beta_i^\dagger \alpha_i) \\ E_f f_i^\dagger f_i &= E_f (v_i^2 \alpha_i^\dagger \alpha_i + u_i^2 \beta_i^\dagger \beta_i - u_i v_i \alpha_i^\dagger \beta_i - u_i v_i \beta_i^\dagger \alpha_i) \\ t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} &= t_c (u_i u_{i+\Delta} \alpha_i^\dagger \alpha_{i+\Delta} + v_i v_{i+\Delta} \beta_i^\dagger \beta_{i+\Delta} + u_i v_{i+\Delta} \alpha_i^\dagger \beta_{i+\Delta} + v_i u_{i+\Delta} \beta_i^\dagger \alpha_{i+\Delta}) \end{aligned}$$

Damit bleibt die Wechselwirkung offenbar invariant gegenüber der Transformation, wie es auch physikalisch sinnvoll ist. Die Koeffizienten u_i, v_i sind nun unter der Bedingung zu bestimmen, daß der neue Hamiltonoperator keine Hybridisierungsterme $\alpha_i^\dagger \beta_i$ oder $\beta_i^\dagger \alpha_i$ mehr enthält. Sie müssen also simultan die Gleichungen

$$\begin{aligned} V(u_i^2 - v_i^2) + (E_c - E_f)u_i v_i &= 0 \\ u_i^2 + v_i^2 &= 1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

für alle Gitterplätze $i = 1, \dots, N$ erfüllen. Wertet man diese Gleichungen aus, so erhält man

$$u^2 = u_i^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_c - E_f}{\sqrt{(E_c - E_f)^2 + 4V^2}} \right) \quad (2.19a)$$

$$v^2 = v_i^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_c - E_f}{\sqrt{(E_c - E_f)^2 + 4V^2}} \right) \quad (2.19b)$$

Offensichtlich sind die Koeffizienten u, v der Transformation unabhängig vom Gitterplatz i , da für ihre Berechnung nur die gitterplatzunabhängigen FKM-Parameter benötigt werden. Die Wurzel im Nenner ist hierbei aufgrund der Quadratterme stets größer Null, es sei denn, man wählte imaginäre Modellparameter. Für den kritischen Fall $E_c = E_f = V = 0$ ist die Gleichung (2.18) trivialerweise erfüllt.

Insgesamt erhält man also den transformierten Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \tilde{H}_V &= \sum_i E_\alpha \alpha_i^\dagger \alpha_i + \sum_{i,\Delta} t_\alpha \alpha_i^\dagger \alpha_{i+\Delta} + \sum_i E_\beta \beta_i^\dagger \beta_i + \sum_{i,\Delta} t_\beta \beta_i^\dagger \beta_{i+\Delta} \\ &+ \sum_{i,\Delta} t_{\alpha\beta} \alpha_i^\dagger \beta_{i+\Delta} + \sum_{i,\Delta} t_{\beta\alpha} \beta_i^\dagger \alpha_{i+\Delta} + \sum_i U \alpha_i^\dagger \alpha_i \beta_i^\dagger \beta_i \end{aligned} \quad (2.20)$$

mit neuen Parametern

$$\begin{aligned} t_\alpha &= t_c u^2 \\ t_\beta &= t_c v^2 \\ t_{\alpha\beta} &= t_{\beta\alpha} = t_c uv \\ E_\alpha &= E_c u^2 - 2Vuv + E_f v^2 \\ E_\beta &= E_f u^2 + 2Vuv + E_c v^2 \end{aligned}$$

Der neue Hamiltonoperator enthält also Hopping-Terme innerhalb beider Bänder α und β , und darüber hinaus noch gemischte Terme, die ein Hopping zum nächsten Nachbarn im jeweils anderen Band ermöglichen. Damit ist gezeigt, daß der FKM-Hamiltonoperator mit Hybridisierung einem Hamiltonoperator mit Hopping-Termen in beiden Bändern gleichwertig ist. Die lokale Wechselwirkung zwischen c - und f -Band bleibt von der Transformation unberührt.

2.4 Untergitter und Überstruktur: Definition der Inhomogenität des Gitters

Um die Ausbildung von Ladungsdichtewellen (CDW-Phasen) im erweiterten FKM zu untersuchen, nehmen wir an, daß sich das zugrundeliegende Gitter in *Untergitter* zerlegen läßt. Untergitterfähig sind beispielsweise die kubischen Kristallstrukturen sc und bcc. Eine Ladungsdichtewelle liegt immer dann vor, wenn die Besetzungsdichten von c - bzw. f -Elektronen auf den Untergittern verschieden sind, so daß eine *Überstruktur* in der Ladungsverteilung entsteht. Das Konzept der Untergitter wird im folgenden zunächst am Beispiel des zweidimensionalen Quadratgitters demonstriert und anschließend auf ein dreidimensionales, einfach-kubisches Gitter erweitert. Im letzten Unterabschnitt werden Orthonormalitätsrelationen für endliche, reale Gitter unter periodischen Randbedingungen hergeleitet, die einen Zusammenhang zwischen Ortsraum und \vec{k} -Raum herstellen, und zwar sowohl für den homogenen als auch für den inhomogenen Fall. Diese Relationen werden später benötigt, um die Hamiltonoperatoren mit und ohne Annahme einer Überstruktur in die \vec{k} -abhängige Bloch-Darstellung transformieren zu können.

2.4.1 Definition der Zerlegung in Untergitter

Gegeben sei ein endliches Kristallgitter G mit periodischen Randbedingungen. Wenn wir künftig von einer Zerlegung in zwei Untergitter A und B^2 sprechen, so verknüpfen wir stets folgende Bedingungen damit:

1. Die Vereinigung der beiden Untergitter A und B muß wieder das gesamte Gitter G ergeben:

$$G = A \cup B$$

2. Die Untergitter dürfen keine gemeinsamen Gitterpunkte besitzen:

$$A \cap B = \emptyset$$

3. Durch Verschiebung um einen Gittervektor $\vec{\Delta}$ zum nächsten Nachbarn gelangt man immer von einem Untergitter in das andere:

$$\begin{aligned} \vec{R} \in A &\Rightarrow \vec{R} + \vec{\Delta} \in B \quad \forall \vec{\Delta} \text{ n. N.} \\ \vec{R} \in B &\Rightarrow \vec{R} + \vec{\Delta} \in A \quad \forall \vec{\Delta} \text{ n. N.} \end{aligned}$$

Damit sich ein endliches Gitter G überhaupt in genau *zwei* Untergitter zerlegen läßt, muß es natürlich eine *gerade* Anzahl N von Elementarzellen aufweisen.

²Sowohl im asymmetrischen Fall $E_f = 0$ bei halber Füllung als auch jenseits halber Füllung sind auch kompliziertere Überstrukturen als die einfache AB -Struktur möglich. Vergleiche hierzu z. B. die von [Lemański et al. \(2002\)](#) und [Watson und Lemański \(1995\)](#) gefundenen „stripe phases“.

2.4.2 Zweidimensionales Quadratgitter

Wir betrachten nun exemplarisch ein zweidimensionales Quadratgitter G mit Gitterkonstante a und teilen es gemäß den oben eingeführten Regeln in zwei Untergitter A und B . Aus dieser Zerlegung resultiert eine schachbrettartige Verteilung der Gitterpunkte (vgl. Abbildung). Zur Beschreibung einer Überstruktur in der Ladungsdichte erweist es sich als nützlich, ein sog. *Übergitter* auf das bestehende AB -Muster zu legen. Dazu hat man im Prinzip beliebig viele Möglichkeiten; zur Illustration werden zwei naheliegende Varianten vorgestellt:

- Die erste Möglichkeit (siehe Abbildung 6 auf der nächsten Seite) besteht darin, dem ursprünglichen Gitter ein quadratisches Übergitter mit doppelter Gitterkonstante $2a$ zu überlagern. Während das reziproke Gitter des ursprünglichen Gitters G in diesem Fall die Kantenlänge $\frac{2\pi}{a}$ aufweist, besitzt das reziproke Gitter des *Übergitters* dann die halbe Kantenlänge $\frac{\pi}{a}$. Daher beträgt die Fläche der Brillouinzone des Übergitters (in Abbildung 6 violettfarben dargestellt) nur noch ein Viertel der Fläche der Brillouinzone des ursprünglichen Gitters (orangefarben):

$$\begin{aligned} 1. \text{ BZ des ursprünglichen Gitters: } & V = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = \frac{4\pi^2}{a^2} \\ 1. \text{ BZ des Übergitters (Periode } 2a\text{): } & V = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = \frac{\pi^2}{a^2} \end{aligned}$$

Definiert man nun noch eine „vieratomige“ Basis, so läßt sich jeder Gitterpunkt des ursprünglichen Gitters G beschreiben durch eine Summe aus einem Übergittervektor und einem „atomaren“ Basisvektor \vec{R}_μ :

$$\begin{aligned} \vec{R} &= 2a \cdot (n, m) + \vec{R}_\mu \quad n, m \in \mathbb{Z} \\ \text{mit } \vec{R}_\mu &\in \{(0, 0), (a, 0), (0, a), (a, a)\} \end{aligned}$$

- Bei der zweiten Möglichkeit (siehe Abbildung 7 auf der nächsten Seite) wird ein ebenfalls quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten $\sqrt{2}a$ auf das ursprüngliche Gitter gelegt. Das reziproke Gitter des Übergitters hat entsprechend die Gitterkonstante $\frac{2\pi}{\sqrt{2}a}$, und die erste Brillouin-Zone des Übergitters ist halb so groß wie die des ursprünglichen Gitters:

$$1. \text{ BZ des Übergitters (Periode } \sqrt{2}a\text{): } V = \left(\sqrt{2}\frac{\pi}{a}\right)^2 = \frac{2\pi^2}{a^2}$$

Hier benötigt man lediglich eine „zweiatomige“ Basis, um vom Übergitter aus zu sämtlichen Punkten des Originalgitters G zu gelangen:

$$\vec{R} = \sqrt{2}a \cdot (n, m) + a(1, 1) \quad n, m \in \mathbb{Z}$$

2.4.3 Verallgemeinerung auf ein dreidimensionales sc-Gitter

Da wir eine CDW-Phase im erweiterten FKM für *dreidimensionale* Systeme berechnen wollen, betrachten wir nun ein einfach-kubisches Gitter G der Kantenlänge a . Teilt man

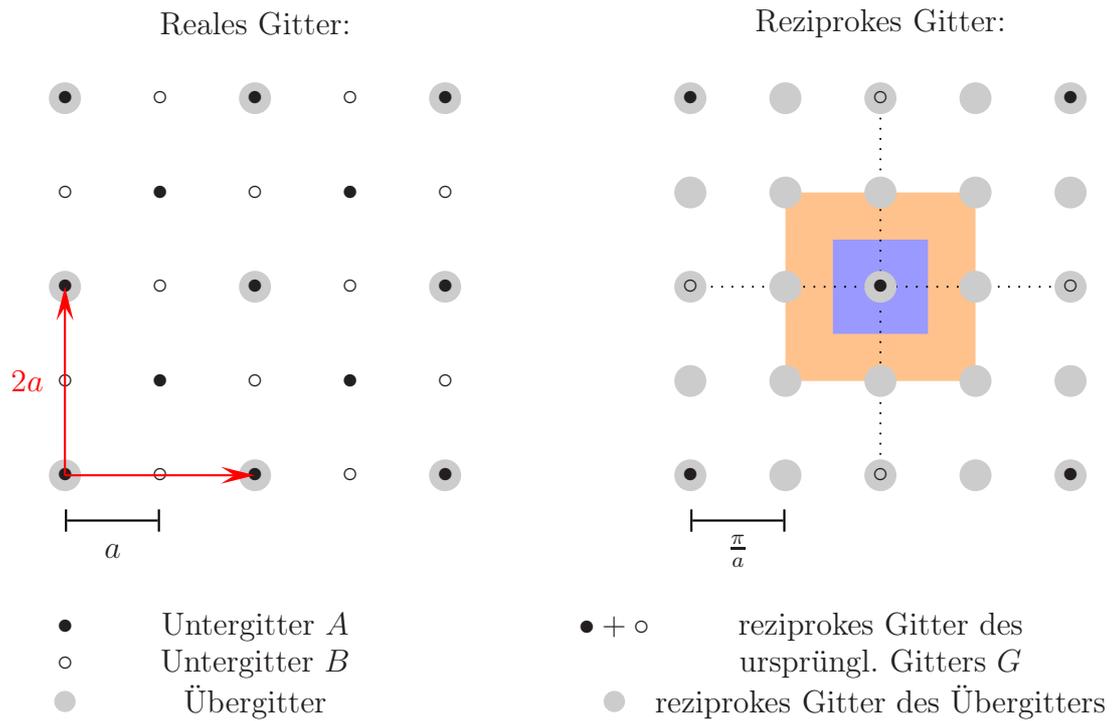


Abbildung 6: Zweidimensionales Quadratgitter mit zwei Untergittern A, B und Gitterkonstante a . Dem ursprünglichen AB -Gitter wird ein Übergitter mit doppelter Gitterkonstante $2a$ überlagert. Die Fläche der Brillouinzone des Übergitters (violett) beträgt nur noch ein Viertel der Brillouin-Zone des ursprünglichen Gitters (orange).

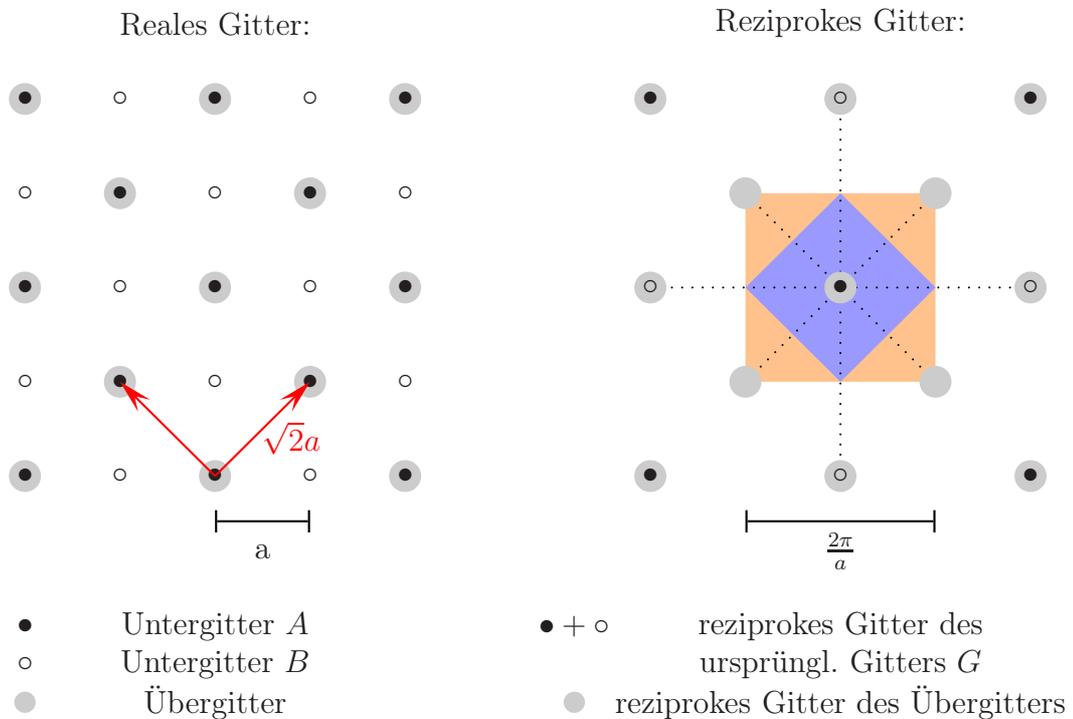


Abbildung 7: Zweidimensionales Quadratgitter mit zwei Untergittern A, B und Gitterkonstante a . Dem ursprünglichen AB -Gitter wird ein Übergitter mit Gitterkonstante $\sqrt{2}a$ überlagert. Die Fläche der Brillouinzone des Übergitters (violett) beträgt die Hälfte der Brillouin-Zone des ursprünglichen Gitters (orange).

dieses einfach-kubische Gitter in zwei Untergitter A und B , so erhält man eine Art räumliche Schachbrettverteilung (vgl. Abbildung 8 auf der nächsten Seite). Eine Basis dieses einfach-kubischen Gitters G ist gegeben durch

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 1). \quad (2.21)$$

Alle Gitterpunkte von $G = A \cup B$ lassen sich als Linearkombination dieser Basisvektoren darstellen:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.22)$$

Dem ursprünglichen Gitter G überlagern wir jetzt wieder ein Übergitter U , welches nur aus den Punkten des Untergitters A besteht (in Abbildung 8 auf der nächsten Seite durch graue Umrandungen markiert). Es ist leicht zu erkennen, daß es sich bei diesem Übergitter um ein *fcc-Gitter* der Kantenlänge $2a$ handelt, also um ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die primitive Einheitszelle des fcc-Übergitters U wird durch drei in roter Farbe eingezeichnete Basisvektoren

$$\vec{u}_1 = a(1, 1, 0), \quad \vec{u}_2 = a(0, 1, 1), \quad \vec{u}_3 = a(1, 0, 1) \quad (2.23)$$

aufgespannt, und das Volumen dieser Einheitszelle beträgt

$$V_{pEZ}^U = |\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \times \vec{u}_3)| = 2a^3. \quad (2.24)$$

Ausgehend von der Übergitterbasis läßt sich jeder Gittervektor \vec{R} des Originalgitters G beschreiben. Dazu definiert man analog zum Vorgehen bei einer Kristallstruktur eine Art „zweiatomige“ Basis aus Gittervektoren. Der Gittervektor \vec{R} setzt sich dann als Vektorsumme aus einem Übergittervektor und einem „atomaren“ Ortsvektor \vec{R}_μ zusammen:

$$\vec{R} = m_1\vec{u}_1 + m_2\vec{u}_2 + m_3\vec{u}_3 + \vec{R}_\mu \quad (m_1, m_2, m_3) \in \mathbb{Z} \quad (2.25)$$

mit $\vec{R}_\mu \in \{ (0, 0, 0), (a, 0, 0) \}$

Nun definieren wir zum Originalgitter G ein reziprokes Gitter G_{rez} . Das Reziproke eines einfach-kubischen Gitters ist wieder ein einfach-kubisches Gitter mit Gitterkonstante $\frac{2\pi}{a}$ (siehe Abbildung 9 auf der nächsten Seite). Die entsprechenden reziproken Basisvektoren berechnen sich aus den realen Basisvektoren durch die Vorschrift

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad \text{mit } (i, j, k) \text{ zyklisch aus } \{1, 2, 3\},$$

und man erhält

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1). \quad (2.26)$$

Damit läßt sich das Volumen der reziproken primitiven Einheitszelle des Originalgitters G bestimmen:

$$V_{rEZ}^G = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{8\pi^3}{a^3}. \quad (2.27)$$

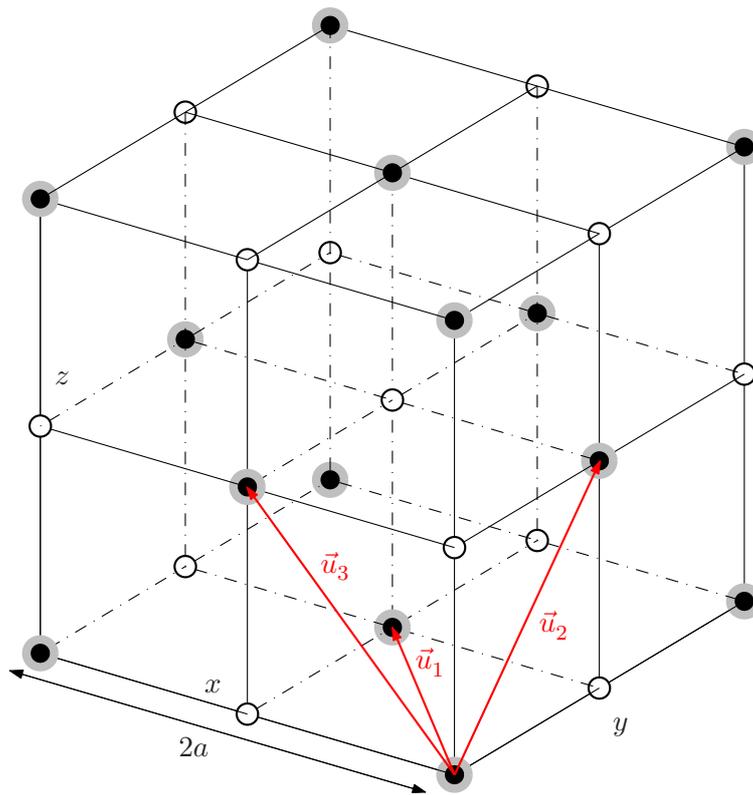


Abbildung 8: Einfach-kubisches Gitter G mit zwei Untergittern A, B und Gitterkonstante a . Bedeutung der Symbole: \bullet = Untergitter A , \circ = Untergitter B , \bullet = Übergitter U .

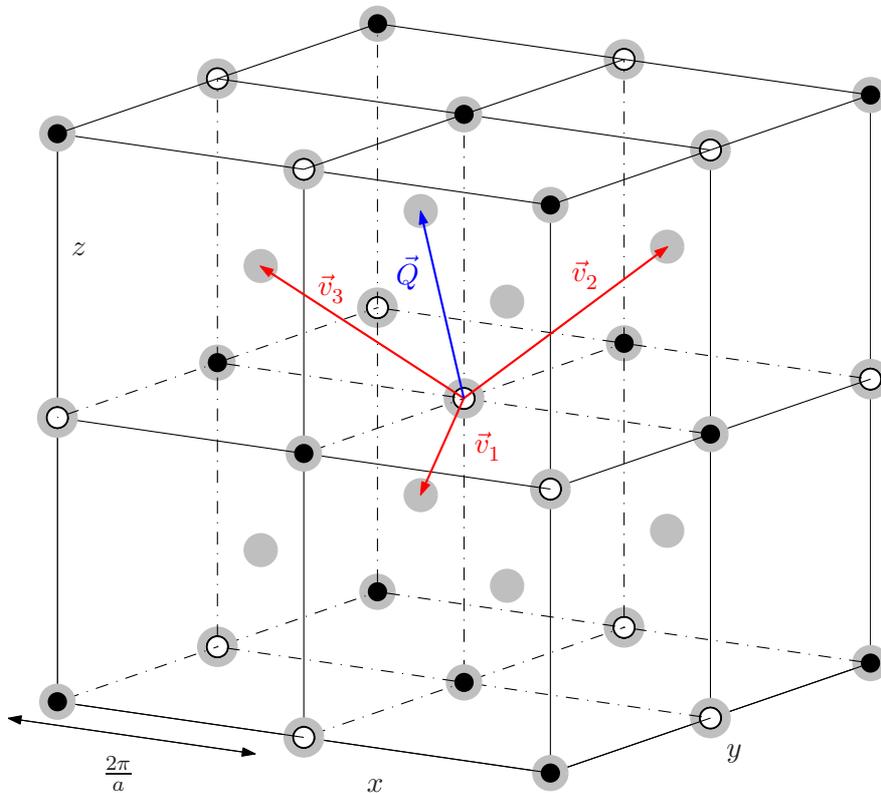


Abbildung 9: Reziprokes Gitter G_{rez} des einfach-kubischen Gitters mit Übergitter U_{rez} und Gitterkonstante $\frac{2\pi}{a}$. Bedeutung der Symbole: \bullet & \circ = rezipr. Gitter des ursprünglichen Gitters, \bullet = rezipr. Übergitter U_{rez} .

Das reziproke Gitter U_{rez} des Übergitters U ist ein bcc-Gitter mit Kantenlänge $\frac{2\pi}{a}$. Es besteht aus sämtlichen Punkten des gesamten reziproken Gitters zuzüglich der raumzentrierten Punkte (graue Punkte bzw. Umrandungen in Abbildung 9 auf der vorherigen Seite). Die Basisvektoren des reziproken Übergitters U_{rez} berechnen sich aus den Basisvektoren (2.23) des realen Übergitters zu

$$\vec{v}_1 = \frac{\pi}{a}(1, 1, -1), \quad \vec{v}_2 = \frac{\pi}{a}(-1, 1, 1), \quad \vec{v}_3 = \frac{\pi}{a}(-1, -1, 1) \quad (2.28)$$

und sind in roter Farbe in Abbildung 9 dargestellt. Ferner wurde der halbe diagonale reziproke Gittervektor $\vec{Q} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$ eingezeichnet, der eine wichtige Rolle bei den Transformationen des inhomogenen Hamiltonoperators spielen wird. Seine Herkunft und Bedeutung werden im nächsten Abschnitt eingehend erläutert.

Das Volumen der reziproken primitiven Einheitszelle des Übergitters beträgt

$$V_{rEZ}^U = |\vec{v}_1 \cdot (\vec{v}_2 \times \vec{v}_3)| = \frac{4\pi^3}{a^3} = \frac{V_{rEZ}^G}{2}. \quad (2.29)$$

Aus bekannten Sachverhalten lassen sich nun folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- (i) Das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle eines Gitters ist gleich dem Volumen der primitiven Einheitszelle desselben Gitters.

☞ Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Originalgitters (sc) hat das Volumen $V_{rEZ}^G = \frac{8\pi^3}{a^3}$, und die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Übergitters (bcc) hat das Volumen $V_{rEZ}^U = \frac{4\pi^3}{a^3}$.

- (ii) Die erste Brillouin-Zone eines Gitters ist definiert als Wigner-Seitz-Zelle des zugehörigen reziproken Gitters.

☞ Das Volumen der 1. BZ des Übergitters U ist halb so groß wie das Volumen der 1. BZ des Originalgitters G .

Später wird bei der Summation über die \vec{k} -Vektoren der 1. BZ im inhomogenen Fall also zu beachten sein, daß nur die *halbe* 1. BZ des Originalgitters zu durchlaufen ist.

2.4.4 Orthonormalitätsrelationen für endliche Kristallgitter mit und ohne Überstruktur

Für die spätere Transformation der Hamiltonoperatoren von der Wannier- in die Bloch-Darstellung werden entsprechende Orthonormalitätsrelationen benötigt, die eine Beziehung zwischen Orts- und Impulsraum herstellen. Geht man von einem *endlichen* Kristallgitter mit *periodischen Randbedingungen* aus, so gelingt diese Verknüpfung mit Hilfe der *Fourier-Transformation*. Im homogenen, d. h. translationsinvarianten Fall ist das Ergebnis

gemeinhin bekannt (vgl. z. B. Czycholl, 2000) und soll an dieser Stelle noch einmal nachvollzogen werden. Liegt jedoch eine Untergitterstruktur und damit eine Inhomogenität des Gitters vor, so muß die bekannte Orthonormalitätsrelation modifiziert werden.

Gegeben sei also ein *endliches* Bravais-Gitter, welches sich aus insgesamt N Elementarzellen zusammensetzt. In jeder Raumrichtung α besteht dieser Gitterblock jeweils aus N_α Elementarzellen, so daß bei vorgegebener Raumdimension d gilt

$$N = \prod_{\alpha=1}^d N_\alpha. \quad (2.30)$$

Hierbei setzen wir N_α als *gerade* voraus, um das Gitter isotrop in zwei Untergitter zerlegen zu können, und erhalten automatisch eine gerade Gesamtzahl N von Elementarzellen. Jede dieser Elementarzellen wird durch die Basisvektoren des Gitters $\{\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_d\}$ aufgespannt. Damit beträgt die Länge (Ausdehnung) des Kristalls in Raumrichtung α

$$L_\alpha = N_\alpha |\vec{a}_\alpha|. \quad (2.31)$$

Der Gitterblock werde nun in alle Raumrichtungen $\alpha = 1, \dots, d$ periodisch fortgesetzt, so daß der ganze Raum ausgefüllt wird. Dann fordern wir periodische Randbedingungen, d. h. bei Verschiebung um eine Kristalllänge L_α in gleich welcher Raumrichtung α dürfen sich physikalisch relevante Größen nicht ändern. Hat man also eine solche physikalische Größe als diskrete Funktion der Gittervektoren \vec{R}_n (des nun unendlich ausgedehnten Gitters) gegeben, so muß diese periodisch gegenüber Verschiebung um eine Kristalllänge sein:

$$f(\vec{R}_n) = f(\vec{R}_n + N_\alpha \vec{a}_\alpha) \quad \forall \alpha \in \{1, \dots, d\} \quad (2.32)$$

Freilich läßt sich diese periodische Funktion als Fourier-Reihe darstellen:

$$f(\vec{R}_n) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.33)$$

$$f(\vec{k}) = \sum_n f(\vec{R}_n) e^{-i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (2.34)$$

Setzt man die Fourier-Reihe (2.33) in die Periodizitätsbedingung (2.32) ein, so findet man das bekannte Resultat, daß – aufgrund der diskreten Gitterstruktur – die Komponenten des Wellenvektors $\vec{k} = \sum_{i=1}^d k_i \vec{b}_i$ nur diskrete Werte annehmen können, und zwar

$$k_\alpha = \frac{\ell_\alpha}{N_\alpha} \quad \text{mit} \quad \ell_\alpha \in \{1, \dots, N_\alpha\}. \quad (2.35)$$

Da sich jedes beliebige \vec{k} des reziproken Raumes durch eine Vektorsumme aus einem \vec{k}' der ersten Brillouinzone und einem reziproken Gittervektor \vec{G} darstellen läßt, genügt es, sich bei der Summation in der Fourier-Reihe (2.33) auf die erste Brillouinzone zu beschränken.

Auf einem solchen periodisch fortgesetzten, endlichen Gitter mit N Elementarzellen gilt die Orthonormalitätsrelation des translationsinvarianten (homogenen) Falls:

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_n} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}, \quad \vec{k}, \vec{k}' \in 1. \text{ BZ.} \quad (2.36)$$

Ein Beweis dieser Relation findet sich z. B. in [Czychołł \(2000\)](#).

Im inhomogenen Fall liegen nun aber zwei Untergitter A und B in einer schachbrettartigen Struktur vor, wie sie im vorigen Abschnitt für das einfach-kubische Gitter vorgestellt wurde. Somit wird nur noch über die Gittervektoren *eines* Untergitters summiert, d. h. über jeden *zweiten* Gittervektor des Originalgitters. Daher ist folgende Summation aus komplexen Exponentialfunktionen auszuwerten³:

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in B} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} \quad (2.37)$$

Im folgenden wird das im vorigen Abschnitt eingeführte einfach-kubische Gitter mit zwei Untergittern A und B zugrundegelegt. Hier gibt es nun zwei Ansatzmöglichkeiten: Entweder man wertet die Summe bezüglich der Basen $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ und $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$ des Originalgitters G aus (vgl. (2.21) bzw. (2.26)), oder aber man legt die Basen $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3\}$ und $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3\}$ des Übergitters zugrunde (vgl. (2.23) bzw. (2.28)). Im ersten Fall hat man zu überlegen, über welche Gittervektoren \vec{R} im Ortsraum tatsächlich zu summieren ist; im zweiten Fall muß bedacht werden, welche Werte der Differenzwellenvektor $\vec{k} - \vec{k}'$ im Impulsraum wirklich annehmen kann.

Wir entscheiden uns für den ersten Weg und stellen den Untergittervektor $\vec{R} \in B$ bezüglich der Basis (2.21) des unzerlegten Originalgitters G dar:

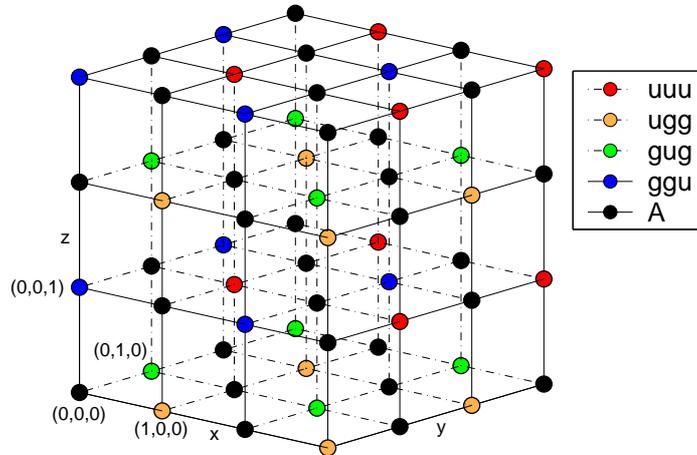
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{Z}$$

Im nächsten Schritt gilt es herauszufinden, welche Werte die ganzzahligen Koeffizienten (n_1, n_2, n_3) annehmen können, so daß \vec{R} immer im Untergitter B verbleibt. Bei systematischer Vorgehensweise findet man, daß es für das Tripel zunächst einmal zwei Möglichkeiten gibt: Alle n_i sind ungerade, oder je ein n_i ist ungerade und die anderen beiden sind gerade. Daraus resultieren vier mögliche Kombinationen:

n_1	n_2	n_3	Bezeichnung
ungerade	ungerade	ungerade	uuu
ungerade	gerade	gerade	ugg
gerade	ungerade	gerade	gug
gerade	gerade	ungerade	ggu

³Ebensogut könnte man natürlich die Summation über alle Gittervektoren aus Untergitter A betrachten. Das Ergebnis wird sich nur um ein Vorzeichen unterscheiden, wie wir noch sehen werden.

Das nachfolgende Bild veranschaulicht, wie man vermittels dieser vier Kombinationen stets auf den Punkten des Untergitters B landet:



Die Vereinigung der vier Punktmengen uuu, ugg, gug und ggu ergibt wieder das gesamte Untergitter B . Wir definieren die Menge der vier möglichen Kombinationen kurz als

$$K = \{(uuu), (ugg), (gug), (ggu)\}. \quad (2.38)$$

Der Gittervektor \vec{R} aus dem Untergitter B hat also bezüglich der Originalbasis eine Darstellung mit eingeschränkter Auswahl an Koeffizienten:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \text{ mit } (n_1, n_2, n_3) \in K. \quad (2.39)$$

Für die Berechnung des Skalarprodukts im Exponenten benötigen wir noch den Wellenvektor \vec{k} . Dieser entstammt der ersten Brillouin-Zone und lässt sich als Linearkombination der Basisvektoren des reziproken ursprünglichen Gitters G_{rez} beschreiben:

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3 \text{ mit } k_\alpha = \frac{\ell_\alpha}{N_\alpha} \text{ und } \ell_\alpha \in \{1, \dots, N_\alpha\} \quad (2.40)$$

Der zweite Wellenvektor \vec{k}' wird analog durch Koeffizienten ℓ'_α festgelegt. Definiert man die Differenz $\Delta\ell_\alpha = \ell_\alpha - \ell'_\alpha$ und wendet die bekannte Beziehung zwischen realer und reziproker Basis

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.41)$$

an, so ergibt sich für das gesuchte Skalarprodukt

$$(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R} = 2\pi \frac{\Delta\ell_1}{N_1} n_1 + 2\pi \frac{\Delta\ell_2}{N_2} n_2 + 2\pi \frac{\Delta\ell_3}{N_3} n_3 \text{ mit } (n_1, n_2, n_3) \in K. \quad (2.42)$$

Da die Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' aus der ersten Brillouin-Zone stammen, kann ihre Differenz $\vec{k} - \vec{k}'$ im Prinzip zwar aus der ersten Brillouin-Zone herausragen, zumal $\Delta\ell_\alpha$ die Werte von $-N_\alpha + 1$ bis $N_\alpha - 1$ durchläuft; doch kann man zu jedem $\vec{k} - \vec{k}'$ einen entsprechenden

reziproken Gittervektor \vec{G} addieren, so daß der resultierende Vektor wieder in der 1. BZ liegt. Daher genügt es, sich auf $\vec{k} - \vec{k}'$ aus der 1. BZ zu beschränken, und da letztere sich nach unserer Definition (2.40) ausschließlich auf den positiven Oktanten des \vec{k} -Raums erstreckt, können die Koeffizienten Δl_α nur positive Werte annehmen:

$$\Delta l_\alpha \in \{0, 1, \dots, N_\alpha - 1\} \quad (2.43)$$

Die bisherigen Ergebnisse werden nun in die Summe (2.37) eingesetzt, und es resultiert folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in B} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R}} &= \frac{2}{N} \sum_K \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} \prod_{\alpha=1}^3 e^{2\pi i \frac{\Delta l_\alpha}{N_\alpha} n_\alpha} \\ &= \frac{1}{4} \sum_K \prod_{\alpha=1}^3 \left(\frac{2}{N_\alpha} \sum_{n_\alpha=1}^{N_\alpha} e^{2\pi i \frac{\Delta l_\alpha}{N_\alpha} n_\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Für die Auswertung der einzelnen n_α -Summen erweist sich folgender Satz als nützlich:

Satz: Für gerades $N \in \mathbb{N}$, $N \geq 2$ und $\Delta l \in \{0, 1, \dots, N - 1\}$ gilt:

$$\frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{2\pi i \frac{\Delta l}{N} n} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta l \in \{0, \frac{N}{2}\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.45)$$

Ein Beweis dieses Satzes wird im Anhang gegeben. Aus Gleichung (2.45) leitet man direkt eine entsprechende Beziehung für die Summe über ungerade n ab:

$$\frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ ungerade}}}^N e^{2\pi i \frac{\Delta l}{N} n} = \frac{2}{N} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} e^{2\pi i \frac{\Delta l}{N} (2j-1)} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta l = 0 \\ -1 & \text{für } \Delta l = \frac{N}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.46)$$

Mit Hilfe der beiden Rechenregeln (2.45) und (2.46) kann nun die Summation (2.44) über die Koeffizienten (n_1, n_2, n_3) und die Kombinationen K ausgeführt werden. Für die vier Summanden $\prod_{\alpha=1}^3 \dots$ von \sum_K erhält man folgende von Null verschiedene Beiträge:

$$\begin{aligned} \text{uuu:} & \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_1 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_1 = \frac{N_1}{2} \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_2 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_2 = \frac{N_2}{2} \end{array} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_3 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_3 = \frac{N_3}{2} \end{array} \right\} \\ \text{ugg:} & \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_1 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_1 = \frac{N_1}{2} \end{array} \right\} \cdot \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_2 = 0, \frac{N_2}{2} \right\} \cdot \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_3 = 0, \frac{N_3}{2} \right\} \\ \text{gug:} & \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_1 = 0, \frac{N_1}{2} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_2 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_2 = \frac{N_2}{2} \end{array} \right\} \cdot \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_3 = 0, \frac{N_3}{2} \right\} \\ \text{ggu:} & \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_1 = 0, \frac{N_1}{2} \right\} \cdot \left\{ 1 \text{ für } \Delta l_2 = 0, \frac{N_2}{2} \right\} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ für } \Delta l_3 = 0 \\ -1 \text{ für } \Delta l_3 = \frac{N_3}{2} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Von allen Kombinationen $(\Delta\ell_1, \Delta\ell_2, \Delta\ell_3)$ liefern somit nur einige nicht-verschwindende Summanden. Betrachtet man der Reihe nach diese möglichen Kombinationen, so ergibt die Summation $\frac{1}{4} \sum_K \dots$ der vier Beiträge jeweils:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \cdot (1 + 1 + 1 + 1) &= 1 && \text{für } \Delta\ell_1 = \Delta\ell_2 = \Delta\ell_3 = 0, \\ \frac{1}{4} \cdot (1 + 1 - 1 - 1) &= 0 && \text{für } (\Delta\ell_1, \Delta\ell_2, \Delta\ell_3) = (0, \frac{N_2}{2}, \frac{N_3}{2}) \text{ (und analoge Komb.)}, \\ \frac{1}{4} \cdot (-1 + 1 - 1 + 1) &= 0 && \text{für } (\Delta\ell_1, \Delta\ell_2, \Delta\ell_3) = (\frac{N_1}{2}, 0, 0) \text{ (und analoge Komb.)}, \\ \frac{1}{4} \cdot (-1 - 1 - 1 - 1) &= -1 && \text{für } (\Delta\ell_1, \Delta\ell_2, \Delta\ell_3) = (\frac{N_1}{2}, \frac{N_2}{2}, \frac{N_3}{2}). \end{aligned}$$

Zusammengefaßt lautet also die Summe (2.44):

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in B} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta\ell_1 = \Delta\ell_2 = \Delta\ell_3 = 0 \\ -1 & \text{für } \Delta\ell_1 = \frac{N_1}{2}, \Delta\ell_2 = \frac{N_2}{2}, \Delta\ell_3 = \frac{N_3}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.47)$$

Da die Koeffizienten $\Delta\ell_\alpha$ mit den Wellenvektoren über

$$\vec{k} - \vec{k}' = \frac{\Delta\ell_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{\Delta\ell_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{\Delta\ell_3}{N_3} \vec{b}_3,$$

verknüpft sind, bleiben im Endergebnis nur noch zwei Differenz-Wellenvektoren übrig, die einen nicht-verschwindenden Beitrag zu (2.44) leisten:

$$\begin{aligned} \vec{k} - \vec{k}' &= (0, 0, 0) \\ \vec{k} - \vec{k}' &= \frac{1}{2} \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 + \frac{1}{2} \vec{b}_3 = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) = \vec{Q}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Bei der nicht verschwindenden Differenz \vec{Q} der Wellenvektoren handelt es sich um den diagonalen reziproken Gittervektor des Übergitters U . Bezüglich des ursprünglichen Gitters G stellt \vec{Q} gerade den halben diagonalen reziproken Gittervektor dar, vgl. hierzu auch Abbildung 9 auf Seite 41. Schließlich fassen wir das Ergebnis (2.47) mit Hilfe von Kronecker-Deltasymbolen zusammen und schreiben die Orthonormalitätsrelation des Untergitters B eines einfach-kubischen, endlichen Gitters als

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in B} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \delta_{\vec{k}, \vec{k}'+\vec{Q}}. \quad (2.49)$$

Die entsprechende Vorschrift für das Untergitter A läßt sich leicht aus (2.49) und der homogenen Relation (2.36) ableiten:

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in A} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = \frac{2}{N} \sum_{\text{alle } \vec{R}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} - \frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in B} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = 2\delta_{\vec{k}\vec{k}'} - \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + \delta_{\vec{k}, \vec{k}'+\vec{Q}}$$

Die Orthonormalitätsrelation für das Untergitter A unterscheidet sich von derjenigen für das Untergitter B lediglich um ein Vorzeichen:

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in A} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + \delta_{\vec{k},\vec{k}'+\vec{Q}}. \quad (2.50)$$

Diese Relationen werden als Transformationsvorschrift vom Ortsraum in den Impulsraum dienen und im weiteren Verlauf der Arbeit auf den *inhomogenen* Hamiltonoperator des erweiterten FKM angewandt.

2.5 Ordnungsparameter und Phasenübergänge im erweiterten FKM

Bevor wir auf die möglichen Phasen und Phasenübergänge im erweiterten FKM eingehen, wollen wir die beiden Begriffe etwas genauer umreißen. Als Phase im engeren Sinne bezeichnet man im allgemeinen einen Zustand eines makroskopischen Systems, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Eine Phase wird durch bestimmte Werte einer makroskopischen Observablen wie z. B. Dichte, Magnetisierung oder elektrische Leitfähigkeit charakterisiert. Zwischen einzelnen Phasen können Übergänge auftreten, und je nach ihrem Verhalten im Übergangsbereich unterscheidet man diskontinuierliche *Phasenübergänge erster Ordnung* von kontinuierlichen *Phasenübergängen zweiter Ordnung*. Diesen Phasenübergängen ist in der Regel gemeinsam, daß sie *nicht-analytisch* in den partiellen Ableitungen ihrer thermodynamischen Potentiale sind: Treten Unstetigkeiten in den ersten partiellen Ableitungen auf, so spricht man von einem Phasenübergang erster Ordnung; liegt eine Unstetigkeit erst in mindestens einer der zweiten partiellen Ableitungen vor, während die erste Ableitung stetig ist, so handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Vollzieht ein System einen Übergang von einer geordneten in eine ungeordnete Phase oder umgekehrt, so läßt sich für einen solchen Phasenübergang ein sog. *Ordnungsparameter* definieren. Meist besitzt die geordnete Phase nicht mehr die Symmetrie des ursprünglichen Hamiltonoperators, so daß man im Zusammenhang mit Phasenübergängen oft von *Symmetriebrechung* spricht. Dabei wird das System stets einen Zustand mit möglichst geringer freier Energie $F = U - TS$ anstreben. Für tiefe Temperaturen erweist sich eine kleine innere Energie U als günstig, die infolge von Teilchenwechselwirkungen oft durch hohe Ordnung im System erreicht werden kann. Dem wirkt eine Tendenz zur Unordnung entgegen, denn die freie Energie kann auch durch eine große Entropie S bzw. hohe Temperatur T abgesenkt werden. Insgesamt dominiert bei tiefen Temperaturen die Ordnungstendenz und bei hohen Temperaturen die Unordnungstendenz. Ob ein Phasenübergang sprunghaft (erster Ordnung) oder kontinuierlich (zweiter Ordnung) ist, spiegelt sich im Verhalten des zugehörigen Ordnungsparameters wieder, der meist eine erste partielle Ableitung eines thermodynamischen Potentials darstellt.

Beim erweiterten FKM werden wir uns auf zwei Ordnungsphänomene konzentrieren: Ladungsordnung auf den Untergittern und elektrische Polarisation zwischen c - und f -Band. Die zugehörigen Ordnungsparameter werden wir zwar als mikroskopische Observable pro Gitterplatz definieren, doch da es sich um *kollektive*, auf das ganze Gitter ausgedehnte Phänomene handelt, beschreiben sie letztlich Ordnungseffekte, die *makroskopisch* sichtbar sind.

2.5.1 Definition der Ordnungsparameter

Die bisherige Forschung über das (einfache) Falicov-Kimball-Modell hat sich meist mit dem Verhalten eines *einzelnen* Ordnungsparameters beschäftigt. So haben [Portengen et al. \(1996b\)](#) und andere den Einfluß einer Hybridisierung V zwischen c - und f -Band auf die exzitonische Übergangsrate $\langle c^\dagger f \rangle$ untersucht, während [Brandt und Mielsch \(1990\)](#) das Verhalten des CDW-Ordnungsparameters im Grenzfall unendlicher Dimension erforscht haben. [Czycholl \(1999\)](#) hat unter Berücksichtigung einer Hybridisierung erstmals *beide* Ordnungsparameter in Konkurrenz betrachtet. [Batista \(2002\)](#) hat schließlich das FKM um ein f - f -Hopping erweitert und Phasendiagramme für starke und mittlere Wechselwirkung U erstellt. In der vorliegenden Arbeit gehen wir in Anlehnung an die genannten Veröffentlichungen von *zwei* grundlegenden Ordnungsphänomenen für das erweiterte FKM aus: eine mikroskopische c - f -Polarisation, repräsentiert durch die exzitonische Übergangsrate $\langle c^\dagger f \rangle$ vom f -Band in das c -Band, und eine Ladungsdichtewelle (engl. *charge density wave*), gegeben durch die Differenz der Besetzungsdichten von c - bzw. f -Elektronen auf den beiden Untergittern.

