

Hybridisierungsentwicklung zur CTQMC-Untersuchung von Cer-basierten Schwer-Fermionen-Systemen

Master-Arbeit von
Jan Werner
Matr.-Nr. 1571488



eingereicht bei Prof. Dr. F. F. Assaad
Lehrstuhl für Theoretische Physik I
Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Würzburg
September 2010

Zusammenfassung

In dieser Master-Arbeit wurde ein Continuous-Time-Algorithmus zur Quantum-Monte-Carlo-Simulation von stark korrelierten Elektronensystemen erarbeitet. Dabei stand zunächst die Erarbeitung und das Verständnis der Entwicklung der Zustandssumme in der Hybridisierung im Mittelpunkt. Der nächste Schritt war die Implementierung eines Metropolis-Algorithmus, mit dem ein Sampling des Zustandsraumes erfolgen sollte. Dabei war es insbesondere wichtig, die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für die vorgesehen Konfigurationsveränderungen zu berechnen, damit eine unverzerrte Abfolge von Zuständen abgesucht wird. In den durchgeführten Vergleichen mit Referenzergebnissen aus Exakter Diagonalisierung konnte keine Abweichung bei der Doppelbesetzung und der Störstellen-Greenfunktion festgestellt werden, was auf eine einwandfreie Implementierung hindeutet. Bei der Untersuchung des Skalierungsverhaltens der mittleren Störungsordnung mit den verschiedenen Modell- und Simulationsparametern wurde die erwartete sehr günstige Skalierung mit der Stärke der lokalen Coulomb-Wechselwirkung beobachtet. So sinkt die mittlere Störungsordnung, und mit ihr die benötigte Simulationszeit, mit wachsenden Werten von U ab. Aufgrund dieser Eigenschaft ermöglicht dieser Algorithmus die Untersuchung sehr stark korrelierter Elektronensysteme, die mit dem Weak-Coupling-Ansatz praktisch nicht erreichbar sind.

Bei der weiteren Simulation des Single-Impurity-Anderson-Modells zeigten sich die verschiedenen Parameterregime, insbesondere das Kondo-Regime und Anzeichen für die Entstehung einer Kondo-Resonanz. In der Spinsuszeptibilität wurde die damit einhergehende Abschirmung des Spins der Störstelle deutlich. Weiterhin wurde der Algorithmus verwendet, um das Periodic-Anderson-Modell im Rahmen der DMFT-Approximation zu untersuchen. Dabei ergab sich durch die Hybridisierung neben dem Kondo-Effekt der f-Elektronen auf der Störstelle eine Bandlücke der Leitungsband-Elektronen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Monte-Carlo-Methode	3
2.1.1. Metropolis-Algorithmus	4
2.2. Exakte Diagonalisierung	6
2.3. Spektral- und Greenfunktion	7
2.3.1. Matsubara-Methode	8
2.3.2. Spinsuszeptibilität	10
2.4. Dynamical Mean Field Theory	11
2.5. Cer und Cer-Verbindungen	11
3. Anderson-Modell	15
3.1. Bewegungsgleichung der Greenfunktion	16
3.2. Atomarer Limes	19
3.3. Kondo-Regime	20
3.4. Weitere Parameterregime	22
3.5. Mehr-Orbital-Modelle	23
3.6. Gittermodell - Periodic-Anderson-Modell	25
3.6.1. Unkorrelierter Grenzfall	26
3.6.2. DMFT-Approximation	26
4. Beschreibung des Algorithmus	29
4.1. Entwicklung der Zustandssumme in der Hybridisierung	29
4.2. Berechnung der Greenfunktion	34
5. Implementierung des Algorithmus	36
5.1. Updateregeln	36
5.2. Tests & Skalierungsverhalten	37
5.2.1. Doppelbesetzung	38

Inhaltsverzeichnis

5.2.2. Störstellen-Greenfunktion	39
5.2.3. Skalierung	41
6. Ergebnisse	46
6.1. Anderson-Modell	46
6.1.1. Störstellen-Greenfunktion	46
6.1.2. Spinsuszeptibilität	47
6.2. DMFT-Approximation für das PAM	49
6.2.1. Greenfunktion	50
7. Ausblick	52
A. Fast Matrix Updates	54
B. Skalierung	55
Abbildungsverzeichnis	56
Literaturverzeichnis	58

1. Einleitung

In der Festkörperphysik spielen stark korrelierte Elektronensysteme eine wichtige Rolle. Bei diesen ist das Bild nicht-wechselwirkender Elektronen, die sich in einem durch die Atomkerne hervorgerufenen Potential bewegen, nicht mehr adäquat. Viele Materialsysteme, die in der aktuellen Forschung relevant sind, zeigen Eigenschaften, die sich durch einen solchen Ansatz nicht erklären lassen. Dazu zählen z.B. Verbindungen der Übergangsmetalle oder der Lanthanide. Entscheidend für die spektroskopischen und Transporteigenschaften dieser Materialien ist die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Durch die Coulomb-Interaktion entstehen z.B. der Kondo-Effekt, oder es ergibt sich eine effektive Beschreibung durch sog. schwere Fermionen, stark renormierte Quasiteilchen, die eine sehr große Masse aufweisen. Trotz dem seit mehreren Jahrzehnten bestehenden Interesse in der Forschungsgemeinschaft an diesen Phänomenen offenbaren sich immer wieder neue Aspekte, und noch sind nicht alle Beobachtungen zufriedenstellend verstanden.

Bei der theoretischen Untersuchung solcher Vielteilcheneffekte kann man nicht auf exakte analytische Ergebnisse hoffen, da die Komplexität der Probleme solche meist unmöglich macht. Daher wurden approximative und numerische Methoden entwickelt, die es ermöglichen, Einblicke in diese Phänomene zu gewinnen. Die Methode des Quantum-Monte-Carlo (QMC) stellt dabei eine Möglichkeit dar, Modellsysteme mit komplexen Vielteilchen-Interaktionen numerisch exakt zu simulieren.

In dieser Arbeit soll ein Algorithmus für Continuous-Time-QMC (CTQMC) vorgestellt und erarbeitet werden, der ein Störstellen-Modell mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen simulieren kann, und dabei keine Diskretisierung der imaginären Zeitachse vornehmen muss. Dieser Ansatz wurde von Philipp Werner et. al. in [23] erstmals vorgeschlagen und in [24] ausgearbeitet. Das Vorgehen orientiert sich am Algorithmus des Weak-Coupling-CTQMC [21], verwendet jedoch eine Entwicklung im Hybridisierungsterm um den entkoppelten, atomaren Limes.

In Abschnitt 2 werden die Grundlagen der numerischen Integration mittels der Monte-Carlo-Methode dargelegt, sowie die Begriffe der Spektral- und Greenfunktion eingeführt. Außerdem beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der prinzipiellen Idee der Dynamical Mean Field Theory (DMFT). Danach wird auf die Effekte der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristall-

feld-Aufspaltung in den 4f-Niveaus der Lanthanide, insbesondere bei Cer, eingegangen. Diese Effekte haben auch Auswirkungen auf die Eigenschaften von Festkörpern, in denen solche Elemente als Konstituenten verwendet werden.

Das im folgenden Abschnitt 3 vorgestellte Single-Impurity-Anderson-Modell (SIAM) für eine einzelne Störstelle ist die Grundlage für die Beschreibung solcher Materialsysteme. Es zeigt verschiedene Parameterregime, wobei insbesondere das Kondo-Regime von Interesse ist. In diesem Parameterbereich tritt der Kondo-Effekt auf, der die Eigenschaften des Systems stark beeinflusst. Außerdem wird eine Verallgemeinerung auf mehrere lokale Orbitale vorgenommen, sowie auf das daraus abgeleitete Periodic-Anderson-Modell (PAM) eingegangen, welches für die Beschreibung von stark korrelierten Elektronen in Festkörpern verwendet wird. Es lässt sich mit Hilfe der DMFT auf ein Störstellenproblem abbilden, wobei sich eine zusätzliche Selbstkonsistenzbedingung ergibt.

In Abschnitt 4 erfolgt die Herleitung des Algorithmus. Dazu wird die Zustandssumme in der Hybridisierung um den Limes einer entkoppelten Störstelle entwickelt. Des Weiteren wird hier eine effektive Methode vorgestellt, um die Störstellen-Greenfunktion zu messen.

Der darauf folgende Abschnitt 5 enthält einige Details der Implementierung des Algorithmus und vergleicht die Ergebnisse der QMC-Simulationen mit der exakten Diagonalisierung (ED). Außerdem wird auf die Skalierung der Komplexität mit den verschiedenen Modellparametern eingegangen.

Abschnitt 6 zeigt weitere Ergebnisse der Simulationen für verschiedene Parameter, sowohl für eine einzelnen Störstelle, als auch aus der DMFT-Approximation erhaltene Ergebnisse für das Gittermodell. Insbesondere lässt sich der Kondo-Effekt beobachten, der die Entstehung einer Kondo-Resonanz und die zunehmende Abschirmung des lokalen Spins zur Folge hat.

Der Ausblick in Abschnitt 7 zeigt, wie weitere Ergebnisse aus den Simulationen gewonnen werden könnten, und welche Materialsysteme durch die beschriebene QMC-Methode untersucht werden könnten.

2. Grundlagen

2.1. Monte-Carlo-Methode

Mit Monte-Carlo-Verfahren werden allgemein alle numerischen Verfahren bezeichnet, bei denen ein zufälliges Sampling eines Zustandsraumes stattfindet. Hier soll speziell ein Verfahren zur stochastischen Auswertung von Integralen skizziert werden, viele der Konzepte sind aber von allgemeiner Natur.

Man kann demnach ein Integral der Form

$$I = \int dx F(x) \quad (2.1)$$

berechnen, indem man es zunächst umformt gemäß [15]

$$I = \int dx \frac{F(x)}{P(x)} P(x) = \int dx f(x) P(x) = \langle f \rangle \quad (2.2)$$

wobei P eine Wahrscheinlichkeitsdichte sein soll, d.h.

$$P(x) \geq 0 \forall x, \quad \int dx P(x) = 1.$$

Dabei sollte P so gewählt werden, dass $P(x)$ höchstens dort verschwindet, wo auch $F(x)$ gleich Null ist. Der Wert des Integrals I lässt sich nach (2.2) als Erwartungswert der Funktion f bezüglich der Wahrscheinlichkeitsdichte P interpretieren. Eine Abschätzung für das Integral sind dann die Partialsummen

$$S_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i). \quad (2.3)$$

Die x_i sind eine Sequenz von Zufallszahlen, die aus P gezogen worden sind. Sind die x_i unabhängig, so konvergiert die Verteilung der S_N gemäß dem zentralen Grenzwertsatz gegen eine Normalverteilung:

$$P[S_N] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} \exp\left(-\frac{(S_N - \langle f \rangle)^2}{2\sigma_N^2}\right).$$

S_N ist also eine zunehmend bessere Abschätzung für $\langle f \rangle = I$. Für die Ungenauigkeit gilt

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{N-1} \sigma_s^2 \quad (2.4)$$

mit $\sigma_s^2 = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \int dx (f(x) - \langle f \rangle)^2 P(x)$.

Im Rahmen dieser Abschätzung ergibt sich σ_s^2 durch

$$\sigma_s^2 \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f(x_i) - \langle f \rangle)^2.$$

2.1.1. Metropolis-Algorithmus

Die direkte Auswertung von (2.3) ist nicht möglich, wenn die Verteilung P nicht bekannt ist. Beim sogenannten Metropolis-Algorithmus muss hingegen für eine Konfiguration x nur eine Größe proportional des Wertes der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ bekannt sein, wie z.B. deren statistische Gewicht.

Die Vorgehensweise ist dabei, eine stochastische Dynamik zu finden, durch die eine Folge von Zuständen $\{x_i\}$ besucht wird, sodass ihre endgültige Verteilung der gesuchten Verteilung P entspricht. Sobald diese Verteilung erreicht ist, kann durch weitere Schritte das gesuchte Integral ausgewertet werden.

Zunächst sei x_1 gemäß $P_1(x_1)$ verteilt. Für die Verteilung $P_k(x_k)$ von x_k gilt dann

$$\begin{aligned} P_k(x_k) &= \int dx_1 \cdots dx_{k-1} P_k(x_k, \cdots, x_1) \\ &= \int dx_1 \cdots dx_{k-1} P_k(x_k | x_{k-1}, \cdots, x_1) P_{k-1}(x_{k-1}, \cdots, x_1) \\ &= \int dx_1 \cdots dx_{k-1} P_k(x_k | x_{k-1}, \cdots, x_1) \cdots P_2(x_2 | x_1) P_1(x_1). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei ist $P_k(x_k | x_{k-1}, \cdots, x_1)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit für das Erreichen von x_k , die i.A. von der gesamten bisherigen Folge von Zuständen abhängt. Der Metropolis-Algorithmus verwendet hier eine Markov-Kette, bei der also die Übergangswahrscheinlichkeit nur vom vorherigen Zustand abhängt, d.h. $P_k(x_k | x_{k-1}, \cdots, x_1) = P_k(x_k | x_{k-1})$. Der Ausdruck für die Verteilung von x_k vereinfacht sich damit zu

$$\begin{aligned} P_k(x_k) &= \int dx_{k-1} P_k(x_k | x_{k-1}) P_{k-1}(x_{k-1}) \\ &= \int dx_{k-1} \omega_k(x_k, x_{k-1}) P_{k-1}(x_{k-1}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

wobei $\omega_k(x_k, x_{k-1}) = P_k(x_k|x_{k-1})$ die Wahrscheinlichkeit für den Übergang $x_{k-1} \rightarrow x_k$ ist. Für eine stationäre Sequenz ist ω unabhängig von k , und $P_k(x_k)$ ist eindeutig durch $P_1(x_1)$ und $\omega(x', x)$ gegeben:

$$P_k(x_k) = (\omega^k P_1)(x_k) := \int dx_1 \cdots dx_{k-1} \omega(x_k, x_{k-1}) \cdots \omega(x_2, x_1) P_1(x_1). \quad (2.7)$$

Man macht nun folgende Annahmen, die zwar im Allgemeinen schwer zu beweisen sind, aber für alle physikalischen Problemstellungen sicher gelten [15]:

- Die Folge der Wahrscheinlichkeitsverteilungen konvergiert gegen eine stationäre Verteilung, d.h. der Grenzwert $P_\infty = \lim_{k \rightarrow \infty} \omega^k P_1$ existiert.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit ist ergodisch, in einer endlichen Anzahl von Schritten n soll also von beliebigem x startend jedes beliebige y erreicht werden können:
 $\exists n < \infty, w^n(y, x) > 0 \forall y, x.$

Damit die stationäre Verteilung tatsächlich abgesucht wird, möchte man, dass die sog. detaillierte Balance erfüllt ist

$$\begin{aligned} P_\infty(x) \omega(y, x) &= P_\infty(y) \omega(x, y) \\ \Leftrightarrow \frac{\omega(y, x)}{\omega(x, y)} &= \frac{P_\infty(y)}{P_\infty(x)}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Wahrscheinlichkeitsströme von x nach y und in umgekehrter Richtung sollen sich also gerade ausgleichen.

Ausgehend von (2.8) soll nun eine Methode entwickelt werden, um P_∞ zu sampeln. Dazu faktorisieren wir ω

$$\omega(y, x) = T(y, x) S(y, x) \quad (2.9)$$

wobei T eine Vorschlagswahrscheinlichkeit ist, und S angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit der vorgeschlagene Zustand y als neuer Zustand akzeptiert wird. T kann nun so gewählt werden, dass man auf einfachem Weg entsprechend verteilte Zustände generieren kann. Aus der detaillierten Balance (2.8) folgt dann

$$\begin{aligned} \frac{S(y, x)}{S(x, y)} &= \frac{P_\infty(y) T(x, y)}{P_\infty(x) T(y, x)} \\ \Rightarrow S(y, x) &= F \left(\frac{P_\infty(y) T(x, y)}{P_\infty(x) T(y, x)} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

wobei $\frac{F(x)}{F(1/x)} = x.$

Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit hängt nun nur noch vom Verhältnis der Wahrscheinlichkeit der Konfigurationen ab. Damit die Verteilung P_∞ der gesuchten Verteilung P entspricht, genügt es also, die statistischen Gewichte W zu kennen, da

$$\frac{P(x)}{P(y)} = \frac{W(x)}{W(y)}$$

und sich somit für die Vorschlagswahrscheinlichkeit der Ausdruck

$$S(y, x) = F\left(\frac{W(y)}{W(x)} \frac{T(x, y)}{T(y, x)}\right) \quad (2.11)$$

ergibt. Für die Funktion F wird beim Metropolis-Algorithmus

$$F(x) = \min(1, x) \quad (2.12)$$

verwendet, aber auch durch andere Funktionen lässt sich die Bedingung der detaillierten Balance erfüllen [18]. Zusammengefasst besteht die Vorgehensweise also aus folgenden Schritten:

1. Definition einer Vorschlagswahrscheinlichkeit T
2. Erzeugung eines neuen Zustands $x_{k+1} = x_k + \epsilon$ durch eine Verschiebung ϵ , die gemäß T verteilt ist
3. Annahme des neuen Zustands mit einer Wahrscheinlichkeit $S(x_{k+1}, x_k)$.

2.2. Exakte Diagonalisierung

Die exakte Diagonalisierung (ED) ist eine Methode, bei der der komplette Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$, dargestellt in einer Basis von Zuständen $|\phi_i\rangle$ durch

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{i,j} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \\ &= \sum_{i,j} |\phi_i\rangle \mathcal{H}_{ij} \langle \phi_j | \end{aligned}$$

diagonalisiert wird. Gesucht ist also eine unitäre Transformation U , sodass

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}' &= \hat{U} \hat{\mathcal{H}} \hat{U}^\dagger = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \hat{\mathcal{H}}' | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \\ &= \sum_i |\psi_i\rangle \mathcal{H}'_{ii} \langle \psi_i | \end{aligned}$$

wobei $|\psi_i\rangle = U_{ij} |\phi_j\rangle$.

Thermische Erwartungswerte bei der inversen Temperatur $\beta = 1/T$ lassen sich dann direkt über

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr}[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) \hat{O}]}{\text{Tr}[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})]} = \frac{\sum_i \exp(-\beta \mathcal{H}'_{ii}) O'_{ii}}{\sum_i \exp(-\beta \mathcal{H}'_{ii})} \quad (2.13)$$

berechnen. Hier wurde wie im weiteren Verlauf der Arbeit $k_B = \hbar = 1$ gesetzt.

Diese Methode eignet sich jedoch nur für sehr kleine Systeme, da die Dimensionalität des Hilbert-Raums \mathcal{H} und damit des Hamilton-Operators exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade anwächst. So gilt beispielsweise für ein System von N Spin-1/2-Teilchen ohne räumliche Freiheitsgrade

$$\dim \mathcal{H} = 2^N.$$

Praktisch anwendbar ist die exakte Diagonalisierung daher nur für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden, d.h. wenigen Gitterplätzen oder Orbitalen, liefert für diese Fälle aber eine gute Referenz, um die Ergebnisse aus QMC-Simulationen überprüfen zu können.

2.3. Spektral- und Greenfunktion

Die Greenfunktionen und die eng mit diesen zusammenhängenden Spektralfunktionen sind wichtige Größen in der Theorie von Vielteilchen-Problemen. Die Greenfunktionen beschreiben die Elementaranregungen der Vielteilchen-Systeme, und die Spektralfunktionen sind experimentell direkt erfassbar. Gemäß [19] ist für Operatoren \hat{A} und \hat{B} die retardierte Greenfunktion durch

$$G_{AB}^{(ret)}(t, t') = G_{AB}^{(ret)}(t - t') = -i \Theta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_+ \rangle \quad (2.14)$$

definiert, wobei $\langle \cdot \rangle$ den Erwartungswert bzgl. des Grundzustandes bezeichnet. \hat{T}_t ist der Wicksche Zeitordnungsoperator. Weitere Greenfunktionen sind die avancierte und die kausale Greenfunktion. Für die folgende Betrachtung genügt die retardierte Funktion jedoch.

