

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Theoretische Physik

Diplomarbeit

**Ferromagnetismus in isolierenden
Übergangsmetallverbindungen**

eingereicht von

Jörg Schulenburg

geb. am 10.02.1969 in Rostock-Warnemünde

Betreuer: *Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Richter*

Magdeburg, den 15. August 1994

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Magnetismus in Übergangsmetallverbindungen	3
1.2	Modelle zur Beschreibung magnetischer Systeme	3
1.2.1	Heisenberg-Modell	4
1.2.2	t-J-Modell	4
1.2.3	Ein-Band-Hubbard-Modell	5
2	Erweitertes Mehr-Band-Hubbard-Modell	6
2.1	Die Hundsche Regel	6
2.2	Vertauschungen	7
3	Numerische Rechnungen	8
3.1	Lanczosverfahren	8
3.2	Ferromagnetismus in K_2CuF_4	10
3.2.1	Struktur des K_2CuF_4	11
3.2.2	Modellparameter	12
3.2.3	Numerische Ergebnisse	14
3.3	Ferromagnetismus in La_2BaCuO_5	23
3.3.1	Modellparameter des La_2BaCuO_5 -Clusters	24
3.3.2	Numerische Ergebnisse im La_2BaCuO_5	24
4	Analytische Rechnungen für kleine Modellsysteme	31
4.1	Störungstheorie am Zwei-Platz-Hubbard-Modell	31
4.2	Ferromagnetismus durch Interferenz	33
4.2.1	Elektronen-Loch-Transformation	34
4.2.2	Das Drei-Platz-Modell	34
4.2.3	Das Vier-Platz-Modell	44
5	Zusammenfassung	51
6	Anhang	52
6.1	Vertauschungsrelationen	52
6.1.1	Teilchenzahlerhaltung	52
6.1.2	S^z -Erhaltung	52
6.1.3	S^2 -Erhaltung	53
6.2	Operator-Störungstheorie	55

6.3	Programmumsetzung des Hamiltonoperators	57
6.4	Programmumsetzung des Lanczos-Algorithmus	60

1 Einleitung

1.1 Magnetismus in Übergangsmetallverbindungen

Magnetismus gehört zu den schon früh entdeckten Eigenschaften von Festkörpern, wobei zur bekanntesten und auffälligsten Form der Ferromagnetismus zählt. Ferromagnetismus findet man überwiegend in Metallen, insbesondere den 3d-Übergangsmetallen Fe, Co und Ni, den 4f-Metallen Eu, Gd und ihren Legierungen.

Diese Übergangsmetalle sind dadurch gekennzeichnet, daß sie unabgeschlossene innere Schalen besitzen.

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen sind ihre Salze und Oxide meistens Antiferromagneten. Dazu gehören beispielsweise Verbindungen wie FeO, CoO, NiO, MnO, NiF₂, CoF₂, NiSO₄ u.a.. In diesen Kristallen werden magnetisch aktive Atome durch magnetisch neutrale Atome voneinander getrennt. Die Wechselwirkung der an den magnetisch aktiven Atomen lokalisierten Spins wird dabei durch die dazwischenliegenden nichtmagnetischen Atome vermittelt. Diese Art von Wechselwirkung wird im allgemeinen als indirekter Austausch oder *Superaustausch* [1, 2] bezeichnet.

Ferromagnetismus ist bei den Oxiden bzw. Salzen der Übergangsmetalle dagegen selten anzutreffen.

Eine Form stellen die Antiferromagneten mit schwachem Ferromagnetismus, sogenannte schwache Ferromagnetika, dar. Beispiele sind α -Fe₂O₃, MnCO₃, CuSO₄, NiF₂ und MnF₂. Ihre magnetischen Untergitter sind nicht genau antiparallel gerichtet, woraus eine ferromagnetische Komponente resultiert, die jedoch um etwa drei Größenordnungen unter der von gewöhnlichen Ferromagnetika liegt.

Zwei weitere isolierende Übergangsmetallverbindungen, welche Ferromagnetismus zeigen, sind K₂CuF₄ und La₂BaCuO₅. Im Rahmen dieser Arbeit soll für diese zwei speziellen Materialien eine Erklärung für die ferromagnetische Kopplung der enthaltenen magnetischen Atome im Rahmen des Hubbard-Modells [3] und eine Begründung für das seltene Vorkommen ferromagnetischer Isolatoren gegeben werden. Interessant sind gerade diese Stoffe auch deshalb, weil sie ausgeprägte Cu²⁺-Schichten besitzen, die charakteristisch für einen Großteil der Hochtemperatursupraleiter sind.

1.2 Modelle zur Beschreibung magnetischer Systeme

Um den Magnetismus von Festkörpern ausreichend beschreiben zu können, ist ein Modell erforderlich, das ausgehend von den bekannten Eigenschaften des Festkörpers, wie Gitterstruktur und Elektronenkonfiguration der Atome, magnetische Eigenschaften oder Energiespektren zumindest näherungsweise wiedergibt.

In den folgenden Abschnitten sollen solche Modelle vorgestellt und eine Motivation für die Benutzung des erweiterten Hubbard-Modells gegeben werden.

1.2.1 Heisenberg-Modell

Ein einfaches, für die Beschreibung von stark magnetischen Übergangsmetallverbindungen verwendbares Modell, stellt das Heisenberg-Modell dar. Es wird durch ein System von Gitterpunkten beschrieben, wobei jeder Gitterpunkt ein Atom mit einem dort lokalisierten Spin darstellt. Diese Spins sind über starke Austauschkräfte miteinander gekoppelt.

Der Heisenberg-Operator hat dann folgendes Aussehen:

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j \quad (1)$$

Dabei stellt J_{ij} das Austauschintegral zwischen den Plätzen i und j dar. Ist $J > 0$, so trägt das Austauschintegral antiferromagnetischen Charakter, das heißt die wechselwirkenden Spins versuchen sich antiparallel auszurichten. Im anderen Fall trägt die Wechselwirkung ferromagnetischen Charakter. Das Heisenberg-Modell wurde von J. I. Frenkel und W. Heisenberg (1928) eingeführt und beschreibt recht gut das Verhalten stark magnetischer Isolatoren [4]. Zur Beschreibung von magnetischen Metallen ist dieses Modell jedoch weniger geeignet [6].

1.2.2 t-J-Modell

Sollen Festkörper mit beweglichen Ladungsträgern beschrieben werden, muß das Heisenberg-Modell erweitert werden. Zusätzlich zu den Fällen, daß an einem Platz up- oder down-Spins sitzen können, werden freie Plätze berücksichtigt. Gleichzeitig ist es den Spins bzw. Elektronen möglich, auf benachbarte freie Plätze zu hüpfen, so daß ein zusätzlicher Parameter, das Hoppingintegral t , eingeführt wird:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_t + \hat{H}_J \\ &= \sum_{ijs} t_{ij} (\hat{c}_{is}^+ \hat{c}_{js} + \hat{c}_{js}^+ \hat{c}_{is}) + \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j \quad . \end{aligned} \quad (2)$$

Summiert wird über alle Plätze i, j und die Spinausrichtung $s = (u, d) = (\uparrow, \downarrow)$. $\hat{\mathbf{S}}_i$ sind die lokalen Spinoperatoren

$$\hat{\mathbf{S}}_i = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \vec{\sigma}_{ss'} \hat{c}_{is}^+ \hat{c}_{is} \quad (3)$$

mit $\vec{\sigma}_{ss'}$ als Komponenten der Pauli-Matrizen σ^x , σ^y und σ^z . Da Zustände, bei denen sich zwei Elektronen an einem Platz befinden, ausgeschlossen werden sollen, sind die obigen Operatoren \hat{c}_{is}^+ und \hat{c}_{is} durch projizierte Fermioperatoren $\hat{c}_{is} = \hat{c}_{is}(1 - \hat{n}_{i,-s})$ und $\hat{c}_{is}^+ = \hat{c}_{is}^+(1 - \hat{n}_{i,-s})$ ersetzt. Doppelbesetzungen werden damit herausprojiziert.

In einigen Arbeiten [8, 9, 10, 11] wird ein etwas anderer Hamiltonoperator verwendet.

$$\hat{H} = \sum_{ijs} t_{ij} (\hat{c}_{is}^+ \hat{c}_{js} + \hat{c}_{js}^+ \hat{c}_{is}) + \sum_{ij} J_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j - \frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j) \quad (4)$$

Dieser entsteht nach der Störungsentwicklung des im folgenden Abschnitt beschriebenen Hubbard-Modells mit $U \gg t$ und $1 - n \equiv \delta \ll 1$ [12].

1.2.3 Ein-Band-Hubbard-Modell

Erweitert man das t-J-Modell weiterhin, so daß nun auch Doppelbesetzungen erlaubt sind, so kommt man zum Ein-Band-Hubbard-Modell [3], welches trotz seiner Einfachheit eine Fülle von zusätzlichen Eigenschaften beinhaltet. Das Ein-Band-Hubbard-Modell berücksichtigt pro Platz nur ein Band und wird durch den Operator

$$\begin{aligned}\hat{H}_H &= \hat{H}_t + \hat{H}_U & (5) \\ &= \sum_{ijs} t_{ij}(\hat{c}_{is}^+ \hat{c}_{js} + \hat{c}_{js}^+ \hat{c}_{is}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} & (6)\end{aligned}$$

beschrieben, wobei i und j die Gitterplätze indizieren. Der Term H_t stellt dabei den Hoppingterm (kinetische Energie) und H_U die Coulombabstoßung (potentielle Energie) dar. t_{ij} ist das Hoppingintegral zwischen den Plätzen i und j . U repräsentiert die Coulombabstoßung zweier Elektronen mit verschiedenem Spin am selben Platz.

Betrachtet man den Fall des *halbgefüllten Bandes* mit einem Elektron je Gitterplatz, so lassen sich mit sehr kleinem U metallisches und mit sehr kleinem t nichtmetallisches Verhalten erzeugen. Für starke potentielle Energie U enthält das Modell eine antiferromagnetische (AF) und eine ferromagnetische (FM) Phase. Der Grundzustand von H_U ist stark entartet ($U \rightarrow \infty$). An jedem Platz sitzt ein Elektron mit beliebigem Spin. Diese Entartung wird durch das Einschalten des Hoppings H_t aufgehoben. Betrachtet man ein Paar benachbarter Plätze, dann geschieht folgendes:

Haben die Elektronen dieser Plätze gleichgerichtete Spins, so ist ein Hüpfen eines Elektrons auf den Nachbarplatz wegen des Pauliverbotes und der Spinerhaltung von H_t ausgeschlossen. Besitzen die Elektronen dagegen entgegengesetzte Spins, so ist ein Hüpfen eines Elektrons zum Nachbarplatz möglich. Dieses Hüpfen führt zu einer Energieabsenkung (Austauschenergie), so daß benachbarte Elektronen bevorzugt entgegengesetzte Spins besitzen, sich also antiferromagnetisch ausrichten.

Fügt man nun zum halbgefüllten Band ein Elektron hinzu, so kann dieses Elektron seine Energie absenken, in dem es in einen möglichst delokalisierten Zustand geht. Die maximale Absenkung der Energie wird erreicht, wenn alle anderen Elektronen dem zusätzlichen Elektron entgegengesetzte Spins besitzen. Das halbgefüllte Band wird ferromagnetisch polarisiert, und das System ist wegen der Delokalisation des zusätzlichen Teilchens metallisch.

Dieses Bestreben des zusätzlichen Elektrons nach Delokalisation wird durch die antiferromagnetisch gekoppelten Elektronen des halbgefüllten Bandes bei endlichem U ($U \gg t$) behindert. Damit der Energiegewinn durch Delokalisation größer als der Verlust an Austauschenergie wird, muß die Anzahl der zusätzlichen Elektronen erhöht werden. Andererseits verringert sich mit der Erhöhung der Elektronenkonzentration der Energiegewinn, da durch die zusätzlichen Teilchen die Möglichkeiten zur Delokalisation sinken.

Für sehr kleine t/U und ein bestimmtes Konzentrationsintervall von Teilchen nahe dem halbgefüllten Fall kann man im Ein-Band-Hubbard-Modell eine ferromagnetische Phase finden [13, 14].

2 Erweitertes Mehr-Band-Hubbard-Modell

Will man Atome mit mehreren Bändern beschreiben, wie z.B. 3d-Metalle, 2p-Orbitale von Sauerstoff, Fluor etc., so wird ein ein Mehr-Band-Modell benötigt. Dazu werden ausgehend vom Zwei-Teilchen-Operator

$$\begin{aligned}
H &= H_T + H_V \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ijabs} T^{ab}(i, j) c_{ias}^+ c_{jbs} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijklss' \\ abcd}} V^{abcd}(ij, kl) c_{ias}^+ c_{jbs'}^+ c_{lcs'} c_{kds}
\end{aligned} \tag{7}$$

nur intraatomare Wechselwirkungen zugelassen [5, 6, 7]. i, j, k und l indizieren die Plätze, a, b, c und d die Orbitale an diesen Plätzen. s, s' indizieren die Spins mit $\bar{s} = -s$.

Die verbleibenden Parameter sind die Hoppingintegrale $t_{ij}^{ab} = T^{ab}(ij)$, die Energien der Orbitale $\epsilon_i^a = T^{aa}(ii)$, die direkte Wechselwirkung $U_i^{ab} = V^{abab}(ii, ii)$ und $J_{Hi}^{ab} = V^{abba}(ii, ii)$ als Austauschwechselwirkung. Der Term J_H spiegelt die Hundische Regel wider und wird im folgenden als Hundische Energie bezeichnet.

Die Operatoren \hat{c} and \hat{c}^+ stellen die fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und \hat{n} den Besetzungszahloperator $\hat{c}^+ \hat{c}$ dar. Der volle Hamiltonoperator lautet dann

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{H}_t + \hat{H}_e + \hat{H}_U + \hat{H}_J \\
&= \sum_{ijabs} t_{ij}^{ab} \hat{c}_{ias}^+ \hat{c}_{jbs} + \sum_{ias} \epsilon_i^a \hat{n}_{is}^a \\
&\quad + \sum_{iabss'} \frac{U_i}{2} c_{ias}^+ c_{ibs'}^+ c_{ibs'} c_{ias} - \sum_{i, a \neq b, ss'} \frac{J_{Hi}}{2} c_{ias}^+ c_{ibs'}^+ c_{ias'} c_{ibs}
\end{aligned} \tag{8}$$

Dabei wurde $U_{aa} = U_{ab} = U$ genähert, i.a. ist $U_{aa} \neq U_{ab}$. U ist positiv (Coulombabstoßung) und J_H negativ (Hundische Regel). \hat{H}_t, \hat{H}_e sind Ein-Teilchenoperatoren, \hat{H}_U, \hat{H}_J sind Zwei-Teilchenoperatoren. Der hintere Teil des Operators $\hat{H}_V = \hat{H}_U + \hat{H}_J$ läßt sich in eine Form umsetzen, die an das Heisenberg-Modell erinnert.

2.1 Die Hundische Regel

Der Operator H_J bewirkt bei negativem J_H eine ferromagnetische Ausrichtung zweier an verschiedenen Orbitalen eines Platzes sitzender Spins. Um das genauer zu erläutern, soll der Hamiltonoperator etwas umgeformt werden.

Dabei bezieht sich die Gleichung auf genau einen Platz i mit

$$\hat{H}_V = \sum_i \hat{H}_V^i \tag{9}$$

S_a^s sind mit $s = +, -$ die Spin-erzeuger und -vernichter am Orbital a . Sie lassen sich auf folgende Weise durch Fermioperatoren darstellen:

$$\begin{aligned}
2S_i^z &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} \\
2S_i^x &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \\
2S_i^y &= -i c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + i c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \\
S_i^+ &= S_i^x + i S_i^y = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} \\
S_i^- &= S_i^x - i S_i^y = c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}
\end{aligned}
\quad [c_i, c_j^+]_+ = \delta_{ij} \quad [c_i, c_j]_+ = [c_i^+, c_j^+]_+ = 0 \quad (10)$$

Unter Benutzung von

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j &= S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \quad , \\
4S_i^z S_j^z &= (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})(n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}) = \sum_s n_{is} n_{js} - \sum_s n_{is} n_{j\bar{s}} \\
\text{und} \quad n_a &= \sum_s n_{as}
\end{aligned} \quad (11)$$

folgt dann für den Zwei-Teilchen-Operator \hat{H}_V^i

$$\begin{aligned}
\hat{H}_V^i &= \frac{U}{2} \sum_{abs's'} c_{as}^+ c_{bs'}^+ c_{bs'} c_{as} - \frac{J_H}{2} \sum_{a \neq bss'} c_{as}^+ c_{bs'}^+ c_{as'} c_{bs} \\
&= \frac{U}{2} \left(\sum_{a \neq bs} (n_{as} n_{bs} + n_{as} n_{b\bar{s}}) + \sum_{as} n_{as} n_{a\bar{s}} \right) + \frac{J_H}{2} \sum_{a \neq bs} (S_a^s S_b^{\bar{s}} + n_{as} n_{bs}) \\
&= U \sum_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq bs} \left(\underbrace{(U + J_H)}_{V_{ss}} n_{as} n_{bs} + \underbrace{U}_{V_{s\bar{s}}} n_{as} n_{b\bar{s}} + J_H S_a^s S_b^{\bar{s}} \right) \\
&= U \sum_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{a \neq bs} \left(\frac{U}{2} + \frac{J_H}{4} \right) (n_{as} n_{bs} + n_{as} n_{b\bar{s}}) + J_H \sum_{a \neq b} \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \\
&= U \sum_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{a \neq b} \left(\frac{U}{2} + \frac{J_H}{4} \right) n_a n_b + J_H \sum_{a \neq b} \mathbf{S}_a \mathbf{S}_b \quad . \quad (12)
\end{aligned}$$

Hier ist die Auffächerung der Energien auf bestimmte Wechselwirkungen leichter erkennbar. Der erste Summand gibt die Coulombsche Wechselwirkung zweier antiparallel gerichteter Spins im selben Orbital an. Dieser entspricht dem eigentlichen Hubbard- U aus Gleichung (6).

Der zweite Summand entspricht der Coulombschen Wechselwirkung zweier oder mehrerer an verschiedenen Orbitalen sitzender Spins. Der dritte Summand hat die Form des Heisenberg-Operators (1). Er bewirkt im Fall $J_H < 0$ eine energetische Bevorzugung parallel ausgerichteter Spins gegenüber antiparallel gerichteten und erfüllt damit die Hundsche Regel.

2.2 Vertauschungen

Da sich die Eigenzustände des Hamiltonoperators am besten durch Quantenzahlen klassifizieren lassen, sollen in diesem Abschnitt mit H vertauschende Operatoren erwähnt

werden. Die Herleitungen dafür sind dem Anhang 6.1 entnehmbar. Der Hamiltonoperator vertauscht mit der z-Komponente S^z des totalen Spins \mathbf{S} und mit dessen Quadrat \mathbf{S}^2 . Ebenso vertauscht H mit der Gesamtteilchenzahl $N = \sum_i n_i$.

$$\begin{aligned}
[N, H_t]_- &= 0 & [N, H_e]_- &= 0 & [N, H_U]_- &= 0 & [N, H_J]_- &= 0 \\
[S^z, H_t]_- &= 0 & [S^z, H_e]_- &= 0 & [S^z, H_U]_- &= 0 & [S^z, H_J]_- &= 0 \\
[\mathbf{S}^2, H_t]_- &= 0 & [\mathbf{S}^2, H_e]_- &= 0 & [\mathbf{S}^2, H_U]_- &= 0 & [\mathbf{S}^2, H_J]_- &= 0
\end{aligned} \tag{13}$$

Durch geeignete Wahl der Quantenzahlen und bei Verwendung der durch diese Quantenzahlen spezifizierten Unterräume läßt sich der Hilbertraum erheblich reduzieren, was die Berechnung der Grundzustände erheblich erleichtert. Da der Hamiltonoperator rotationsinvariant ist, ist die Energie bei festem \mathbf{S}^2 bezüglich S^z entartet. Deshalb kann von vornherein im Unterraum $S^z = 0$ gearbeitet werden.

3 Numerische Rechnungen

3.1 Lanczosverfahren

Zur Berechnung der niedrigsten Energien und der zugehörigen Eigenzustände wurde die Standard-Lanczos-Technik [15] benutzt. Der Algorithmus erzeugt iterativ eine tridiagonale Matrix T und eine Transformationsmatrix V mit $VT = HV$, aus der die niedrigsten Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt werden.

Ein Programm, mit der die Diagonalisierung durchgeführt wurde, ist dieser Arbeit beigelegt.

Zunächst soll die von mir verwendete Basic-Lanczos-Rekursion erläutert werden. Ausgangspunkt der Rekursion ist eine n-spaltige quadratische Matrix H und ein zufällig generierter Startvektor v_1 . Daraus soll durch schrittweise Iteration die tridiagonale Lanczos-Matrix erzeugt werden.

$$T_j = \begin{bmatrix} a_1 & b_2 & & & \\ b_2 & a_2 & \ddots & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & b_j \\ & & & b_j & a_j \end{bmatrix} \quad \text{mit} \quad j = 1, 2, \dots, m \tag{14}$$

Die Transformation sieht in Matrixschreibweise wie folgt aus:

$$T = V^{-1}HV \quad \text{oder} \quad VT = HV \tag{15}$$

$V = [v_1, v_2, \dots]$ ist die Transformationsmatrix mit v_1, v_2, \dots als m-zeilige Spaltenvektoren oder auch Lanczos-Vektoren. Formel (15) sieht spaltenweise aufgeschrieben folgendermaßen aus.

$$\begin{aligned}
Hv_1 &= a_1v_1 + b_2v_2 \\
Hv_2 &= b_2v_1 + a_2v_2 + b_3v_3
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Hv_3 &= b_3v_2 + a_3v_3 + b_4v_4 \\
&\vdots \\
Hv_{m-1} &= b_{m-1}v_{m-2} + a_{m-1}v_{m-1} + b_mv_m \\
Hv_m &= b_mv_{m-1} + a_mv_m
\end{aligned} \tag{16}$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich durch Auflösen jeder Zeile nach dem letzten Lanczosvektor in eine iterative Form überführen.

$$\begin{aligned}
v_2 &= (Hv_1 - a_1v_1)/b_2 \\
v_3 &= (Hv_2 - a_2v_2 - b_2v_1)/b_3 \\
&\vdots \\
v_m &= (Hv_{m-1} - a_{m-1}v_{m-1} - b_{m-1}v_{m-2})/b_m
\end{aligned} \tag{17}$$

Die Koeffizienten a_i und b_i werden so gewählt, daß jeder Lanczosvektor v_i orthogonal bezüglich seiner Vorgängervektoren v_{i-1} und v_{i-2} ist.

$$a_i \stackrel{\text{def}}{=} v_i^T H v_i \quad i = 1, 2, \dots, m \tag{18}$$

$$b_{i+1} \stackrel{\text{def}}{=} v_{i+1}^T H v_i \quad b_1 = 0 \tag{19}$$

$$b_{i+1}v_{i+1} = H v_i - a_i v_i - b_i v_{i-1} \tag{20}$$

Schreibt man Gleichung (20) in Matrixform um, so erhält man für jedes j folgende Matrixgleichung

$$H V_j = V_j T_j + b_{j+1} v_{j+1} e_j^T \tag{21}$$

mit $V_j = [v_1, \dots, v_j]$ als $n \cdot j$ Matrix. e_j ist ein Koordinatenvektor dessen j -te Komponente gleich 1 ist, alle anderen Komponenten sind 0. Die Lanczosprozedur generiert also in jedem Schritt zu einer reellen symmetrischen Matrix H eine tridiagonale symmetrische Matrix T . Diese benötigt wesentlich weniger Speicherplatz als die Ausgangsmatrix und ist bedeutend einfacher strukturiert. Im Programm wird sie in zwei (Quasi-)Vektoren gespeichert. Zu dieser Matrix können nun die Eigenwerte μ berechnet werden. Für $m \leq M$ (M ist die Matrixgröße von T) stellt der Eigenwert von T eine Näherung des Eigenwertes für H dar. Mittels inverser Iteration können dann die zu μ korrespondierenden Eigenvektoren u berechnet werden.

$$T_m u = \mu u \tag{22}$$

Der Vektor

$$y = V_M u \tag{23}$$

stellt dann eine Näherung für den gesuchten Eigenvektor der Matrix H dar. Das Lanczosverfahren hat nun zwei wichtige Eigenschaften, die es für die Berechnung großer Systeme besonders nützlich machen.