Im *homogenen Fall* gibt es nur *einen* Ordnungsparameter, nämlich die c - f -Polarisation, welche auf jedem Gitterplatz i den gleichen Wert besitzt. Im *inhomogenen Fall* hingegen können beide Ordnungsphänomene auftreten, und wir definieren insgesamt *vier* Ordnungsparameter, wie die folgende Übersicht zeigt:

Ordnungsparameter beim erweiterten FKM

homogener Fall:

$$c\text{-}f\text{-Polarisation: } P_{cf} := \langle c^\dagger f \rangle \quad (2.51)$$

inhomogener Fall:

$$c\text{-}f\text{-Polarisation für Untergitter A: } P_{cf}^A := \langle c_A^\dagger f_A \rangle = \langle c_i^\dagger f_i \rangle \quad \text{für } i \in A \quad (2.52)$$

$$c\text{-}f\text{-Polarisation für Untergitter B: } P_{cf}^B := \langle c_B^\dagger f_B \rangle = \langle c_i^\dagger f_i \rangle \quad \text{für } i \in B \quad (2.53)$$

$$\text{Differenz der } c\text{-Besetzungsdichten: } m_c := n_c^B - n_c^A \quad (2.54)$$

$$\text{Differenz der } f\text{-Besetzungsdichten: } m_f := n_f^B - n_f^A \quad (2.55)$$

Alle Ordnungsparameter werden in Hartree-Fock-Näherung *selbstkonsistent* berechnet. Bei der c - f -Polarisation im inhomogenen Fall lassen sich die beiden Spezialfälle *symmetrisch polarisiert* und *antisymmetrisch polarisiert* unterscheiden:

$$P_{cf}^A = P_{cf}^B = P_{cf} \quad \text{symmetrisch polarisiert} \quad (2.56)$$

$$P_{cf}^A = -P_{cf}^B \quad \text{antisymmetrisch polarisiert} \quad (2.57)$$

Im folgenden erläutern wir den behandelten Spezialfall halber Füllung und definieren die Besetzungsdichten für c - und f -Elektronen. Legen wir für das gesamte Gitter N Gitterpunkte zugrunde, so enthalten die beiden Untergitter A und B jeweils $\frac{N}{2}$ Gitterpunkte. Die Besetzungsdichten der c - und f -Elektronen auf den Untergittern sind dann gegeben durch

$$n_c^{A,B} = \frac{2N_c^{A,B}}{N}, \quad n_f^{A,B} = \frac{2N_f^{A,B}}{N}. \quad (2.58)$$

Hierbei bezeichnet N_c^A (N_f^A) die Anzahl der c -Elektronen (f -Elektronen) auf dem Untergitter A , analoges gilt für Untergitter B . Die Summe der c - und f -Besetzungszahlen auf den beiden Untergittern ergibt die Anzahl N_e der Elektronen auf dem gesamten Gitter:

$$N_e = N_c^A + N_c^B + N_f^A + N_f^B$$

Theoretisch können sich beim erweiterten FKM bis zu zwei Elektronen am selben Gitterplatz aufhalten (je ein c - und ein f -Elektron). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich jedoch speziell mit dem Fall *halber Füllung*, d. h. wir fordern *ein Elektron pro Gitterplatz*. Die Anzahl der Elektronen N_e muß also mit der Anzahl der Gitterpunkte N des gesamten Gitters übereinstimmen. Für die Summe der Besetzungsdichten bedeutet halbe Füllung:

$$n_c^A + n_c^B + n_f^A + n_f^B = \frac{2N_e}{N} \stackrel{!}{=} 2. \quad (2.59)$$

Zusätzlich verlangen wir, daß die Elektronendichte auf beiden Untergittern gleich ist:

$$n_c^A + n_f^A = 1 \quad \text{und} \quad n_c^B + n_f^B = 1. \quad (2.60)$$

Im homogenen Fall, wo die beiden Untergitter A und B äquivalent sind, gibt es nur noch ein Gitter, nämlich das ursprüngliche Gitter G . Damit reduziert sich die Bedingung für halbe Füllung auf

$$n_c + n_f \stackrel{!}{=} 1, \quad \text{mit} \quad n_c = \frac{N_c}{N}, \quad n_f = \frac{N_f}{N} \quad (2.61)$$

wobei n_c (n_f) die Besetzungsdichte der c -Elektronen (f -Elektronen) auf dem gesamten Gitter G bezeichnet.

Je nachdem, wie die Ordnungsparameter sich verhalten, ob sie verschwinden oder einen endlichen Wert annehmen, lassen sich verschiedene *Phasen* unterscheiden. Des weiteren

werden wir auch solche Zustände des Systems als „Phasen“ bezeichnen, die keiner Beschreibung durch einen Ordnungsparameter unterliegen. Zu den Phasen im engeren Sinne, welche durch Ordnungsparameter charakterisiert werden, zählen die CDW-Phase und die (anti-)ferroelektrische Phase bzw. exzitonische Isolatorphase. Die beiden anderen Phasen, namentlich Bandisolator- und Halbmetallphase, werden durch Observablen beschrieben, die keinen geordneten Zustand des Systems kennzeichnen, sondern die ursprüngliche Symmetrie des Hamiltonoperators beibehalten. Da dann keine Symmetriebrechung vorliegt, erwarten wir, daß sich die entsprechenden Observablen *analytisch* in Abhängigkeit von Temperatur oder Modellparametern verhalten. Echte Phasenübergänge im engeren Sinne, d. h. zwischen geordneten und ungeordneten Phasen, können daher nur bei den Ordnungsparametern (2.51) bis (2.55) auftreten.

2.5.2 CDW-Phase

Eine Ladungsdichtewelle oder CDW-Phase liegt vor, wenn sich die Besetzungsdichten von c - bzw. f -Elektronen auf den beiden Untergittern A und B unterscheiden:

$$\begin{aligned} m_c = n_c^B - n_c^A \neq 0 & \Leftrightarrow \text{CDW-Phase (Ladungsdichtewelle)} \\ m_f = n_f^B - n_f^A \neq 0 & \end{aligned} \quad (2.62)$$

Zu beachten ist hierbei, daß die Ordnungsparameter m_c und m_f wegen (2.60) voneinander abhängen. Gibt es ein endliches m_c , so ist automatisch auch m_f endlich und umgekehrt:

$$m_f = -m_c, \quad \text{denn} \quad n_f^B - n_f^A = n_c^A - n_c^B. \quad (2.63)$$

Verschwinden die beiden CDW-Ordnungsparameter, so befindet sich das System in einem Zustand *ohne Ladungsordnung*, d. h. im *homogenen* Zustand.

2.5.3 Ferroelektrische Phase

Da der Hamiltonoperator des erweiterten FKM keinen expliziten Term für eine Hybridisierung zwischen c - und f -Band enthält, welcher beispielsweise als Folge eines externen Feldes aufgefaßt werden könnte, kommt eine endliche c - f -Polarisation einem spontanen Effekt gleich. Das System produziert aus sich selbst heraus eine *spontane elektrische Polarisation*. Daher kann ein nicht-verschwindender Ordnungsparameter $\langle c^\dagger f \rangle$ als *ferroelektrische Phase* interpretiert werden:

$$P_{cf} = \langle c^\dagger f \rangle \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{ferroelektrische Phase} \quad (2.64)$$

Verschwindet der Ordnungsparameter ($P_{cf} = 0$), so geht das System in einen *dielektrischen* Zustand über.

2.5.4 Antiferroelektrische Phase

Durch die Unterscheidung zwischen A - und B -Untergitter ist nicht nur eine symmetrische Polarisation $P_{cf} = P_{cf}^A = P_{cf}^B$, sondern auch eine *antisymmetrische Polarisation* denkbar. Auch in diesem Fall würde das System einen Zustand *spontaner elektrischer Polarisation* annehmen. Da die c - f -Polarisationen P_{cf}^A und P_{cf}^B dann aber auf den Untergittern A und B von Gitterplatz zu Gitterplatz alternierende Vorzeichen aufweisen, kann man von einer *antiferroelektrischen Phase* sprechen:

$$P_{cf}^A = -P_{cf}^B \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{antiferroelektrische Phase} \quad (2.65)$$

Verschwinden die Ordnungsparameter P_{cf}^A und P_{cf}^B , so tritt das System wieder in einen *dielektrischen* Zustand ein.

2.5.5 Exzitonischer Isolator

Die exzitonische Isolatorphase beinhaltet gleich zwei Aussagen über den Zustand des Systems: Zum einen handelt es sich um einen *exzitonischen Zustand*, d. h. es gibt ein Elektron im c -Band und ein Loch im f -Band (oder umgekehrt), die sich aufgrund einer abgeschirmten Coulomb-Anziehung aneinander gebunden haben. Ein solcher Zustand existiert natürlich immer als angeregter Zustand des Systems und kann z. B. durch $c^\dagger f |\psi_0\rangle$ (ψ_0 Grundzustand) beschrieben werden. Die exzitonische Isolatorphase verlangt jedoch, daß ein Exziton selbst *Grundzustand* des Systems wird. Dann muß die exzitonische Übergangsrate einen endlichen Wert besitzen:

$$P_{cf} = \langle c^\dagger f \rangle \neq 0 \quad \text{im homogenen Fall} \quad (2.66)$$

$$P_{cf}^{A,B} = \langle c_{A,B}^\dagger f_{A,B} \rangle \neq 0 \quad \text{im inhomogenen Fall} \quad (2.67)$$

Zum anderen bedarf es einer *Energielücke* in den Zustandsdichten von c - und f -Elektronen und eines chemischen Potentials, das genau in dieser Lücke liegt, damit man tatsächlich von einem Isolator sprechen kann. Eine solche Lücke wird gerade durch die *effektive Hybridisierung* zwischen den Bändern vermittelt, zumindest wenn die Hybridisierung als \vec{k} -unabhängig angenommen wird. Die effektive Hybridisierung hängt wiederum direkt mit der exzitonischen Übergangsrate bzw. c - f -Polarisation zusammen. Speziell beim Hartree-Fock-Verfahren gibt es eine lineare Abhängigkeit:

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= -UP_{cf} && \text{im homogenen Fall} \\ \tilde{V}_{A,B} &= -UP_{cf}^{A,B} && \text{im inhomogenen Fall} \end{aligned}$$

Damit sind aber die Bedingungen für eine exzitonische Isolatorphase äquivalent zu denen der ferroelektrischen bzw. antiferroelektrischen Phase. Die beiden Phasentypen sind also äquivalent zueinander:

$$\text{exzitonische Isolatorphase} \quad \Leftrightarrow \quad \text{(anti-)ferroelektrische Phase.}$$

2.5.6 Bandisolator und Halbmetall

Weitere aufschlußreiche Observable stellen die Besetzungsdichten n_c und n_f der c - und f -Elektronen dar. Sie geben an, wie weit c - und f -Band jeweils gefüllt sind. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich bei den Besetzungsdichten *nicht* um Ordnungsparameter handelt, da sie sich in Abhängigkeit von der Temperatur und von den FKM-Modellparametern *analytisch* ändern. Für die Besetzungsdichten lassen sich grob drei „Phasen“ unterscheiden:

1. $n_c = 1, n_f = 0$: volles c -Band, leeres f -Band (Bandisolator)
2. $0 < n_c < 1, 0 < n_f < 1$: gemischt-valenter Bereich, sog. *mixed-valence regime*
3. $n_c = 0, n_f = 1$: leeres c -Band, volles f -Band (Bandisolator)

Wenn ein Band gefüllt und das andere leer ist, so liegt eine Interbandlücke zwischen c - und f -Band vor. Das chemische Potential liegt dann innerhalb dieser Lücke, so daß man einen *Bandisolator* erhält. Für den gemischtvalenten Bereich läßt sich keine so eindeutige Aussage treffen. Zwar überlappen c - und f -Band prinzipiell in diesem Bereich, doch können sich durch die Wechselwirkung U Lücken in den Zustandsdichten bilden, und zwar sowohl in der (anti-)ferroelektrischen als auch in der CDW-Phase. Wenn der Bandüberlapp ungestört bleibt und das chemische Potential inmitten des Überlappbereiches liegt, so stellt sich der Zustand als *halbmetallische Phase* dar. Wir behandeln die halbmetallische Phase ebenfalls als „Phase“ im weiteren Sinne und führen als charakteristische Observable die Interbandlücke Δ_{cf} zwischen c - und f -Band ein. Sie läßt sich direkt aus den Modellparametern des erweiterten FKM berechnen:

$$\Delta_{cf} = \begin{cases} |E_f + U - E_c| - |t_c| - |t_f| & \text{falls } E_f > E_c \\ |E_c + U - E_f| - |t_c| - |t_f| & \text{falls } E_f < E_c \end{cases} \quad (2.68)$$

Eine Halbmetallphase entsteht, sobald c - und f -Band überlappen. Dann wird die Interbandlücke *negativ*:

$$\Delta_{cf} < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{Halbmetallphase} \quad (2.69)$$

Ein Bandüberlapp ist also genau dann gegeben, wenn der Abstand der Bandmittelpunkte $|E_f + U - E_c|$ bzw. $|E_c + U - E_f|$ kleiner wird als die Summe der halben Bandbreiten $|t_c| + |t_f|$, vgl. dazu auch Abbildung 10 auf der nächsten Seite.

2.5.7 Mischphasen

Theoretisch sind natürlich auch *Mischphasen* denkbar, bei denen gleich zwei unabhängige Ordnungsparameter einen von Null verschiedenen Wert besitzen. Zum Beispiel könnte es eine Phase mit endlicher symmetrischer Polarisation $P_{cf} \neq 0$ geben, die gleichzeitig eine Ladungsüberstruktur mit $m_c \neq 0, m_f \neq 0$ aufweist. Eine solche Mischphase wäre zugleich *homogen* in der Polarisation und *inhomogen* in der Ladungsverteilung.

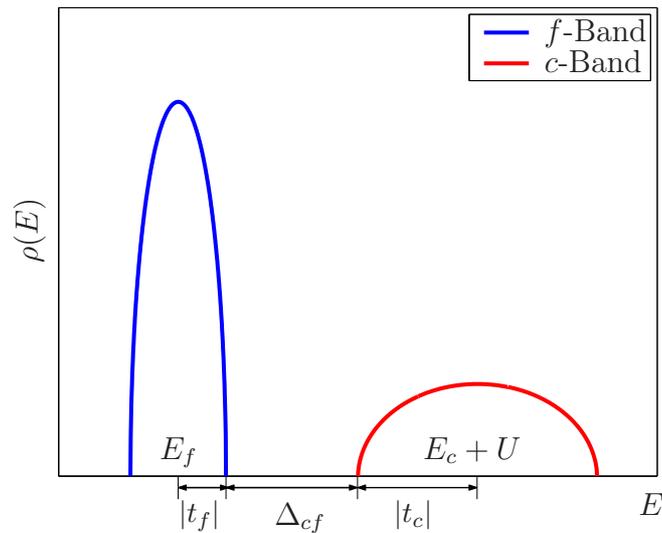


Abbildung 10: Interbandlücke Δ_{cf} als charakteristische Größe für eine Halbmetallphase

2.5.8 Phasenübergänge

Die im vorigen Abschnitt definierten geordneten Phasen weisen nicht mehr die Symmetrie des ursprünglichen Hamiltonoperators auf, denn

- die *Translationsinvarianz* bezüglich des zugrundeliegenden Gitters wird durch die AB -Untergitterstruktur gebrochen;
- im Hamiltonoperator des erweiterten FKM ist explizit *keine Hybridisierung* enthalten. Der exzitonische Erwartungswert $\langle c^\dagger f \rangle$ tritt erst bei der Mean-Field-Entkoppelung des Wechselwirkungsterms auf.

Aufgrund dieser *Symmetriebrechungen* sind zumindest temperaturabhängige Phasenübergänge von den geordneten in die ungeordneten Phasen zu erwarten. Weiterhin sollen aber auch Phasenübergänge in Abhängigkeit von den Modellparametern und Übergänge von einer geordneten Phasen in die andere untersucht werden.

Die treibende Kraft für Übergänge zwischen den Phasen im erweiterten FKM ist dabei die lokale Abstoßung U zwischen c - und f -Elektronen. Ohne diese Wechselwirkung kann sich keine endliche effektive Hybridisierung entwickeln. Anders verhielte es sich, wenn man neben einem f - f -Hopping auch noch ein gemischtes c - f -Hopping zulassen würde. Wie in Kapitel 2.3 bereits gezeigt wurde, ist ein FKM-Hamiltonoperator mit umfassendem Hopping-Term äquivalent zu einem entsprechenden Hamiltonoperator mit Hybridisierung zwischen c - und f -Band. Bei gemischtem Hopping enthielte das Modell demzufolge eine „eingebaute“ Hybridisierung, die in jedem Fall eine Hybridisierungslücke in den Zustandsdichten hervorrufen würde. Diese Hybridisierung würde dann durch die Wechselwirkung lediglich modifiziert. Gegenstand der Untersuchung soll aber allein der *Einfluß der Wechselwirkung* U sein. Daher verzichten wir sowohl auf einen expliziten Hybridisierungsterm V als auch auf eine indirekte Hybridisierung durch gemischtes c - f -Hopping.

Die Abstoßung zwischen c - und f -Elektronen am gleichen Gitterplatz vermag neben einer *effektiven Hybridisierung* aber auch eine *Ladungsordnung* auf dem Gitter zu bewirken. Wenn die Elektronen nicht miteinander wechselwirken, verteilen sie sich mehr oder weniger homogen auf das gesamte Gitter. Ihre genaue Verteilung hängt dann nurmehr von der relativen Lage der Bänder zueinander ab; bei vollem f -Band und halber Füllung würden z. B. alle Gitterplätze belegt, bei überlappenden Bändern richtete sich die Verteilung nach der jeweiligen Teilbesetzung von c - und f -Band. Ohne Wechselwirkung ist der Hamiltonoperator des erweiterten FKM diagonal im \vec{k} -Raum, und da die Bloch-Zustände über das ganze Gitter ausgedehnt sind, werden sich auch die Elektronen gleichmäßig über das ganze Gitter ausbreiten. Die Besetzung der \vec{k} -Zustände wird nur noch vom Pauli-Prinzip bestimmt. Die \vec{k} -Zustände werden demgemäß von unten (niedrigste Energien zuerst) nach oben aufgefüllt. Ein Zustand mit echter *Ordnungsstruktur* kann nur durch die Wechselwirkung der Elektronen verursacht werden.

Entsprechend den vorangegangenen Phasendefinitionen erhalten wir als mögliche Phasenübergänge:

inhomogene CDW-Phase	→	homogene Phase
inhomogene CDW-Phase	→	(anti-)ferroelektrische Phase
(anti-)ferroelektrische Phase	→	dielektrische Phase
exzitonische Isolatorphase	→	Bandisolator oder Halbmetall

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die verwendete *selbstkonsistente Mean-Field-Theorie (SCMF)* dazu neigt, Phasenübergänge zu überschätzen. Ein prominentes Beispiel hierfür stellt die falsche Vorhersage eines Phasenübergangs für die Magnetisierung in einem zweidimensionalen Kristall dar. Die Existenz eines solchen Phasenübergangs wurde durch das Mermin-Wagner-Theorem widerlegt. Um solche Widersprüche zu umgehen, verwenden wir höhere Dimensionen als $d = 2$. Unsere Ergebnisse gelten für Dimensionen $d \geq 3$. Im Grenzfall unendlicher Dimension $d \rightarrow \infty$ stellt die SCMF eine zuverlässige Näherung dar, wie z. B. von [Czychołł \(1999\)](#) im Vergleich mit der exakten Brandt-Mielsch-Lösung für das einfache FKM gezeigt wurde.

Faßt man das erweiterte FKM als „asymmetrisches“ Hubbard-Modell auf, so wäre in diesem Zusammenhang sicherlich auch die Frage interessant, ob das Modell einen *Mott-Hubbard-Übergang* produzieren kann. Bei tiefen Temperaturen würden dann c - und f -Band jeweils in oberes und unteres Hubbard-Band aufspalten. Nimmt man verschiedene Bandbreiten für c - und f -Band an, so würde wahrscheinlich erst die Lücke beim schmaleren und dann beim breiteren Band entstehen. Letztlich würde aber die Lücke des breiteren Bandes für die Gesamtlücke und damit für den Metall-Isolator-Übergang maßgeblich sein. Geht man von vollbesetzten Bändern aus, so könnte man dem System nur dann ein weiteres Elektron hinzufügen, wenn man die abstoßende Wechselwirkung U zwischen c - und f -Elektronen überwindet. Damit eine Lücke und damit ein *Mott-Isolator* entsteht, muß also die Wechselwirkung mindestens von der Größenordnung der Bandbreite des breiteren Bandes sein. Ein Mott-Hubbard-Übergang kommt also nur bei *starker Wechselwirkung* zu-

stande und kann daher nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, die sich mit dem umgekehrten Grenzfall schwacher Wechselwirkung beschäftigt. Dennoch ist mit dieser Fragestellung ein Anreiz für weiterführende Arbeiten gegeben.

2.5.9 Äquivalenz von ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phase bei Transformation $t_f \rightarrow -t_f$

Bei der numerischen Auswertung der Phasenübergänge entdeckten wir eine Ungereimtheit, die sich als echte physikalische Phase entpuppen sollte: die antiferroelektrische Phase mit $P_{cf}^A = -P_{cf}^B$. Diese Entdeckung gab den eigentlichen Anlaß zur Einführung einer derartigen Phase in Abschnitt 2.5.4. Hier war also gewissermaßen das „Ei“ vor dem „Huhn“ da. Natürlich wollten wir es nicht bei der numerischen Entdeckung belassen, sondern die Gründe aufspüren, wie es zu einem solchen Verhalten kommen kann. Hier spielt das Vorzeichen des f -Bandes im Verhältnis zum c -Band die entscheidende Rolle. In diesem Abschnitt wird anhand der nicht-diagonalen Einteilchen-Greenfunktionen G_{cf}^A und G_{cf}^B gezeigt, daß die antiferroelektrische direkt in die ferroelektrische Phase übergeht, sobald man t_f durch sein Negatives $-t_f$ ersetzt und t_c beibehält. Eine vergleichbare Transformation unter Vertauschung der Rollen von t_c und t_f liefert dasselbe Ergebnis. Im inhomogenen Fall hat man zur Berechnung der \vec{k} -abhängigen Einteilchen-Greenfunktionen folgende (4×4) -Matrix zu invertieren (siehe Abschnitt 4.4):

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & -\tilde{V} & -\delta_c & -\delta_{cf} \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon & -\delta_{cf} & -\delta_f \\ -\delta_c & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & -\tilde{V} \\ -\delta_{cf} & -\delta_f & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon \end{pmatrix}$$

Hierbei hatten wir in (3.20) abkürzend für den inhomogenen Fall definiert:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_c &= \frac{1}{2}(\tilde{E}_c^A + \tilde{E}_c^B), & \tilde{E}_f &= \frac{1}{2}(\tilde{E}_f^A + \tilde{E}_f^B), & \tilde{V} &= \frac{1}{2}(\tilde{V}^A + \tilde{V}^B) \\ \delta_c &= \frac{1}{2}(\tilde{E}_c^A - \tilde{E}_c^B), & \delta_f &= \frac{1}{2}(\tilde{E}_f^A - \tilde{E}_f^B), & \delta_{cf} &= \frac{1}{2}(\tilde{V}^A - \tilde{V}^B). \end{aligned}$$

Die effektiven Hartree-Fock-Parameter des inhomogenen Falls besitzen verschiedene Werte auf den beiden Untergittern A und B :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_c^{A,B} &= E_c + U n_f^{A,B} \\ \tilde{E}_f^{A,B} &= E_f + U n_c^{A,B} \\ \tilde{V}^{A,B} &= -U P_{cf}^{A,B} \end{aligned}$$

In unserer Wahl der Startwerte für die Numerik mußten wir Mischphasen erst einmal ausschließen, um ein brauchbares Ergebnis zu erhalten. Die Ladungsverteilung auf den

beiden Untergittern ist also sowohl im ferroelektrischen als auch im antiferroelektrischen Fall *homogen*:

$$n_f^A = n_f^B, \quad n_c^A = n_c^B \quad (2.70)$$

Dann folgt in beiden Fällen, daß die effektiven Parameter δ_c und δ_f verschwinden:

$$\tilde{E}_c^A = \tilde{E}_c^B \Rightarrow \delta_c = 0 \quad (2.71)$$

$$\tilde{E}_f^A = \tilde{E}_f^B \Rightarrow \delta_f = 0 \quad (2.72)$$

Der ferroelektrische Fall unterscheidet sich vom antiferroelektrischen nur durch das Vorzeichen der c - f -Polarisation auf den Untergittern A und B :

$$\text{Ferroelektrischer Fall: } P_{cf}^A = P_{cf}^B \Rightarrow \delta_{cf} = 0 \quad (2.73)$$

$$\text{Antiferroelektrischer Fall: } P_{cf}^A = -P_{cf}^B \Rightarrow \tilde{V} = 0 \quad (2.74)$$

Vergleichen wir nun die zu invertierenden Matrizen, die sich aufgrund der vorgegebenen Symmetrien durch zusätzliche Nullen vereinfachen.

Ferroelektrischer Fall:

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & -\tilde{V} & 0 & 0 \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & -\tilde{V} \\ 0 & 0 & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon \end{pmatrix}$$

Die Matrix wird also im Falle homogener Polarisation und homogener Ladungsverteilung *blockdiagonal*. Der Zerfall in zwei Unterblöcke ist Ausdruck unserer Forderung nach disjunkten Phasen für die CDW-Ordnungsparameter und die c - f -Polarisation. Die Inversion der Matrix läßt sich nun leicht ausführen. Zur Berechnung der c - f -Greenfunktionen benötigt man nur einige relevante Matrixelemente:

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right)$$

Durch Inversion der obigen (2×2) -Blöcke findet man für die ferroelektrische Phase:

$$\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\tilde{V}}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2}, \quad \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle = 0 \quad (2.75)$$

$$\langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\tilde{V}}{(E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2}, \quad \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = 0 \quad (2.76)$$

Ersetzt man nun \tilde{V} durch seine Definition

$$\tilde{V} = -\frac{U}{2}(P_{cf}^A + P_{cf}^B),$$

und verwendet die Homogenität der Polarisierung

$$P_{cf}^A = P_{cf}^B = P_{cf},$$

so ergibt sich für die gesuchte c - f -Greenfunktion in Ortsdarstellung im ferroelektrischen Fall:

$$\begin{aligned} \langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) & \left(\frac{-UP_{cf}}{(E - \tilde{E}_c - t_c\varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f\varepsilon) - U^2P_{cf}^2} \right. \\ & \left. + \frac{-UP_{cf}}{(E - \tilde{E}_c + t_c\varepsilon)(E - \tilde{E}_f + t_f\varepsilon) - U^2P_{cf}^2} \right) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Damit sind aber die c - f -Greenfunktionen für beide Untergitter identisch! Es gilt also

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_A = \langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_B. \quad (2.78)$$

Die ferroelektrische Phase löst das Hartree-Fock-Problem tatsächlich *selbstkonsistent*, denn aus zwei gleichen Greenfunktionen $G_{cf}^{A,B}$ erwachsen wieder zwei gleiche Polarisierungen $P_{cf}^{A,B}$ und so fort.

Antiferroelektrischer Fall:

Im antiferroelektrischen Fall bekommt die Ausgangsmatrix die Form

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c\varepsilon & 0 & 0 & -\delta_{cf} \\ 0 & E - \tilde{E}_f - t_f\varepsilon & -\delta_{cf} & 0 \\ 0 & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_c + t_c\varepsilon & 0 \\ -\delta_{cf} & 0 & 0 & E - \tilde{E}_f + t_f\varepsilon \end{pmatrix}$$

Sortiert man die zugrundeliegende Einteilchenbasis geschickt um, so läßt sich die Matrix in blockdiagonale Gestalt bringen:

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c\varepsilon & -\delta_{cf} & 0 & 0 \\ -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_f + t_f\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E - \tilde{E}_c + t_c\varepsilon & -\delta_{cf} \\ 0 & 0 & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_f - t_f\varepsilon \end{pmatrix}$$

Für die relevanten Anteile der c - f -Greenfunktion findet man durch Inversion der (2×2) -Blöcke:

$$\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = 0, \quad \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\delta_{cf}}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon) - \delta_{cf}^2} \quad (2.79)$$

$$\langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle = 0, \quad \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\delta_{cf}}{(E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \delta_{cf}^2} \quad (2.80)$$

Jetzt ersetzen wir δ_{cf} durch seine Definition

$$\delta_{cf} = -\frac{U}{2}(P_{cf}^A - P_{cf}^B)$$

und nutzen die Bedingung für die Polarisierungen auf den Untergittern

$$P_{cf}^A = -P_{cf}^B = -P_{cf}.$$

Dann erhalten wir die c - f -Greenfunktion in Ortsdarstellung für den antiferroelektrischen Fall:

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(\mp \frac{UP_{cf}}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon) - U^2 P_{cf}^2} \mp \frac{UP_{cf}}{(E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - U^2 P_{cf}^2} \right) \quad (2.81)$$

Damit sind die c - f -Greenfunktionen auf den beiden Untergittern *entgegengesetzt gleich*:

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_A = -\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_B. \quad (2.82)$$

Da aber zwei entgegengesetzt gleiche c - f -Greenfunktionen $G_{cf}^{A,B}$ auch wieder entgegengesetzt gleiche Polarisierungen $P_{cf}^{A,B}$ zur Folge haben, löst auch die antiferroelektrische Lösung das Hartree-Fock-Problem *selbstkonsistent*. Die neu entdeckte Phase stellt also eine gleichberechtigte Lösungsform für das erweiterte FKM dar. Insbesondere wird hier eine weitere Symmetrie des Modells offenbar. Führt man nämlich an der Ausgangsmatrix des effektiven, inhomogenen Hamiltonoperators die Transformation

$$\begin{aligned} t_f &\rightarrow -t_f \\ P_{cf}^A &\rightarrow P_{cf}^A \\ P_{cf}^B &\rightarrow -P_{cf}^B \end{aligned} \quad (2.83)$$

durch, so erhält man gerade den ferroelektrischen Fall und umgekehrt. Das sieht man wie folgt: Wenden wir die Transformation auf die zu invertierende Ausgangsmatrix $E \cdot \mathbb{1} - H_{\text{eff}}$ an, so vertauschen die effektiven Parameter \tilde{V} und δ_{cf} ihre Rollen:

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= -\frac{U}{2}(P_{cf}^A + P_{cf}^B) &\rightarrow &-\frac{U}{2}(P_{cf}^A - P_{cf}^B) \\ \delta_{cf} &= -\frac{U}{2}(P_{cf}^A - P_{cf}^B) &\rightarrow &-\frac{U}{2}(P_{cf}^A + P_{cf}^B) \end{aligned}$$

Ferner wird aus der Bedingung für den antiferroelektrischen Fall gerade die des ferroelektrischen:

$$P_{cf}^A = -P_{cf}^B \quad \rightarrow \quad P_{cf}^A = P_{cf}^B \quad \Rightarrow \quad \delta_{cf} = 0.$$

Die resultierende Matrix bringen wir wieder durch Umsortieren auf blockdiagonale Gestalt und erhalten

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & -\tilde{V} & 0 & 0 \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & -\tilde{V} \\ 0 & 0 & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon \end{pmatrix}$$

Dies entspricht aber gerade der Matrix des ferroelektrischen Falls. Durch die Transformation (2.83) läßt sich also der antiferroelektrische Fall in den ferroelektrischen überführen und umgekehrt. Im Phasendiagramm des FKM ist somit bei festem t_c eine *Antisymmetrie* der ferroelektrischen Phase bezüglich der f -Bandbreite t_f zu erwarten.

2.6 Einteilchen-Greenfunktionen im einfachen FKM: ein erster Eindruck durch exakte Diagonalisierung

2.6.1 Das Vielteilchenproblem

Um uns einen ersten Eindruck von den Einteilchen-Greenfunktionen für c - und f -Elektronen zu verschaffen, haben wir den Grenzfall des *einfachen* FKM in exakter Diagonalisierung kleiner Cluster behandelt. Der Hamiltonoperator des einfachen FKM (2.3), hier mit $E_c = 0$, enthält ein unendliches schmales f -Band ($t_f = 0$), d. h. die f -Elektronen können sich nicht durch Hopping im Gitter fortbewegen:

$$H = \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i$$

Als Gitter legen wir eine eindimensionale *lineare Kette* aus N Atomen mit *periodischen Randbedingungen* zugrunde. Da es sich um ein *endliches* Gitter aus N Atomen handelt und jedem Gitterplatz genau zwei Einteilchenzustände (c - oder f -Zustand) zugeordnet werden, gibt es insgesamt $2N$ mögliche Einteilchenbasiszustände:

$$|c_1\rangle, |c_2\rangle, \dots |c_N\rangle, |f_1\rangle, |f_2\rangle, \dots |f_N\rangle. \quad (2.84)$$

Die Numerierung bezeichnet hierbei den jeweiligen Gitterplatz i . Verteilt man N_e Elektronen auf diese Einteilchenbasiszustände, so hat der zugehörige N_e -Teilchen-Hilbertraum \mathcal{H}_{N_e} gerade die Dimension

$$\dim \mathcal{H}_{N_e} = \binom{2N}{N_e}. \quad (2.85)$$

Um das Problem *großkanonisch* behandeln zu können, gehen wir über zum *Fock-Raum*, der sich als direkte Summe aus den Hilberträumen für die verschiedenen Teilchenzahlen N_e schreiben läßt. Da aufgrund des Pauli-Prinzips jeder Zustand höchstens einfach besetzt werden kann, ist die maximale Elektronenzahl auf $2N$ begrenzt. Für die Dimension des Fock-Raums folgt dann

$$\dim \mathcal{H}_{\text{Fock}} = \dim \mathcal{H}_0 + \dim \mathcal{H}_1 + \dots + \dim \mathcal{H}_{2N} = 4^N. \quad (2.86)$$

Die Hamiltonmatrix des vollen Vielteilchenproblems hat also die Dimension $4^N \times 4^N$. An dieser Stelle werden bereits die numerischen Grenzen des Verfahrens exakter Diagonalisierung deutlich. Rechnet man zum Beispiel für die Speicherung eines Matrixelementes eine Größe von 8 Bytes (was dem Variablentyp „double“ entspricht), so steigt der Speicherbedarf für die Hamiltonmatrix mehr als exponentiell an:

N	$\dim \mathcal{H}_{\text{Fock}}$	$4^N \cdot 4^N \cdot 8 \text{ Bytes}$
3	64	32.768
4	256	524.288
5	1024	8.388.608
6	4096	134.217.728
7	16384	2.147.483.648

Auch wenn man es schafft, sich pro Rechenschritt auf die Auswertung weniger Unterräume zu beschränken, so hat der größte Unterraum mit der Teilchenzahl $N_e = N$ (halbe Füllung) immer noch die Dimension $\binom{2N}{N}$. Der Speicherbedarf für eine entsprechende Hamiltonmatrix wächst zwar langsamer, aber trotzdem noch überexponentiell stark:

N	$\dim \mathcal{H}_N$	$\binom{2N}{N} \cdot \binom{2N}{N} \cdot 8 \text{ Bytes}$
3	20	3200
4	70	39200
5	252	508.032
6	924	6.830.208
7	3432	94.228.992
8	12870	$1,3251 \cdot 10^9$

Daher werden wir mit der exakten Diagonalisierung des vollen Vielteilchenproblems im Ortsraum höchstens eindimensionale Gitter mit bis zu $N = 7$ Gitterplätzen auswerten können.

Für die Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen benötigen wir die (Vielteilchen-) Eigenwerte E_n und Eigenvektoren $|n\rangle$ des Hamiltonoperators in Fock-Darstellung:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (2.87)$$

Im Spezialfall des *einfachen* FKM können wir aber das Vielteilchenproblem auf ein *effektives Einteilchenproblem* zurückführen. Grund hierfür ist die Symmetrie des Hamiltonoperators bezüglich der lokalen f -Besetzungszahlen. Diese Vereinfachung wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.6.2 Reduzierung auf ein effektives Einteilchenproblem

Der Hamiltonoperator des einfachen FKM vertauscht mit dem Operator für die f -Besetzungszahl \hat{n}_{f_i} am Gitterplatz i :

$$[\hat{n}_{f_i}, H]_- = 0 \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}. \quad (2.88)$$

Daraus folgt, daß \hat{n}_{f_i} und H gemeinsame Eigenzustände $|n\rangle$ besitzen. Es gilt also:

$$\hat{n}_{f_i}|n\rangle = n_{f_i}|n\rangle, \quad \text{mit } n_{f_i} \in \{0, 1\}. \quad (2.89)$$

Dabei gibt n_{f_i} die Besetzungszahl des f -Zustandes am Gitterplatz i an. Sie kann aufgrund des Pauli-Prinzips für Fermionen nur die Werte 0 oder 1 annehmen. Aufgrund dieser Symmetrie läßt sich das Eigenwertproblem des vollen Vielteilchen-Hamiltonoperators in folgender Weise auswerten:

$$\begin{aligned} H|n\rangle &= \left(\sum_{i,\Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + E_f \sum_i \hat{n}_{f_i} + U \sum_i n_{f_i} c_i^\dagger c_i \right) |n\rangle \\ &= \left(\sum_{i,\Delta} (t_c + U n_{f_i} \delta_{i,i+\Delta}) c_i^\dagger c_{i+\Delta} + E_f N_f \right) |n\rangle \end{aligned}$$

Insgesamt bleibt also ein *effektives Einteilchenproblem* zu lösen:

$$\left(\sum_{i,\Delta} h_{i,i+\Delta} + E_f N_f \right) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2.90)$$

Für eine gegebene f -Konfiguration $\{n_{f_1}, \dots, n_{f_N}\}$ ist $h_{i,i+\Delta}$ gerade der Hamiltonoperator eines c -Elektrons im Potential dieser Verteilung von f -Elektronen. Damit hat man für jede f -Konfiguration nur noch eine $(N \times N)$ -Matrix zu diagonalisieren:

$$[h_{i,i+\Delta}]_{N \times N} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \varepsilon_N \end{bmatrix}$$

Man erhält alle Vielteilchen-Eigenwerte des Systems, wenn man die Einteilchen-Eigenwerte ε_k entsprechend aller denkbaren c -Konfigurationen $\{n_{c_1}, \dots, n_{c_N}\}$ summiert und anschließend das Produkt aus f -Level-Energie E_f und der Anzahl aller f -Elektronen N_f addiert:

$$E_n = \sum_{k=1}^N n_{c_k} \varepsilon_k + N_f E_f. \quad (2.91)$$

Ist nur der Grundzustand des Systems von Interesse, so genügt es, die c -Zustände vom energetisch niedrigsten Zustand aus sukzessive aufzufüllen. Für die exakte Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen benötigt man jedoch auch angeregte Zustände. Wie sich die Greenfunktionen für c - und f -Elektronen aus den Vielteilchen-Eigenwerten E_n und -Eigenvektoren $|n\rangle$ bestimmen, wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

2.6.3 Spektraldarstellung für die Einteilchen-Greenfunktionen

Bekanntlich läßt sich die zeitabhängige Bewegungsgleichung für eine Greenfunktion durch Fourier-Transformation in eine *algebraische* Gleichung überführen, siehe beispielsweise [Nolting \(2002\)](#). Die fouriertransformierten Greenfunktionen hängen dann von der *Energie* E ab. Die Energiedarstellung wird auch als *Spektraldarstellung* bezeichnet. Aus den Eigenenergien und den Eigenzuständen des Systems läßt sich eine retardierte Spektraldichte für die Operatoren A und B definieren, die eng mit der Quasiteilchen-Zustandsdichte verknüpft ist:

$$S_{AB}^{\text{ret}}(E') = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \langle m | B | n \rangle \langle n | A | m \rangle e^{-\beta E_m} (e^{\beta E'} + 1) \delta(E' - (E_m - E_n)) \quad (2.92)$$

Hierbei bezeichnet Z die kanonische Zustandssumme des Systems. Die zugehörige retardierte Greenfunktion $G_{AB}^{\text{ret}}(E)$ berechnet sich aus der Spektraldichte durch Integration:

$$G_{AB}^{\text{ret}}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_{AB}(E')}{E + i\delta - E'} dE', \quad \delta > 0. \quad (2.93)$$

Einsetzen der Definition für die Spektraldichte liefert für die retardierte Greenfunktion

$$G_{AB}^{\text{ret}}(E) = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \frac{\langle m | B | n \rangle \langle n | A | m \rangle (e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m})}{E + i\delta + E_n - E_m} \quad (2.94)$$

Im Nenner der Greenfunktion stehen die möglichen Anregungsenergien $E_n - E_m$ des Systems. Für die genauere Herleitung der Spektraldarstellung von Greenfunktionen verweisen wir auf [Nolting \(2002\)](#).

Setzt man für die Operatoren A und B die Erzeuger und Vernichter von Einteilchenzuständen ein, so erhält man die *Einteilchen-Greenfunktionen* des entsprechenden Systems. Beim einfachen FKM haben wir es mit zwei Sorten von Einteilchenzuständen zu tun und führen daher separate Einteilchen-Greenfunktionen für c - und f -Elektronen ein:

$$G_{c_i}(E) := \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \frac{|\langle m | c_i^\dagger | n \rangle|^2 (e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m})}{E + i\delta + E_n - E_m} \quad (2.95a)$$

$$G_{f_i}(E) := \langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \frac{|\langle m | f_i^\dagger | n \rangle|^2 (e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m})}{E + i\delta + E_n - E_m} \quad (2.95b)$$

Die Zustandssumme berechnet sich hierbei zu

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (2.96)$$

wobei E_n die Eigenwerte eines großkanonischen Hamiltonoperators $H_{gk} = H - \mu \hat{N}_e$ bezeichnet.

2.6.4 Großkanonische Berechnung

Um die Einteilchen-Greenfunktionen für das einfache FKM großkanonisch auszurechnen, könnte man den Hamiltonoperator (2.3) um einen Teilchenzahlterm $-\mu\hat{N}_e$ erweitern. Es erweist sich jedoch als numerisch günstiger, den FKM-Hamiltonoperator H direkt zu diagonalisieren und den Teilchenzahlterm stattdessen von den Eigenwerten abzuziehen. Damit werden die Gleichungen für die Einteilchen-Greenfunktionen leicht modifiziert:

$$G_{ci}(E) = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \frac{|\langle m | c_i^\dagger | n \rangle|^2 (e^{-\beta(E_n - N_e(n)\mu)} + e^{-\beta(E_m - N_e(m)\mu)})}{E + i\delta + E_n - E_m} \quad (2.97a)$$

$$G_{fi}(E) = \frac{\hbar}{Z} \sum_{m,n} \frac{|\langle m | f_i^\dagger | n \rangle|^2 (e^{-\beta(E_n - N_e(n)\mu)} + e^{-\beta(E_m - N_e(m)\mu)})}{E + i\delta + E_n - E_m} \quad (2.97b)$$

$N_e(n)$ steht dabei für die Gesamtzahl der Elektronen im Eigenzustand $|n\rangle$. Die Zustandssumme wird entsprechend großkanonisch bestimmt:

$$Z = \sum_n e^{-\beta(E_n - N_e(n)\mu)} \quad (2.98)$$

Das chemische Potential ermitteln wir implizit, indem wir fordern, daß die mittlere Teilchenzahl $\langle \hat{N}_e \rangle$ gleich der vorgegebenen Teilchenzahl N_e sein soll:

$$N_e \stackrel{!}{=} \frac{1}{Z} \sum_n N_e(n) \cdot e^{-\beta(E_n - N_e(n)\mu)} \quad (2.99)$$

2.6.5 Ergebnisse der exakten Diagonalisierung

Die berechneten Spektraldichten für c - und f -Elektronen zeigen bereits das grundsätzliche Verhalten des einfachen FKM, trotz der numerisch bedingten Beschränkung auf kleine Teilchencluster. In Abbildung 11 auf der nächsten Seite ist die Spektraldichte der c -Elektronen im symmetrischen Fall $E_f = 0$ für verschiedene Werte der Wechselwirkung U im Grenzfall tiefer Temperaturen (Grundzustand) dargestellt. Man erkennt die Symmetrie des c -Spektrums um das chemische Potential $\mu = \frac{U}{2}$. Für große U bildet sich eine korrelationsabhängige Bandlücke aus, die an den Mott-Hubbard-Übergang erinnert. Für die Konfiguration der f -Elektronen finden wir im Grundzustand stets eine Schachbrettkonfiguration mit einer Verteilung 0101... auf die Gitterplätze, in Übereinstimmung mit dem bekannten Ergebnis.

Die entsprechende Spektraldichte der f -Elektronen (siehe Abbildung 12 auf der nächsten Seite) ist erwartungsgemäß um die Energie $E = E_f = 0$ lokalisiert. Auch hier bildet sich für größere Werte von U eine Bandlücke aus, jedoch in kleinerem Maße als bei den c -Elektronen.