Die zugehörige Spektralfunktion ist definiert durch

$$A_{AB}(t, t') = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_+ \rangle. \quad (2.15)$$

Den Zusammenhang zwischen der Greenfunktion und der obigen Spektralfunktion erhält man

aus der folgenden Darstellung der Heaviside-Theta-Funktion:

$$\begin{aligned}
 \Theta(t - t') &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{-ix(t-t')}}{x + i\eta} \quad \text{wobei } \eta = 0^+ \\
 \Rightarrow G_{AB}^{(ret)}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} (-i) \Theta(t) 2\pi A_{AB}(t) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{A_{AB}(\omega')}{x + i\eta} \frac{1}{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i(x - \omega + \omega')t) \right) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{A_{AB}(\omega')}{\omega - \omega' + i\eta}. \tag{2.16}
 \end{aligned}$$

Hier sieht man auch, dass im Fall nicht-wechselwirkender Teilchen die lokale Spektralfunktion

$$A(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k A_k(\omega) \tag{2.17}$$

$$\text{wobei } A_k(t - t') = \frac{1}{2\pi} \left\langle \left[\hat{c}_{k\sigma}^\dagger(t), \hat{c}_{k\sigma}(t') \right]_+ \right\rangle$$

bis auf Vorfaktoren gerade der Einteilchen-Zustandsdichte entspricht, sie behält jedoch auch im Fall einer renormierten Fermiflüssigkeit ihre Bedeutung. Hier wurde der Spinindex an der Spektralfunktion weggelassen. Diese Konvention wird auch im weiteren Verlauf der Arbeit für Spektral- und Greenfunktionen verwendet, die keine explizite Spinabhängigkeit aufweisen.

Mit Hilfe der Dirac-Identität

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \tag{2.18}$$

lässt sich der umgekehrte Zusammenhang herleiten:

$$A_{AB}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G_{AB}^{(ret)}(\omega) \right]. \tag{2.19}$$

2.3.1. Matsubara-Methode

Für endliche Temperaturen $T = 1/\beta$ müssen die Erwartungswerte, die in den Definitionen (2.14) und (2.15) verwendet wurden, nicht mehr über den Grundzustand vorgenommen werden, sondern über ein thermisches Ensemble von Zuständen. Dieses wird durch die Dichtematrix

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho} &= \frac{\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})}{Z} \\
 \text{wobei } Z &= \text{Tr} \left[\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}) \right]
 \end{aligned}$$

2.3. Spektral- und Greenfunktion

beschrieben. Die formale Ähnlichkeit mit dem Zeitentwicklungsoperator im Heisenberg-Bild bietet es nun an, die Zeitvariable auch komplexe Werte annehmen zu lassen. Die Matsubara-Methode [17] betrachtet sogar nur rein imaginäre Zeiten

$$\begin{aligned} \tau &= it \\ \Rightarrow \hat{A}(\tau) &= \exp(\hat{\mathcal{H}}\tau) \hat{A} \exp(-\hat{\mathcal{H}}\tau). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Damit lässt sich die Matsubara-Greenfunktion definieren gemäß

$$G_{AB}^{(M)}(\tau - \tau') = \langle \hat{T}_\tau \hat{A}(\tau) \hat{B}(\tau') \rangle. \quad (2.21)$$

\hat{T}_τ ist ein Zeitordnungsoperator für imaginäre Zeiten. Die Matsubara-Greenfunktion weist eine Periodizität in β auf, sodass sich eine Fourierentwicklung in den sog. fermionischen Matsubara-Frequenzen ω_m anbietet:

$$G_{AB}^{(M)}(\tau + \beta) = -G_{AB}^{(M)}(\tau) \quad (2.22)$$

$$\Rightarrow G_{AB}^{(M)}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega_m \tau) G_{AB}^{(M)}(i\omega_m) \quad (2.23)$$

$$\text{wobei } \omega_m = \frac{(2m+1)\pi}{\beta}. \quad (2.24)$$

Die dazu inverse Transformation lautet

$$G_{AB}^{(M)}(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau G_{AB}^{(M)}(\tau) \exp(i\omega_m \tau). \quad (2.25)$$

Auch für diese Greenfunktion gibt es eine Darstellung mit Hilfe der Spektralfunktion

$$G_{AB}^{(M)}(i\omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{A_{AB}(\omega')}{i\omega_n - \omega'} \quad (2.26)$$

die zugleich deren formale Äquivalenz mit der retardierten Greenfunktion verdeutlicht. Diese ergibt sich nämlich aus (2.26) durch die Ersetzung $i\omega_m \rightarrow \omega + i\eta$, wodurch man (2.16) erhält. Aus der Definition (2.15) und der Operator-Bewegungsgleichung erhält man die Spektralmomente $M_{AB}^{(n)}$

$$\langle \left[\left[\dots \left[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}} \right] \dots, \hat{\mathcal{H}} \right], \hat{B} \right]_+ \rangle = 2\pi \left(i \frac{\partial}{\partial t} \right)^n A_{AB}(t, t') \Big|_{t=t'} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega A_{AB}(\omega) \omega^n =: M_{AB}^{(n)}. \quad (2.27)$$

Aus (2.26) kann man mit diesen Momenten eine Entwicklung der Greenfunktion für hohe Frequenzen durchführen

$$\begin{aligned}
 G_{AB}^{(M)}(i\omega_n) &= \frac{1}{i\omega_n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{A_{AB}(\omega)}{1 - \frac{\omega}{i\omega_n}} \\
 &\cong \sum_{m=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\omega^m A_{AB}(\omega)}{(i\omega_n)^{m+1}} \\
 &= \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{M_{AB}^{(m)}}{(i\omega_n)^{m+1}}.
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

So ist für die Spektralfunktion aus (2.17) das erste Spektralmoment durch

$$M_k^{(0)} = 2\pi A_k(0) = [\hat{c}_k^\dagger, \hat{c}_k]_+ = 1$$

gegeben. Das bedeutet für die entsprechende Greenfunktion

$$\Rightarrow G_k^{(M)}(i\omega_m) = \frac{1}{i\omega_m} + \mathcal{O}(|i\omega_m|^{-2}). \tag{2.29}$$

Für die Greenfunktion in imaginärer Zeit ergeben sich mit den Spektralmomenten die Summenregeln

$$\begin{aligned}
 M^{(n)} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^n}{\partial \tau^n} G_{AB}^{(M)}(\tau) - \frac{\partial^n}{\partial \tau^n} G_{AB}^{(M)}(-\tau) \right) \\
 &= \left(G_{AB}^{(M)}(0^+) \right)^{(n)} - \left(G_{AB}^{(M)}(0^-) \right)^{(n)}.
 \end{aligned}$$

Die n-te Ableitung der Greenfunktion hat an $\tau = 0$ eine Sprungstelle, die Diskontinuität ist gerade durch das n-te Spektralmoment gegeben.

2.3.2. Spinsuszeptibilität

Ein Beispiel einer höheren Greenfunktion ist die longitudinale Spinsuszeptibilität [19]. Sie ist die Korrelationsfunktion für die z-Komponente des Spin-Operators \hat{S}_z . Ihre Darstellung in Matsubara-Frequenzen lautet

$$\chi(i\nu_m) = \int_0^\beta d\tau \langle \hat{S}_z(\tau) \hat{S}_z(0) \rangle e^{i\nu_m \tau} \tag{2.30}$$

wobei $\nu_m = \frac{2m\pi}{\beta}$ eine bosonische Matsubarafrequenz ist. Eine Divergenz in der statischen Spinsuszeptibilität $\chi(0)$ bei endlicher Temperatur deutet auf eine ferromagnetische Instabilität

hin. Dann genügt bereits ein infinitesimal kleines Feld, um eine magnetische Ordnung hervorzurufen. Ein paramagnetisches Verhalten ist durch ein Curie-Verhalten charakterisiert, d.h. $\chi(0) \propto \frac{1}{T}$.

2.4. Dynamical Mean Field Theory

Die Idee einer Mean-Field-Theorie ist, für ein gegebenes Gitterproblem eine approximative, effektive Beschreibung durch einen einzigen ausgewählten Gitterplatz zu finden. Damit werden nur lokale Freiheitsgrade berücksichtigt, die zusätzlich an ein effektives externes Bad gekoppelt werden, dass aus den übrigen Freiheitsgraden hervorgeht. Räumliche Fluktuationen werden damit nicht berücksichtigt. Im Grenzfall unendlich vieler räumlicher Dimensionen D oder unendlicher Koordinationszahl Z wird eine klassische Mean-Field-Theorie exakt. Bei quantenmechanischen Problemen ist eine solche Näherung jedoch nicht adäquat. Den korrekten Limes $D \rightarrow \infty$ erhält man in diesem Fall durch ein dynamisches effektives Feld [8], sodass quantenmechanische Fluktuationen weiterhin berücksichtigt bleiben. Die Selbstenergie wird in dieser Näherung lokal, also k -unabhängig:

$$\Sigma(k, \omega) = \Sigma(\omega). \quad (2.31)$$

Das ursprüngliche Gitterproblem geht über in ein Störstellenproblem, wobei sich eine zusätzliche Selbstkonsistenzbedingung für das effektive Feld ergibt.

2.5. Cer und Cer-Verbindungen

Bei Atomen der Seltenen Erden oder Lanthanide haben die Valenz-Elektronen einen 4f-Charakter. Beim Einbau dieser Atome in ein Gitter eines Festkörpers bewirken mehrere Effekte eine Aufspaltung der verschiedenen 4f-Niveaus [5]: zunächst die Spin-Bahn-Kopplung (SO), und außerdem das Kristallfeld (CF). Aufgrund der starken Lokalisierung der 4f-Niveaus in der Nähe der Atomkerne und der daraus folgenden Abschirmung durch die stärker delokalisierten 5p- und 6s-Elektronen hat die Spin-Bahn-Kopplung dabei eine größere Auswirkung.

Bei der folgenden Betrachtung soll nur Cer eine Rolle spielen, das im Festkörper als Ce^{3+} -Ion vorliegt und nur ein f-Elektron aufweist. Wie in Abbildung 2.1 für kubische Symmetrie dargestellt, spaltet die Spin-Bahn-Kopplung das 4f-Niveau in zwei 6- bzw. 8-fach entartete Niveaus auf, die Eigenzustände zum Gesamtdrehimpuls J sind, wobei die zugehörigen Quantenzahlen $j = 5/2$ bzw. $j = 7/2$ sind. Letzteres ist das energetisch höher gelegene Niveau, und der energetische Abstand dieser beiden Zustände ist so groß, dass eine thermische Besetzung des höheren Niveaus praktisch nicht auftritt. Für eine Beschreibung des Verhaltens

bei kleinen Temperaturen durch ein effektives Modell genügt also die Berücksichtigung des $5/2$ -Multipletts. Das durch benachbarte Atome hervorgerufene Kristallfeld bewirkt nun eine

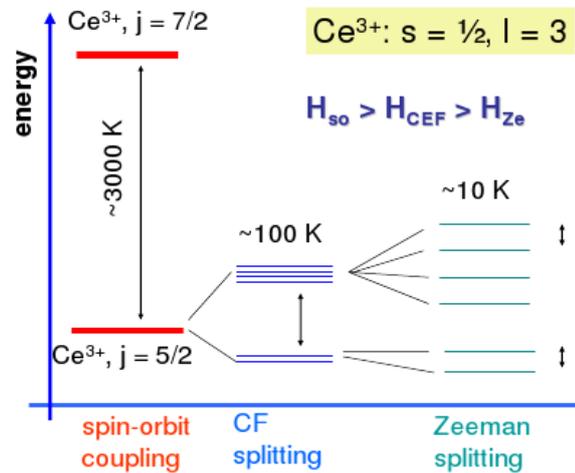


Abbildung 2.1.: Aufspaltung des 4f-Niveaus in Cer in kubischer Symmetrie, aus [5]

weitere Aufhebung der Entartung. Das Niveau $j = 5/2$ spaltet je nach Kristallsymmetrie in mehrere zwei- bis vierfach entartete Niveaus auf. So liegen in hexagonaler Symmetrie drei Dubletts vor. Diese sind Eigenzustände zur z-Komponente j_z des Gesamtdrehimpulses, also $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ und $|\pm 5/2\rangle$. Der Abstand zwischen den einzelnen Dubletts ist deutlich geringer als die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung, sodass eine thermische Besetzung aller Dubletts möglich ist. Durch den Zeeman-Effekt in einem externen Magnetfeld kann die Entartung vollständig aufgelöst werden, wobei der Abstand zwischen den Niveaus hier noch einmal kleiner ist als bei der Kristallfeld-Aufspaltung.

Die in Abbildung 2.2 dargestellte Spektralfunktion zeigt, dass auch in einem Festkörper Anzeichen dieser aufgespaltenen Niveaus zu finden sind. So kann der Bereich A mit erhöhtem spektralem Gewicht direkt auf die Auslösung eines Elektrons aus dem Grundzustand des 4f-Niveaus ($4f^1 \rightarrow 4f^0$) zurückgeführt werden. Bei der mit D bezeichneten Resonanz handelt es sich um die in Abschnitt 3.3 besprochene Kondo-Resonanz. Diese hat aufgrund der SO- und CF-Aufspaltung weitere Satelliten, die im Spektrum in den Bereichen B und F bzw. C und E auftreten.

Experimentell kann durch die Photoemissions-Spektroskopie (PES) direkt auf den Teil der Spektralfunktion zurückgeschlossen werden, der aufgrund der Fermi-Verteilung besetzt ist. Der Bereich oberhalb des chemischen Potentials kann nur bis zu einer Energie von der Größenordnung der thermischen Energie untersucht werden, der übrige Bereich ist durch die

2.5. Cer und Cer-Verbindungen

Fermi-Verteilung abgeschnitten. Der übrige Teil lässt sich mit der inversen Photoemissions-Spektroskopie (IPES) vermessen. In Abbildung 2.3 sind PES-Spektren der Cer-Verbindung CeCu_2Si_2 bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Für sinkende Temperaturen beobachtet man hier insbesondere die Ausbildung einer Kondo-Resonanz am chemischen Potential.

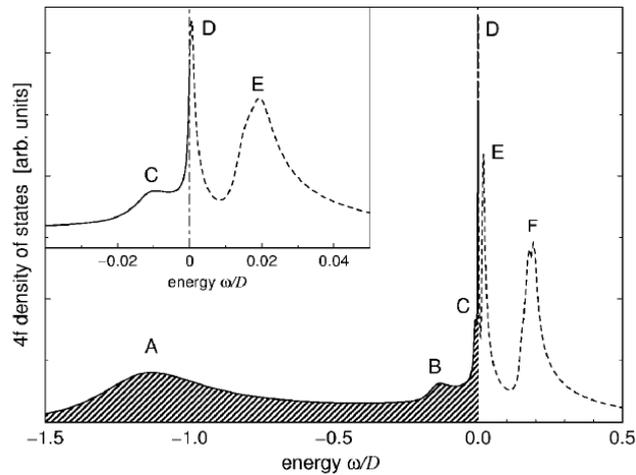


Abbildung 2.2.: f-Spektralfunktion des Single-Impurity-Anderson-Modells aus Rechnungen im Rahmen der Non-Crossing-Approximation, aus [20]

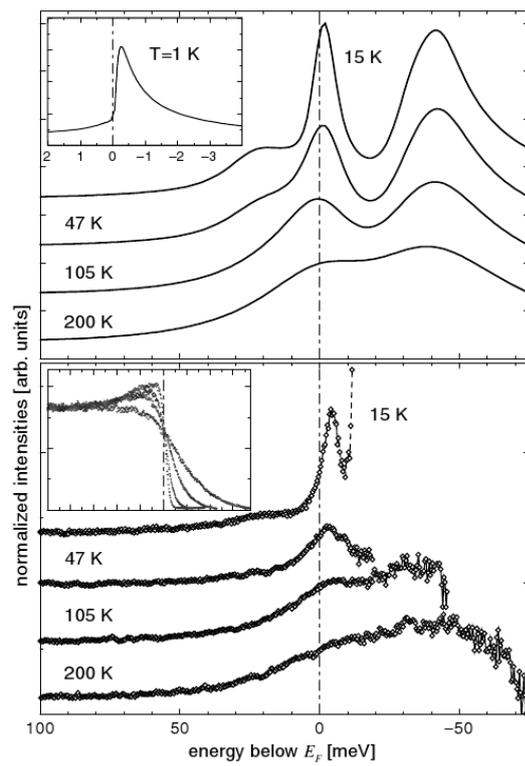


Abbildung 2.3.: Oben: theoretische f-Spektralfunktion für CeCu₂Si₂, Unten: Spektralfunktion aus Photoemission-Spektren von CeCu₂Si₂, aus [20], klein sind die Rohspektren dargestellt

3. Anderson-Modell

In Festkörpern der Übergangsmetalle mit besetzten 3d-Orbitalen oder Elementen der Lanthanide mit besetzten 4f-Orbitalen ergibt sich ein Wechselspiel zwischen den aus überlappenden s- und p-Orbitalen gebildeten Elektronenbändern, in denen sich die Elektronen frei, d.h. ohne Wechselwirkung bewegen können, und den stark lokalisierten 3d- oder 4f-Zuständen, in denen sie aufgrund der räumlichen Nähe eine starke Coulomb-Abstoßung erfahren. Diese Komponenten kann man im sog. Single-Impurity-Anderson-Modell (SIAM) [3] einfangen. Es beschreibt ein Bad von freien, nicht-wechselwirkenden Elektronen, die durch eine Bandstruktur $\epsilon(k) = \epsilon_k$ der Bandbreite W beschrieben werden. Diese Elektronen werden durch die Operatoren $\hat{c}_{k\sigma}^\dagger$ beschrieben. An dieses Bad sind Elektronen auf einer lokalisierten Störstelle gekoppelt, denen die Operatoren \hat{f}_σ^\dagger zugeordnet sind. Auf dieser Störstelle gibt es eine lokale Coulomb-Abstoßung analog dem Hubbard-Modell. Der Hamilton-Operator setzt sich demnach aus den Anteilen des Bades, der Störstelle, und der Hybridisierung zwischen diesen zusammen:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_{bath} + \hat{\mathcal{H}}_{hyb} + \hat{\mathcal{H}}_{imp} \\ \hat{\mathcal{H}}_{bath} &= \sum_{k,\sigma} \epsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \\ \hat{\mathcal{H}}_{hyb} &= \sum_{k,\sigma} V_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{f}_\sigma + V_k^* \hat{f}_\sigma^\dagger \hat{c}_{k\sigma}.\end{aligned}\tag{3.1}$$

Das chemische Potential wurde hierbei in der Definition der Bandenergien ϵ_k absorbiert. Die Hybridisierungstärke V_k ergibt sich durch ein Überlappintegral

$$V_k = \int dr \Psi_k^*(r) \hat{\mathcal{H}}_{hyb,kd} \Phi_f(r)\tag{3.2}$$

zwischen den Blochwellen $\Psi_k(r)$ der Leitungselektronen und den Wellenfunktionen der lokalisierten Elektronen $\Phi_f(r)$.

Der Hamilton-Operator für die Störstelle hat im Fall eines einzelnen lokalen Orbitals die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_{imp} = \sum_{\sigma} \epsilon_f \hat{f}_\sigma^\dagger \hat{f}_\sigma + \underbrace{U \left(\hat{n}_{f\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{f\downarrow} - \frac{1}{2} \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_U}\tag{3.3}$$

wobei ϵ_f bei $U = 0$ die energetische Lage des Niveaus relativ zum chemischen Potential bezeichnet. Bei der speziellen Wahl $\epsilon_f = 0$ ergibt sich das symmetrische SIAM. Es weist eine Teilchen-Loch-Symmetrie auf, denn es liegt gerade Halfüllung vor:

$$\langle \hat{n}_{f\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{f\downarrow} \rangle = 1.$$

Die Stärke der Coulomb-Abstoßung U bei Doppelbesetzung ist durch das Matrixelement des Coulomb-Potentials gegeben:

$$U = \int dr dr' \Phi_f^*(r) \Phi_f^*(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \Phi_f(r) \Phi_f(r'). \quad (3.4)$$

Da im übrigen Teil der Arbeit allein die thermischen Greenfunktionen aus (2.21) von Interesse sind, wird im Folgenden deren oberer Index (M) weggelassen. Die thermische Störstellen-Greenfunktion

$$G_{ff}(\tau - \tau') = \langle \hat{T}_\tau \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{f}_\sigma(\tau') \rangle \quad (3.5)$$

erfüllt eine Dyson-Gleichung, die sich nach Definition der Hybridisierungsfunktion gemäß

$$\Delta(i\omega_m) = \sum_k \frac{|V_k|^2}{-i\omega_m + \epsilon_k} \quad (3.6)$$

in der Form

$$G_{ff}(i\omega_m) = \left(G_{ff}^{(0)}(i\omega_m) - \Sigma(i\omega_m) \right)^{-1} = \left(i\omega_m - \epsilon_f + \Delta(i\omega_m) - \Sigma(i\omega_m) \right)^{-1} \quad (3.7)$$

schreiben lässt. Umgekehrt erhält man die Selbstenergie durch

$$\Sigma(i\omega_m) = \left(G^{(0)}(i\omega_m) \right)^{-1} - \left(G(i\omega_m) \right)^{-1}. \quad (3.8)$$

$G_{ff}^{(0)}$ ist dabei gerade die Greenfunktion der Störstelle, wenn die Selbstenergie verschwindet, also wenn keine Coulomb-Abstoßung vorliegt.