1. H geht nur über Hv_i in die Berechnung ein, bei schwach besetzten Matrizen bedeutet das eine zur Matrixgröße proportionale Rechenzeit
2. jede Iteration benötigt nur die zwei letzten berechneten Eigenvektoren

Ist v_1 ein Startvektor mit von Null verschiedener Projektion in jedem Eigenvektor von H , so gilt [15] für jedes $j \leq n$ bei exakter Arithmetik

$$V_j^T V_j = I_j \quad \text{und} \quad T_j = V_j^T H V_j. \quad (24)$$

Das heißt, T repräsentiert H im Raum der v_j .

3.2 Ferromagnetismus in K_2CuF_4

K_2CuF_4 ist ein quasi-zweidimensionaler Ferromagnet [18] mit einer kritischen Temperatur von ca. $6.25K$ [17, 20, 21, 22] ($1eV \hat{=} 8063cm^{-1} \hat{=} 11\,600K$). Die Magnetisierungsrichtung ist parallel zu den Cu-F-(xy)-Ebenen. Im K_2CuF_4 sind die verschiedenen ferromagnetischen Cu-F-Ebenen ferromagnetisch gekoppelt. Die ferromagnetische Ordnung innerhalb einer Cu-F-Ebene kann durch die orbitale Ordnung der tiefsten 3d-Orbitale der Kupferionen nach Abbildung 1, entsprechend den bekannten Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln [22, 32], erklärt werden. Sie ist symmetrieeingebunden.

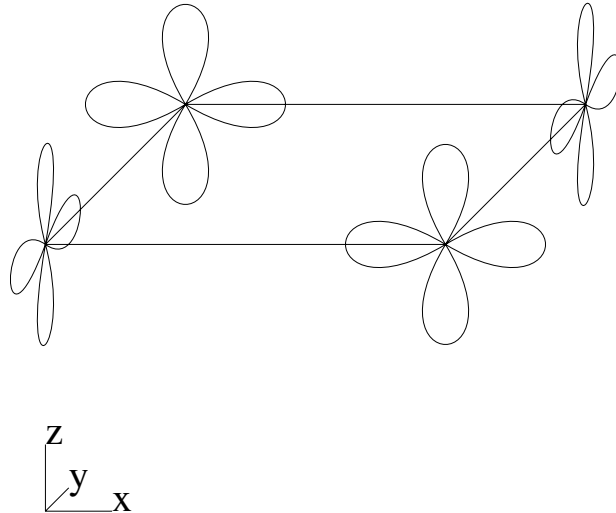


Abbildung 1: Räumliche Ordnung der tiefsten 3d-Orbitale der Kupferionen des K_2CuF_4 in den Cu-F-Ebenen. Die $d_{z^2-x^2}$ - und $d_{z^2-y^2}$ -Orbitale sind jeweils benachbart.

Die tiefsten 3d-Orbitale sind so angeordnet, daß ein Austausch der Spins zwischen den tiefsten Orbitalen der beteiligten Ionen vermieden wird. Dieser würde im allgemeinen zum Antiferromagnetismus führen.

Wird der Austausch von Spins zwischen dem tiefsten und einem angeregten Orbital bevorzugt, so begünstigt die Hund'sche Energie eine ferromagnetische Kopplung innerhalb der xy-Ebene.

Wie läßt sich jedoch die ferromagnetische Kopplung der magnetischen Kupferatome in z-Richtung, das heißt zwischen den Ebenen, erklären?

Da die Magnetisierungsrichtung parallel zu den Cu-F-Ebenen liegt, kann eine ferromagnetische Kopplung der Ebenen durch magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Diese würde die benachbarten Ebenen antiferromagnetisch koppeln. Ebenso gibt es im Gegensatz zur xy-Ebene Hoppingintegrale zwischen den 3d-Grundzustandsorbitalen der Kupferplätze, so daß andere Prozesse für die ferromagnetische Kopplung verantwortlich sein müssen.

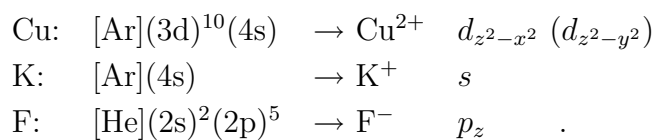
Eine mögliche Erklärung für die ferromagnetische Kopplung zwischen den Ebenen wurde von S. Feldkemper und W. Weber ¹ vorgeschlagen und soll im Rahmen dieses Kapitels durch numerische Rechnungen gestützt werden. Die ferromagnetische Kopplung wird dabei auf den Einfluß einer *destruktiven Interferenz* verschiedener Hoppingpfade [2, 24]–[32] zurückgeführt, welche die Kupferatome übereinanderliegender Cu-F-Ebenen verbindet. Die destruktive Interferenz führt dazu, daß der im allgemeinen zum Antiferromagnetismus führende kinetische Austausch zwischen den tiefsten Orbitalen der Kupferatome unterdrückt wird und der durch Hundsche Wechselwirkung vermittelte FM-Austausch mit höheren Kupferorbitalen überwiegt.

Numerische Rechnungen und analytische Untersuchungen werden jedoch zeigen, daß man zur Beschreibung von ferromagnetischen Kopplungen durch Interferenz auch ohne Hundsche Wechselwirkung auskommt.

3.2.1 Struktur des K_2CuF_4

Das K_2CuF_4 ist isostrukturell zum Hochtemperatursupraleiter (HTSL) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ und zum K_2NiF_4 [18], dessen Struktur schon länger bekannt ist. Die Einheitszelle ist raumzentriert tetragonal. Diese Struktur ist leicht erkennbar, wenn man sich ausschließlich auf die Kupferatome konzentriert. Der Kristall besteht aus abwechselnd übereinander gestapelten Cu-F- und K-F-Ebenen. Die Cu-F-Ebenen werden aus CuF_6 -Oktaedern gebildet, die sich an den Ecken berühren. Die Oktaeder sind um ca. 20% in z-Richtung gestreckt [36, 14]. Die Größe der tetragonalen Einheitszelle beträgt $x = y = 4.15\text{\AA}$ und $z = 12.73\text{\AA}$. Im Bild 2 ist die Einheitszelle dargestellt.

Die am Kristallaufbau beteiligten Atome haben im ionischen Bild folgende Elektronenkonfigurationen:



Das Kupferatom gibt zwei Elektronen ab, so daß effektiv ein Loch in der (3d)-Schale zurückbleibt. Im Lochbild wird für die Rechnungen dann folgende Besetzung angenommen:

Die Kupferplätze sind jeweils einfach besetzt, die Kaliumplätze sind doppelt besetzt, und die Fluorplätze sind nicht besetzt.

¹Institut für Physik, Universität Dortmund

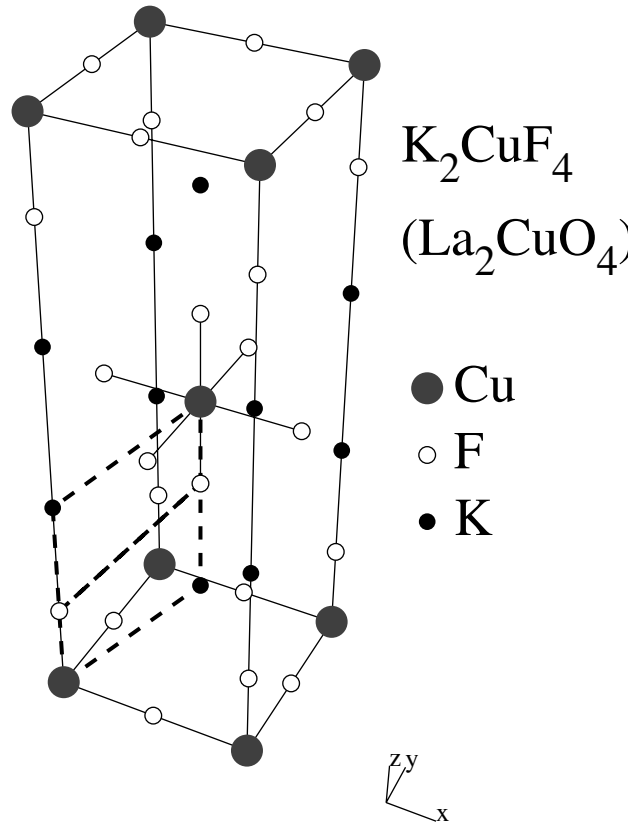


Abbildung 2: Struktur des K_2CuF_4 . Die gestrichelte Linie markiert die Hoppingpfade zwischen den zwei nächsten Kupferplätzen verschiedener Cu-F-Ebenen.

Das tiefste 3d-Orbital des Cu^{2+} -Ions wird mit den 2p-Orbitalen der benachbarten Fluoratome hybridisiert. Es wird im gestreckten Oktaeder durch die Wellenfunktion $x^2 - y^2$ beschrieben, wobei die z-Achse parallel zur tetragonalen Achse liegt [18, 19]. Im K_2CuF_4 bedeutet das, daß sich die Orbitale benachbarter Kupferplätze abwechselnd als $z^2 - x^2$ und $z^2 - y^2$ darstellen. Diese *ferrodistortive* Ordnung geht auf den kooperativen Jahn-Teller-Effekt zurück [36].

Für das Kaliumion werden s-förmige Wellenfunktionen und für die zwischen den Cu-F-Ebenen liegenden Fluorionen z-förmige Wellenfunktionen als Orbitale angenommen.

3.2.2 Modellparameter

Für die numerischen Berechnungen wird das in Abbildung 3 bzw. das in Abbildung 2 gestrichelt dargestellte Strukturelement genutzt. Dieses beinhaltet alle Hoppingwege, die notwendig sind, um den Austausch von Spins zwischen den Kupferionen in Störungs-

theorie sechster Ordnung zu bestimmen. Dabei werden je Kupferplatz fünf d-Bänder berücksichtigt. Die Parameter für das K_2CuF_4 -Modell sind:

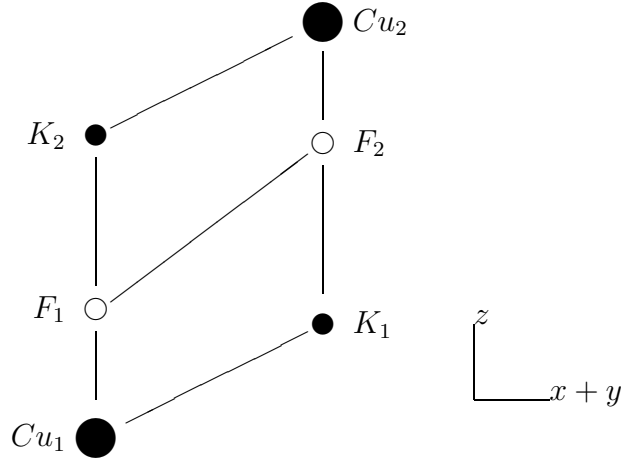


Abbildung 3: Strukturelement (Modell) des K_2CuF_4 . Die Linien verdeutlichen die verschiedenen Hoppingwege zwischen den Plätzen.

t	$F_2F_1 \approx -0.05$	$F_2K_1 = -1.5$	$F_1K_2 = 1.5$	
	$F_2Cu_2^1 = 1.4$	$F_1Cu_1^1 = -1.4$	$K_2Cu_2^1 = -0.033$	$K_1Cu_1^1 = -0.033$
	$F_2Cu_2^2 = -0.8$	$F_1Cu_1^2 = 0.8$	$K_2Cu_2^2 = 0.022$	$K_1Cu_1^2 = 0.022$
	$F_2Cu_2^3 = 0.0$	$F_1Cu_1^3 = 0.0$	$K_2Cu_2^3 = 0.25$	$K_1Cu_1^3 = 0.25$
	$F_2Cu_2^4 = 0.0$	$F_1Cu_1^4 = 0.0$	$K_2Cu_2^4 = 0.28$	$K_1Cu_1^4 = 0.28$
	$F_2Cu_2^5 = 0.0$	$F_1Cu_1^5 = 0.0$	$K_2Cu_2^5 = 0.25$	$K_1Cu_1^5 = 0.25$

Tabelle 1: Hoppingparameter t im K_2CuF_4 -Modell. Der obere Index numeriert die Orbitale des Platzes.

Die unteren Indizes bezeichnen die Plätze, die oberen die Orbitale. Dabei stehen die hohen Indizes auch für höherenergetische Niveaus bzw. Orbitale. Die t 's gehen aus Rechnungen von Kübler [34] und unter Berücksichtigung der Geometrie aus der Tabelle von Slater und Koster [16] hervor, sie sind bis auf das die Physik stark beeinflussende Hoppingintegral t_{FF} , auf die tabellierten Werte fixiert und sollten die Modelleigenschaften wenig modifizieren.

Die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Parameter wurden mir von S. Feldkemper zur Verfügung gestellt [23]. Die erste Tabelle enthält die Hoppingintegrale t . Die zweite Tabelle enthält die angenommenen Energien e der jeweiligen Atomniveaus relativ zum tiefsten Kupferorbital, die Coulombenergie U zweier Elektronen am Kupferplatz und die Hundsehe Energie ($-J_H$). Letztere orientieren sich an Bandstrukturechnungen strukturell gleicher Substanzen wie dem La_2CuO_4 verschiedener Arbeiten [33, 34].

e	F	$=$	4.0	U	Cu	$=$	8		
	K	$=$	-4.0		J_H	Cu	$=$	-1	
	Cu^1	$=$	0.0						
	Cu^2	$=$	0.5						
	Cu^3	$=$	1.4						
	Cu^4	$=$	1.5						
Cu^5	$=$	1.6							

Tabelle 2: Energie e der Orbitale, Coulombenergie U und Hundsche Energie J_H im K_2CuF_4 -Modell.

Sie sollten die Besetzungsverhältnisse im K_2CuF_4 korrekt wiedergeben. Die Parameter tragen die Einheit eV .

3.2.3 Numerische Ergebnisse

Bevor ich zu den Ergebnissen der numerischen Rechnungen komme, soll kurz auf die Größe der zu diagonalisierenden Hamiltonmatrix eingegangen werden. Die Matrixgröße d_1 berechnet sich nach

$$d_1(N_S, N, S^z) = \frac{N_S!}{(N_S - N)!N_\uparrow!N_\downarrow!} = \frac{N_S!}{(N_S - N)!(\frac{N}{2} - S^z)!(\frac{N}{2} + S^z)!}. \quad (25)$$

Dabei bezeichnet N_S die Gesamtzahl der Orbitale aller Plätze, N_\uparrow beziehungsweise N_\downarrow die Anzahl der Elektronen (Löcher) mit Up- beziehungsweise Down-Spin, N deren Summe $N_\uparrow + N_\downarrow$ und d_1 die Matrixgröße.

Die Matrixgröße läßt sich erheblich reduzieren, wenn die Anzahl der Orbitale N_S oder die Anzahl N der Elektronen oder Löcher reduziert wird. Das ist beispielsweise durch Vernachlässigung der höheren Kupferorbitale möglich. In Tabelle 3 sind die Matrixgrößen d_1 für verschiedene Parameter aufgeführt.

Nach störungstheoretischer Behandlung in sechster Ordnung, die von S. Feldkemper [23] für ein vereinfachtes Modell mit zwei Elektronen (Löchern) und positiver Kaliumenergie durchgeführt wurde, beeinflußt der Hoppingparameter t_{FF} den Mechanismus der destruktiven Interferenz und damit die magnetischen Eigenschaften des K_2CuF_4 ganz wesentlich. Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der niedrigsten zwei Energien vom Parameter t_{FF} .

Die Zustände mit $\mathbf{S}^2 = 2$ tragen ferromagnetischen Charakter mit $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle > 0$. Der andere, in den Abbildungen im allgemeinen durch Kreise gekennzeichnete Zustand mit $\mathbf{S}^2 = 0$, wird als antiferromagnetisch bezeichnet, da hier $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle < 0$ ist.

Die Spinkorrelation zwischen den Kupferplätzen wurde dabei als Summe über alle Orbitale definiert

$$\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle = \sum_{ab} \langle \mathbf{S}_{Cu_1^a} \mathbf{S}_{Cu_2^b} \rangle \quad . \quad (26)$$

N_{\uparrow}	N_{\downarrow}	S^z	$d_1(N_S = 14)$	$d_1(N_S = 12)$	$d_1(N_S = 10)$	$d_1(N_S = 8)$
2	0	1	91	66	45	28
1	1	0	196	144	100	64
4	2	1	91 091	32 670	9 450	1 960
3	3	0	132 496	48 400	14 400	3 136

Tabelle 3: Abhängigkeit der Matrixgröße d_1 von der Anzahl berücksichtigter Orbitale N_S und Elektronen $N_{\uparrow(\downarrow)}$. $N_S = 14$ entspricht einem Cluster mit fünf Kupferorbitalen, $N_S = 12$ einem Cluster mit vier Kupferorbitalen, $N_S = 10$ einem Cluster mit drei Kupferorbitalen und $N_S = 8$ einem Cluster mit zwei Kupferorbitalen.

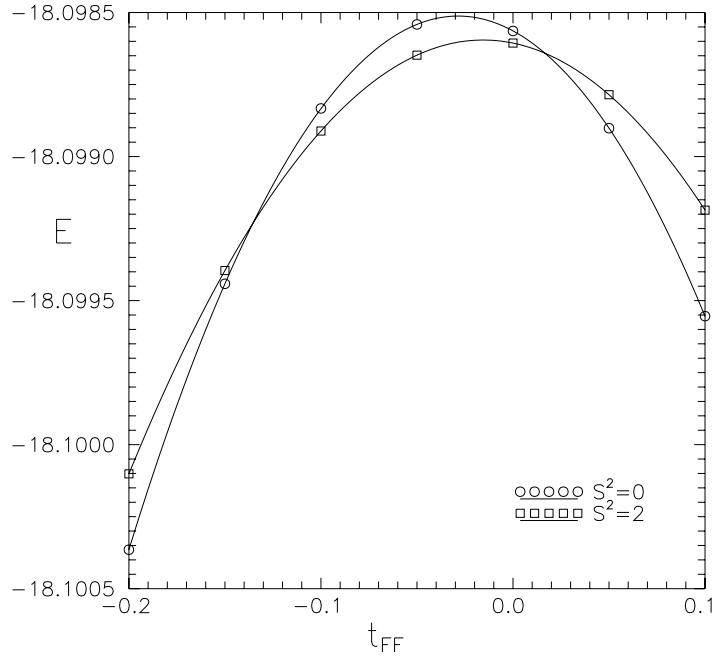


Abbildung 4: Grundzustandsenergie E in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} für das K_2CuF_4 -Modell mit sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz mit $J_H = -1$. (\circ : AF, $S^2 = 0$), (\square : FM, $S^2 = 2$)

Der numerische Wert für diese Korrelation ändert sich bei Variation von t_{FF} nur geringfügig, so daß er hier für das Intervall $t_{FF} = -0.2 \dots 0.1$ mit

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle_{FM} &= 0.203 \dots 0.204, & \text{und} \\ \langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle_{AF} &= -0.612 \dots -0.610 \end{aligned}$$

angegeben werden kann ($J_H = -1$). Im Rahmen dieser Genauigkeit (10^{-3}) sind die Werte für den Bereich $J_H = -3 \dots 1$ gültig. Die genauen Werte der Korrelationen mit

$J_H = -1$ sind Abbildung 7 zu entnehmen.

In der Tabelle 4 ist dargestellt, wie sich die einzelnen Komponenten der Spinkorrelation auf die Kupferorbitale verteilen. 87% werden vom ersten Orbital getragen, über 99% von den zwei tiefsten Kupferbändern.

$\langle \mathbf{S}_{Cu_1^a} \mathbf{S}_{Cu_2^b} \rangle$	$b = 1$	2	3	4	5
$a = 1$	0.1761014	0.0132176	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
2	0.0132176	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$
3	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
4	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$
5	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 4: Anteil der Orbitale (a, b) an der Gesamtkorrelation $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle$ zwischen den Kupferplätzen im ($\mathbf{S}^2 = 2$)-Grundzustand bei $t_{FF} = -0.05$ (FM-Bereich).

	Cu ¹	Cu ²	Cu ³	Cu ⁴	Cu ⁵
n_{Cu^a}	0.84042	0.06332	0.00088	0.00108	0.00084
$\mathbf{S}_{Cu^a}^2$	0.62973	0.04748	0.00066	0.00081	0.00064

Tabelle 5: Anteil der Orbitale Cu^a an der Besetzungswahrscheinlichkeit n_{Cu} und am lokalen Spin \mathbf{S}_{Cu}^2 des Kupferplatzes für den ($\mathbf{S}^2 = 2$)-Grundzustand bei $t_{FF} = -0.05$.

Analog dazu zeigt Tabelle 5 die Aufteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten n_{Cu^a} auf die Orbitale des Kupferatoms. Das erste Orbital enthält 93%, die zwei tiefsten 99.7% der gesamten Besetzungszahl n_{Cu} , die mit

$$n_{Cu} = \sum_a n_{Cu^a} \quad (27)$$

bestimmt wird. Die oberen drei Orbitale $a = 3..5$ könnten daher ohne größeren Informationsverlust vernachlässigt werden.

Der ferromagnetische Zustand ist für $J_H = -1$ im Bereich

$$t_{FF} = -0.135 \dots 0.017$$

stabil. Dabei ist die Breite dieses Bereiches abhängig von J_H . Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 5 Energiedifferenzen bei verschiedenen J_H aufgetragen.

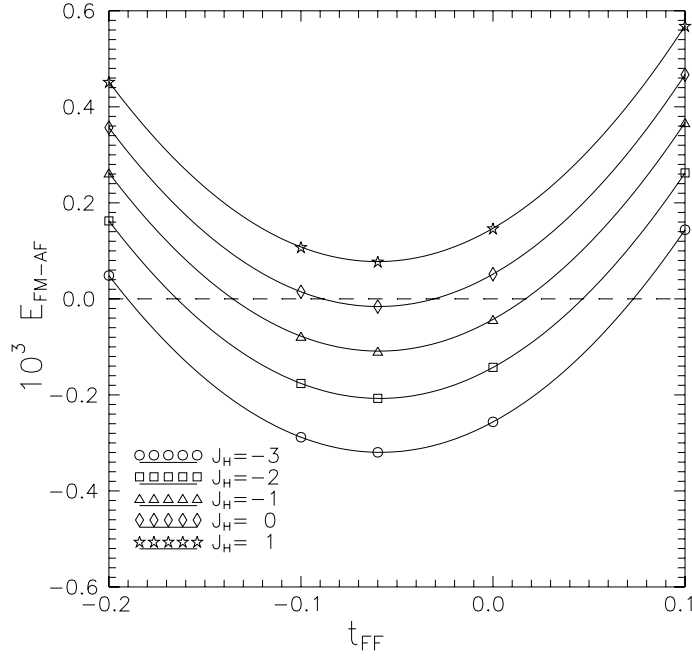


Abbildung 5: Energiedifferenzen $E_{FM-AF} = E(\mathbf{S}^2 = 2) - E(\mathbf{S}^2 = 0)$ der zwei tiefsten Zustände (Abbildung 4) in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} für sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz für verschiedene Hundse Energien J_H .

Dem Phasendiagramm² 6 kann der für Ferromagnetismus stabile Parameterbereich entnommen werden. Wie zu erwarten tendiert das Modell mit zunehmender Hundsecher Energie $|J_H|$ immer mehr zur dadurch begünstigten ferromagnetischen Kopplung. Die minimale Energiedifferenz findet man bei $t_{FF} = -0.06$.

Sie beträgt dort $0.11 \cdot 10^{-3} eV \hat{=} 1.28 K$ für $J_H = -1$, was in der Größenordnung der kritischen Temperatur liegt.