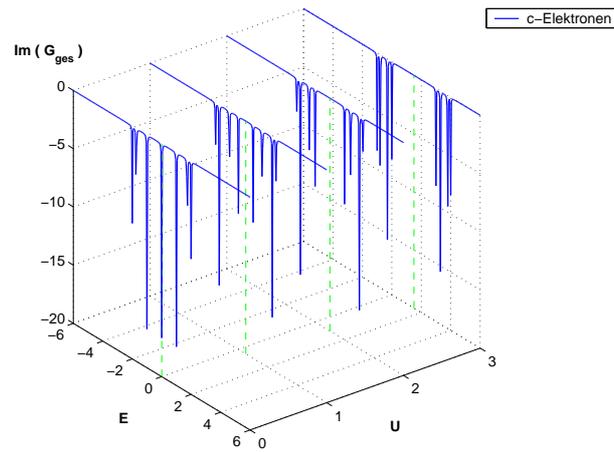


Abbildung 11: Spektraldichte der c -Elektronen im symmetrischen Fall $E_f = 0$ für $N = 12$, $t_c = 1$ und $T = 0.0001$ für verschiedene Werte der Wechselwirkung U

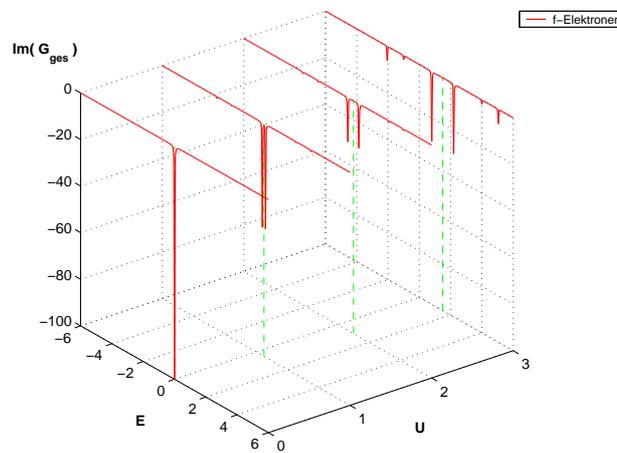


Abbildung 12: Spektraldichte der f -Elektronen im symmetrischen Fall $E_f = 0$ für $N = 6$, $t_c = 1$ und $T = 0.0001$ für verschiedene Werte der Wechselwirkung U

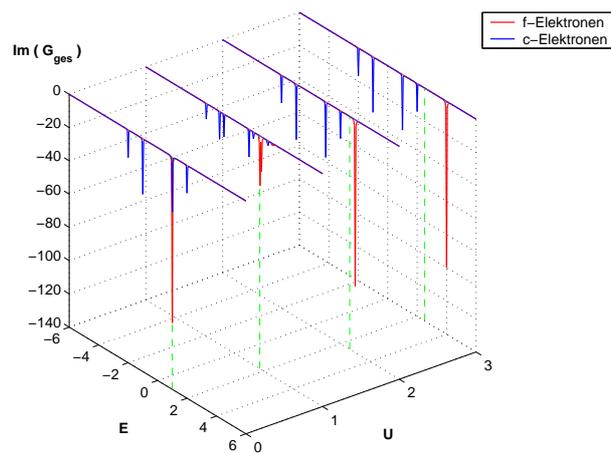


Abbildung 13: Spektraldichten der c - und f -Elektronen im asymmetrischen Fall $E_f = 1$ für $N = 6$, $t_c = 1$ und $T = 0.0001$ für verschiedene Werte der Wechselwirkung U

Als Beispiel für den asymmetrischen Fall dient die Abbildung 13 auf der vorherigen Seite. Hier sind c - und f -Spektraldichte für $E_f = 1$ in das gleiche Diagramm eingetragen. c - und f -Band überlappen und sind beide teilweise gefüllt, wie man an der Lage des chemischen Potentials μ erkennen kann. Schaltet man die Wechselwirkung ein, so wird der f -Peak um U gegenüber der f -Level-Energie E_f verschoben. Solange die Bänder noch überlappen, werden beide Spektren durch die Wechselwirkung modifiziert. Mit steigendem U wandert das f -Band immer weiter zu höheren Energien, bis es den Bereich des c -Bandes verläßt. Das chemische Potential liegt nun zwischen c - und f -Band – folglich ist das c -Band nun ganz gefüllt und das f -Band leer.

Die Beispiele zeigen, daß sich bereits für kleine Gitter in exakter Diagonalisierung die grundlegenden Tendenzen im Verhalten der Spektraldichten von c - und f -Elektronen erkennen lassen. Gerade das Vielteilchenprogramm ist im Grunde offen für Erweiterungen des Modells. Dennoch haben wir diesen Ansatz zunächst nicht weiterverfolgt, sondern die Veröffentlichung des Papers von Batista (2002) zum Anlaß genommen, das FKM um ein f - f -Hopping zu erweitern, und die bereits vorgestellten Ordnungsparameter für den Grenzfall schwacher Wechselwirkung U zu untersuchen. Im Zuge dessen entschieden wir uns, das Problem nunmehr in Mean-Field-Näherung zu behandeln. Das verwendete Hartree-Fock-Verfahren für Gitter mit und ohne Untergitterstruktur werden wir im nächsten Kapitel vorstellen.

3 Die Methode

Ein naheliegender Ansatz, mit wechselwirkenden Vielteilchensystemen umzugehen, ist die selbstkonsistente Mean-Field-Näherung. Statt alle Wechselwirkungen der Teilchen untereinander einzeln auszuwerten, stellt man sich auf den Standpunkt eines dieser Teilchen und bestimmt, welches Potential dieses spezielle Teilchen von allen anderen beteiligten Teilchen *im Mittel* erfährt. Man berechnet also ein effektives, mittleres Potential, in welchem sich das Teilchen bewegt. Dabei ersetzt man den Hamiltonoperator des Vielteilchenproblems in geeigneter Weise durch einen effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator. Übersetzt in die Sprache der 2. Quantisierung bedeutet ein solcher Mean-Field-Ansatz, das Viererprodukt aus Erzeugern und Vernichtern im Wechselwirkungsterm so zu entkoppeln, daß idealerweise Zweierprodukte und damit Einteilchenoperatoren übrig bleiben.

Die einfachste Variante einer solchen Entkopplung stellt das Verfahren nach Hartree-Fock dar, bei dem die aus der Entkopplung hervorgehenden effektiven Einteilchenparameter höchstens *linear* von der Wechselwirkung abhängen. Wie läßt sich nun eine Hartree-Fock-Entkopplung am erweiterten FKM realisieren? Da die Falicov-Kimball-Wechselwirkung diagonal bezüglich der Gitterplätze ist, wählen wir zum Entkoppeln zweckmäßig die ortsbezogene Wannier-Darstellung. Diese Vorgehensweise liefert uns die gesuchten Erwartungswerte für Besetzungszahlen und *c-f*-Polarisation frei Haus.

Zur Berechnung der zugehörigen Einteilchen-Greenfunktionen ist es jedoch günstiger, in die \vec{k} -abhängige Bloch-Darstellung zu wechseln und auftretende \vec{k} -Summationen durch eindimensionale Energieintegrale zu ersetzen. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick darüber, wie das Hartree-Fock-Verfahren für den homogenen und den inhomogenen Fall des erweiterten FKM bewältigt wird. Die Details des Verfahrens verraten dann die verbleibenden Abschnitte dieses Kapitels.

3.1 Hartree-Fock-Näherung für das erweiterte FKM – eine Übersicht –

Dieser Abschnitt soll einen Überblick darüber geben, wie zur Berechnung der Ordnungsparameter für das erweiterte FKM in Hartree-Fock-Näherung vorgegangen wird.

1. Hartree-Fock-Entkopplung in Wannier-Darstellung:

Da wir für die Berechnung der Ordnungsparameter die Erwartungswerte in Ortsdarstellung benötigen, ist es zweckmäßig, die Hartree-Fock-Entkopplung des Wechselwirkungsterms zunächst in der ortsbezogenen Wannier-Darstellung des FKM-Hamiltonoperators vorzunehmen. In diesem Zusammenhang werden wir definieren, was wir unter „homogenem“ und „inhomogenem“ Fall verstehen.

2. Übergang in die Bloch-Darstellung:

Die Besetzungszahlen und die Polarisierung werden mit Hilfe passender Einteilchen-Greenfunktionen berechnet. Zur Bestimmung dieser Greenfunktionen erweist es sich als zweckmäßig, in die impulsbezogene Bloch-Darstellung überzugehen. Dazu werden wir zunächst erläutern, wie man die entsprechenden Einteilchenbasen ineinander umrechnet. Im Anschluß wenden wir die Basistransformationen auf das erweiterte FKM an, und zwar sowohl für den homogenen als auch für den inhomogenen Fall.

3. Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung:

In diesem Schritt lösen wir die Bewegungsgleichungen für die \vec{k} -abhängigen Greenfunktionen in Hartree-Fock-Näherung. Tatsächlich lassen sich die Einteilchen-Greenfunktionen im homogenen Fall *analytisch* berechnen. Beim komplizierteren inhomogenen Fall kommt man nicht umhin, die Bewegungsgleichungen numerisch auszuwerten. Dennoch werden wir die Numerik des inhomogenen Falls zumindest noch durch einen Trick vereinfachen können.

4. Rücktransformation der Greenfunktionen in Wannier-Darstellung:

Eine Rücktransformation in die ursprüngliche Wannier-Basis brauchen wir für die Berechnung der ebenfalls ortsbezogenen Ordnungsparameter. Hierbei treten mehrdimensionale \vec{k} -Summationen auf. Um den numerischen Aufwand zu verringern, werten wir die \vec{k} -Summen nicht für einen speziellen Gittertyp aus, sondern ersetzen sie durch Energieintegrale über eine Modellzustandsdichte. Zur analytischen Auswertung dieser Integrale wird sowohl vom Residuensatz der Funktionentheorie als auch von der Partialbruchzerlegung Gebrauch gemacht.

5. Berechnung der Besetzungszahlen und der Polarisierung:

Schließlich geben wir an, wie Besetzungszahlen und Polarisierung (und damit die Ordnungsparameter) selbstkonsistent aus den Einteilchen-Greenfunktionen in Wannier-Darstellung berechnet werden. Dabei werden wir uns auf den Fall *halber Füllung* beschränken und eine Bedingung zur Anpassung des chemischen Potentials formulieren. Zu guter Letzt stellen wir kurz die selbstkonsistenten Programmschemata vor, mit denen homogener und inhomogener Fall behandelt werden.

3.2 Hartree-Fock-Entkopplung des Hamiltonoperators in Wannier-Darstellung

Zunächst gehen wir also vom Hamiltonoperator (2.1) des erweiterten FKM in Ortsdarstellung aus:

$$H = \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i,\Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_{i,\Delta} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i$$

Gemäß der üblichen Entkopplungsvorschrift für die Hartree-Fock-Näherung läßt sich der Wechselwirkungsterm in eine mit Erwartungswerten gewichtete Summe aus lauter Zweier-Produkten von Erzeugern und Vernichtern zerlegen:

$$U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i \approx \underbrace{\langle f_i^\dagger f_i \rangle}_{n_{f_i}} c_i^\dagger c_i + \underbrace{\langle c_i^\dagger c_i \rangle}_{n_{c_i}} f_i^\dagger f_i - \underbrace{\langle c_i^\dagger f_i \rangle}_{P_{cf_i}} (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \quad (3.1)$$

Bei der Entkopplung treten als Gewichte für die Zweier-Produkte drei Erwartungswerte auf:

$n_{f_i} = \langle f_i^\dagger f_i \rangle$: mittlere Besetzungszahl der f -Elektronen am Gitterplatz i

$n_{c_i} = \langle c_i^\dagger c_i \rangle$: mittlere Besetzungszahl der c -Elektronen am Gitterplatz i

$P_{cf_i} = \langle c_i^\dagger f_i \rangle$: exzitonischer Erwartungswert für f - c -Übergang

Hierbei wurde aus Symmetriegründen angenommen, daß die Übergangsrate vom c -Band in das f -Band im Mittel genauso groß ist wie die Übergangsrate vom f -Band in das c -Band. Daher haben wir $\langle c_i^\dagger f_i \rangle = \langle f_i^\dagger c_i \rangle$ gesetzt.

Setzt man die Entkopplung (3.1) in den Hamiltonoperator des erweiterten FKM (2.1) ein, so erhält man einen *effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator*, in dem nur noch Zweier-Kombinationen von Erzeugern und Vernichtern vorkommen, mit effektiven Einteilchenparametern, die noch selbstkonsistent zu bestimmen sind:

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \tilde{E}_{c_i} c_i^\dagger c_i + \sum_{i,\Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i \tilde{E}_{f_i} f_i^\dagger f_i + \sum_{i,\Delta} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i \tilde{V}_i (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \quad (3.2)$$

Interessant ist hierbei, daß bei der Hartree-Fock-Entkopplung insbesondere eine effektive Hybridisierung zwischen c - und f -Band auftritt, obwohl das ursprüngliche Modell keinen expliziten Hybridisierungsterm enthält. Diese c - f -Hybridisierung war im Wechselwirkungsterm versteckt, und ist nun durch die Zerlegung sichtbar geworden. Sie kann zur Bildung einer effektiven Hybridisierungslücke in c - und f -Band führen und eröffnet damit dem System die Möglichkeit, eine exzitonische Isolatorphase zu bilden.

Um das Problem weiter zu vereinfachen, nehmen wir nicht für jeden Gitterplatz i verschiedene effektive Einteilchenenergien an, sondern beschränken uns auf zwei Fälle: den *homogenen* und den *inhomogenen Fall*. Diese definieren wir wie folgt:

Homogener Fall (ohne Untergitter):

$$n_{c_i} = n_c, \quad n_{f_i} = n_f, \quad P_{cf_i} = P_{cf} \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (\text{Translationsinvarianz})$$

Inhomogener Fall (mit AB-Untergitter):

$$n_{c_i} = \begin{cases} n_{c_A} \\ n_{c_B} \end{cases} \quad n_{f_i} = \begin{cases} n_{f_A} \\ n_{f_B} \end{cases} \quad P_{cf_i} = \begin{cases} P_{cf_A} & \text{für } \vec{R}_i \in A \\ P_{cf_B} & \text{für } \vec{R}_i \in B \end{cases}$$

Im homogenen Fall nehmen wir also Translationsinvarianz an, d. h. die Besetzungszahlen und die Polarisierung haben für jeden Gitterplatz denselben konstanten Wert. Bei Verschiebung um einen beliebigen Gittervektor ändert sich an diesen Größen nichts. Für den inhomogenen Fall dagegen setzen wir ein AB -Untergitter an, wie wir es in Kapitel 2.4.1 auf Seite 37 definiert haben. Das gesamte Gitter ist nun nicht mehr translationsinvariant, dafür aber die jeweiligen Untergitter: Verschiebt man von einem Gitterpunkt des Untergitters A aus um einen Gittervektor des Untergitters A , so landet man wieder bei demselben Wert für Besetzungszahl und Polarisierung. Die Besetzungszahlen der c -Elektronen, der f -Elektronen und die c - f -Polarisierung können nun für die beiden Untergitter A , B zwei verschiedene konstante Werte annehmen.

3.3 Von der Wannier-Darstellung zur Bloch-Darstellung

Die Besetzungszahlen und die Polarisierung sollen mit Hilfe der zugehörigen Einteilchen-Greenfunktionen berechnet werden. Zur Bestimmung dieser Greenfunktionen erweist es sich als zweckmäßig, in die impulsbezogene Bloch-Darstellung überzugehen. Der Umrechnung beider verwendeter Einteilchenbasen, Wannier-Basis und Bloch-Basis, wird der erste Abschnitt gewidmet. Im Anschluß daran wird die Basistransformation auf das erweiterte FKM angewandt, und zwar sowohl für den homogenen als auch für den inhomogenen Fall.

3.3.1 Bloch- und Wannierbasis

In der Festkörpertheorie ist es üblich und nützlich, in der *Besetzungszahldarstellung* (*Zweite Quantisierung*) zu arbeiten. Dazu benötigt man eine Basis des Einteilchen-Hilbertraums, bezüglich derer man Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren definieren kann. Für Festkörperelektronen stehen grundsätzlich erst einmal zwei mögliche Einteilchenbasen zur Wahl: die *Bloch-Basis* und die *Wannier-Basis*.

Sie entstammen ihrem Ursprung nach verschiedenen Ansätzen zur Behandlung des Problems nicht-wechselwirkender Elektronen im periodischen Potential eines endlichen Kristallgitters. Die Bloch-Zustände sind über den ganzen Kristall ausgedehnt und bilden Eigenzustände des Einteilchen-Hamiltonoperators, während die Zustände der Wannier-Basis an den Atomrümpfen des Gitters lokalisiert sind (Tight-Binding-Modell), aber keine Eigenzustände darstellen.

Zwei gegensätzliche Ansätze also, die in ihrer physikalischen Aussage an die *Charakteristik der beiden Bänder* des Falicov-Kimball-Modells erinnern: ein Band aus ausgedehnten Bloch-Zuständen und eines aus lokalisierten f -Zuständen, verbunden durch eine gitterplatzdiagonale Wechselwirkung. Angesichts dieser Parallele liegt es nahe, je nach Problemstellung die eine oder andere Basis zu verwenden, da beide ihre Vorzüge haben können. Zum Beispiel ist der Einteilchenanteil des FKM-Hamiltonoperators in Bloch-Darstellung diagonal, während in Wannier-Darstellung der Wechselwirkungsanteil diagonal wird.

Darum ist es wichtig zu wissen, wie man zwischen den beiden Basen wechselt, und dies soll in Abschnitt 3.3.2 zunächst am allgemeinen Hamiltonoperator für Festkörperelektronen nachvollzogen werden. Im darauffolgenden Paragraphen wird die Basistransformation dann auf das erweiterte FKM angewandt.

Die Bloch-Basis $|m\vec{k}\sigma\rangle$ wird durch einen vollständigen Satz aus drei Quantenzahlen charakterisiert: Bandindex m , Wellenvektor \vec{k} und Spinausrichtung σ . Die Bloch-Zustände lassen sich als Produkt aus einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion schreiben und sind damit über den ganzen Kristall ausgedehnt. Sie bilden Eigenzustände des Einteilchen-Hamiltonoperators für wechselwirkungsfreie Elektronen im periodischen Gitterpotential.

Bloch-Basis: $ m\vec{k}\sigma\rangle$		
$\langle\vec{r} m\vec{k}\sigma\rangle = \psi_{m\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{m\vec{k}\sigma}(\vec{r})$		
$m \in \mathbb{N}$	Bandindex	(3.3)
$\vec{k} \in 1. \text{ BZ}$	Wellenvektor (Impuls) des Elektrons	
$\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$	z -Komponente des Elektronenspins	
V	Volumen des endlichen Kristalls	

Die Einteilchenzustände der Wannier-Basis $|ni\sigma\rangle$ stellen ebenfalls eine Basis des Einteilchen-Hilbertraums dar, sind jedoch keine Eigenzustände zum Einteilchen-Hamiltonoperator. Im Gegensatz zu den Blochzuständen handelt es sich hierbei um Zustände, die an den Atomrümpfen \vec{R}_i des Gitters lokalisiert sind. Sie lassen sich aber als Linearkombination der Blochzustände darstellen.

Wannier-Basis: $ ni\sigma\rangle$		
$\langle\vec{r} ni\sigma\rangle = w_{n\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in 1. \text{ BZ}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r})$		
$n \in \mathbb{N}$	Bandindex	(3.4)
i	Gittervektor \vec{R}_i	
$\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$	z -Komponente des Elektronenspins	
N	Anzahl der Gitterpunkte	

3.3.2 Allgemeiner Hamiltonoperator für Festkörperelektronen

Der Hamiltonoperator eines Systems aus N_e miteinander wechselwirkenden Festkörperelektronen setzt sich im allgemeinen aus drei Teilen zusammen:

- Summe der kinetischen Energien aller N_e beteiligten Elektronen
- Summe der potentiellen Energien im periodischen Potential des Kristallgitters
- Summe aller abstoßenden Wechselwirkungen der Elektronen untereinander

In 1. Quantisierung läßt sich der Hamiltonoperator für wechselwirkende Festkörperelektronen also schreiben als

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j}^{N_e} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \sum_{i<j}^{N_e} u_{ij} \quad (3.5)$$

Legt man nun eine Einteilchenbasis aus Blochzuständen zugrunde, so gelangt man zur Bloch-Darstellung dieses Hamiltonoperators:

Bloch-Darstellung des elektronischen Hamiltonoperators

$$H = \sum_{m\vec{k}\sigma, m'\vec{k}'\sigma'} \langle m\vec{k}\sigma | h | m'\vec{k}'\sigma' \rangle a_{m\vec{k}\sigma}^\dagger a_{m'\vec{k}'\sigma'} + \sum_{\substack{m_1\vec{k}_1\sigma_1 \\ m_2\vec{k}_2\sigma_2 \\ m_3\vec{k}_3\sigma_3 \\ m_4\vec{k}_4\sigma_4}} \langle m_1\vec{k}_1\sigma_1 | \langle m_2\vec{k}_2\sigma_2 | u | m_3\vec{k}_3\sigma_3 \rangle m_4\vec{k}_4\sigma_4 \rangle a_{m_1\vec{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{m_2\vec{k}_2\sigma_2}^\dagger a_{m_3\vec{k}_3\sigma_3} a_{m_4\vec{k}_4\sigma_4}$$

(3.6)

Ganz analog sieht der Hamiltonoperator in Wannier-Darstellung aus:

Wannier-Darstellung des elektronischen Hamiltonoperators

$$H = \sum_{ni\sigma, n'i'\sigma'} \langle ni\sigma | h | n'i'\sigma' \rangle a_{ni\sigma}^\dagger a_{n'i'\sigma'} + \sum_{\substack{n_1i_1\sigma_1 \\ n_2i_2\sigma_2 \\ n_3i_3\sigma_3 \\ n_4i_4\sigma_4}} \langle n_1i_1\sigma_1 | \langle n_2i_2\sigma_2 | u | n_3i_3\sigma_3 \rangle n_4i_4\sigma_4 \rangle a_{n_1i_1\sigma_1}^\dagger a_{n_2i_2\sigma_2}^\dagger a_{n_3i_3\sigma_3} a_{n_4i_4\sigma_4}$$

(3.7)

Für einen Basiswechsel benötigt man das Skalarprodukt zwischen einem Zustand aus der Bloch-Basis und einem Zustand aus der Wannier-Basis. Dieses Skalarprodukt läßt sich bezüglich einer kontinuierlichen Einteilchenbasis aus Ortseigenzuständen berechnen:

$$\begin{aligned} \langle m\vec{k}\sigma_1 | ni\sigma \rangle &= \int d^3r \langle m\vec{k}\sigma_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | ni\sigma \rangle \\ &= \int d^3r \psi_{m\vec{k}\sigma_1}^*(\vec{r}) \cdot w_{ni\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_i) \\ &\stackrel{(3.4)}{=} \int d^3r \psi_{m\vec{k}\sigma_1}^*(\vec{r}) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}' \in 1.BZ} e^{-i\vec{k}'\vec{R}_i} \psi_{n\vec{k}'\sigma}(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

Im Ergebnis erhält man:

„Basisgemischtes“ Skalarprodukt

$$\langle m\vec{k}\sigma_1 | n i \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \delta_{mn} \delta_{\sigma\sigma_1} \quad (3.8)$$

Von der Bloch- zur Wannier-Darstellung gelangt man, indem man in den Hamiltonoperator (3.6) geschickt vollständige Sätze aus Wannier-Basiszuständen einschleibt. Dabei treten die genannten gemischten Skalarprodukte (3.8) auf. Für den Einteilchenanteil des Hamiltonoperators folgt:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \sum_{\substack{m\vec{k}\sigma \\ m'\vec{k}'\sigma'}} \sum_{\substack{n i \sigma \\ n' i' \sigma'}} \langle m\vec{k}\sigma | n i \sigma \rangle \langle n i \sigma | h_0 | n' i' \sigma' \rangle \langle n' i' \sigma' | m'\vec{k}'\sigma' \rangle a_{m\vec{k}\sigma}^\dagger a_{m'\vec{k}'\sigma'} \\
 &\stackrel{(3.8)}{=} \sum_{\substack{n\vec{k}\sigma \\ n'\vec{k}'\sigma'}} \frac{1}{N} \sum_{i,i'} \underbrace{e^{i(\vec{k}'\vec{R}_{i'} - \vec{k}\vec{R}_i)} \langle n i \sigma | h_0 | n' i' \sigma' \rangle}_{\langle n\vec{k}\sigma | h_0 | n'\vec{k}'\sigma' \rangle} a_{n\vec{k}\sigma}^\dagger a_{n'\vec{k}'\sigma'} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Analog ergibt sich für den Wechselwirkungsanteil:

$$\begin{aligned}
 H_1 &= \sum_{m_1\vec{k}_1\sigma_1} \cdots \sum_{m_4\vec{k}_4\sigma_4} \frac{1}{N^2} \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4} \left(e^{i(\vec{k}_3\vec{R}_{i_3} + \vec{k}_4\vec{R}_{i_4} - \vec{k}_1\vec{R}_{i_1} - \vec{k}_2\vec{R}_{i_2})} \right. \\
 &\quad \left. \cdot \langle m_1 i_1 \sigma_1, m_2 i_2 \sigma_2 | u | m_3 i_3 \sigma_3, m_4 i_4 \sigma_4 \rangle \cdot a_{m_1\vec{k}_1\sigma_1}^\dagger a_{m_2\vec{k}_2\sigma_2}^\dagger a_{m_3\vec{k}_3\sigma_3} a_{m_4\vec{k}_4\sigma_4} \right) \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

Definiert man nun neue Erzeuger und Vernichter für Wannier-Zustände,

Basiswechsel Bloch \rightarrow Wannier

$$\begin{aligned}
 a_{n i \sigma}^\dagger &:= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} a_{n\vec{k}\sigma}^\dagger \\
 a_{n' i' \sigma'} &:= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{R}_{i'}} a_{n'\vec{k}'\sigma'}
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

so erhält man die Darstellung des Hamiltonoperators bezüglich der Wannier-Basis.

3.3.3 Anwendung der Basistransformation auf das erweiterte FKM

Das erweiterte FKM ist in Wannier-Darstellung gegeben durch (2.1):

$$H = \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i, \Delta n. N.} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_{i, \Delta n. N.} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i.$$

Gemäß (3.11) lassen sich die Wannier-Erzeuger und -Vernichter durch Bloch-Operatoren ausdrücken:

$$\begin{aligned} c_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} c_{\vec{k}}^\dagger & f_i^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} f_{\vec{k}}^\dagger \\ c_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{R}_i} c_{\vec{k}'} & f_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{R}_i} f_{\vec{k}'} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Für die Umrechnung benötigt man ferner die Delta-Relation (2.36)

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

Dann lassen sich die Einteilchenanteile des Hamiltonoperators bezüglich der Bloch-Basis wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} \sum_i E_c c_i^\dagger c_i &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} E_c \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i} \right) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} E_c \delta_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} = \sum_{\vec{k}} E_c c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \\ \sum_{i, \Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} &= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} t_c \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i} \right) \sum_{\Delta} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} = \sum_{\vec{k}, \Delta} t_c e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \end{aligned}$$

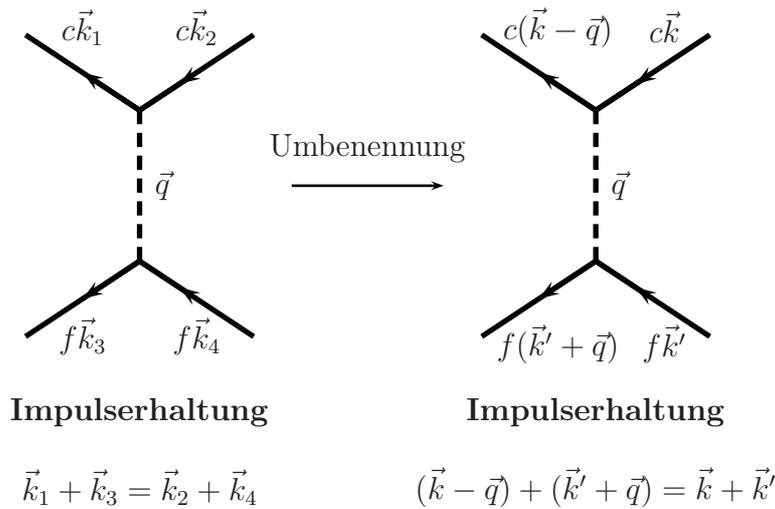
und auf analoge Weise:

$$\begin{aligned} \sum_i E_f f_i^\dagger f_i &= \sum_{\vec{k}} E_f f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \\ \sum_{i, \Delta} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} &= \sum_{\vec{k}, \Delta} t_f e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \end{aligned}$$

Für die Falicov-Kimball-Wechselwirkung erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} \sum_i U c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i &= \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} U \left(\frac{1}{N^2} \sum_i e^{i(\vec{k}_2+\vec{k}_4-[\vec{k}_1+\vec{k}_3])\vec{R}_i} \right) c_{\vec{k}_1}^\dagger c_{\vec{k}_2} c_{\vec{k}_3}^\dagger f_{\vec{k}_4} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} U \delta_{\vec{k}_2+\vec{k}_4, \vec{k}_1+\vec{k}_3} c_{\vec{k}_1}^\dagger c_{\vec{k}_2} c_{\vec{k}_3}^\dagger f_{\vec{k}_4} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} U c_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} c_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}'} \end{aligned}$$

Das Kronecker-Delta in dieser Gleichung ist Ausdruck der Impulserhaltung, denn der Gesamtimpuls vor der Wechselwirkung muß gleich dem Gesamtimpuls nach der Wechselwirkung sein. Definiert man nun einen Impulsübertrag \vec{q} , so läßt sich die Summation auf drei Wellenvektoren reduzieren. Dies soll folgende schematische Abbildung verdeutlichen:



Damit lautet der Hamiltonoperator des erweiterten FKM bezüglich einer Einteilchenbasis aus Bloch-Zuständen nun insgesamt:

Hamiltonoperator des erweiterten FKM in Bloch-Darstellung

$$H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_c(\vec{k}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_f(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} U c_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}} f_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger f_{\vec{k}'} \quad (3.13)$$

mit

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = E_c + t_c \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon_f(\vec{k}) = E_f + t_f \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\Delta} e^{i\vec{k}\Delta}$$

3.4 Hartree-Fock-Hamiltonoperator des erweiterten FKM in Bloch-Darstellung

3.4.1 Homogener Fall – ohne Untergitter

Entkoppelt man das Viererprodukt aus Erzeugern und Vernichtern im Wechselwirkungsterm des FKM-Hamiltonoperators nach der üblichen Hartree-Fock-Vorschrift, so erhält man einen effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator, der in Ortsdarstellung so aussieht:

Effektiver Hamiltonoperator für den homogenen Fall in Wannier-Darstellung

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \tilde{E}_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i \tilde{E}_f f_i^\dagger f_i + \sum_{i, \Delta \text{ n. N.}} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i \tilde{V} (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \quad (3.14)$$

In Analogie zur Vorgehensweise in Abschnitt 3.3.3 läßt sich dieser Hamiltonoperator in Bloch-Darstellung (Impuls-Darstellung) transformieren:

**Effektiver Hamiltonoperator für den homogenen Fall
in Bloch-Darstellung**

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_c(\vec{k}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_f(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V} (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) \quad (3.15)$$

mit

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = \tilde{E}_c + t_c \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon_f(\vec{k}) = \tilde{E}_f + t_f \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\Delta} e^{i\vec{k}\Delta}$$

3.4.2 Inhomogener Fall – mit AB-Untergitter

Im inhomogenen Fall gilt es zu beachten, daß die effektiven Einteilchenparameter auf den beiden Untergittern A , B jeweils verschiedene Werte annehmen können:

$$\tilde{E}_{c_{A,B}} = E_c + U n_{f_{A,B}} \quad (3.16)$$

$$\tilde{E}_{f_{A,B}} = E_f + U n_{c_{A,B}} \quad (3.17)$$

$$\tilde{V}_{A,B} = -U P_{c_{f_{A,B}}} \quad (3.18)$$

Setzt man diese AB -Parameter in den allgemeinen effektiven Hamiltonoperator (3.2) ein, so erhält man den effektiven Hamiltonoperator für den inhomogenen Fall in Ortsdarstellung:

**Effektiver Hamiltonoperator für den inhomogenen Fall
in Wannier-Darstellung**

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i,\Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_{i,\Delta} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_{i \in A} \left[\tilde{E}_{c_A} c_i^\dagger c_i + \tilde{E}_{f_A} f_i^\dagger f_i + \tilde{V}_A (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \right] \\ + \sum_{i \in B} \left[\tilde{E}_{c_B} c_i^\dagger c_i + \tilde{E}_{f_B} f_i^\dagger f_i + \tilde{V}_B (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \right] \quad (3.19)$$

Um den inhomogenen Hamiltonoperator in Bloch-Darstellung zu übersetzen, benötigt man die beiden Orthonormalitätsrelationen (2.36) und (2.49):

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_i} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \quad \frac{2}{N} \sum_{i \in B} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_i} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} - \delta_{\vec{k}+\vec{Q},\vec{k}'}$$

Zur Anwendung dieser Relationen drücken wir alle auftretenden Summen $\sum_{i \in A}$ durch \sum_i und $\sum_{i \in B}$ aus:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i, \Delta} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_{i, \Delta} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} + \sum_i \left[\tilde{E}_{c_A} c_i^\dagger c_i + \tilde{E}_{f_A} f_i^\dagger f_i + \tilde{V}_A (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \right] \\ + \sum_{i \in B} \left[(\tilde{E}_{c_B} - \tilde{E}_{c_A}) c_i^\dagger c_i + (\tilde{E}_{f_B} - \tilde{E}_{f_A}) f_i^\dagger f_i + (\tilde{V}_B - \tilde{V}_A) (c_i^\dagger f_i + f_i^\dagger c_i) \right]$$

Ersetzt man die Wannier-Erzeuger und -Vernichter gemäß der Basistransformation (3.12) durch Bloch-Operatoren und wendet zunächst die einfache Orthogonalitätsrelation für das volle Gitter an, so erhält man:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} (\tilde{E}_{c_A} + t_c \varepsilon(\vec{k})) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} (\tilde{E}_{f_A} + t_f \varepsilon(\vec{k})) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_A (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) \\ + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{i \in B} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \vec{R}_i} \left[(\tilde{E}_{c_B} - \tilde{E}_{c_A}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + (\tilde{E}_{f_B} - \tilde{E}_{f_A}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}'} + (\tilde{V}_B - \tilde{V}_A) (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}'} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}) \right]$$

Nun liefern die Orthonormalitätsrelationen:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} (\tilde{E}_{c_A} + t_c \varepsilon(\vec{k})) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} (\tilde{E}_{f_A} + t_f \varepsilon(\vec{k})) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V}_A (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) \\ + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\delta_{\vec{k}, \vec{k}'} - \delta_{\vec{k} + \vec{Q}, \vec{k}'}}{2} \left[(\tilde{E}_{c_B} - \tilde{E}_{c_A}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} + (\tilde{E}_{f_B} - \tilde{E}_{f_A}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}'} + (\tilde{V}_B - \tilde{V}_A) (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}'} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}) \right] \\ = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\tilde{E}_{c_A} + \tilde{E}_{c_B}}{2} + t_c \varepsilon(\vec{k}) \right) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\tilde{E}_{f_A} + \tilde{E}_{f_B}}{2} + t_f \varepsilon(\vec{k}) \right) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \\ + \sum_{\vec{k}} \frac{\tilde{V}_A + \tilde{V}_B}{2} (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) + \sum_{\vec{k}} \frac{\tilde{E}_{c_A} - \tilde{E}_{c_B}}{2} c_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \frac{\tilde{E}_{f_A} - \tilde{E}_{f_B}}{2} f_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} \\ + \sum_{\vec{k}} \frac{\tilde{V}_A - \tilde{V}_B}{2} (c_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}})$$

Der Übersichtlichkeit halber definieren wir für die effektiven Einteilchenparameter in Bloch-Darstellung folgende Abkürzungen:

$$\boxed{\begin{array}{lll} \tilde{E}_c := \frac{\tilde{E}_{c_A} + \tilde{E}_{c_B}}{2} & \delta_c := \frac{\tilde{E}_{c_A} - \tilde{E}_{c_B}}{2} & \varepsilon_c(\vec{k}) := \tilde{E}_c + t_c \varepsilon(\vec{k}) \\ \tilde{E}_f := \frac{\tilde{E}_{f_A} + \tilde{E}_{f_B}}{2} & \delta_f := \frac{\tilde{E}_{f_A} - \tilde{E}_{f_B}}{2} & \varepsilon_f(\vec{k}) := \tilde{E}_f + t_f \varepsilon(\vec{k}) \\ \tilde{V} := \frac{\tilde{V}_A + \tilde{V}_B}{2} & \delta_{cf} := \frac{\tilde{V}_A - \tilde{V}_B}{2} & \varepsilon(\vec{k}) := \sum_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} \end{array}} \quad (3.20)$$

Damit lautet der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator in Bloch-Darstellung für den inhomogenen Fall:

**Effektiver Hamiltonoperator für den inhomogenen Fall
in Bloch-Darstellung**

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_c(\vec{k}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_f(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V} (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) \quad (3.21)$$

$$+ \sum_{\vec{k}} \delta_c c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \delta_f f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \delta_{cf} (c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}})$$

3.5 Diagonalisierung des effektiven Hamiltonoperators im homogenen Fall

Der effektive Hamiltonoperator des erweiterten FKM (3.13) ist im homogenen Fall gegeben durch

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} \left(\tilde{E}_c + t_c \varepsilon(\vec{k}) \right) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \left(\tilde{E}_f + t_f \varepsilon(\vec{k}) \right) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V} \left(f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \right)$$

Gesucht ist eine unitäre Transformation U , die H_{eff} auf Diagonalgestalt bringt. Dieser diagonale Hamiltonoperator beschreibt dann ein System aus zwei neuen Bändern α , β , die nicht mehr über eine Hybridisierung Teilchen austauschen können:

$$H_{\text{eff}}^{\text{diag}} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_\alpha(\vec{k}) \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_\beta(\vec{k}) \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \quad (3.22)$$

Definiere also neue Erzeuger und Vernichter

$$\alpha_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} c_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \quad (3.23a)$$

$$\alpha_{\vec{k}}^\dagger = v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger + u_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^\dagger \quad (3.23b)$$

$$\beta_{\vec{k}} = -v_{\vec{k}} c_{\vec{k}} + u_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \quad (3.23c)$$

$$\beta_{\vec{k}}^\dagger = -v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger + u_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^\dagger \quad (3.23d)$$

und bestimme die (reellen) Koeffizienten $u_{\vec{k}}$, $v_{\vec{k}}$ so, daß der nicht-diagonale Hybridisierungsterm $\sum_{\vec{k}} \tilde{V}(\dots)$ im Hamiltonoperator eliminiert wird. Die Koeffizienten müssen dabei eine Nebenbedingung erfüllen, damit die Transformation unitär wird. Das sieht man, indem man die obigen Gleichungen in Matrixschreibweise formuliert:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k}} \\ \beta_{\vec{k}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\vec{k}} & v_{\vec{k}} \\ -v_{\vec{k}} & u_{\vec{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}} \\ f_{\vec{k}} \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} c_{\vec{k}} \\ f_{\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

$$U \text{ unitär} \iff U^\dagger U = 1 \iff u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1$$

Ersetze im Hamiltonoperator $c_{\vec{k}}, f_{\vec{k}}$ durch die neuen Operatoren $\alpha_{\vec{k}}, \beta_{\vec{k}}$, um zu einer Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten zu gelangen. Dazu löse die Gleichungen entsprechend auf:

$$c_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}} \quad (3.25a)$$

$$c_{\vec{k}}^\dagger = u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger - v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \quad (3.25b)$$

$$f_{\vec{k}} = v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} + u_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}} \quad (3.25c)$$

$$f_{\vec{k}}^\dagger = v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger + u_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \quad (3.25d)$$

Für die Erzeuger-Vernichter-Kombinationen, wie sie in H_{eff} vorkommen, erhält man

$$\begin{aligned} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}^\dagger - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + v_{\vec{k}}^2 \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \\ f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} &= v_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}^\dagger + u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + u_{\vec{k}}^2 \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \\ c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + u_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} - v_{\vec{k}}^2 \beta_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \\ f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} &= u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} - v_{\vec{k}}^2 \alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} + u_{\vec{k}}^2 \beta_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} - u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \end{aligned}$$

Für den neuen Hamiltonoperator fordern wir, daß die Nicht-Diagonalanteile $\alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}$ und $\beta_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}}$ verschwinden müssen. Zusammen mit der Bedingung für Unitarität führt das zu folgenden Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_f(\vec{k}) - \varepsilon_c(\vec{k})) u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} &= -\tilde{V}(u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2) \\ u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 &= 1 \end{aligned}$$

Das Gleichungssystem läßt sich durch Einsetzen und Quadrieren der ersten lösen und man erhält für die Koeffizienten der unitären Transformation U , die den effektiven Hamiltonoperator diagonalisiert:

$$\boxed{\begin{aligned} u_{\vec{k}}^2/v_{\vec{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{V}^2}{4\tilde{V}^2 + (\varepsilon_f(\vec{k}) - \varepsilon_c(\vec{k}))^2}} \right) \\ \text{mit} \\ \varepsilon_c(\vec{k}) &= \tilde{E}_c + t_c \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon_f(\vec{k}) = \tilde{E}_f + t_f \varepsilon(\vec{k}); \quad \varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} \end{aligned}} \quad (3.26)$$

Der *BCS-Grenzfall* des erweiterten FKM ist charakterisiert durch die Parametersetzungen

$$\tilde{E}_c = \tilde{E}_f \quad \text{und} \quad t_c = -t_f \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_c(\vec{k}) = -\varepsilon_f(\vec{k})$$

und die Koeffizienten der unitären Transformation vereinfachen sich zu

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}^2/v_{\vec{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{V}^2}{4\tilde{V}^2 + [\tilde{E}_f - \tilde{E}_c + (t_f - t_c)\varepsilon(\vec{k})]^2}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{\tilde{V}^2}{\tilde{V}^2 + t_c^2\varepsilon(\vec{k})^2}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{t_c\varepsilon(\vec{k})}{\sqrt{t_c^2\varepsilon(\vec{k})^2 + \tilde{V}^2}} \right) \end{aligned}$$

Identifiziert man die effektive Hybridisierung \tilde{V} mit dem Ordnungsparameter Δ der \vec{k} -unabhängigen BCS-Theorie, so ergibt sich eine exakte Übereinstimmung der Koeffizienten (vgl. hierzu [Czycholl, 2000](#), Seite 319). In Hartree-Fock-Näherung werden also die entsprechenden Selbstkonsistenzgleichungen von BCS-Theorie und erweitertem FKM mit obigen Parametersetzungen übereinstimmen.

Schließlich sind noch die Einteilchen-Eigenenergien $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ und $\varepsilon_\beta(\vec{k})$ zu bestimmen. Da der effektive Hamiltonoperator bereits diagonal bezüglich \vec{k} ist, genügt es, eine Einteilchenbasis aus zwei Zuständen $\{|c\vec{k}\rangle, |f\vec{k}\rangle\}$ zu wählen. Bezüglich dieser Basis hat der Hamiltonoperator für jedes \vec{k} die Darstellung

$$h_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_c(\vec{k}) & \tilde{V} \\ \tilde{V} & \varepsilon_f(\vec{k}) \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Die gesuchten Eigenwerte entsprechen den Nullstellen des charakteristischen Polynoms dieser Matrix:

$$\varepsilon_{\alpha,\beta}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_c(\vec{k}) + \varepsilon_f(\vec{k})}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_c(\vec{k}) - \varepsilon_f(\vec{k}))^2}{4} - \tilde{V}^2} \quad (3.28)$$

Um die Auswirkungen der effektiven Hybridisierung auf die ursprünglichen Bänder sichtbar zu machen, nehmen wir einmal Tight-Binding-Dispersionen für c - und f -Elektronen im eindimensionalen Fall an:

$$\varepsilon_c(k) = E_c - 2t_c \cos(k), \quad \varepsilon_f(k) = E_f - 2t_f \cos(k).$$

Sowohl bei positiven als auch bei negativen Werten t_f kann sich eine *effektive Hybridisierungslücke* in den Dispersionen der Einteilchen-Eigenenergien $\varepsilon_{\alpha,\beta}$ bilden. In den Abbildungen [14](#) und [15](#) auf der nächsten Seite erkennt man, daß bei negativem f - f -Hopping t_f der Energiegewinn durch Lückenbildung deutlich größer zu sein scheint als bei einem positiven t_f gleichen Betrags. Daher erwarten wir, daß eine *ferroelektrische Phase* vor allem im Bereich *negativer* t_f energetisch begünstigt wird.

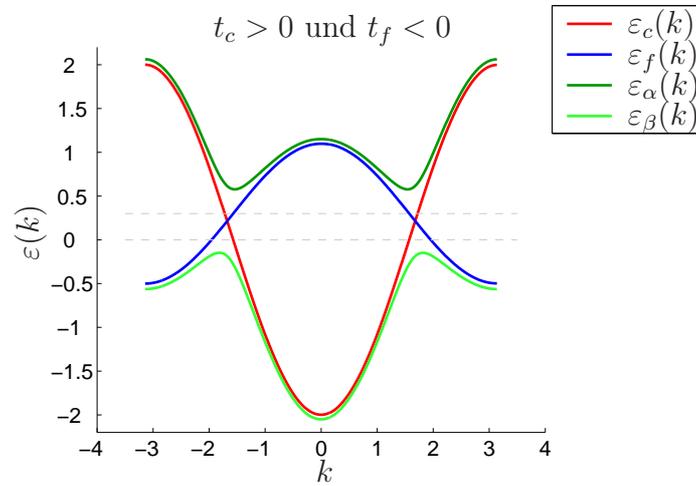


Abbildung 14: Dispersionsrelationen für c - und f -Elektronen in eindimensionaler Tight-Binding-Näherung für negatives t_f . Dargestellt sind die ursprünglichen Einteilchenenergien $\varepsilon_{c,f}$ und die diagonalen Einteilchen-Eigenenergien $\varepsilon_{\alpha,\beta}$ als Funktion der Wellenzahl k . Zu erkennen ist eine deutlich größere Hybridisierungslücke als bei positivem t_f . Parameter: $E_c = 0$, $E_f = 0.3$, $t_c = 1$, $t_f = -0.4$, $V = 0.4$.

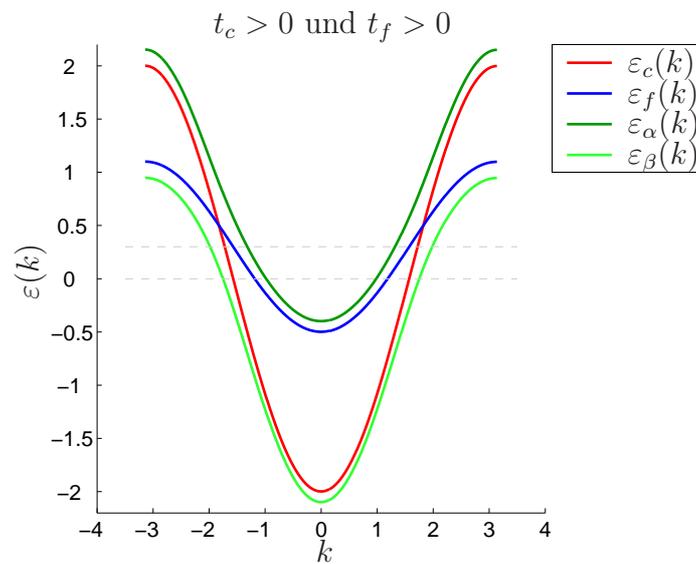


Abbildung 15: Dispersionsrelationen für c - und f -Elektronen in eindimensionaler Tight-Binding-Näherung für positives t_f . Auch hier sind ursprüngliche Einteilchenenergien $\varepsilon_{c,f}(k)$ und diagonale Einteilchen-Eigenenergien $\varepsilon_{\alpha,\beta}(k)$ in einem Bild vereint. Die Hybridisierungslücke ist kleiner als bei negativem t_f . Parameter: wie in Abbildung 14, nur mit $t_f = +0.4$.

4 Einteilchen-Greenfunktionen, Ordnungsparameter

4.1 Allgemeine Bewegungsgleichung für einen Einteilchen-Hamiltonoperator

Da wir es dank der Hartree-Fock-Näherung nur noch mit Einteilchen-Operatoren zu tun haben, stellen wir zunächst die Bewegungsgleichungen der gesuchten Greenfunktionen für einen allgemeinen Einteilchen-Hamiltonoperator auf.