3.1. Bewegungsgleichung der Greenfunktion

Der in (3.7) verwendete Ausdruck für die freie Greenfunktion $G_{ff}^{(0)}(i\omega_m)$ ergibt sich dabei aus der Bewegungsgleichung für die Greenfunktion. Dazu beginnt man mit der Bewegungsgleichung für Operatoren im Heisenberg-Bild [2]:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \hat{c}_{k\sigma} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{c}_{k\sigma}] = -\epsilon_k \hat{c}_{k\sigma} - V_k \hat{f}_\sigma \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \hat{f}_\sigma &= -\epsilon_f \hat{f}_\sigma - \sum_k V_k^* \hat{c}_{k,\sigma} + [\hat{\mathcal{H}}_U, \hat{f}_\sigma] \\ &= -\left(\epsilon_f - \frac{U}{2} \right) \hat{f}_\sigma - \sum_k V_k^* \hat{c}_{k,\sigma} - U \hat{n}_{-\sigma} \hat{f}_\sigma. \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.1. Bewegungsgleichung der Greenfunktion

Daraus erhält man für die Komponenten der Greenfunktion ein System von gekoppelten Differentialgleichungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k\right) G_{kk'}(\tau - \tau') = \delta_{kk'}\delta(\tau - \tau') + V_k^* G_{fk'}(\tau - \tau') \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_f + \frac{U}{2}\right) G_{fk'}(\tau - \tau') = \sum_k V_k G_{kk'}(\tau - \tau') + U \langle \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{n}_{-\sigma}(\tau) \hat{c}_{k'\sigma}(\tau') \rangle \quad (3.12)$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial\tau'} + \epsilon_{k'}\right) G_{fk'}(\tau - \tau') = V_{k'} G_{ff}(\tau - \tau') \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_f + \frac{U}{2}\right) G_{ff}(\tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') + \sum_k V_k G_{kf}(\tau - \tau') + U \langle \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{n}_{-\sigma}(\tau) \hat{f}_\sigma(\tau') \rangle. \quad (3.14)$$

Dabei sind $\langle \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{n}_{-\sigma}(\tau) \hat{c}_{k'\sigma}(\tau') \rangle$ und $\langle \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{n}_{-\sigma}(\tau) \hat{f}_\sigma(\tau') \rangle$ höhere Greenfunktion, die aus dem Kommutator $[\hat{\mathcal{H}}_U, \hat{f}_\sigma]$ hervorgehen.

Die freie Bad-Greenfunktion $g_{kk'}(\tau - \tau') = \delta_{kk'} g_k(\tau - \tau')$, die sich für den Fall $V_k = 0$ ergibt, erfüllt die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k\right) g_k(\tau - \tau') &= \delta(\tau - \tau') \\ \Leftrightarrow (i\omega_m - \epsilon_k) g_k(i\omega_m) &= 1. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Setzt man (3.13) und (3.15) in (3.11) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k\right) \left(\frac{\partial}{\partial\tau'} + \epsilon_{k'}\right) G_{kk'}(\tau - \tau') &= -\delta_{kk'} \left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \epsilon_k\right) \left(\frac{\partial}{\partial\tau'} + \epsilon_{k'}\right) g_k(\tau - \tau') \\ &\quad + V_k^* G_{ff}(\tau - \tau') V_{k'}. \end{aligned}$$

Durch Fouriertransformation (2.23) zu Matsubara-Frequenzen erhält man ein System von algebraischen Gleichungen, das sich unter Verwendung von (3.15) weiter umformen lässt:

$$\begin{aligned} -(i\omega_m - \epsilon_k) (-i\omega_m + \epsilon_{k'}) G_{kk'}(i\omega_m) &= -\delta_{kk'} (i\omega_m - \epsilon_k) (-i\omega_m + \epsilon_{k'}) g_k(i\omega_m) \\ &\quad + V_k^* G_{ff}(i\omega_m) V_{k'}. \\ \Leftrightarrow G_{kk'}(i\omega_m) &= \delta_{kk'} g_k(i\omega_m) + g_k(i\omega_m) V_k^* G_{ff}(i\omega_m) V_{k'} g_{k'}(i\omega_m). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Bad-Greenfunktion und der Störstellen-Greenfunktion an. Letztere ist gerade die Streu- oder T-Matrix für die Badelektronen.

Nach inverser Fouriertransformation (2.25) erhält man

$$G_{kk'}(\tau - \tau') = \delta_{kk'} g_k(\tau - \tau') + \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 g_k(\tau - \tau_1) V_k^* G_{ff}(\tau_1 - \tau_2) V_{k'} g_{k'}(\tau_2 - \tau'). \quad (3.17)$$

Schließlich ergibt sich durch Summation über alle Impulse k und k' die neue Greenfunktion \mathcal{G} , die später von Bedeutung sein wird.

$$\begin{aligned}\mathcal{G}(\tau - \tau') &= \sum_{k,k'} V_k G_{kk'}(\tau - \tau') V_{k'}^* \\ &= \Delta(\tau - \tau') + \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \Delta(\tau - \tau_1) G_{ff}(\tau_1 - \tau_2) \Delta(\tau_2 - \tau').\end{aligned}\quad (3.18)$$

Im unkorrelierten Fall $U = 0$ kann man das Gleichungssystem (3.11) bis (3.14) schließen, da es keine Beiträge höherer Greenfunktionen gibt. Somit erhält man für die freie Störstellen-Greenfunktion aus (3.14) und (3.13) die Gleichung

$$\begin{aligned}(i\omega_m - \epsilon_f) G_{ff}^{(0)}(i\omega_m) &= 1 - G_{ff}^{(0)}(i\omega_m) \sum_k \frac{|V_k|^2}{-i\omega_m + \epsilon_k} \\ \Leftrightarrow G_{ff}^{(0)}(i\omega_m) &= \left(i\omega_m - \epsilon_f + \sum_k \frac{|V_k|^2}{-i\omega_m + \epsilon_k} \right)^{-1},\end{aligned}\quad (3.19)$$

welche gerade dem in (3.7) verwendeten Ausdruck entspricht.

Kennt man die ersten Momente der Entwicklung (2.28), so kann man daraus eine analoge Entwicklung der Selbstenergie durchführen. Dazu benötigt man jedoch zusätzlich das Verhalten der Hybridisierungsfunktion für $|i\omega_m| \gg W$

$$\begin{aligned}\Delta(i\omega_n) &\cong -\frac{1}{i\omega_n} \sum_k |V_k|^2 + \mathcal{O}(|i\omega_n|^{-2}) \\ &=: -\frac{\Delta^{(0)}}{i\omega_n} + \mathcal{O}(|i\omega_n|^{-2}).\end{aligned}$$

Die Entwicklung der Selbstenergie lautet dann

$$\Sigma(i\omega_n) = i\omega_n \left(1 - \frac{1}{M^{(0)}} \right) + \left(\frac{M^{(1)}}{(M^{(0)})^2} - \epsilon_f \right) + \frac{1}{i\omega_n} \left(\frac{M^{(2)}}{(M^{(0)})^2} - \frac{(M^{(1)})^2}{(M^{(0)})^3} + \Delta^{(0)} \right) + \mathcal{O}(|i\omega_n|^{-2}). \quad (3.20)$$

Gibt es keine Einschränkung des Hilbert-Raumes, so gilt $M^{(0)} = 1$, und liegt weiterhin Halb-füllung vor, d.h. $\epsilon_f = 0$, so ergibt sich $\text{Re}[G(i\omega_m)] = 0$, d.h. für alle ungeraden n ist $M^{(n)} = 0$. Somit verbleibt

$$\Sigma(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n} \left(M^{(2)} + \Delta^{(0)} \right) + \mathcal{O}(|i\omega_n|^{-2}). \quad (3.21)$$

3.2. Atomarer Limes

Im Grenzfall $V \rightarrow 0$ sind Störstellen und Bad entkoppelt. Für die Störstelle ergeben sich vier Zustände [12]. Zum einen erhält man jeweils zwei nicht entartete Konfigurationen ohne Besetzung bzw. mit Doppelbesetzung

$$\hat{\mathcal{H}}_{imp} |0\rangle = \frac{U}{4} |0\rangle \text{ und } \hat{\mathcal{H}}_{imp} |\uparrow\downarrow\rangle = \left(2\epsilon_f + \frac{U}{4}\right) |\uparrow\downarrow\rangle,$$

die kein magnetisches Moment aufweisen. Zum anderen gibt es zwei entartete einfach besetzte Konfigurationen

$$\hat{\mathcal{H}}_{imp} |\uparrow\rangle = \left(\epsilon_f - \frac{U}{4}\right) |\uparrow\rangle \text{ und } \hat{\mathcal{H}}_{imp} |\downarrow\rangle = \left(\epsilon_f - \frac{U}{4}\right) |\downarrow\rangle.$$

Diese tragen ein magnetisches Moment und zeigen in der Suszeptibilität ein Curie-Verhalten.

Die Störstellen-Greenfunktion erhält man durch direktes Auswerten von

$$G_{ff}(\tau) = \langle T_\tau \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{f}_\sigma \rangle = \frac{\text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_{imp}) \hat{f}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{f}_\sigma \right]}{\text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}_{imp}) \right]}. \quad (3.22)$$

Alternativ kann man in diesem Grenzfall das System der Gleichungen (3.11) bis (3.14) direkt lösen. Die Greenfunktionen für Störstelle und Bad sind separiert, und die Badelektronen werden durch die freie Badgreenfunktion

$$G_{kk'}(i\omega_m) = \delta_{kk'} \frac{1}{i\omega_m - \epsilon_k} \quad (3.23)$$

beschrieben. Für den Fall eines einzelnen Orbitals und die spezielle Wahl von $\hat{\mathcal{H}}_U$ aus (3.3): $\hat{\mathcal{H}}_U = U(\hat{n}_\uparrow - 1/2)(\hat{n}_\downarrow - 1/2)$ erhält man für die Störstellen-Greenfunktion [12] zur Spinorientierung σ

$$G_{ff,\sigma}(i\omega_m) = \frac{1 - \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle}{i\omega_m - (\epsilon_f - U/2)} + \frac{\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle}{i\omega_m - (\epsilon_f + U/2)}. \quad (3.24)$$

Diese Terme beschreiben gerade die Besetzung des zuvor unbesetzten Orbitals mit einem Elektron bzw. die Doppelbesetzung, je nachdem, ob bereits ein Elektron mit entgegengesetzter Spin-Orientierung vorhanden ist. Die Anregungsenergien sind die Energiedifferenzen zwischen unbesetztem und einfach besetztem bzw. zwischen einfach und doppelt besetztem Zustand.

3.3. Kondo-Regime

Im nicht-wechselwirkenden Fall werden die lokalisierten 4f-Zustände durch die Hybridisierung verbreitert, und es entsteht eine Resonanz, deren Breite sich nach [12] durch

$$E_{\Delta} = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta_{\epsilon_k} = \pi V^2 \rho(0) \quad (3.25)$$

ergibt, wobei man die zweite Umformung für eine k-unabhängige Hybridisierungsstärke $V_k = V$ erhält, sodass sich mit $\rho(0)$ die Zustandsdichte der Badelektronen am chemischen Potential ergibt.

Ein Grundzustand mit einem lokales Moment liegt genau bei einfacher Besetzung vor, im atomaren Grenzfall heißt das, wenn $\epsilon_f - U/2 < 0 < \epsilon_f + U/2$. Genau dann ist nämlich die einfach besetzte Konfiguration die energetisch günstigste. Bei $V_k \neq 0$ liegt weiterhin ein lokales Moment vor, solange $E_{\Delta} \ll -\epsilon_f + U/2, \epsilon_f + U/2$. Die Besetzung ist dann beinahe immer eins, und es finden in guter Näherung nur virtuelle Anregungen in den unbesetzten bzw. doppelt besetzten Zustand statt. In diesem Regime kann man das SIAM auf ein effektives Modell transformieren, das s-d-Modell

$$\hat{\mathcal{H}}_{sd} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k,k'} J_{kk'} \left(\hat{S}^+ \hat{c}_{k\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\uparrow} + \hat{S}^- \hat{c}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\downarrow} + \hat{S}_z \left(\hat{c}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\uparrow} - \hat{c}_{k\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\downarrow} \right) \right). \quad (3.26)$$

\hat{S}^{\pm} und \hat{S}_z sind Spin-Operatoren des lokalen Orbitals. Die Stärke der effektiven antiferromagnetische Austauschkopplung $J_{kk'}$ erhält man nach der Transformation aus den Parametern des SIAM durch

$$J_{kk'} = V_k^* V_{k'} \left(\frac{1}{U/2 + \epsilon_f - \epsilon'_k} + \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_f + U/2} \right) > 0. \quad (3.27)$$

Die hochenergetischen Ladungsfluktuationen wurden also ausintegriert, lediglich die sich ergebenden effektiven, niederenergetischen Spinfluktuationen sind von Bedeutung. Das s-d-Modell beschreibt Streuprozesse der Leitungselektronen an der Störstelle, wobei die Terme $\hat{S}^+ \hat{c}_{k\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\uparrow}$ und $\hat{S}^- \hat{c}_{k\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{k'\downarrow}$ zusätzlich einen simultanen Spin-Flip von dem Leitungsbandelektron und dem lokalem Elektron verursachen. Durch diese Wechselwirkung zwischen den Spins entsteht der sogenannte Kondo-Effekt, der sich u.a. in einem Minimum des spezifischen Widerstandes äußert. Unterhalb einer gewissen Temperatur steigt dieser wieder an und erreicht schließlich für $T \rightarrow 0$ einen Sättigungswert. Das beschriebene Verhalten lässt sich in den Widerstandskurven in Abbildung 3.1 wiederfinden. In diesem Fall muss man natürlich etwas vorsichtig sein, da es sich nicht um eine einzelne Störstelle handelt, sondern um einen Festkörper mit einer gewissen Störstellen-Konzentration.

3.3. Kondo-Regime

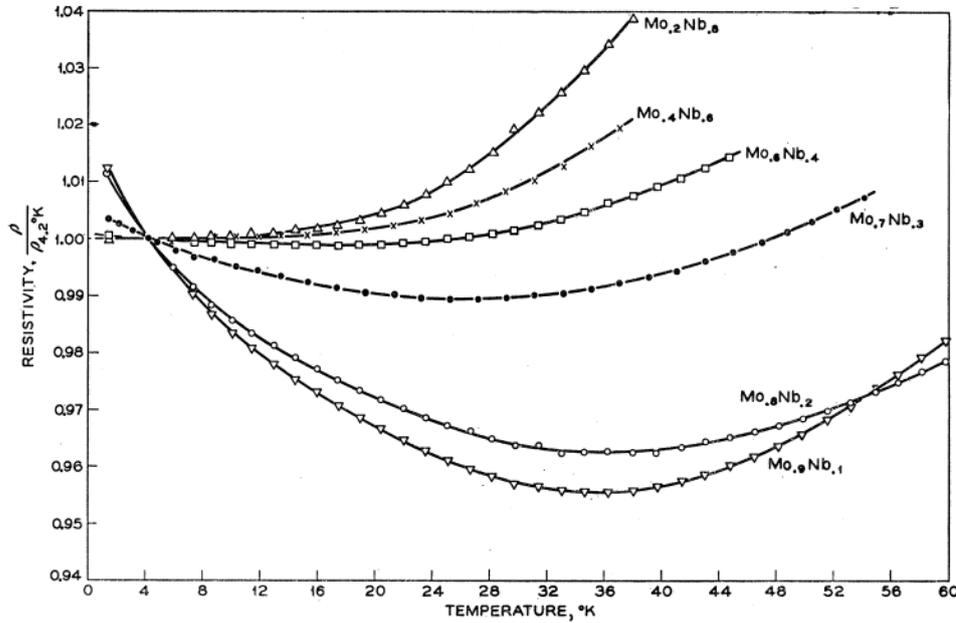


Abbildung 3.1.: spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Mo-Nb-Legierungen mit 1% Fe, aus [22]

Gleichzeitig entwickelt sich eine typische Energieskala, die durch die sogenannte Kondo-Temperatur T_K charakterisiert wird. Für diese gilt unter der vereinfachenden Annahme einer k -unabhängigen Austauschkopplung J nach [16]

$$T_K \sim W \exp\left(-\frac{1}{2\rho(0)J}\right). \quad (3.28)$$

Für $T \rightarrow 0$ bildet sich unterhalb von T_K ein Singlett aus Störstellen- und Leitungsbandzuständen heraus, welches energetisch günstiger ist als der einfach besetzte atomare Zustand. Mit der Ausbildung dieses Singletts ergibt sich eine zunehmende Abschirmung des lokalen Spins durch die Leitungselektronen, und somit eine Abweichung vom Curie-Verhalten in der Suszeptibilität. Für $T \rightarrow 0$ wird eine vollständige Abschirmung des lokalen Spins erreicht, sodass eine endliche Suszeptibilität verbleibt, die von der Größenordnung $\chi(0) \sim 1/T_K$ ist. Abbildung 3.2 zeigt den typischen Verlauf der inversen Suszeptibilität. Unterhalb der Kondo-Temperatur erkennt man eine Abweichung vom linearen Verlauf, und schließlich geht die Suszeptibilität für $T \rightarrow 0$ in eine Sättigung.

In der Spektralfunktion ergibt sich durch den Kondo-Effekt die sogenannte Kondo-Resonanz [1] nahe dem chemischen Potential. Ein entsprechendes Spektrum zeigt Abbildung 3.3. Die Breite des Peaks bei $\omega = 0$ ist dabei von der Größenordnung T_K . Zusätzlich zu dieser Resonanz

sieht man zwei weitere Bereiche mit größerem spektralem Gewicht, einer bei $\omega \approx \epsilon_f - U/2$ gelegen, der dem Übergang $f^1 \rightarrow f^0$ zugeordnet werden kann, und ein weiterer bei $\omega \approx \epsilon_f + U/2$, der zum Übergang $f^1 \rightarrow f^2$ gehört.

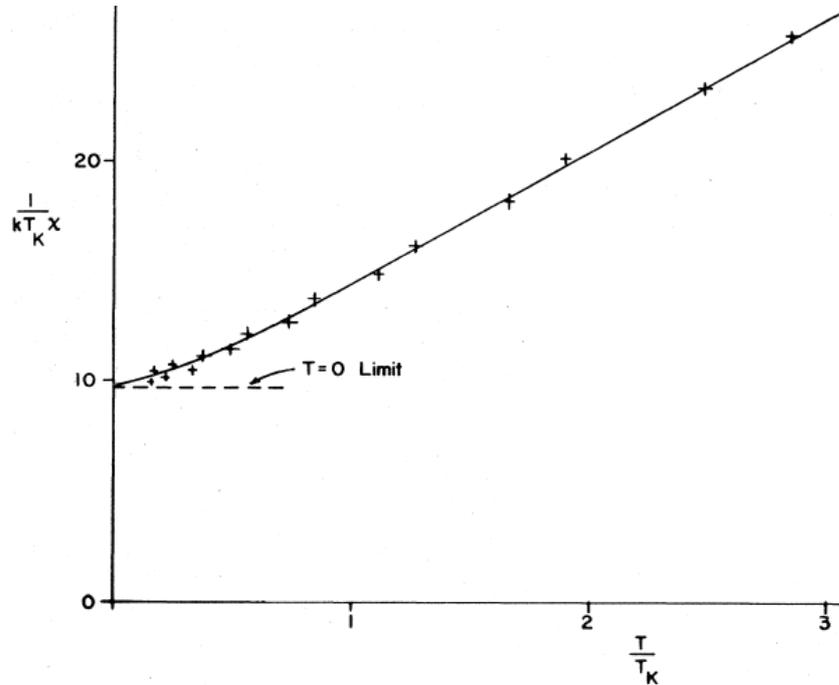


Abbildung 3.2.: inverse Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur, Ergebnisse aus Berechnungen mittels Numerischer Renormierungsgruppe, aus [25]

3.4. Weitere Parameterregime

Wird nun entweder $\epsilon_f - U/2$ oder $\epsilon_f + U/2$ dem chemischen Potential angenähert, sodass $|\epsilon_f - U/2|, |\epsilon_f + U/2| \approx E_\Delta$, dann werden auch Ladungsfluktuationen immer wichtiger, und die Besetzung der lokalen Störstelle kann signifikant von eins abweichen. Die Transformation auf das s-d-Modell ist dann keine gültige Approximation mehr. Dieses Mixed-Valence-Regime hat für Systeme mit einer periodischen Anordnung von Störstellen eine größere Bedeutung [12]. Zudem gibt es zwei nicht-magnetische Regime, in denen das lokale Orbital unbesetzt ist, d.h. $\epsilon_f - U/2 \gg E_\Delta$, oder doppelt besetzt ist, wenn also $-(\epsilon_f + U/2) \gg E_\Delta$.