Reduziert man die Hundseche Energie $|J_H|$, so verkleinert sich der Bereich des Hoppingintegrals t_{FF} mit ferromagnetischem Grundzustand. Dieser verschwindet jedoch nicht mit $J_H = 0$. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei Vernachlässigung höherer Orbitale. Ferromagnetismus kann man ebenfalls in einem kleinen Bereich t_{FF} finden, wenn nur das niedrigste Kupferorbital berücksichtigt wird. Wir kommen deshalb ohne Hundseche Wechselwirkung mit nur einem Orbital pro Platz aus, um Ferromagnetismus zu erzeugen.

Das einfachste Modell, das Ferromagnetismus analog dem K_2CuF_4 liefert, ist ein Vier-Platz-Modell mit verschiedenen Liganden. Dieses soll in einem späteren Abschnitt noch berechnet werden.

In Abbildung 8 ist die Besetzungszahl der Elektronen an den Kupferplätzen dargestellt. Sie liegt knapp unter 1, also nahe halbzahlgiger Besetzung. Das Maximum liegt bei ca.

²Hier ist kein Phasendiagramm im thermodynamischen Sinn gemeint. Es stellt hier und im weiteren Text nur den Parameterbereich für antiferromagnetische und ferromagnetische Kopplung zwischen den Kupferplätzen im Grundzustand dar.

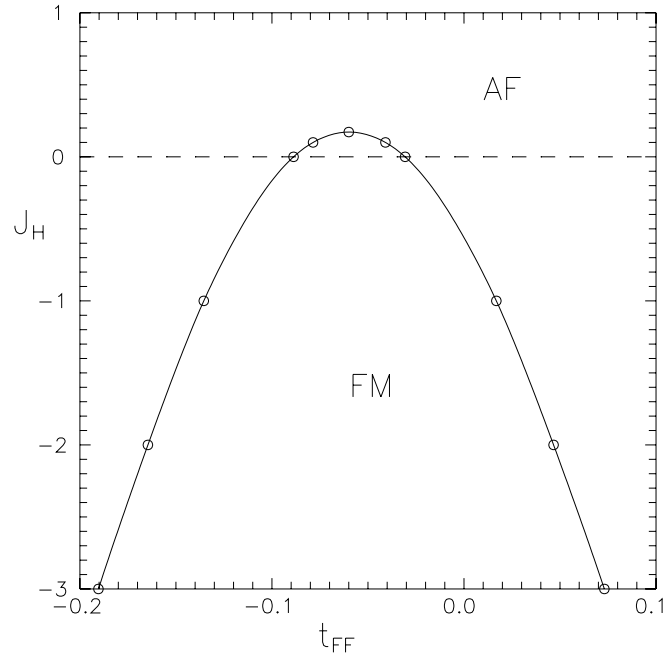


Abbildung 6: Phasendiagramm für das K_2CuF_4 -Modell. Die Parameter sind das Hoppingintegral t_{FF} und die Hund'sche Energie ($-J_H$).

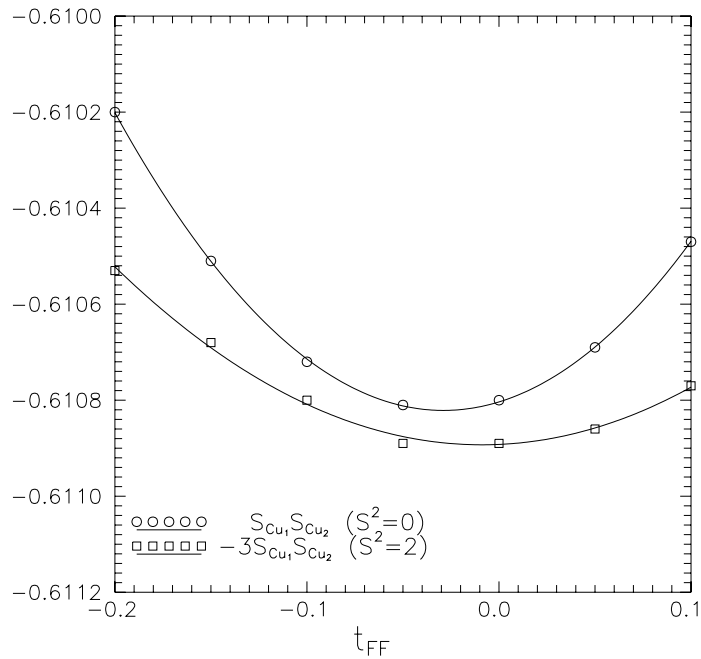


Abbildung 7: Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} bei $J_H = -1$ für das K_2CuF_4 -Modell mit sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz.

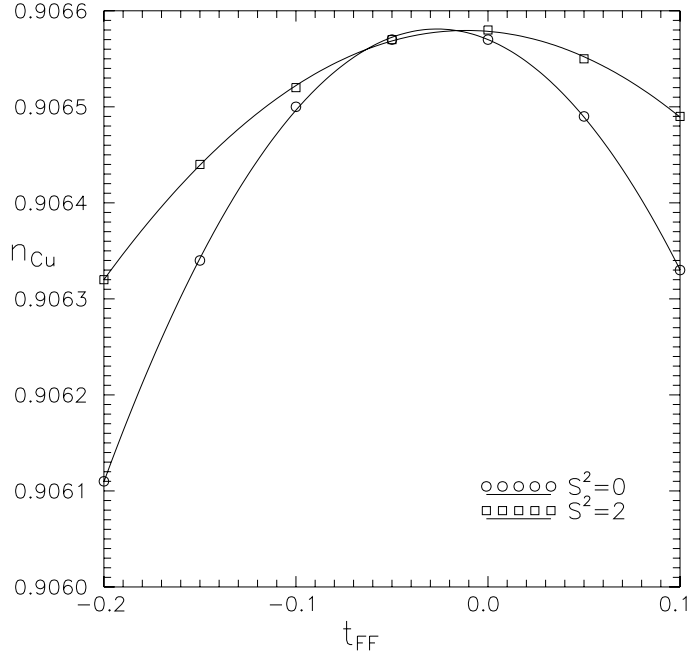


Abbildung 8: Lochdichte (Besetzungszahl) n_{Cu} am Kupferplatz der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} bei $J_H = -1$ für das K_2CuF_4 -Modell mit sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz.

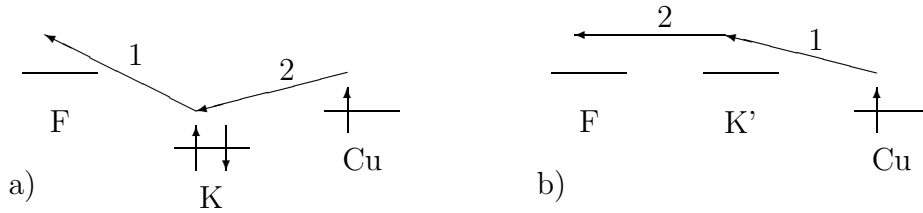


Abbildung 9: Hüpfen eines Spins \uparrow vom Kupferplatz zum Kaliumplatz für das K_2CuF_4 -Modell mit zwei Löchern am Kaliumplatz (a) und dessen vereinfachtes Modell (b) ohne Löcher am Kaliumplatz und positiver Energie e_K des Kaliumorbitals. Die Spins stellen die Löcher dar. Das Hüpfen geschieht durch entsprechendes Anwenden der fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $c_{i\uparrow}^+$ und $c_{i\uparrow}$.

$t_{FF} = -0.03$ was auch zu betragsmäßig maximaler Korrelation der Spins (Abbildung 7) zwischen den Kupferplätzen führt. Abbildung 10 zeigt eine von der Besetzungszahl unabhängige Größe $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle / n_{Cu}^2$. Diese soll der Korrelation in Systemen mit halbgefüllten Bändern vergleichbar sein und ist im betrachteten Bereich vom Hoppingintegral t_{FF} relativ unabhängig. Sie stimmen mit den Korrelationen des Zwei-Platz-Heisenbergsystems zu 99% überein und sind vom Betrag nur geringfügig kleiner als der Singulettzustand $\langle \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \rangle = -0.75$ und der Triplettzustand $\langle \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \rangle = 0.25$ des Zwei-

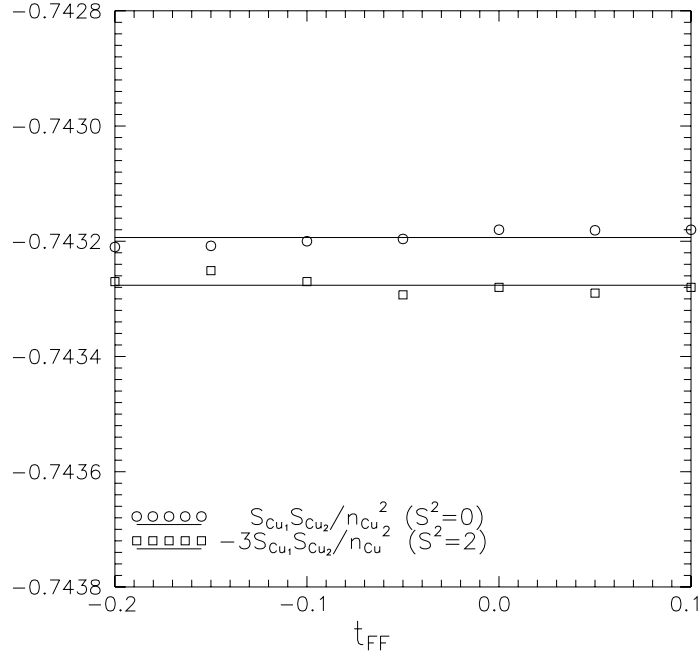


Abbildung 10: Lochdichtebezogene Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} bei $J_H = -1$ für das K_2CuF_4 -Modell mit sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz.

Platz-Heisenberg-Systems.

Nun soll noch eine den Magnetismus der Kupferplätze beschreibende Größe, das Austauschintegral J , eingeführt werden. Sie kann aus den numerischen Ergebnissen gewonnen werden. Die Indizes FM stehen für den $S^2 = 2$ und AF für den $S^2 = 0$ Grundzustand.

$$J_{ex}(t_{FF}) = \frac{1}{2} \frac{E^{FM} - E^{AF}}{\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle^{FM} - \langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle^{AF}} \quad (28)$$

E_{FM} und E_{AF} stehen für die Energien dieser Zustände (Abbildung 4), $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle$ ist der Erwartungswert der Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen im jeweiligen Zustand (Abbildung 7). Aus den numerisch berechneten Korrelationen konnte so ein Austauschintegral

$$J_{ex}(t_{FF}) = 0.01152t_{FF}^2 + 1.366 \cdot 10^{-3}t_{FF} - 2.629 \cdot 10^{-5} \quad (29)$$

für $J_H = -1$ bestimmt werden. $J_{ex}(t_{FF})$ ist in guter Näherung eine quadratische Funktion, die auch die Störungstheorie liefert. J_{ex} wird für $t_{FF} = -0.059$ minimal.

S. Feldkemper [23] hat zu einem geringfügig vereinfachten Modell, was nur noch zwei Löcher und positive Kaliumenergien $e_K = +4.0$ enthält, Störungstheorie sechster Ordnung durchgeführt. Die Vereinfachung ist notwendig, um die Anzahl der Austauschpfade zu verringern. Gleichzeitig reduziert sie den Hilbertraum für die exakte Diagonalisierung drastisch. Er erhielt für J_{eff} folgenden Ausdruck.

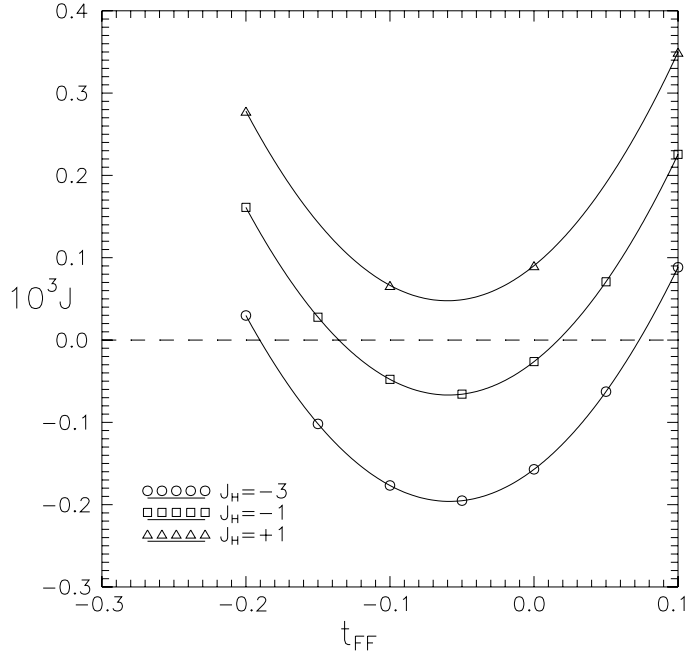


Abbildung 11: Effektive Austauschenergie J_{ex} zwischen den Kupferplätzen in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} bei verschiedenen Hundsen Energien ($-J_H$) für das K_2CuF_4 -Modell mit sechs Spins und fünf Orbitalen pro Kupferplatz.

$$J_{eff} = 0.0225t_{FF}^2 - 2.653 \cdot 10^{-3}t_{FF} + 9.38 \cdot 10^{-5} \quad (30)$$

Das Austauschintegral wird minimal mit $J_{eff}^{min} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ für $t_{FF} = 0.059$. Da der Aufwand für eine exakte Diagonalisierung dieses vereinfachten Modells gering ist, soll hier das Austauschintegral J_{ex} bestimmt werden, um einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Störungstheorie und der exakten Diagonalisierung zu ermöglichen. Führt man die exakte Diagonalisierung nach obigem Muster für das vereinfachte Modell durch, erhält man nach Gleichung (28) folgendes J_{ex}

$$J_{ex} = 0.0219t_{FF}^2 - 2.643 \cdot 10^{-3}t_{FF} + 7.93 \cdot 10^{-5} \quad (31)$$

Das Austauschintegral wird minimal mit $J_{ex}^{min} = -4.4 \cdot 10^{-7}$ für $t_{FF} = 0.060$. Beide Formeln stimmen gut überein und liefern für $t_{FF} \approx 0.06$ minimales J .

Es fällt auf, daß das Minimum von J bis auf das Vorzeichen mit dem nichtvereinfachten Modell übereinstimmt. Diese Differenz läßt sich durch die Eigenschaft der Elektronen als Fermionen und den im vereinfachten Modell vernachlässigten Löchern am Kaliumplatz zurückführen. Abbildung 9 veranschaulicht diesen Sachverhalt genauer. Im Fall a hüpft ein Spin vom Kalium zum Flour (1) und dann das Spin vom Kupfer zum Flour (2), dabei tritt ein Vorzeichenwechsel der Zustandsfunktion auf. Im zweiten Fall hüpft das Spin vom Kupferplatz über den Kaliumplatz (1) zum Flourplatz (2), ohne daß ein Vorzeichenwechsel auftritt. Durch diesen Unterschied läßt sich das positive Vorzeichen des Hoppingintegrals t_{FF} im vereinfachten Modell erklären.

In später folgenden Abschnitten werden beide Verfahren zur Berechnung von J auch bei simplen Modellen verglichen.

3.3 Ferromagnetismus in $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$

Als weiteres Material soll jetzt $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ untersucht werden. $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ ist ferromagnetisch unterhalb 5.2K [35]. Wird $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ dotiert, kann man Supraleitung nachweisen. $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ ist tetragonal mit den Gitterparametern $a = 68.5\text{nm}$ und $c = 58.6\text{nm}$. Die tiefsten Kupferorbitale sind dabei analog dem K_2CuF_4 senkrecht zum jeweils nächsten Nachbarn der Cu-O-Ebene gerichtet. Die ferromagnetische Kopplung in der Ebene kann hier ebenfalls auf die orthogonale Ordnung der Orbitale zurückgeführt werden. Hier soll wiederum nur die Kopplung zwischen den Kupferionen verschiedener Ebenen untersucht werden.

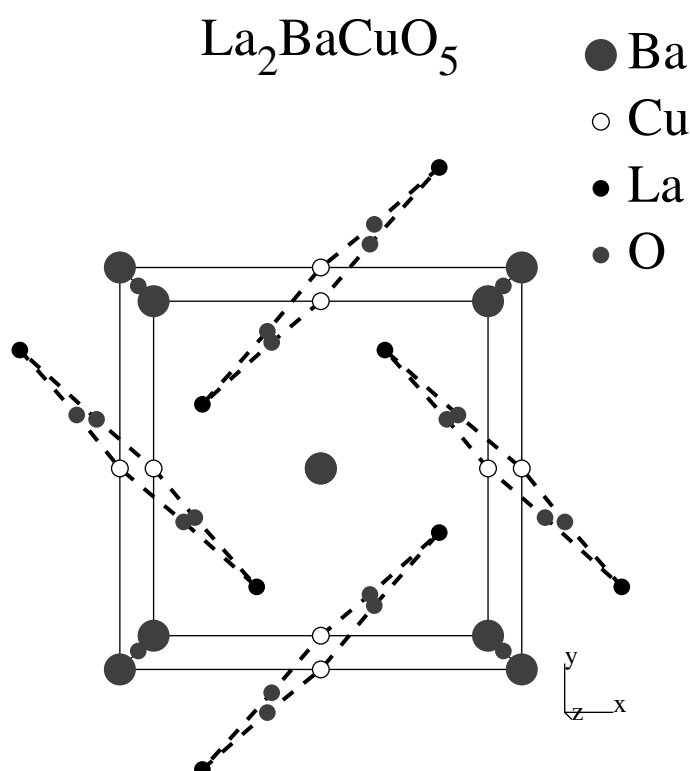
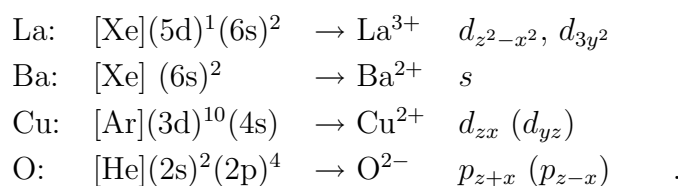


Abbildung 12: Struktur des $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$. Die gestrichelten Linien markieren die kürzesten Austauschwege zwischen den Kupferatomen übereinanderliegender Schichten.

Die am Aufbau des $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Kristalls beteiligten Atome haben im ionischen Bild folgende Elektronenkonfigurationen:



In der rechten Spalte sind die Orbitale aufgeführt, die wesentlich an den Hoppingprozessen beteiligt sind. Im Lochbild wird für die numerischen Rechnungen dann folgende Besetzung angenommen:

Die Kupferplätze sind wie beim K_2CuF_4 jeweils einfach besetzt, die Lanthanorbitale sind doppelt besetzt, und die Sauerstoffplätze sind nicht besetzt.

3.3.1 Modellparameter des $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Clusters

Das relevante Cluster mit den kürzesten Austauschpfaden zwischen den magnetischen Kupferionen ist in folgender Abbildung dargestellt. Spezifisch für den Interferenzprozeß ist das Dreieck O-La-O.

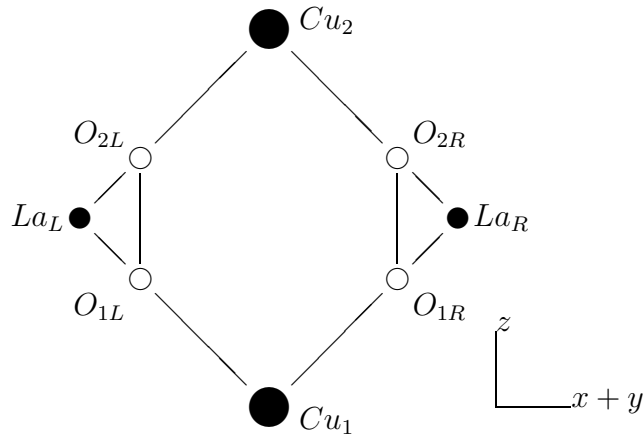


Abbildung 13: Strukturelement des $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$. Die Linien markieren die möglichen Hoppingwege.

Auf die acht Plätze werden zehn Elektronen verteilt. Der die Interferenz entscheidend beeinflussende Parameter ist das direkte Hoppingintegral t_{OO} zwischen den Sauerstoffliganden.

Da die oberen Kupferorbitale nur wenig Auswirkungen auf die numerischen Resultate haben, zur Berechnung jedoch extrem viel Ressourcen benötigen (Tabelle 8), werden sie in den Berechnungen nicht weiter einbezogen. Der Kupferplatz beinhaltet dann nur zwei d-Bänder, was den Hilbertraum erheblich reduziert.

Die Vernachlässigung der oberen Orbitale ist durchaus vertretbar, da sie nur geringe Beiträge zu den Korrelationen liefern.

3.3.2 Numerische Ergebnisse im $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$

Auch hier läßt sich ein schmaler ferromagnetischer Bereich finden. Dieser verschwindet auch nicht, wenn das Cluster halbiert wird. Das LaO_2 -Dreieck muß also das wesentliche Element sein. Das Hoppingintegral t_{OO} zwischen den Sauerstoffatomen dieses

t	$O_{1L}O_{2L} = t_{OO}$	$O_{1R}O_{2R} = t_{OO}$		
	$La_L^1 O_{2L} = -1.2$	$La_R^1 O_{2R} = +1.2$	$La_L^1 O_{1L} = -1.2$	$La_R^1 O_{1R} = +1.2$
	$La_L^2 O_{2L} = +0.7$	$La_R^2 O_{2R} = +0.7$	$La_L^2 O_{1L} = -0.7$	$La_R^2 O_{1R} = -0.7$
	$Cu_1^1 O_{1L} = +1.3$	$Cu_1^1 O_{1R} = -1.3$	$Cu_2^1 O_{2L} = +1.3$	$Cu_2^1 O_{2R} = -1.3$
	$Cu_1^2 O_{1L} = +0.8$	$Cu_1^2 O_{1R} = +0.8$	$Cu_2^2 O_{2L} = -0.8$	$Cu_2^2 O_{2R} = -0.8$
	$Cu_1^3 O_{1L} = +0.2$	$Cu_1^3 O_{1R} = +0.2$	$Cu_2^3 O_{2L} = -0.2$	$Cu_2^3 O_{2R} = -0.2$
	$Cu_1^4 O_{1L} = 0$	$Cu_1^4 O_{1R} = 0$	$Cu_2^4 O_{2L} = 0$	$Cu_2^4 O_{2R} = 0$
	$Cu_1^5 O_{1L} = 0$	$Cu_1^5 O_{1R} = 0$	$Cu_2^5 O_{2L} = 0$	$Cu_2^5 O_{2R} = 0$

Tabelle 6: Hoppingparameter t im $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell. Der obere Index numeriert die Orbitale der Plätze. Für die numerischen Rechnungen wurden die oberen Kupferorbitale (3-5) zum Teil weggelassen.

e	$La^1 = -2.5$	
	$La^2 = -2.0$	
	$O = 4.0$	
	$Cu^1 = 0.0$	
	$Cu^2 = 0.5$	

U	$Cu = 8$
J_H	$Cu = -1$

Tabelle 7: Energien e der Orbitale, Coulombenergie U und Hundische Energie ($-J_H$) im $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell.

Dreiecks wurde im Bereich von -0.5 bis 0.0 variiert. Die Tabellen 9 bis 11 geben einige Korrelationen und deren Verteilung auf verschiedene Orbitale im ferromagnetischen Grundzustand bei $t_{OO} = -0.3$ jeweils für die niedrigsten zwei Energieniveaus an.

Da bereits am zweiten Kupferorbital keine merkliche Besetzungszahl auftritt, ist der Einfluß der Hundischen Kopplung ($-J_H$) nur gering. Er kann deshalb nur minimal zur

N_\uparrow	N_\downarrow	S^z	$d_1(N_S = 14)$	$d_1(N_S = 12)$	$d_1(N_S = 10)$
5	5	0	4 008 001	627 264	252

Tabelle 8: Abhängigkeit der Matrixgröße d_1 von der Anzahl berücksichtigter Orbitale N_S und Elektronen $N_{\uparrow(\downarrow)}$. $N_S = 12$ entspricht einem Cluster mit zwei Lanthan- und zwei Kupferorbitalen, $N_S = 14$ einem Cluster mit zwei Lanthan- und drei Kupferorbitalen und $N_S = 10$ einem Cluster mit zwei Lanthanorbitalen und einem Kupferorbital.