Gegeben sei also ein beliebiger Einteilchen-Hamiltonoperator in 2. Quantisierung:

$$H = \sum_{\alpha,\beta} h_{\alpha,\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} \quad (4.1)$$

hierbei gilt:

- α, β bilden vollständigen Satz von Quantenzahlen zur Beschreibung des Einteilchenproblems (Einteilchenbasis),
- a_{α}^{\dagger} erzeugt ein Elektron im Einteilchenzustand $|\alpha\rangle$,
- $h_{\alpha,\beta}$ sind Matrixelemente $\langle \alpha | h | \beta \rangle$ des Hamiltonoperators bzgl. Einteilchenbasis.

Gesucht ist nun die retardierte Ein-Elektron-Greenfunktion $\langle\langle a_i; a_j^{\dagger} \rangle\rangle$ als Funktion der komplexen Energie

$$z = E + i\delta, \quad \delta > 0 \quad \Leftrightarrow \quad z \in \text{obere Halbebene } \mathbb{H} \text{ von } \mathbb{C}. \quad (4.2)$$

Sie erfüllt die fouriertransformierte Bewegungsgleichung

$$z \langle\langle a_i; a_j^{\dagger} \rangle\rangle = \hbar \langle [a_i, a_j^{\dagger}]_+ \rangle + \langle\langle [a_i, H]_-; a_j^{\dagger} \rangle\rangle \quad (4.3)$$

Die auftretende Antikommutatorrelation für Fermionenerzeuger und -vernichter ist dabei durch die übliche Delta-Relation gegeben, und der Kommutator des Vernichter a_i mit dem Hamiltonoperator läßt sich im Einteilchen-Fall leicht berechnen:

$$[a_i, a_j^{\dagger}]_+ = \delta_{ij} \quad (4.4)$$

$$[a_i, H]_- = \sum_{\beta} h_{i\beta} a_{\beta} \quad (4.5)$$

Insgesamt erhält man also ein geschlossenes System aus Bewegungsgleichungen für die Ein-Elektronen-Greenfunktion:

$$\boxed{z \langle\langle a_i; a_j^{\dagger} \rangle\rangle = \hbar \delta_{ij} + \sum_{\beta} h_{i\beta} \langle\langle a_{\beta}; a_j^{\dagger} \rangle\rangle} \quad (4.6)$$

Setzt man ein endliches System mit N Gitterplätzen an, so laufen die Indizes i, j von $1, \dots, N$. Dann läßt sich das Gleichungssystem auch als Matrixgleichung formulieren. Dazu definieren wir eine Matrix aus Einteilchen-Greenfunktionen mit den Matrixelementen

$$A_{ij} = \langle\langle a_i; a_j^\dagger \rangle\rangle \quad (4.7)$$

Dann folgt durch Einsetzen

$$\begin{aligned} zA_{ij} &= \hbar\delta_{ij} + \sum_{\beta} h_{i\beta}A_{\beta j} \\ \Rightarrow zA &= \hbar\mathbb{1} + h \cdot A \quad \text{mit } A \in \mathbb{R}^{N \times N} \end{aligned}$$

Auflösen nach der gesuchten Matrix aus Einteilchen-Greenfunktionen ergibt

$$\boxed{A = (z \cdot \mathbb{1} - h)^{-1}} \quad (4.8)$$

Zur Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen hat man im wechselwirkungsfreien Fall also im wesentlichen eine in ihrer Diagonalen um Energieterme modifizierte Einteilchen-Hamiltonmatrix der Dimension $N \times N$ zu invertieren.

4.2 Homogener Fall

4.2.1 Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung

Im vorigen Abschnitt haben wir die Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen auf die Inversion einer $(n \times n)$ -Matrix zurückgeführt, wobei n die Anzahl der Einteilchenbasiszustände bezeichnet. Wie sieht diese Matrix nun konkret für den homogenen, effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator des erweiterten FKM aus? Dazu benötigen wir zunächst einmal eine *Einteilchenbasis*, bezüglich derer die Matrix dargestellt werden soll. Als günstig erweist sich eine Einteilchenbasis $\{|n\vec{k}\rangle\}$ aus ausgedehnten *Bloch-Zuständen*, da die Matrix dann in übersichtliche (2×2) -Blöcke zerfällt. Diese Bloch-Basis ist *endlich*, denn der Bandindex n kann nur die beiden Werte c oder f annehmen (für das c - und f -Band), und die Wellenvektoren \vec{k} können auf die erste Brillouin-Zone beschränkt werden. Ihre Anzahl entspricht somit der Anzahl N der Gittervektoren des endlichen Gitters. Die Basis aus Bloch-Zuständen für den homogenen Fall ($\vec{q} = 0$) setzt sich demnach insgesamt aus $2N$ Einteilchenzuständen zusammen:

$$\begin{aligned} \{ |c\vec{k}_1\rangle, |f\vec{k}_1\rangle, \dots, |c\vec{k}_N\rangle, |f\vec{k}_N\rangle \} \\ \text{mit } \vec{k}_i \in 1. \text{ BZ} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Schreibweise $|c\vec{k}_i\rangle$ bedeutet, daß sich das Teilchen im c -Band befindet und den Impuls $\hbar\vec{k}_i$ besitzt. Die Einteilchenbasisvektoren lassen sich auch mit Hilfe der FKM-Erzeuger ausdrücken, wenn man diese auf den Vakuumzustand anwendet:

$$|c\vec{k}_i\rangle = c_{\vec{k}_i}^\dagger |0\rangle \quad |f\vec{k}_i\rangle = f_{\vec{k}_i}^\dagger |0\rangle$$

Bezüglich dieser Einteilchenbasis hat der effektive Hamiltonoperator (3.15) im homogenen Fall die Matrixdarstellung:

$$H_{\text{eff}} = \begin{array}{l} \langle c\vec{k}_1 | \\ \langle f\vec{k}_1 | \\ \langle c\vec{k}_2 | \\ \langle f\vec{k}_2 | \\ \vdots \\ \langle c\vec{k}_N | \\ \langle f\vec{k}_N | \end{array} \begin{bmatrix} |c\vec{k}_1\rangle & |f\vec{k}_1\rangle & |c\vec{k}_2\rangle & |f\vec{k}_2\rangle & \cdots & |c\vec{k}_N\rangle & |f\vec{k}_N\rangle \\ \varepsilon_c(\vec{k}_1) & \tilde{V} & & & & & \\ \tilde{V} & \varepsilon_f(\vec{k}_1) & & & & & 0 \\ & & \varepsilon_c(\vec{k}_2) & \tilde{V} & & & \\ & & \tilde{V} & \varepsilon_f(\vec{k}_2) & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & \varepsilon_c(\vec{k}_N) & \tilde{V} \\ 0 & & & & & \tilde{V} & \varepsilon_f(\vec{k}_N) \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Es handelt sich um eine $(2N \times 2N)$ -Matrix, die in (2×2) -Blöcken \vec{k} -diagonal ist. Damit ist auch $E \cdot \mathbb{1} - H_{\text{eff}}$ blockdiagonal, so daß sich die Inversion (4.8) blockweise vornehmen läßt, denn für eine beliebige blockdiagonale $(n \times n)$ -Matrix C gilt

$$C = \begin{bmatrix} C_1 & & & \\ & C_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & C_n \end{bmatrix} \implies C^{-1} = \begin{bmatrix} C_1^{-1} & & & \\ & C_2^{-1} & & \\ & & \ddots & \\ & & & C_n^{-1} \end{bmatrix}$$

Für jedes $\vec{k} \in \{\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N\}$ erhält man die Matrix der Einteilchen-Greenfunktionen also einfach durch Inversion einer (2×2) -Matrix

$$\begin{bmatrix} \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \\ \langle\langle f_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z - \varepsilon_c(\vec{k}) & \tilde{V} \\ \tilde{V} & z - \varepsilon_f(\vec{k}) \end{bmatrix}^{-1} \quad (4.11)$$

Die einzelnen Einteilchen-Greenfunktionen sind dann gegeben durch

$$\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{z - \varepsilon_f(\vec{k})}{[z - \varepsilon_c(\vec{k})][z - \varepsilon_f(\vec{k})] - \tilde{V}^2} \quad (4.12a)$$

$$\langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{z - \varepsilon_c(\vec{k})}{[z - \varepsilon_c(\vec{k})][z - \varepsilon_f(\vec{k})] - \tilde{V}^2} \quad (4.12b)$$

$$\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \frac{\tilde{V}}{[z - \varepsilon_c(\vec{k})][z - \varepsilon_f(\vec{k})] - \tilde{V}^2} \quad (4.12c)$$

Im homogenen Fall tritt neben den beiden diagonalen Greenfunktionen des c - und f -Bandes noch die nicht-diagonale Hybridisierungsfunktion $\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle$ der beiden Bänder auf.

Setzt man die effektive Hybridisierung \tilde{V} auf Null, so verschwindet der nicht-diagonale Anteil, und man kommt zurück zum Grenzfall unkorrelierter Bänder:

$$G_{ck}^0(\varepsilon, z) = \frac{1}{z - \varepsilon_c(\vec{k})} \quad (4.13a)$$

$$G_{fk}^0(\varepsilon, z) = \frac{1}{z - \varepsilon_f(\vec{k})} \quad (4.13b)$$

Wie in (3.20) definieren wir die \vec{k} -abhängige Energie ε , mit deren Hilfe wir die effektiven Einteilchenenergien des erweiterten FKM abkürzend schreiben können als:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) &= \sum_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}}, \\ \varepsilon_c(\vec{k}) &= \tilde{E}_c + t_c \sum_{\vec{\Delta}} e^{-i\vec{k}\vec{\Delta}} = \tilde{E}_c + t_c \varepsilon \\ \varepsilon_f(\vec{k}) &= \tilde{E}_f + t_f \sum_{\vec{\Delta}} e^{-i\vec{k}\vec{\Delta}} = \tilde{E}_f + t_f \varepsilon. \end{aligned}$$

Auf diese Weise lassen sich die Einteilchen-Greenfunktionen als Funktionen der reellen Einteilchenenergie ε und der komplexen Energie E darstellen:

$$G_{ck}(\varepsilon, z) = \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle_{\varepsilon, z} = \frac{z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} \quad (4.14a)$$

$$G_{fk}(\varepsilon, z) = \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle_{\varepsilon, z} = \frac{z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} \quad (4.14b)$$

$$G_{cfk}(\varepsilon, z) = \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle_{\varepsilon, z} = \frac{\tilde{V}}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} \quad (4.14c)$$

4.2.2 Umrechnung der Greenfunktionen in die Wannier-Darstellung

Da die Ordnungsparameter als ortsabhängige Größen definiert werden, müssen die Einteilchen-Greenfunktionen (4.11) von der Bloch- in die Wannier-Darstellung transformiert werden. Dazu ersetzen wir in den ortsabhängigen Greenfunktionen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gemäß Vorschrift (3.12) und erhalten z. B. für die Greenfunktion der c -Elektronen:

$$\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_i} \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}'}^\dagger \rangle\rangle \quad (4.15)$$

Speziell im homogenen Fall sind die ortsabhängigen Greenfunktionen aufgrund der Translationsinvarianz für alle Gitterplätze identisch:

$$\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle \quad \text{für alle } i \in \{1, \dots, N\} \quad (4.16)$$

Daher entspricht der Mittelwert aus allen N Greenfunktionen gerade der einzelnen homogenen Greenfunktion:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1 = \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle \quad (4.17)$$

Setzt man nun die Umrechnung (4.15) in (4.17) ein, so ergibt sich

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_i} \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}'}^\dagger \rangle\rangle, \quad (4.18)$$

und unter Verwendung der Delta-Relation (2.36) $\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_n} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ für endliches Gitter im homogenen Fall folgt schließlich

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle. \quad (4.19a)$$

Ganz analog erhält man die anderen beiden Einteilchen-Greenfunktionen in Wannier-Darstellung:

$$\langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \quad (4.19b)$$

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \quad (4.19c)$$

Statt nun die numerisch aufwendige \vec{k} -Summe auszuwerten, führen wir eine elektronische Modellzustandsdichte $\rho(\varepsilon)$ ein. Die passende Einteilchenenergie ε haben wir bereits in (3.20) festgelegt. Allgemein ist die elektronische Zustandsdichte als (hier spinlose) Summe aus Delta-Peaks definiert, die an den Einteilchenenergien lokalisiert sind:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{n\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) \quad (4.20)$$

Bei den $\varepsilon_n(\vec{k})$ handelt es sich um die Einteilchenenergien für das n -te Band, summiert wird über alle Einteilchenzustände $|n\vec{k}\rangle$. Integriert man nun die Zustandsdichte über die Energie ε , so erhält man folgende Beziehung zur \vec{k} -Summe:

$$\int \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{n\vec{k}} f(\varepsilon_{\vec{k}}) \quad (4.21)$$

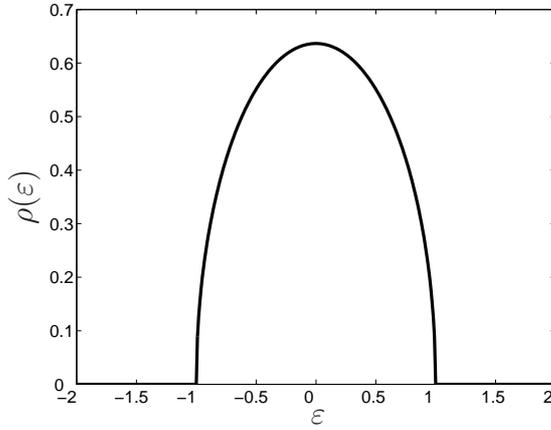
Die \vec{k} -Summation in der Berechnung der ortsabhängigen Greenfunktionen läßt sich also durch eine ε -Integration ersetzen:

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle = \int \rho(\varepsilon) G_{ck}(\varepsilon, z) d\varepsilon \quad (4.22a)$$

$$\langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle = \int \rho(\varepsilon) G_{fk}(\varepsilon, z) d\varepsilon \quad (4.22b)$$

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle = \int \rho(\varepsilon) G_{cfk}(\varepsilon, z) d\varepsilon \quad (4.22c)$$

Um höherdimensionale Systeme ($d \geq 3$) näherungsweise zu beschreiben, wählen wir eine *halb elliptische Zustandsdichte*, die auf einem Bethe-Gitter mit Koordinationszahl ∞ sogar exakt wird (vgl. z. B. [Georges et al., 1996](#), Seite 20). Überdies weist eine halb elliptische Zustandsdichte die für dreidimensionale Systeme realistischen Wurzelsingularitäten an den Bandkanten auf:



$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - \varepsilon^2} \quad (4.23)$$

Setzt man diese halb elliptische Zustandsdichte an, so erstrecken sich die ε -Integrale nur noch über das endliche Intervall $[-1, 1]$, da die Wurzelfunktion (4.23) außerhalb dieses Intervalls nicht definiert ist. Die gesuchten Greenfunktionen erhalten nun in ihren Integranden jeweils ein Produkt aus einer Wurzel und einer gebrochenrationalen Funktion:

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \varepsilon^2} \frac{z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} d\varepsilon \quad (4.24a)$$

$$\langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \varepsilon^2} \frac{z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} d\varepsilon \quad (4.24b)$$

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \varepsilon^2} \frac{\tilde{V}}{(z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} d\varepsilon \quad (4.24c)$$

Diese Integrale lassen sich mit Hilfe von Partialbruchzerlegung auf Integrale vom Typ

$$I = \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_0} d\varepsilon = \pi \varepsilon_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_0^2}} \right) \quad (4.25)$$

zurückführen, wobei die ε_0 gerade die Nullstellen des Nenners darstellen, welcher allen Integranden gemein ist. Dieses Integral wurde analytisch unter Anwendung des Residuensatzes der Funktionentheorie berechnet. Eine entsprechende Rechnung findet sich im Anhang A.

Für die Partialbruchzerlegung werden die Nullstellen des Nenners benötigt. Für den Fall zweier *endlich breiter* Bänder, d. h. $t_f \neq 0$ und $t_c \neq 0$, berechnen sich die Nennernullstellen zu

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{t_f(z - \tilde{E}_c) + t_c(z - \tilde{E}_f)}{2t_c t_f} \pm \frac{1}{t_c t_f} \sqrt{t_f^2(z - \tilde{E}_c)^2 + t_c^2(z - \tilde{E}_f)^2 + t_c t_f(z - \tilde{E}_c)(z - \tilde{E}_f) + t_c t_f \tilde{V}^2} \quad (4.26)$$

Die Details der Partialbruchzerlegung werden im Anhang B erläutert. An dieser Stelle begnügen wir uns mit den Ergebnissen für die Einteilchen-Greenfunktionen in Wannier-Darstellung:

$$G_c(z) := \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle = 2A\varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}}\right) + 2B\varepsilon_2 \left(2 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}}\right) \quad (4.27a)$$

$$G_f(z) := \langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle = 2C\varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}}\right) + 2D\varepsilon_2 \left(2 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}}\right) \quad (4.27b)$$

$$G_{cf}(z) := \langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle = 2E\varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}}\right) + 2F\varepsilon_2 \left(2 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}}\right) \quad (4.27c)$$

Die Koeffizienten der Partialbruchzerlegung sind hierbei gegeben durch

$$\begin{aligned} A &= -\frac{1}{t_c} - B; & C &= -\frac{1}{t_f} - D; & E &= -F; \\ B &= \frac{z - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon_2}{t_f t_c (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}; & D &= \frac{z - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon_2}{t_f t_c (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}; & F &= \frac{\tilde{V}}{t_f t_c (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Im homogenen Fall ist man also in der glücklichen Lage, die ortsabhängigen Greenfunktionen vollständig *analytisch* berechnen zu können.

Insbesondere läßt sich die Hybridisierungsgreenfunktion $G_{cf}(z)$ wie folgt ausschreiben:

$$G_{cf}(z) = \frac{2\tilde{V}}{t_f t_c (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \left[\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}} - \varepsilon_2 \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}} \right] \quad (4.29)$$

4.3 Ordnungsparameter und mittlere Besetzungsdichten im homogenen Fall

Wir interessieren uns nun für den Ordnungsparameter P_{cf} und die mittleren Besetzungsdichten n_c und n_f von c - und f -Band im homogenen Fall. Diese in Kapitel 2.5.1 auf Seite 49 als Erwartungswerte definierten Größen werden aus den Imaginärteilen der retardierten Einteilchen-Greenfunktionen, den sogenannten *Spektraldichten*, berechnet:

$$n_c = \langle c^\dagger c \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \operatorname{Im} G_c(E + i\delta) dE \quad (4.30)$$

$$n_f = \langle f^\dagger f \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \operatorname{Im} G_f(E + i\delta) dE \quad (4.31)$$

$$P_{cf} = \langle c^\dagger f \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \operatorname{Im} G_{cf}(E + i\delta) dE \quad (4.32)$$

mit reeller Energie $E = \operatorname{Re}(z)$ und der Fermi-Verteilungsfunktion

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (4.33)$$

Für die weiteren Betrachtungen wird die Boltzmannkonstante k_B auf den Wert 1 gesetzt. Die obigen Gleichungen für mittlere Besetzungsdichten und Polarisation stellen die *Selbstkonsistenzgleichungen* des homogenen Falles dar, da die Einteilchen-Greenfunktionen auf den rechten Seiten jeweils selbst wieder von n_c , n_f bzw. P_{cf} abhängen.

Die Selbstkonsistenzgleichung des *Ordnungsparameters* c - f -Polarisation läßt sich im homogenen Fall mit Hilfe von (4.27c) explizit ausformulieren als

$$P_{cf} = \frac{2}{\pi} \frac{UP_{cf}}{t_f t_c} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}} - \varepsilon_2 \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}} \right) \right] dE. \quad (4.34)$$

Man sieht sofort, daß der triviale Fall $P_{cf} = 0$ immer eine Lösung dieser Selbstkonsistenzgleichung darstellt. Um *nicht-triviale* Lösungen zu erzwingen, wird auf beiden Seiten der Gleichung durch $P_{cf} \neq 0$ geteilt. Für ein späteres Phasendiagramm wird es notwendig sein zu entscheiden, welche der beiden Lösungen die energetisch günstigere ist. Dazu müssen dann die freien Energien von trivialer und nicht-trivialer Lösung verglichen werden. Die Erfahrung (z. B. aus der BCS-Theorie) hat in diesem Zusammenhang gezeigt: Wenn eine geordnete Lösung (hier $P_{cf} \neq 0$) existiert, wird sie in der Regel auch im Grundzustand energetisch bevorzugt.

Damit haben wir nun alle Informationen, um ein *Selbstkonsistenzschema* zur Berechnung des homogenen Falls zu formulieren. Ein solches Berechnungsschema ist in Abbildung 16 auf der nächsten Seite dargestellt.

Zu Beginn werden die Modellparameter des erweiterten FKM festgelegt. Sie dienen als Input für das selbstkonsistente Programm. Dann wählt man Startwerte für die Besetzungszahlen n_c und n_f von c - und f -Elektronen sowie für die c - f -Polarisation P_{cf} . Im

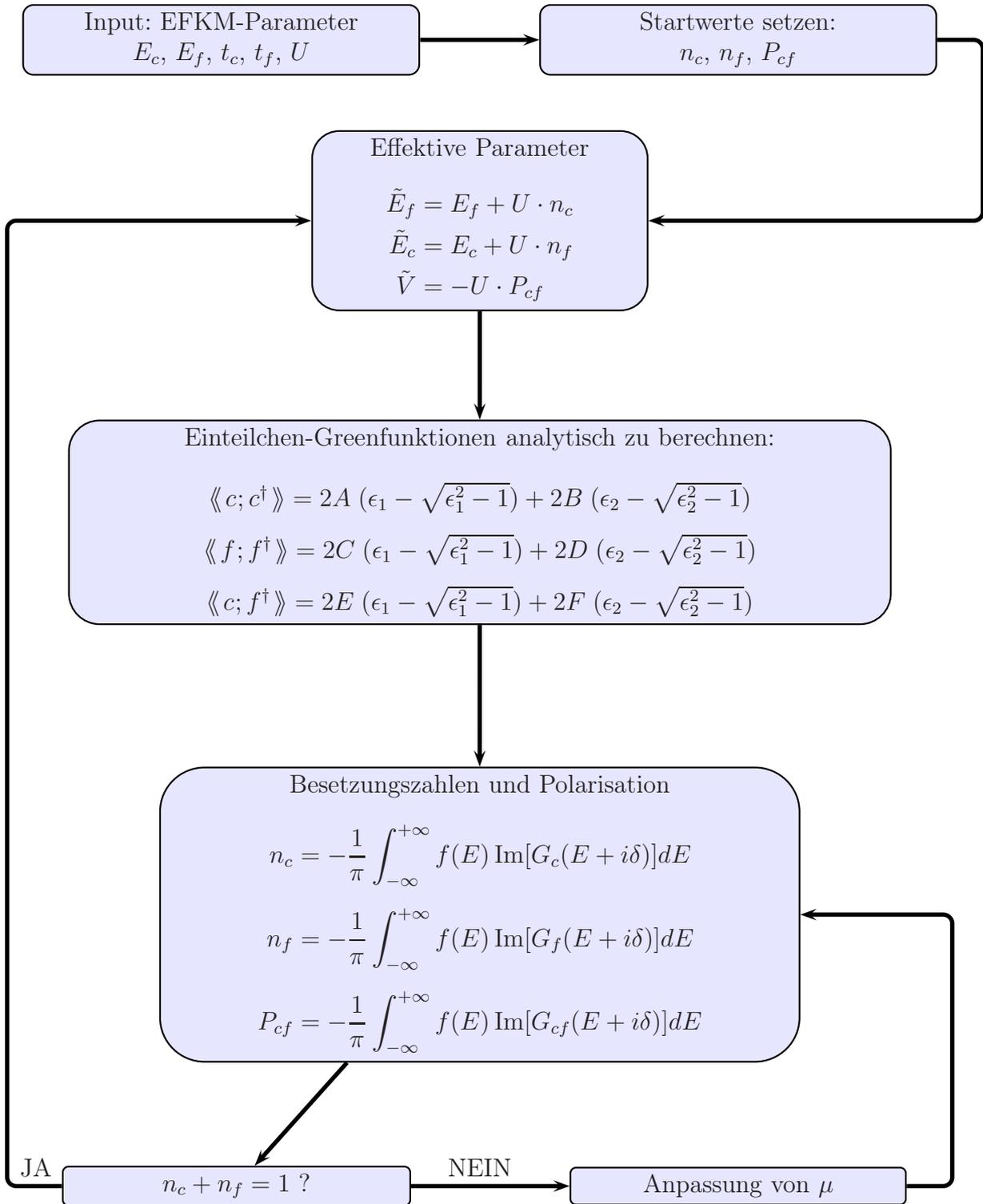


Abbildung 16: Selbstkonsistenzschema zur Berechnung der Besetzungszahlen n_c , n_f und des Ordnungsparameters P_{cf} im homogenen Fall

ersten Iterationsschritt werden aus dieser Startwertkonfiguration die effektiven Hartree-Fock-Parameter \tilde{E}_c , \tilde{E}_f und \tilde{V} berechnet. Aus den effektiven Parametern lassen sich dann die Einteilchen-Greenfunktionen in Ortsdarstellung *analytisch* gemäß (4.27a) bis (4.27c) berechnen. Mit Hilfe der Imaginärteile dieser Greenfunktionen findet man durch (numerische) Integration die gesuchten Besetzungszahlen und die Polarisation. An dieser Stelle wird überprüft, ob die Bedingung für *halbe Füllung* $n_c + n_f = 1$ erfüllt wird. Ist dies noch nicht der Fall, so wird das chemische Potential μ mittels Intervallschachtelung so lange verschoben, bis sich halbe Füllung im Rahmen einer gegebenen numerischen Genauigkeit einstellt. Dazu müssen natürlich die Besetzungszahlen und die Polarisation in jedem Schritt der μ -Iteration neu berechnet werden, da das chemische Potential in die Fermi-Funktion (4.33) eingeht. Hat das Programm ein passendes μ gefunden und Konvergenz für halbe Füllung erreicht, so werden die Besetzungszahlen n_c , n_f und die Polarisation P_{cf} dazu verwendet, *neue* effektive Parameter \tilde{E}_c , \tilde{E}_f und \tilde{V} zu bestimmen. Aus diesen werden entsprechend neue Einteilchen-Greenfunktionen berechnet und so weiter, bis die Schleife *selbstkonsistent* konvergiert. Die Abbruchbedingungen für die Selbstkonsistenz legen wir dabei für den homogenen Fall wie folgt fest:

- (i) Der Absolutbetrag der Differenz n_c^{diff} zwischen einer c -Besetzungszahl n_c und ihrem Vorgängerwert n_c^{alt} aus dem vorangegangenen Iterationsschritt muß kleiner sein als eine numerische Schwelle ε_n :

$$|n_c^{\text{diff}}| = |n_c - n_c^{\text{alt}}| < \varepsilon_n. \quad (4.35)$$

- (ii) Gleiches gilt für die Differenz n_f^{diff} zwischen einer f -Besetzungszahl n_f und deren Vorgängerwert n_f^{alt} :

$$|n_f^{\text{diff}}| = |n_f - n_f^{\text{alt}}| < \varepsilon_n. \quad (4.36)$$

- (iii) Ebenso verhält es sich bei der Differenz P_{cf}^{diff} für die c - f -Polarisation:

$$|P_{cf}^{\text{diff}}| = |P_{cf} - P_{cf}^{\text{alt}}| < \varepsilon_n. \quad (4.37)$$

- (iv) Ferner soll sich der in jedem Iterationsschritt angepaßte μ -Wert für das chemische Potential nicht mehr ändern. Für den μ -Wert fordern wir eine höhere numerische Genauigkeit:

$$|\mu_{\text{diff}}| = |\mu - \mu_{\text{alt}}| < \varepsilon_\mu \quad \text{mit } \varepsilon_\mu < \varepsilon_n. \quad (4.38)$$

Die Selbstkonsistenz-Schleife wird dabei mindestens dreimal durchlaufen. Damit es zu einem Abbruch der **while**-Iteration für die Selbstkonsistenz kommt, müssen *alle* vier Bedingungen (i) bis (iv) gleichzeitig erfüllt sein. Für numerisch problematische Grenzfälle (z. B. nahe dem kritischen Punkt bei einem Phasenübergang, bei extremer Ausbildung von Delta-Peaks an den Bandkanten etc.) wurde die Schleife auf eine Höchstzahl von Iterationsschritten begrenzt.

Obgleich es sich eigentlich um ein *großkanonisches* Problem handelt, setzen wir durch die Forderung nach halber Füllung die Elektronenzahl im System fest ($N_e = N$). Wir verlangen, daß die mittlere Teilchenzahl der vorgegebenen entspricht und bestimmen das chemische Potential aus der Teilchenzahlerhaltung.

4.4 Inhomogener Fall

4.4.1 Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung

Den effektiven Hamiltonoperator des inhomogenen Falls mit AB -Untergitter haben wir bereits in Abschnitt 3.4.2 hergeleitet:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} = & \sum_{\vec{k}} \varepsilon_c(\vec{k}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_f(\vec{k}) f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \tilde{V} (c_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}) \\ & + \sum_{\vec{k}} \delta_c c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \delta_f f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \delta_{cf} (c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger f_{\vec{k}} + f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger c_{\vec{k}}) \end{aligned}$$

Hierbei ist zu beachten, daß die \vec{k} -Summation nicht mehr über die erste Brillouin-Zone des ursprünglichen Gitters läuft, sondern über die erste Brillouin-Zone des *Übergitters*. Wie wir in Kapitel 2.4.3 für den Fall eines einfach-kubischen Gitters gezeigt haben, ist die 1. BZ des Übergitters nur noch *halb* so groß wie die 1. BZ des Originalgitters ohne AB -Zerlegung. Insgesamt müssen die \vec{k} -Summationen aber so beschaffen sein, daß trotzdem wirklich *alle* Punkte der 1. BZ des ursprünglichen Gitters G erreicht werden. Dies leistet der in (2.48) definierte Vektor $\vec{Q} = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$. Als reziproker Gittervektor des Übergitters entspricht er gerade einem halben reziproken Gittervektor des Ausgangsgitters. Es ist leicht einzusehen, daß man die 1. BZ des Ausgangsgitters G nicht verläßt, wenn man auf ein \vec{k} aus der 1. BZ des Übergitters den Vektor \vec{Q} addiert. Vielmehr lassen sich durch Addition von \vec{Q} alle gewünschten \vec{k} -Punkte der 1. BZ des Originalgitters erreichen.

Bei einem endlichen Gitter mit periodischen Randbedingungen, wie wir es hier zugrundelegen, kann der Wellenvektor \vec{k} im allgemeinen nur N Werte annehmen (vgl. 2.4.4). Nach den obigen Erläuterungen stammt \vec{k} jetzt aber aus der nur halb so großen 1. BZ des Übergitters. Somit kann \vec{k} im *inhomogenen* Fall nur $\frac{N}{2}$ Werte annehmen, und die fehlenden \vec{k} -Punkte bekommt man durch Addition des Vektors \vec{Q} . Für den gesamten, \vec{k} -summierten Hamiltonoperator definieren wir also folgende Einteilchenbasis:

$$\left\{ |c\vec{k}_1\rangle, |f\vec{k}_1\rangle, |c, \vec{k}_1 + \vec{Q}\rangle, |f, \vec{k}_1 + \vec{Q}\rangle, \dots, |c\vec{k}_{\frac{N}{2}}\rangle, |f\vec{k}_{\frac{N}{2}}\rangle, |c, \vec{k}_{\frac{N}{2}} + \vec{Q}\rangle, |f, \vec{k}_{\frac{N}{2}} + \vec{Q}\rangle \right\}$$

Hierbei bedeutet die Schreibweise $|c\vec{k}_i\rangle$, daß ein Elektron den c -Zustand mit Wellenvektor \vec{k}_i besetzt. Die gesamte Hamiltonmatrix in \vec{k} -Darstellung hat bezüglich dieser Einteilchenbasis die Dimension $2N \times 2N$. Dank der oben gewählten Sortierung für die

$ \begin{array}{cccc} \varepsilon_c^{\vec{k}_1} & \tilde{V} & \delta_c & \delta_{cf} \\ \tilde{V} & \varepsilon_f^{\vec{k}_1} & \delta_{cf} & \delta_f \\ \delta_c & \delta_{cf} & \varepsilon_c^{\vec{k}_1+\vec{Q}} & \tilde{V} \\ \delta_{cf} & \delta_f & \tilde{V} & \varepsilon_f^{\vec{k}_1+\vec{Q}} \end{array} $	0
...	
0	$ \begin{array}{cccc} \varepsilon_c^{\vec{k}_{N/2}} & \tilde{V} & \delta_c & \delta_{cf} \\ \tilde{V} & \varepsilon_f^{\vec{k}_{N/2}} & \delta_{cf} & \delta_f \\ \delta_c & \delta_{cf} & \varepsilon_c^{\vec{k}_{N/2}+\vec{Q}} & \tilde{V} \\ \delta_{cf} & \delta_f & \tilde{V} & \varepsilon_f^{\vec{k}_{N/2}+\vec{Q}} \end{array} $

Abbildung 17: Effektive Hamiltonmatrix H_{eff} im inhomogenen Fall

Einteilchenbasis-Zustände ist die Hamiltonmatrix aber *blockdiagonal* in (4×4) -Blöcken (siehe Abbildung 17).

Die Matrix für H_{eff} ist im inhomogenen Fall also \vec{k} -diagonal, wenn man \vec{k} aus der 1. BZ des Übergitters wählt. Damit haben wir einen weiteren Nutzen aus der Definition eines Übergitters U gezogen. Da sich der gesamte Hamiltonoperator demnach einfach als

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\vec{k}} h_{\text{eff}}, \quad \vec{k} \in 1. \text{ BZ des Übergitters } U, \quad (4.39)$$

schreiben läßt, genügt es, sich auf eine Einteilchenbasis aus nurmehr *vier* Zuständen zu beschränken:

$$\left\{ |c\vec{k}\rangle, |f\vec{k}\rangle, |c, \vec{k}+\vec{Q}\rangle, |f, \vec{k}+\vec{Q}\rangle \right\} \quad (4.40)$$

Bezüglich dieser Einteilchenbasis hat der effektive Hamiltonoperator h_{eff} die Matrixdarstellung

$$h_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & \tilde{V} & \delta_c & \delta_{cf} \\ \tilde{V} & \tilde{E}_f + t_f \varepsilon & \delta_{cf} & \delta_f \\ \delta_c & \delta_{cf} & \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & \tilde{V} \\ \delta_{cf} & \delta_f & \tilde{V} & \tilde{E}_f - t_f \varepsilon \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Hierbei haben wir die Definitionen aus (3.13) für $\varepsilon_c(\vec{k})$ und $\varepsilon_f(\vec{k})$ eingesetzt und außerdem ausgenutzt, daß gilt:

$$\varepsilon(\vec{k} + \vec{Q}) = -\varepsilon(\vec{k}), \quad (4.42)$$

wie man nachrechnen kann:

$$\varepsilon(\vec{k} + \vec{Q}) = \sum_{\vec{\Delta}} e^{i(\vec{k} + \vec{Q})\vec{\Delta}} = \sum_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} e^{i\frac{\pi}{a}(1,1,1) \cdot a(n_1, n_2, n_3)} = \sum_{\vec{\Delta}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}} e^{i\pi(n_1 + n_2 + n_3)} = -\varepsilon(\vec{k})$$

für $(n_1, n_2, n_3) \in \{(\text{uuu}), (\text{ugg}), (\text{gug}), (\text{ggu})\}$.

Zur Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen hat man gemäß (4.8) die Matrix $E \cdot \mathbb{1} - h_{\text{eff}}$ zu invertieren und erhält im Ergebnis eine (4×4) -Matrix aus Einteilchen-Greenfunktionen in \vec{k} -Darstellung für den inhomogenen Fall:

$$\begin{pmatrix} \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \\ \langle\langle f_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \\ \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \\ \langle\langle f_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle f_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & -\tilde{V} & -\delta_c & -\delta_{cf} \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon & -\delta_{cf} & -\delta_f \\ -\delta_c & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & -\tilde{V} \\ -\delta_{cf} & -\delta_f & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon \end{pmatrix}^{-1} \quad (4.43)$$

Zur Umrechnung dieser Greenfunktionen in die Wannier- bzw. Ortsdarstellung benötigen wir den Zusammenhang (4.15). Da hier die Wellenvektoren \vec{k}, \vec{k}' aus der *halben* ersten Brillouinzone des ursprünglichen Gitters stammen, für die Summationen in (4.15) aber die volle Brillouinzone benötigt wird, müssen wir noch einen additiven Term ergänzen:

$$\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}'}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}'+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \quad \text{hier: } i \in A \cup B.$$

Hierbei können die Gittervektoren \vec{R}_i nur aus dem Untergitter A oder B stammen. Innerhalb desselben Untergitters herrscht *Translationsvarianz*, und so können wir in Analogie

zum homogenen Fall (vgl. Abschnitt 4.2.2) schließen:

$$\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \begin{cases} \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_A := G_c^A(E) & \text{für alle } i \in A \\ \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_B := G_c^B(E) & \text{für alle } i \in B \end{cases} \quad (4.44a)$$

$$\langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle = \begin{cases} \langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle_A := G_f^A(E) & \text{für alle } i \in A \\ \langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle_B := G_f^B(E) & \text{für alle } i \in B \end{cases} \quad (4.44b)$$

$$\langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle = \begin{cases} \langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_A := G_{cf}^A(E) & \text{für alle } i \in A \\ \langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_B := G_{cf}^B(E) & \text{für alle } i \in B \end{cases} \quad (4.44c)$$

Im Unterschied zum homogenen Fall enthalten die Untergitter aber jeweils nur genau $\frac{N}{2}$ Gitterpunkte. Da nur innerhalb eines Untergitters Translationsinvarianz gegeben ist, können wir auch nur innerhalb dieses Untergitters mitteln. Für das Beispiel der c -Greenfunktion sieht das so aus:

$$\frac{2}{N} \sum_{i \in A, B} \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_{A, B} \cdot \frac{2}{N} \sum_{i \in A, B} 1 = \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_{A, B} \quad (4.45)$$

In diese Gleichungen setzen wir nun die allgemeingültige Relation (4.15) ein und erhalten so für die gesuchten Einteilchen-Greenfunktionen der c -Elektronen auf den Untergittern A und B :

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_{A, B} = \frac{2}{N} \sum_{i \in A, B} \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = \frac{2}{N^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{i \in A, B} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}'}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k} + \vec{Q}}; c_{\vec{k}' + \vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right)$$

Für die weitere Umrechnung benötigen wir die Orthonormalitätsrelationen (2.49) und (2.47) des inhomogenen Falls:

$$\frac{2}{N} \sum_{\vec{R} \in A, B} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \pm \delta_{\vec{k}, \vec{k}' + \vec{Q}} \quad \text{mit } \vec{k}, \vec{k}' \in 1. \text{ BZ des Übergitters}$$

Setzen wir diese Orthonormalitätsrelationen in die obigen Ausdrücke für die Greenfunktionen ein, so folgt:

$$\begin{aligned} \langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_{A, B} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \pm \delta_{\vec{k}, \vec{k}' + \vec{Q}}) \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}'}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k} + \vec{Q}}; c_{\vec{k}' + \vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k} + \vec{Q}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k} + 2\vec{Q}}; c_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k} + \vec{Q}}; c_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \end{aligned}$$

Dabei ergibt $\vec{k} + 2\vec{Q}$ wieder \vec{k} , da es sich um eine Verschiebung um einen reziproken Gittervektor des ursprünglichen Gitters handelt. Ferner ist das Inverse der symmetrischen Matrix in (4.43) wieder eine symmetrische Matrix, so daß gilt:

$$\langle\langle c_{\vec{k} + \vec{Q}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle = \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k} + \vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \quad (4.46)$$

Für die Einteilchen-Greenfunktionen $\langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle$ und $\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle$ lassen sich analoge Schlüsse ziehen. Bei der c - f -Greenfunktion ist allerdings zu beachten, daß keine Symmetrie bezüglich der Vertauschung von \vec{k} und $\vec{k} + \vec{Q}$ wie in (4.46) vorliegt. Im Ergebnis setzen sich die Einteilchen-Greenfunktionen in Ortsdarstellung für die beiden Untergitter A und B wie folgt zusammen:

$$\langle\langle c; c^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm 2 \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \quad (4.47a)$$

$$\langle\langle f; f^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(\langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm 2 \langle\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle f_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \quad (4.47b)$$

$$\langle\langle c; f^\dagger \rangle\rangle_{A,B} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(\langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \pm \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; f_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle \right) \quad (4.47c)$$

Wir definieren abkürzende Schreibweisen für die \vec{k} -abhängigen Einteilchen-Greenfunktionen nach dem Schema

$$G_{ck}(\varepsilon) := \langle\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle, \quad G_{ckfk}(\varepsilon) := \langle\langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle, \quad G_{ckQckQ} := \langle\langle c_{\vec{k}+\vec{Q}}; c_{\vec{k}+\vec{Q}}^\dagger \rangle\rangle, \quad \text{usw.} \quad (4.48)$$

Schließlich ersetzen wir wieder die \vec{k} -Summation durch eine Energieintegration über ε mit der bereits eingeführten *halb elliptischen* Zustandsdichte (4.23) und erhalten

$$G_c^{A,B}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} (G_{ckck}(\varepsilon, z) \pm 2G_{ckckQ}(\varepsilon, z) + G_{ckQckQ}(\varepsilon, z)) d\varepsilon \quad (4.49a)$$

$$G_f^{A,B}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} (G_{fkfk}(\varepsilon, z) \pm 2G_{fkfkQ}(\varepsilon, z) + G_{fkQfkQ}(\varepsilon, z)) d\varepsilon \quad (4.49b)$$

$$G_{cf}^{A,B}(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} (G_{ckfk}(\varepsilon, z) \pm G_{ckfkQ}(\varepsilon, z) \pm G_{ckQfk}(\varepsilon, z) + G_{fkQfkQ}(\varepsilon, z)) d\varepsilon \quad (4.49c)$$

Da wir nur über die halbe erste Brillouinzone des ursprünglichen Gitters summieren, erhalten auch die entsprechenden ε -Integrale einen Faktor $\frac{1}{2}$. Aus den ortsabhängigen Greenfunktionen berechnen sich schließlich die Besetzungsdichten und die c - f -Polarisation auf den Untergittern zu

$$n_c^{A,B} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \text{Im} G_c^{A,B}(E + i\delta) dE \quad (4.50)$$

$$n_f^{A,B} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \text{Im} G_f^{A,B}(E + i\delta) dE \quad (4.51)$$

$$P_{cf}^{A,B} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \text{Im} G_{cf}^{A,B}(E + i\delta) dE \quad (4.52)$$

Offensichtlich kommt man im inhomogenen Fall nicht umhin, eine *Doppelintegration* auszuführen, da die Einteilchen-Greenfunktionen in Bloch-Darstellung nicht analytisch bestimmt werden, sondern aus einer numerischen Matrixinversion hervorgehen. Für jedes

Werte-Paar (ε, E) im Integranden des Doppelintegrals müßte man eine Matrix invertieren. Es gibt eine Möglichkeit, die numerische Auswertung zu vereinfachen und zu beschleunigen. Diese günstigere Variante, mit der wir letztendlich die Ordnungparameter berechnet haben, soll im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

4.4.2 Numerisch günstigere Variante

Durch einen numerischen Trick läßt sich die Auswertung des inhomogenen Falls vereinfachen und eine aufwendige Doppelintegration umgehen. Statt für jedes Energiewertepaar (ε, E) eine Matrix zu invertieren und anschließend doppelt zu integrieren, ersetzt man im Prinzip die E -Integration durch eine *Diagonalisierung* für jeden Wert von E . Dadurch läßt sich der Integrand im ε -Integral letztlich *analytisch* angeben, und es bleibt nur noch eine einfache Integration auszuführen.