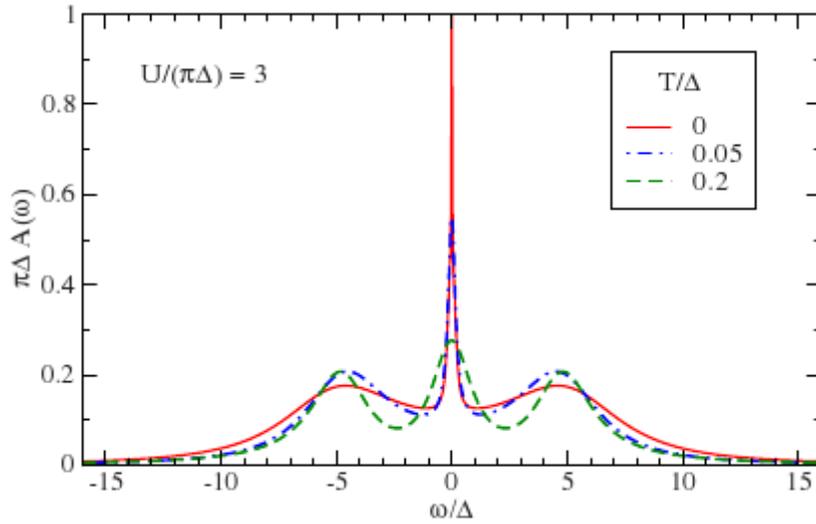


Abbildung 3.3.: Spektralfunktion des symmetrischen SIAM aus Berechnungen mittels Funktionaler Renormierungsgruppe, aus [13]

3.5. Mehr-Orbital-Modelle

Durch Hinzunahme weiterer lokaler Orbitale kann z.B. die Valenzschale eines 4f-Metalls modelliert werden. Die Entartung der atomaren Orbitale wird durch Spin-Bahn-Kopplung und das Kristallfeld, also die Wechselwirkung mit benachbarten Atomen und ihren Elektronen, teilweise aufgehoben, und es ergibt sich ein Spektrum von energetisch getrennten Orbitalen, wobei je nach Geometrie eine gewisse Entartung verbleibt. Der Hamiltonoperator der lokalen Störstelle lautet für eine sehr einfache lokale Coulomb-Abstoßung, und zweifach entartete Zustände, die durch eine Orbitalquantenzahlen α und eine Spinquantenzahl σ charakterisiert werden

$$\hat{\mathcal{H}}_{imp} = \sum_{\alpha,\sigma} \epsilon_{\alpha} \hat{f}_{\alpha\sigma}^{\dagger} \hat{f}_{\alpha\sigma} + \frac{U}{2} \hat{N}^{(f)} (\hat{N}^{(f)} - 1) \quad (3.29)$$

wobei $\hat{N}^{(f)} = \sum_{\alpha,\sigma} \hat{n}_{\alpha,\sigma}^{(f)}$.

Die Größe des Hilbert-Raumes \mathcal{H} wächst dabei allerdings exponentiell mit der Anzahl der Orbitale M an, denn $\dim(\mathcal{H}) = 2^{2M}$. Eine Vereinfachung ergibt sich im Grenzfall $U \rightarrow \infty$ da dann nur noch der unbesetzte und alle einfach besetzten Zustände erlaubt sind. Im obigen Grenzfall wächst die Größe des effektiven Hilbert-Raumes dann nur noch linear, es gilt also $\dim(\mathcal{H}_{eff}) = 2M + 1$, da mit jedem neuen Orbital nur jeweils ein Zustand für jede Spinorientierung hinzukommt. Die einfache Form des Hamilton-Operators in (3.29) ist in diesem

Grenzfall gerechtfertigt, da effektiv keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander mehr vorhanden ist. Dennoch genügt diese Näherung, um die 4f-Orbitale der Ce^{3+} -Ionen in Cer-Verbindungen durch das Anderson-Modell zu beschreiben, da sich bei diesen höchstens eine einfache Besetzung ergibt.

Für zwei Orbitale bilden die Produktzustände

$$|0\rangle = |0, 0\rangle, |1\rangle = |\uparrow, 0\rangle, |2\rangle = |\downarrow, 0\rangle, |3\rangle = |0, \uparrow\rangle, |4\rangle = |0, \downarrow\rangle$$

aus den Einzelorbital-Zuständen eine Basis des Hilbert-Raumes, in der sich der Hamilton-Operator darstellen lässt als

$$\mathcal{H}_{imp} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_1 \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Die Störstellen-Greenfunktion (3.5) ist nun eine Matrix entsprechend der Anzahl der lokalen Orbitale mit den Einträgen

$$G_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') = \langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger(\tau) \hat{f}_{\alpha'\sigma'}(\tau') \rangle.$$

Im erwähnten Grenzfall $U \rightarrow \infty$ gilt die kanonische Kommutationsrelation für fermionische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nicht mehr, stattdessen ergibt sich

$$\begin{aligned} [\hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger, \hat{f}_{\alpha'\sigma'}]_+ &= \hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{f}_{\alpha'\sigma'} + \hat{f}_{\alpha'\sigma'} \hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger \\ &= |\alpha, \sigma\rangle \langle 0| |0\rangle \langle \alpha', \sigma'| + |0\rangle \langle \alpha', \sigma'| |\alpha, \sigma\rangle \langle 0| \\ &\quad \underbrace{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'}}_{\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'}} \\ &= \begin{cases} \hat{n}_{\alpha\sigma} + (1 - \hat{N}^{(f)}) & , \alpha = \alpha', \sigma = \sigma' \\ \hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{f}_{\alpha'\sigma'} & , \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Für das Hochenergieverhalten der Störstellen-Greenfunktion bedeutet dass

$$G_{\alpha\alpha'}(i\omega_m) \cong \frac{M^{(0)}}{i\omega_m} + \mathcal{O}(|i\omega_m|^{-2}), \quad M^{(0)} < 1. \quad (3.32)$$

Aus der entsprechenden Entwicklung der Selbstenergie aus (3.20) folgt dann im Gegensatz zu (3.21), dass $\Sigma(i\omega_m) \cong \mathcal{O}(i\omega_m)$, da der Koeffizient des linearen Terms nicht verschwindet.

3.6. Gittermodell - Periodic-Anderson-Modell

Eine einzelne Störstelle, wie sie im SIAM beschrieben wird, führt bei einer Kopplung an ein Bad von N_c Gitterpunkten zu einer Verschiebung der energetischen Zustände von der Größenordnung $1/N_c$. Im thermodynamischen Limes hat sie also keine Auswirkung, dafür ist eine endliche Konzentration von Störstellen nötig. Dies kann man u.a. dadurch erreichen, dass man eine periodische Anordnung von Störstellen einführt. Dadurch erhält man das Periodic-Anderson-Modell (PAM), dessen Hamilton-Operator im Ortsraum

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{PAM} = & -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) + \sum_{i,\sigma} (V \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{f}_{i\sigma} + V^* \hat{f}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) \\ & + \sum_{i,\sigma} \epsilon_f \hat{f}_{i\sigma}^\dagger \hat{f}_{i\sigma} + \sum_i U \left(\hat{n}_{i,\uparrow}^f - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i,\downarrow}^f - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.33)$$

lautet, und ein Gitter beschreibt, in dem an jeden Gitterplatz eine Störstelle gekoppelt ist. Zwischen benachbarten Badplätzen $\langle i, j \rangle$ kann ein Hüpfen mit der Amplitude t stattfinden, zwischen den Störstellen soll es jedoch keinen direkten Austausch geben. Im k-Raum kann man den nicht-wechselwirkenden Teil des Hamilton-Operator in Matrixschreibweise darstellen

$$\hat{\mathcal{H}}_{PAM} = \sum_{k,\sigma} \left(\hat{c}_{k\sigma}^\dagger, \hat{f}_{k\sigma}^\dagger \right) \underbrace{\begin{pmatrix} \epsilon_k & V \\ V^* & \epsilon_f \end{pmatrix}}_{\hat{h}^{(0)}(k)} \begin{pmatrix} \hat{c}_{k\sigma} \\ \hat{f}_{k\sigma} \end{pmatrix} + \sum_i U \left(\hat{n}_{i,\uparrow}^f - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i,\downarrow}^f - \frac{1}{2} \right). \quad (3.34)$$

Die Greenfunktion des Gittermodells erhält im Folgenden zur besseren Unterscheidung von den Größen der Einzelstörstelle den oberen Index (L). Sie ergibt sich aus dem Hamilton-Operator (3.34) und der Selbstenergiekorrektur durch

$$\begin{aligned} G^{(L)}(k, z) = & \left(z - \hat{h}^{(0)}(k) - \Sigma(k, z) \right)^{-1} = \begin{pmatrix} z - \epsilon_k - \Sigma_c(k, z) & -V \\ -V^* & z - \epsilon_f - \Sigma_f(k, z) \end{pmatrix}^{-1} \\ = & \begin{pmatrix} G_{cc}^{(L)}(k, z) & G_{cf}^{(L)}(k, z) \\ G_{fc}^{(L)}(k, z) & G_{ff}^{(L)}(k, z) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Aus der Inversionsformel

$$\begin{pmatrix} A & U \\ V & C \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} (A - UC^{-1}V)^{-1} & (V - CU^{-1}A)^{-1} \\ (U - AV^{-1}C)^{-1} & (C - VA^{-1}U)^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

erhält man für die Diagonaleinträge der Greenfunktion die Ausdrücke

$$\begin{aligned} G_{cc}^{(L)}(k, z) &= \left(z - \epsilon_k - \Sigma_c(k, z) - V \frac{1}{z - \epsilon_f - \Sigma_f(k, z)} V^* \right)^{-1} \\ G_{ff}^{(L)}(k, z) &= \left(z - \epsilon_f - \Sigma_f(k, z) - V^* \frac{1}{z - \epsilon_k - \Sigma_c(k, z)} V \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

3.6.1. Unkorrelierter Grenzfall

Im nicht-wechselwirkenden Fall, d.h. für $U = 0$, erhält man durch die Hybridisierung der c-Elektronen mit den f-Elektronen eine Veränderung der Bandstruktur, wie sie in Abbildung 3.4 für ein zweidimensionales Tight-Binding-Band gezeigt ist. Durch die Hybridisierung entsteht eine Kopplung der c- und f-Elektronen, sodass sich effektive Teilchen von gemischtem Charakter ergeben. Gleichzeitig wird das Schneiden der Energieniveaus bei $\epsilon_k = \epsilon_f$ durch die Ausbildung einer Bandlücke E_g verhindert, die für kleine Werte von V gemäß $E_g \approx V^2/2$ skaliert. Die Diagonalisierung des Hamilton-Operators (3.34) für $U = 0$ ergibt für die Dispersionsrelation der beiden Bänder

$$\tilde{\epsilon}_k^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left(\epsilon_k + \epsilon_f \pm \sqrt{4V^2 + (\epsilon_k - \epsilon_f)^2} \right). \quad (3.38)$$

Das obere Band hat sein Minimum bei $k = (0, 0)$ während das Maximum des unteren Bandes bei $k = (\pi, \pi)$ liegt. Die direkte Bandlücke liegt dagegen bei $\epsilon_k = 0$. Sie beträgt $E_{g,d} = 2V$. Selbst eine sehr kleine Hybridisierung sorgt also dafür, dass sich ein isolierender Grundzustand ergibt, während für $V = 0$ ein metallischer Zustand resultiert. In der Zustandsdichte, die in Abbildung 3.5 gezeigt ist, wird ebenfalls die Ausbildung einer Bandlücke deutlich. Im Fall $V = 0$ liegt eine zentrale Van-Hove-Singularität vor, die aus den Sattelpunktes des Bandes bei $\epsilon_k = 0$ hervorgeht. Dagegen ergeben sich bei $V \neq 0$ zwei weiter von $\epsilon = 0$ entfernt gelegene Singularitäten. Diese gehen kontinuierlich aus der ursprünglichen, zentralen Singularität hervor. Außerdem entstehen zwei direkt an den Bandkanten gelegene Singularitäten, die aus dem flachen Bandverlauf am Rand der Brillouin-Zone bzw. um $k = 0$ resultieren.

3.6.2. DMFT-Approximation

Die in der DMFT erhaltene Vereinfachung des Gitterproblems in unendlich vielen räumlichen Dimensionen kann auch als Näherung für endliche Dimensionen verwendet werden. Das PAM kann im Rahmen dieser DMFT-Approximation in das SIAM überführt werden [9], wobei die

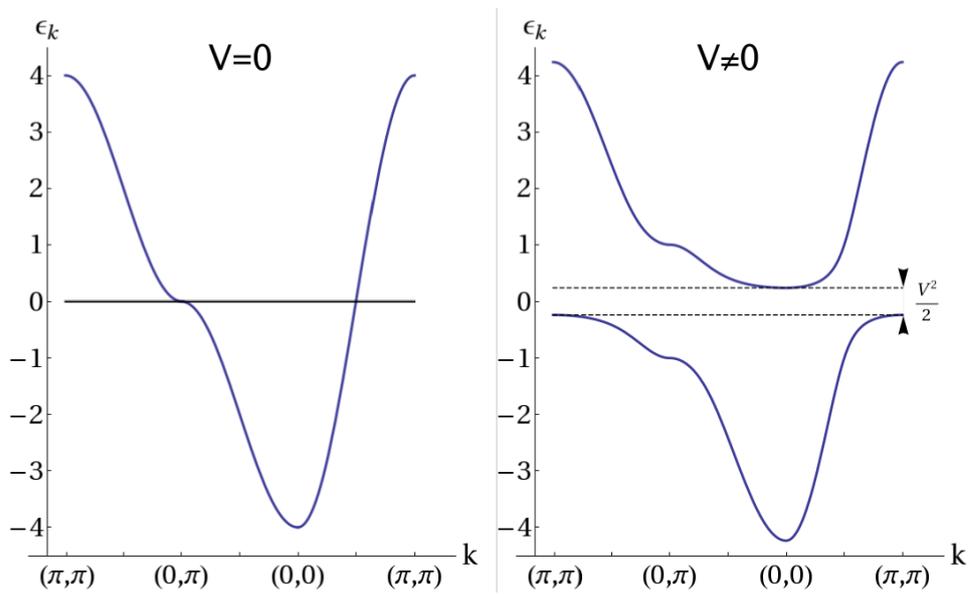


Abbildung 3.4.: Bandstruktur, Entstehung einer Bandlücke durch die Hybridisierung mit Störstellen bei $\epsilon_f = 0.0$

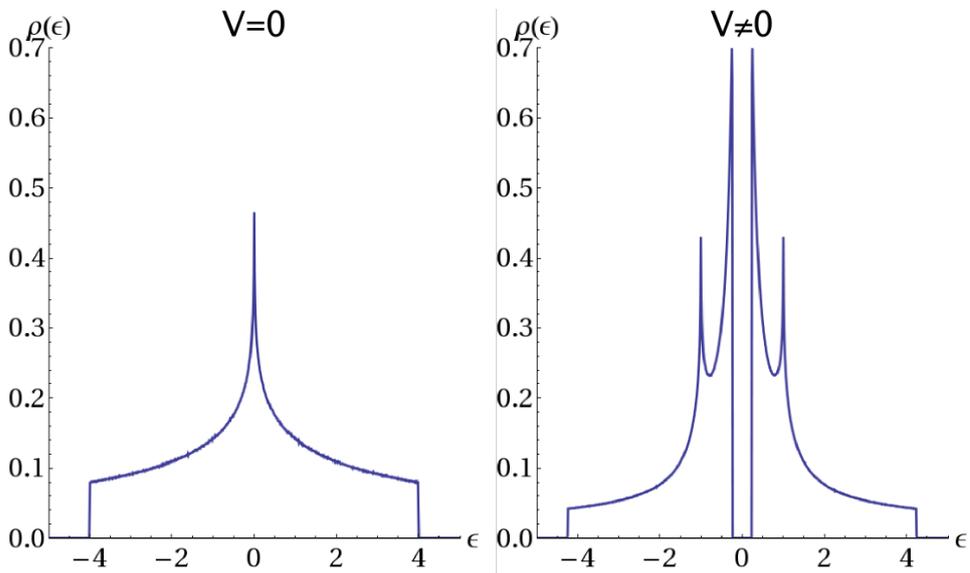


Abbildung 3.5.: Zustandsdichte, Auswirkung der Hybridisierung

Selbstkonsistenzbedingung

$$G_{ff} = G_{ff,loc}^{(L)}$$

$$\frac{1}{z - \epsilon_f + \Delta(z) - \Sigma_f(z)} = \frac{1}{N_c} \sum_k G_{ff}^{(L)}(k, z) \quad (3.39)$$

gelten muss. Die Störstellen-Greenfunktion des SIAM G_{ff} ist also gleich der lokalen Gitter-Greenfunktion des PAM $G_{ff,loc}^{(L)}$. Weiterhin vereinfachen sich in dieser Approximation die Greenfunktionen aus (3.37), da nur die Energie der f-Elektronen renormiert wird [8]:

$$G_{cc}^{(L)}(k, z) = \left(z - \epsilon_k - V \frac{1}{z - \epsilon_f - \Sigma_f(k, z)} V^* \right)^{-1}$$

$$G_{ff}^{(L)}(k, z) = \left(z - \epsilon_f - \Sigma_f(k, z) - V^* \frac{1}{z - \epsilon_k} V \right)^{-1}. \quad (3.40)$$

Iterativ gelangt man somit auf die selbstkonsistente Lösung des Gitterproblems im Rahmen der DMFT-Approximation, wie es die Abbildung 3.6 verdeutlicht. Aus der Selbstenergie, die man durch einen Störstellenlöser, z.B. durch QMC-Simulation, erhält, kann man aus (3.39) eine neue Hybridisierungsfunktion $\Delta'(i\omega_m)$ ableiten. Ist das Ergebnis, also dem vorherigen Ergebnis in einem gewissen Sinne ähnlich, so kann aus (3.40) die Greenfunktion des Gittermodells abgeleitet werden. Die Selbstkonsistenz kann z.B. dann als erfüllt angesehen werden, wenn gilt

$$\|\Delta - \Delta'\| < \epsilon$$

wobei ϵ eine gewählte Schranke ist und $\|\cdot\|$ eine Norm bezeichnet.

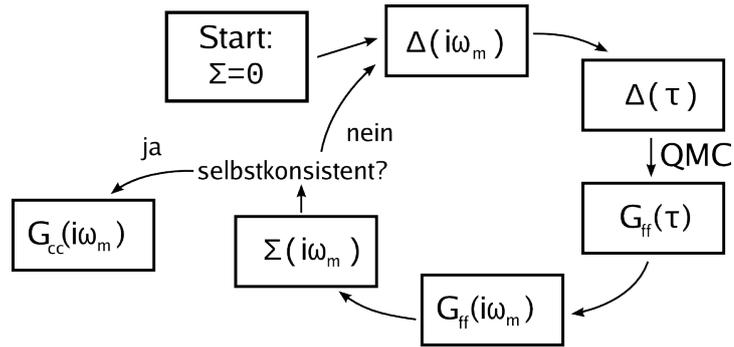


Abbildung 3.6.: Selbstkonsistenz-Zyklus in der DMFT-Approximation

4. Beschreibung des Algorithmus

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung der Zustandssumme vorgenommen, die den Kern des in [23], [24] und [11] ausgearbeiteten CTQMC-Algorithmus darstellt.