$\langle \mathbf{S}_{Cu_1^a} \mathbf{S}_{Cu_2^b} \rangle$	$\mathbf{S}^2 = 2$		$\mathbf{S}^2 = 0$	
	$b = 1$	2	$b = 1$	2
$a = 1$	0.19298	0.00002	-0.57895	-0.00006
2	0.00002	0.00000	-0.00006	0.00000

Tabelle 9: Anteil der Orbitale (a, b) an der Gesamtkorrelation $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle$ im ($\mathbf{S}^2 = 2$)- und ($\mathbf{S}^2 = 0$)-Grundzustand bei $t_{OO} = -0.3$ und $J_H = -1$ (FM-Bereich).

	\mathbf{S}^2	Cu ¹	Cu ²
n_{Cu^a}	0	0.88276	0.00143
	2	0.88279	0.00142
$\mathbf{S}_{Cu^a}^2$	0	0.66002	0.00107
	2	0.66004	0.00107

Tabelle 10: Anteil der Orbitale Cu^a an der Besetzungswahrscheinlichkeit n_{Cu} und am lokalen Spin \mathbf{S}_{Cu}^2 des Kupferplatzes bei $t_{OO} = -0.3$ und $J_H = -1$.

Verstärkung einer ferromagnetischen Kopplung der magnetischen Kupferplätze beitragen. $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ scheint daher ein Beispiel zu sein, bei dem die ferromagnetische Kopplung ausschließlich durch interferierende Hoppingpfade erzeugt wird. Das Phasendiagramm 15 und Rechnungen mit nur einem Kupferorbital bestätigen eine solche Vermutung.

Da wegen des zweiten Lanthanorbitals ein zusätzlicher Interferenzpfad zur Verfügung steht, ist der ferromagnetische Bereich bei $J_H = -3 \dots 1$ mit

$$t_{OO} = -0.368 \dots - 0.207$$

	\mathbf{S}^2	$i = \text{La}^1$	La^2	O
n_i	0	1.87794	1.95333	0.14228
	2	1.87774	1.95343	0.14231
\mathbf{S}_i^2	0	0.08592	0.03418	0.10002
	2	0.08616	0.03413	0.10004

Tabelle 11: Besetzungswahrscheinlichkeit n_i und lokaler Spin \mathbf{S}_i^2 am Lanthan- und am Sauerstoffplatz bei $t_{OO} = -0.3$ und $J_H = -1$.

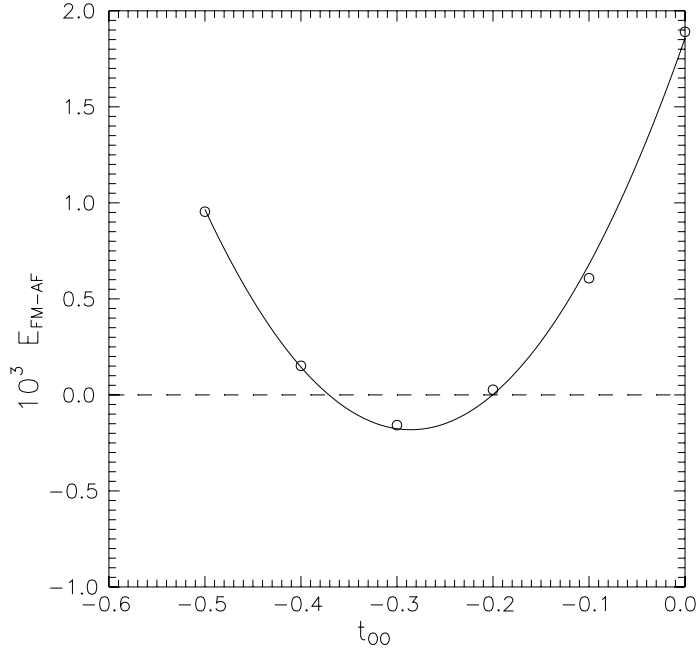


Abbildung 14: Energiedifferenz $E_{FM-AF} = E(\mathbf{S}^2 = 2) - E(\mathbf{S}^2 = 0)$ der zwei niedrigsten Zustände im $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell mit zehn Spins und zwei Orbitalen je Kupferplatz in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} bei $J_H = -1$.

dennoch recht breit. Wie beim K_2CuF_4 -Modell zeigt die Energiedifferenz $E_{FM-AF} = E(\mathbf{S}^2 = 2) - E(\mathbf{S}^2 = 0)$ in guter Näherung quadratische Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} , deren Minimum bei $t_{OO} \approx -0.03$ liegt (Abbildung 14). Abbildung 16 zeigt die Abhängigkeit der Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen vom Hoppingintegral t_{OO} bei $J_H = -1$. Ihr betragsmäßiges Maximum findet man bei $t_{OO} \approx -0.2$ mit

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle_{FM} &= 0.193, & \text{und} \\ \langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle_{AF} &= -0.579 \quad . \end{aligned}$$

An dieser Stelle werden auch die Lochdichten n_{Cu} am Kupferplatz maximal (Abbildung 17), weichen dort aber immer noch um 22% von $n_{Cu} = 1$ (halbgefülltes Band) ab.

Abbildung 18 stellt die lochdichtebezogenen Spinkorrelationen $\langle \mathbf{S}_{Cu_1} \mathbf{S}_{Cu_2} \rangle / n_{Cu}^2$ zwischen den Kupferplätzen dar. Sie weichen um 1.3% von denen des Zwei-Platz-Heisenberg-Modells ab.

Berechnet man das Austauschintegral J_{ex} nach Formel (28), so erhält man in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} in guter quadratischer Näherung

$$J_{ex}(t_{OO}) = 1.60874 \cdot 10^{-2} t_{OO}^2 + 9.25362 \cdot 10^{-3} t_{OO} + 1.225 \cdot 10^{-3} \quad (32)$$

In Abbildung 19 ist das Austauschintegral J_{ex} in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} aufgetragen. Dessen Minimum befindet sich bei $t_{OO} = -0.29$ und beträgt dort $J_{ex}^{min} = -1.1 \cdot 10^{-4}$.

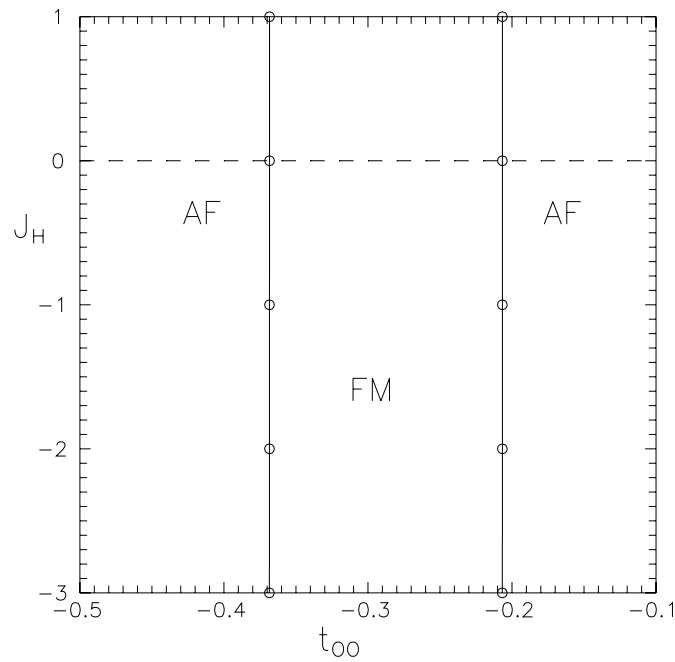


Abbildung 15: Phasendiagramm für das $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell mit zwei Orbitalen je Kupferplatz. Die Parameter sind das Hoppingintegral t_{00} und die Hund'sche Energie ($-J_H$).

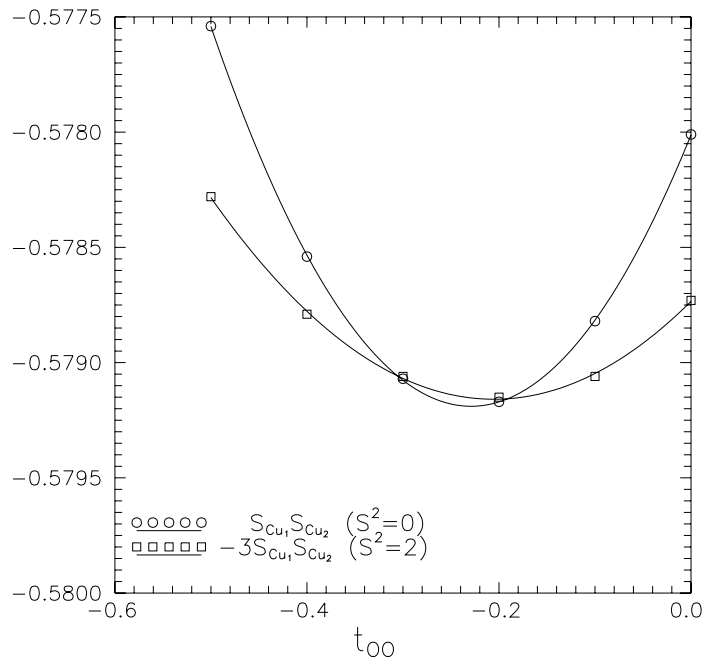


Abbildung 16: Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{00} bei $J_H = -1$ für das $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell mit zwei Kupferorbitalen je Kupferplatz.

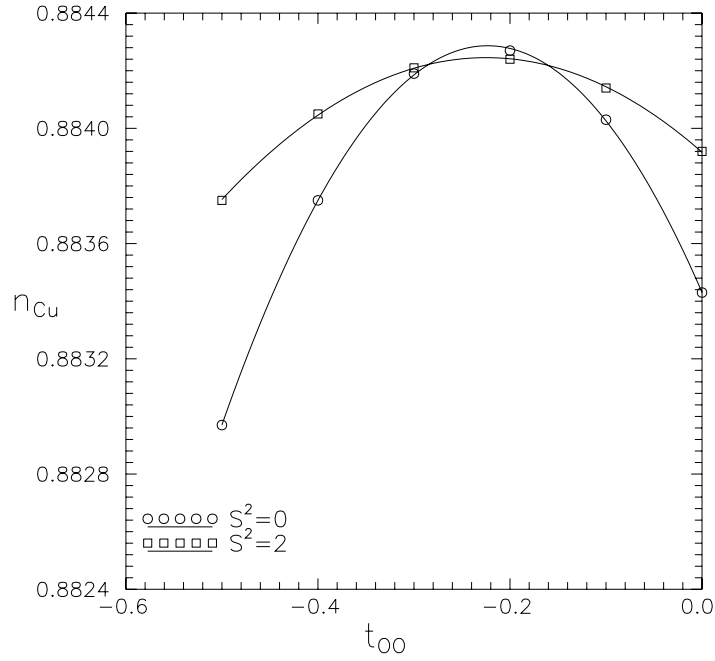


Abbildung 17: Lochdichte (Besetzungszahl) n_{Cu} am Kupferplatz der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} bei $J_H = -1$ für das La_2BaCuO_5 -Modell mit zwei Kupferorbitalen je Kupferplatz.

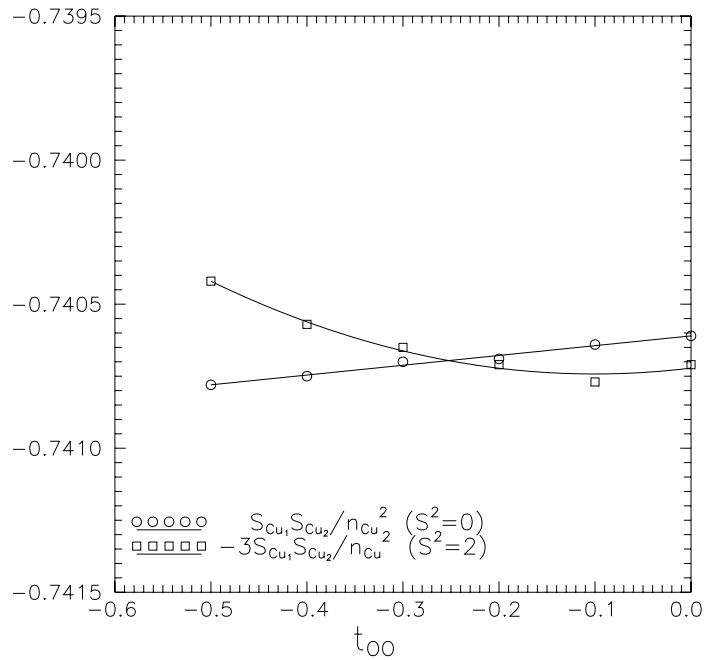


Abbildung 18: Lochdichtebezogene Spinkorrelationen zwischen den Kupferplätzen der niedrigsten zwei Zustände in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{OO} bei $J_H = -1$ für das La_2BaCuO_5 -Modell mit zwei Kupferorbitalen je Kupferplatz.

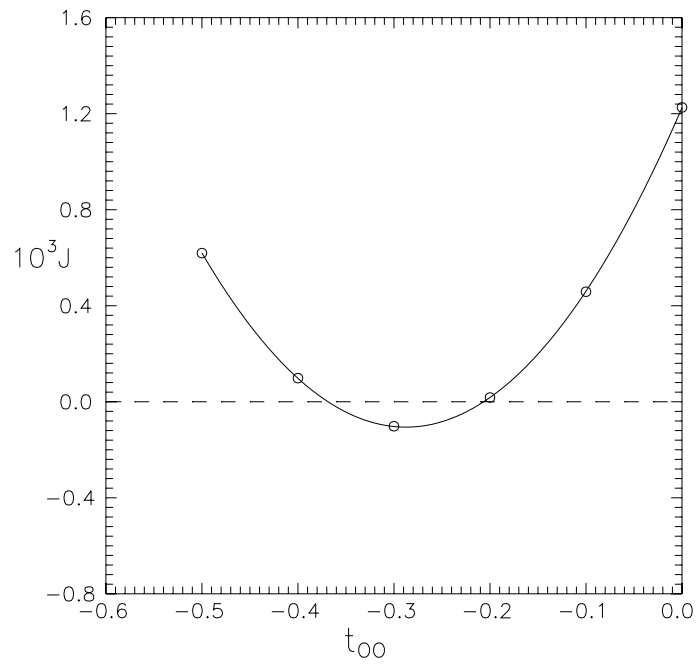


Abbildung 19: Effektive Austauschenergie J_{ex} zwischen den Kupferplätzen in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{00} bei $J_H = -1$ für das $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modell mit zwei Kupferorbitalen je Kupferplatz.

4 Analytische Rechnungen für kleine Modellsysteme

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, daß im Rahmen des Mehr-Band-Hubbard-Modells Ferromagnetismus durch interferierende Hoppingpfade auch ohne Hilfe der Hundschen Kopplung möglich ist, soll dieser Mechanismus genauer beleuchtet werden.

Dazu werden zwei sehr einfache Liganden-Modelle betrachtet, die analytisch leicht zu behandeln sind, aber trotzdem die Physik der vorher betrachteten Cluster beinhalten. Ziel der Betrachtungen ist unter anderem die Bestimmung eines effektiven J , die einen Vergleich mit dem Zwei-Platz-Heisenberg-Modell ermöglicht. Das soll zunächst am einfachsten Modell gezeigt werden.

4.1 Störungstheorie am Zwei-Platz-Hubbard-Modell

Der folgende Abschnitt stellt das prinzipielle Vorgehen dar und ist auch in Lehrbüchern [4, 38, 39] in ähnlicher Form wiederzufinden. Wir betrachten

$$H = t \underbrace{\sum_{\langle i,j \rangle, s} c_{is}^+ c_{js}}_{H_1} + U \underbrace{\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}}_{H_0} \quad (33)$$

mit zwei Plätzen und halber Bandfüllung ($N = \sum_i n_i = 2$). Summiert wird über $\langle i, j \rangle = (1, 2), (2, 1)$, $i = 1, 2$ und $s = \uparrow, \downarrow$. U ist größer als Null. H_0 ist der ungestörte Operator, H_1 der störende Teil. Der Grundzustand von H läßt sich analytisch bestimmen [37], seine Energie E ist

$$E = \frac{U - \sqrt{16t^2 + U^2}}{2} = U \frac{1 - \sqrt{16t^2/U^2 + 1}}{2}. \quad (34)$$

Entwickelt man nach t/U oder t erhält man für E

$$E = -4t^2/U + 16t^4/U^3 + 128t^6/U^5 + \dots \quad (35)$$

Den ersten Summanden sollte auch die Störungsentwicklung in zweiter Ordnung für t mit kleinem t/U liefern. Die Entwicklung von E liefert bis in zweiter Ordnung (Anhang 6.2)

$$E = E_0 + \langle H_1 \rangle + \langle H_1 \frac{P}{E_0 - H_0} H_1 \rangle. \quad (36)$$

E_0 ist die Energie des Grundzustandes zu H_0 , im halbbesetzten Fall ist $E_0 = 0$. P ist Projektionsoperator auf den Raum der Eigenzustände ohne den Grundzustand.

$$P = \mathbf{1} - P_0 = \sum_{\mu \neq 0} |\phi_\mu\rangle \langle \phi_\mu|$$

ϕ_μ sind Eigenzustände zu H_0 und ϕ_0 ist der Grundzustand. $\langle \phi_0 | \dots | \phi_0 \rangle$ wird generell mit $\langle \dots \rangle$ abgekürzt. Störungen erster Ordnung treten nicht auf. (Durch einmaliges

Hüpfen gelangt man nicht von $|\phi_0\rangle$ zu $|\phi_0\rangle$.) Damit bleibt als Energie nur

$$E = \langle H_1 \frac{P}{E_0 - H_0} H_1 \rangle \quad (37)$$

übrig. Der zugehörige effektive Hamiltonoperator lautet damit:

$$H_{eff} = \sum_{\mu \neq 0} \frac{P_0 H_1 P_\mu H_1 P_0}{-E_\mu} = \frac{P_0 H_1 P_1 H_1 P_0}{-E_1}. \quad (38)$$

Dabei ist $E_\mu = \langle \phi_\mu | H_0 | \phi_\mu \rangle$ und $P_\mu = |\phi_\mu\rangle \langle \phi_\mu|$. Zur Darstellung der Operatoren werden Matrizen im Basisraum

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_0 \\ \phi'_0 \\ \phi'_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \uparrow\downarrow & - \\ \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow \\ - & \uparrow\downarrow \end{bmatrix} \quad (39)$$

dargestellt. Dann sind die Operatoren wie folgt bestimmt:

$$H_0 = U \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad H_1 = t \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (40)$$

$$P_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad P_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (41)$$

Die Energie der angeregten Zustände ist $E_1 = U$. Damit folgt aus Gleichung (38)

$$H_{eff} = -\frac{t^2}{U} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (42)$$

Da in unserem Fall der Grundzustand von H_0 entartet ist, ist P_0 der Projektor in den Raum der zwei Grundzustände und H_{eff} muß innerhalb dieses Raumes diagonalisiert werden. Die beiden Eigenwerte von H_{eff} sind 0 und $-4t^2/U$. Das ist identisch mit der nach t/U entwickelten analytischen Lösung (34). Die Entartung von H_0 wird durch die Störung H_1 aufgehoben.

Setzt man H_1 in Operatorform in Gleichung (38) (z.B. [6]), so erhält man als effektiven Hamiltonoperator

$$H_{eff} = -\frac{t^2}{U} \left(\sum_{\langle i,j \rangle, s, s'} c_{is}^\dagger c_{js} c_{j's'}^\dagger c_{is'} \right) P_0, \quad (43)$$

der in folgende Form gebracht werden kann:

$$H_{eff} = J \sum_{\langle i,j \rangle} (2\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{2}) P_0 = J \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Dazu sind folgende Schritte notwendig: t^2/U wird durch J ersetzt, und Spinoperatoren \mathbf{S}_i eingeführt.

$$\begin{aligned} S_i^z &= \frac{1}{2}(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}), & S_i^+ &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}, & S_i^- &= c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \\ [c_i, c_j^+]_+ &= \delta_{ij}, & 4S_i^z S_j^z &= \sum_s (n_{is} n_{js} - n_{is} n_{j\bar{s}}) \\ - \sum_{\langle i,j \rangle, s, s'} c_{is}^+ c_{js} c_{j\bar{s}'}^+ c_{is'} &= - \sum_{\langle i,j \rangle, s, s'} c_{is}^+ c_{is'} c_{js} c_{j\bar{s}'}^+ \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle, s} c_{is}^+ c_{i\bar{s}} c_{j\bar{s}}^+ c_{js} + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (c_{is}^+ c_{is} c_{j\bar{s}}^+ c_{js} - c_{is}^+ c_{is}) \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle, s} S_i^s S_j^{\bar{s}} + \sum_{\langle i,j \rangle, s} n_{is} n_{js} - \sum_{i,s} n_{is} \\ &= 2 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, s} (n_{is} n_{js} + n_{is} n_{j\bar{s}}) - \sum_i n_i \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle} (2\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \frac{1}{2} n_i n_j) - \sum_i n_i \end{aligned} \quad (45)$$

Die Summe der zwei rechten Summanden ist im halbgefüllten Fall mit $n_i = 1$, d.h. nach Multiplikation von rechts mit P_0 , gleich $-1/2$.

$$- \left(\sum_{\langle i,j \rangle, s, s'} c_{is}^+ c_{js} c_{j\bar{s}'}^+ c_{is'} \right) P_0 = \sum_{\langle i,j \rangle} (2\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{2}) P_0 \quad (46)$$

Auf diese Art und Weise erhält man über die Störungstheorie einen effektiven Heisenberg-Operator.

4.2 Ferromagnetismus durch Interferenz

Wie in den früheren Abschnitten gezeigt wurde, kann das Hubbard-Modell die ferromagnetische Kopplung zweier durch Liganden getrennten magnetischen Ionen beschreiben. Um das Verständnis für das Zustandekommen der ferromagnetischen Kopplung zu verbessern, sollen die vorher berechneten Modelle auf zwei minimale Cluster reduziert werden. Dadurch wird der Zugang über Störungstheorie im Rahmen dieses Abschnittes ohne größeren Aufwand möglich. Das K_2CuF_4 wird dabei auf ein Vier-Platz-Modell mit zwei verschiedenen Liganden, welche jeweils Kalium oder Fluor widerspiegeln, reduziert. Das $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ wird durch ein Drei-Platz-Modell dargestellt, welches nur noch zwei Pfade über den Liganden und direkt zwischen den magnetischen Ionen enthält. Für beide Modelle reicht Störungstheorie in vierter Ordnung, um einen Austauschterm der Spins (Elektronen) der beiden Kupferionen zu erhalten. Im Anhang 6.2 ist eine ausführliche Darstellung der Störungsentwicklung bis vierter Ordnung zu finden.

4.2.1 Elektronen-Loch-Transformation

Die in den Modellen enthaltenen nichtmagnetischen Liganden können jeweils nichtbesetzt oder doppeltbesetzt sein. Beide Fälle sind zueinander äquivalent und können durch Ersetzung der entsprechenden Konstanten im Hubbard-Operator ineinander überführt werden.

Alle Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen $c^+(c)$ werden durch Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für Löcher $c'(c^+)$ ersetzt. Die Erzeugung eines Elektrons entspricht der Vernichtung eines Loches und die Vernichtung eines Elektrons entspricht der Erzeugung eines Loches.