Die Einteilchen-Greenfunktionen in \vec{k} -Darstellung berechnen sich im Prinzip durch Inversion einer (4×4) -Matrix

$$G^{\vec{k}}(E) = (E \cdot \mathbb{1} - h_{\text{eff}})^{-1} = \begin{bmatrix} E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon & -\tilde{V} & -\delta_c & -\delta_{cf} \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon & -\delta_{cf} & -\delta_f \\ -\delta_c & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_c + t_c \varepsilon & -\tilde{V} \\ -\delta_{cf} & -\delta_f & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f + t_f \varepsilon \end{bmatrix}^{-1} \quad (4.53)$$

Daraus erhält man die Matrix der Einteilchen-Greenfunktion in Wannierdarstellung durch \vec{k} -Summation bzw. ε -Integration:

$$G^{\vec{R}}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in 1.BZ} G^{\vec{k}}(E) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) G^\varepsilon(E) = \begin{bmatrix} G_{00}^{\vec{R}}(E) & \dots & G_{03}^{\vec{R}}(E) \\ \vdots & & \vdots \\ G_{30}^{\vec{R}}(E) & \dots & G_{33}^{\vec{R}}(E) \end{bmatrix} \quad (4.54)$$

Um eine numerisch aufwendige Doppelintegration zu vermeiden, zerlege die zu invertierende Matrix (4.53) in einen ε -abhängigen und einen E -abhängigen Anteil:

$$G^{\vec{k}}(E) = \left(\begin{bmatrix} E - \tilde{E}_c & -\tilde{V} & -\delta_c & -\delta_{cf} \\ -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f & -\delta_{cf} & -\delta_f \\ -\delta_c & -\delta_{cf} & E - \tilde{E}_c & -\tilde{V} \\ -\delta_{cf} & -\delta_f & -\tilde{V} & E - \tilde{E}_f \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t_f \end{bmatrix} \cdot \varepsilon \right)^{-1} \\ = (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{T}}\varepsilon)^{-1} \quad (4.55)$$

Da die diagonale Hopping-Matrix \underline{T} stets invertierbar ist, läßt sich der Ausdruck für $G^{\vec{R}}(E)$ wie folgt umformen:

$$\begin{aligned} G^{\vec{R}}(E) &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) (\underline{E} - \underline{T}\varepsilon)^{-1} \\ &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) [\underline{T} \cdot (\underline{T}^{-1}\underline{E} - \mathbb{1}\varepsilon)]^{-1} \quad (\text{wegen } A \cdot (B + C) = A \cdot B + A \cdot C) \\ &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) (\underline{T}^{-1}\underline{E} - \mathbb{1}\varepsilon)^{-1} \cdot \underline{T}^{-1} \quad (\text{wegen } (A \cdot B)^{-1} = B^{-1} \cdot A^{-1}) \end{aligned}$$

Ein weiterer Trick besteht darin, die auftretende Matrix $\underline{T}^{-1}\underline{E}$ zu diagonalisieren:

$$S^{-1}(\underline{T}^{-1}\underline{E})S = D = \begin{bmatrix} d_{00} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{33} \end{bmatrix} \quad (4.56)$$

Damit läßt sich $\underline{T}^{-1}\underline{E}$ durch die Transformationsmatrizen S der Diagonalisierung ausdrücken

$$\underline{T}^{-1}\underline{E} = SDS^{-1} \quad (4.57)$$

und in den Ausdruck für $G^{\vec{R}}(E)$ einsetzen (unter erneuter Verwendung der Regeln „ $A \cdot (B + C) = A \cdot B + A \cdot C$ “ und „ $(A \cdot B)^{-1} = B^{-1} \cdot A^{-1}$ “):

$$\begin{aligned} G^{\vec{R}}(E) &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) (SDS^{-1} - \mathbb{1}\varepsilon)^{-1} \cdot T^{-1} \\ &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) (SDS^{-1} - SS^{-1}\varepsilon)^{-1} \cdot T^{-1} \\ &= \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) S(D - \varepsilon\mathbb{1})^{-1} S^{-1} T^{-1} \end{aligned} \quad (4.58)$$

Im Ergebnis erhält man also für die Matrix der Einteilchen-Greenfunktionen in Wannierdarstellung:

$$G^{\vec{R}}(E) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) G^\varepsilon(E) = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) S(D - \varepsilon\mathbb{1})^{-1} S^{-1} T^{-1}$$

Die zur Berechnung der Besetzungszahlen und der Polarisation der beiden Untergitter A , B relevanten Einteilchen-Greenfunktionen lassen sich aus den entsprechenden Matrixelementen zusammensetzen:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle_{A,B} &= G_{00}^{\vec{R}}(E) \pm 2G_{02}^{\vec{R}}(E) + G_{22}^{\vec{R}}(E) \\ \langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle_{A,B} &= G_{11}^{\vec{R}}(E) \pm 2G_{13}^{\vec{R}}(E) + G_{33}^{\vec{R}}(E) \\ \langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle_{A,B} &= G_{01}^{\vec{R}}(E) \pm G_{03}^{\vec{R}}(E) \pm G_{12}^{\vec{R}}(E) + G_{23}^{\vec{R}}(E) \end{aligned} \quad (4.59)$$

4.4.3 Selbstkonsistenzschema für den inhomogenen Fall

Das Selbstkonsistenzschema für den inhomogenen Fall mit Untergittern A und B hat im Prinzip dieselbe Struktur wie das entsprechende Programmschema für den homogenen Fall (siehe Abbildung 16 auf Seite 91). Zunächst werden wieder die Modellparameter des erweiterten FKM eingegeben. Hier wird noch einmal deutlich, daß wir im inhomogenen Fall vom gleichen *Grundmodell* ausgehen. Die Unterscheidung zweier Untergitter wird erst durch die Hartree-Fock-Entkopplung des Wechselwirkungsterms relevant, wenn Besetzungszahlen und Polarisation ins Spiel kommen. Für letztere hat man entsprechend schon bei den Startwerten zwischen Untergitter A und B zu unterscheiden. Aus den Startwerten für Besetzungszahlen und c - f -Polarisation werden im ersten Iterationsschritt effektive Parameter berechnet, auf die sich die AB -Struktur überträgt. Mit Hilfe des numerischen Tricks aus dem vorangegangenen Abschnitt bestimmen wir die Greenfunktionsmatrix in Ortsdarstellung, aus deren Matrixelementen sich die gewünschten Einteilchen-Greenfunktionen kombinieren. Auch hier setzt sich die Unterscheidung zwischen A - und B -Untergitter fort und macht sich in verschiedenen Vorzeichen bei der Summation der Matrixelemente bemerkbar. Schließlich berechnen sich die Besetzungsdichten und die c - f -Polarisation für die beiden Untergitter jeweils wieder durch Integration über das Produkt aus Fermi-Funktion und Imaginärteil der entsprechenden Einteilchen-Greenfunktion. Wir fordern halbe Füllung wie in (2.59) definiert, und passen das chemische Potential μ mittels Intervallschachtelung an, bis die Bedingung erfüllt wird.

Die Abbruchbedingungen für die Selbstkonsistenzschleife wählen wir ganz analog zum homogenen Fall, nur daß wir jetzt Konvergenz für jedes Untergitter einzeln verlangen, mit Ausnahme des chemischen Potentials, welches für das ganze Gitter ermittelt wird:

$$|n_c^{A,B \text{ diff}}| = |n_c^{A,B} - n_c^{A,B \text{ alt}}| < \varepsilon_n \quad (4.60)$$

$$|n_f^{A,B \text{ diff}}| = |n_f^{A,B} - n_f^{A,B \text{ alt}}| < \varepsilon_n \quad (4.61)$$

$$|P_{cf}^{A,B \text{ diff}}| = |P_{cf}^{A,B} - P_{cf}^{A,B \text{ alt}}| < \varepsilon_n \quad (4.62)$$

$$|\mu_{\text{diff}}| = |\mu - \mu_{\text{alt}}| < \varepsilon_\mu \quad \text{mit } \varepsilon_\mu < \varepsilon_n \quad (4.63)$$

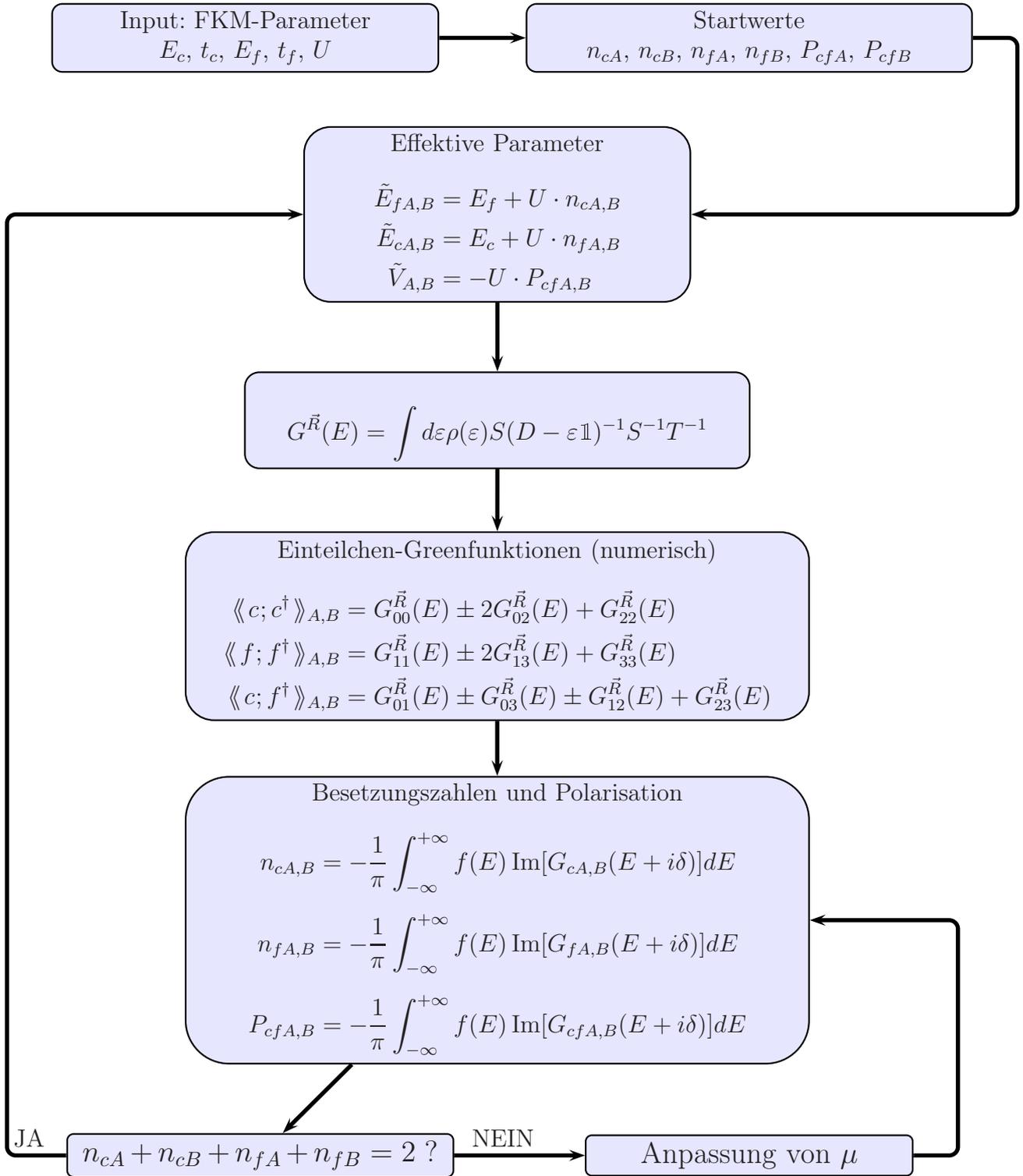


Abbildung 18: Selbstkonsistenzschema für den inhomogenen Fall

5 Innere Energie

Im Grenzfall tiefer Temperaturen ist die freie Energie eines Vielteilchensystems in guter Näherung gleich seiner inneren Energie:

$$F = \langle H \rangle - TS \approx \langle H \rangle \quad \text{für } T \rightarrow 0.$$

Da wir lediglich ein Phasendiagramm für den *Grundzustand* des Systems erstellen wollen, können wir uns darauf beschränken, die *inneren Energien* der verschiedenen Lösungen für das erweiterte FKM zu vergleichen.

Die innere Energie wird als Erwartungswert $\langle H \rangle$ des vollen Hamiltonoperators mit Wechselwirkung berechnet und anschließend nach Hartree-Fock entkoppelt, so daß man $\langle H \rangle_{\text{eff}}$ erhält. Dadurch vermeidet man Doppelzählung von U-Termen, die auftritt, wenn man den umgekehrten Weg geht und erst den Hamiltonoperator nach Hartree-Fock entkoppelt ($\rightarrow H_{\text{eff}}$), um dann den Erwartungswert $\langle H_{\text{eff}} \rangle$ des entstehenden effektiven Einteilchenoperators zu bestimmen. Bei der zweiten Vorgehensweise müßte man die überzähligen Wechselwirkungsterme korrigieren, denn es gilt:

$$\langle H \rangle_{\text{eff}} \neq \langle H_{\text{eff}} \rangle \quad (!)$$

Also wählen wir den ersten Weg und berechnen den Erwartungswert des vollen Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_{i,\Delta} t_c \langle c_i^\dagger c_{i+\Delta} \rangle + \sum_{i,\Delta} t_f \langle f_i^\dagger f_{i+\Delta} \rangle + \sum_i E_c \langle c_i^\dagger c_i \rangle + \sum_i E_f \langle f_i^\dagger f_i \rangle \\ & + \sum_i U \langle c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i \rangle \end{aligned} \quad (5.1)$$

Im nächsten Schritt entkoppeln wir den Vierer-Erwartungswert der Wechselwirkung nach Hartree-Fock. Allgemein gilt für eine beliebige Einteilchenbasis $\{|n_\alpha\rangle\}$:

$$\langle c_{n_1}^\dagger c_{n_2}^\dagger c_{n_3} c_{n_4} \rangle = \langle c_{n_1}^\dagger c_{n_4} \rangle \langle c_{n_2}^\dagger c_{n_3} \rangle - \langle c_{n_1}^\dagger c_{n_3} \rangle \langle c_{n_2}^\dagger c_{n_4} \rangle$$

Der Vierer-Erwartungswert in (5.1) läßt sich also wie folgt zerlegen:

$$\langle c_i^\dagger c_i f_i^\dagger f_i \rangle = -\langle c_i^\dagger f_i^\dagger c_i f_i \rangle = \langle c_i^\dagger c_i \rangle \langle f_i^\dagger f_i \rangle - \langle c_i^\dagger f_i \rangle \langle f_i^\dagger c_i \rangle \quad (5.2)$$

Damit lautet der entkoppelte Erwartungswert des vollen Hamiltonoperators:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\text{eff}} = & \sum_{i,\Delta} t_c \langle c_i^\dagger c_{i+\Delta} \rangle + \sum_i t_f \langle f_i^\dagger f_{i+\Delta} \rangle + \sum_i E_c n_{c_i} + \sum_i E_f n_{f_i} \\ & + \sum_i U n_{c_i} n_{f_i} - \sum_i U P_{c f_i}^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Hierbei werden alle auftretenden Erwartungswerte selbstkonsistent bestimmt. Die beiden Hopping-Erwartungswerte lassen sich durch Übergang in die \vec{k} -Darstellung berechnen (vgl. Kapitel 3.3):

$$\begin{aligned}
\sum_{i,\Delta} t_c \langle c_i^\dagger c_{i+\Delta} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i,\Delta} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} t_c e^{i(\vec{k}'(\vec{R}_i+\vec{\Delta})-\vec{k}\vec{R}_i)} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \\
&= \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i} \right) \left(\sum_{\Delta} t_c e^{i\vec{k}'\vec{\Delta}} \right) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \\
&= \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \left(\sum_{\Delta} t_c e^{i\vec{k}'\vec{\Delta}} \right) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'} \\
&= \sum_{\vec{k}} t_c \epsilon(\vec{k}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}
\end{aligned}$$

Insgesamt erhält man also

$$\begin{aligned}
\sum_{i,\Delta} t_c \langle c_i^\dagger c_{i+\Delta} \rangle &= \sum_{\vec{k}} t_c \epsilon(\vec{k}) \langle c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \rangle \\
\sum_{i,\Delta} t_f \langle f_i^\dagger f_{i+\Delta} \rangle &= \sum_{\vec{k}} t_f \epsilon(\vec{k}) \langle f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \rangle
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Die \vec{k} -abhängigen Erwartungswerte lassen sich wie üblich aus den entsprechenden Einteilchen-Greenfunktionen berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \operatorname{Im} \langle\langle c_{\vec{k}}^-; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \\
\langle f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \operatorname{Im} \langle\langle f_{\vec{k}}^-; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Die innere Energie hat dann die Form

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle_{\text{eff}} &= \sum_i E_c n_{c_i} + \sum_i E_f n_{f_i} + \sum_i U n_{c_i} n_{f_i} - \sum_i U P_{c f_i}^2 \\
&\quad - N \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \int d\epsilon \rho(\epsilon) t_c \epsilon \operatorname{Im} \langle\langle c_{\vec{k}}^-; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle \\
&\quad - N \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \int d\epsilon \rho(\epsilon) t_f \epsilon \operatorname{Im} \langle\langle f_{\vec{k}}^-; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Die ϵ -Integrale lassen sich auf bekannte analytische Integrale zurückführen. Dabei ist zwischen dem homogenen und dem inhomogenen Fall zu unterscheiden.

Homogener Fall:

Im homogenen Fall reduziert sich (5.6) auf

$$\begin{aligned} \frac{\langle H \rangle_{\text{eff}}}{N} &= E_c n_c + (E_f + U n_c) n_f - U P_{cf}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \int d\epsilon \rho(\epsilon) (t_c \epsilon \operatorname{Im} \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle + t_f \epsilon \operatorname{Im} \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Hierbei sind die im ϵ -Integral auftretenden Greenfunktionen durch (4.14) analytisch gegeben, zur Erinnerung:

$$\begin{aligned} \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle &= \frac{E - \tilde{E}_f - t_f \epsilon}{(E - \tilde{E}_c - t_c \epsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \epsilon) - \tilde{V}^2} \\ \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle &= \frac{E - \tilde{E}_c - t_c \epsilon}{(E - \tilde{E}_c - t_c \epsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \epsilon) - \tilde{V}^2} \end{aligned}$$

Der Trick besteht nun darin, diese Ausdrücke zu 1 zu ergänzen:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{(E - \tilde{E}_c - t_c \epsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \epsilon) - \tilde{V}^2}{(E - \tilde{E}_c - t_c \epsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \epsilon) - \tilde{V}^2} \\ &= (E - \tilde{E}_c) \cdot \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle - t_c \epsilon \cdot \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle - \tilde{V} \cdot \langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle \\ &= (E - \tilde{E}_f) \cdot \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle - t_f \epsilon \cdot \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle - \tilde{V} \cdot \langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dies läßt sich nun nach $-t_c \epsilon \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle$ bzw. $-t_f \epsilon \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle$ auflösen. Bei der Bildung des Imaginärteils entfällt dann jeweils die 1 (da $\operatorname{Im}(1) = 0$), und man erhält

$$-t_c \epsilon \operatorname{Im}(\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle) = -\operatorname{Im}[(E - \tilde{E}_c) \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle] + \tilde{V} \operatorname{Im} \langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle \quad (5.9)$$

$$-t_f \epsilon \operatorname{Im}(\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle) = -\operatorname{Im}[(E - \tilde{E}_f) \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle] + \tilde{V} \operatorname{Im} \langle c_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle \quad (5.10)$$

Nun lassen sich die ϵ -Integrale unter Benutzung von (4.22a) bis (4.22c) auswerten:

$$\int d\epsilon (-t_c \epsilon) \operatorname{Im} \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle = -\operatorname{Im}[(E - \tilde{E}_c) G_c(E)] + \tilde{V} \operatorname{Im} G_{cf}(E) \quad (5.11)$$

$$\int d\epsilon (-t_f \epsilon) \operatorname{Im} \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle = -\operatorname{Im}[(E - \tilde{E}_f) G_f(E)] + \tilde{V} \operatorname{Im} G_{cf}(E) \quad (5.12)$$

Die innere Energie für den homogenen Fall lautet damit:

$$\boxed{\frac{\langle H \rangle_{\text{eff}}}{N} = U P_{cf}^2 - U n_c n_f - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \operatorname{Im} [E(G_c(E) + G_f(E))]} \quad (5.13)$$

Inhomogener Fall:

Im inhomogenen Fall gibt es bekanntlich jeweils zwei mögliche Werte für Besetzungszahlen und Polarisation auf den beiden Untergittern A und B :

$$n_{c_i} = \begin{cases} n_c^A & \text{für } i \in A \\ n_c^B & \text{für } i \in B \end{cases} \quad n_{f_i} = \begin{cases} n_f^A & \text{für } i \in A \\ n_f^B & \text{für } i \in B \end{cases} \quad P_{cf_i} = \begin{cases} P_{cf}^A & \text{für } i \in A \\ P_{cf}^B & \text{für } i \in B \end{cases}$$

Durch Einsetzen in den effektiven Erwartungswert des Hamiltonoperators (5.6) erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \frac{\langle H \rangle_{\text{eff}}}{N} &= \frac{E_c}{2}(n_c^A + n_c^B) + \frac{E_f}{2}(n_f^A + n_f^B) + \frac{U}{2}(n_c^A n_f^A + n_c^B n_f^B) - \frac{U}{2} [(P_{cf}^A)^2 + (P_{cf}^B)^2] \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) dE \int \rho(\varepsilon) \varepsilon \left(t_c \text{Im} \langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle_{E,\varepsilon} + t_f \text{Im} \langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle_{E,\varepsilon} \right) d\varepsilon \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die beiden \vec{k} -abhängigen Einteilchen-Greenfunktionen für c - und f -Elektronen erhalten wir nach der in Kapitel 4.4.2 auf Seite 98 eingeführten, numerisch günstigeren Variante aus der Greenfunktionsmatrix $G^{\vec{k}}(E)$ (4.53):

$$\langle c_{\vec{k}}; c_{\vec{k}}^\dagger \rangle = G_{00}^{\vec{k}}(E) = \frac{S_{00}C_{00}}{d_{00} - \varepsilon} + \frac{S_{01}C_{10}}{d_{11} - \varepsilon} + \frac{S_{02}C_{20}}{d_{22} - \varepsilon} + \frac{S_{03}C_{30}}{d_{33} - \varepsilon} \quad (5.15)$$

$$\langle f_{\vec{k}}; f_{\vec{k}}^\dagger \rangle = G_{11}^{\vec{k}}(E) = \frac{S_{10}C_{01}}{d_{00} - \varepsilon} + \frac{S_{11}C_{11}}{d_{11} - \varepsilon} + \frac{S_{12}C_{21}}{d_{22} - \varepsilon} + \frac{S_{13}C_{31}}{d_{33} - \varepsilon} \quad (5.16)$$

Somit treten Integrale vom Typ

$$\int \rho(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{d - \varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{d - \varepsilon} d\varepsilon$$

auf. Durch eine einfache Substitution $u := \varepsilon - d$ läßt sich dieses Integral auf bereits bekannte Integrale zurückführen:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{d - \varepsilon} d\varepsilon &= \frac{2}{\pi} \int_{-1-d}^{1-d} \frac{(u+d) \sqrt{1 - \varepsilon^2}}{-u} du \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-1-d}^{1-d} \left(\sqrt{1 - \varepsilon^2} + \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{u} \right) du \\ &= -\frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 - \varepsilon^2} d\varepsilon + \frac{2d}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}{d - \varepsilon} d\varepsilon \\ &= -1 + 2d^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{d^2}} \right) \end{aligned}$$

Damit folgt für das zu berechnende Integral über die c - und f -Greenfunktionen in 5.14:

$$\int \rho(\varepsilon) \varepsilon \left(t_c \operatorname{Im} \langle\langle c_{\vec{k}}^-; c_{\vec{k}}^{\dagger} \rangle\rangle_{E,\varepsilon} + t_f \operatorname{Im} \langle\langle f_{\vec{k}}^-; f_{\vec{k}}^{\dagger} \rangle\rangle_{E,\varepsilon} \right) d\varepsilon =$$

$$2t_c \operatorname{Im} \left[\sum_{j=0}^3 S_{0j} C_{j0} d_{jj}^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{d^2}} \right) \right] + 2t_f \operatorname{Im} \left[\sum_{j=0}^3 S_{1j} C_{j1} d_{jj}^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{d^2}} \right) \right]$$

(5.17)

Hierbei steht C abkürzend für das Matrixprodukt $S^{-1}T^{-1}$.

6 Ergebnisse

Für die Berechnung der Ordnungsparameter aus den Einteilchen-Greenfunktionen haben wir einheitliche Standardeinstellungen verwendet, die sich als numerisch stabil erwiesen haben. Damit können die Ergebnisse für die verschiedenen Phasentypen direkt verglichen werden. Die folgende Tabelle listet die Parameter im einzelnen auf:

$-6.0 < E < 6.0$	Energieintervall
$\Delta E = \Delta\varepsilon = 0.001$	Energieauflösung
$\delta = \Delta E$	Imaginärteil
$T_{min} = 2 \cdot \Delta E$	numerischer Temperaturnullpunkt
$E_c = 0$	Bandmittelpunkt des c -Bandes
$t_c = 1$	halbe Bandbreite des c -Bandes
10^{-6}	Abbruchgenauigkeit für Selbstkonsistenz
10^{-8}	Abbruchgenauigkeit für chem. Potential

Ein nicht zu kleiner Imaginärteil garantierte eine zuverlässige Bestimmung des chemischen Potentials μ . Nach Verlassen der Selbstkonsistenziteration wurde dieses μ verwendet, um die Einteilchen-Greenfunktionen mit einem um Faktor 100 kleineren Imaginärteil zu rekalkulieren. Dies ermöglichte eine genauere Darstellung der Spektraldichten. Da der Hamiltonoperator des erweiterten FKM im Prinzip symmetrisch bezüglich Vertauschung von c - und f -Band ist, konnten wir uns in den Berechnungen aufgrund unserer Wahl $E_c = 0$ auf positive f -Level-Energien $E_f \geq 0$ beschränken.

6.1 Einfache Grenzfälle

6.1.1 Unkorreliertes Zwei-Bänder-Modell ($U = 0$)

Die eigentlich treibende Kraft für Ordnungsphänomene und Phasenübergänge im erweiterten FKM mit f - f -Hopping ist die lokale Wechselwirkung U zwischen c - und f -Elektronen, wie bereits in Kapitel 2.5.8 erläutert wurde. Schaltet man diese Wechselwirkung aus, so entkoppelt man c -Band und f -Band voneinander. Übrig bleibt ein unkorreliertes Zwei-Bänder-Modell, bestehend aus zwei Bändern mit unterschiedlichen Breiten proportional zu t_c und t_f , deren Bandmittelpunkte sich bei Energiewerten E_c und E_f befinden:

$$H = \sum_i E_c c_i^\dagger c_i + \sum_{i,\Delta n. N.} t_c c_i^\dagger c_{i+\Delta} + \sum_i E_f f_i^\dagger f_i + \sum_{i,\Delta n. N.} t_f f_i^\dagger f_{i+\Delta} \quad (6.1)$$

Physikalisch ist dieser Fall natürlich unrealistisch, obgleich ein solches Einteilchenmodell z. B. in der Lage sein kann, richtige Voraussagen über die Einteilung von Materialien

in Metalle und Isolatoren zu treffen. Für die weiteren Betrachtungen erweist es sich jedoch als sehr nützlich, den wechselwirkungsfreien Grenzfall des erweiterten FKM zu untersuchen, da hier bereits Resultate bekannt sind, an denen man das selbstkonsistente Mean-Field-Verfahren testen kann. Des weiteren läßt sich an diesem Grenzfall vorführen, wie Spektraldichten und Besetzungszahlen von den Modellparametern abhängen. Dieses grundlegende Verhalten wird natürlich modifiziert, sobald eine endliche Wechselwirkung eingeschaltet wird. Insbesondere kommt es im Bereich überlappender Bänder, dem mixed-valence-Regime, zu interessanten Ordnungseffekten im Grundzustand.

Zunächst aber behandeln wir den homogenen Fall für kleine Temperaturen ($T \rightarrow 0$) im Grenzfall verschwindender Wechselwirkung. Wir setzen also die Wechselwirkung $U = 0$, die Bandmitte des c -Bandes auf $E_c = 0$ und variieren die Energie der f -Elektronen E_f sowie die f -Bandbreite $2t_f$. Abbildung 19 zeigt die Spektraldichten $S_c(E)$ und $S_f(E)$ der c - und f -Elektronen im Falle gleicher Bandbreiten ($t_c = t_f = 1$) für drei verschiedene Werte von E_f . Im symmetrischen Fall ($E_f = 0$) liegen die beiden Bänder erwartungsgemäß deckungsgleich aufeinander, und das chemische Potential μ befindet sich genau in der Bandmitte bei $E = 0$. Beide Bänder sind demnach zur Hälfte gefüllt, d. h. es gilt $n_c = n_f = 0.5$. Erhöht man nun E_f , so wandert das f -Band nach rechts, wobei es stets um E_f lokalisiert ist. Gleichzeitig verharrt das c -Band bei $E_c = 0$. Die Bänder überlappen, das chemische Potential teilt die sich überlagernden Spektraldichten symmetrisch in deren Schnittpunkt. Die mittlere Besetzungszahl des c -Bandes nimmt zu, die des f -Bandes nimmt ab ($0.5 < n_c < 1$, $n_f = 1 - n_c$). Bei weiterer Erhöhung von E_f erreicht man schließlich einen Punkt, an dem sich das f -Band so weit nach rechts bewegt hat, daß eine Lücke zwischen ihm und dem c -Band entstanden ist. Dieser Fall ist am Beispiel von $E_f = 2.5$ im dritten Diagramm der Abbildung 19 auf der nächsten Seite dargestellt. Da die Bänder exakt die gleiche Form besitzen, werden sie bei halber Füllung auch gleich gewichtet. Daher liegt das chemische Potential genau in der Mitte der Bandlücke. Das c -Band ist nun voll gefüllt und das f -Band leer ($n_c = 1$, $n_f = 0$).

Zum Vergleich wird in der darunterliegenden Abbildung 20 illustriert, was geschieht, wenn man vom allgemeineren Fall zweier verschiedener Bandbreiten ausgeht. Hier wurde für das c -Band die gleiche Bandbreite ($t_c = 1$) gewählt, das f -Band hingegen ist mit $t_f = 0.6$ nun schmaler und höher als das c -Band.

Im symmetrischen Fall sind wieder beide Bänder um $E = 0$ lokalisiert, aber infolge ihrer verschiedenen Form nun nicht mehr deckungsgleich. Auch hier wandert das f -Band wieder nach rechts, wenn man die f -Level-Energie E_f erhöht, und seine Bandmitte liegt bei E_f , während das c -Band um $E_c = 0$ zentriert bleibt. Jetzt aber werden die Bänder beim Integrieren unterschiedlich gewichtet. Infolgedessen befindet sich das chemische Potential für halbe Füllung nun nicht mehr im Schnittpunkt der beiden Bänder, sondern etwas rechts davon (vgl. mittleres Diagramm). Bei $E_f = 2.5$ hat sich das f -Band so weit nach rechts verschoben, daß wieder eine Interbandlücke entstanden ist. Das chemische Potential liegt innerhalb dieser Lücke, so daß das c -Band voll besetzt ist und das f -Band unbesetzt.

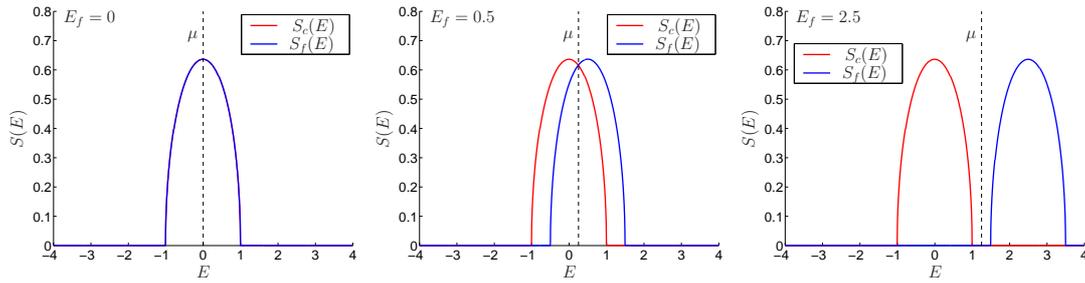


Abbildung 19: Spektralichten der c - und f -Elektronen im Grenzfall verschwindender Wechselwirkung $U = 0$ mit gleichen Bandbreiten $|2t_c| = |2t_f| = 2$. Die Bandmitte des c -Bandes liegt bei $E_c = 0$, die des f -Bandes stets bei E_f . Dargestellt sind die Fälle $E_f = 0$, $E_f = 0.5$ und $E_f = 2.5$ (von links nach rechts). Die Temperatur wurde zu $T = 0.001$ gewählt.

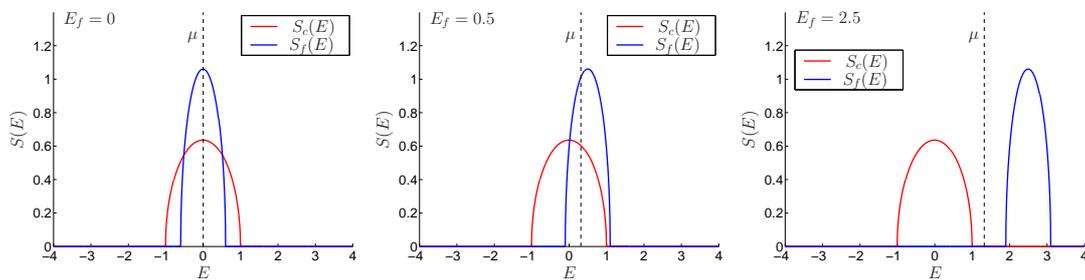


Abbildung 20: Spektralichten der c - und f -Elektronen im Grenzfall verschwindender Wechselwirkung $U = 0$ mit verschiedenen Bandbreiten $|2t_c| = 2$ und $|2t_f| = 1.2$. Auch hier liegt die Bandmitte des c -Bandes bei $E_c = 0$ und die des f -Bandes stets bei E_f . Im Unterschied zu Abbildung 19 liegt das chemische Potential für halbe Füllung nun nicht mehr im Schnittpunkt bzw. in der Lückenmitte der beiden Bänder. Auch hier beträgt die Temperatur $T = 0.001$.

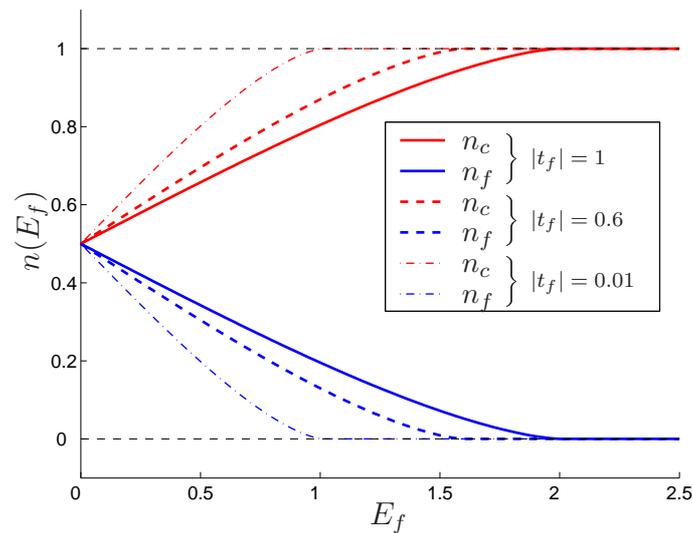


Abbildung 21: Mittlere Besetzungsdichten n_c , n_f des c - und f -Bandes in Abhängigkeit von der f -Level-Energie E_f im Grenzfall $U = 0$ für verschiedene f -Bandbreiten.

Für das qualitative Verhalten der Besetzungszahlen in Abhängigkeit von E_f macht es im Grenzfall $U = 0$ keinen Unterschied, ob die Bänder gleich oder verschieden breit sind, was in Abbildung 21 auf der vorherigen Seite noch einmal explizit wiedergegeben wird: Im symmetrischen Fall $E_f = 0$ sind beide Bänder unabhängig vom Verhältnis ihrer Bandbreiten stets zur Hälfte besetzt ($n_c = n_f = 0.5$). Erhöht man E_f , so nimmt die Besetzung des c -Bandes kontinuierlich zu, gleichzeitig nimmt die Besetzung des f -Bandes infolge der Forderung nach halber Füllung ab, bis schließlich das c -Band voll gefüllt und das f -Band leer ist ($n_c = 1, n_f = 0$). Je schmaler dabei das f -Band, desto steiler werden diese Valenzübergänge.

Die Ergebnisse für den exakt lösbaren Grenzfall $U = 0$ sind unabhängig von der Form der gewählten Modellzustandsdichte und natürlich ebenso unabhängig vom gewählten Mean-Field-Verfahren zum Entkoppeln der Wechselwirkung.

6.1.2 Korreliertes Zwei-Bänder-Modell im Grenzfall $P_{cf} = 0$

Wie bereits im Kapitel 4.3 dargelegt wurde, stellt ein Zustand mit homogener Ladungsverteilung und verschwindender Polarisation immer eine Lösung der Bewegungsgleichungen für die Einteilchen-Greenfunktionen dar, gleich ob man eine Wechselwirkung zuläßt oder nicht. Für diese Art von Lösung wird im Abschnitt über Phasendiagramme die Bezeichnung „Lösungstyp 1“ eingeführt. Jede anderer Lösungstyp hat sich an diesem zu messen; erst der Vergleich der freien Energien (bzw. der inneren Energien für $T = 0$) entscheidet darüber, welche Phase energetisch favorisiert und damit physikalisch am wahrscheinlichsten wird. Aus diesem Grunde soll dieser Lösungstyp hier kurz vorgestellt werden.

Dazu setzen wir repräsentativ eine endliche Wechselwirkung $U = 0.8$ an, betrachten wieder den Niedrigtemperaturfall und untersuchen die Abhängigkeit von der f -Level-Energie E_f . Abbildung 22 auf der nächsten Seite zeigt in Analogie zur Abbildung 19 auf der vorherigen Seite die Spektraldichten $S_c(E)$ und $S_f(E)$ von c - und f -Elektronen für gleiche Bandbreiten ($t_c = t_f = 1$). Im qualitativen Verhalten zeigt sich kein Unterschied zum Grenzfall $U = 0$: Im symmetrischen Fall $E_f = 0$ liegen c - und f -Band deckungsgleich aufeinander, für mittlere Werte von E_f überlappen die Bänder und für hinreichend großes E_f bildet sich eine Bandlücke.

Bei genauerem Hinsehen erkennt man jedoch, daß das c -Band nun um $E = E_c + \frac{U}{2}$ lokalisiert ist. Im symmetrischen Fall stellt dieser Punkt auch die Bandmitte des f -Bandes dar. Bei endlichen Werten von E_f jedoch liegt das Bandzentrum des f -Bandes bei $E = E_f + n_c U$, wie dem mittleren und rechten Diagramm der Abbildung zu entnehmen ist. Die Bänder werden somit durch die Wechselwirkung verschoben, aber es ändert sich nichts Grundsätzliches in ihrer Gestalt. Mit den Bändern verlagert sich auch das chemische Potential entsprechend.

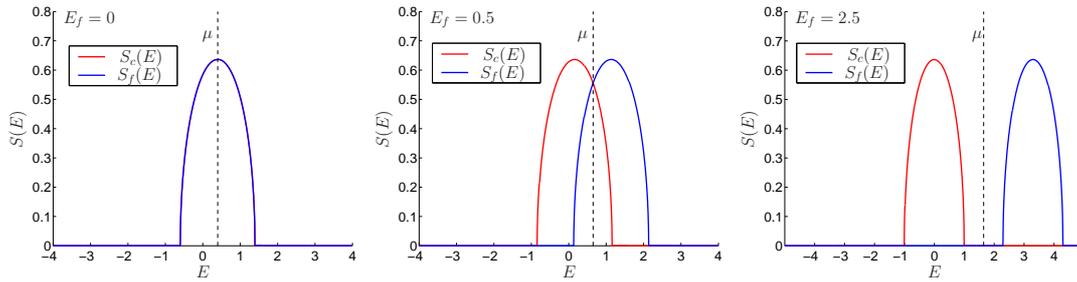


Abbildung 22: Spektraldichten der c - und f -Elektronen für endliche Wechselwirkung $U = 0.8$ mit gleichen Bandbreiten $|2t_c| = |2t_f| = 2$. Die Bandmitte des c -Bandes liegt jetzt bei $E = E_c + U/2$. Im symmetrischen Fall $E_f = 0$ ist das f -Band um $E = E_f + U/2$, im asymmetrischen Fall ($E_f \neq 0$) um $E = E_f + n_c U$ zentriert. Die Temperatur beträgt $T = 0.001$.

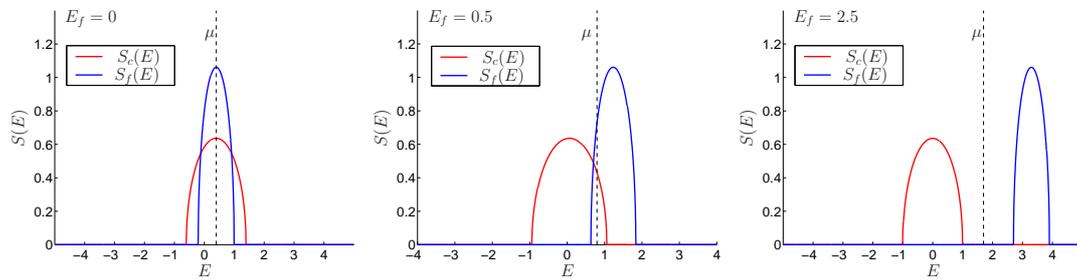


Abbildung 23: Spektraldichten der c - und f -Elektronen für endliche Wechselwirkung $U = 0.8$ mit verschiedenen Bandbreiten ($t_c = 1, t_f = 0.6$) für $T = 0.001$

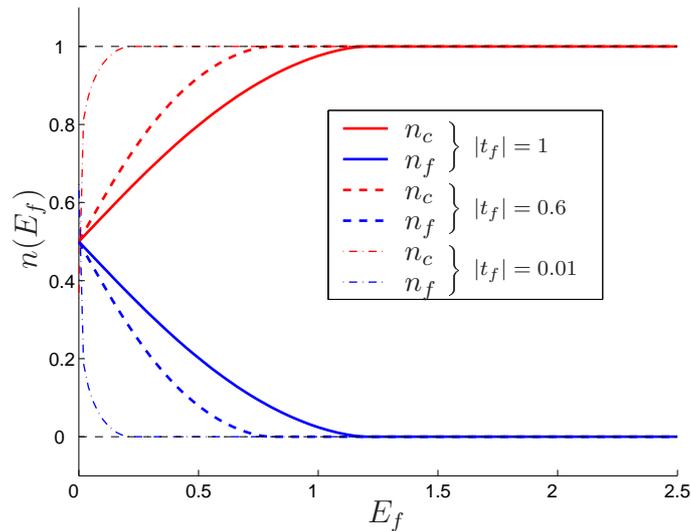


Abbildung 24: Mittlere Besetzungsdichten n_c, n_f des c - und f -Bandes in Abhängigkeit von der f -Level-Energie E_f im Fall endlicher Wechselwirkung $U = 0.8$ für verschiedene f -Bandbreiten

In Abbildung 23 ist die mit Abbildung 20 vergleichbare Situation mit verschiedenen Bandbreiten ($t_c = 1$, $t_f = 0.6$) dargestellt. Auch in diesem Fall bewirkt die Wechselwirkung lediglich einen Shift der Bänder. Die Besetzungsdichten des c - und f -Bandes verhalten sich qualitativ gleich, d. h. es findet ein Valenzübergang von halber Besetzung zu vollen c -Band und leerem f -Band statt (vgl. Abbildung 24 auf der vorherigen Seite). Im Vergleich zur ausgeschalteten Wechselwirkung vollzieht sich dieser Übergang allerdings bei niedrigeren E_f -Werten, die Übergänge werden also steiler. Insbesondere erhält man nahe $t_f = 0$ (schmales f -Band) einen nahezu sprunghaften Übergang von der Halb- zur Vollbesetzung.

6.2 Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Temperatur T

Wie schon in Kapitel 2.5.8 dargelegt, überwiegt in einem System bei tiefen Temperaturen die Ordnungstendenz (kleine innere Energie) und bei hohen Temperaturen die Unordnungstendenz (hohe Entropie). Alle eingeführten Ordnungsparameter werden also beim Übergang von tiefen zu hohen Temperaturen einen Phasenübergang von der geordneten in die ungeordnete Phase vollziehen. In diesem Abschnitt werden die numerischen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des CDW-Ordnungsparameters und der c - f -Polarisation vorgestellt. Dabei wird untersucht, wie sich die Phasenübergänge mit den Modellparametern des erweiterten FKM verschieben.

6.2.1 c - f -Polarisation

Grundlage der Berechnungen für die c - f -Polarisation P_{cf} im homogenen Fall bildet die Startwertkonfiguration vom Lösungstyp 2 (zur Definition siehe Kapitel 6.4), d. h. wir fordern Translationsinvarianz und schließen damit die Koexistenz einer CDW-Phase aus.

a) Symmetrischer Fall ($E_f = 0$)

Abbildung 25 auf der nächsten Seite zeigt die Polarisation P_{cf} zwischen c - und f -Band als Funktion der Temperatur T für verschiedene Werte der Wechselwirkung U . Für jeden endlichen Wert von U findet man einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung mit einer wurzelförmigen Singularität am Übergangspunkt. Je stärker dabei die Wechselwirkung, desto höher die kritische Temperatur T_C , an der der Phasenübergang stattfindet. Bei genauerem Hinsehen entnimmt man Abbildung 25, daß für $U \leq 0.2$ kein Phasenübergang bzw. keine endliche Polarisation mehr erkennbar ist. Dies ist numerisch bedingt, da der Temperaturnullpunkt einen endlichen Wert (zweifache Energieauflösung) hat.

Ergänzend haben wir die Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_C von der Wechselwirkung untersucht. In Abbildung 26 auf der nächsten Seite ist der Verlauf von $T_c(U)$ im symmetrischen Fall exemplarisch für mittlere f -Bandbreite $t_f = -0.4$ dargestellt. Dabei wurde die numerische Grenze für den Phasenübergang $|P_{cf}| \rightarrow 0$ bei drei verschiedenen

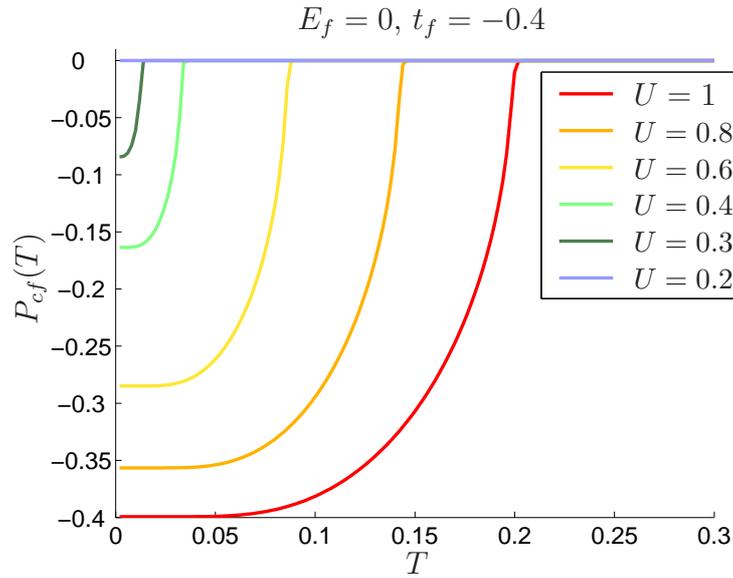


Abbildung 25: c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion der Temperatur im symmetrischen Fall ($E_f = 0$) für verschiedene Werte der Wechselwirkung U . Dargestellt ist repräsentativ ein Fall mit endlicher f -Bandbreite, hier $t_f = -0.4$. Für jeden endlichen Wert von U findet man einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung (bis auf numerische Genauigkeit). Je stärker die Wechselwirkung U , um so ausgedehnter ist die ferroelektrische Phase mit $P_{cf} \neq 0$.

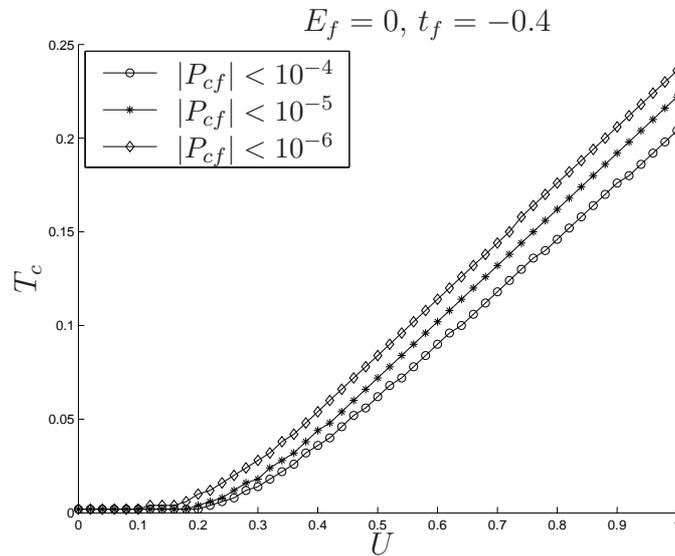


Abbildung 26: Kritische Temperatur T_c des Phasenübergangs für die c - f -Polarisation in Abhängigkeit der Wechselwirkung U . Dargestellt ist der symmetrische Fall $E_f = 0$ bei mittlerer Bandbreite $t_f = -0.4$. Für $U \rightarrow 0$ klingt $T_c(U)$ exponentiell ab, bis die numerische Grenze $T_{min} = 0.002$ erreicht ist. Für größere U -Werte verläuft die Funktion linear.