4.1. Entwicklung der Zustandssumme in der Hybridisierung

Die großkanonische Zustandssumme eines quantenmechanischen Systems kann nach [2] als Funktionalintegral über Grassmann-Variablen geschrieben werden gemäß

$$Z = \int D[\bar{\psi}, \psi] \exp(-S[\bar{\psi}, \psi]) \quad (4.1)$$

wobei die Wirkung S gegeben ist durch

$$S[\bar{\psi}, \psi] = \int_0^\beta d\tau \left(\bar{\psi}(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \psi(\tau) + \hat{\mathcal{H}}(\bar{\psi}(\tau), \psi(\tau)) \right). \quad (4.2)$$

ψ ist dabei der Eigenwert zu einem Feldoperator $\hat{\psi}$, der sowohl \hat{c} also auch \hat{f} bezeichnen soll, d.h.

$$D[\bar{\psi}, \psi] = D[\bar{c}, c]D[\bar{f}, f].$$

Als Hamilton-Operator könnte nun (3.1) des SIAM gewählt werden, die folgende Formulierung verwendet allerdings eine Verallgemeinerung auf mehrere lokale Orbitale, sodass sich dementsprechend auch der Hybridisierungsterm verändert, und nun die Form

$$\hat{\mathcal{H}}_{hyb} = \sum_{k,\alpha,\sigma} V_{k\alpha} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{f}_{\alpha\sigma} + V_{k\alpha}^* \hat{f}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma},$$

annimmt, wobei eine zusätzliche Summe über die Orbital-Quantenzahl α hinzugekommen ist. Der Beitrag der lokalen Störstelle $\hat{\mathcal{H}}_{imp}$ kann neben der lokalen Coulomb-Abstoßung weitere Terme, z.B. für die Coulomb-Abstoßung von Elektronen in verschiedenen Orbitalen oder eine Spin-Bahn-Kopplung enthalten. Die genaue Form spielt hier zunächst keine Rolle, dessen

Anteil an der Wirkung S_l , der allein von den lokalen Feldern $\bar{f}_{\alpha\sigma}$ abhängt, lässt sich Abspalten und aus dem Integral über die Felder der Badelektronen $\bar{c}_{k\sigma}$ herausziehen. Der übrige Anteil mit den Beiträgen des Bades und der Hybridisierung soll mit S_c bezeichnet werden. Dieser hängt von beiden Arten von Feldoperatoren ab.

$$S = S_l + S_c$$

$$S_c = \int_0^\beta d\tau \sum_{k,\sigma} \left[\bar{c}_{k\sigma}(\tau) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \epsilon_k \right) c_{k\sigma}(\tau) + \sum_\alpha \left(V_{k\alpha\sigma} \bar{c}_{k\sigma}(\tau) f_{\alpha\sigma}(\tau) + V_{k\alpha\sigma}^* \bar{f}_{\alpha\sigma}(\tau) c_{k\sigma}(\tau) \right) \right]. \quad (4.3)$$

Die Felder ψ lassen sich aus der Darstellung in imaginärer Zeit mittels der Fouriertransformationen

$$\bar{\psi}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{i\omega_m \tau} \bar{\psi}(i\omega_m) \quad \psi(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m e^{-i\omega_m \tau} \psi(i\omega_m) \quad (4.4)$$

in die Darstellung in fermionische Matsubara-Frequenzen ω_m überführen. Die dazu inversen Transformationen lauten

$$\bar{\psi}(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{-i\omega_m \tau} \bar{\psi}(\tau) \quad \psi(i\omega_m) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} \psi(\tau). \quad (4.5)$$

Nach Anwendung der Fouriertransformation auf die Ausdrücke in (4.3) lässt sich die Ableitung nach τ auswerten, sodass sich

$$S_c = \frac{1}{\beta^2} \sum_{k,\sigma} \sum_{m,n} \int_0^\beta d\tau e^{i(\omega_m - \omega_n)\tau} \left[\bar{c}_{k\sigma}(i\omega_m) (-i\omega_n + \epsilon_k) c_{k\sigma}(i\omega_n) + \sum_\alpha \left(V_{k\alpha\sigma} \bar{c}_{k\sigma}(i\omega_m) f_{\alpha\sigma}(i\omega_n) + V_{k\alpha\sigma}^* \bar{f}_{\alpha\sigma}(i\omega_m) c_{k\sigma}(i\omega_n) \right) \right] \quad (4.6)$$

ergibt. Die Matsubara-Frequenz ($i\omega_m$) im Argument der Operatoren wird der Übersichtlichkeit wegen im Folgenden als Index m geschrieben, d.h. $c_{k\sigma m} = c_{k\sigma}(i\omega_m)$. Mit der Orthogonalitätsrelation für Matsubara-Frequenzen

$$\int_0^\beta d\tau e^{i(\omega_m - \omega_n)\tau} = \beta \delta_{nm} \quad (4.7)$$

lässt sich eine der Summen über die Matsubara-Frequenzen ausführen, und man erhält

$$S_c = \frac{1}{\beta} \sum_{k,\sigma} \sum_n \left[\bar{c}_{k\sigma n} (-i\omega_n + \epsilon_k) c_{k\sigma n} + \sum_\alpha \left(V_{k\alpha\sigma} \bar{c}_{k\sigma n} f_{\alpha\sigma n} + V_{k\alpha\sigma}^* \bar{f}_{\alpha\sigma n} c_{k\sigma n} \right) \right]. \quad (4.8)$$

4.1. Entwicklung der Zustandssumme in der Hybridisierung

Nach dieser Umformung und dem Herausziehen des Anteils der lokalen Störstelle S_l aus dem Integral über die Badfreiheitsgrade erhält man damit für die Zustandssumme

$$Z = \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \underbrace{\int D[\bar{c}, c] \exp(-S_c[\bar{c}, c, \bar{f}, f])}_I. \quad (4.9)$$

Das innere Integral I ist ein mehrdimensionales Gaußintegral und lässt sich durch Rediskretisierung und Entwicklung der Exponentialfunktion lösen. Die Entwicklung ist dabei für Grassmann-Variablen exakt, denn [2]

$$f(\psi) = 1 + f'(0) \psi.$$

Unter Verwendung der Integrationsregeln für Grassmann-Variablen

$$\int d\psi_i \psi_j = \delta_{ij} \text{ und } \int d\psi_i = 0 \quad (4.10)$$

verschwinden außerdem einige Terme, sodass

$$\begin{aligned} I &= \int D[\bar{c}, c] \exp(-S_c[\bar{c}, c, \bar{f}, f]) \\ &= \prod_{k,\sigma,n} \int d\bar{c}_{k\sigma n} dc_{k\sigma n} \exp \left[-\frac{1}{\beta} \sum_{\kappa,s,m} \left(\bar{c}_{\kappa sm} (-i\omega_m + \epsilon_\kappa) c_{\kappa sm} + \sum_{\alpha} V_{\kappa\alpha s} \bar{c}_{\kappa sm} f_{\alpha sm} - V_{\kappa\alpha s}^* \bar{f}_{\alpha sm} c_{\kappa sm} \right) \right] \\ &= \prod_{k,\sigma,n} \int d\bar{c}_{k\sigma n} dc_{k\sigma n} \left[1 + \frac{1}{\beta} \sum_{\kappa,s,m} c_{\kappa sm} \bar{c}_{\kappa sm} (-i\omega_m + \epsilon_\kappa) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\beta^2} \sum_{\substack{\kappa_1, \alpha_1, s_1, m_1 \\ \kappa_2, \alpha_2, s_2, m_2}} V_{\kappa_1 \alpha_1 s_1} V_{\kappa_2 \alpha_2 s_2}^* \left(\bar{c}_{\kappa_1 s_1 m_1} f_{\alpha_1 s_1 m_1} \bar{f}_{\alpha_2 s_2 m_2} c_{\kappa_2 s_2 m_2} + \bar{f}_{\alpha_2 s_2 m_2} c_{\kappa_2 s_2 m_2} \bar{c}_{\kappa_1 s_1 m_1} f_{\alpha_1 s_1 m_1} \right) \right]. \end{aligned}$$

Dieses Zwischenergebnis lässt sich nach weiteren Vertauschungen integrieren:

$$\begin{aligned} I &= \prod_{k,\sigma,n} \left[\frac{1}{\beta} (-i\omega_n + \epsilon_k) + \frac{1}{\beta^2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} V_{k\alpha_1 \sigma} V_{k\alpha_2 \sigma}^* \bar{f}_{\alpha_1 \sigma n} f_{\alpha_2 \sigma n} \right] \\ &= \prod_{k,\sigma,n} \frac{1}{\beta} (-i\omega_n + \epsilon_k) \exp \left[\frac{1}{\beta} \sum_{k,\sigma,n} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} V_{k\alpha_1 \sigma} V_{k\alpha_2 \sigma}^* \bar{f}_{\alpha_1 \sigma n} \frac{1}{-i\omega_n + \epsilon_k} f_{\alpha_2 \sigma n} \right] \\ \Rightarrow Z &= \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \exp \left[\underbrace{\frac{1}{\beta} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{k,\sigma,n} \bar{f}_{\alpha_1 \sigma n} V_{k\alpha_1 \sigma} \frac{1}{-i\omega_n + \epsilon_k} V_{k\alpha_2 \sigma}^* f_{\alpha_2 \sigma n}}_{S_{eff}} \right]. \quad (4.11) \end{aligned}$$

Nun soll der Exponent, der eine effektive Wirkung S_{eff} beschreibt, weiter umgeformt werden. Nach inverser Fouriertransformation (4.5) von Matsubara-Frequenzen zu imaginären Zeiten erhält man

$$S_{eff} = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \sigma, n} \int_0^\beta d\tau d\tau' \bar{f}_{\alpha_1\sigma}(\tau) \frac{e^{-i\omega_n(\tau-\tau')}}{\beta} \underbrace{\left(\sum_k V_{k\alpha_1\sigma} \frac{1}{-i\omega_n + \epsilon_k} V_{k\alpha_2\sigma}^* \right)}_{\Delta_{\alpha_1\alpha_2}(i\omega_n)} f_{\alpha_2\sigma}(\tau'). \quad (4.12)$$

Hier taucht nun die Hybridisierungsfunktion $\Delta_{\alpha\alpha'}(i\omega_n)$ auf. Die Summe über die Matsubara-Frequenzen ergibt gerade deren Fouriertransformation $\Delta_{\alpha\alpha'}(i\omega_n) \rightarrow \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau)$

$$S_{eff} = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \sigma} \int_0^\beta d\tau d\tau' \bar{f}_{\alpha_1\sigma}(\tau) \underbrace{\left(\frac{1}{\beta} \sum_{k,n} V_{k\alpha_1\sigma} \frac{e^{-i\omega_n(\tau-\tau')}}{-i\omega_n + \epsilon_k} V_{k\alpha_2\sigma}^* \right)}_{\Delta_{\alpha_1\alpha_2}(\tau - \tau')} f_{\alpha_2\sigma}(\tau').$$

Diese Summe lässt sich sogar berechnen, wenn man sie als Residuensumme einer meromorphen Funktion

$$f(z) = \frac{\exp(-z(\tau - \tau'))}{-z + \epsilon_k} \frac{1}{\exp(s\beta z) + 1}$$

versteht, wobei s vom Vorzeichen von $\tau - \tau'$ abhängt.

$$s = \begin{cases} +1 & , \tau - \tau' < 0 \\ -1 & , \tau - \tau' > 0. \end{cases}$$

Mit Hilfe des Residuensatzes kann man diese Summe berechnen, und erhält

$$\Delta_{\alpha\alpha'}(\tau) = \sum_k V_{k\alpha\sigma} \frac{e^{-\tau\epsilon_k}}{e^{-\beta\epsilon_k} + 1} V_{k\alpha'\sigma}^* \quad , 0 < \tau < \beta. \quad (4.13)$$

Damit erhält die Zustandssumme die Form

$$\begin{aligned} Z &= \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \exp \left[\sum_{\alpha, \alpha', \sigma} \int_0^\beta d\tau d\tau' \bar{f}_{\alpha\sigma}(\tau) \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') f_{\alpha'\sigma}(\tau') \right] \\ &= \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \left[\sum_{\alpha, \alpha', \sigma} \int_0^\beta d\tau d\tau' \bar{f}_{\alpha\sigma}(\tau) \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') f_{\alpha'\sigma}(\tau') \right]^k. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Mit der Definition des zeitgeordneten lokalen Erwartungswertes und dem lokalen Anteil der Zustandssumme

$$\langle \hat{T}_\tau \hat{O} \rangle_{loc} = \frac{1}{Z_{loc}} \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \hat{O} \quad (4.15)$$

$$Z_{loc} = \int D[\bar{f}, f] \exp(-S_l[\bar{f}, f]) \quad (4.16)$$

4.1. Entwicklung der Zustandssumme in der Hybridisierung

erhält die Zustandssumme dann folgende Form, wobei hier die Ersetzung von Grassmann-Variablen durch die entsprechenden Feldoperatoren $f_{\alpha\sigma} \rightarrow \hat{f}_{\alpha\sigma}$ vorgenommen wird:

$$Z = Z_{loc} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau'_1 \cdots d\tau_k d\tau'_k \sum_{\{\alpha, \alpha', \sigma\}} \left\langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\tau'_1) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \right\rangle_{loc} \times \\ \times \Delta_{\alpha_1 \alpha'_1}(\tau_1 - \tau'_1) \cdots \Delta_{\alpha_k \alpha'_k}(\tau_k - \tau'_k). \quad (4.17)$$

Das Produkt aus dem lokalem Erwartungswert und den Hybridisierungsfunktionen kann nun ein beliebiges Vorzeichen besitzen. Durch einen Trick versuchen wir daher, dieses Problem zu umgehen. Wir benennen den Spinindex der Vernichtungsoperatoren um gemäß $\sigma_i \rightarrow \sigma'_i$ und summieren über alle σ' . Um keine Symmetriebrechung zu erlauben, definieren wir gleichzeitig $\Delta_{\alpha\alpha'\sigma\sigma'}(\tau) = \delta_{\sigma\sigma'} \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau)$. Da eine Permutation der Indizes lediglich ein zusätzliches Vorzeichen erzeugt, das gerade dem Vorzeichen der Permutation entspricht, lassen sich alle $k!$ Permutationen $\pi \in S(k)$ der τ' , σ' und α' im lokalen Erwartungswert zusammenfassen, sodass man dadurch das folgende Ergebnis erhält:

$$Z = Z_{loc} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{\{\alpha, \alpha', \sigma, \sigma'\}} \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \cdots d\tau'_k \times \\ \times \frac{1}{k!} \sum_{\pi \in S(k)} \text{sgn}(\pi) \left\langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_{\pi(1)} \sigma'_{\pi(1)}}(\tau'_{\pi(1)}) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_{\pi(k)} \sigma'_{\pi(k)}}(\tau'_{\pi(k)}) \right\rangle_{loc} \times \\ \times \Delta_{\alpha_1 \alpha'_{\pi(1)} \sigma_1 \sigma'_{\pi(1)}}(\tau_1 - \tau'_{\pi(1)}) \cdots \Delta_{\alpha_k \alpha'_{\pi(k)} \sigma_k \sigma'_{\pi(k)}}(\tau_k - \tau'_{\pi(k)}). \quad (4.18)$$

Nun ziehen wir das Produkt der Hybridisierungsfunktionen in die Summe über π hinein und benennen in jedem Summanden die gestrichelten Variablen um, d.h. $\tau'_i \rightarrow \tau'_{\pi^{-1}(i)}$ und analog $\sigma'_i \rightarrow \sigma'_{\pi^{-1}(i)}$, $\alpha'_i \rightarrow \alpha'_{\pi^{-1}(i)}$. Dann lässt sich der Erwartungswert ausklammern, und es verbleibt

$$Z = Z_{loc} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{\{\alpha, \sigma, \alpha', \sigma'\}} \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \cdots d\tau'_k \times \\ \times \left\langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\tau'_1) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \right\rangle_{loc} \times \\ \times \frac{1}{k!} \sum_{\pi \in S(k)} \text{sgn}(\pi) \Delta_{\alpha_1 \alpha'_{\pi^{-1}(1)} \sigma_1 \sigma'_{\pi^{-1}(1)}}(\tau_1 - \tau'_{\pi^{-1}(1)}) \cdots \Delta_{\alpha_k \alpha'_{\pi^{-1}(k)} \sigma_k \sigma'_{\pi^{-1}(k)}}(\tau_k - \tau'_{\pi^{-1}(k)}). \quad (4.19)$$

Da $\text{sgn}(\pi) = \text{sgn}(\pi^{-1})$ und die Permutationen eine Gruppe bilden, lässt sich die Summe über alle Permutationen als Determinante einer Matrix Δ mit den Einträgen $\Delta_{ij} = \Delta_{\alpha_i \alpha'_j \sigma_i \sigma'_j}(\tau_i - \tau'_j)$

schreiben, sodass die Zustandssumme letztlich zu

$$\begin{aligned}
 Z &= Z_{loc} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{\{\alpha, \sigma, \alpha', \sigma'\}} \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 \cdots d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \cdots d\tau'_k \times \\
 &\quad \times \left\langle \hat{\mathbf{T}}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\tau'_1) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}^\dagger(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \right\rangle_{loc} \times \\
 &\quad \times \frac{1}{k!} \det \left(\Delta_{\alpha_i \alpha'_j \sigma_i \sigma'_j}(\tau_i - \tau'_j) \right) \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

wird. Anhand dieses Ausdrucks wird deutlich, dass das statistische Gewicht einer Konfiguration von Operatoren proportional zum Produkt aus dem lokalen Erwartungswert und der Determinante der Hybridisierungsfunktion ist.

Das Vorzeichenproblem wurde also dadurch gelöst, dass eine ganze Gruppe von Diagrammen zusammengefasst wurde zu einer Determinante. Die Störungsordnung k ist dabei gleich der Anzahl der Operatorpaare in dem lokalen Erwartungswert. Für spätere Zwecke definieren wir hier noch $k_{\alpha\sigma}$ als die Anzahl der Operatorpaare zu einem Orbital- und Spinzustand $|\alpha, \sigma\rangle$, sodass

$$k = \sum_{\alpha, \sigma} k_{\alpha\sigma}.$$

Die Matrix der Hybridisierungsfunktionen ist blockdiagonal in den Spinindizes, deren Determinante ergibt sich demnach als Produkt der Determinanten der Blöcke, also ist

$$\det(\Delta) = \det \left(\Delta_{\alpha_i \alpha'_j \sigma_i \sigma'_j}(\tau_i - \tau'_j) \right) = \prod_{\sigma} \det \left(\Delta_{\alpha_i \alpha'_j}(\tau_i - \tau'_j) \Big|_{\sigma_i = \sigma'_j = \sigma} \right).$$

4.2. Berechnung der Greenfunktion

Der Ausdruck aus (3.18) für die lokale Bad-Greenfunktion lässt sich für ein Modell mit mehreren Orbitalen durch

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') &= \sum_{k, k'} V_{k\alpha} G_{kk'}(\tau - \tau') V_{k'\alpha'}^* \\
 &= \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau) + \sum_{\alpha_1 \alpha_2} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau_2 \Delta_{\alpha\alpha_1}(\tau - \tau_1) G_{\alpha_1 \alpha_2}(\tau_1 - \tau_2) \Delta_{\alpha_2 \alpha'}(\tau_2 - \tau') \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

verallgemeinern. Gleichzeitig gilt nach [11]

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') &= \frac{\det \begin{pmatrix} \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') & \Delta_{\alpha\alpha'_1}(\tau - \tau'_1) & \cdots & \Delta_{\alpha\alpha'_n}(\tau - \tau'_n) \\ \Delta_{\alpha_1\alpha'}(\tau_1 - \tau') \\ \vdots \\ \Delta_{\alpha_n\alpha'}(\tau_n - \tau') \end{pmatrix}}{\det(\Delta_{\alpha_i\alpha'_j}(\tau_i - \tau'_j))} \\ &= \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') - \sum_{i,j} \Delta_{\alpha\alpha'_i}(\tau - \tau'_i) M_{ji} \Delta_{\alpha_i\alpha'}(\tau_j - \tau'), \end{aligned} \quad (4.22)$$

wobei sich die Umformung aus den Formeln für Fast Matrix Updates aus Anhang A ergibt. Durch Vergleich von (4.22) mit (4.21) erhält man die Vorschrift für die Messung der Störstellen-Greenfunktion mit Hilfe der Matrix M :

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') &= \left\langle \sum_{i,j} \tilde{\Theta}(\tau, \tau', \tau_i, \tau'_j) \delta_{\alpha\alpha_i} M_{ji} \delta_{\alpha'\alpha_j} \right\rangle \quad (4.23) \\ \text{wobei } \tilde{\Theta}(\tau, \tau', \tau_i, \tau'_j) &= \begin{cases} \delta(\tau - \tau_i) \delta(\tau' - \tau'_j) & , \tau_i - \tau'_j > 0 \\ -\delta(\tau - \tau_i + \beta) \delta(\tau' - \tau'_j) & , \tau_i - \tau'_j < 0 \end{cases} \end{aligned}$$

Man erhält somit für jede Konfiguration der Störungsordnung k aus der Matrix M gerade k^2 korrelierte Messwerte für die Greenfunktion. Wenn die Störungsordnung aufgrund der Parameterwahl häufig sehr klein oder sogar Null ist, dann erhält man entsprechend wenige Messwerte, sodass diese Methode der Messung in einem solchen Fall nicht sinnvoll angewendet werden kann. Dann muss die Greenfunktion aus dem lokalen Erwartungswert $\langle \hat{T}_\tau \cdots \rangle_{loc}$ bestimmt werden.