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{i \neq js} t_{ij} c_{is}^+ c_{js} + \sum_i e_i n_i + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\
&= \sum_{i \neq js} t_{ij} c'_{is} c'_{js} + \sum_i e_i (2 - n'_i) + \sum_i U_i (1 - n'_{i\uparrow})(1 - n'_{i\downarrow}) \\
&= \sum_{i \neq js} (-t_{ij}) c_{is}^+ c'_{js} + \sum_i (-e_i - U_i) n'_i + \sum_i U_i n'_{i\uparrow} n'_{i\downarrow} + \sum_i (2e_i + U_i) \\
&= \sum_{i \neq js} t'_{ij} c_{is}^+ c'_{js} + \sum_i e'_i n'_i + \sum_i U'_i n'_{i\uparrow} n'_{i\downarrow} + \text{konst.} \tag{47}
\end{aligned}$$

Dabei transformiert sich

$$t' = -t, \quad e' = -e - U, \quad U' = U.$$

Das heißt, die Vorzeichen der Hoppingintegrale kehren sich um, und die Energie e der Orbitale wird durch $-e - U$ ersetzt. Zusätzlich tritt eine konstante Energieverschiebung auf.

4.2.2 Das Drei-Platz-Modell

Der elementare Cluster des $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ -Modells, was den Interferenzprozeß liefert, ist das O-La-O-Dreieck. Es verbindet die beiden magnetischen Ionen. Hier soll ein einfaches Modell betrachtet werden, welches die gleichen Möglichkeiten zur Interferenz der Hoppingpfade hat und untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Überlagerung verschiedener Hoppingpfade zu einer ferromagnetischen Kopplung der magnetischen Atome führt.

Dieses Drei-Platz-Modell enthält zwei magnetische Ionen M_1 und M_2 und einen nichtmagnetischen Liganden L . Das Modell enthält zwei Elektronen verschiedener Spins ($S^z = 0$), die zwischen allen Plätzen hüpfen können.

Der Hamiltonoperator dieses Modells hat folgendes Aussehen

$$H = \underbrace{\sum_{\langle i,j \rangle, s} t_{ij} c_{is}^+ c_{js}}_{H_1} + \underbrace{\sum_m U_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + \sum_{l,s} e_l n_{ls}}_{H_0} . \tag{48}$$

Summiert wird über $\langle i, j \rangle = (M_1, L), (L, M_1), (M_1, M_2), (M_2, M_1), (L, M_2), (M_2, L)$, die magnetischen Ionen $m = M_1, M_2$, die Liganden $l = L$ und dem Spin $s = \uparrow, \downarrow$.

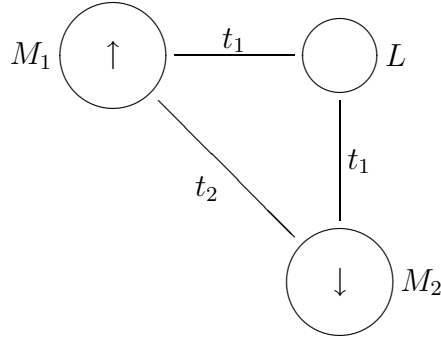


Abbildung 20: Drei-Platz-Modell mit zwei magnetischen Ionen M_1 , M_2 , einem Liganden L und den Hoppingwegen t_1 und t_2 .

Wir wählen U und e größer als Null, damit sich die zwei Elektronen bevorzugt auf die Plätze M_1 und M_2 verteilen. H_0 ist der ungestörte Operator, H_1 der störende Teil. Der zur Darstellung der Operatoren verwendete Basisraum ist

$$\begin{bmatrix} \phi_1^1 \\ \phi_1^2 \\ \phi_0^1 \\ \phi_0^2 \\ \phi_0^3 \\ \phi_0^4 \\ \phi_{00} \\ \phi_{02}^1 \\ \phi_{02}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \uparrow & - & \downarrow \\ \downarrow & - & \uparrow \\ - & \uparrow & \downarrow \\ - & \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow & - \\ \downarrow & \uparrow & - \\ - & \uparrow\downarrow & - \\ \uparrow\downarrow & - & - \\ - & - & \uparrow\downarrow \end{bmatrix}. \quad (49)$$

$\phi_\mu(n_{M_1}, n_L, n_{M_2})$ sind Eigenzustände zu H_0 . Der obere Index numeriert die entarteten Zustände. ϕ_1 steht für den Grundzustand. Dabei steht der Index “1” für ein Spin je M-Platz, “0” für genau einen leeren M-Platz, “00” für beide leere M-Plätze und “02” für genau einen leeren und genau einen doppelt besetzten M-Platz. Dieser Raum $N = 2$ ist dem Raum $N = 4$ äquivalent (Elektron-Loch-Transformation).

Der effektive Hamiltonoperator lautet nach Anhang 6.2 mit $E_1 = \langle \phi_1 | H_0 | \phi_1 \rangle = 0$ in vierter Ordnung

$$\begin{aligned}
 H_{eff} &= \sum_i \frac{P_1 H_1 P_i H_1 P_1}{-E_i} + \sum_{j,k} \frac{P_1 H_1 P_j H_1 P_k H_1 P_1}{(-E_j)(-E_k)} \\
 &+ \sum_{l,m,n} \frac{P_1 H_1 P_l H_1 P_m H_1 P_n H_1 P_1}{(-E_l)(-E_m)(-E_n)} \\
 &- \sum_{o,p} \frac{P_1 H_1 P_o H_1 P_1 H_1 P_p H_1 P_1}{(E_o)^2(-E_p)}.
 \end{aligned} \quad (50)$$

In den gestrichenen Summen wird nicht über P_1 summiert. Störungen erster Ordnung treten nicht auf. Im ersten Summanden liefert nur $i = 02$, 0 einen von Null verschiedenen Term; im zweiten Summanden nur die Paare $(j, k) = (02, 0)$, $(0, 02)$, $(0, 0)$, im dritten Summanden nur die Tripel $(l, m, n) = (0, 00, 0)$, $(0, 02, 0)$, $(02, 0, 02)$, $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 02)$, $(02, 0, 0)$ und im letzten Summanden die Paare $(o, p) = (02, 02)$, $(0, 0)$, $(02, 0)$, $(0, 02)$. Die Indizes stehen für die verschiedenen Möglichkeiten, die Energie durch Hüpfprozesse zu verringern. Im effektiven Hamiltonoperator werden alle diese Möglichkeiten aufsummiert. Im folgenden werden alle auftauchenden Operatoren dargestellt und H_{eff} berechnet. Von den Projektionsoperatoren sind zweckmäßiger Weise nur die Diagonalelemente dargestellt.

$$P_1 = \prod_i \tilde{n}_i = \tilde{n}_{M_1} \tilde{n}_{M_2} \quad (51)$$

$$P_0 = \sum_{i'} (\prod_{i \neq i'} \tilde{n}_i) \bar{n}_{i'} = \tilde{n}_{M_1} \bar{n}_{M_2} + \tilde{n}_{M_2} \bar{n}_{M_1} \quad (52)$$

$$P_{00} = \sum_{i' i''} (\prod_{i \neq i' i''} \tilde{n}_i) \bar{n}_{i'} \bar{n}_{i''} = \bar{n}_{M_1} \bar{n}_{M_2} + \bar{n}_{M_2} \bar{n}_{M_1} \quad (53)$$

$$P_{02} = \sum_{i' i''} (\prod_{i \neq i' i''} \tilde{n}_i) \bar{n}_{i'} n_{i'' \uparrow} n_{i'' \downarrow} = \bar{n}_{M_1} n_{M_2 \uparrow} n_{M_2 \downarrow} + \bar{n}_{M_2} n_{M_1 \uparrow} n_{M_1 \downarrow} \quad (54)$$

Die \tilde{n}_i und \bar{n}_i sind wie folgt definiert (n_i ist die Besetzung am M-Platz):

Operator O	$\langle - O -\rangle$	$\langle \uparrow O \uparrow \rangle$	$\langle \downarrow O \downarrow \rangle$	$\langle \uparrow \downarrow O \uparrow \downarrow \rangle$
$\tilde{n}_i = n_{i \uparrow} + n_{i \downarrow} - 2n_{i \uparrow} n_{i \downarrow}$	0	1	1	0
$\bar{n}_i = (1 - n_{i \uparrow})(1 - n_{i \downarrow})$	1	0	0	0
$n_{i \uparrow} n_{i \downarrow}$	0	0	0	1

Bei gestrichenen Summen wird nicht über gleiche Indizes summiert. H_0 ist bereits diagonal.

$$\begin{aligned} (P_1)_{ii} &= (1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0) & (P_0)_{ii} &= (0, 0, 1, 1, 1, 1, 0, 0, 0) \\ (P_{00})_{ii} &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0) & (P_{02})_{ii} &= (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 1) \\ (H_0)_{ii} &= (0, 0, e, e, e, e, 2e, U, U) \end{aligned} \quad (55)$$

$$H_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & t_1 & 0 & t_1 & 0 & 0 & t_2 & t_2 \\ 0 & 0 & 0 & t_1 & 0 & t_1 & 0 & -t_2 & -t_2 \\ t_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t_2 & t_1 & 0 & t_1 \\ 0 & t_1 & 0 & 0 & -t_2 & 0 & -t_1 & 0 & -t_1 \\ t_1 & 0 & 0 & -t_2 & 0 & 0 & t_1 & t_1 & 0 \\ 0 & t_1 & -t_2 & 0 & 0 & 0 & -t_1 & -t_1 & 0 \\ 0 & 0 & t_1 & -t_1 & t_1 & -t_1 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 & -t_2 & 0 & 0 & t_1 & -t_1 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 & -t_2 & t_1 & -t_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (56)$$

Nach Einsetzen der Matrizen (55) und (56) in Formel (50) erhält man den effektiven Hamiltonoperator in Matrixform

$$H_{eff} = \begin{bmatrix} H_a & H_b & 0 & \dots \\ H_b & H_a & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (57)$$

mit den Komponenten

$$H_a = -\frac{2t_2^2}{U} - \frac{2t_1^2}{e} + \frac{4t_1^2t_2}{Ue} + \frac{2t_1^4}{e^3} - \frac{2t_1^4}{Ue^2} - \frac{2t_1^2t_2^2}{e^3} + \frac{8t_2^4}{U^3}$$

$$H_b = \frac{2t_2^2}{U} - \frac{4t_1^2t_2}{Ue} - \frac{2t_1^2t_2}{e^2} + \frac{2t_1^4}{e^3} + \frac{2t_1^4}{Ue^2} - \frac{8t_2^4}{U^3} .$$

Eigenwerte der Matrix im Raum der Grundzustandseigenfunktionen von H_0 sind:

$$w_1 = -\frac{2t_1^2}{e} - \frac{2t_1^2t_2}{e^2} - \frac{2t_1^2t_2^2}{e^3} + \frac{4t_1^4}{e^3} \quad (58)$$

$$w_2 = -\frac{2t_1^2}{e} + \frac{8t_1^2t_2}{Ue} - \frac{4t_1^4}{Ue^2} - \frac{2t_1^2t_2^2}{e^3} - \frac{4t_2^2}{U} + \frac{2t_1^2t_2}{e^2} + \frac{16t_2^4}{U^3} \quad (59)$$

Da $\langle w_1 | \mathbf{S}_{M1} \mathbf{S}_{M2} | w_1 \rangle > 0$ und $\langle w_2 | \mathbf{S}_{M1} \mathbf{S}_{M2} | w_2 \rangle < 0$ ist, tritt Ferromagnetismus für $w_1 < w_2$ auf. Die Differenz $w_1 - w_2$ übernimmt dahingehend die Rolle von $2J$ im Heisenberg-Modell.

Ein etwas anderer Weg zur Bestimmung von J , der jedoch das gleich Resultat liefert, kann unter Nutzung der zweifachen Entartung der Grundzustände von H_0 besprochen werden [24]. Dazu wird der Zwei-Platz-Heisenberg-Operator

$$H_H = J(\mathbf{S}_{M1} \mathbf{S}_{M2} + \mathbf{S}_{M2} \mathbf{S}_{M1}) \quad (60)$$

von links mit $\langle \phi_1^1 | = \langle S, S-1 |$ und von rechts mit $|\phi_1^2 \rangle = |S-1, S \rangle$ multipliziert. Mit S und $S-1$ wird die z-Komponente des Spins \mathbf{S} am Platz $M1$ und $M2$ dargestellt. Man erhält somit

$$\langle \phi_1^1 | H_H | \phi_1^2 \rangle = 2J \langle \phi_1^1 | \mathbf{S}_{M1} \mathbf{S}_{M2} | \phi_1^2 \rangle = J \quad (61)$$

Ersetzen wir den Heisenberg-Operator durch unseren Operator aus der Störungstheorie H_{eff} , erhalten wir

$$J = \langle \phi_1^1 | H_{eff} | \phi_1^2 \rangle \quad , \quad (62)$$

welches dem Nichtdiagonalelement H_b entspricht. $J = H_b$ enthält nur Summanden, die beide Spins austauschen.

$$J = \frac{2t_2^2}{U} - \frac{4t_1^2t_2}{Ue} - \frac{2t_1^2t_2}{e^2} + \frac{2t_1^4}{e^3} + \frac{2t_1^4}{Ue^2} - \frac{8t_2^4}{U^3} \quad (63)$$

Die Summanden der Störungstheorie lassen sich anschaulich gut als mögliche Hoppingwege zum Spinaustausch darstellen. Die Abbildungen 21a bis g und 23a bis c zeigen alle Varianten des Spinaustausches. Die Prozesse aus Abbildung 21f und g führen zum Austausch der Spins, erscheinen aber nicht als Summanden in J . Sie subtrahieren sich mit Termen aus den Abbildungen 23b und c und kommen in Gleichung (50) sowohl mit positiven (3. Summand) als auch mit negativem (4. Summand) Vorzeichen vor.

Der letzte Summand läßt sich als Produkt zweier Prozesse zweiter Ordnung verstehen, von denen mindestens ein Prozeß zum Spinaustausch führt. Aus dem letzten Summanden stammt auch der Term $-8t_1^4/U^3$, welcher sich durch zweimaliges Hin- und Herhüpfen über den direkten Hoppingpfad t_2 veranschaulichen läßt. Die anderen aus diesen Summanden stammenden Terme enthalten ein virtuelles Hüpfen eines Spins zum

Liganden und zurück, welches zu keinem Wechsel der Spins führt. Abbildung 23 zeigt alle aus dem letzten Summanden von Gleichung (50) stammenden Terme.

Die in den Abbildungen 21a–g gezeichneten Pfeile und deren Numerierung sind wie folgt zu lesen. Die Elektronen hüpfen entlang der gezeichneten Pfeile zum Nachbarplatz. Die Reihenfolge dieser Sprünge wird durch die Numerierung festgelegt. Abbildung 22 stellt diesen Sachverhalt genauer dar. Der Summand läßt sich dann auf folgende Art und Weise bestimmen. Im Zähler stehen die Hoppingintegrale der von den Elektronen “benutzten” Wege. Im Nenner steht die negative Gesamtenergie der durchlaufenden angeregten Zustände. Da die Elektronen Fermionen sind, muß beim Wechsel der Elektronen das Vorzeichen geändert werden. Auf diese Art und Weise ist es leicht möglich, das Resultat der Störungstheorie aufzuschreiben.

Ferromagnetismus tritt für negatives J auf. Vernachlässigt man in J den Summanden $-4t_2^4/U^3$, was für große U eine gute Näherung ist, so läßt sich J zu

$$J \approx \frac{2}{U} \left(\frac{t_1^2}{e} - t_2 \right)^2 + \frac{t_1^2}{e^2} \left(\frac{t_1^2}{e} - t_2 \right) \quad (64)$$

vereinfachen. Dieser Ausdruck wird negativ für

$$t_2 = \frac{t_1^2}{e} + x \quad \text{mit} \quad x > 0, \quad \text{und} \quad x < \frac{Ut_1^2}{e^2}, \quad (65)$$

woraus sich der Parameterbereich für ferromagnetisch gekoppelte magnetische Plätze gut abschätzen läßt.

Tabelle 12 zeigt den ferromagnetischen Bereich für verschiedene t_1 mit $e = 3$ und $U = 8$. Er ist gekennzeichnet durch $w_1 < w_2$ (d.h. $J < 0$). Das aus diesen Werten erzeugte

t_1	$t_2(\text{exakt})$	$t_2(\text{Störung})$
0.1	0.003330...0.012179	0.003333...0.012222
0.5	0.081138...0.281383	0.083320...0.308060
0.8	0.200000...0.644503	0.213107...0.830380
1.0	0.302775...0.920978	0.332475...1.487191
1.5	0.621320...1.626674	0.740641...
2.0	1.000000...2.293366	...
5.0	3.720153...5.728702	...
10.0	8.61...10.92	...
20.0	18.55...21.03	...

Tabelle 12: Grundzustandsphasengrenzen für den exakten und effektiven Hamiltonoperator im Drei-Platz-Modell.

Grundzustandsphasendiagramm zeigt Abbildung 24. Man kann leicht erkennen, daß

der effektive Heisenbergoperator nur für kleine t/U gute Ergebnisse liefert, was nicht verwunderlich ist, da das Voraussetzung für eine Störungsentwicklung ist. Es bleibt zu erwähnen, daß ein schmaler ferromagnetischer Bereich auch bei großen t zu finden ist.

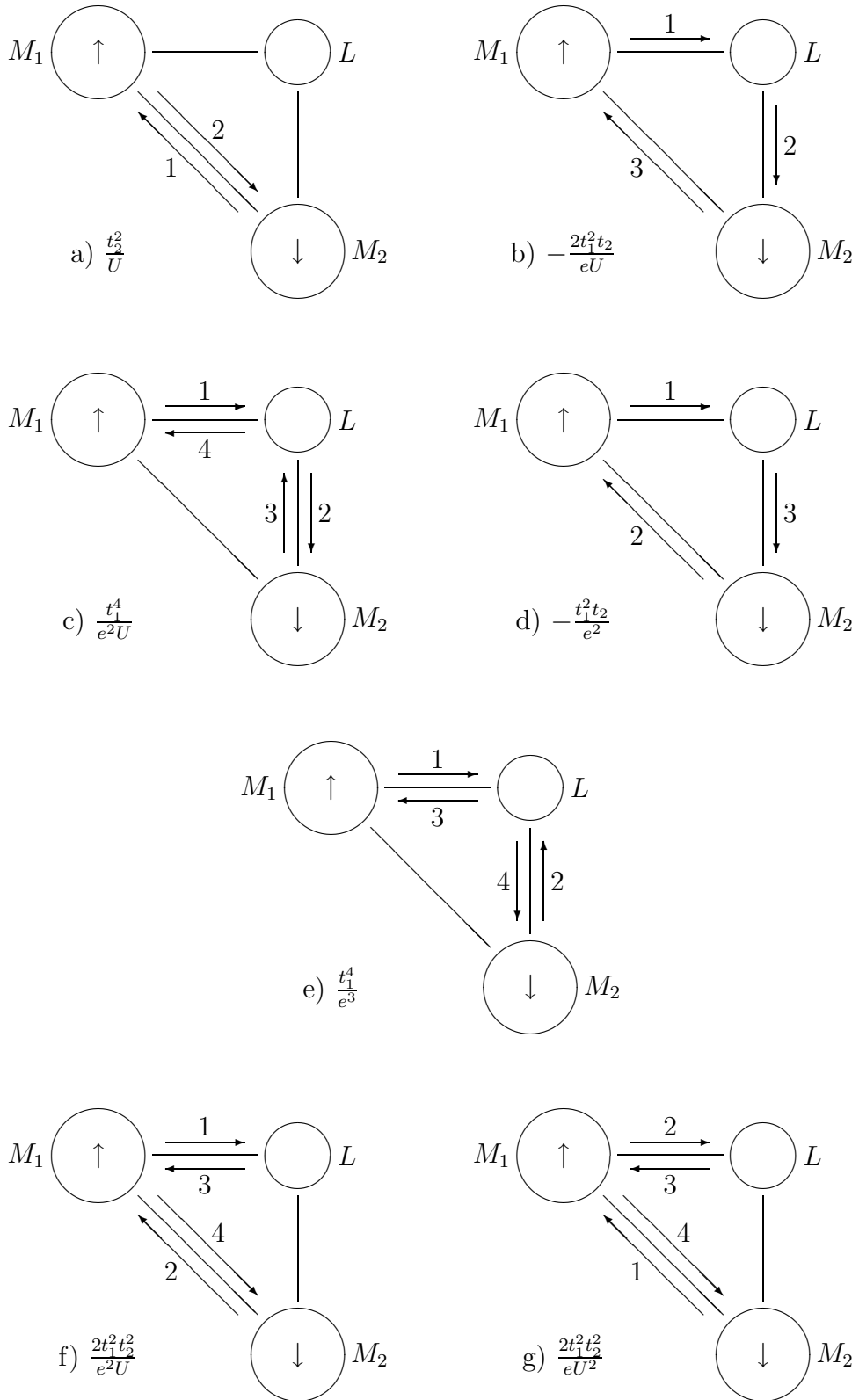


Abbildung 21: Mögliche Hoppingwege, die im Drei-Platz-Modell zum Spinaustausch führen.

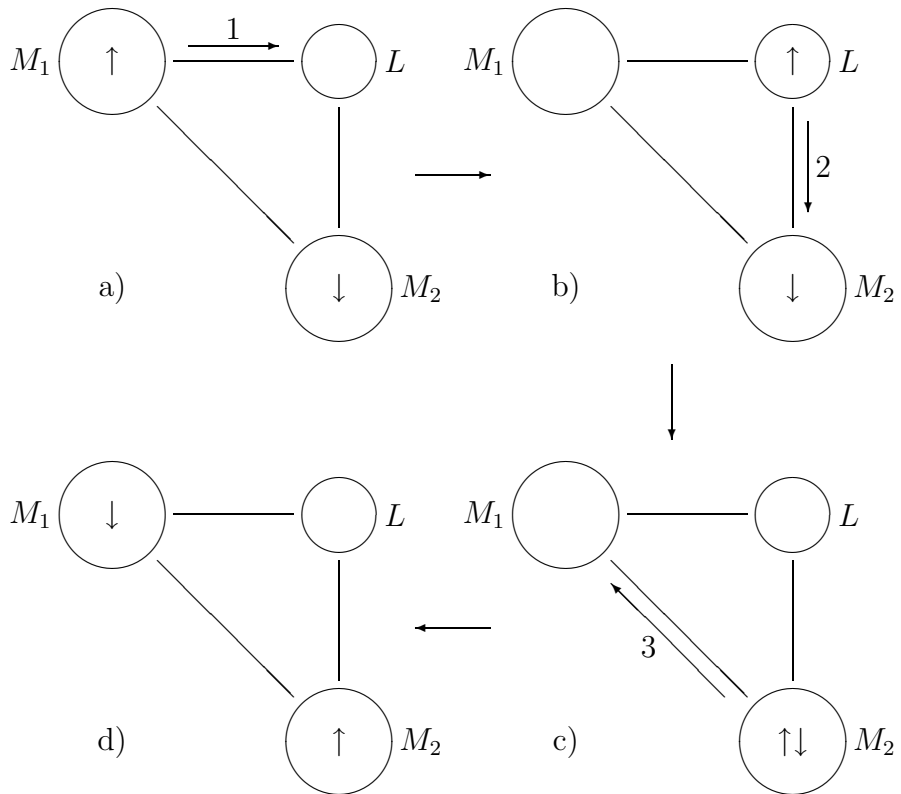


Abbildung 22: Darstellung des Spinaustausches am Beispiel von Abbildung 21b. Das Elektron mit Spin \uparrow hüpfte von M_1 über den Liganden L zum Platz M_2 und das Elektron mit Spin \downarrow vom Platz M_2 direkt zum Platz M_1 .