Werten gesetzt. Für $U \rightarrow 0$ stellt sich analog zur BCS-Theorie ein exponentieller Verlauf ein, bei größeren U verhält sich $T_c(U)$ linear. An diesem Bild erkennt man auch die numerischen Grenzen: Liegt der Wert der kritischen Temperatur T_C für ein gegebenes U unterhalb des numerischen Minimums für T (hier 0.002), d. h. gilt $T_c \leq T_{min}$, so kann für dieses U keine endliche Polarisierung mehr gefunden werden, und die P_{cf} -Kurve zeigt ein scheinbar „kritisches“ U .

Des Weiteren haben wir untersucht, wie sich die Polarisierung verhält, wenn man bei endlicher Wechselwirkung U das Verhältnis der Bandbreiten von c - und f -Band ändert. Dazu haben wir einen recht hohen Wert für die Wechselwirkung ($U = 0.8$) gewählt. Anschließend haben wir die f -Bandbreite angefangen von $t_f = -1$ bis hin zu positiven t_f -Werten variiert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 27 auf der nächsten Seite dargestellt.

Man sieht auf den ersten Blick, daß sich die kritische Temperatur des Phasenübergangs in Abhängigkeit von der (halben) f -Bandbreite t_f nicht so monoton verhält wie in Abhängigkeit von der Wechselwirkung U . Für schmale, negative f -Bandbreite verbreitert sich der Bereich endlicher c - f -Polarisierung zunächst zu höheren Temperaturen hin (vgl. Abbildung 27 oben). Unterhalb von $|t_f| = 0.4$ jedoch findet eine Umkehr statt, und der Bereich mit $P_{cf} \neq 0$ verschiebt sich wieder zu niedrigeren Temperaturen. In Abbildung 27 unten wird die Variation von t_f beginnend bei -0.2 fortgesetzt. Am Grenzpunkt $t_f = 0$ des unendlichen schmalen f -Bandes verändert der Phasenübergang geringfügig seine Form. Insbesondere nimmt die Polarisierung hier größere Absolutwerte für $T \rightarrow 0$ an. Dieser Effekt hält auch für kleine positive t_f an, bis die f -Bandbreite ca. ein Zehntel der c -Bandbreite erreicht. Erst dann nimmt der Absolutbetrag der Polarisierung am Temperaturnullpunkt ab. Unterdessen setzt sich der bei $t_f = -0.4$ begonnene Trend fort, daß die Polarisationsphase kleiner wird. Die kritische Temperatur T_C verschiebt sich stetig zu niedrigeren Temperaturen hin, bis sie bei einem kritischen Wert von t_f verschwindet. Dieser t_f -Wert ist erwartungsgemäß *positiv* (siehe Diskussion in Abschnitt 2.5.9). Weisen c - und f -Band die gleiche Krümmungsrichtung und damit die Hoppingelemente t_c und t_f gleiches Vorzeichen auf, so ist die Ausbildung einer effektiven Hybridisierungslücke energetisch nicht so nutzbringend wie im Falle entgegengesetzter Bandkrümmungen.

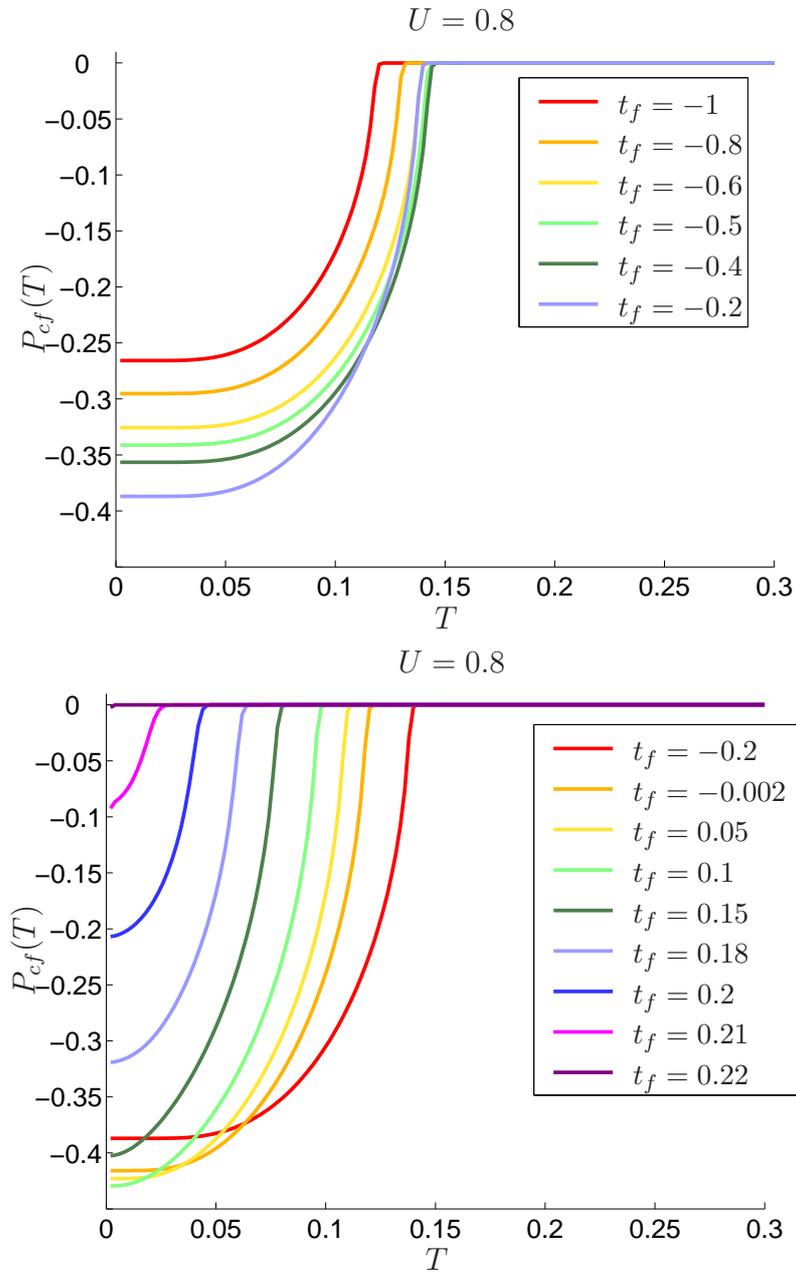


Abbildung 27: c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion der Temperatur im symmetrischen Fall ($E_f = 0$) für verschiedene Werte der f -Bandbreite t_f . Repräsentativ wurde ein Fall mit stärkerer Wechselwirkung $U = 0.8$ gewählt und die c -Bandbreite $t_c = 1$ fixiert. Beginnend bei $t_f = -1$ verbreitert sich die ferroelektrische Phase zunächst bis ca. $t_f = -0.4$ (siehe Abb. oben). Dort wird ein Umkehrpunkt erreicht. Bei weiterer Erhöhung von t_f wird die ferroelektrische Phase zusehends kleiner (siehe Abb. unten), bis sie schließlich bei kleinem positivem t_f -Wert ganz verschwindet. Für $T \rightarrow 0$ erreicht die Polarisation ihren höchsten Absolutbetrag bei schmalen f -Bandbreiten.

b) Asymmetrischer Fall ($E_f \neq 0$)

In Abhängigkeit von E_f verhält sich die kritische Temperatur T_C des Phasenübergangs wieder monoton, vgl. dazu Abbildung 28. Die höchste kritische Temperatur besitzt der symmetrische Fall $E_f = 0$. Dort ist die ferroelektrische Phase am weitesten ausgedehnt. Bei Verschiebung zu höheren E_f -Werten wird der Bereich endlicher c - f -Polarisation kontinuierlich kleiner, bis er bei einer kritischen f -Level-Energie E_f , hier ca. 0.7, verschwindet. Ein solches kritisches E_f muß es geben, denn mit zunehmendem E_f entfernt sich der Bandmittelpunkt des f -Bandes immer weiter von dem des c -Bandes. Irgendwann ist der Punkt erreicht, ab dem es keinen Bandüberlapp mehr gibt, und spätestens hier schließt sich die Hybridisierungslücke, da keine Wechselwirkung mehr zwischen c - und f -Elektronen wirken kann. Für kleinere Wechselwirkungen U findet man aber durchaus einen E_f -Bereich, bei dem ein Bandüberlapp (Halbmetallphase) energetisch günstiger wird, bevor sich die Hybridisierungslücke ganz schließt. Auf entsprechende Ergebnisse wird im Abschnitt über Phasendiagramme näher eingegangen.

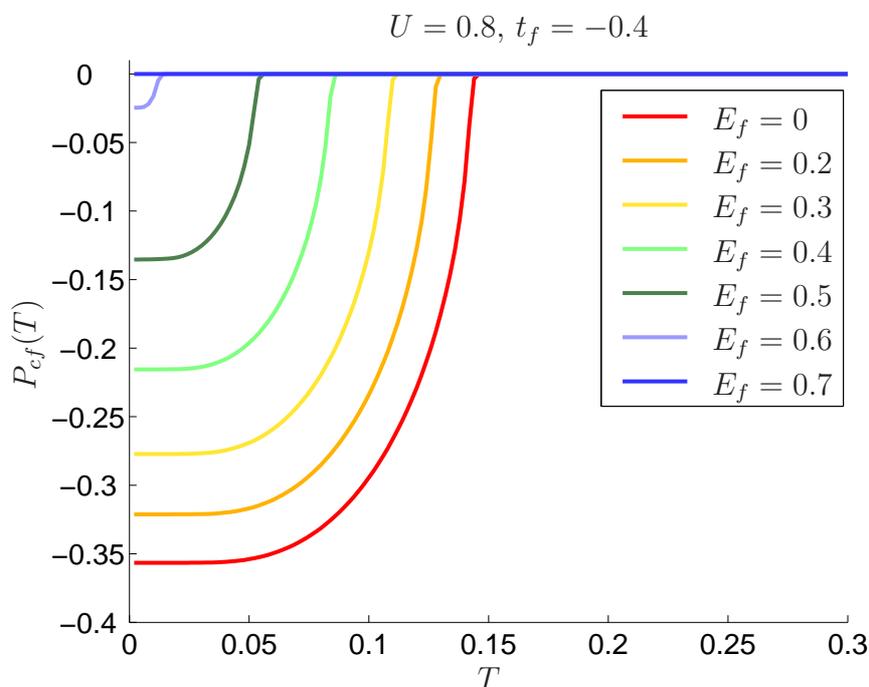


Abbildung 28: c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion der Temperatur T bei endlicher Bandbreite $t_f = -0.4$ und stärkerer Wechselwirkung $U = 0.8$ für verschiedene Werte der f -Level-Energie E_f . Die ferroelektrische Phase wird mit zunehmendem E_f stetig kleiner, bis sie schließlich an der Bandüberlapp-Grenze verschwindet.

Ergänzend sind Abbildung 29 auf der nächsten Seite c - und f -Besetzungsdichten als Funktion der Temperatur im asymmetrischen Fall $E_f = 0.2$ aufgetragen. Dabei zeigt sich im Vergleich zwischen ferroelektrischer Phase und unpolarisierter Phase ($P_{cf} = 0$) ein etwas unterschiedlicher Verlauf. Am Phasenübergang tritt in den Besetzungsdichten infolgedessen ein Knick auf, an dem sie dann aber erwartungsgemäß in die unpolarisierte Lösung münden.

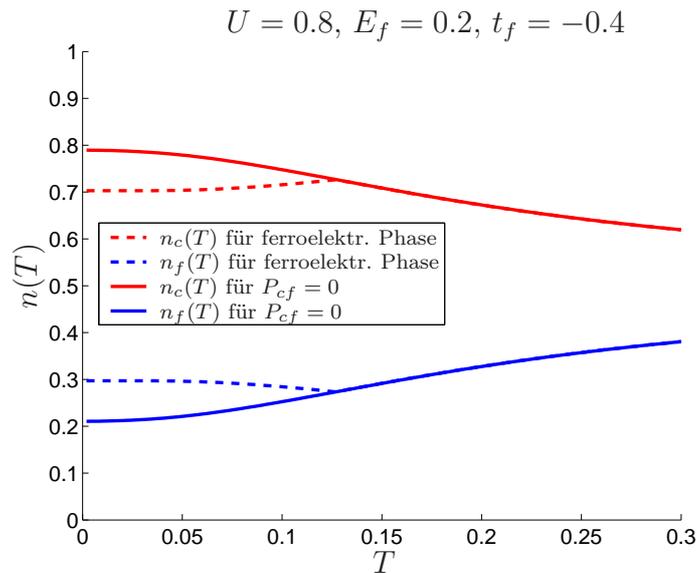


Abbildung 29: Besetzungsdichten der c - und f -Elektronen als Funktion der Temperatur im Vergleich zwischen ferroelektrischer und unpolarisierter Phase. Dargestellt ist der asymmetrische Fall $E_f = 0.2$ für Wechselwirkung $U = 0.8$ und mittlere f -Bandbreite $t_f = -0.4$.

Schließlich illustriert die Bilderreihe in [Abbildung 30](#) das Verhalten der Spektraldichten $S_c(E)$ und $S_f(E)$ von c - und f -Elektronen beim ferroelektrischen Phasenübergang. Dargestellt ist der Parametersatz $U = 0.8$, $t_f = -0.4$ im asymmetrischen Fall $E_f = 0.2$. Am numerischen Temperaturnullpunkt $T = 0.002$ erkennt man deutlich die Hybridisierungslücke in beiden Bändern. Da das chemische Potential μ innerhalb dieser Lücke liegt und gleichzeitig die Polarisation P_{cf} einen von Null verschiedenen Wert hat, kann man nicht nur von einer *ferroelektrischen Phase*, sondern auch von einem *exzitonischen Isolator* sprechen. Erhöht man die Temperatur, so schließt sich die Hybridisierungslücke allmählich, bis sie bei der kritischen Temperatur T_c verschwindet. Oberhalb der kritischen Temperatur, in der unpolarisierten Phase mit $P_{cf} = 0$, überlappen die Bänder ungestört. Dies entspricht dann der *halbmetallischen Phase*.

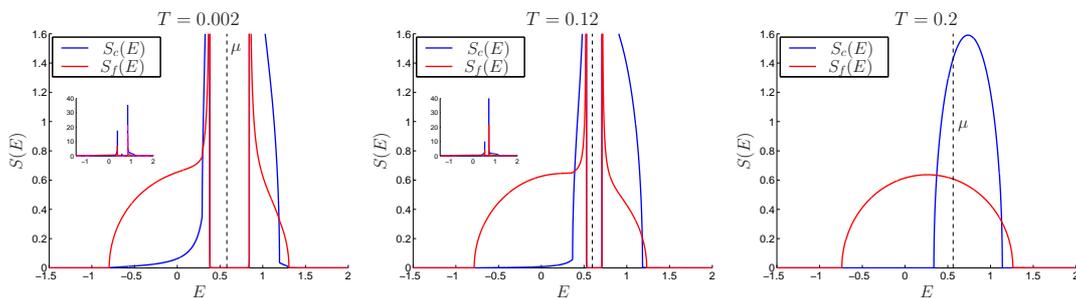


Abbildung 30: Spektraldichten $S_c(E)$, $S_f(E)$ der c - und f -Elektronen beim ferroelektrischen Phasenübergang. Die Bilderreihe zeigt den asymmetrischen Fall $E_f = 0.2$ mit Wechselwirkung $U = 0.8$ und mittlerer f -Bandbreite $t_f = -0.4$. Die Hybridisierungslücke des Grundzustandes schließt sich kontinuierlich, es findet ein Übergang vom exzitonischen Isolator zum Halbmetall statt.

6.2.2 Antiferroelektrische Phase

Wie wir in Abschnitt 2.5.9 bewiesen haben, stellt die antiferroelektrische Phase eine gleichberechtigte, selbstkonsistente Lösungsform des erweiterten FKM in Hartree-Fock-Näherung dar. Dort haben wir überdies festgestellt, daß das erweiterte FKM eine *Antisymmetrie in t_f* bezüglich der c - f -Polarisationen auf den Untergittern besitzt. Durch die Transformation $t_f \rightarrow -t_f$ sowie die Abbildungen $P_{cf}^B \rightarrow -P_{cf}^B$ und $P_{cf}^A \rightarrow P_{cf}^A$ gelangt man von der antiferroelektrischen in die ferroelektrische Phase und umgekehrt. Damit stimmt ein ferroelektrischer Phasenübergang für einen negativen t_f -Wert gerade genau mit einem der Zweige eines antiferroelektrischen Phasenübergangs für den entsprechenden positiven t_f -Wert überein. In Abbildung 31 wird dies am Beispiel $t_f = \pm 0.4$ demonstriert.

Daher verwundert es nicht, daß sich die antiferroelektrischen Phasenübergänge in Abhängigkeit von T völlig äquivalent zu den ferroelektrischen verhalten, wenn man die FKM-Modellparameter variiert. Als Beispiel soll hier stellvertretend die Variation der Wechselwirkung U dienen. Abbildung 32 auf der nächsten Seite zeigt die Polarisationen P_{cf}^A und P_{cf}^B auf den beiden Untergittern A, B für verschiedene Werte von U im asymmetrischen Fall $E_f = 0.3$. Je kleiner die Wechselwirkung, desto schmaler wird der Temperaturbereich, auf dem die antiferroelektrische Phase existiert. Die kritische Temperatur wird mit zunehmendem U größer und zeigt aufgrund der Äquivalenz den gleichen Verlauf wie bei der ferroelektrischen Phase.

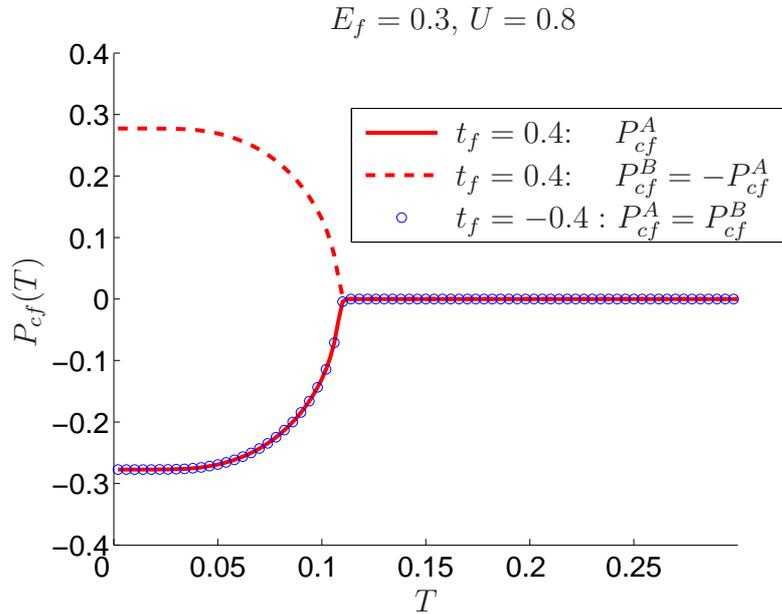


Abbildung 31: Ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phasenübergang $P_{cf}^{A,B}(T)$ im Vergleich für $U = 0.8$. Dargestellt ist der allgemeinere asymmetrische Fall $E_f = 0.3$ mit mittlerer f -Bandbreite $t_f = \pm 0.4$. Der ferroelektrische Phasenübergang für negatives t_f entspricht einem der Zweige für positives t_f .

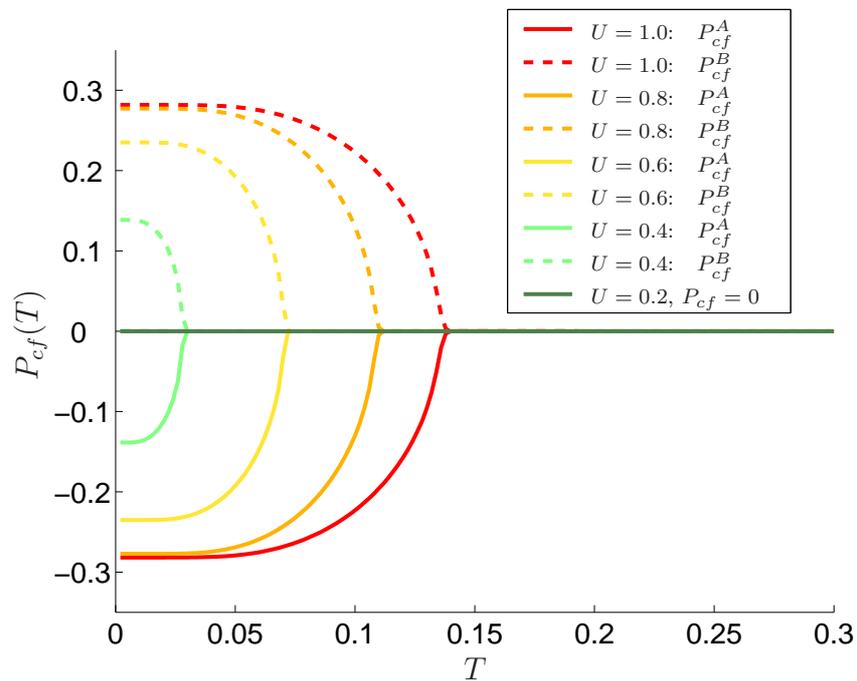


Abbildung 32: Antiferroelektrische Phasenübergänge $P_{cf}^{A,B}(T)$ für verschiedene Wechselwirkungen U im asymmetrischen Fall $E_f = 0.3$ mit mittlerer Bandbreite $t_f = 0.4$. Aufgrund der Antisymmetrie bezüglich t_f verhalten sich antiferroelektrische und ferroelektrische Phasenübergänge gleich.

6.2.3 CDW-Ordnungsparameter

Bei der Berechnung der CDW-Ordnungsparameter m_c und m_f haben wir Lösungstyp 4 (siehe Abschnitt 6.4) zugrundegelegt und damit eine inhomogene Polarisation auf dem AB -Untergitter ausgeschlossen. In Abhängigkeit von der Temperatur erhält man in allen Fällen einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung.

a) Symmetrischer Fall ($E_f = 0$)

Wir betrachten zunächst den symmetrischen Fall $E_f = 0$ für eine endliche Bandbreite $t_f = -0.4$ und variieren die Wechselwirkung U . In Abbildung 33 ist der Ordnungsparameter $m_c = n_c^B - n_c^A$ als Funktion der Temperatur T für verschiedene Werte der Wechselwirkung U dargestellt. Wie schon bei der c - f -Polarisation stellt sich erwartungsgemäß für (fast) jedes endliche U ein kontinuierlicher Phasenübergang zweiter Ordnung ein. Auch dieser Phasenübergang besitzt eine wurzelartige Singularität am Übergangspunkt. Je stärker die Wechselwirkung U , desto breiter ist der Temperaturbereich, den die CDW-Phase umfaßt. Nahe dem Temperaturnullpunkt wird der CDW-Ordnungsparameter konstant. Für die Differenz der f -Besetzungsdichten $m_f = n_f^B - n_f^A$ erhält man wegen (2.63) ein vergleichbares Bild mit komplementärem Vorzeichen.

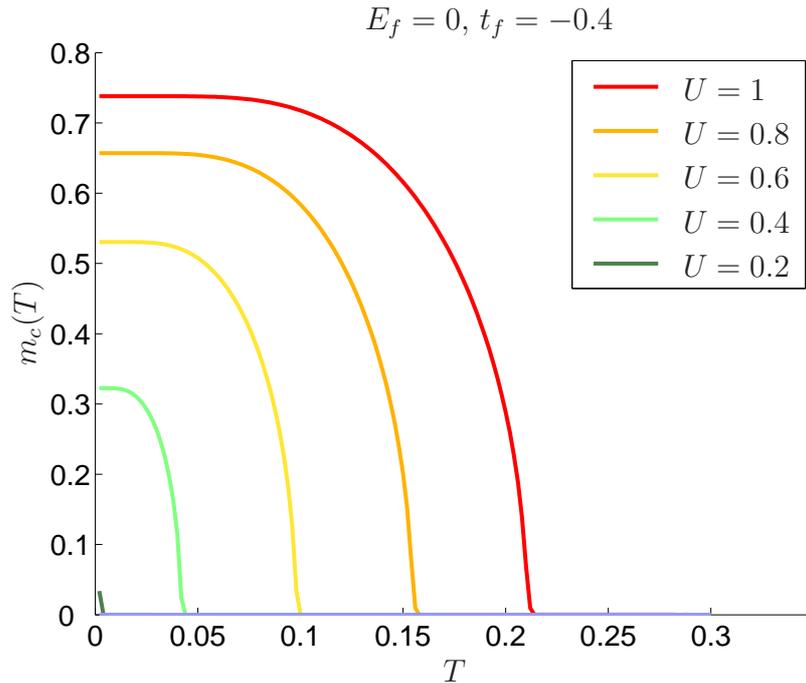


Abbildung 33: CDW-Ordnungsparameter $m_c(T) = n_c^B(T) - n_c^A(T)$ im symmetrischen Fall $E_f = 0$ bei endlicher Bandbreite $t_f = -0.4$. Für jeden endlichen Wert der Wechselwirkung U erhält man einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung. Je stärker die Wechselwirkung U , desto ausgedehnter die CDW-Phase. Nahe $T = 0$ ist der Ordnungsparameter m_c nahezu konstant.

Passend zu diesem Ordnungsparameter haben wir in Abbildung 34 die Besetzungsdichten der c - und f -Elektronen als Funktion der Temperatur T für die beiden Untergitter A und

B aufgetragen. Beim Übergang in die homogene Phase nehmen die Besetzungsdichten die für den symmetrischen Fall typischen Werte $n_c = n_f = 0.5$ an.

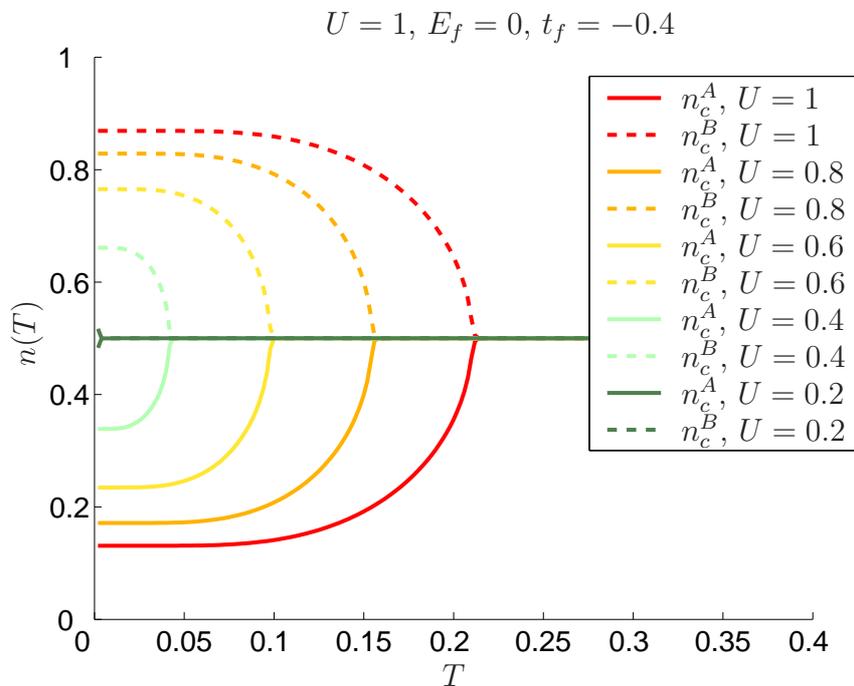


Abbildung 34: Besetzungsdichten $n_c^{A,B}$ und $n_f^{A,B}$ der c - und f -Elektronen auf den Untergittern A, B in Abhängigkeit der Temperatur T . Dargestellt ist der symmetrische Fall $E_f = 0$, so daß die Besetzungsdichten in der homogenen Phase ihre typischen Werte $n_c = n_f = 0.5$ gleicher Füllung annehmen.

Auch für den CDW-Ordnungsparameter haben wir die Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c von der Wechselwirkung U untersucht. Das Ergebnis ist in [Abbildung 35](#) auf der nächsten Seite für drei verschiedene Schwellwerte des CDW-Phasenübergangs dargestellt. Ganz analog wie beim ferroelektrischen Phasenübergang für P_{cf} erkennt man einen kontinuierlichen Abfall der kritischen Temperatur T_c auf den numerischen Nullpunkt. Dies legt den Schluß nahe, daß es auch beim CDW-Ordnungsparameter ein „Phasenübergang“ in Abhängigkeit von der Wechselwirkung U mit einem kritischen Wert U_c ein Artefakt der Numerik endlicher Temperaturen ist.

Nun geben wir eine feste Wechselwirkung $U = 0.8$ vor und variieren die f -Bandbreite t_f . Der CDW-Phasenübergang existiert für alle $t_f \in \{-1, \dots, +1\}$. Der Temperaturbereich mit Ladungsüberstruktur ($m_c \neq 0$) wird um so breiter, je schmaler das f -Band ist, siehe hierzu die [Abbildung 36](#). Ferner erkennt man, daß sich die CDW-Phase im Gegensatz zur ferroelektrischen Phase vollständig *symmetrisch* bezüglich einer Transformation $t_f \rightarrow -t_f$ verhält.

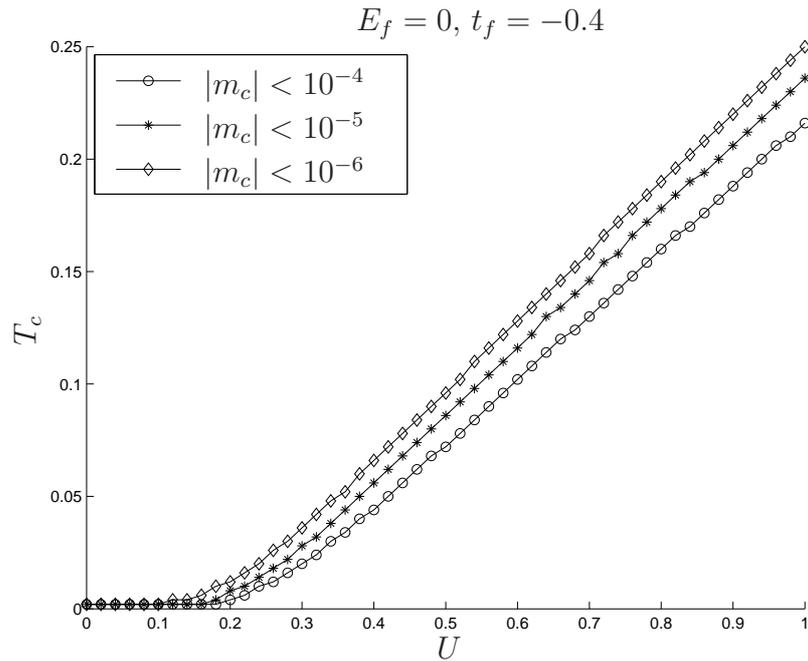


Abbildung 35: Kritische Temperatur T_c des CDW-Phasenübergangs in Abhängigkeit der Wechselwirkung U für den symmetrischen Fall $E_f = 0$. Wie schon bei der c - f -Polarisation fällt die kritische Temperatur kontinuierlich auf den numerischen Temperaturnullpunkt ab.

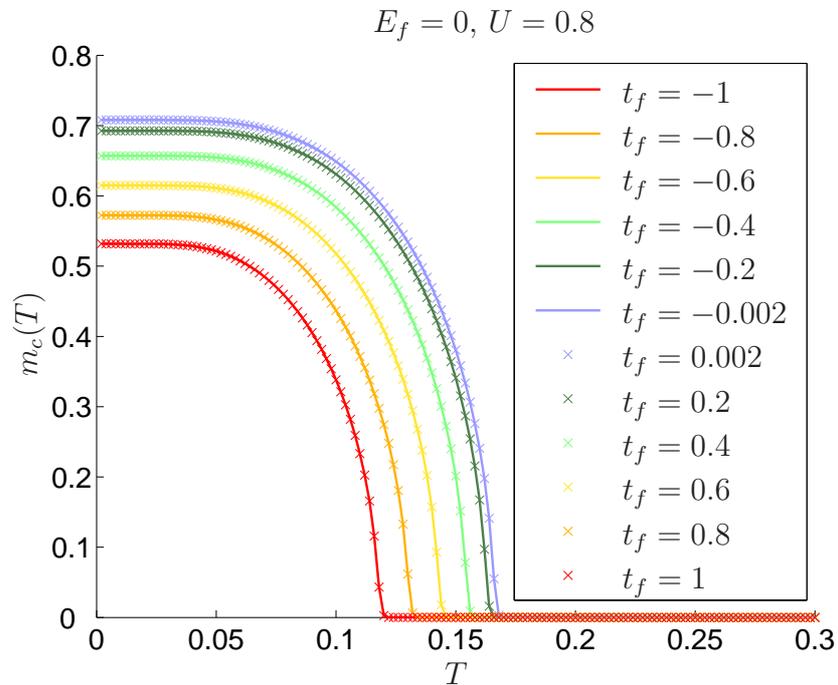


Abbildung 36: CDW-Ordnungsparameter $m_c(T)$ im symmetrischen Fall für verschiedene Werte von t_f

Trägt man den Ordnungsparameter m_c als Funktion der Temperatur T für verschiedene f -Level-Energien auf (vgl. Abbildung 37), so macht sich der Effekt bemerkbar, daß ab einem bestimmten E_f -Wert kein Überlapp mehr zwischen c - und f -Band vorhanden ist. Dann bricht die CDW-Phase abrupt zusammen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der temperaturabhängige Phasenübergang nahe dem kritischen E_f -Wert so steil wird, daß man von einem Phasenübergang erster Ordnung sprechen kann.

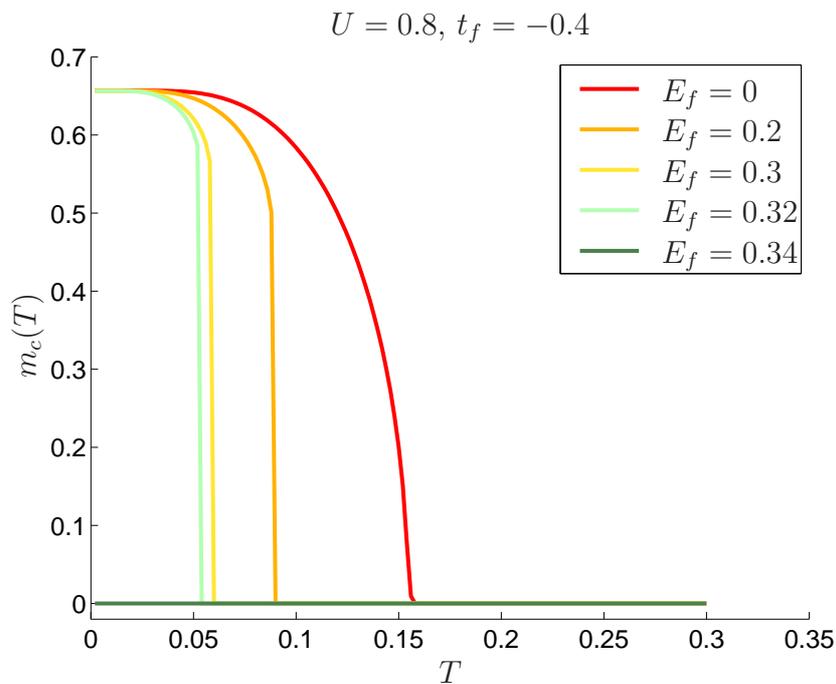


Abbildung 37: CDW-Ordnungsparameter $m_c(T)$ bei gegebenem U für verschiedene Werte von E_f . Ab einem kritischen Wert der f -Level-Energie bricht die CDW-Phase schlagartig zusammen.

Schließlich haben wir wieder eine Bilderserie zum Verhalten der Spektraldichten von c - und f -Elektronen beim CDW-Phasenübergang zusammengestellt. In Abbildung 38 ist die Entwicklung der Spektraldichten für den symmetrischen Fall $E_f = 0$ gezeigt mit unserer Standardwechselwirkung $U = 0.8$ und f -Bandbreite $t_f = -0.4$. Die durchgezogenen Linien stehen hierbei für Untergitter A und die gestrichelten Linien für Untergitter B . Bei $T = 0$ unterscheidet sich die c -Spektraldichte für Untergitter A spiegelsymmetrisch um $E = 0$ von der c -Spektraldichte auf Untergitter B , gleiches gilt für die f -Spektraldichten $S_f^A(E)$ und $S_f^B(E)$. Insgesamt gibt es innerhalb beider Bänder eine Lücke, innerhalb derer das chemische Potential liegt – hier beim symmetrischen Fall speziell bei $\mu = \frac{U}{2} = 0.4$. Der CDW-Grundzustand ist also ein *isolierender* Zustand. Wird die Temperatur erhöht, so schließt sich die Lücke kontinuierlich, und die beiden Bänder nähern sich ihren homogenen Formen an. Oberhalb einer kritischen Temperatur haben c - und f -Band wieder ihre ungestörte Gestalt mit Bandüberlapp und sind jeweils halb gefüllt, was einem (halb-)metallischen Zustand entspricht.

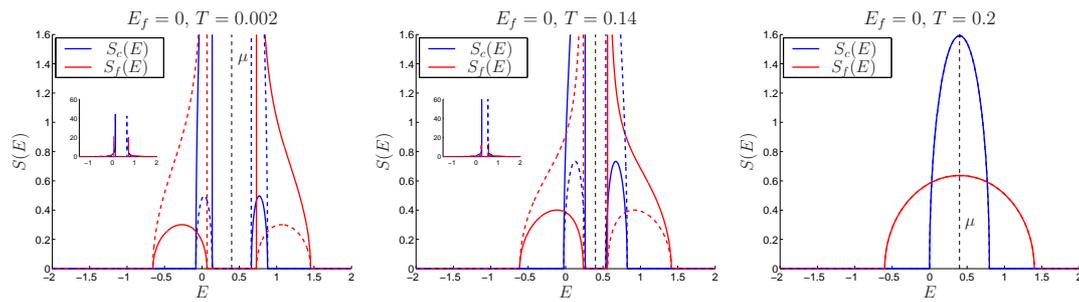


Abbildung 38: Spektraldichten $S_c(E)$, $S_f(E)$ der c - und f -Elektronen beim CDW-Phasenübergang im symmetrischen Fall $E_f = 0$ für $U = 0.8$ und $t_f = -0.4$. Die durchgezogenen Linien stellen die Spektraldichten auf Untergitter A dar, die gestrichelten bezeichnen die Spektraldichten auf Untergitter B .

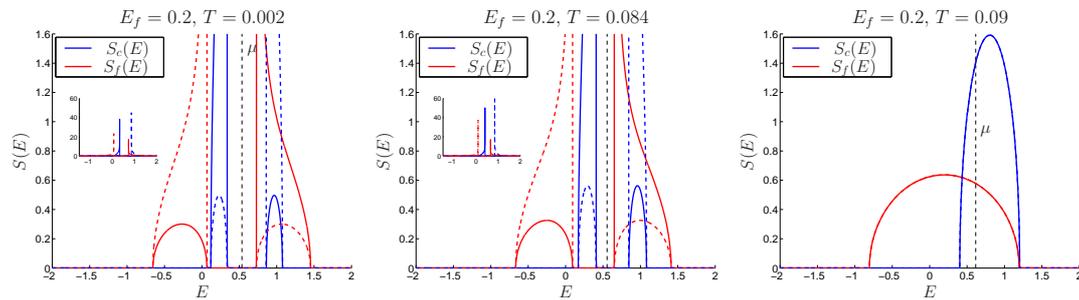


Abbildung 39: Spektraldichten $S_c(E)$, $S_f(E)$ der c - und f -Elektronen beim CDW-Phasenübergang im asymmetrischen Fall $E_f = 0.2$. Auch hier wurde $U = 0.8$ und $t_f = -0.4$ gewählt.

b) Asymmetrischer Fall ($E_f \neq 0$)

Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für den asymmetrischen Fall $E_f = 0.2$, der in der darunterliegenden Abbildung 39 gezeigt wird. c - und f -Band verhalten sich wie im symmetrischen Fall, nur mit dem Unterschied, daß die Bandschwerpunkte nun gegeneinander verschoben sind. Dadurch wird die effektive Intrabandlücke für $T = 0$ kleiner als im symmetrischen Fall. Auch hier schließt sich die Lücke kontinuierlich bei Erhöhung der Temperatur, und das System geht in einen homogenen, halbmetallischen Zustand über.

6.3 Phasenübergänge in Abhängigkeit von den Modellparametern ($T = 0$)

6.3.1 Wechselwirkung U

Im vorigen Abschnitt haben wir temperaturabhängige Phasenübergänge der c - f -Polarisation und des CDW-Ordnungsparameters unter Variation der Modellparameter des erweiterten FKM untersucht. In den bisher diskutierten Ergebnissen spiegelt sich wieder, daß die lokale Abstoßung U zwischen c - und f -Elektronen die treibende Kraft für alle auftretenden Ordnungsphänomene darstellt. In diesem Abschnitt betrachten wir die Abhängigkeit der Ordnungsparameter von dieser Wechselwirkung genauer. Dabei konzentrieren wir uns auf den *Grundzustand* des Systems, also auf den Grenzfall tiefer Temperaturen $T \rightarrow 0$.

a) Symmetrischer Fall ($E_f = 0$)

Abbildung 40 auf der nächsten Seite zeigt die c - f -Polarisation als Funktion der Wechselwirkung U im symmetrischen Fall $E_f = 0$ für verschiedene f -Bandbreiten t_f . Für die Berechnungen wurde Lösungstyp 2 (homogen-ferroelektrisch, zur Definition vgl. Abschnitt 6.4) zugrundegelegt. Die Form der Kurven legt einen ferroelektrischen Phasenübergang mit einem kritischen Wert U_c der Wechselwirkung nahe. Bereits im vorigen Kapitel über temperaturabhängige Phasenübergänge haben wir jedoch erörtert, daß es sich tatsächlich *nicht* um einen echten Phasenübergang, sondern um einen *numerischen* Effekt handelt, der durch das Rechnen mit einem endlichen Temperaturnullpunkt verursacht wird. Vielmehr ist in Abhängigkeit der Wechselwirkung ein kontinuierliches Abklingen zu erwarten, insbesondere im BCS-Grenzfall ($E_f = E_c$, $t_f = -t_c$). In Czycholl (2000) wurde für den Ordnungsparameter Δ der BCS-Theorie bei $T = 0$ ein exponentieller Abfall als Funktion von U analytisch abgeleitet. Da der BCS-Ordnungsparameter Δ gerade dem exzitonischen Erwartungswert $\langle c^\dagger f \rangle$ im erweiterten FKM entspricht, wäre zumindest für die Kurve mit $t_f = -1$ in Abbildung 40 ein kontinuierliches Abklingen zu erwarten gewesen. Aber auch hier macht sich das endliche Temperaturminimum bemerkbar.

b) Asymmetrischer Fall ($E_f \neq 0$)

In Abbildung 41 auf der nächsten Seite findet man den ferroelektrischen Ordnungsparameter P_{cf} als Funktion von U für verschiedene Werte der f -Level-Energie E_f wieder exemplarisch am Fall eines mittelbreiten f -Bandes mit $t_f = -0.4$ dargestellt. Auch im asymmetrischen Fall beobachtet man das numerisch bedingte Verschwinden der Polarisation bei endlichem U für $T < T_c$. Da die Wechselwirkung das f -Band proportional zu U zu höheren Energien hin verschiebt, beobachten wir für große E_f einen abrupten Übergang der ferroelektrischen Phase in die unpolarisierte Phase bei einem kritischen U -Wert. Ab diesem Wert hat sich das f -Band so weit gegenüber dem c -Band verschoben, daß kein Bandüberlapp mehr vorliegt. Der Effekt wird natürlich um so stärker, je schmaler das f -Band ist. Falls die freie Energie als Funktion von U am Übergangspunkt einen Knick aufweist, liegt hier ein Phasenübergang vor.

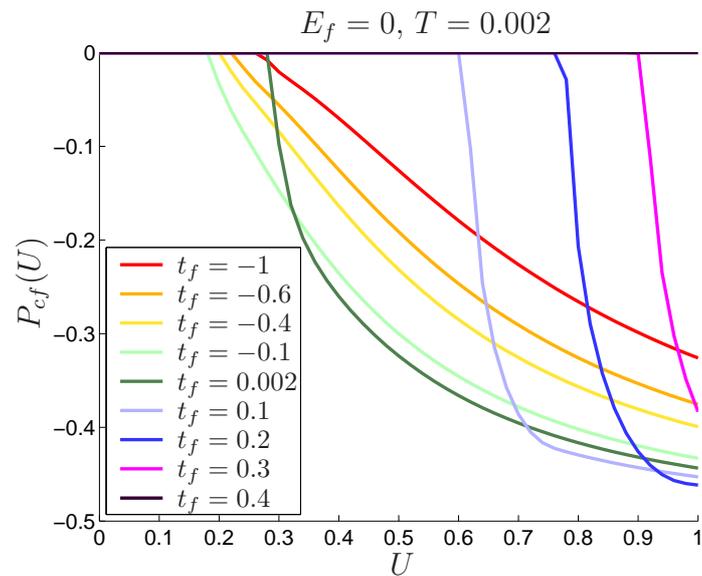


Abbildung 40: Polarisation P_{cf} am (numerischen) Temperaturnullpunkt $T = 0.002$ als Funktion der Wechselwirkung U im symmetrischen Fall für verschiedene f -Bandbreiten. Hier wäre eigentlich ein kontinuierliches Abklingen zu erwarten gewesen, das Rechnen mit einer endlichen Temperatur induziert jedoch ein „kritisches“ U , auch im BCS-Grenzfall $t_f = -1$.