5. Implementierung des Algorithmus

Das Integral (4.20) für die Zustandssumme lässt sich nun mit Hilfe der Monte-Carlo-Integration berechnen. Das Produkt aus dem lokalem Erwartungswert $A(x)$ und der Determinante der Hybridisierungsfunktionen $D(x)$ wird dabei als statistisches Gewicht einer Konfiguration von Operatoren interpretiert.

$$W(x) = \frac{1}{k!} \underbrace{\left\langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}^\dagger(\tau_1) \cdots \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \right\rangle_{loc}}_{A(x)} \frac{1}{k!} \underbrace{\det \left(\Delta_{\alpha_i \alpha'_j \sigma_i \sigma'_j}(\tau_i - \tau'_j) \right)}_{D(x)} \quad (5.1)$$

$$x = \{\alpha_1, \sigma_1, \tau_1, \tau'_1; \cdots; \alpha_k, \sigma_k, \tau_k, \tau'_k\}.$$

Wie in Abschnitt 2.1 dargelegt, entspricht das Verhältnis dieser Größe zweier verschiedener Konfigurationen gerade dem Verhältnis der entsprechenden Werte der Wahrscheinlichkeitsdichte. Damit kann ein Sampling der stationäre Verteilung mit dem Metropolis-Algorithmus vorgenommen werden.

5.1. Updateregeln

Um die Markov-Kette der Konfigurationen abzusuchen, wird ausgehend von der jeweils aktuellen Konfiguration x eine Veränderung dieser Konfiguration generiert und vorgeschlagen. Um die Ergodizitätsbedingung zu erfüllen, genügt dafür das Hinzufügen eines neuen Operator-Paares oder das Entfernen eines bereits vorhandenen Operator-Paares. Beim Hinzufügen soll dabei zufällig eine Spin- und Orbitalquantenzahl gewählt werden, sowie zwei imaginäre Zeiten τ und τ' , die dem Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator zugeordnet werden. Beim Entfernen sollen die beiden Operatoren jeweils zufällig aus den vorhandenen Operatoren ausgewählt werden.

Die Vorschlagswahrscheinlichkeit T zerfällt entsprechend in die beiden Anteile T^+ für das Hinzufügen und T^- für das Entfernen eines Operator-Paares. Beide werden als konstant im jeweiligen Phasenraumbereich angenommen. Die Werte der Konstanten erhält man aus der Normierungsbedingung

$$\int dy T^+(y, x) + \int dy' T^-(y', x) = 1 \quad (5.2)$$

wobei dy und dy' das Maß im vergrößerten bzw. verkleinerten Konfigurationsraum sind. Da Entfernen und Hinzufügen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewählt werden sollen, folgt daraus

$$\begin{aligned} \int dy T^+(y, x) &= \int dy' T^-(y', x) = \frac{1}{2} \\ \Rightarrow T^+ &= \frac{1}{2} \frac{1}{2 M \beta^2 (k+1)^2}, \quad T^- = \frac{1}{2} \frac{1}{k^2}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Da ein Paar von Operatoren $\{\hat{f}_{\alpha_i \sigma_i}^{\dagger}(\tau_i), \hat{f}_{\alpha_j \sigma_j}(\tau_j)\}$ nur dann entfernt werden kann, wenn $\alpha_i = \alpha_j$ und $\sigma_i = \sigma_j$, ergibt sich für die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten (2.10) für das Hinzufügen eines Paares mit Orbital- und Spinquantenzahlen $\{\alpha, \sigma\}$ der Ausdruck

$$\begin{aligned} S(k+1, k) &= \min \left(1, \frac{k!k!}{(k+1)!(k+1)!} \frac{A(y)D(y)}{A(x)D(x)} \frac{2 M \beta^2 (k+1)^2}{(k+1)(k_{\alpha\sigma}+1)} \right) \\ &= \min \left(1, \frac{2 M \beta^2}{(k+1)(k_{\alpha\sigma}+1)} \frac{A(y)D(y)}{A(x)D(x)} \right), \end{aligned} \quad (5.4)$$

wobei in einem Term die Störungsordnung k , also die Gesamtzahl der Operatorpaare, ersetzt wurde durch die Anzahl $k_{\alpha\sigma}$ der Operatorpaare zum Orbital- und Spinzustand $\{\alpha, \sigma\}$. Für das Entfernen eines Paares folgt analog

$$\begin{aligned} S(k-1, k) &= \min \left(1, \frac{k!k!}{(k-1)!(k-1)!} \frac{A(y)D(y)}{A(x)D(x)} \frac{k k_{\alpha\sigma}}{2 M \beta^2 k^2} \right) \\ &= \min \left(1, \frac{k k_{\alpha\sigma}}{2 M \beta^2} \frac{A(y)D(y)}{A(x)D(x)} \right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Um die Akzeptanzwahrscheinlichkeit zu berechnen, müssen jeweils der lokale Erwartungswert $A(y)$ und die Determinante $D(y)$ berechnet werden. Bei der Auswertung von $A(y)$ muss dabei auf die Zeitordnung der Operatoren geachtet werden, sie müssen also sortiert werden. Dabei ergibt sich bei jeder Vertauschung ein Vorzeichenwechsel. Die Determinante $D(y)$ einer neuen Konfiguration kann aus der vorherigen Determinante erhalten werden, da sich jeweils nur ein Teil der dazugehörigen Matrix der Hybridisierungsfunktionen $(\Delta_{\alpha_i \alpha'_j \sigma_i \sigma'_j}(\tau_i - \tau'_j))$ verändert. Dazu werden die in Anhang A gezeigten Regeln für Fast Matrix Updates verwendet.

5.2. Tests & Skalierungsverhalten

Eine Referenz, anhand derer die Ergebnisse der Implementierung überprüft werden können, ist die exakte Diagonalisierung. Für kleine Systemgrößen kann man damit thermische Erwartungswerte von Observablen wie der Doppelbesetzung, aber auch die Matsubara-Greenfunktionen messen. Dabei muss sich insbesondere zeigen, ob die Ergebnisse der numerischen

Simulation unverzerrt sind, und sich keine systematische Abweichung von der Referenz ergeben. Für die Fehlerabschätzung wird für einfache Observablen wie die Doppelbesetzung ein Jackknife-Verfahren verwendet, während für die Greenfunktionen und die Selbstenergie ein Bootstrap-Verfahren zum Einsatz kommt [4, 14]. Im Folgenden werden die Werte für die lokale Coulomb-Abstoßung U , die Hybridisierungsstärke V und die Lage der 4f-Niveaus ϵ_f in Einheiten des Hüpfmatrixelements t angegeben, und die inverse Temperatur β in Einheiten von $1/t$.

5.2.1. Doppelbesetzung

Für ein eindimensionales Bad mit $N_c = 4$ Badplätzen und ein einzelnes lokales Orbital ist in Abbildung 5.1 das Ergebnis für die Doppelbesetzung aus QMC und ED verglichen. Dabei wurde die Anzahl der Simulationsschritte der QMC-Berechnung sukzessive vergrößert. Man sieht die Konvergenz des Ergebnisses mit zunehmender Anzahl von Einzelmessungen N , wobei die Ungenauigkeit ungefähr mit $1/\sqrt{N}$ skaliert, wie man es aus (2.4) erwarten würde. In

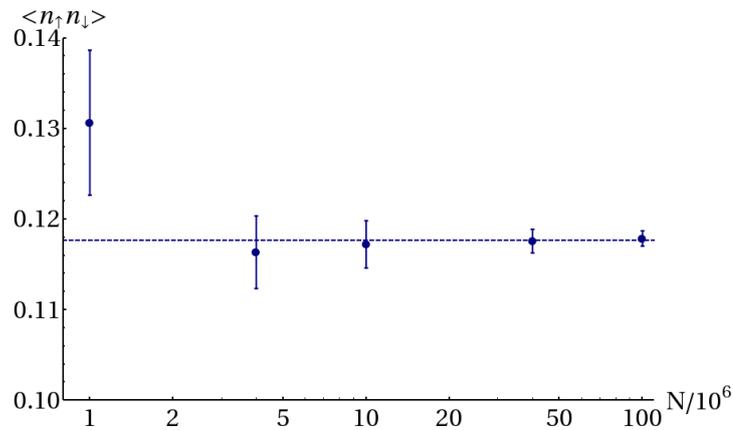


Abbildung 5.1.: Doppelbesetzung, Parameter $N_c = 4, U = 4, V = 1, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$, gemessen für unterschiedliche Anzahl von Updateschritten, die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis der ED

Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse beider Verfahren für die Doppelbesetzung für verschiedene Hybridisierungsstärken V aufgetragen; die gute Übereinstimmung wird deutlich. Die Hybridisierung schwächt in diesem Fall die Unterdrückung der Doppelbesetzung durch die lokale Coulomb-Abstoßung ab, die im atomaren Grenzfall von der Größenordnung 10^{-18} wäre.

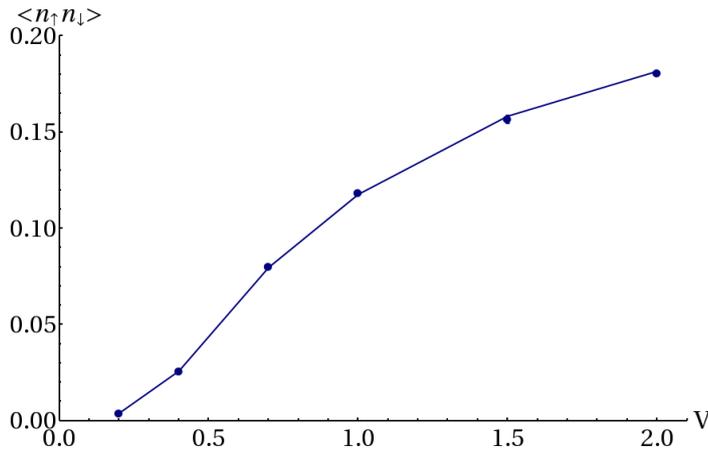


Abbildung 5.2.: Doppelbesetzung, Parameter $N_c = 4$, $U = 4$, $\epsilon_f = 0.0$, $\beta = 20$, die durchgezogene Linie verbindet die entsprechenden Ergebnisse der ED

5.2.2. Störstellen-Greenfunktion

Neben einfachen Observablen wie der Doppelbesetzung spielen insbesondere die Greenfunktionen eine wichtige Rolle in der Untersuchung von Festkörpersystemen, da sie viele Informationen über die Elementaranregungen des Systems liefern. In Abbildung 5.3 wird für das obige Modellsystem die aus der Simulation erhaltene Störstellen-Greenfunktion mit dem Ergebnis der exakten Diagonalisierung. Die Übereinstimmung ist gut zu erkennen, es entsteht keine systematische Abweichung. Lediglich im Bereich um $\tau = \beta/2$, in dem die Greenfunktion besonders kleine Werte annimmt, sind die statistischen Fehler so groß, dass eine sichtbare Abweichung auftritt, die aber im Rahmen der Fehlerbalken liegt. In Abbildung 5.4 sind die Diagonal- und Nebendiagonaleinträge der Störstellen-Greenfunktion $G_{\alpha\alpha'}(\tau)$ für ein Zwei-Orbital-Modell dargestellt. Auch hier gibt es lediglich kleine statistische Abweichungen, die Übereinstimmung ist sehr gut. Es ist zu beobachten, dass die Nebendiagonaleinträge für $\tau \rightarrow \beta$ verschwinden. Der Grenzwert

$$\lim_{\tau \rightarrow \beta} G_{\alpha\alpha'}(\tau) = \langle \hat{f}_{\alpha\sigma} \hat{f}_{\alpha'\sigma}^\dagger \rangle$$

ist nämlich für $U \rightarrow \infty$ gleich Null ist, wenn $\alpha \neq \alpha'$. Um nämlich ein Elektron im Zustand (α, σ) zu erzeugen, muss die Störstelle vorher unbesetzt gewesen sein, danach lässt sich aber kein Elektron im Zustand (α', σ) vernichten. Die Diagonaleinträge erreichen dagegen für $\tau \rightarrow \beta$ alle den gleichen Wert, nämlich gerade $1 - \hat{N}^{(f)}$.

Die statistischen Ungenauigkeiten, die bereits bei der Störstellen-Greenfunktion in imaginärer Zeit auftraten, werden noch deutlicher in der Darstellung in Matsubara-Frequenzen, wie sie Abbildung 5.5 zeigt. Für größere Frequenzen ergibt sich ein immer stärkeres Rauschen.

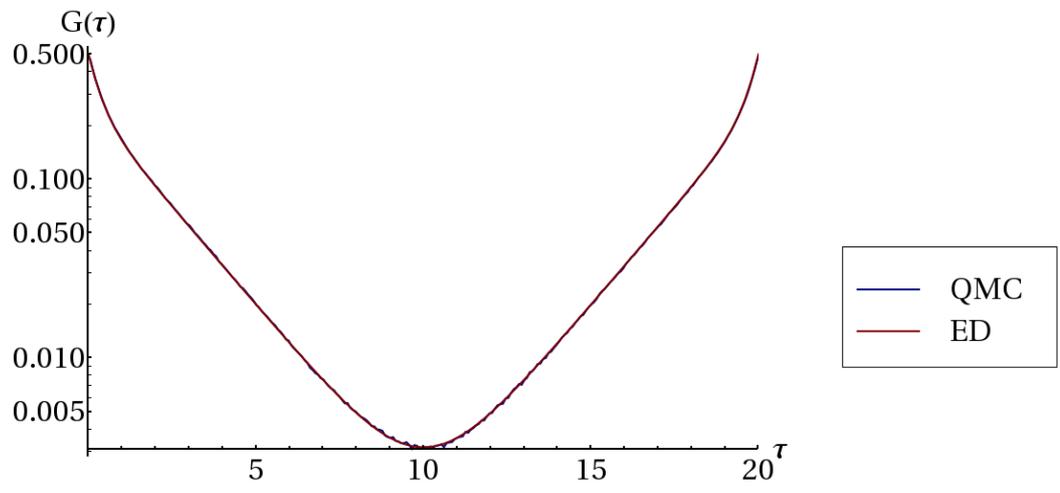


Abbildung 5.3.: $G_{ff}(\tau)$ für die Parameter $N_c = 4, U = 4, V = 1, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$

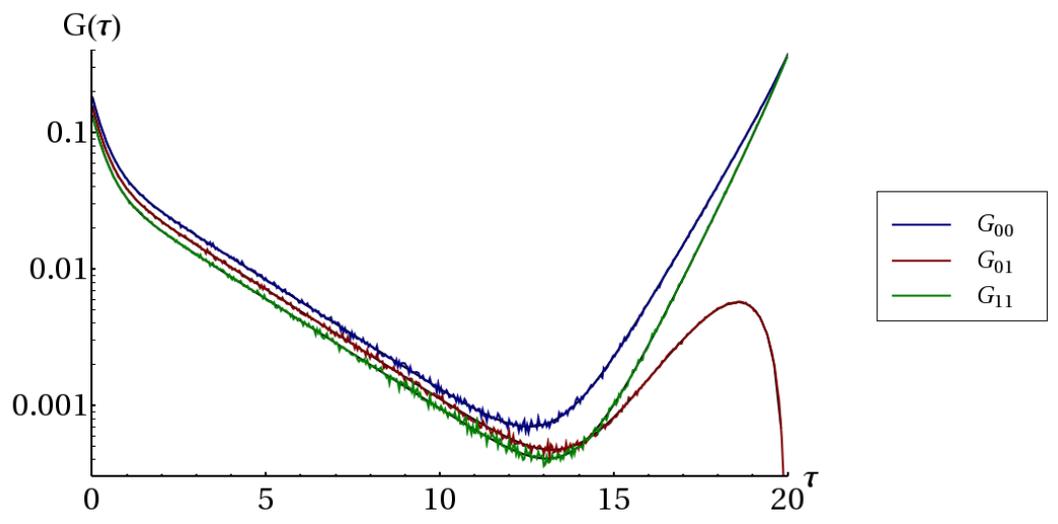


Abbildung 5.4.: $G_{\alpha\alpha'}(\tau)$ für die Parameter $N_c = 4, V = 1, \epsilon_0 = -1.0, \epsilon_1 = -0.8, \beta = 20$, in schwarz sind zusätzlich die entsprechenden Ergebnisse aus ED eingezeichnet

Dies liegt darin begründet, dass die Asymptotik der Greenfunktion aus Gleichung (2.29) bei der Messung nicht automatisch berücksichtigt wird. Da das asymptotische Verhalten aber bereits gut zu erkennen ist, wäre es möglich, den analytisch bestimmbaren Hochenergiebereich anstelle der gemessenen Werte zu verwenden.

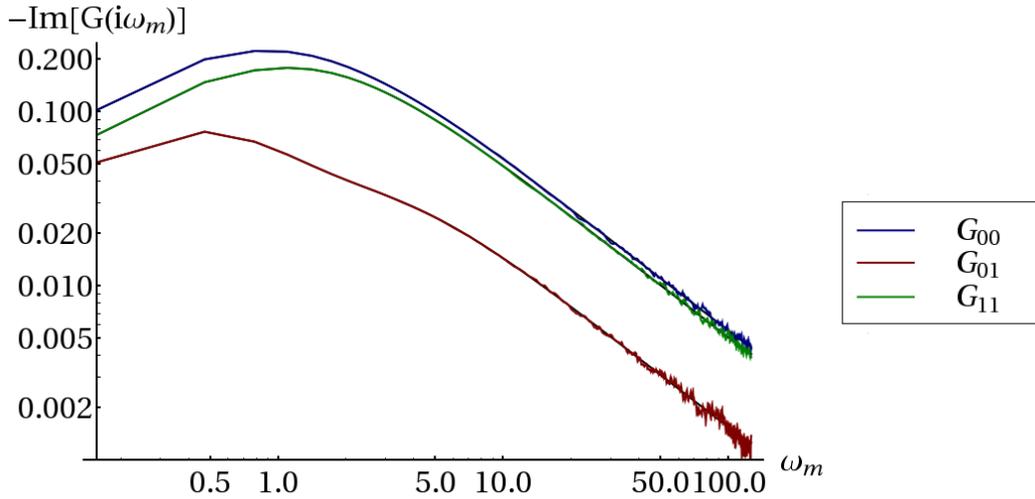


Abbildung 5.5.: $G_{\alpha\alpha'}(i\omega_m)$ für die Parameter $N_c = 4$, $V = 1$, $\epsilon_0 = -1.0$, $\epsilon_1 = -0.8$, $\beta = 20$, in schwarz sind die Ergebnisse aus ED eingezeichnet

Entsprechend überträgt sich das Rauschen auch auf die Selbstenergie, wird aber dort noch deutlich dadurch verstärkt, dass sie nach (3.8) die Differenz zweier asymptotisch gleicher Größen ist. Die Ungenauigkeit wird dadurch für höhere Matsubara-Frequenzen sehr groß, wie man anhand der Fehlerbalken in Abbildung 5.6 erkennen kann. Die Selbstenergie nimmt in diesem Beispiel nur im Bereich bis $\omega_m \approx 10$ sinnvolle Werte an. Die Asymptotik gemäß (3.21) ist aber bereits zu erkennen.

Im Grenzfall $U \rightarrow \infty$ ergibt sich ein verändertes Hochenergieverhalten als für endliches U . Wie bereits in Abschnitt 3.5 erwähnt, wächst die Selbstenergie für $i\omega_m \rightarrow \infty$ linear an, da die üblichen fermionischen Vertauschungsrelationen nicht mehr gelten. Dieses Verhalten zeigt Abbildung 5.7 für eine Komponente der Selbstenergie eines Zwei-Orbital-Modells.