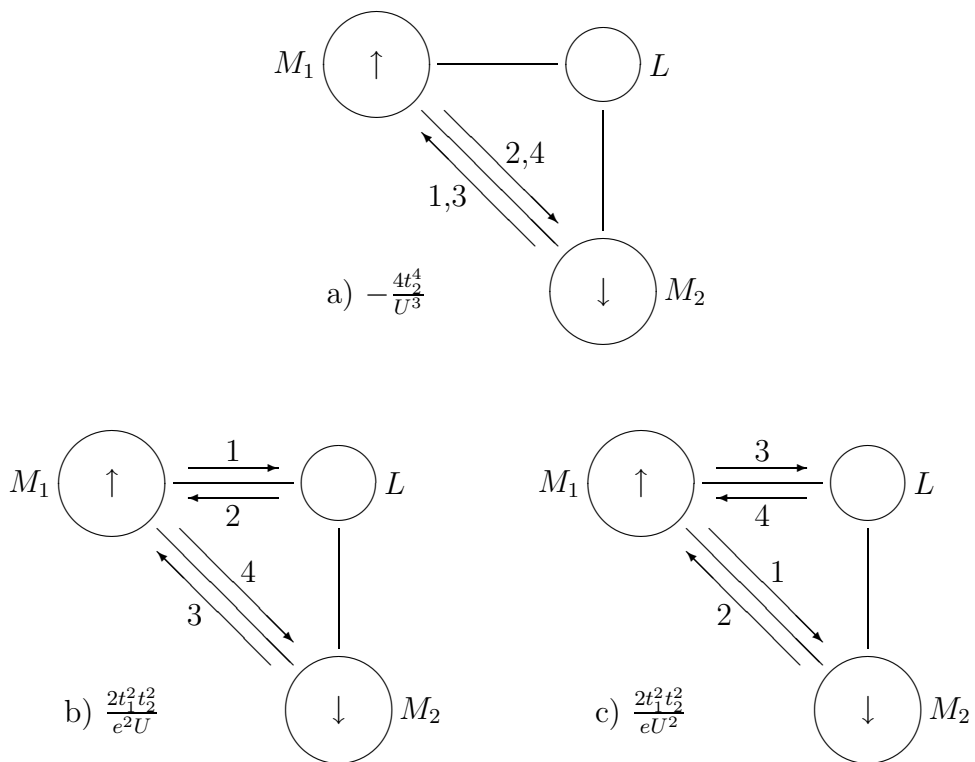


Abbildung 23: Hoppingwege vierter Ordnung, die bereits nach zweimaligen Hüpfen zum Spinaustausch führen.

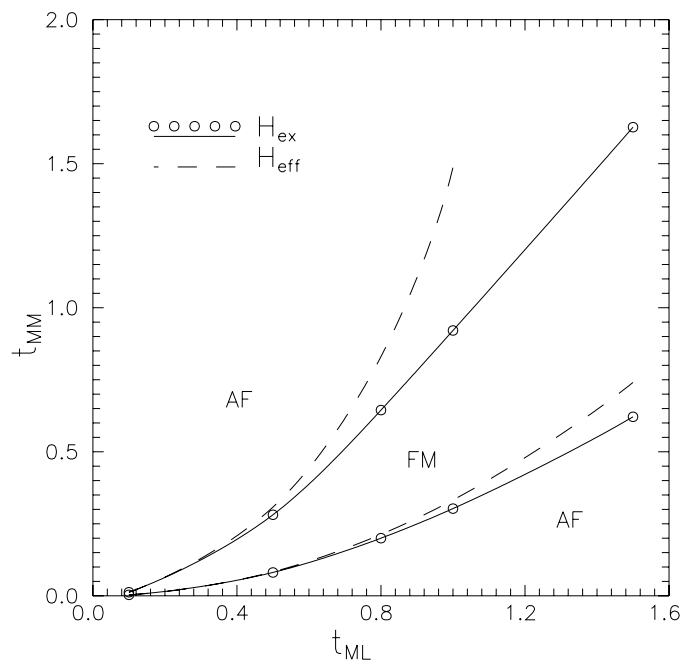


Abbildung 24: Grundzustandsphasendiagramm des Drei-Platz-Modells mit zwei Spins für den exakten (durchgezogene Linie) und den effektiven Hamiltonoperator vierter Ordnung (gestrichelte Linie) im Raum t_{MM} , t_{ML} .

4.2.3 Das Vier-Platz-Modell

Das Vier-Platz-Modell soll in einfachster Weise den Interferenzprozeß im K_2CuF_4 verdeutlichen. Charakteristisch für dieses Modell sind die zwei verschiedenen Liganden, über welche der (Super-) Austausch stattfindet.

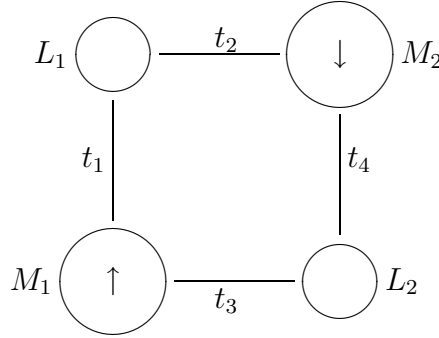


Abbildung 25: Vier-Platz-Modell mit zwei magnetischen Ionen M_1, M_2 , zwei nichtmagnetischen Liganden L_1, L_2 und den möglichen Hoppingwegen t_i zwischen den Plätzen.

Die M 's stellen die magnetischen Ionen dar, die L 's die Liganden. Die durchgezogenen Linien verdeutlichen die zugelassenen Hoppingwege. Das Vorgehen entspricht hier dem des Drei-Platz-Modells. Sie soll hier deshalb nicht vollständig wiederholt werden. Im Unterschied zum vorhergehenden Modell treten hier jedoch nur Terme vierter Ordnung auf.

$$H_{eff} = \sum_{l,m,n} \frac{P_1 H_1 P_l H_l P_m H_m P_n H_n P_1}{(-E_l)(-E_m)(-E_n)}. \quad (66)$$

Die Abbildungen 27 a bis g zeigen die sieben möglichen Austauschprozesse, die zum effektiven Austauschoperator summiert werden müssen. Tabelle 13 ordnet den entsprechenden Abbildungen die zugehörigen Austauschsterme zu. Dabei wurden symmetrische Fälle nicht extra aufgeführt. So ist in Abbildung 27a der Weg $M_2-L_1-M_1-L_1-M_2$ enthalten. Die Vorfaktoren berücksichtigen solche Symmetriefälle. U ist die Coulombwech-

Abbildung 27	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
Austausch	$\frac{2t_1^2 t_2^2}{Ue_1^2}$	$\frac{4t_1 t_2 t_3 t_4}{Ue_1 e_2}$	$\frac{2t_3^2 t_4^2}{Ue_2^2}$	$\frac{2t_1^2 t_2^2}{e_1^3}$	$\frac{2t_3^2 t_4^2}{e_2^3}$	$\frac{2t_1 t_2 t_3 t_4}{e_1^2 e_2}$	$\frac{2t_1 t_2 t_3 t_4}{e_1 e_2^2}$

Tabelle 13: Austauschsterme des effektiven Hamiltonoperators H_{eff} vierter Ordnung im Vier-Platz-Modell.

selwirkung zweier Elektronen am Platz M_1 oder M_2 . Die Summanden a , c , d und e tragen bei positiven Ligandenenergien $e_i = e_{L_i}$ immer antiferromagnetischen Charakter. Die Prozesse b , f und g liefern bei $t_1 t_2 t_3 t_4 < 0$ negative Beiträge zum Austausch und können deshalb zur ferromagnetischen Kopplung der magnetischen Ionen M_1 und M_2 beitragen.

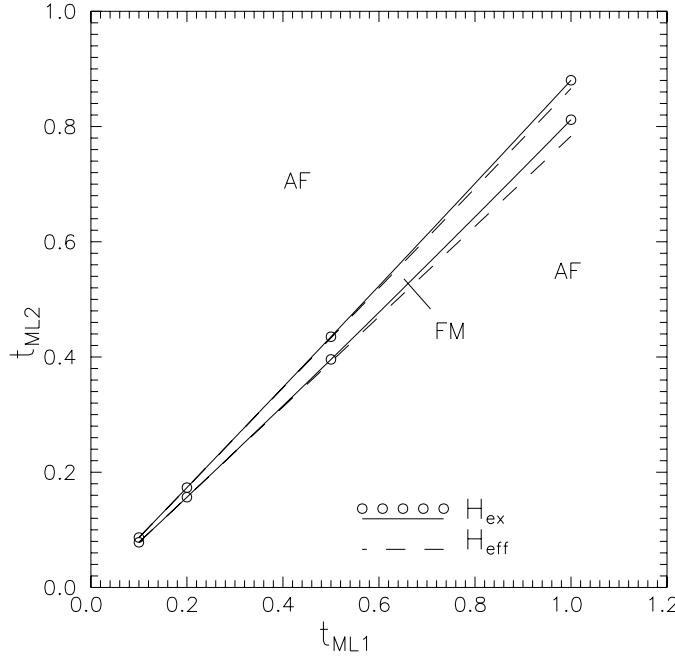


Abbildung 26: Grundzustandsphasendiagramm des Vier-Platz-Modells mit zwei Spins im Raum der Hoppingintegrale t_{ML_1} und t_{ML_2} .

Die vollständige Summation ergibt

$$J = \frac{2}{U} \left(\frac{t_1 t_2}{e_1} + \frac{t_3 t_4}{e_2} \right)^2 + \frac{2}{e_1^3} (t_1 t_2)^2 + \frac{2}{e_2^3} (t_3 t_4)^2 + \frac{2}{e_1 e_2} \left(\frac{1}{e_1} + \frac{1}{e_2} \right) t_1 t_2 t_3 t_4 \quad . \quad (67)$$

Mit den neuen Variablen $t = \frac{t_1 t_2}{e_1}$, $t' = \frac{t_3 t_4}{e_2}$ und $t' = -t + \Delta$ erhält man

$$J = 2 \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{e_2} \right) \Delta^2 - 2t \frac{e_1 - e_2}{e_1 e_2} \Delta \quad . \quad (68)$$

Für $0 < \Delta < \frac{U(e_1 - e_2)}{e_1(e_2 + U)} t$ ($e_1 > e_2 > 0, U > 0, t > 0$) kann J negativ werden. Wir erhalten dann ferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Ionen. Das Minimum liegt bei

$$J^{min} = -\frac{t^2}{2e_2} \left(\frac{e_1 - e_2}{e_1} \right)^2 \frac{U}{e_2 + U} \quad . \quad (69)$$

Damit J kleiner 0 wird, *müssen* die Liganden verschiedene Energien besitzen. Nur dann kann die Kopplung ferromagnetisch werden.

Nun sollen die aus der Störungstheorie gelieferten Daten mit den exakten Ergebnissen verglichen werden. Dazu wurde das Vierplatzmodell zusätzlich mittels exakter Diagonalisierung untersucht. Dabei wurden folgende Parametersätze gewählt:

Beispiel	$t_1 = t_2 = t_{ML_1}$	$t_3 = -t_4 = t_{ML_2}$	$e_1 = e_{L_1}$	$e_2 = e_{L_2}$	U
a)	1.0	0.50...1.1	4.0	3.0	8.0
b)	0.1	0.05...0.1	4.0	3.0	8.0

Die Parameter sind willkürlich gewählt und orientieren sich im wesentlichen an den Parametern des K_2CuF_4 -Modells. In Abbildung 26 ist das Grundzustandsphasendiagramm aus beiden Zugängen dargestellt. Wieder läßt sich ein schmaler Bereich mit ferromagnetischer Kopplung finden.

Aus der Störungstheorie folgt, daß das Minimum der Austauschwechselwirkung J_{eff}^{min} auf der Geraden

$$t_{ML_2} = 0.8216 t_{ML_1}$$

liegt. Setzt man nun die obigen Parameter ein, so erhält man nach exakter Diagonalisierung in guter Übereinstimmung mit der Störungstheorie minimales J_{ex} bei a) $t_{ML_2} = 0.84$ und bei b) $t_{ML_2} = 0.082$. Weiterhin erhält man für J_{eff}^{min} selber

$$J_{eff}^{min} = -4.735 \cdot 10^{-4} t_{ML_1}^4.$$

Für J_{ex}^{min} erhält man im Fall a) $-2.4 \cdot 10^{-4}$ und im Fall b) $-4.5 \cdot 10^{-8}$. Bei kleineren Hoppingintegralen t wird die Störungstheorie natürlich besser, und es nähert sich den Eigenschaften des Zwei-Platz-Heisenberg-Modells. Im Fall b) $t_{ML_1} = 0.1$ weichen die Erwartungswerte zu $\mathbf{S}_{M_1} \mathbf{S}_{M_2}$ nur noch um $3 \cdot 10^{-5}$ von $-3/4$ bzw. $1/4$ und zu $n_M = n_{M_1} = n_{M_2}$ nur um $5 \cdot 10^{-4}$ von der halbzahligen Besetzung $n_M = 1$ ab. Für größeres t weichen diese Werte stärker ab (Parametersatz a)). Sie können den Abbildungen 29 und 30 entnommen werden. Diese Größen können daher als Kriterium für die Anwendbarkeit der Störungstheorie dienen.

Die relative Korrelation $\langle \mathbf{S}_{M_1} \mathbf{S}_{M_2} \rangle / n_M^2$ der Spins zwischen den magnetischen Ionen weicht auch bei größerem Hoppingintegralen wenig vom Zwei-Platz-Heisenberg-Modell ab. Abbildung 31 stellt diese Korrelation für Beispiel a) dar. Das durch exakte Diagonalisierung nach Gleichung (28) ermittelte Austauschintegral J_{ex} ist ebenfalls für den Parametersatz a) in Abbildung 32 dargestellt.

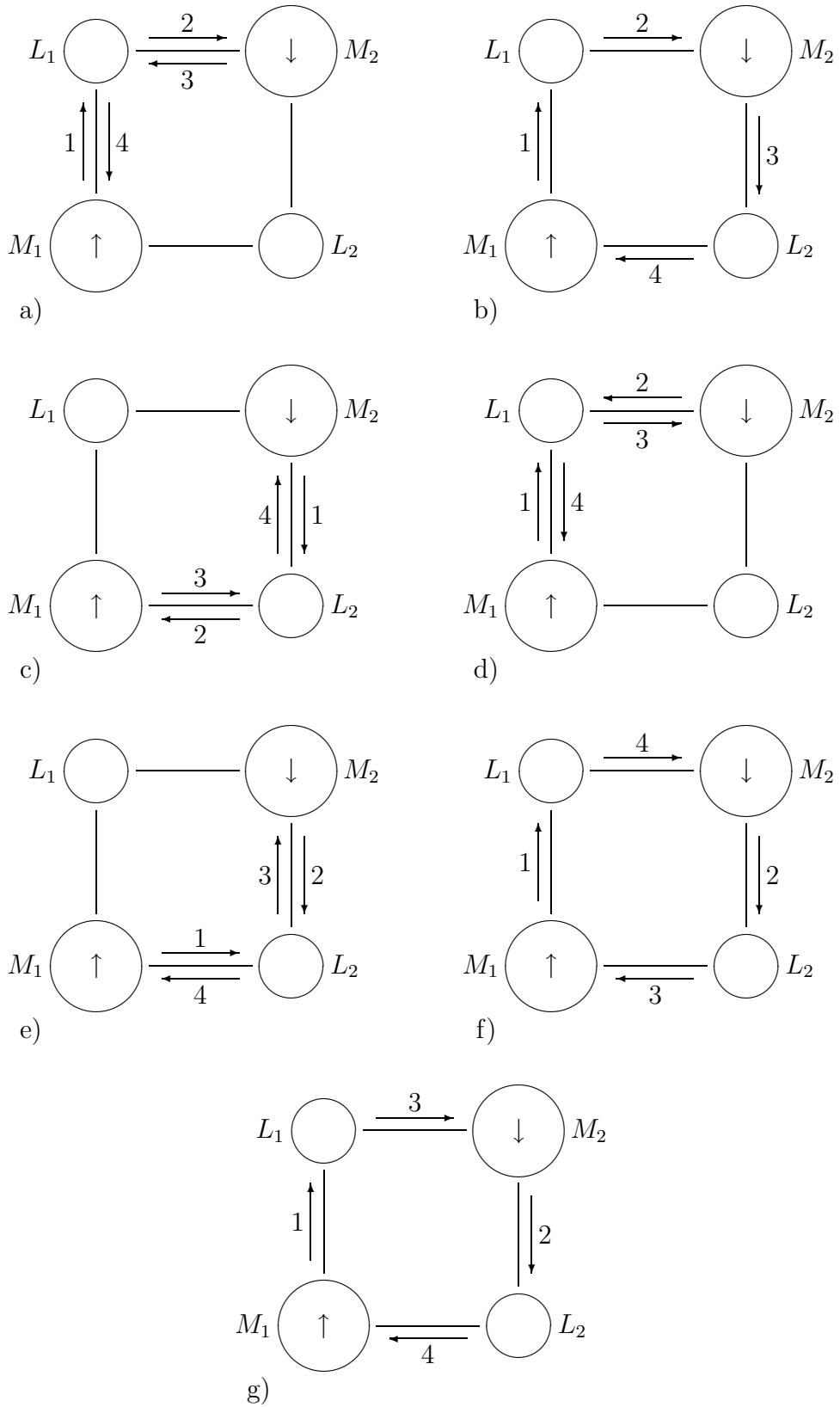


Abbildung 27: Mögliche Austauschpfade vierter Ordnung im Vier-Platz-Modell.

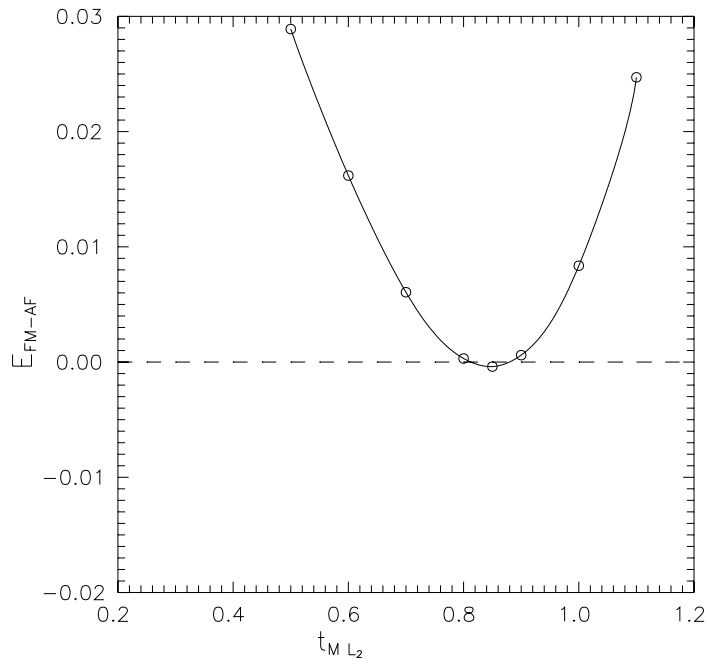


Abbildung 28: Energiedifferenz der zwei niedrigsten Zustände im Vier-Platz-Modell mit zwei Spins in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{ML_2} .

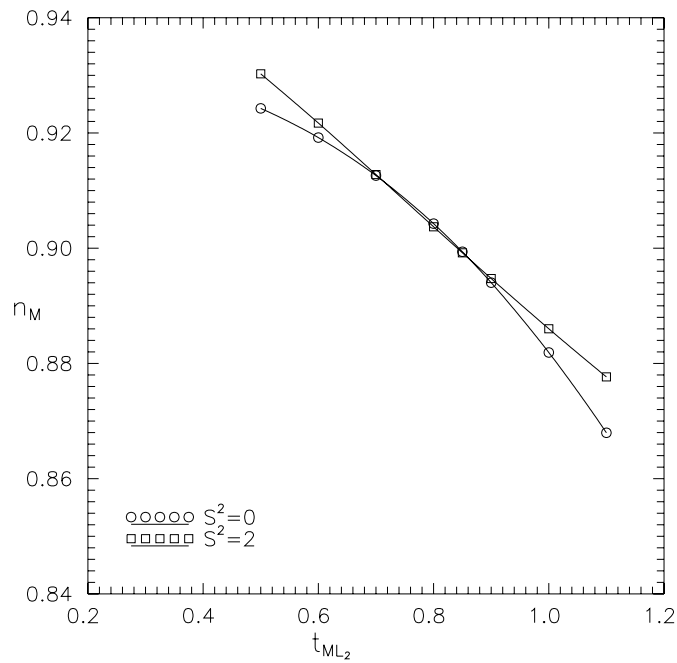


Abbildung 29: Elektronendichte am Platz M_i ($i = 1, 2$) der zwei niedrigsten Zustände im Vier-Platz-Modell mit zwei Spins in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{ML_2} .

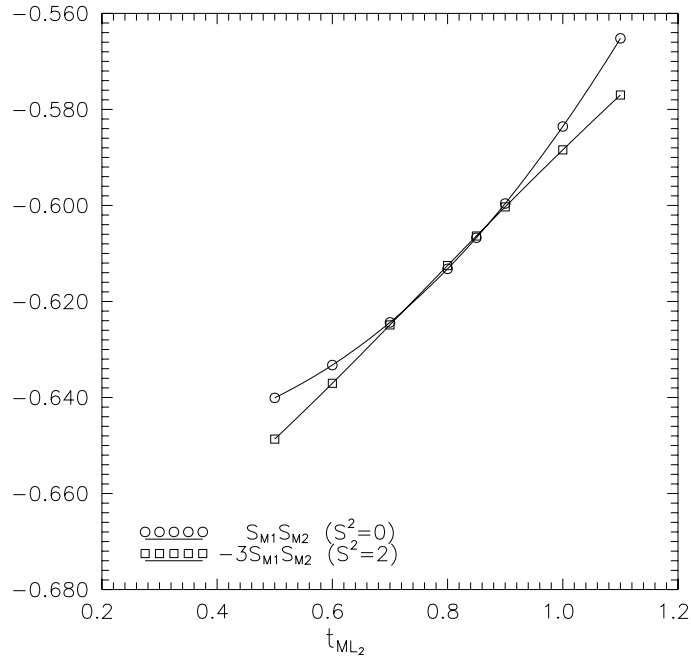


Abbildung 30: Spinkorrelation zwischen den magnetischen Plätzen M_1 und M_2 der zwei niedrigsten Zustände im Vier-Platz-Modell mit zwei Spins in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{ML_2} .

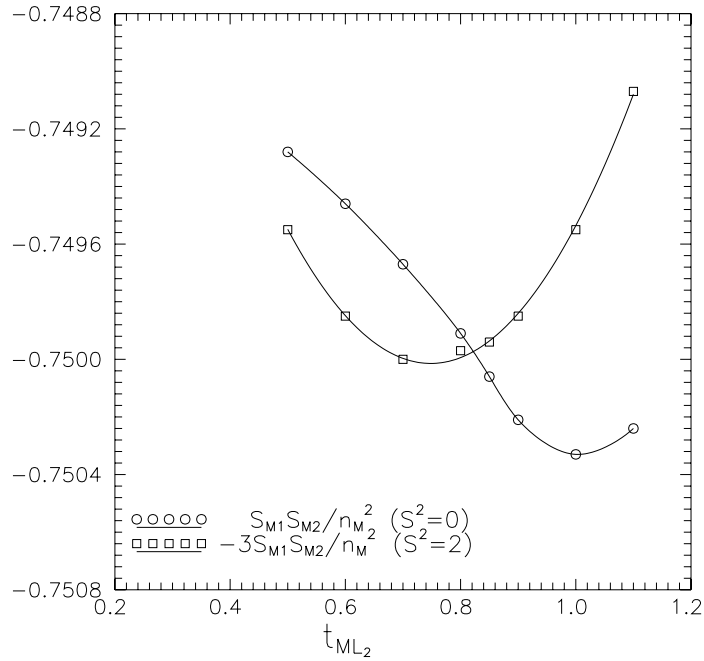


Abbildung 31: relative Spinkorrelation zwischen den magnetischen Plätzen M_1 und M_2 der zwei niedrigsten Zustände im Vier-Platz-Modell mit zwei Spins in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{ML_2} .