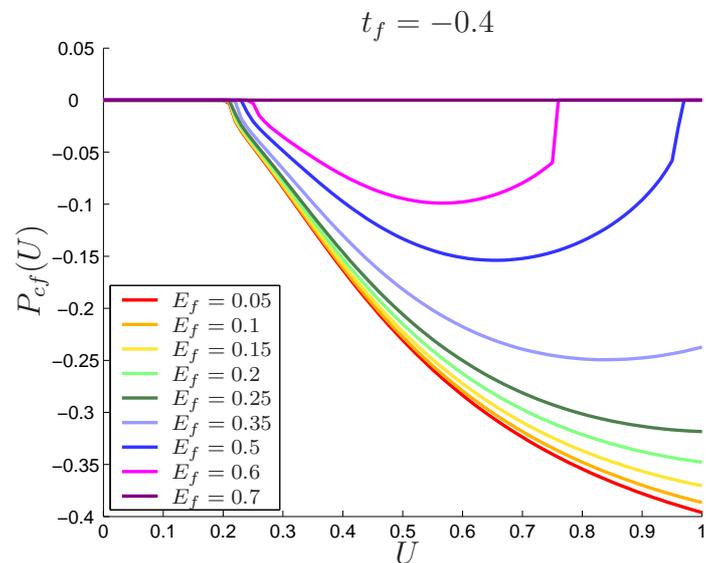


Abbildung 41: Polarisation P_{cf} als Funktion der Wechselwirkung U für verschiedene Werte von E_f bei mittlerer Bandbreite $t_f = -0.4$. Betrachtet wird der Grundzustand für $T = 0.002$. Das endliche Temperaturminimum führt auch im asymmetrischen Fall zu „Pseudo-Phasenübergängen“. Bei hohen E_f -Werten bzw. U -Werten kommt es zu einem abrupten Übergang in die unpolarisierte Phase, da die Bänder irgendwann nicht mehr überlappen.

Pickt man sich einen festen, asymmetrischen E_f -Wert heraus, so beobachtet man ein „Zusammenziehen“ der ferroelektrischen Phase auf einen immer kleiner werdenden Bereich endlicher Wechselwirkung, wenn man die f -Bandbreite von negativen zu positiven t_f hin variiert (siehe dazu Abbildung 42). Da für positives t_f die Bildung einer Hybridisierungslücke energetisch ungünstig wird, gibt es einen Schwellwert für die f -Bandbreite, oberhalb dessen die Polarisation verschwindet.

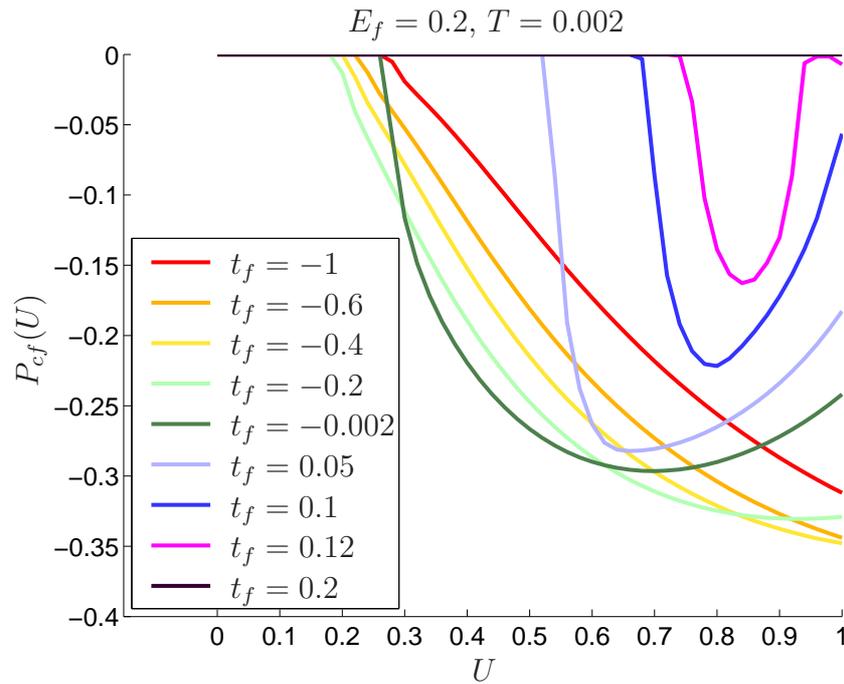


Abbildung 42: Polarisation P_{cf} als Funktion für der Wechselwirkung U mit asymmetrischem $E_f = 0.2$ für verschiedene f -Bandbreiten t_f . Beim Übergang zu positiven t_f -Werten zieht sich die ferroelektrische Phase auf einen immer enger werdenden U -Bereich zusammen und verschwindet schließlich ganz.

6.3.2 f -Level-Energie E_f

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Ordnungsparameter von der f -Level-Energie E_f untersucht. Physikalisch kann E_f als Einfluß eines externen Druckes auf das System interpretiert werden. Die Abbildungen 43 und 44 auf der nächsten Seite zeigen, daß die c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion der f -Level-Energie einen kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung durchläuft. Je stärker dabei die Wechselwirkung U bzw. je schmaler das f -Band wird, desto kleiner wird die ferroelektrische Phase, d. h. der Bereich endlicher, spontaner Polarisation. Ab einem kritischen positiven t_f -Wert verschwindet die ferroelektrische Phase schließlich ganz, wie wir bereits in den Diskussionen vorangegangener Abschnitte bemerkt haben.

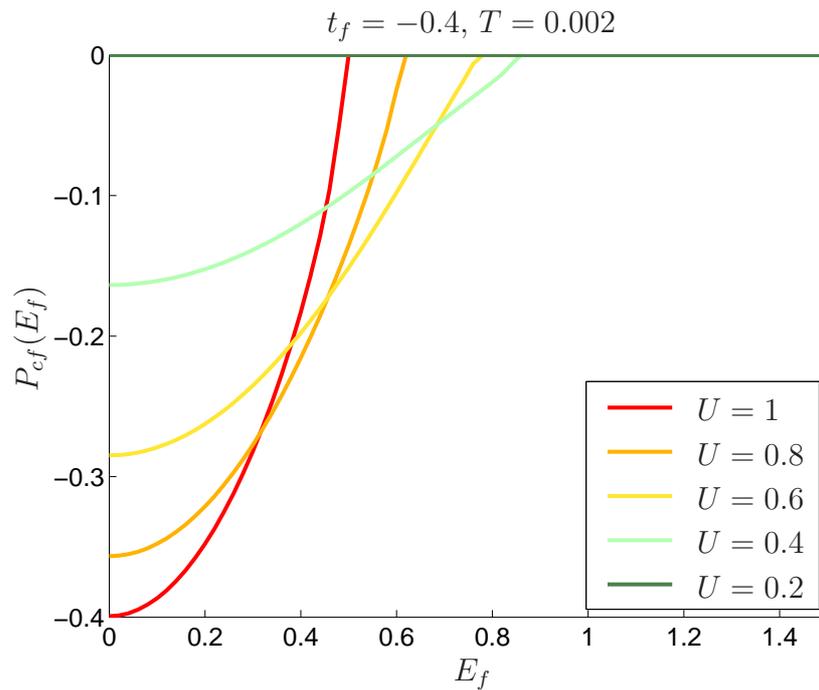


Abbildung 43: Polarisation P_{cf} als Funktion der f -Level-Energie E_f für verschiedene Werte U der Wechselwirkung U

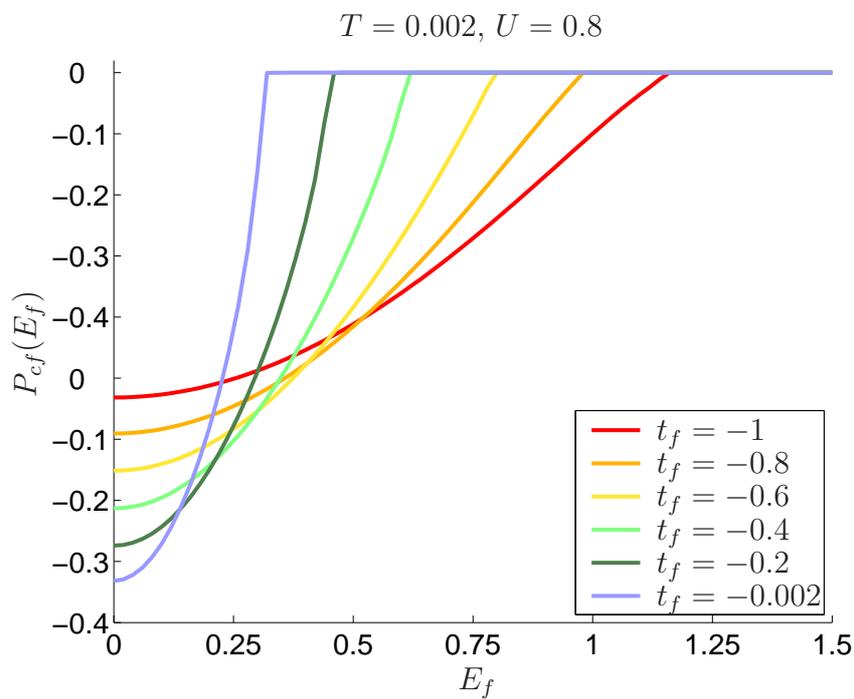


Abbildung 44: Polarisation P_{cf} in Abhängigkeit der f -Level-Energie für verschiedene f -Bandbreiten t_f . Je schmäler das f -Band wird, um so kleiner wird die ferroelektrische Phase, bis sie für einen kritischen positiven t_f -Wert schließlich verschwindet.

Zur Illustration des antiferroelektrischen Übergangs in Abhängigkeit von E_f dient die Abbildung 45. Hier wird noch einmal die Äquivalenz zwischen ferroelektrischem Phasenübergang für negative t_f auf der einen Seite und antiferroelektrischem Phasenübergang für positive t_f auf der anderen Seite deutlich.

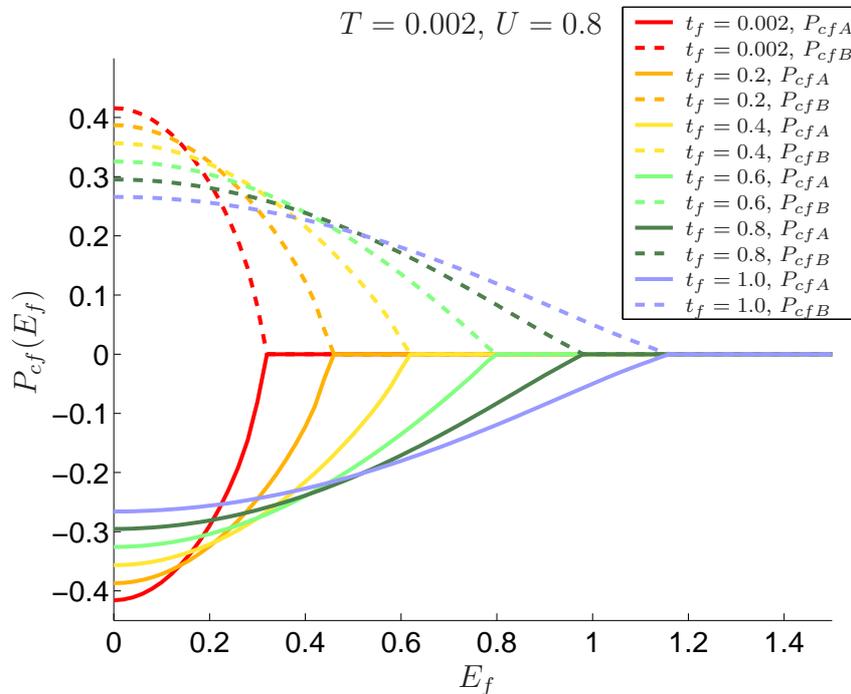


Abbildung 45: Polarisation $P_{cf}^{A,B}$ in Abhängigkeit von der f -Level-Energie E_f auf den Untergittern A und B für verschiedene f -Bandbreiten t_f . Der antiferroelektrische Phasenübergang verhält sich für positive t_f äquivalent zum ferroelektrischen für negative t_f -Werte.

Während die c - f -Polarisation einen Phasenübergang zweiter Ordnung durchläuft, finden wir beim CDW-Ordnungsparameter m_c in Abhängigkeit von der f -Level-Energie E_f einen diskontinuierlichen *Phasenübergang erster Ordnung*, wie in der Abbildung 46 auf der nächsten Seite für verschiedene Werte der f -Bandbreite t_f deutlich zu erkennen ist. Ausgehend vom symmetrischen Fall $E_f = 0$ bleibt der Ordnungsparameter zunächst konstant, bis er bei einem kritischen E_f -Wert abrupt auf Null abfällt. Je schmaler dabei das f -Band, um so breiter wird die inhomogene CDW-Phase auf dem E_f -Bereich. In der Abbildung wird zudem noch einmal hervorgehoben, daß sich die CDW-Phase symmetrisch gegenüber dem Vorzeichen des f - f -Hoppings verhält.

Zur weiteren Anschauung dient die Abbildung 47 auf der nächsten Seite. Dort sind für verschiedene t_f -Werte die inhomogenen Besetzungsdichten der c -Elektronen auf den beiden Untergittern A und B dargestellt. Bei Erhöhung von E_f bleiben die Besetzungsdichten zunächst mit jeweils verschiedenen Werten auf den Untergittern konstant. Bei einem kritischen Wert der f -Level-Energie kommt es zu einem diskontinuierlichen Phasenübergang erster Ordnung, und die Besetzungsdichten springen in ihre homogenen Lösungen mit $m_c = 0$, die am kontinuierlichen Verlauf gegen die Besetzungsdichte $n_c = 1$ zu identifizieren sind.

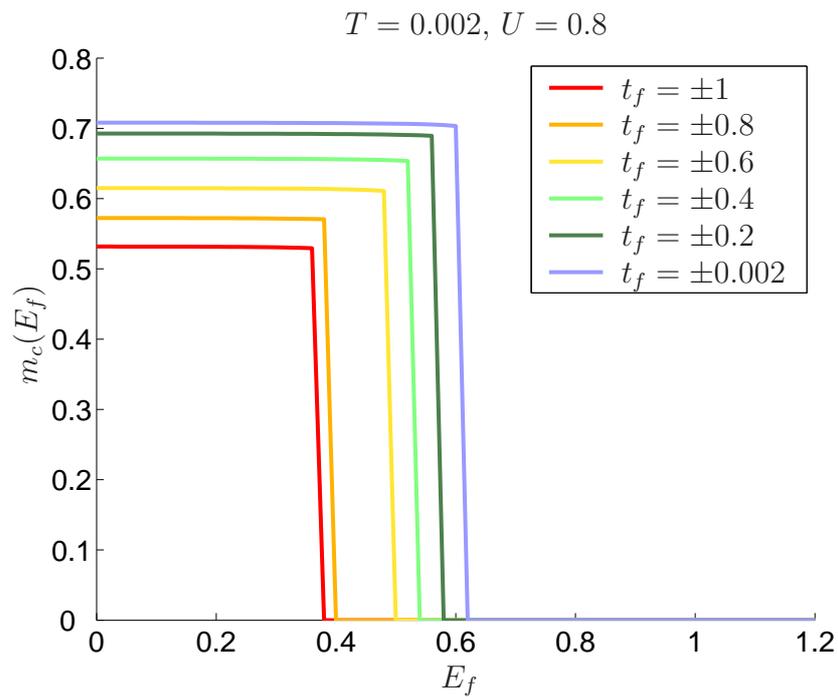


Abbildung 46: CDW-Ordnungsparameter m_c als Funktion der f -Level-Energie für verschiedene Werte der f -Bandbreite t_f . Offensichtlich handelt es sich beim CDW-Phasenübergang um einen Übergang erster Ordnung, der sich symmetrisch bezüglich des Vorzeichens von t_f verhält.

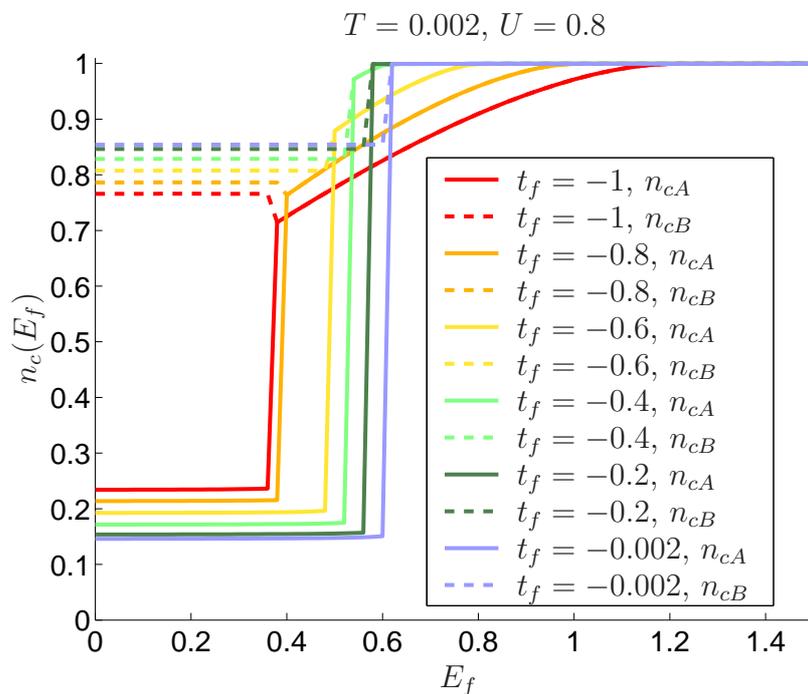


Abbildung 47: Besetzungsdichte der c -Elektronen in Abhängigkeit von der f -Level-Energie im inhomogenen Fall für verschiedene f -Bandbreiten t_f

6.3.3 f -Bandbreite t_f

In diesem letzten Abschnitt über die Abhängigkeit der Ordnungsparameter von den Modellparametern wollen wir uns noch der f -Bandbreite t_f widmen. Die Abbildungen 48 und 49 demonstrieren noch einmal eindrucksvoll die Antisymmetrie der Polarisation bezüglich des f - f -Hoppings. Die ferroelektrischen Phasenübergänge für negative t_f sind äquivalent zu den antiferroelektrischen Phasenübergängen für positive t_f . Wie bei der f -Level-Energie E_f handelt es sich hierbei um kontinuierliche Phasenübergänge zweiter Ordnung. Nähert man sich dem kritischen t_f -Wert, ab welchem eine (anti-)ferroelektrische Phase offenbar energetisch ungünstig für das System wird, so werden die Übergänge zwar immer steiler, es bleibt jedoch bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung. Es gibt also eine obere (untere) Schranke für die kritischen t_f -Werte der Phasenübergänge. Oberhalb bzw. unterhalb dieser Schranke existiert keine (anti-)ferroelektrische Phase.

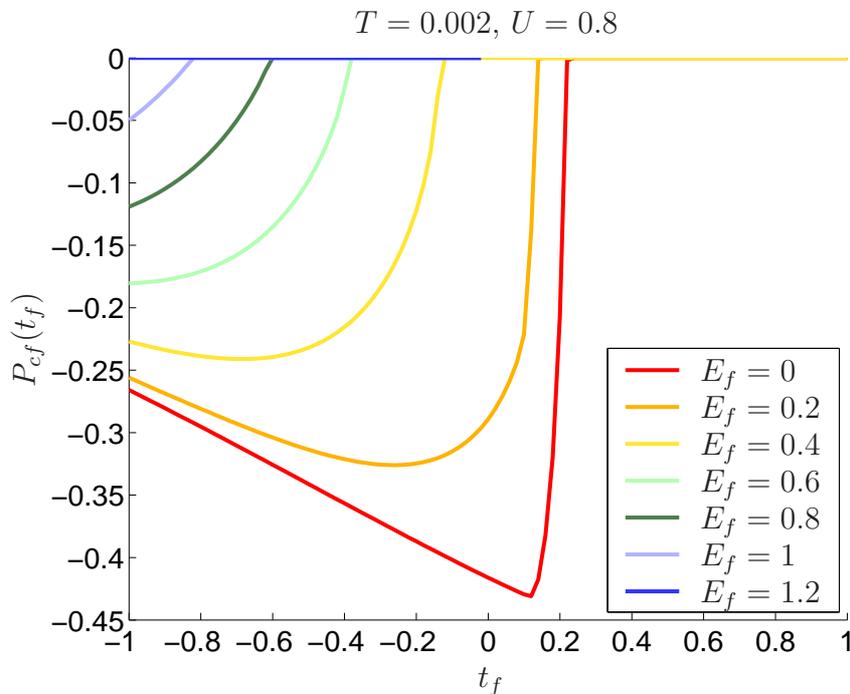


Abbildung 48: Polarisation P_{cf} in Abhängigkeit von der f -Bandbreite t_f für verschiedene Werte der f -Level-Energie E_f . Es handelt sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung, der nahe einer oberen Schranke für t_f in einen Phasenübergang erster Ordnung übergeht. Oberhalb dieser Schranke existiert keine ferroelektrische Phase mehr.

Der CDW-Ordnungsparameter hängt symmetrisch von t_f ab, wie die Abbildung 50 auf der nächsten Seite für den Fall $E_f = 0$ noch einmal verdeutlicht. Da die Besetzungsdichten auf den Untergittern A und B auch für E_f -Werte, die nahe bei Null liegen, konstant bleiben (siehe Abbildung 47 auf der vorherigen Seite), erhält man für asymmetrische E_f -Werte identische Kurven, bis die CDW-Phase bei einer kritischen f -Level-Energie zusammenbricht.

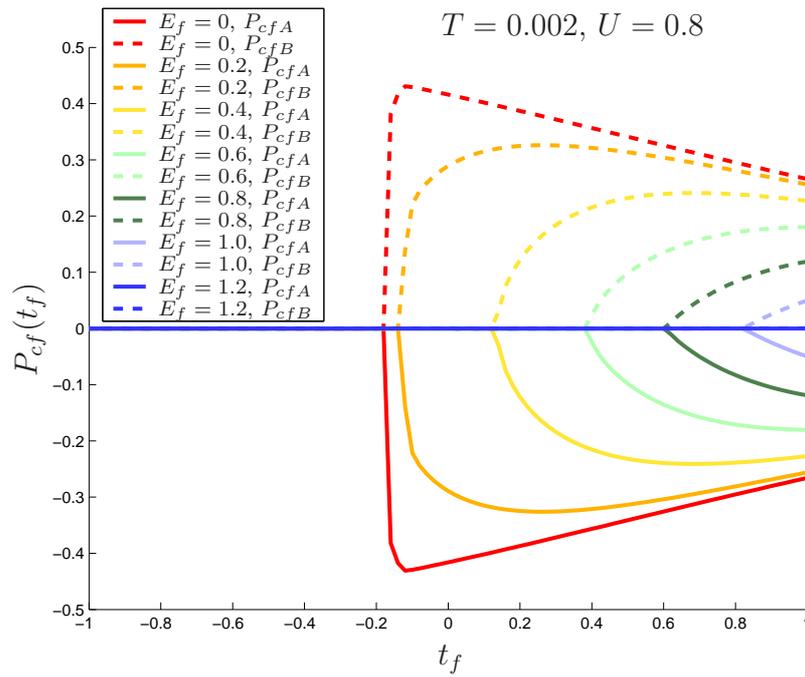


Abbildung 49: Polarisation $P_{cf}^{A,B}$ in Abhängigkeit von der f -Bandbreite t_f für verschiedene Werte der f -Level-Energie in Analogie zu Abbildung 48. Die antiferroelektrischen Phasenübergänge verhalten sich genauso wie die ferroelektrischen für negative t_f -Werte. Entsprechend der Antisymmetrie bzgl. t_f gibt es hier eine untere Schranke, unterhalb derer die antiferroelektrische Phase nicht mehr existiert.

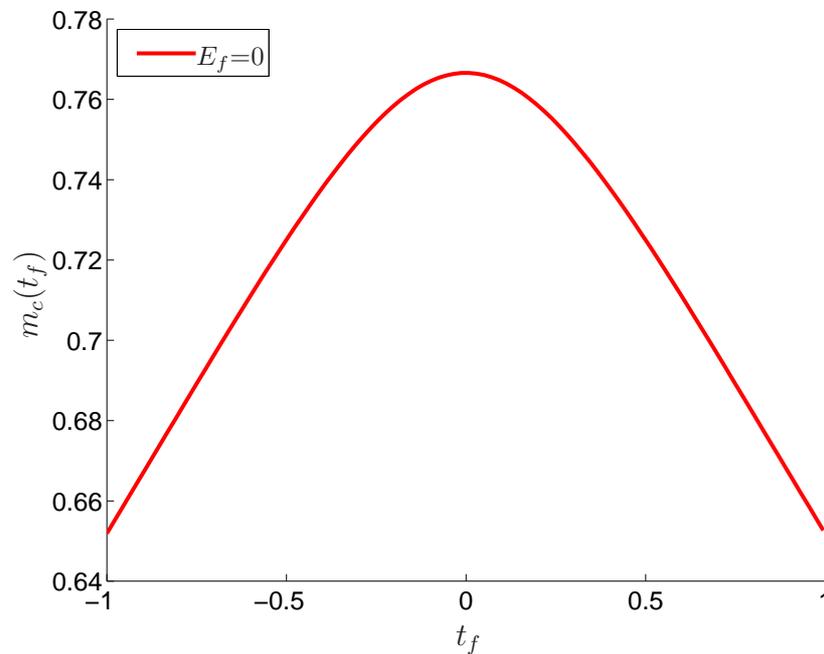


Abbildung 50: CDW-Ordnungsparameter in Abhängigkeit von der f -Bandbreite im symmetrischen Fall $E_f = 0$. Die Kurve verläuft symmetrisch bezüglich t_f . Für asymmetrische E_f -Werte nahe $E_f = 0$ erhält man identische Kurven.

6.4 Phasendiagramme

6.4.1 Vorbemerkungen

Die Erstellung vollständiger Phasendiagramme erwies sich als kniffliges Unterfangen, da gerade die (anti-)ferroelektrische Phase empfindlich auf numerische Voreinstellungen reagierte. Dies ist nicht weiter verwunderlich, denn dort bildeten sich an den Rändern der Spektraldichten zur Bandlücke hin sehr schmale Singularitäten aus, die numerisch schwierig zu integrieren sind. Weiteren Anlaß zu Konvergenzproblemen gab der beobachtete Phasenübergang 1. Ordnung von der inhomogenen CDW-Phase in die homogene Phase. Entsprechend wurde viel numerisches Fingerspitzengefühl benötigt, um Energieauflösung, Abbruchbedingungen und die Anpassung des chemischen Potentials für den geforderten Fall halber Füllung so zu tarieren, daß sich in endlicher Rechenzeit ein breiter Parameterbereich für das Phasendiagramm abdecken ließ.

Die Frage nach einer möglichen Koexistenz von CDW-Phase und (anti-)ferroelektrischer Phase beantwortete die Numerik ebenfalls in der ihr gemäßen Weise: Sie sprang zwischen „reinphasigen“ Lösungen hin und her. Zahlreiche Stichproben in den verschiedensten Parameterbereichen ergaben, daß das selbstkonsistente Hartree-Fock-Verfahren offenbar nicht in der Lage ist, „gemischtphasige“ Lösungen hervorzubringen. Das bedeutet nicht, daß es prinzipiell keine Koexistenzbereiche gibt. Die selbstkonsistente Rechnung stellt lediglich nicht das geeignete Mittel dar, um diese Möglichkeit zu prüfen. Hier wäre eine analytische Betrachtung, z. B. in Form einer Ginzburg-Landau-Entwicklung der freien Energie in Kombination mit einer Maxwell-Konstruktion angebracht. Letztlich hat das Verfahren aber seine eindeutige Antwort auf die Frage gegeben und Koexistenz numerisch ausgeschlossen.

Eine komplexe, eigenwillige Numerik hat aber nicht immer nur Nachteile. Bei der Analyse der „reinphasigen“ Lösungen, zwischen denen sie nach Belieben zu wechseln pflegte, wurde eine bisher im FKM unbekannte Phase entdeckt: die *antiferroelektrische Phase*, bei der die *c-f*-Polarisation auf den Untergittern *A*, *B* abwechselnd positives und negatives Vorzeichen annimmt. Diese neue Phase ließ sich numerisch stabilisieren, indem entgegengesetzt gleiche Werte der Polarisation auf den Untergittern gefordert wurden. So entpuppte sich scheinbar numerisch Unerwünschtes als interessante Komponente des Phasendiagramms. Die sich anschließende Analyse des erweiterten FKM im Hinblick auf diesen Aspekt förderte schließlich eine weitere Symmetrie des Modells zutage (vgl. Kapitel 2.5.9).

Damit war die weitere Vorgehensweise besiegelt. Die „reinphasigen“ Lösungstypen wurden herausgefiltert und identifiziert. Insgesamt konkurrierten dann vier von ihnen um einen Eintrag ins Phasendiagramm:

Lösungstyp 1:	homogen, unpolarisiert	$n_c^A = n_c^B, n_f^A = n_f^B;$	$P_{cf}^A = P_{cf}^B = 0$
Lösungstyp 2:	homogen, ferroelektrisch	$n_c^A = n_c^B, n_f^A = n_f^B;$	$P_{cf}^A = P_{cf}^B \neq 0$
Lösungstyp 3:	homogen, antiferroelektrisch	$n_c^A = n_c^B, n_f^A = n_f^B;$	$P_{cf}^A = -P_{cf}^B \neq 0$
Lösungstyp 4:	inhomogen, unpolarisiert	$n_c^A \neq n_c^B, n_f^A \neq n_f^B;$	$P_{cf}^A = P_{cf}^B = 0$

Die Lösungstypen lassen sich je nach Besetzung von c - und f -Band noch weiter unterteilen:

- (i) vollbesetztes c -Band $n_c = n_c^A + n_c^B = 1$
- (ii) vollbesetztes f -Band $n_f = n_f^A + n_f^B = 1$
- (iii) teilbesetzte Bänder (*mixed valence regime*) $0 < n_c < 1, 0 < n_f < 1$

Insbesondere kann beim Lösungstyp 1 noch der Fall eintreten, daß c - und f -Band überlappen. Als Kriterium für halbmetallisches Verhalten, welches nur bei Teilbesetzung der Bänder (iii) auftreten kann, wurde der *Bandüberlapp* direkt aus den FKM-Parametern berechnet:

- (iii') Bandüberlapp liegt vor $\implies \Delta_{cf} < 0$, siehe (2.68)

Die Bänder überlappen also genau dann, wenn der Abstand der Bandmitten kleiner ist als die Summe der halben Bandbreiten. Liegt eine homogene, unpolarisierte Lösung mit Bandüberlapp vor, so wird dieser Bereich als *halbmetallische Phase* charakterisiert.

Alle vier Lösungstypen erfüllen die Bedingung halber Füllung, interpretiert als ein Elektron pro Gitterplatz:

$$n_c^A + n_c^B + n_f^A + n_f^B = 2. \quad (6.2)$$

Ferner wurde angenommen, daß jedes Untergitter vollständig besetzt ist:

$$n_c^A + n_f^A = 1, \quad (6.3a)$$

$$n_c^B + n_f^B = 1. \quad (6.3b)$$

6.4.2 t_f - E_f -Phasendiagramme für verschiedene Werte von U

Auf Grundlage der in Kapitel 5 auf Seite 103 hergeleiteten Gleichungen haben wir die innere Energien aller Lösungstypen berechnet und miteinander verglichen, um ein Phasendiagramm des Grundzustands ($T = 0$) für die f -Level-Energie und die f -Bandbreite t_f zu erstellen. Dieses t_f - E_f -Phasendiagramm ist für einen schwächeren Wert der Wechselwirkung $U = 0.4$ in Abbildung 51 auf der nächsten Seite und für einen stärkeren Wert $U = 0.8$ in Abbildung 52 auf Seite 138 dargestellt. Darin spiegeln sich zwei Symmetrien des erweiterten FKM wieder: Zum einen verhalten sich die berechneten Größen symmetrisch um $E_f = 0$, da wir die f -Level-Energie relativ zur Bandmitte $E_c = 0$ des c -Bandes messen. Ein Vorzeichenwechsel $E_f \rightarrow -E_f$ ändert daher nur die Lage der beiden Bänder zueinander und vertauscht ihre Rollen als Valenz- und Leitungsband. Zum anderen erkennt man die Antisymmetrie der c - f -Polarisation bezüglich des f - f -Hoppings t_f . Bei einer Transformation $t_f \rightarrow -t_f$ geht die ferroelektrische in die antiferroelektrische Phase über und umgekehrt.

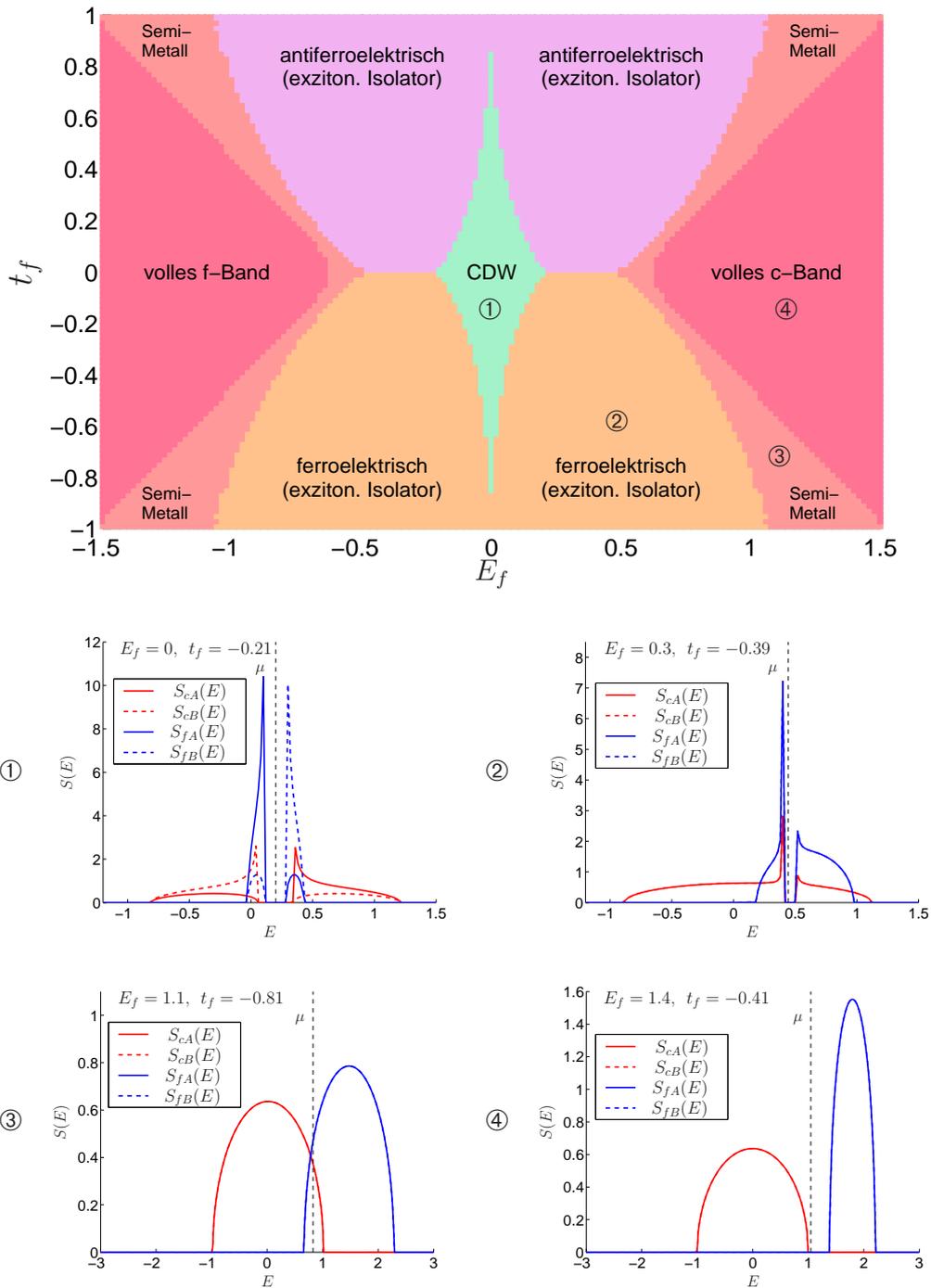
a) mittlere Wechselwirkung $U = 0.4$ 

Abbildung 51: t_f - E_f -Phasendiagramm für mittlere Wechselwirkung $U = 0.4$ und $T = 0.002$. Zur Illustration der Phasen wurden exemplarisch einzelne Spektralrichtungen ausgewählt: ① = inhomogene CDW-Phase, ② = ferroelektrische Phase, ③ = Halbmetallphase, ④ = Bandisolator.

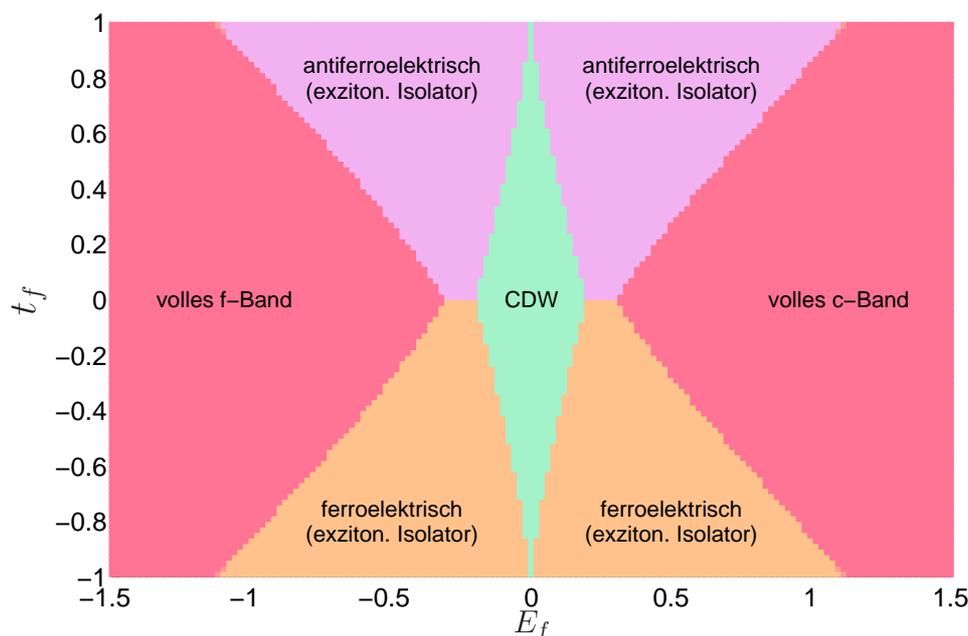
b) stärkere Wechselwirkung $U = 0.8$ 

Abbildung 52: t_f - E_f -Phasendiagramm für stärkere Wechselwirkung $U = 0.8$ und $T = 0.002$. Die halbmetallische Phase verschwindet, so daß die Phasen mit vollgefüllten Bändern direkt in die Polarisationsphasen übergehen.

In der näheren Umgebung des symmetrischen Falls ($E_f = 0$) bildet sich bevorzugt die inhomogene CDW-Phase mit Ladungsüberstruktur aus. Hier ist der Bandüberlapp zwischen c - und f -Band im Verhältnis am größten, und es können daher besonders viele c - und f -Elektronen miteinander wechselwirken. Je mehr Elektronen sich im System abstoßen, desto größer wird offenbar die Tendenz zur Ladungsordnung. Ab einem kritischen Wert der f -Level-Energie verschwindet die CDW-Phase, wobei die CDW-Ordnungsparameter m_c und m_f einen Phasenübergang erster Ordnung durchlaufen. Tatsächlich wechselt das System nun aber nicht gleich in eine völlig ungeordnete Phase, sondern bildet stattdessen eine (anti-)ferroelektrische Ordnung mit spontaner c - f -Polarisation aus. Zur Illustration dieses Vorgangs haben wir repräsentativ vier Punkte aus dem Phasendiagramm für $U = 0.4$ ausgewählt und die zugehörigen Spektraldichten von c - und f -Elektronen dargestellt. In der inhomogenen CDW-Phase nehmen c - und f -Spektraldichte jeweils verschiedene Werte auf den beiden Untergittern A und B an. Insbesondere bildet sich aber eine Intra-Bandlücke in beiden Bändern aus, die diesen Zustand effektiv zu einem Isolator macht. Die Ladungsordnung verschwindet, wenn man sich vom symmetrischen Fall $E_f = 0$ entfernt, nicht aber die Intra-Bandlücke. Sie bleibt in Form einer Hybridisierungslücke in der (anti-)ferroelektrischen Phase bestehen. Erst bei höheren Werten von E_f wird auch die Phase mit spontaner Polarisation energetisch ungünstig, so daß sich bei einem kritischen E_f -Wert ein weiterer Übergang in die homogen-ungepolarisierte Phase vollzieht.

Bei stärkerer Wechselwirkung fällt dieser kritische E_f -Wert offenbar mit dem Punkt zusammen, an dem sich c - und f -Band voneinander trennen und eine endliche Interbandlücke Δ_{cf} bilden. Daher geht die (anti-)ferroelektrische Phase in Abbildung 52 nahtlos in die Bandisolatorphase über, in der jeweils eines der Bänder voll gefüllt ist. Für eine schwächere Wechselwirkung hingegen findet der (anti-)ferroelektrische Phasenübergang noch im Bereich des Bandüberlapps statt, bevor sich c - und f -Band voneinander separieren. Daher erstreckt sich zwischen CDW-Phase und Bandisolatorphasen im Phasendiagramm mit $U = 0.4$ zusätzlich ein halbmetallischer Bereich. Obgleich es sich beim erweiterten FKM um ein denkbar einfaches Modell für korrelierte Elektronen handelt, erhält man also schon für schwache Wechselwirkungen der Elektronen untereinander ein reichhaltiges Phasendiagramm.

Zum Abschluß wollen wir die inneren Energien der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von E_f diskutieren und ihren Verlauf für verschiedene Werte der f -Bandbreite t_f darstellen.

6.5 Innere Energien der Phasen im Vergleich

Zur Erstellung des t_f - E_f -Phasendiagramms für den Grundzustand des Systems haben wir die inneren Energien der verschiedenen Phasen bzw. Lösungstypen miteinander verglichen. Die folgende Abbildung 53 illustriert den Verlauf der inneren Energien in Abhängigkeit von E_f am Beispiel $U = 0.7$ für drei verschiedene negative Werte von t_f . Für hohe Werte der f -Level-Energie stimmen die inneren Energien aller vier Lösungstypen überein. Die entsprechenden Kurven münden – unabhängig von der jeweiligen f -Bandbreite t_f – in die homogen-unpolarisierte Lösung. Dies ist verständlich, da sich das f -Band für $E_f \gg E_c$ weit oberhalb des f -Bandes befindet. In diesem Zustand ist das c -Band voll gefüllt und das f -Band leer (Bandisolator), und es gibt keine Möglichkeit mehr, durch die Wechselwirkung eine geordnete Phase zu erzeugen.

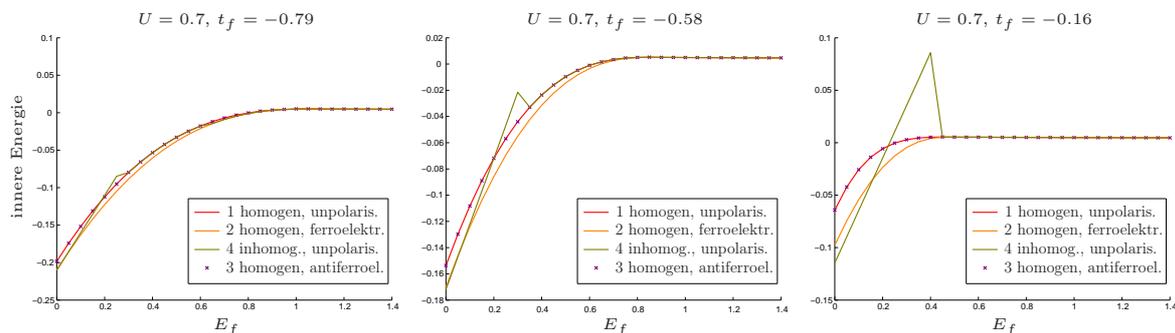


Abbildung 53: Innere Energien der vier Lösungstypen als Funktion der f -Level-Energie E_f bei $U = 0.7$ für drei verschiedene negative Werte von t_f . Nahe dem symmetrischen Fall dominiert die CDW-Phase, es folgt ein weiterer Bereich, in dem die ferroelektrische Phase energetisch am günstigsten ist. Schließlich münden alle Kurven in die homogen-unpolarisierte Lösung.

Im Fall eines breiten f -Bandes ($t_f = -0.79$ in Abbildung 53) gewinnt zunächst die inhomogene CDW-Phase, um dann über einen breiten E_f -Bereich hinweg der ferroelektrischen Phase zu weichen. Verkleinert man die f -Bandbreite, so werden die Unterschiede zwischen den inneren Energien größer. Die ferroelektrische Phase wird deutlich kleiner, und der E_f -Bereich für die CDW-Phase verbreitert sich etwas, wie wir auch schon in den Phasendiagrammen des vorigen Abschnitts gesehen haben. Der Knick in der inhomogenen CDW-Lösung resultiert aus dem entsprechenden Phasenübergang erster Ordnung bezüglich E_f , bei dem die CDW-Phase abrupt in die homogene Phase wechselt. Für negative t_f existiert (außer bei sehr schmalen f -Band) keine antiferroelektrische Phase. Die entsprechende Startwertkonfiguration vom Lösungstyp 3 liefert wieder die unpolarisierte Lösung.

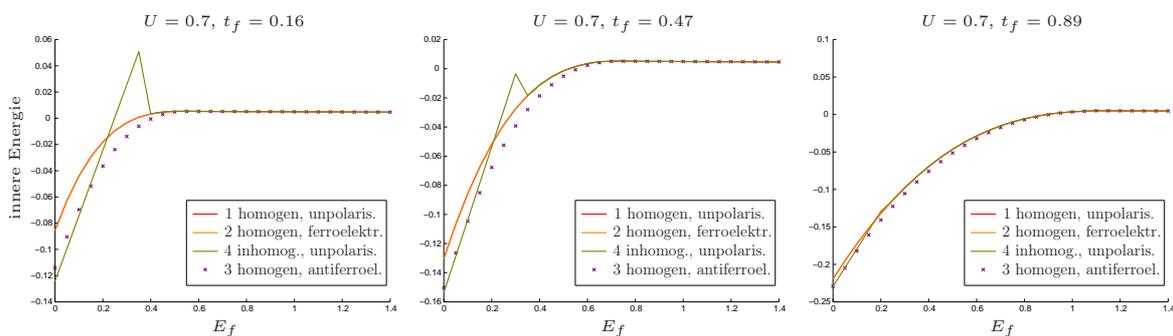


Abbildung 54: Innere Energien der vier Lösungstypen als Funktion der f -Level-Energie E_f bei $U = 0.7$ für drei verschiedene positive Werte von t_f . Der Verlauf stimmt qualitativ mit dem für positive t_f überein, wobei die Rollen von ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phase vertauscht sind.

Bei positiven t_f -Werten erhält man ein ganz analoges Verhalten der inneren Energien, siehe hierzu Abbildung 54. Dabei vertauschen ferroelektrische und antiferroelektrische Lösungen ihre Rollen aufgrund der Asymmetrie bezüglich des Vorzeichens von t_f (vgl. auch Kapitel 2.5.9).