5.2.3. Skalierung

Neben der Genauigkeit der Ergebnisse spielt auch die Geschwindigkeit des Algorithmus eine entscheidende Rolle, vor allem wenn man sehr komplexe Modelle simulieren möchte. Die

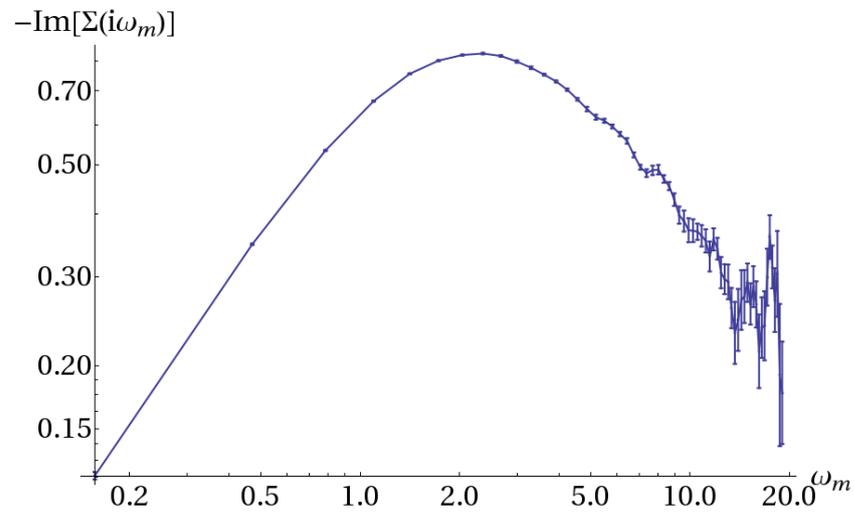


Abbildung 5.6.: $\Sigma_{ff}(i\omega_m)$ für die Parameter $N_c = 4, U = 4, V = 1, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$

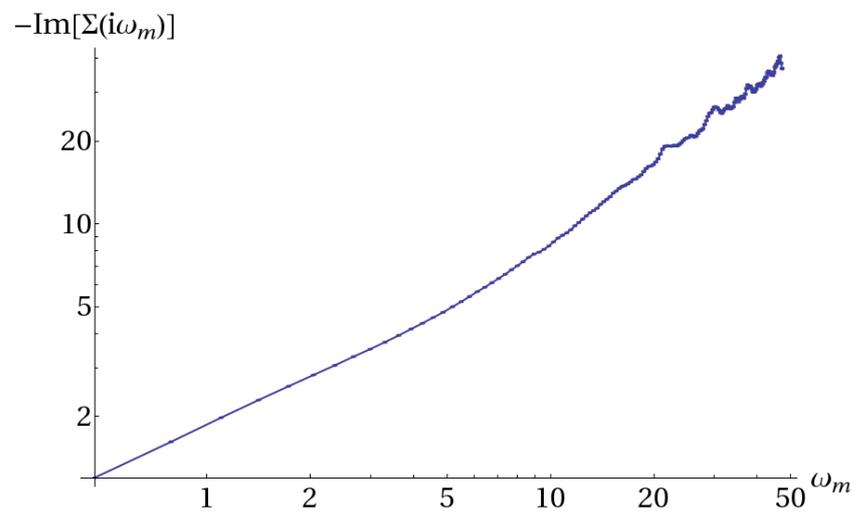


Abbildung 5.7.: $\Sigma_{00}(i\omega_m)$ für die Parameter $N_c = 4, V = 1, \epsilon_0 = -1.0, \epsilon_1 = -0.8, \beta = 20$

Skalierung der mittleren Störungsordnung $\langle k \rangle$ mit den Modell-Parametern ist somit von entscheidender Bedeutung. Die Komplexität für einen einzelnen Update-Schritt ist $O(k^2)$, so dass die Komplexität für einen Sweep, d.h. k Updateschritte, bis also eine neue unabhängige Konfiguration erreicht ist, wie $O(k^3)$ skaliert [10]. Abbildung 5.8 zeigt die typische Verteilung der Störungsordnung für verschiedene Parameter, die zu einer jeweils anderen mittleren Störungsordnung führen.

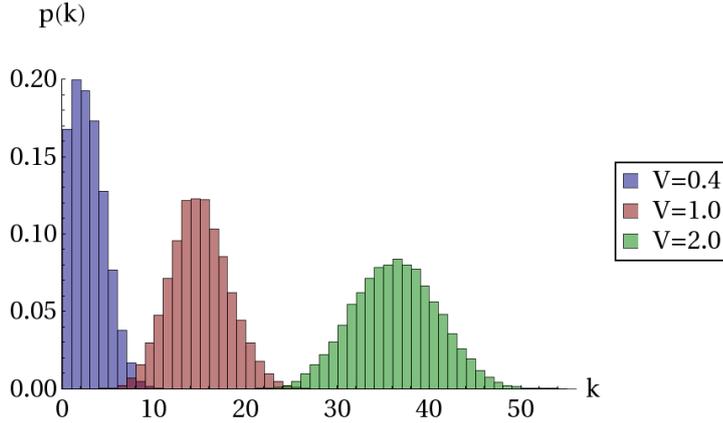


Abbildung 5.8.: Verteilung der Störungsordnung für $N_c = 4, U = 4, \beta = 20$

Die mittlere Störungsordnung hängt, wie in Anhang B gezeigt, mit der Störstellen-Greenfunktion und der Hybridisierungsfunktion zusammen gemäß

$$\langle k \rangle = \beta \int_0^\beta d\tau G_{ff}(\tau) \Delta(\tau) = \sum_m G_{ff}(i\omega_m) \Delta(-i\omega_m). \quad (5.6)$$

Der für die Skalierung entscheidende Parameter ist die Hybridisierungsstärke V , in der die Entwicklung in Abschnitt 4 durchgeführt wurde. Abbildung 5.9 zeigt die Entwicklung der mittleren Störungsordnung $\langle k \rangle$ mit der Hybridisierungsstärke V .

Der Bereich $V \ll t$ lässt sich mit Hilfe des atomaren Grenzfalles verstehen. Dann ist G_{ff} unabhängig von V . Da $\Delta \propto V^2$ gilt auch $\langle k \rangle \propto V^2$. Für steigende Werte kann sich je nach Parameterregime dann auch ein stärkerer Anstieg ergeben.

Für weiter wachsende Werte von V findet dann ein Wechsel zu $\langle k \rangle \propto V$. Diese Veränderung kann man, wie durch Vergleich der Greenfunktion für verschiedene Hybridisierungsstärken in Abschnitt 6 deutlich wird, auf den Beginn des durch die Hybridisierung verursachten isolierenden Verhaltens zurückführen. (vgl. insbesondere Abbildung 6.2).

Ein Vorteil der Störungsentwicklung in der Hybridisierung ist, dass man damit große lokale Wechselwirkungsstärken erreichen kann. Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, zeigt die

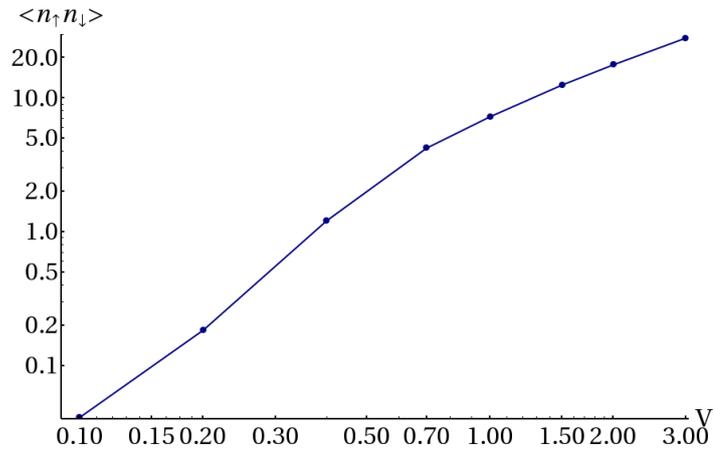


Abbildung 5.9.: Störungsordnung k_{σ} , Parameter $N_c = 4, U = 4, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$

Skalierung mit dem Wechselwirkungsparameter U ein sehr günstiges Verhalten. Die mittlere Störungsordnung sinkt mit ansteigendem U immer weiter ab, wobei das genaue Verhalten von den übrigen Parametern abhängt. Dies bestätigt die in [10] erhaltenen Ergebnisse. Der Grund ist, dass die mittlere Störungsordnung mit der kinetischen Energie zusammenhängt [11]. Mit zunehmendem U werden die Elektronen immer stärker lokalisiert, sodass die kinetische Energie abnimmt. Das spiegelt sich entsprechend in der mittleren Störungsordnung wider.

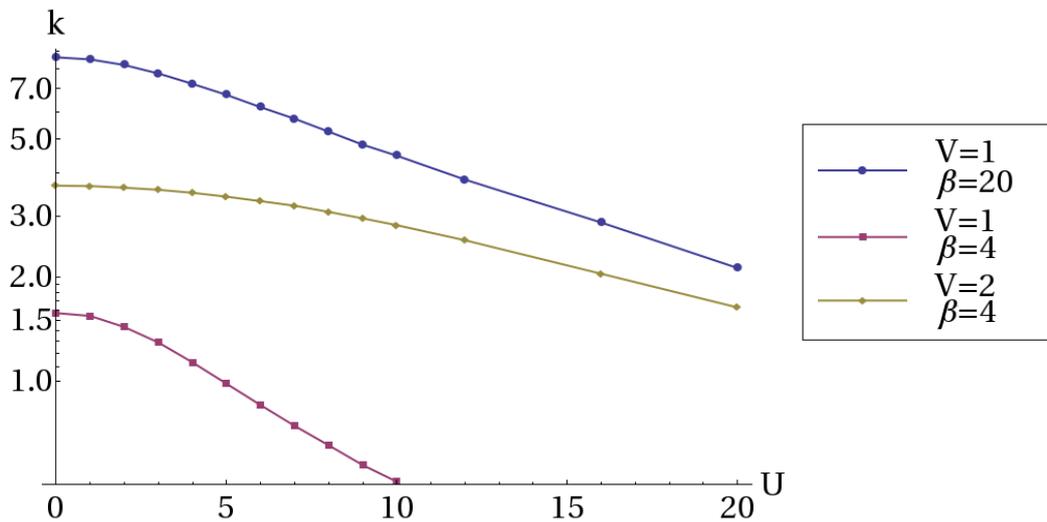


Abbildung 5.10.: k_{σ} in Abhängigkeit von U , Parameter $N_c = 4, \epsilon_f = 0.0$

Die Skalierung mit der inversen Temperatur β zeigt Abbildung 5.11, hier für ein Zwei-

Orbital-Modell. $\langle k \rangle$ steigt in guter Näherung linear mit β an, wie die angepasste Gerade deutlich macht. Findet jedoch eine qualitative Veränderung der Greenfunktion statt, z.B. aufgrund der Entstehung einer Kondo-Resonanz, oder einer Hybridisierungslücke, dann kann die Skalierung auch davon abweichen.

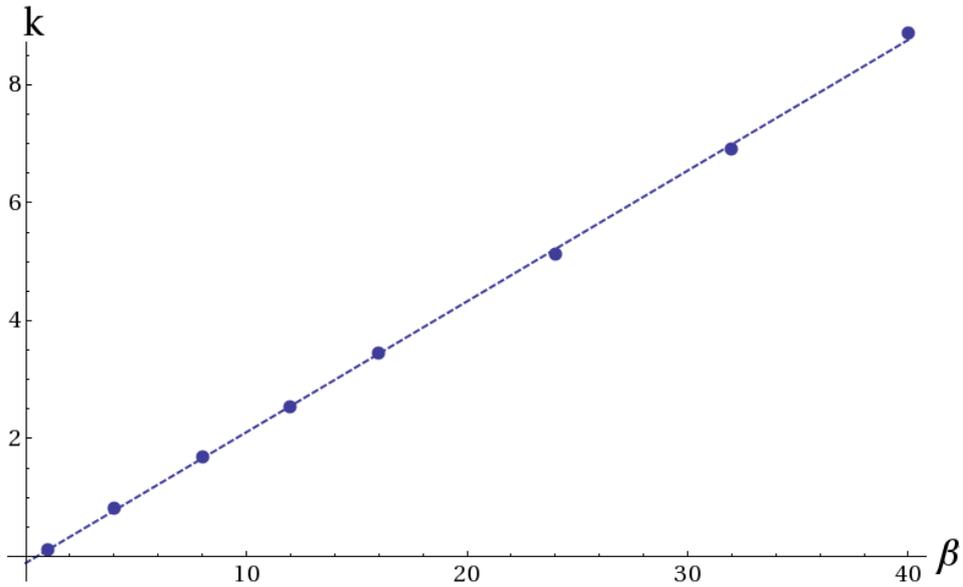


Abbildung 5.11.: $k_{0,\sigma}$ in Abhängigkeit von β , Parameter $N_c = 16, V = 1, \epsilon_0 = -1, \epsilon_1 = 1$

6. Ergebnisse

6.1. Anderson-Modell

In diesem Abschnitt werden einige Ergebnisse für das SIAM gezeigt, die sich aus der Simulation mit dem beschriebenen CTQMC-Algorithmus ergeben. Dabei lassen sich in der Greenfunktion und der Spinsuszeptibilität verschiedene Parameterregime und Anzeichen für die Entstehung einer Kondo-Resonanz erkennen.

6.1.1. Störstellen-Greenfunktion

Bei den hier gezeigten Ergebnissen handelt es sich zum einen um Resultate für ein einzelnes lokales Orbital, wobei stets $\epsilon_f = 0$ gewählt wurde, sodass Halbfüllung vorlag. Daraus resultiert, dass die Greenfunktion in imaginärer Zeit symmetrisch um $\tau = \beta/2$ ist. Zum anderen erscheinen Ergebnisse für Mehr-Orbital-Modelle, wobei die in Abschnitt 3.5 besprochene Näherung $U \rightarrow \infty$ verwendet wurde.

Im atomaren Grenzfall ergibt sich für die Greenfunktion in Abhängigkeit von der Stärke der Coulomb-Abstoßung U ein Verhalten $G(\tau) \propto \exp(-\frac{U\tau}{2})$ für $\tau \ll \beta/2$. Abbildung 6.1 zeigt die Entwicklung der Greenfunktion eines einzelnen Orbitals für zunehmende Werte von U . Für kleines U dominiert die Hybridisierung, sodass die Greenfunktion näherungsweise dem nicht-wechselwirkenden Fall $U = 0$ entspricht. Mit steigenden Werten des Wechselwirkungsparameters wird die Greenfunktion für kleine τ -Werte zunehmend steiler, der exponentielle Abfall wird jedoch im mittleren Bereich durch die Hybridisierung abgeschwächt. Für $U = 8$ tritt bereits ein flacherer Bereich um $\tau = \beta/2$ auf, der für den Fall $U = 16$ noch deutlicher zu erkennen ist. Dieser deutet auf die Ausbildung einer Kondo-Resonanz hin. Aus der Entstehung von spektralem Gewicht bei $\omega = 0$ resultiert nämlich gerade ein Plateau in der Greenfunktion in imaginärer Zeit.

Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls in Abbildung 6.2 erkennen. Dort ist die Entwicklung der Greenfunktion für steigende Hybridisierungstärke V gezeigt. Anstelle des exponentiellen Abfalls von $G(\tau)$ im atomaren Grenzfall tritt bei schwacher Hybridisierung ein Plateau über einen weiten τ -Bereich auf. Für die Werte $V \leq 0.4$ ist das System deutlich im Kondo-Regime.

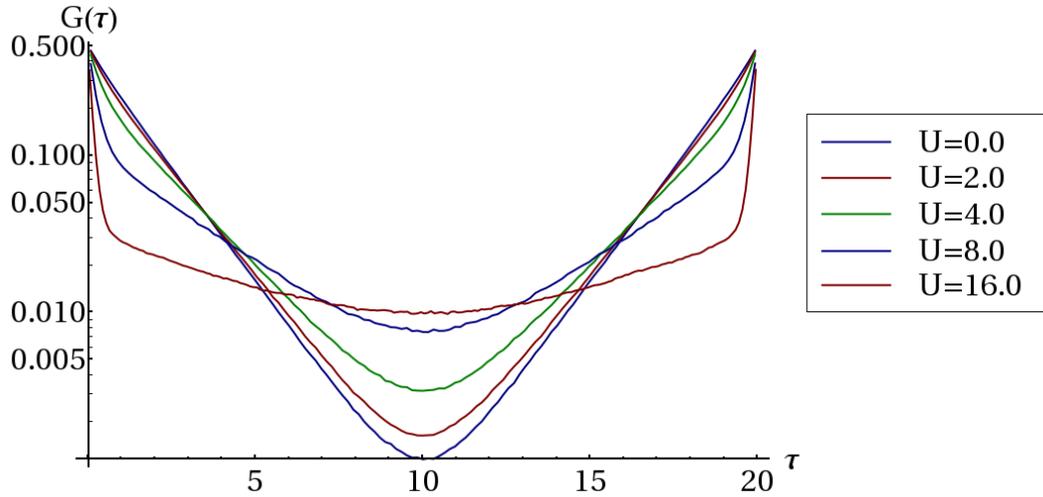


Abbildung 6.1.: $G_{ff}(\tau)$ für die Parameter $N_c = 4, V = 1, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$

Die Höhe des Plateaus ist ein Maß für das spektrale Gewicht am chemischen Potential. Bei $V = 0.4$ ist die Kondo-Resonanz demnach ausgeprägter als bei $V = 0.2$. Für $V = 0.7$ ist die Resonanz weiter verbreitert und verliert an Gewicht. Hier ist bereits das Mixed-Valence-Regime erreicht, und für noch größere Hybridisierung zeigt sich ein immer deutlicheres Absinken von $G(\tau)$ bis zu $\tau = \beta/2$.

6.1.2. Spinsuszeptibilität

Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse für die statische Spinsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur, und für zwei verschiedene Werte von U . Im Vergleich zum entkoppelten Fall sorgt eine zusätzliche Hybridisierung mit den Bandelektronen ($V > 0$) für eine teilweise Abschirmung des lokalen Spins, sodass die Suszeptibilität bereits bei hohen Temperaturen etwas geringer ist. Für Temperaturen unterhalb der Kondo-Temperatur ergibt sich eine immer stärkere Abschirmung, mit der Ausbildung des Singletts im Grenzfall $T \rightarrow 0$ wird der Spin vollständig kompensiert, sodass eine endliche Suszeptibilität verbleibt. Die Variation des Wechselwirkungsparameters hat gemäß Gleichung (3.28) und (3.27) eine Veränderung der Kondo-Temperatur zur Folge, mit steigendem U wird diese geringer. Entsprechend ergibt sich eine deutliche Abweichung vom Curie-Verhalten bei $U = 4$ erst bei tieferer Temperatur als bei $U = 2$. Außerdem resultiert daraus auch die höhere Sättigungsuszeptibilität.

Abbildung 6.4 zeigt die Spinsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Modell mit drei lokalen Orbitalen und für verschiedene Hybridisierungsstärken. Dabei wurde

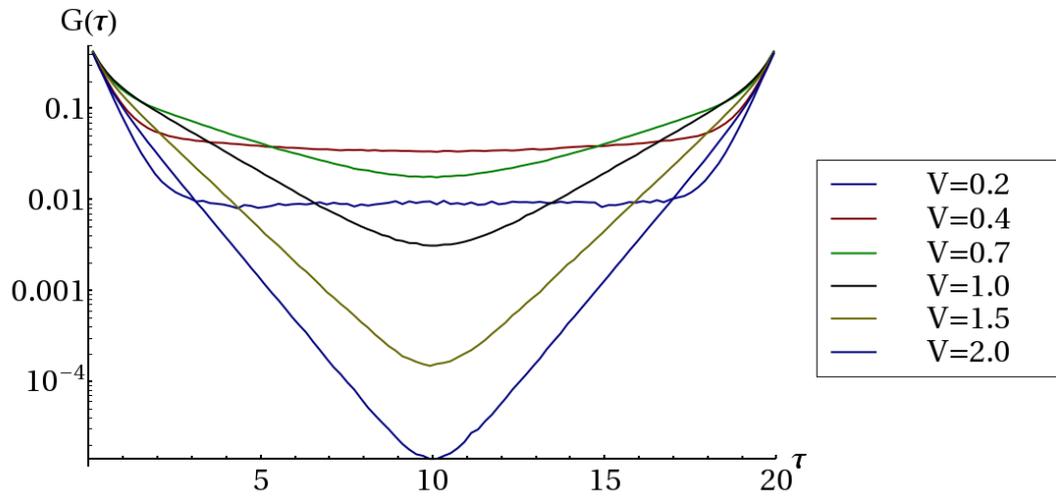


Abbildung 6.2.: $G_{ff}(\tau)$ für die Parameter $N_c = 4, U = 4, \epsilon_f = 0.0, \beta = 20$

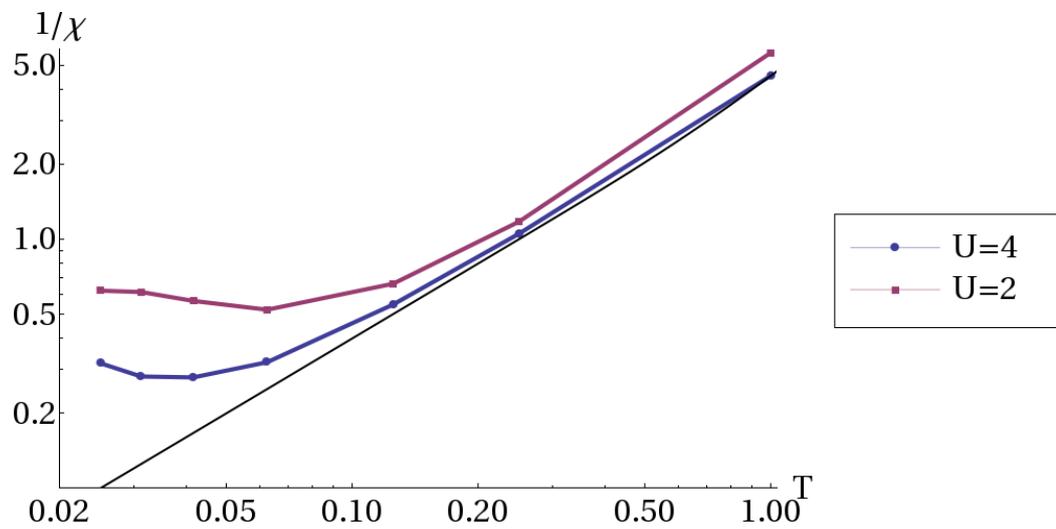


Abbildung 6.3.: Spinsuszeptibilität für die Parameter $N_c = 4, V = 0.4, \epsilon_f = 0.0$, die schwarze Linie zeigt den Verlauf im atomaren, entkoppelten Grenzfall für $U = 4$

ein zweidimensionales Bad mit $N_c = 16 \times 16$ Gitterplätzen gewählt. Im eingezeichneten entkoppelten Fall ($V = 0$) spiegelt sich in der Spinsuszeptibilität die energetische Struktur des lokalen Systems wider. Bei sehr tiefen Temperaturen ist nur das niedrigste Niveau besetzt, sodass sich ein Curie-Verhalten ergibt. Sobald die thermische Energie mit steigender Temperatur vergleichbar mit dem Abstand zwischen den Niveaus wird, werden auch die höheren Niveaus zunehmend häufiger besetzt. Somit erhält man einen Übergangsbereich mit einer komplizierteren Temperaturabhängigkeit, dieser beginnt hier bei $T/t = 0.05$. Bei deutlich höheren Temperaturen sind alle Niveaus gleich besetzt, und es ergibt sich wieder ein Curie-Verhalten. Für $V = 0.3$ folgt der Verlauf im gezeigten Bereich annähernd dem des atomaren Grenzfalls, die Abweichung aufgrund der Hybridisierung ist gering. Für $V = 0.5$ ist die Abschirmung allerdings bereits bei hohen Temperaturen etwas größer. Außerdem ist die Kondo-Temperatur deutlich größer, sodass für niedrigere Temperaturen $T/t < 0.05$ die Abschirmung des lokalen Spins und die Ausbildung des Singletts in Erscheinung tritt.