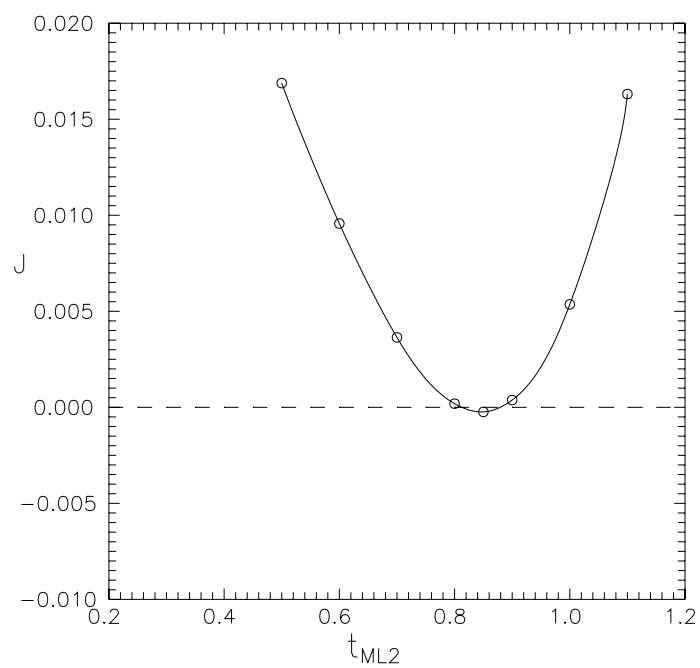


Abbildung 32: Austauschintegral J für zwei halbbesetzte magnetische Plätze im Vier-Platz-Modell in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{ML2} .

5 Zusammenfassung

Für beide Substanzen K_2CuF_4 und $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ konnte eine Erklärung für die ferromagnetische Kopplung der Kupferionen übereinanderliegender Kupferoxid- bzw. Kupferfluorebenen im Rahmen eines erweiterten Mehr-Band-Hubbard-Modells gefunden werden. Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß der Ferromagnetismus durch Interferenz auch ohne Hundsche Wechselwirkung auskommt (einfaches Mehr-Band-Hubbard-Modell). Somit ist der Mechanismus des Ferromagnetismus durch Interferenz im Rahmen des einfachen Mehr-Band-Hubbard-Modells erklärbar. Die Hundsche Wechselwirkung verstärkt den Ferromagnetismus nur. Für beide Substanzen konnte die Austauschwechselwirkung J in Abhängigkeit vom Hoppingintegral t_{FF} beim K_2CuF_4 und vom Hoppingintegral t_{OO} beim $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ ermittelt werden. Sie ist in guter Näherung quadratisch. Im Gegensatz zum K_2CuF_4 zeigt das $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ nur geringe Abhängigkeit von der Hundschen Wechselwirkung J_H , was durch die geringe Besetzung der höheren Kupferorbitale erklärt werden kann.

Betrachtet man die Hoppingintegrale vom Kalium zu den Kupferorbitalen, so sind die Hoppingintegrale zu den obersten drei d-Orbitalen etwa zehn mal stärker als zu den unteren zwei d-Orbitalen. Beim $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ nimmt die Größe der Hoppingintegrale zum Kupferplatz zu den oberen Orbitalen hin ab. Damit wird die verschiedene Abhängigkeit von J_H verständlich.

Weiterhin konnten die Ergebnisse der Störungstheorie sechster Ordnung am vereinfachten K_2CuF_4 -Cluster durch numerische Berechnungen verifiziert werden. Beide Verfahren führen zu qualitativ gleichen Ergebnissen, insbesondere stimmen die Minima des Austauschintegrals $J(t_{FF})$ gut überein.

Der grundlegende Mechanismus der Interferenz von Hoppingpfaden wurde anhand von zwei einfachen Strukturmodellen zusätzlich veranschaulicht. Beide Modelle zeichnen sich durch die Existenz zweier voneinander verschiedener Hoppingpfade zwischen den beiden magnetischen Ionen aus. Beim Drei-Platz-Modell sind diese Wege ein direkter Pfad, der die magnetischen Ionen direkt verbindet und ein indirekter Pfad über einen nichtmagnetischen Liganden. Beim Vier-Platz-Modell interferieren zwei indirekte Pfade, die über jeweils verschiedene Liganden führen. Die Austauschwechselwirkung ist dann nur für einen engen Bereich der Hoppingintegrale negativ. Die geringe Parameterbreite, in der die Kopplung ferromagnetisch ist, verdeutlicht die Ursache für die Seltenheit ferromagnetischer Isolatoren der hier betrachteten Klasse. Die Vergleiche mit den Störungsrechnungen zeigen deren berechnete Anwendbarkeit zur Untersuchung solcher Cluster auf ferromagnetische Kopplung.

Die Interferenz verschiedener Hoppingpfade könnte auch in weiteren strukturell ähnlichen Substanzen, wie beispielsweise $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [40], CrBr_3 [41] und Rb_2CrCl_4 [42], Ursache der ferromagnetischen Kopplung magnetischer Ionen sein. Rechnungen dazu stehen noch aus.

6 Anhang

6.1 Vertauschungsrelationen

Wir setzen $\bar{s} = -s$ und $\hbar = 1$. Ausgehend von den Definitionen der Spinoperatoren und den Vertauschungsrelationen der fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\begin{aligned}
 2S_i^z &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow} \\
 2S_i^x &= c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \\
 2S_i^y &= -i c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + i c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow} \\
 S_i^+ &= S_i^x + i S_i^y = c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} \\
 S_i^- &= S_i^x - i S_i^y = c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 [c_i, c_j^+]_+ &= \delta_{ij} \\
 [c_i, c_j]_+ &= [c_i^+, c_j^+]_+ = 0
 \end{aligned}$$

erhält man folgende Vertauschungen:

6.1.1 Teilchenzahlerhaltung

Zuerst soll die Vertauschung mit dem Teilchenzahloperator untersucht werden.

$$N = \sum_{is} n_{is} \quad (70)$$

n_{is} vertauscht mit den fermionischen Operatoren wie folgt:

$$[n_{is}, c_{js'}^+]_- = \delta_{ij} \delta_{ss'} c_{js'}^+ \quad [n_{is}, c_{js'}]_- = -\delta_{ij} \delta_{ss'} c_{js'} \quad (71)$$

Daraus folgt für N

$$[N, c_{js'}^+]_- = c_{js'}^+ \quad [N, c_{js'}]_- = -c_{js'} \quad (72)$$

$$\begin{aligned}
 [N, c_{is}^+ c_{js'}]_- &= \underbrace{[N, c_{is}^+]_-}_{c_{is}^+} c_{js'} + c_{is}^+ \underbrace{[N, c_{js'}]_-}_{-c_{js'}} \\
 &= 0
 \end{aligned}
 \quad (73)$$

Und für $i = j$ und $s = s'$ folgt:

$$[N, n_{is}]_- = [N, c_{is}^+ c_{is}]_- = 0 \quad (74)$$

Damit vertauscht N mit H_t , H_e , H_U und H_J .

6.1.2 S^z -Erhaltung

Als nächstes soll die Vertauschung mit S^z bestimmt werden.

$$S^z = \sum_i S_i^z = \frac{\hbar}{2} \sum_i (n_{iu} - n_{id}) \quad (75)$$

$$\begin{aligned}
[c_{is_1}^+ c_{is_2}, c_{ks_3}^+]_- &= c_{is_1}^+ c_{is_2} c_{ks_3}^+ - c_{ks_3}^+ c_{is_1}^+ c_{is_2} \\
&= +c_{is_1}^+ [c_{is_2}, c_{ks_3}^+]_+ = +c_{is_1}^+ \delta_{ik} \delta_{s_2 s_3} \\
[c_{is_1}^+ c_{is_2}, c_{ks_3}]_- &= -[c_{is_1}^+, c_{ks_3}]_+ c_{is_2} = -c_{is_2} \delta_{ik} \delta_{s_1 s_3}
\end{aligned} \tag{76}$$

$$\begin{aligned}
2[S_i^z, c_{ks}^+]_- &= [c_{iu}^+ c_{iu}, c_{ks}^+]_- - [c_{id}^+ c_{id}, c_{ks}^+]_- \\
&= c_{iu}^+ \delta_{ik} \delta_{us} - c_{id}^+ \delta_{ik} \delta_{ds} \\
&= (-1)^{\delta_{sd}} c_{iu}^+ \delta_{ik} \\
2[S_i^z, c_{ks}]_- &= (-1)^{\delta_{su}} c_{is} \delta_{ik}
\end{aligned} \tag{77}$$

$$\begin{aligned}
2[S^z, c_{is}^+]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} c_{is}^+ \\
2[S^z, c_{is}]_- &= (-1)^{\delta_{su}} c_{is}
\end{aligned} \tag{78}$$

Und mit $[A, BC]_- = B[A, C]_- + [A, B]_- C$ folgt:

$$\begin{aligned}
2[S^z, c_{is}^+ c_{js}]_- &= ((-1)^{\delta_{su}} + (-1)^{\delta_{sd}}) c_{is}^+ c_{js} \\
&= 0 \quad \Rightarrow [S^z, H_t]_- = 0
\end{aligned} \tag{79}$$

Das läßt sich auch anschaulich leicht verstehen, da ein hüpfendes Elektron seinen Spin s^z nicht ändert.

$$\begin{aligned}
[S^z, S_i^x S_j^x]_- &= +i\hbar(S_i^x S_j^y + S_i^y S_j^x) \\
[S^z, S_i^y S_j^y]_- &= -i\hbar(S_i^y S_j^x + S_i^x S_j^y) \\
[S^z, S_i^z S_j^z]_- &= 0
\end{aligned} \tag{80}$$

$$\begin{aligned}
[S^z, S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z]_- &= 0 \\
[S^z, H_J]_- &= 0
\end{aligned} \tag{81}$$

$$\begin{aligned}
[S^z, n_{is}]_- &= [S^z, c_{is}^+ c_{is}]_- = 0 \\
[S^z, n_{iu} n_{id}]_- &= 0 \\
[S^z, H_U]_- &= 0
\end{aligned} \tag{82}$$

S^z vertauscht somit mit N , H_t , H_e , H_U und H_J .

6.1.3 S^2 -Erhaltung

Ausgangspunkt ist wieder die Darstellung der Spinoperatoren durch fermionische Operatoren.

$$\begin{aligned}
2[S_i^x, c_{ks}^+]_- &= [c_{iu}^+ c_{id}, c_{ks}^+]_- + [c_{id}^+ c_{iu}, c_{ks}^+]_- \\
&= c_{iu}^+ \delta_{ik} \delta_{sd} + c_{id}^+ \delta_{ik} \delta_{su} \\
&= +c_{i\bar{s}}^+ \delta_{ik} \\
2[S_i^x, c_{ks}]_- &= -c_{i\bar{s}} \delta_{ik}
\end{aligned} \tag{83}$$

$$\begin{aligned}
2[S^x, c_{is}^+]_- &= +c_{i\bar{s}}^+ \\
2[S^x, c_{is}]_- &= -c_{i\bar{s}}
\end{aligned} \tag{84}$$

$$\begin{aligned}
2[S^x, c_{is}^+ c_{js}]_- &= c_{i\bar{s}}^+ c_{js} - c_{is}^+ c_{j\bar{s}} \\
2[S^x, c_{iu}^+ c_{ju} + c_{id}^+ c_{jd}]_- &= 0 \quad \Rightarrow [S^x, H_t]_- = 0
\end{aligned} \tag{85}$$

$$\begin{aligned}
2[S_i^y, c_{ks}^+]_- &= -i[c_{iu}^+ c_{id}, c_{ks}^+]_- + i[c_{id}^+ c_{iu}, c_{ks}^+]_- \\
&= -i c_{iu}^+ \delta_{ik} \delta_{sd} + i c_{id}^+ \delta_{ik} \delta_{su} \\
&= (-1)^{\delta_{sd}} i c_{i\bar{s}}^+ \delta_{ik} \\
2[S_i^y, c_{ks}]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i c_{i\bar{s}} \delta_{ik} \tag{86}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2[S^y, c_{is}^+]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i c_{i\bar{s}}^+ \\
2[S^y, c_{is}]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i c_{i\bar{s}} \tag{87}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2[S^y, c_{is}^+ c_{js}]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i (c_{is}^+ c_{j\bar{s}} + c_{i\bar{s}}^+ c_{js}) \\
2[S^y, c_{iu}^+ c_{ju} + c_{id}^+ c_{jd}]_- &= 0 \quad \Rightarrow [S^y, H_t]_- = 0 \tag{88}
\end{aligned}$$

Aus diesen folgt dann:

$$\begin{aligned}
[S^2, S_i S_j]_- &= [S^2, S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z]_- = 0 \\
[S^2, H_J]_- &= 0 \tag{89}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[S^x, n_{is}]_- &= [S^x, c_{is}^+ c_{is}]_- = (-1)^{\delta_{sd}} i S_i^y \\
[S^y, n_{is}]_- &= [S^y, c_{is}^+ c_{is}]_- = (-1)^{\delta_{su}} i S_i^x \\
[S^z, n_{is}]_- &= [S^z, c_{is}^+ c_{is}]_- = 0 \tag{90}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[S^x S^x, n_{is}]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i (S^x S_i^y + S_i^y S^x) \\
[S^y S^y, n_{is}]_- &= (-1)^{\delta_{su}} i (S^y S_i^x + S_i^x S^y) \\
[S^z S^z, n_{is}]_- &= 0 \tag{91}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[S^2, n_{is}]_- &= 0 \\
[S^2, n_{iu} n_{id}]_- &= 0 \quad \Rightarrow [S^2, H_U]_- = 0 \tag{92}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2[S^z, n_{is}]_- &= 0 \\
2[S^x, n_{is}]_- &= (c_{i\bar{s}}^+ c_{is} - c_{is}^+ c_{i\bar{s}}) = (-1)^{\delta_{su}} i S_i^y \\
2[S^y, n_{is}]_- &= (-1)^{\delta_{sd}} i (c_{i\bar{s}}^+ c_{is} + c_{is}^+ c_{i\bar{s}}) = (-1)^{\delta_{sd}} i S_i^x \tag{93}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2[S^x, n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}]_- &= 0 \quad \Rightarrow [S^x, H_e]_- = 0 \\
2[S^y, n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}]_- &= 0 \quad \Rightarrow [S^y, H_e]_- = 0 \quad \Rightarrow [\mathbf{S}^2, H_e]_- = 0 \tag{94}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2[S^x S^x, n_{is}]_- &= 2S^x [S^x, n_{is}]_- + 2[S^x, n_{is}]_- S^x \\
&= (-1)^{\delta_{su}} i (S^x S_i^y + S_i^y S^x) = (-1)^{\delta_{su}} i (2S^x S_i^y - i\hbar S_i^z) \\
2[S^y S^y, n_{is}]_- &= 2S^y [S^y, n_{is}]_- + 2[S^y, n_{is}]_- S^y \\
&= (-1)^{\delta_{sd}} i (S^y S_i^x + S_i^x S^y) = (-1)^{\delta_{sd}} i (2S^y S_i^x + i\hbar S_i^z) \tag{95}
\end{aligned}$$

$$2[\mathbf{S}^2, n_{is}]_- = (-1)^{\delta_{su}} 2i (S^x S_i^y - S^y S_i^x - i\hbar S_i^z) \tag{96}$$

$$\begin{aligned}
[\mathbf{S}^2, n_{is} n_{js}]_- &= [\mathbf{S}^2, n_{is}]_- n_{js} + n_{is} [\mathbf{S}^2, n_{js}]_- \\
&= (-1)^{\delta_{su}} i ((S^x S_i^y - S^y S_i^x - i\hbar S_i^z) n_{js} + n_{is} (S^x S_j^y - S^y S_j^x - i\hbar S_j^z)) \\
&= (-1)^{\delta_{su}} 2i (S^x S_i^y - S^y S_i^x - i\hbar S_i^z) (n_{js} + n_{is}) + (1 - \delta_{ij}) (S_i^x + S_i^y) \tag{97}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\mathbf{S}^2, n_{is} n_{j\bar{s}}]_- &= [\mathbf{S}^2, n_{is}]_- n_{j\bar{s}} + n_{is} [\mathbf{S}^2, n_{j\bar{s}}]_- \\
&= (-1)^{\delta_{su}} i ((S^x S_i^y - S^y S_i^x - i\hbar S_i^z) n_{j\bar{s}} - n_{is} (S^x S_j^y - S^y S_j^x - i\hbar S_j^z)) \\
&= (-1)^{\delta_{su}} 2i (S^x S_i^y - S^y S_i^x - i\hbar S_i^z) (n_{j\bar{s}} - n_{is}) - (1 - \delta_{ij}) (S_i^x + S_i^y) \tag{98}
\end{aligned}$$

Damit vertauscht S^2 mit H_t, H_e, H_J, H_U, N und mit S^z .

6.2 Operator-Störungstheorie

Gesucht wird der Grundzustand bzw. dessen Energie des gestörten Operators H . Dabei sind die Eigenfunktionen des ungestörten Operators H_0 als bekannt vorausgesetzt.

$$H = H_0 + H_1 \quad (99)$$

$$H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \quad (100)$$

$$H_0|\phi_0\rangle = W_0|\phi_0\rangle \quad (101)$$

Mit

$$\langle\phi_0|\phi_0\rangle = 1, \quad \langle\psi_0|\phi_0\rangle = 1 \quad \rightarrow \text{i.A.} \quad \langle\psi_0|\psi_0\rangle \neq 1 \quad (102)$$

gilt:

$$|\psi_0\rangle = |\phi_0\rangle + \frac{1}{W_0 - H_0} P(H_1 - E_0 + W_0)|\psi_0\rangle \quad (103)$$

$$E_0 = W_0 + \langle\phi_0|H_1|\psi_0\rangle \quad (104)$$

$$P = 1 - |\phi_0\rangle\langle\phi_0|, \quad P^2 = P \quad (105)$$

Das ist die **Rayleigh-Schrödinger-Darstellung**. P ist ein Projektionsoperator.

Beweis von (104):

$$\langle\phi_0|(100) \Rightarrow \langle\phi_0|H|\psi_0\rangle \stackrel{(102)}{=} E_0 \quad (a)$$

$$\langle\psi_0|(101) \Rightarrow \langle\psi_0|H_0|\phi_0\rangle \stackrel{(102)}{=} W_0 = \langle\phi_0|H_0|\psi_0\rangle \quad (b)$$

$$\langle\phi_0|H_1|\psi_0\rangle = E_0 - W_0 \quad \text{q.e.d.} \quad (a - b)$$

Beweis von (103): Einsetzen von (105) und Multiplikation von links mit $(W_0 - H_0)$.

$$(W_0 - H_0)|\psi_0\rangle = (W_0 - H_0)|\phi_0\rangle + (H_1 - E_0 + W_0)|\psi_0\rangle - \langle\phi_0|H_1 - E_0 + W_0|\psi_0\rangle|\phi_0\rangle$$

Der erste Summand ist wegen (101) gleich null. Der zweite wird nach links geholt und in den dritten $H_0 - H_0$ eingefügt.

$$(W_0 - H_0 - H_1 + E_0 - W_0)|\psi_0\rangle = -\langle\phi_0|H_1 + H_0 - E_0 - H_0 + W_0|\psi_0\rangle$$

$$(-H + E_0)|\psi_0\rangle = -\underbrace{\langle\phi_0| - H_0 + W_0}_{0} + \underbrace{H - E_0}_{0}|\psi_0\rangle$$

$$H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \quad \text{q.e.d.}$$

Entwicklung nach Potenzen von H_1 gleichzeitig in (103) und (104). Der obere Index bezeichnet die Ordnung der Störung.

0. Ordnung:

$$E_0^0 = W_0 \quad (106)$$

$$|\psi_0\rangle^0 = |\phi_0\rangle \quad (107)$$

1. Ordnung: Einsetzen von $|\psi_0\rangle^0$ in (103) und (104) und E_0^0 in (103) mit

$$R_s|\phi_0\rangle = P|\phi_0\rangle = 0, \quad R_s = \frac{1}{W_0 - H_0}P, \quad \langle \dots \rangle = \langle \phi_0 | \dots | \phi_0 \rangle.$$

$$E_0^1 = W_0 + \langle H_1 \rangle \quad (108)$$

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle^1 &= |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)|\phi_0\rangle \\ &= |\phi_0\rangle + R_s H_1 |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (109)$$

2. Ordnung: Einsetzen von $|\psi_0\rangle^1$ in (103) und (104), E_0^1 in (103).

$$E_0^2 = W_0 + \langle H_1 \rangle + \langle H_1 R_s H_1 \rangle \quad (110)$$

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle^2 &= |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - E_0^1 + W_0)|\psi_0\rangle^1 \\ &= |\phi_0\rangle + R_s H_1 |\phi_0\rangle + R_s H_1 R_s H_1 |\phi_0\rangle - R_s \langle H_1 \rangle |\phi_0\rangle - R_s \langle H_1 \rangle R_s H_1 |\phi_0\rangle \\ &= |\phi_0\rangle + R_s H_1 |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s H_1 |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (111)$$

3. Ordnung: Einsetzen von $|\psi_0\rangle^2$ in (103) und (104), E_0^2 in (103).

$$E_0^3 = W_0 + \langle H_1 \rangle + \langle H_1 R_s H_1 \rangle + \langle H_1 R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 \rangle \quad (112)$$

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle^3 &= |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - E_0^2 + W_0)|\psi_0\rangle^2 \\ &= |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle - \langle H_1 R_s H_1 \rangle)(1 + R_s H_1 + R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s H_1)|\phi_0\rangle \\ &= |\phi_0\rangle + R_s H_1 |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s H_1 |\phi_0\rangle + \\ &\quad R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s H_1 |\phi_0\rangle - R_s \langle H_1 R_s H_1 \rangle R_s H_1 |\phi_0\rangle - \\ &\quad \underbrace{R_s \langle H_1 R_s H_1 \rangle R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s H_1 |\phi_0\rangle}_{4. \text{ Ordnung}} \end{aligned} \quad (113)$$

4. Ordnung:

$$\begin{aligned} E_0^4 &= W_0 + \langle H_1 \rangle + \langle H_1 R_s H_1 \rangle + \langle H_1 R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 \rangle + \\ &\quad \langle H_1 R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 \rangle - \langle H_1 R_s \langle H_1 R_s H_1 \rangle R_s H_1 \rangle \end{aligned} \quad (114)$$

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle^4 &= |\phi_0\rangle + R_s(H_1 - E_0^3 + W_0)|\psi_0\rangle^3 \\ &= |\psi_0\rangle^3 + (R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle))^3 R_s H_1 |\phi_0\rangle \\ &\quad - R_s(H_1 - \langle H_1 \rangle)R_s \langle H_1 R_s H_1 \rangle R_s H_1 |\phi_0\rangle \\ &\quad - R_s \langle H_1 R_s H_1 \rangle R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 |\phi_0\rangle \\ &\quad - R_s \langle H_1 R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 \rangle R_s H_1 |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (115)$$

$$\begin{aligned} \delta E_0^4 &= E_0^4 - E_0^3 \\ &= \langle H_1 R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s (H_1 - \langle H_1 \rangle) R_s H_1 \rangle - \langle H_1 R_s^2 H_1 \rangle \langle H_1 R_s H_1 \rangle \end{aligned} \quad (117)$$

Damit folgt für $E_0^{(4)} = \delta E_0^4$ und $\langle H_1 \rangle = 0$

$$\begin{aligned} E_0^{(4)} &= \langle H_1 R_s H_1 R_s H_1 R_s H_1 \rangle - \langle H_1 R_s^2 H_1 \rangle \langle H_1 R_s H_1 \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle H_1 R_s H_1 \rangle \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial E_0^{(2)}}{\partial W_0} \right) E_0^{(2)} = -\langle H_1 R_s^2 H_1 \rangle \langle H_1 R_s H_1 \rangle.$$

Der effektive Hamiltonoperator wird mit

$$H_{eff}^{(n)} |\phi_0\rangle = E_0^{(n)} |\phi_0\rangle$$

$$H_{eff}^{(n)} = P_0 \hat{O}_n P_0, \quad E_0^{(n)} = \langle \phi_0 | \hat{O}_n | \phi_0 \rangle, \quad P_0 = |\phi_0\rangle \langle \phi_0|$$

definiert.

$$H_{eff}^{(4)} = P_0 H_1 R_s H_1 R_s H_1 R_s H_1 P_0 - P_0 H_1 R_s^2 H_1 P_0 H_1 R_s H_1 P_0$$