6.6 Vergleich mit aktuellen Ergebnissen von Batista et al.

Im Verlaufe dieser Arbeit haben Batista et al. (2004) zeitgleich weitere Studien zum erweiterten FKM durchgeführt. Das EFKM wurde dabei noch um ein gemischtes c - f -Hopping ergänzt und damit ein äquivalentes Modell zu einem FKM mit Hybridisierung geschaffen, wie wir es in Kap. 2.3 diskutiert haben. Die Autoren berechneten dann das vollständige Phasendiagramm des Grundzustands für den ein- und zweidimensionalen Fall mit Hilfe der *Constrained Path Monte Carlo*-Methode. Das Ergebnis für den Grenzfall $t_{\downarrow\downarrow} = t_{\uparrow\uparrow} = 0$ entspricht dem in dieser Arbeit verwendeten Ansatz für das erweiterte FKM und ist in Abbildung 55 dargestellt.

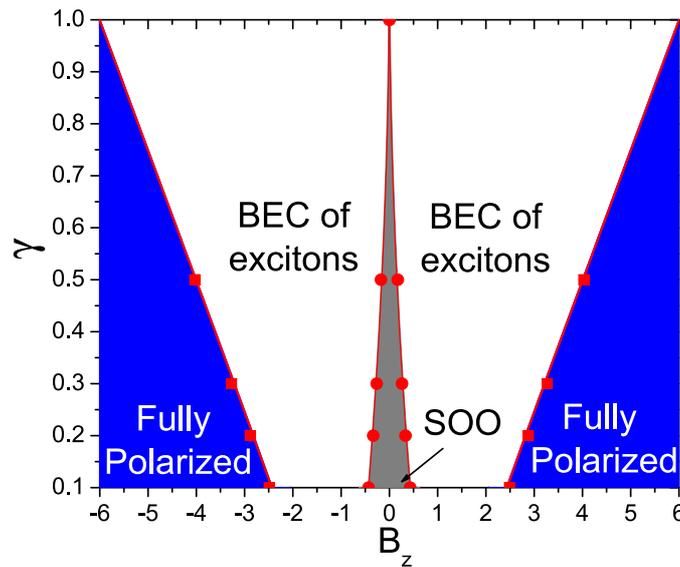


Abbildung 55: 2D-Phasendiagramm für den Grundzustand des EFKM nach Batista et al. (2004). Dargestellt ist der Fall $U = 2t_{\uparrow\uparrow}$ ohne c - f -Hopping ($t_{\downarrow\downarrow} = t_{\uparrow\uparrow} = 0$)

Da Batista et al. das erweiterte FKM mit c - f -Hopping auf ein asymmetrisches Hubbard-Modell mit Zeeman-Term abgebildet haben, ist in ihrem Phasendiagramm das Verhältnis von f - zu c -Hopping $\gamma = -\frac{t_{\downarrow\downarrow}}{t_{\uparrow\uparrow}}$ über einem Magnetfeld-Parameter $B_z = E_c - E_f$ aufgetragen. Das Phasendiagramm zeigt den Fall $U = 2t_{\uparrow\uparrow}$. Als Grundlage für dessen Berechnung wurde eine Tight-Binding-Zustandsdichte für ein (hyper-)kubisches Gitter in zwei Dimensionen verwendet. Geht man also von einer Bandbreite $8t_{\uparrow\uparrow}$ aus, so entspricht die Skalierung des Phasendiagramms einem Wert von $U = 0.5$ in der vorliegenden Arbeit. Man erkennt deutlich, daß jenes Phasendiagramm in seiner qualitativen Aussage mit Abbildung 52 auf Seite 138 übereinstimmt: Der Mixed-Valence-Bereich wird durch eine exzitonische Isolatorphase dominiert, die nahe dem symmetrischen Fall $E_f = E_c$ einer CDW-Phase (hier: *staggered orbital ordering*, kurz SOO) weicht. Liegen c - und f -Band so weit auseinander, daß sie nicht mehr überlappen, erhält man den Fall des Bandisolators, bei dem jeweils eines der Bänder voll besetzt und das andere leer ist (hier: *fully polarized*). Auch die von uns entdeckte antiferroelektrische Phase als Ausdruck der Antisymmetrie bezüglich t_f wird bereits erwähnt.

Die Autoren weisen darauf hin, daß die von ihnen gefundene exzitonische Isolatorphase im betrachteten 2D-Fall gemäß dem Mermin-Wagner-Theorem keine endliche Übergangstemperatur besitzt. Vielmehr durchlaufe sie einen Kosterlitz-Thouless-Übergang; endliche Übergangstemperaturen fände man nur im 3D-Fall vor.

Bezüglich des dreidimensionalen Falls äußerten sie ferner die Erwartung einer zusätzlichen halbmetallischen Phase zwischen der Bandisolator- und der exzitonischen Isolatorphase, wenn die Wechselwirkung einen kritischen Wert unterschreitet. Diese Einschätzung wird in dieser Arbeit bestätigt, wie die Phasendiagramme für $U = 0.4$ und $U = 0.8$ beweisen. Da wir in dieser Arbeit von vornherein den 3D-Fall betrachtet haben, bleiben unsere Ergebnisse von den Beschränkungen des Mermin-Wagner-Theorems unbeeinflusst. In der Tat erhalten wir für die (anti-)ferroelektrische Phase einen Phasenübergang mit endlicher Übergangstemperatur, vgl. dazu Abschnitt 6.2.1. Insgesamt bekommen wir mittels eines einfachen Hartree-Fock-Ansatzes im Ergebnis ein ebenso reichhaltiges Phasendiagramm wie Batista et al. durch numerisch aufwendige Monte-Carlo-Rechnungen.

Interessant sind schließlich aber noch zwei weitere Aussagen der zitierten Arbeit. Zum einen wird die exzitonische Isolatorphase durch eine Ising-artige ferroelektrische Phase ersetzt, wenn man ein c - f -Hopping (also eine Hybridisierung) einbezieht. Die Autoren vermuten, daß dies eine mögliche Begründung dafür liefert, warum exzitonische Isolatoren in realen Systemen so schwer experimentell nachzuweisen sind, denn reale Systeme enthalten (fast) immer eine Hybridisierung zwischen den Bändern. Zum anderen lohnt ein Blick auf die Äquivalenz von elektrischen zu magnetischen Ordnungsphänomenen, wie man sie durch Abbildung des EFKM auf ein Modell mit Spinfreiheitsgraden erhält:

c - und f -Elektronen	\uparrow - und \downarrow -Elektronen	Teilchen-Loch-Trafo
CDW-Phase	Antiferromagnet. Phase (Ising)	
(Anti-)ferroelektr. Phase	(Anti-)ferromagnet. Phase (XY)	Supraleitung

Das (erweiterte) Falicov-Kimball-Modell erweist sich damit abermals als ein Modell für Festkörperelektronen, welches trotz seiner Einfachheit vielfältige Ordnungsphänomene beschreiben kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit einem der einfachsten Vielteilchen-Modelle für korrelierte Festkörperelektronen, dem Falicov-Kimball-Modell (FKM), beschäftigt. Ursprünglich als Modell für Metall-Isolator-Übergänge eingeführt, erwies es sich in seiner historischen Entwicklung als ungemein vielseitig und gelangte bald über den Status hinaus, „nur“ ein statischer Grenzfall des vielzitierten Hubbard-Modells zu sein, nicht zuletzt durch seine exakte Lösbarkeit im Grenzfall unendlicher Raumdimension. Bereits in seiner einfachen Form vermag es Ordnungsphänomene wie Ladungsdichtewellen (CDW) oder Antiferromagnetismus (bei Berücksichtigung eines Spins) und damit echte Vielteilchen-Effekte zu beschreiben. Überdies wurde es u. a. als Modell für Kristallisationsprozesse uminterpretiert und fand Anwendung auf gemischt-valente Verbindungen und die damit zusammenhängenden Mixed-Valence-Phänomene. Am FKM mit Hybridisierung wurde Mitte der neunziger Jahre erstmals die Möglichkeit einer rein elektronisch getriebenen Ferroelektrizität (EFE) diskutiert. Diese Idee wurde in Verbindung mit einer Erweiterung des FKM um ein f - f -Hopping jüngst wieder aufgegriffen und bildet den Ausgangspunkt dieser Arbeit.

Der Idee folgend, haben wir das spinlose FKM um ein f - f -Hopping erweitert. Auf diese Weise erhalten wir ein echtes Zwei-Bänder-Modell mit physikalisch realistischen endlichen Bandbreiten. Wir haben gezeigt, daß das einfache FKM dann im erweiterten Modell als Limes eines unendlich schmalen f -Bandes enthalten ist. Darüberhinaus beinhaltet das erweiterte FKM (EFKM) aber auch das Hubbard-Modell und das \vec{k} -unabhängige BCS-Modell der Supraleitung als Grenzfälle. Ferner haben wir mittels einer kanonischen Transformation bewiesen, daß das FKM mit Hybridisierung V äquivalent zu einem FKM mit f - f - und c - f -Hopping ist. Da wir aber an Ferroelektrizität und folglich an der Möglichkeit einer spontanen Hybridisierung interessiert waren, verzichteten wir auf ein c - f -Hopping und konzentrierten uns allein auf das Wechselspiel zwischen f -Bandbreite t_f , Wechselwirkung U und f -Level-Energie E_f .

Im Mittelpunkt der Untersuchung am erweiterten FKM stand die Konkurrenz zweier Ordnungsphänomene: Ladungsdichtewellen (CDW-Phasen) und Ferroelektrizität (spontane elektrische Polarisation). Dabei haben wir den Grenzfall schwacher Wechselwirkung U zwischen c - und f -Elektronen mit Hilfe selbstkonsistenter Mean-Field-Näherung (Hartree-Fock-Verfahren) behandelt. Für die Betrachtung der inhomogenen CDW-Phase zerlegten wir das zugrundeliegende einfach-kubische Kristallgitter in zwei Untergitter A und B und definierten dann den CDW-Ordnungsparameter m_c bzw. m_f als Differenz der Besetzungsdichten von c - und f -Elektronen auf diesen Untergittern. Als Ordnungsparameter der ferroelektrischen Phase führten wir den exzitonischen Erwartungswert $\langle c^\dagger f \rangle$ ein, d. h. die Übergangsrate zwischen c - und f -Band. Da mit einer nichtverschwindenden exzitonischen Übergangsrate ein elektrisches Dipolmoment verbunden ist, bezeichneten wir diesen Ordnungsparameter auch als (mikroskopische) c - f -Polarisation P_{cf} .

Als treibende Kraft für alle auftretenden Phasenübergänge konnten wir die abstoßende Wechselwirkung U zwischen c - und f -Elektronen identifizieren. Im Ergebnis fanden wir schon bei schwacher Wechselwirkung ein reichhaltiges Phasendiagramm für das erweiterte FKM. Nahe dem symmetrischen Fall $E_f = 0$, wenn c - und f -Band stark überlappen, bevorzugt das System unabhängig vom Verhältnis der gewählten Bandbreiten die ladungsgeordnete CDW-Phase. Entfernt man sich vom symmetrischen Fall und reduziert den Bandüberlapp, so findet ein Phasenübergang erster Ordnung in eine Phase mit spontaner Polarisation statt, die je nach Vorzeichen des f - f -Hoppings im Verhältnis zum c - c -Hopping als ferroelektrische oder antiferroelektrische Phase in Erscheinung tritt. Die Antisymmetrie des erweiterten FKM bezüglich einer Transformation $t_f \rightarrow -t_f$ bei festgehaltenem t_c haben wir in einem entsprechendem Abschnitt nachgewiesen. Den beiden geordneten Phasen ist eine Intrabandlücke und damit isolierendes Verhalten gemeinsam. Insbesondere konnten wir die (anti-)ferroelektrische Phase als gleichbedeutend mit einem exzitonischen Isolator identifizieren. Erst bei weiterer Erhöhung der f -Level-Energie verläßt das System die geordneten Phasen. Bei schwacher Wechselwirkung vollzieht sich dann ein Phasenübergang zweiter Ordnung in eine halbmetallische Phase, während das System bei stärkerer Wechselwirkung direkt in einen Bandisolator-Zustand übergeht.

Des weiteren haben wir temperaturabhängige Phasenübergänge in Abhängigkeit der verschiedenen Modellparameter diskutiert und klassifiziert. Obgleich prinzipiell die Koexistenz von CDW-Phase und (anti-)ferroelektrischer Phase möglich ist, konnten vom gewählten selbstkonsistenten Hartree-Fock-Verfahren keine numerisch stabilen Mischphasen gefunden werden. Zumindest auf der Ebene der Numerik können wir also davon ausgehen, daß keine gemischtphasigen Zustände im erweiterten FKM existieren. Hier wären zusätzliche analytische Untersuchungen, z. B. in Form einer Ginzburg-Landau-Entwicklung der freien Energie in Verbindung mit einer Maxwell-Konstruktion angebracht.

Insgesamt bietet die vorliegende Arbeit eine Menge Ansatzpunkte für weiterführende Forschung auf dem Gebiet der Ordnungsphänomene. Eine naheliegende Frage ist natürlich, ob die gefundenen Lösungen auch über Hartree-Fock hinaus stabil bleiben. Außerdem könnte man optische Eigenschaften des Modells untersuchen, ein Aspekt, der im Hinblick auf das FKM als Zwei-Bänder-Modell auch für die Halbleiterforschung interessant wäre.

Des weiteren haben wir in dieser Arbeit den Bezug des EFKM zur BCS-Theorie hervorgehoben. Erweiterte man das EFKM um einen Spin, so wird es wahrscheinlich möglich sein, eine supraleitende Phase zu produzieren, und schon das einfache FKM mit Spin kann antiferromagnetische Ordnung beschreiben. Auf diese Weise könnte mit Hilfe des EFKM ein Beitrag zu der aktuellen Frage nach einer möglichen Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus geleistet werden. Angesichts der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wagen wir die Prognose, daß das FKM auch weiterhin von sich reden machen wird und schließen damit unsere Betrachtungen.

A Berechnung des ε -Integrals der Zustandsdichte

Bei der Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen in Hartree-Fock-Näherung taucht sowohl im homogenen als auch im inhomogenen Fall ein Integral vom Typ

$$I = \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_0}$$

auf (vgl. z. B. Kapitel 4.2.2). Dieses Integral wird im folgenden mit Hilfe des Residuensatzes berechnet.

Schritt 1: Substitution $\varepsilon \rightarrow \phi$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\pi d\phi \frac{\sin(\phi)^2}{\cos(\phi) - \varepsilon_0} && \left| \varepsilon = \cos(\phi); d\varepsilon = -\sin(\phi) d\phi \right. \\ &= \int_0^\pi d\phi \frac{-\frac{1}{4}(e^{i\phi} - e^{-i\phi})^2}{\frac{1}{2}(e^\phi + e^{-i\phi}) - \varepsilon_0} && \left. \left| \phi(\varepsilon = -1) = \pi; \phi(\varepsilon = 1) = 0 \right. \right. \end{aligned}$$

Schritt 2: Substitution $\phi \rightarrow z$

$$\begin{aligned} I &= \int_{C_{\text{oben}}} \frac{dz}{iz} \frac{-\frac{1}{4}\left(z - \frac{1}{z}\right)^2}{\frac{1}{2}\left(z + \frac{1}{z}\right) - \varepsilon_0} && \left| z = e^{i\phi}; d\phi = \frac{dz}{iz} \right. \\ &= \frac{1}{2i} \int_{C_{\text{oben}}} dz \frac{-z^2 + 2 - \frac{1}{z^2}}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} && \left. \left| z(0) = 1; z(\pi) = -1 \right. \right. \\ &= \frac{1}{2i} \int_{C_{\text{oben}}} dz \frac{-z^2 + 1}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} + \frac{1}{2i} \int_{C_{\text{oben}}} dz \frac{1 - \frac{1}{z^2}}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} \end{aligned}$$

C_{oben} : Einheitskreislinie in der oberen Halbebene

C_{unten} : Einheitskreislinie in der unteren Halbebene

Schritt 3: Substitution $z \rightarrow u$ im zweiten Summanden

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2i} \left[\int_{C_{\text{oben}}} dz \frac{-z^2 + 1}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} - \int_{-C_{\text{unten}}} du \frac{1 - u^2}{1 - 2u\varepsilon_0 + u^2} \right] && \left| u = \frac{1}{z}; dz = -z^2 du \right. \\ &= \frac{1}{2i} \left[\int_{C_{\text{oben}}} dz \frac{-z^2 + 1}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} + \int_{C_{\text{unten}}} dz \frac{-z^2 + 1}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} \right] && \left. \left| C_{\text{oben}} \rightsquigarrow C_{\text{unten}} \right. \right. \\ &= \frac{1}{2i} \oint_{|z|=1} dz \frac{-z^2 + 1}{z^2 - 2\varepsilon_0 z + 1} = \pi \sum_k \text{Res}(f(z), z_k) \end{aligned}$$

Die Integrandenfunktion $f(z) := \frac{-z^2+1}{z^2-2\varepsilon_0 z+1}$ ist nicht auf der ganzen komplexen Zahlenebene definiert, sondern nur für $\varepsilon_0 \in \mathbb{C} \setminus [-1, 1]$. Sie hat Polstellen bei den Werten

$$z_{1,2} = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1}.$$

Für die weitere Auswertung des komplexen Integrals über die Einheitskreislinie machen wir daher eine Fallunterscheidung.

1. Fall: $\varepsilon_0 \in \mathbb{R}$, $\varepsilon_0 > 1$

Hier liegt nur $z_2 = \varepsilon_0 - \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1}$ innerhalb des Einheitskreises, denn es gilt:

1. $z_1 = \varepsilon_0 + \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1} > \varepsilon_0 > 1$,
2. $z_2 = \varepsilon_0 - \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1} > 0$ und $z_2 < 1$ wegen $0 < \varepsilon_0 - 1 < \varepsilon_0 + 1$.

Damit folgt für das gesuchte Integral durch Anwendung des Residuensatzes:

$$I_{\text{reell}} = \pi \operatorname{Res}(f, z_1) = \pi \left(\sqrt{\varepsilon_0^2 - 1} - \varepsilon_0 \right).$$

2. Fall: $\varepsilon_0 \in \mathbb{R}$, $\varepsilon_0 < -1$

In diesem Fall liegt nur $z_1 = \varepsilon_0 + \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1}$ innerhalb des Einheitskreises, wie analog zum ersten Fall begründet werden kann. Die Auswertung des Residuums liefert hier

$$I_{\text{reell}} = \pi \operatorname{Res}(f, z_2) = \pi \left(-\sqrt{\varepsilon_0^2 - 1} - \varepsilon_0 \right).$$

Beide Fälle lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$I = \pi \left(\operatorname{sign}(\varepsilon_0) \sqrt{\varepsilon_0^2 - 1} - \varepsilon_0 \right) = \pi \left(\varepsilon_0 \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_0^2}} - \varepsilon_0 \right). \quad (\text{A.1})$$

Sowohl das auf reelle ε_0 eingeschränkte Integral I_{reell} als auch das gesuchte komplexe Integral I sind holomorph in ε_0 . Da beide auf der nicht-diskreten Menge $\mathbb{R} \setminus [-1, 1]$ übereinstimmen, gilt Übereinstimmung nach dem Identitätssatz auf dem ganzen Definitionsbereich des Integranden. Damit stellt (A.1) die analytische Lösung des gesuchten Integrals I dar.

B Einteilchen-Greenfunktionen im homogenen Fall

In Kapitel 4.2.2 sind folgende Integrale (4.24) für die Einteilchen-Greenfunktionen zu berechnen:

$$\begin{aligned}\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \sqrt{1-\varepsilon^2} \frac{E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} \\ \langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \sqrt{1-\varepsilon^2} \frac{E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2} \\ \langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \sqrt{1-\varepsilon^2} \frac{\tilde{V}}{(E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2}\end{aligned}$$

Diese Integrale lassen sich mit Hilfe der Partialbruchzerlegung auf das bereits in Anhang A berechnete Integral

$$I = \int_{-1}^{+1} d\varepsilon \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_0} = \varepsilon_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_0^2}} \right)$$

zurückführen. Dazu benötigen wir die Nullstellen der Nennerfunktion, die alle Integranden gemeinsam haben. Bezeichnen wir mit

$$n(\varepsilon) = (E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon)(E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon) - \tilde{V}^2 \quad (\text{B.1})$$

die Nennerfunktion, so sind ihre Nullstellen gegeben durch

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2t_c t_f} \left[t_f(E - \tilde{E}_c) + t_c(E - \tilde{E}_f) \pm \sqrt{\left[t_f(E - \tilde{E}_c) + t_c(\tilde{E}_f - E) \right]^2 + 4t_c t_f \tilde{V}^2} \right] \quad (\text{B.2})$$

Damit läßt sich $n(\varepsilon)$ als Produkt aus Linearfaktoren schreiben:

$$n(\varepsilon) = t_c t_f (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2) \quad (\text{B.3})$$

Für die Partialbruchzerlegung mache folgende Ansätze zur Zerlegung der Integranden:

$$\begin{aligned}\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle &: \frac{E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon}{t_c t_f (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)} \stackrel{!}{=} \frac{A}{\varepsilon - \varepsilon_1} + \frac{B}{\varepsilon - \varepsilon_2} \\ \langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &: \frac{E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon}{t_c t_f (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)} \stackrel{!}{=} \frac{C}{\varepsilon - \varepsilon_1} + \frac{D}{\varepsilon - \varepsilon_2} \\ \langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &: \frac{\tilde{V}}{t_c t_f (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)} \stackrel{!}{=} \frac{E}{\varepsilon - \varepsilon_1} + \frac{F}{\varepsilon - \varepsilon_2}\end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich in jeder der einzelnen Gleichungen erhält man die gesuchten Koeffizienten der Partialbruchzerlegung:

$$A = -\frac{1}{t_c} - B, \quad B = \frac{E - \tilde{E}_f - t_f \varepsilon_2}{t_c t_f (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (\text{B.4})$$

$$C = -\frac{1}{t_f} - D, \quad D = \frac{E - \tilde{E}_c - t_c \varepsilon_2}{t_c t_f (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (\text{B.5})$$

$$E = -F, \quad F = \frac{\tilde{V}}{t_c t_f (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (\text{B.6})$$

Damit sind alle Integrale der Einteilchen-Greenfunktionen auf Summen aus Integralen vom Typ (A.1) zurückgeführt:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \left(A \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_1} + B \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_2} \right) \\ \langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \left(C \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_1} + D \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_2} \right) \\ \langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle &= \frac{2}{\pi} \left(E \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_1} + F \int_{-1}^{+1} \frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon - \varepsilon_2} \right) \end{aligned}$$

Setzt man das Ergebnis aus Anhang A ein, so erhält man analytische Ausdrücke zur Berechnung der Einteilchen-Greenfunktionen in Ortsdarstellung, mit den Nennernullstellen $\varepsilon_{1,2}$ wie in Gleichung (B.2) gegeben:

$$\langle\langle c_i; c_i^\dagger \rangle\rangle = 2A \varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}} \right) + 2B \varepsilon_2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}} \right) \quad (\text{B.7})$$

$$\langle\langle f_i; f_i^\dagger \rangle\rangle = 2C \varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}} \right) + 2D \varepsilon_2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}} \right) \quad (\text{B.8})$$

$$\langle\langle c_i; f_i^\dagger \rangle\rangle = 2E \varepsilon_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_1^2}} \right) + 2F \varepsilon_2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\varepsilon_2^2}} \right) \quad (\text{B.9})$$

C Beweis des Satzes über die Orthonormalitätsrelation für den Untergitter-Fall

In Kapitel 2.4.3 wird ein einfach-kubisches Gitter in zwei Untergitter A und B zerlegt. Der zugehörige Hamiltonoperator des erweiterten FKM ist im Ortsraum nicht mehr translationsinvariant. Um den Hamiltonoperator dennoch vom Ortsraum in den Impulsraum transformieren zu können, wird eine entsprechende Orthonormalitätsrelation benötigt. Diese wird in Kapitel 2.4.4 hergeleitet unter Verwendung des Satzes (2.45):

Satz: Für gerades $N \in \mathbb{N}$, $N \geq 2$ und $\Delta\ell \in L = \{0, 1, \dots, N-1\}$ gilt:

$$\frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{2\pi i \frac{\Delta\ell}{N} n} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta\ell \in \{0, \frac{N}{2}\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Beweis:

(i) $\Delta\ell = 0$:

$$\frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{2\pi i \frac{\Delta\ell}{N} n} = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^0 = \frac{2}{N} \frac{N}{2} = 1$$

(ii) $\Delta\ell = \frac{N}{2}$:

$$\frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{2\pi i \frac{\Delta\ell}{N} n} = \frac{2}{N} \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{i\pi n} = \frac{2}{N} \frac{N}{2} = 1$$

(iii) Zu zeigen bleibt nun, daß die Summation für alle anderen $\Delta\ell$ Null ergibt (also für alle $\Delta\ell$ in L außer 0 und $\frac{N}{2}$). Statt $\Delta\ell \in L \setminus \{0, \frac{N}{2}\}$ kann man auch $\Delta\ell \in \{-\frac{N}{2} + 1, \dots, -1, 1, \dots, \frac{N}{2} - 1\}$ verwenden, denn man kann $\Delta\ell$ um N vergrößern oder verkleinern, ohne daß sich ein einzelner Summand verändert:

$$e^{2\pi i \frac{\Delta\ell + N}{N} n} = e^{2\pi i \frac{\Delta\ell}{N} n} e^{2\pi i n} = e^{2\pi i \frac{\Delta\ell}{N} n}.$$

Hat man die Relation für die positiven $\Delta\ell$ bewiesen, so ist sie automatisch auch für negative $\Delta\ell$ erfüllt, da durch Vertauschung des Vorzeichens von $\Delta\ell$ die komplexe Exponentialfunktion lediglich am Nullpunkt gespiegelt wird. Also genügt es, $\Delta\ell \in \{1, \dots, \frac{N}{2} - 1\}$ zu betrachten.

Alle hier auftretenden Summanden sind N -te Einheitswurzeln, und bekanntlich ergibt die Summe über alle verschiedenen N -ten Einheitswurzeln Null:

$$\sum_{n=1}^N e^{2\pi i \frac{n}{N}} = 0. \quad (\text{C.1})$$

Dies folgt aus der bekannten Relation für $x \in \mathbb{C}$ (geometrische Reihe)

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1-x^N}{1-x} \quad (\text{C.2})$$

durch Einsetzen:

$$\sum_{n=1}^N e^{2\pi i \frac{n}{N}} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i \frac{n+1}{N}} = e^{\frac{2\pi i}{N}} \frac{1-e^{2\pi i}}{1-e^{\frac{2\pi i}{N}}} = 0$$

Damit kennen wir zumindest schon das Ergebnis für eine Summation über *alle* n für $\Delta\ell = 1$. Um (C.1) auf die eigentlich gesuchte Summe über gerade n anwenden zu können, transformieren wir den Summationsindex so, daß er durchgängig über gerade und ungerade Werte läuft:

$$\sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ gerade}}}^N e^{2\pi i n \frac{\Delta\ell}{N}} = \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} e^{2\pi i j \frac{\Delta\ell}{N/2}}$$

Im allgemeinen muß man davon ausgehen, daß $\Delta\ell$ und $\frac{N}{2}$ *nicht* teilerfremd sind, d. h. der Bruch $\frac{\Delta\ell}{N/2}$ läßt sich kürzen. Es gibt also einen größten gemeinsamen Teiler

$$g := \text{ggT}(\Delta\ell, \frac{N}{2}), \quad g > 1. \quad (\text{C.3})$$

Dann lassen sich die beiden Größen schreiben als

$$\Delta\ell = \ell \cdot g, \quad \frac{N}{2} = m \cdot g,$$

und für die gesuchte Summe folgt

$$\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} e^{2\pi i j \frac{\Delta\ell}{N/2}} = \sum_{j=1}^{mg} e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}}. \quad (\text{C.4})$$

Schreibt man die Summation von 1 bis mg aus in der Form

$$\sum_{j=1}^{mg} e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} = \sum_{j=1}^m e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} + \sum_{j=m+1}^{2m} e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} + \dots + \sum_{j=(g-1)m+1}^{gm} e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}},$$

so gilt für den $(k+1)$ -ten Summanden

$$\sum_{j=km+1}^{km+m} e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} = \sum_{r=1}^m e^{2\pi i (r+km) \frac{\ell}{m}} = \sum_{r=1}^m e^{2\pi i r \frac{\ell}{m}} \underbrace{e^{2\pi i k\ell}}_{=1} = \sum_{r=1}^m e^{2\pi i r \frac{\ell}{m}}.$$

Der Index k läuft von 0 bis $g - 1$, also gibt es insgesamt g identische, von k unabhängige Summanden. Für die Gesamtsumme bedeutet das:

$$\sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} e^{2\pi i j \frac{\Delta \ell}{N/2}} = g \cdot \sum_{j=1}^m e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}}$$

Statt zu zeigen, daß die linke Seite Null wird, reicht es also zu zeigen, daß die Summe auf der rechten Seite verschwindet:

$$\sum_{j=1}^m e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} \stackrel{!}{=} 0, \quad (\text{C.5})$$

denn g ist per Definition ungleich Null. Der Vorteil ist, daß man nun weiß, daß im Exponenten ℓ und m teilerfremd sind, und diese Tatsache vereinfacht den Beweis, wie wir gleich sehen werden.

Wir wissen, daß es nur m verschiedene m -te Einheitswurzeln gibt und daß ihre Summe verschwindet:

$$\sum_{j=1}^m e^{2\pi i \frac{j}{m}} = 0.$$

Die Summe in (C.5) enthält m Elemente, und es handelt sich dabei ebenfalls um m -te Einheitswurzeln, denn es gilt:

$$\left(e^{2\pi i j \frac{\ell}{m}} \right)^m = e^{2\pi i j \ell} = 1, \quad \text{da } i, j, \ell \text{ ganzzahlig.}$$

Wenn diese Summanden dann auch noch alle verschieden sind, wäre (C.5) bewiesen. Angenommen, es wären nicht alle Elemente dieser Summe verschieden. Dann gibt es zumindest zwei gleiche Elemente:

$$\begin{aligned} e^{2\pi i \frac{\ell}{m} j_1} &= e^{2\pi i \frac{\ell}{m} j_2}, \quad (j_1 \neq j_2) \\ \Leftrightarrow e^{2\pi i (\frac{\ell}{m} j_1 - \frac{\ell}{m} j_2)} &= 1 \\ \Rightarrow \frac{\ell}{m} (j_1 - j_2) &= k, \quad k \in \mathbb{Z} \end{aligned}$$

Wähle o. B. d. A. j_1 und j_2 derart, daß $j_1 > j_2$ ist. Da $j_1, j_2 \in \{1, \dots, m\}$ sind, folgt:

$$0 < j_1 - j_2 < m. \quad (\text{C.6})$$

Nun ist k aber ganzzahlig. Damit $\frac{\ell}{m}(j_1 - j_2)$ bei *teilerfremden* ℓ und m ganzzahlig wird, muß die Differenz $(j_1 - j_2)$ ein Vielfaches von m sein. Dies steht im Widerspruch zu (C.6), also war die Annahme falsch, daß es zwei gleiche Elemente in der Summe (C.5) gibt. Die Summe enthält demnach m verschiedene m -te Einheitswurzeln und muß Null ergeben. Damit ist die Behauptung des Satzes bewiesen. \square

Abbildungsverzeichnis

1	Ferro- und antiferroelektrische Verschiebung	23
2	c - und f -Zustandsdichten im erweiterten FKM für $E_f \ll E_c$	28
3	c - und f -Zustandsdichte im erweiterten FKM für $E_f \gg E_c$	29
4	c - und f -Zustandsdichte im erweiterten FKM für $E_f \approx E_c$ und $U = 0$	29
5	Zustandsdichten der c - und f -Elektronen im Grenzfall $t_f \rightarrow 0$ (einfaches FKM)	31
6	2-dim. Quadratgitter mit zwei Untergittern A und B , Übergitter $2a$ -periodisch	39
7	2-dim. Quadratgitter mit zwei Untergittern A und B , Übergitter $\sqrt{2}a$ -periodisch	39
8	Einfach-kubisches Gitter G mit zwei Untergittern A , B	41
9	Reziprokes Gitter G_{rez} des einfach-kubischen Gitters mit Übergitter	41
10	Interbandlücke Δ_{cf} als charakteristische Größe für eine Halbmetallphase	54
11	Spektraldichte der c -Elektronen im symmetrischen Fall	65
12	Spektraldichte der f -Elektronen im symmetrischen Fall	65
13	Spektraldichten der c - und f -Elektronen im asymmetrischen Fall	65
14	Dispersionsrelationen für c - und f -Elektronen in 1-dim. Tight-Binding-Näherung für negatives t_f	81
15	Dispersionsrelationen für c - und f -Elektronen in 1-dim. Tight-Binding-Näherung für positives t_f	81
16	Selbstkonsistenzschema im homogenen Fall	91
17	Effektive Hamiltonmatrix H_{eff} im inhomogenen Fall	94
18	Selbstkonsistenzschema für den inhomogenen Fall	101
19	Spektraldichten der c - und f -Elektronen ($U = 0, t_c = t_f = 1$)	111
20	Spektraldichten der c - und f -Elektronen ($U = 0, t_c = 1, t_f = 0.6$)	111
21	Mittlere Besetzungsdichten n_c und n_f im Grenzfall $U = 0$ als Funktion von E_f	111
22	Spektraldichten der c - und f -Elektronen ($U = 0.8, t_c = t_f = 1$)	113
23	Spektraldichten der c - und f -Elektronen ($U = 0.8, t_c = 1, t_f = 0.6$)	113
24	Mittlere Besetzungsdichten n_c und n_f in Abhängigkeit von E_f für $U = 0.8$	113
25	c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion von T für $E_f = 0$ und verschiedene U	115
26	Kritische Temperatur T_c in Abhängigkeit von U für den P_{cf} -Phasenübergang	115
27	c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion von T für $E_f = 0$ und verschiedene t_f	117
28	c - f -Polarisation P_{cf} als Funktion von T für verschiedene Werte von E_f	118
29	Besetzungsdichten $n_c(T)$ und $n_f(T)$ für ferroelektrische und unpolarisierte Phase	119
30	Spektraldichten der c - und f -Elektronen beim ferroelektrischen Phasenübergang	119
31	Ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phasenübergang $P_{cf}^{A,B}(T)$	120
32	Antiferroelektrische Phasenübergänge $P_{cf}^{A,B}(T)$ für verschiedene U	121
33	CDW-Ordnungsparameter $m_c(T)$ im symm. Fall für verschiedene Werte von U	122
34	Besetzungsdichten $n_c^{A,B}(T)$ und $n_f^{A,B}(T)$ beim CDW-Übergang im symm. Fall	123
35	Kritische Temperatur T_c als Funktion von U beim CDW-Phasenübergang	124
36	CDW-Ordnungsparameter $m_c(T)$ im symm. Fall für verschiedene Werte von t_f	124
37	CDW-Ordnungsparameter $m_c(T)$ für verschiedene Werte von E_f	125
38	Spektraldichten der c - und f -Elektronen beim CDW-Phasenübergang ($E_f = 0$)	126
39	Spektraldichten der c - und f -Elektronen beim CDW-Phasenübergang ($E_f = 0.2$)	126
40	Pseudo-Phasenübergang in Abhängigkeit von U im symmetrischen Fall	128
41	Polarisation P_{cf} als Funktion von U für verschiedene Werte von E_f	128

42	Polarisation P_{cf} als Funktion von U für $E_f = 0.2$ und verschiedene t_f	129
43	Polarisation P_{cf} als Funktion von E_f für verschiedene Werte von U	130
44	Polarisation P_{cf} als Funktion von E_f für verschiedene Werte von t_f	130
45	Polarisation $P_{cf}^{A,B}$ als Funktion von E_f für verschiedene Werte von t_f	131
46	CDW-Ordnungsparameter $m_c(E_f)$ für verschiedene Werte von t_f	132
47	Besetzungsdichte $n_c(E_f)$ im inhomogenen Fall für verschiedene Werte von t_f . . .	132
48	Polarisation P_{cf} als Funktion von t_f für verschiedene Werte von E_f	133
49	Polarisation $P_{cf}^{A,B}$ als Funktion von t_f für verschiedene Werte von E_f	134
50	CDW-Ordnungsparameter als Funktion von t_f im symmetrischen Fall	134
51	t_f - E_f -Phasendiagramm für mittlere Wechselwirkung $U = 0.4$ und $T = 0.002$. . .	137
52	t_f - E_f -Phasendiagramm für stärkere Wechselwirkung $U = 0.8$ und $T = 0.002$. . .	138
53	Innere Energien der vier Lösungstypen als Funktion von E_f für negative t_f	139
54	Innere Energien der vier Lösungstypen als Funktion von E_f für positive t_f	140
55	2D-Phasendiagramm des EFKM nach Batista et al. (2004)	141

Literatur

- ADLER, D.: „Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides“. *Rev. Mod. Phys.* 40, 714 (1968).
- ANDERSON, P. W.: „Localized Magnetic States in Metals“. *Phys. Rev.* 124, 41 (1961).
- AVIGNON, M. und Ghatak, S. K.: *Solid State Commun.* 16, 1243 (1975).
- BATISTA, C. D.: „Electronic Ferroelectricity in the Falicov-Kimball Model“. *Phys. Rev. Lett.* 89, 166403 (2002).
- BATISTA, C. D.; GUBERNATIS, J. E., BONČA, J. und LIN, H. Q.: „Intermediate Coupling Theory of Electronic Ferroelectricity“. *Phys. Rev. Lett.* 92, 187601, (2004).
- BETHE, H.: *Ann. Phys.* 87, 55 (1928).
- BLOCH, F.: „Bemerkungen zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit“. *Z. Phys.* 57, 545 (1929).
- BOER, J. H. de und VERWEY, E. J. W.: „Semi-Conductors with Partially and with Completely Filled 3d-Lattice Bands“. *Proc. Phys. Soc.* 49, 59 (1937).
- BRANDT, U. und FLEDDERJOHANN, A.: „Existence of a Phase Transition in a Spin-1/2 Falicov-Kimball Model“. *Z. Phys. B* 87, 111 (1992).
- BRANDT, U.; FLEDDERJOHANN, A. und HÜLSENBECK, G.: „New Phases in a Spin-1/2 Falicov-Kimball Model“. *Z. Phys. B* 81, 409 (1990).
- BRANDT, U. und MIELSCH, C.: „Thermodynamics and Correlation Functions of the Falicov-Kimball Model in Large Dimensions“. *Z. Phys. B* 75, 365 (1989).
- BRANDT, U. und MIELSCH, C.: „Thermodynamics of the Falicov-Kimball Model in Large Dimensions II: Critical Temperature and Order Parameter“. *Z. Phys. B* 79, 295 (1990).
- BRANDT, U. und MIELSCH, C.: „Free Energy of the Falicov-Kimball Model in Large Dimensions“. *Z. Phys. B* 82, 37 (1991).
- BRANDT, U. und SCHMIDT, R.: „Exact Results for the Distribution of the f -Level Ground State Occupation in the Spinless Falicov-Kimball Model“. *Z. Phys. B* 63, 45 (1986).
- BRANDT, U. und SCHMIDT, R.: „Ground State Properties of a Spinless Falicov-Kimball Model; Additional Features“. *Z. Phys. B* 67, 43 (1987).
- BRANDT, U. und URBANEK, M. P.: „The f -Electron Spectrum of the Spinless Falicov-Kimball Model in Large Dimensions“. *Z. Phys. B* 89, 297 (1992).
- CZYCHOLL, G.: „Influence of Hybridization on the Properties of the Spinless Falicov-Kimball Model“. *Phys. Rev. B* 59, 2642 (1999).
- CZYCHOLL, G.: *Theoretische Festkörperphysik*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 2000.
- FALICOV, L. M. und KIMBALL, J. C.: „Simple Model for Semiconductor-Metal Transitions: SmB_6 and Transition-Metal Oxides“. *Phys. Rev. Lett.* 22, 997 (1969).
- FARKAŠOVSKÝ, P.: „The Role of Hybridization on Valence Transitions in the Spinless Falicov-Kimball Model“. *Z. Phys. B* 104, 553 (1997).

- FARKAŠOVSKÝ, P.: „Existence of a Ferroelectric Ground State with a Spontaneous Polarization in the Falicov-Kimball Model“. *Phys. Rev. B* 59, 9707 (1999).
- FARKAŠOVSKÝ, P.: „Falicov-Kimball Model and the Problem of Electronic Ferroelectricity“. *Phys. Rev. B* 65, 081102(R) (2002).
- FOWLER, R. H.: „An Elementary Theory of Electronic Semi-Conductors, and Some of Their Possible Properties“. *Proc. Roy. Soc. London A* 140, 505 (1933).
- FOWLER, R. H.: „Notes on Some Electronic Properties of Conductors and Insulators“. *Proc. Roy. Soc. London A* 141, 56 (1933).
- FREERICKS, J. K.; LIEB, E. H. und UELTSCHI, D.: „Phase Separation due to Quantum Mechanical Correlations“. *Phys. Rev. Lett.* 88, 106401 (2002).
- FREERICKS, J. K.; LIEB, E. H. und UELTSCHI, D.: „Segregation in the Falicov-Kimball Model“. *Commun. Math. Phys.* 227, 243 (2002).
- FREERICKS, J. K. und ZLATIĆ, V.: „Exact Solution of the Falicov-Kimball Model with Dynamical Mean-Field Theory“. *Rev. Mod. Phys.* 75, 1333 (2003).
- GEORGES, A.; KOTLIAR, G.; KRAUTH, W. und ROZENBERG, M. J.: „Dynamical Mean-Field Theory of Strongly Correlated Fermion Systems and the Limit of Infinite Dimensions“. *Rev. Mod. Phys.* 68, 13 (1996).
- GUTZWILLER, M. C.: „Correlation of Electrons in a Narrow s -Band“. *Phys. Rev.* 137, A1726 (1965).
- GRUBER, C. und MACRIS, N.: „The Falicov-Kimball Model: A Review of Exact Results and Extensions“. *Helv. Phys. Acta* 69, 850 (1996).
- HANKE, W. und HIRSCH, J. E.: „Renormalization-Group Study of a Concentrated Fluctuating-Valence Model“. *Phys. Rev. B* 25, 6748 (1982).
- HUBBARD, J.: „Electron Correlations in Narrow Energy Bands“. *Proc. Roy. Soc. London A* 276, 238 (1963).
- HUBBARD, J.: „Electron Correlations in Narrow Energy Bands II: The Degenerate Band Case“. *Proc. Roy. Soc. A* 277, 237 (1964).
- JÉROME, D.; RICE, T. M. und KOHN, W.: „Excitonic Insulator“. *Phys. Rev.* 158, 462 (1967).
- KEMENY, G.: *Ann. Phys.* 32, 69 (New York, 1964).
- KENNEDY, T. und LIEB, E. H.: „An Itinerant Electron Model with Crystalline or Magnetic Long Range Order“. *Physica* 138A, 320 (1986).
- KITTEL, Ch.: *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley, 1986.
- KNOX, R.S.: *Theory of Excitons*. New York: Academic Press, 1963.
- KOHN, W.: „Theory of the Insulating State“. *Phys. Rev.* 133, A171 (1964).
- LEDER, H. J.: „Hybridization Effect on Phase Transitions in the Falicov-Kimball Model“. *Solid State Commun.* 27, 579 (1978).
- LEMAŃSKI, R.; FREERICKS, J. K. und BANACH, G.: „Stripe Phases in the Two-Dimensional Falicov-Kimball Model“. *Phys. Rev. Lett.* 89, 196403 (2002).
- LEMBERGER, P.: „Segregation in the Falicov-Kimball Model“. *J. Phys. A* 25, 715 (1992).

- LIEB, E. H.: *Physica A* 140, 240 (1986).
- MOTT, N. F.: *Proc. Roy. Soc. A* 62, 416 (London, 1949).
- MOTT, N. F.: *Can. J. Phys.* 34, 1356 (1956).
- MOTT, N. F.: *Phil. Mag.* 6, 287 (1961).
- MOTT, N. F.: „Metal-Insulator Transition“. *Rev. Mod. Phys.* 40, 677 (1968).
- METZNER, W. und VOLLHARDT, D.: „Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions“. *Phys. Rev. Lett.* 62, 324 (1989).
- NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2002.
- PEIERLS, R.: *Proc. Phys. Soc.* 49, 72 (1937).
- PLISCKE, M.: „Coherent-Potential-Approximation Calculation on the Falicov-Kimball Model of the Metal-Insulator Transition“. *Phys. Rev. Lett.* 28, 361 (1972).
- PORTENGEN, T. ÖSTREICH, T. und SHAM, L. J.: „Linear and Nonlinear Optical Characteristics of the Falicov-Kimball Model“. *Phys. Rev. Lett.* 76, 3384 (1996).
- PORTENGEN, T. ÖSTREICH, T. und SHAM, L. J.: „Theory of Electronic Ferroelectricity“. *Phys. Rev. B* 54, 17452 (1996).
- RAMIREZ, R.; FALICOV, L. M. und KIMBALL, J. C.: „Metal-Insulator Transitions: A Simple Theoretical Model“. *Phys. Rev. B* 2, 3383 (1970).
- SARASUA, L. G. und CONTINENTINO, M. A.: „Superconductivity and Excitonic State in a Two-Band Model“. *Phys. Rev. B* 65, 233107 (2002).
- SCHMID, G.; TODO, S.; TROYER, M. und DORNEICH, A.: „Finite-Temperature Phase Diagram of Hard-Core Bosons in Two Dimensions“. *Phys. Rev. Lett.* 88, 167208 (2002).
- SLATER, J. C.: „Magnetic Effects and the Hartree-Fock Equation“. *Phys. Rev.* 82, 538 (1951).
- SLUCHANKO, N. E.; GLUSHKOV, V. V.; DEMISHEV, S. V.; PRONIN, A. A. und VOLKOV, A. A.: „Low-Temperature Transport Anisotropy and Many Body Effects in SmB_6 “. *Phys. Rev. B* 64, 153103 (2001).
- SOMMERFELD, A.: *Z. Phys.* 47, 1 (1928).
- SUBRAHMANYAM, V. und BARMA, M.: „Local Symmetry and Impossibility of Mixed Valence in the Falicov-Kimball Model“. *J. Phys. C* 21, L19 (1988).
- WATSON, G. I. und LEMAŃSKI, R.: „The Ground-State Phase Diagram of the Two-Dimensional Falicov-Kimball model“. *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 9521 (1995).
- WILSON, A.H.: „The Theory of Electronic Semi-Conductors“. *Proc. Roy. Soc. A* 133, 458 (London, 1931).
- ZLATIĆ, V.; FREERICKS, J. K.; LEMAŃSKI, R. und CZYCHOLL, G.: „Exact Solution of the Multicomponent Falicov-Kimball Model in Infinite Dimensions“. *Philos. Mag. B* 81, 1443 (2001).