Treten erst Terme ab vierter Ordnung auf, so verschwindet der rechte Summand, und wir erhalten

$$H_{eff}^{(4)} = \sum'_{\mu\nu\epsilon} \frac{P_0 H_1 P_\mu H_1 P_\nu H_1 P_\epsilon H_1 P_0}{(W_0 - W_\mu)(W_0 - W_\nu)(W_0 - W_\epsilon)} \quad (118)$$

Die gestrichene Summe läuft nicht über den Index 0. P_μ ist Projektionsoperator auf die Eigenfunktion mit dem Index μ des ungestörten Operators.

$$P = 1 - P_0 = \sum'_{\mu} P_\mu = \sum_{\mu \neq 0} P_\mu$$

6.3 Programmumsetzung des Hamiltonoperators

Das folgende C-Programm, zeigt wie der Hamiltonoperator im Programm umgesetzt wurde. Es arbeitet je nach Definition mit verschiedenen Modellen wie Heisenberg, t-J-Modell und Hubbardmodell.

```

/* Anwendung des Hamiltonoperators H auf den Zustandsvektor v0
   v1=H*v0
   Die Vektoren v0, v1 enthalten reele Faktoren, die den
   durch den Index numerierten Basiszustand wichten */

void hamilton(v0,v1)zahl v0[],v1[]; /* zahl ist (long) double */
{  ulong i,i2,ib1,ib2; /* Variablendefinition */
  int is,ip1,ip2,ii,i1,j,iw1,iw2;
  clrvec(v1); /* clrvec() erzeugt einen 0 Vektor */
  for(i=0l;i<n1;i++) /* Anwenden auf jede Basiskonfig. */
  {  ib1=l1[i]; /* Basiskonfiguration aus Tabelle lesen */
    for(i1=0;i1<Nw;i1++) /* alle Hoppingwege */
    {  iw1=iw[i1][0]-1;iw2=iw[i1][1]-1; /* Plaetze ermitteln */
      if(iw2<iw1){is=iw1;iw1=iw2;iw2=is;}; /* und ordnen */
      is=1; /* is beinhaltet das Hopping-Vorzeichen */
    }
  }
}

```

```

#if Modell_tJ
    ip1=3&(int)(ib1>>(2*iw1));          /* Besetzung er- */
    ip2=3&(int)(ib1>>(2*iw2));          /* mitteln      */
    ii=ip1^ip2;
    if((ii==2)|| (ii==1))                /* Hopping .u.,d,u.,d. */
    { for(j=iw1+1;j<=(iw2-1);j++)        /* Vorzeichen- */
        if(3&(int)(ib1>>(j*2)))is*=-1;    /*  wechsel */
        i2=lin(ib1^((ulong)ii<<(2*iw1))   /* neue         */
            ^((ulong)ii<<(2*iw2)));        /* Konfig.     */
        v1[i2]+=is*wt[i1]*v0[i];          /* aufsummieren */
            /* wt[i] ist das Hoppinintegral von */
            /* Platz iw[i][0] nach iw[i][1] */
    }
#endif
#if Modell_tU
    for(ii=(iw1+1)*2;ii<=(iw2-1)*2+1;ii++) /* Vorzeichen */
        if(1&(int)(ib1>>ii))is*=-1;        /* bestimmen */
    ip1=3&(int)(ib1>>(2*iw1));          /* Besetzung */
    ip2=3&(int)(ib1>>(2*iw2));ii=ip1^ip2; /* ermitteln */
    if((ii&1)==1)                        /* up-Spin- */
    { ib2=(ib1^((1l<<(2*iw1))+(1l<<(2*iw2)))); /* Hopping */
        i2=lin(ib2);                      /* neue Konfig.-nr. */
        if((ib1>>(2*iw1+1))&1)
            v1[i2]-=is*wt[i1]*v0[i];      /* Aufsummieren des */
        else                                /* Hoppings wt von */
            v1[i2]+=is*wt[i1]*v0[i];      /* Platz iw1 zu iw2 */
    }
    if((ii&2)==2)                          /* down-Spin- */
    { ib2=(ib1^((2l<<(2*iw1))+(2l<<(2*iw2)))); /* Hopping */
        i2=lin(ib2);                      /* neue Konfig.-nr. */
        if((ib1>>(2*iw2))&1)
            v1[i2]-=is*wt[i1]*v0[i];      /* Aufsummieren des */
        else                                /* Hoppings wt von */
            v1[i2]+=is*wt[i1]*v0[i];      /* Platz iw1 zu iw2 */
    }
}
#endif
#if Modell_tJ
    if(io==1)                               /* unsym. Heisenbergteil (J Si Sj) */
    { if((ip1==ip2)&&(ip1>0))
        v1[i]+=wj[i1]*(zahl)0.25*v0[i];    /* u-u, d-d */
        if(ii==3)                            /* u-d, d-u */
        { ib2=ib1^(3l<<(2*iw1))^ (3l<<(2*iw2));
            i2=lin(ib2);                      /* neue Konfig.-nr. */
            v1[i2]+=wj[i1]*(zahl)0.50*v0[i];
            v1[i ]-=wj[i1]*(zahl)0.25*v0[i];
        }
    }
}

```

```

    }
    if(io==2) /* sym. Heisenbergteil (J Si Sj - ni nj / 4) */
    {
        if(ii==3) /* u-d, d-u */
        {
            ib2=ib1^(31<<(2*iw1))^(31<<(2*iw2));
            i2=lin(ib2); /* neue Konfig.-nr. */
            v1[i2]+=wj[i1]*(zahl)0.50*v0[i];
            v1[i ]-=wj[i1]*(zahl)0.50*v0[i];
        }
    }
}
#endif
}
#if Modell_tU /* Atom-, Coulomb- und Austauschenergien */
#if Nv /* mehr Orbitale je Platz definiert */
for(i1=0;i1<Nv;i1++) /* Alle Plaetze durchgehen */
{
    iw1=iv[i1][0]-1;ip1=(ib1>>(2*iw1))&3;
    iw2=iv[i1][1]-1;ip2=(ib1>>(2*iw2))&3;
    if((ip1>0)&&(ip2>0)) /* wv: uu,ud,du,dd,u3,d3,3u,3d,33 */
    {
        if(ip1&1)if(ip2&1)v1[i]+=wv[0]*v0[i]; /* u-u */
        if(ip1&2)if(ip2&2)v1[i]+=wv[0]*v0[i]; /* d-d */
        if(ip1&1)if(ip2&2)v1[i]+=wv[1]*v0[i]; /* u-d */
        if(ip1&2)if(ip2&1)v1[i]+=wv[1]*v0[i]; /* d-u */
        if((ip1^ip2)==3) /* u-d, d-u */
        {
            ib2=ib1^(31<<(2*iw1))^(31<<(2*iw2));
            i2=lin(ib2); /* neue Konfig.-nr. */
            v1[i2]+=(wv[0]-wv[1])*v0[i]; /* Austauschanteil */
        }
    }
}
}
#endif
for(i1=0;i1<N;i1++) /* alle Plaetze durchgehen */
{
    ip1=(ib1>>(2*i1))&3;
    #if Ne /* epsilon (we) definiert ? */
    if(ip1&1)v1[i]+=we[i1]*v0[i]; /* Energie Spin up E nu */
    if(ip1&2)v1[i]+=we[i1]*v0[i]; /* Energie Spin down E nd */
    #endif
    if(io==1) /* Coulombteil U nu nd */
    if(ip1==3)v1[i]+=wu[i1]*v0[i];
    if(io==2) /* U(nu-1/2)(nd-1/2) */
    v1[i]+=((ip1>>1)-(zahl)0.5)
            *((ip1&1)-(zahl)0.5)*wu[i1]*v0[i];
}
}
#endif
} return;
}

```

6.4 Programmumsetzung des Lanczos-Algorithmus

```

/* --- Multiplikationen  $pd=\langle v1*H*v1\rangle, v0=H*v1+v0$  --- */

void mltply(v1,v0,v2,pd)zahl v1[],v0[],v2[],*pd;
{
  ulong j;
  hamilton(v1,v2);*pd=(zahl)0.0; /* Hamiltonoperator anwenden */
  for(j=0l;j<n1;j++) /* Erwartungswert bestimmen */
    { v0[j]=v2[j]+v0[j];
      *pd=*pd+v1[j]*v2[j];}
  return;
}

/* --- Eigenwerte der tridiagonalen Matrix bestimmen --- */
/* --- Inp: a,b=Tridiagonalmatrix(TM), nn=dimension der matrix --- */
/* --- ne=anzahl zu berechnender ew, ep=genauigkeit --- */
/* --- Out: ew Eigenwerte der TM --- */
void bisec(nn,ne,ep)int nn,ne;zahl ep;
{
  zahl b2[MAX_ITR+1],range,epa,ra,rb,rc,g;
  int i,j,k,numneg,ipass;
  range=fabs(a[1])+fabs(b[1]); /* range etc. */
  for(k=2;k<nn;k++) /* initiieren */
    range=fmax(range,(zahl)fabs(b[k-1])+fabs(a[k])+fabs(b[k]));
  range=fmax(range,(zahl)fabs(b[nn-1])+fabs(a[nn]));range=-range;
  b2[1]=(zahl)0.0;for(i=2;i<=nn;i++)b2[i]=sqr(b[i-1]);
  epa=fabs(range)*ep;for(i=0;i<ne;i++)ew[i]=-range;rb=range;
  /* bisection methode */
  for(k=0;k<ne;k++)
    {
      ra=ew[k];for(j=0;j<100;j++)
        {
          rc=(ra+rb)/(zahl)2.0;if(fabs(ra-rb)<epa)goto l100;
          numneg=0;g=(zahl)1.0;ipass=0;for(i=1;i<=nn;i++)
            {
              if(ipass==0) g=rc-a[i]-b2[i]/g;
              else if(ipass==1) ipass=2;
              else {g=rc-a[i]; ipass=0;}
              if(ipass==0)
                {
                  if(g<(zahl)0.0)numneg++;
                  if(fabs(g)<=fabs(b2[i]*epa*ep))ipass=1;
                }
            }
          } numneg=nn-numneg;
          if(numneg<=k) rb=rc;
          else {ra=rc;for(i=k;i<imin(numneg,ne);i++)ew[i]=rc;}
        }
      l100:;
    }
  return;
}

/* --- EVs einer Tridiagonalen Matrix mit inverser Iteration --- */
/* --- nn ist momentane Matrixgroesse der tridiagonalen Matrix --- */
zahl di[MAX_ITR+1],bl[MAX_ITR+1],bu[MAX_ITR+1],

```

```

    bv[MAX_ITR+1],cm[MAX_ITR+1];
long lex[MAX_ITR+1];
void vec12(nn,nev)int nn,nev;
{  zahl s,prd,dnorm;int i,j,k,km,l;
  for(k=1;k<=nev;k++)
  {  for(j=1;j<=nn;j++)
    {di[j]=ew[k-1]-a[j];bl[j]=-b[j];bu[j]=-b[j];}
    for(j=1;j<nn;j++)
    {  if(fabs(di[j])>fabs(bl[j]))
      {  lex[j]=0;
        if(fabs(di[j])<(zahl)1.e-40)di[j]=(zahl)1.e-40;
        cm[j+1]=bl[j]/di[j];
        di[j+1]=di[j+1]-cm[j+1]*bu[j];bv[j]=(zahl)0.0;
      }  else
      {  lex[j]=1;cm[j+1]=di[j]/bl[j];
        di[j]=bl[j];s=bu[j];
        bu[j]=di[j+1];
        bv[j]=bu[j+1];
        di[j+1]=s-cm[j+1]*bu[j];
        bu[j+1]= -cm[j+1]*bv[j];
      }
    }
  }  if(fabs(di[nn])<(zahl)1.e-40)di[nn]=(zahl)1.e-40;
for(j=1;j<=nn;j++)c[j][k]=(zahl)1./(j*(zahl)5.);
if(k==1) km=k;
else if(fabs(ew[k-1]-ew[km-1])>(zahl)1.e-13) km=k;
else for(i=km;i<k;i++)
{  prd=(zahl)0.0;
  for(j=1;j<=nn;j++) prd=prd+c[j][i]*c[j][k];
  for(j=1;j<=nn;j++) c[j][k]=c[j][k]-prd*c[j][i];
}
/* --- inverse Iteration --- */
for(l=1;l<=(k-km+3);l++)
{  if((l!=1)|| (k!=km)) /* --- Forwaerts-Substitution --- */
  {  for(j=1;j<nn;j++)
    if(lex[j]==0)
      c[j+1][k]=c[j+1][k]-cm[j+1]*c[j][k];
    else { s=c[j][k];
          c[j][k]=c[j+1][k];
          c[j+1][k]=s-cm[j+1]*c[j][k];}
  }
/* --- Rueckwaerts-Substitution --- */
for(j=nn;j>=1;j--)
{  s=c[j][k];
  if(j<=(nn-1))s=s-bu[j]*c[j+1][k];
  if(j<=(nn-2))s=s-bv[j]*c[j+2][k];
  c[j][k]=s/di[j];
}
/* --- Normalisierung --- */
dnorm=(zahl)0.0;

```

```

        for(j=1;j<=nn;j++) dnorm=dnorm+sqr(c[j][k]);
        if(dnorm>(zahl)1.e-50)dnorm=(zahl)1./sqrt(dnorm);
        for(j=1;j<=nn;j++) c[j][k]=c[j][k]*dnorm;
    }
} return;
}
/* --- Berechnung der kleinsten EW mit Lanczos (Tridiagonalis.) --- */
/* --- Inp: iv Out: a,b,itr,ew Wrk: v0,v1 ret: Iterationen --- */
int inc1(nev,v0,v1,v2)int nev;zahl v0[],v1[],v2[];
{
    ulong j;int i,k;zahl a1,b1,et[4],eps,tmp;
    printf("(inc1:");eps=(zahl)1.e-10; /* Genauigkeit */
    for(k=0;k<4;k++)ew[k]=(zahl)13.5; /* willkuerlich */
    clrvec(v0);for(i=1;i<=MAX_ITR;i++)
    {
        mltply(v1,v0,v2,&a1); /* a1=<v1*H*v1>,v0=H*v1+v0,v2=H*v1 */
        a[i]=a1;b1=(zahl)0.0;
        for(j=0l;j<n1;j++)b1=b1+sqr(v0[j]-a1*v1[j]);
        b1=sqrt(b1);b[i]=b1; /* Norm berechnen */
        if(((i>=20)&&((i%5)==0))||(long)i>=n1) /* Konvergenztest */
        {
            for(k=0;k<4;k++)et[k]=ew[k];
            bisec(i,4,eps); /* Berechnung der Eigenwerte von T */
            printf("\ne=%12.8f %12.8f %12.8f %12.8f i=%3d",
                (double)ew[0],(double)ew[1],(double)ew[2],(double)ew[3],i);
            zeit("");if(i==20)goto l20; /* Rechenzeit */
            if(fabs(et[PEW]-ew[PEW])<fabs(eps*ew[PEW]))
            if(fabs(et[ 1]-ew[ 1])<fabs(eps*ew[ 1]))
            if(fabs(et[ 0]-ew[ 0])<fabs(eps*ew[ 0])) break;
l20: if(i>=MAX_ITR)
            {printf(" inc1: keine Konvergenz");break;}
        }
        if(b1<1e-15)
        {printf(" inc1: b(%d)<1e-15",i);bisec(i,4,eps);break;}
        for(j=0;j<n1;j++)
        {tmp=(v0[j]-a1*v1[j])/b1;v0[j]=-b1*v1[j];v1[j]=tmp;}
    }
#ifdef Test
    printf("\n a[%d]=%20.17f b[%d]=%20.17f v1=%s",
        i,(double)a1,i,(double)b1,sx(v1));
#endif
} if(nev>0)vec12(i,nev);printf("");return(i);
}
/* --- Eigenvektor mit the Lanczos-Methode bestimmen --- */
/* --- Inp: a,b,c --- Out: v0,v1,ev --- */
void incv1(nev,v0,v1,v2,ev,itr)
int nev,itr;zahl v0[],v1[],v2[],ev[];
{
    ulong j;int i,k;zahl a1,b1,pd,t1,t2,dnorm;
    clrvec(v0);
    for(k=0;k<nev;k++)for(j=0l;j<n1;j++)

```

```

    ev[k*n1+j]=c[1][k+1]*v1[j];
for(i=1;i<itr;i++)
{
    mltply(v1,v0,v2,&pd);a1=a[i];b1=b[i];
    for(k=0;k<nev;k++)for(j=0l;j<n1;j++)
        ev[k*n1+j]=ev[k*n1+j]+c[i+1][k+1]*(v0[j]-a1*v1[j])/b1;
    if(i!=(itr-1))for(j=0l;j<n1;j++)
        {t1=v1[j];t2=(v0[j]-a1*v1[j])/b1;v0[j]=-b1*t1;v1[j]=t2;}
}
for(k=0;k<nev;k++) /* Normalisierung */
{
    dnorm=(zahl)0.0;
    for(j=0l;j<n1;j++)dnorm=dnorm+sqr(ev[k*n1+j]);
    if(fabs(dnorm)<1e-20) printf("incv1: dnorm=0");else
    { dnorm=1/sqrt(dnorm);
      for(j=0l;j<n1;j++)ev[k*n1+j]=ev[k*n1+j]*dnorm;}
}
zeit("\nincv1:");return; /* Rechenzeit */
}
/* ----- */

```

Literatur

- [1] P.W. Anderson: New Approach to the Theory of Superexchange Interactions, Phys. Rev. **115**, 2 (1959)
- [2] D.J. Newman: Superexchange models: I. General theory, J. Phys. C **5**, 1089 (1972)
- [3] J. Hubbard: Electron correlations in narrow energy bands, Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963)
- [4] S.W. Tjablikow: Quantentheoretische Methoden des Magnetismus, Teubner Verlag Leipzig (1969)
- [5] W. Nolting: Quantentheorie des Magnetismus II-8.1.
- [6] W. Nolting: Grundkurs: Theoretische Physik, 7. Viel-Teilchen-Theorie, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen 1991
- [7] H. Capellmann: Theory of Itinerant Ferromagnetism in the 3-d Transition Metals, Z.f.Phys. B **34**, 29 (1979)
- [8] M. Boninsegni, E. Manousakis: Variational description of a quasihole excitation in a quantum antiferromagnet, Phys. Rev. B **45**, 4877 (1992)
- [9] A. Angelucci, S. Sorella, D. Poilblanc: Large physical spin approach for strongly correlated electrons, preprint babbage: cond-mat/9406004 (1994)
- [10] T. Barnes, A.E. Jacobs, M.D. Kovarik, W.G. Macready: Detailed Lanczos study of one- and two-hole band structure and finite-size effects in the t-J model, Phys. Rev. B **45**, 256 (1992)
- [11] D. Poilblanc, E. Dagotto, J. Riera: Cluster study of the t-J model: Chiral fluctuations, Phys. Rev. B **43**, 7899 (1991)
- [12] V.J. Emery: Correlated electron Systems, V9, World Scientific 1992
- [13] Y. Nagaoka: Phys. Rev. **147**, 392 (1966)
- [14] E. Müller-Hartmann: Überlegungen zur Theorie der Hochtemperatursupraleiter (28), Vorlesungsmanuskripte des 19. IFF-Ferienkurses in Jülich 1988
- [15] J. K. Cullum, R.A. Willoughby: Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations, Birkhäuser 1985
- [16] J.C. Slater, G.F. Koster: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)
- [17] Y. Ito, J. Akimitsu: Observation of Orbital Ordering in K_2CuF_4 , J. Phys. Soc. Japan **40**, 1333 (1976)
- [18] L.E. Khoi, P. Veillet: NMR investigation in a single crystal of the two-dimensional ferromagnet K_2CuF_4 , Phys. Rev. B **11**, 4128 (1975)

- [19] S. Krupička, J. Šternberk: Elements of theoretical magnetism, ACADEMIA, Prague 1968
- [20] I. Yamada: Magnetic Properties of K_2CuF_4 , – A Transparent Two-Dimensional Ferromagnet –, J. Phys. Soc. Japan **33**, 979 (1972)
- [21] S.Y. Shashkin, W.A.Goddard III: Optical spectrum and Jahn-Teller splitting of Cu^{2+} sites in K_2CuF_4 based on *ab initio* studies of $(CuF_6)^{4-}$ clusters, Phys. Rev. B **33**, 1353 (1986)
- [22] D.I.Khomskii, K.I.Kugel: Orbital and magnetic structure of Two-Dimensional Ferromagnets with Jahn-Teller Ions, Solid State Com. **13**, 763 (1973)
- [23] S. Feldkemper, W. Weber, J. Schulenburg., J. Richter: Ferromagnetism in nonmetallic Cu^{2+} compounds, preprint, unveröffentlicht, Uni Dortmund, Mai 1994
- [24] B. Koiller, L.M. Falikov: Magnetic properties of the transition-metal monoxides: NiO, J. Phys. C **8**, 695 (1975)
- [25] W.J. Carr: Use of Non-orthogonal Wave Functions in the Treatment of Solids, with Applications to Ferromagnetism, Phys. Rev. **92**, 28 (1953)
- [26] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstren-Badarau: Synthesis, Crystal Structure and Molecular Conformations, and Magnetic Properties of a Cu^{II} - VO^{II} Heterobinuclear Complex: Interaction between Orthogonal Magnetic Orbitals, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2165 (1982)
- [27] M.V. Eremin, Y.V. Rakitin: Interference of superexchange interactions, J. Phys. C **15**, 259 (1982)
- [28] M.V. Eremin: Theory of indirect exchange interaction of ions in insulators, Sov. Phys. Solid State **24**, 239 (1982)
- [29] M.V. Eremin: Exchange intersction of V^{2+} , Mn^{2+} , and Ni^{2+} ions in cubic crystal fields, Sov. Phys. Solid State **25**, 1010 (1983)
- [30] I. Mayer, S.A. Angelov: On the interference of superexchange interactions, J. Phys. C **16**, 857 (1983)
- [31] Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud: Symmetry of the Magnetic Orbitals and Exchange Interaction in $Cu^{II}Fe^{III}$ and $Cu^{II}Cr^{III}$ Heterobinuclear Complexes. Crystal Structure of $CuFe[(fsa)_2en]Cl(H_2O)(CH_3OH) \cdot CH_3OH$, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7585 (1983)
- [32] W. Geertsma, C. Haas: Superexchange in insulators and semiconductors II, Physica B **164**, 261 (1990)
- [33] J. Kübler et al., Physica C **153-155**, 1237 (1988)
- [34] J. Kübler: Band Structure calculations for magnetic and superconducting systems, Physica B **159**, 7 (1989)

- [35] F. Mizuno, H. Masuda, I. Hirabayashi, S. Tanaka, M. Hasegawa, U. Mizutani: Low-temperature ferromagnetism in $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, *Nature* **345**, 788 (1990)
- [36] W. Zinn: Elektronen in Oxiden, Jahn-Teller-Effekt (26), Vorlesungsmanuskripte des 19. IFF-Ferienkurses in Jülich 1988
- [37] J. Schulenburg: Forschungsbeleg, Berechnungen des Grundzustandes eines wechselwirkenden Fermionensystems, unveröffentlicht, Uni-Magdeburg, Okt. 1993
- [38] P. Fulde: Electron correlations in molecules and solids, Springer Verlag 1991
- [39] A. Messiah: Quantenmechanik, Walter de Gruyter Verlag 1990
- [40] S.O. Demotrikov, N.M. Kreines, V.I. Kudinov, S.V. Petrov, A.V. Chubukov: Ferromagnetic resonance and magnetic structure of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, *Sov. Phys. JETP* **67** (12), 2552 (1988)
- [41] P. Rhadakrishna, P.J. Brown: Polarized neutron-diffraction study of spin-density distribution in chromium tribromide, *Phys. Rev. B* **36** (16), 8765 (1987)
- [42] P. Day, P.J. Fyne, E. Hellner, M.T. Hutchings, G. Münnighoff, F. Tasset: Polarized neutron diffraction study of the magnetization density distribution in Rb_2CrCl_4 : a two-dimensional ionic ferromagnet, *Proc. R. Soc. Lond.* **A406**, 39 (1986)

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbst und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Magdeburg, den 15. August 1994

Verfasser