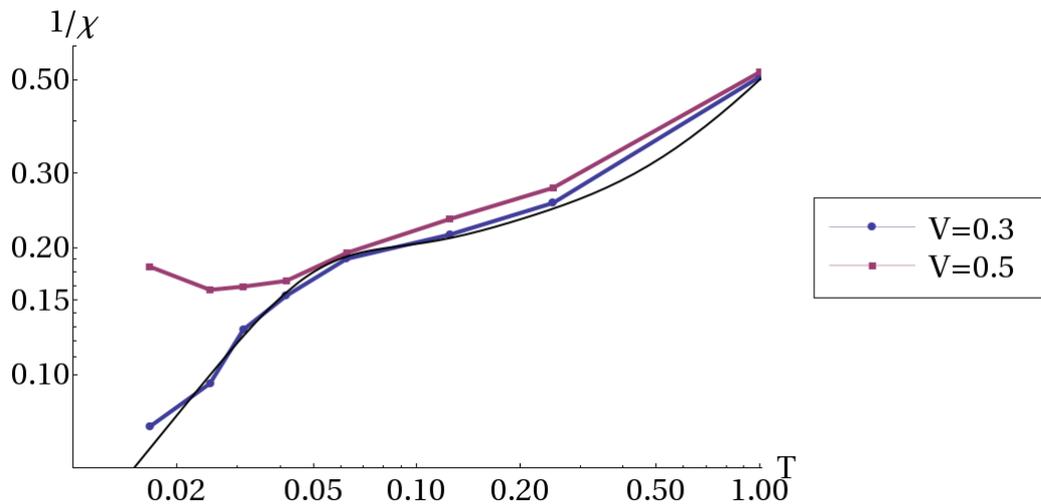


Abbildung 6.4.: Spinsuszeptibilität eines Drei-Orbital-Modell für $U \rightarrow \infty$, $N_c = 16 \times 16$, $\epsilon_0 = -1.0$, $\epsilon_1 = -0.8$, $\epsilon_2 = -0.2$, die schwarze Linie zeigt den Verlauf im atomaren Grenzfall

6.2. DMFT-Approximation für das PAM

Das PAM kann im Rahmen der in Abschnitt 3.6.2 eingeführten DMFT-Approximation auf das SIAM abgebildet werden und damit durch den beschriebenen Strong-Coupling-Algorithmus

numerisch untersucht werden. Durch die Beschreibung mittels einer effektiven Störstelle ergibt sich eine effektive Störstellen-Greenfunktion, die gleich der lokalen f-Gitter-Greenfunktion ist. Aus der daraus erhaltenen Selbstenergie kann man mit Hilfe der Gleichungen (3.40) die Greenfunktionen der c- und f-Elektronen des Gittermodells berechnen.

6.2.1. Greenfunktion

In den Abbildung 6.5 bis 6.7 ist die Entwicklung der Greenfunktionen in Matsubara-Frequenzen mit steigender inverser Temperatur für verschiedene Hybridisierungsstärken dargestellt. Die Störstelle war dabei an ein zweidimensionales Bad von $N_c = 64 \times 64$ Gitterplätzen angekoppelt.

In der f-Greenfunktion $G_{ff}^{(L)}(i\omega_m)$ zeigt sich bei der höchsten Temperatur $\beta = 4$ eine geringe Veränderung mit zunehmendem V , die auf die Verbreiterung der bei $\epsilon_f - U/2$ und $\epsilon_f + U/2$ liegenden, schmalen 4f-Niveaus zurückzuführen ist. Für $V = 0.7$ und $V = 1.0$ sind die Niveaus bereits so stark verbreitert, dass spektrales Gewicht am chemischen Potential $\omega = 0$ vorliegt, wie der Anstieg in Richtung $i\omega_m \rightarrow 0$ andeutet. In der Greenfunktion der Badelektronen $G_{cc}^{(L)}(i\omega_m)$ lässt sich kaum ein Einfluss der Hybridisierung ausmachen.

Bei $\beta = 20$ findet man die obige Beobachtung bestätigen. Für $V = 0.4$ sinkt die Greenfunktion in Richtung $i\omega_m \rightarrow 0$ ab, was auf eine Lücke im Spektrum hindeutet. Gleichzeitig ergeben sich für die Badelektronen bei $V = 1$ die Anzeichen einer Hybridisierungslücke, also ein isolierendes Verhalten.

Bei der niedrigsten betrachteten Temperatur $\beta = 50$ werden diese Trends noch deutlicher. Für die Leitungselektronen könnte sich bei $V = 0.7$ bei etwas tieferen Temperaturen eine Bandlücke ergeben, bei $V = 1$ liegt diese eindeutig vor. Für $V = 0.4$ hat eine qualitative Veränderung in der f-Greenfunktion dahingehend ergeben, dass nun wieder ein leichter Anstieg in Richtung $i\omega_m \rightarrow 0$ zu erkennen ist, was auf die allmähliche Ausbildung der Kondo-Resonanz bei $\omega = 0$ hindeutet.

6.2. DMFT-Approximation für das PAM

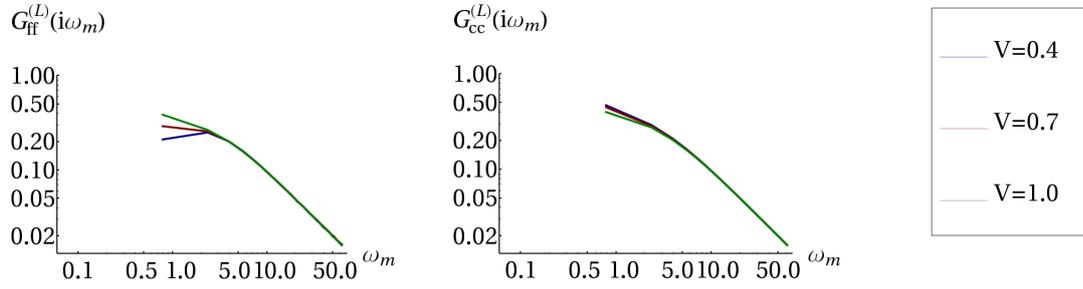


Abbildung 6.5.: Greenfunktion des PAM, $N_c = 64 \times 64$, $U = 4$, $V = 0.4$, $\epsilon_f = 0.0$, $\beta = 4$

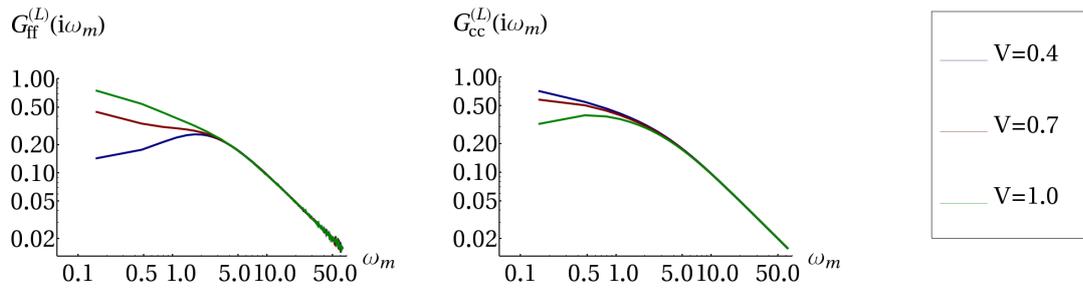


Abbildung 6.6.: Greenfunktion des PAM, $N_c = 64 \times 64$, $U = 4$, $V = 0.7$, $\epsilon_f = 0.0$, $\beta = 20$

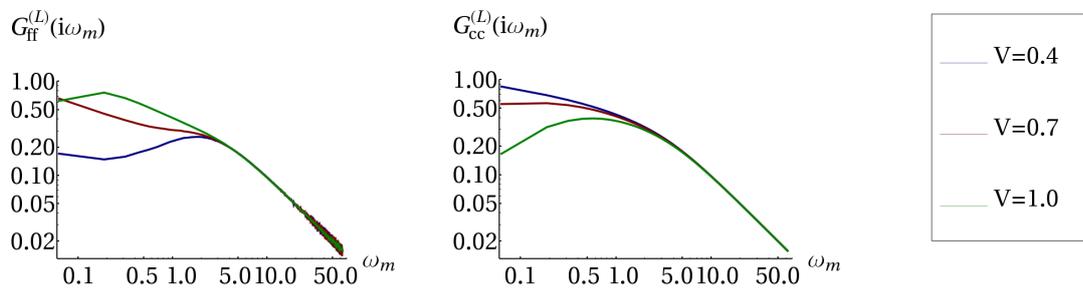


Abbildung 6.7.: Greenfunktion des PAM, $N_c = 64 \times 64$, $U = 4$, $V = 1.0$, $\epsilon_f = 0.0$, $\beta = 50$

7. Ausblick

Die Hybridisierungsentwicklung der Zustandssumme zur CTQMC-Simulation von Modellsystemen für stark korrelierte Materialien hat sich als eine sehr gut geeignete Methode erwiesen, um Systeme mit großer lokaler Coulomb-Wechselwirkung zu simulieren.

Aus den gewonnenen Greenfunktionen soll mit Hilfe einer Methode zur analytischen Fortsetzung wie dem stochastischen Maximum-Entropy-Verfahren [6] die Spektralfunktion extrahiert werden, um diese mit Daten aus PES-Experimenten vergleichen zu können. Damit hätte man außerdem direkten Zugriff auf die Kondo-Resonanz, und könnte ihre Ausbildung in den betrachteten Parameterregimen besser verfolgen. Abbildung 7.1 zeigt auf diese Art gewonnene k -abhängige Spektralfunktionen für die Cer-Verbindung CePt_5 für zwei verschiedene Temperaturen. Im Vergleich der Darstellungen lassen sich gut die bei $T = 11.6\text{K}$ am chemischen

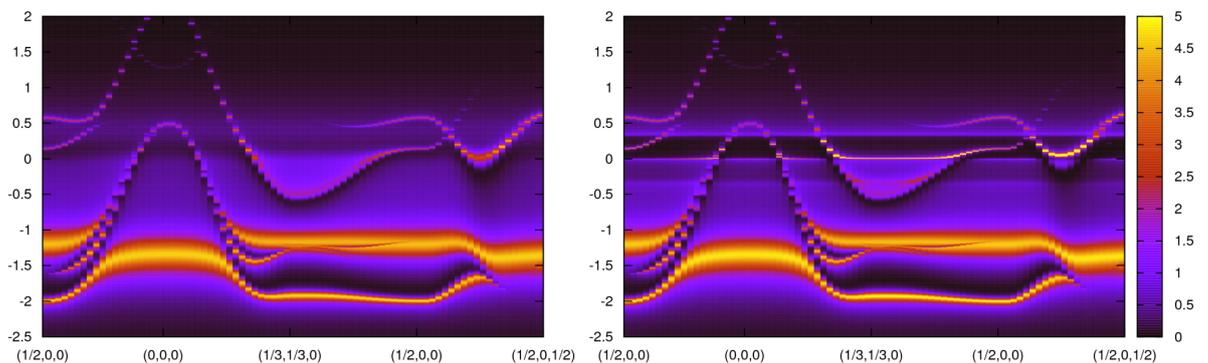


Abbildung 7.1.: k -aufgelöste 4f-Spektralfunktion von CePt_5 aus NCA-Berechnungen, Links: $T = 1160\text{K}$, Rechts: $T = 11.6\text{K}$, aus [4]

Potential entstandenen Zustände erkennen, aus denen die Kondo-Resonanz resultiert. Aus der sehr flachen Dispersion resultiert eine sehr große effektive Masse dieser Quasiteilchen.

Das PAM könnte noch ausführlicher im Rahmen der DMFT-Approximation untersucht werden. Zur Untersuchung von Modellsystemen wie dem Anderson-Modell wurden neben der besprochenen Methode und ähnlichen Ansätzen zur numerischen Simulation auch approximative Methoden wie die Non-Crossing-Approximation (NCA) entwickelt. Diese liefert für Temperaturen oberhalb der Kondo-Temperatur gute Ergebnisse für die Spektralfunktion und

andere interessante Größen. Die verwendete Näherung wird allerdings unterhalb der Kondo-Temperatur ungültig. Um die Güte der Ergebnisse aus NCA-Berechnungen einschätzen zu können, soll ein direkter Vergleich mit der in dieser Arbeit behandelten CTQMC-Methode durchgeführt werden.

Von Interesse könnte weiterhin die mögliche Entstehung von magnetischer Ordnung sein. Um diese beobachten zu können, ist eine Erweiterung des Verfahrens auf Cluster von Störstellen nötig, damit im Rahmen einer Verallgemeinerung der DMFT auf Cluster räumliche Fluktuationen berücksichtigt werden könnten. Dies würde eine umfassendere Charakterisierung der beobachteten Phasen erlauben, insbesondere im Hinblick auf Symmetriebrechungen.

A. Fast Matrix Updates

Das Matrix-Determinanten-Lemma

$$\det(A + UV^T) = \det(1 + V^T A^{-1} U) \det(A) \quad (\text{A.1})$$

und die Sherman-Morrison-Woodbury-Formel [7]

$$(A + UV^T)^{-1} = A^{-1} - A^{-1} U (1 + V^T A^{-1} U)^{-1} V^T A^{-1} \quad (\text{A.2})$$

geben an, wie sich eine Matrix und ihre Determinante verändern, wenn man an ihrer inversen Matrix ein Update vom Rang k vornimmt, wenn sich also Werte in insgesamt k Spalten oder Zeilen verändern. Diese Veränderung erreicht man durch Addition des Produkts UV^T . Im einfachsten Fall sind U und V Vektoren, sodass $1 + V^T A^{-1} U$ eine Zahl ist. Im Allgemeinen sind U und V jedoch $n \times k$ -Matrizen, dann ergibt dieser Ausdruck eine $k \times k$ -Matrix.

Durch Hinzufügen, Entfernen oder Verschieben von Operatoren oder Operatorpaaren ergibt sich eine Veränderung der Matrix $\Delta_{ij} = \Delta_{\alpha_i \alpha_j \sigma_i \sigma_j}(\tau_i - \tau'_j)$ gemäß:

$$\Delta' = \tilde{\Delta} + U_1 V_1^T + U_2 V_2^T \quad (\text{A.3})$$

wobei $\tilde{\Delta}$ im Fall des Hinzufügens die um k Spalten und Zeilen ergänzte Matrix ist:

$$\tilde{\Delta} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \mathbb{1}_{k \times k} \end{pmatrix}$$

In der Simulation wird die Inverse dieser Matrix, $M = \Delta^{-1}$ gespeichert. Aus (A.1) und (A.2) kann für

$$M' = (\tilde{\Delta} + U_1 V_1^T + U_2 V_2^T)^{-1} = (\tilde{M}^{-1} + U_1 V_1^T + U_2 V_2^T)^{-1}$$

die folgenden Beziehungen für die Determinante und die Einträge von M' hergeleitet werden, wobei die Abkürzung $\alpha = 1 + V_1^T \tilde{M} U_1$ verwendet wird:

$$\det(M'^{-1}) = \det(M^{-1}) \det(\alpha - V_2^T \tilde{M} U_1) \quad (\text{A.4})$$

$$M' = \tilde{M} - \tilde{M} U_1 \alpha^{-1} V_1^T - (U_2 - \tilde{M} U_1 \alpha^{-1})(1 - V_2^T \tilde{M} \alpha^{-1} U_1)^{-1} (V_2^T \tilde{M} - V_2^T \tilde{M} U_1 \alpha^{-1} V_1^T) \quad (\text{A.5})$$

B. Skalierung

Die mittlere Störungsordnung erhält man unter Verwendung von (4.15) und (4.17) durch

$$\begin{aligned}
\langle k \rangle &= \frac{Z_{loc}}{Z} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{k}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau'_1 \cdots d\tau_k d\tau'_k \times \\
&\quad \times \sum_{\{\alpha, \alpha', \sigma\}} \langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\tau'_1) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}^\dagger(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \rangle_{loc} \times \\
&\quad \times \Delta_{\alpha_1 \alpha'_1}(\tau_1 - \tau'_1) \cdots \Delta_{\alpha_k \alpha'_k}(\tau_k - \tau'_k) \\
&= \int_0^\beta d\tau d\tau' \sum_{a, a', s} \frac{Z_{loc}}{Z} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 d\tau'_1 \cdots d\tau_k d\tau'_k \times \\
&\quad \times \sum_{\{\alpha, \alpha', \sigma\}} \langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{\alpha_1 \sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{f}_{\alpha'_1 \sigma'_1}(\tau'_1) \cdots \hat{f}_{\alpha_k \sigma_k}^\dagger(\tau_k) \hat{f}_{\alpha'_k \sigma'_k}(\tau'_k) \hat{f}_{as}^\dagger(\tau) \hat{f}_{a's}(\tau') \rangle_{loc} \times \\
&\quad \times \Delta_{\alpha_1 \alpha'_1}(\tau_1 - \tau'_1) \cdots \Delta_{\alpha_k \alpha'_k}(\tau_k - \tau'_k) \Delta_{aa'}(\tau - \tau')
\end{aligned}$$

Das innere Integral ergibt gerade den Erwartungswert $\langle \hat{T}_\tau \hat{f}_{as}^\dagger(\tau) \hat{f}_{a's}(\tau') \rangle$, welcher die Greenfunktion definiert. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}
\langle k \rangle &= \beta \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} \int_0^\beta d\tau G_{\alpha\alpha'}(\tau) \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau) \\
&= \sum_m \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} G_{\alpha\alpha'}(i\omega_m) \Delta_{\alpha\alpha'}(-i\omega_m)
\end{aligned}$$

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Aufspaltung der 4f-Niveaus in Cer	12
2.2.	f-Spektralfunktion des Anderson-Modell	13
2.3.	f-Spektralfunktion und PES-Spektren von CeCu_2Si_2	14
3.1.	Widerstandskurven verschiedener Mo-Nb-Legierungen	21
3.2.	inverse Suzeptibilität des SIAM	22
3.3.	Spektralfunktion des symmetrischen SIAM	23
3.4.	Bandstruktur des PAM im korrelierten Grenzfall	27
3.5.	Zustandsdichte des PAM im korrelierten Grenzfall	27
3.6.	Selbstkonsistenz-Zyklus in der DMFT-Approximation	28
5.1.	Doppelbesetzung, Konvergenz des Messergebnisses zum exakten Wert	38
5.2.	Doppelbesetzung für verschiedene Hybridisierungsstärken	39
5.3.	Vergleich der Greenfunktion aus QMC und ED	40
5.4.	Störstellen-Greenfunktion für ein Zwei-Orbital-Modell	40
5.5.	Störstellen-Greenfunktion in Matsubara-Frequenzen	41
5.6.	Selbstenergie in Matsubara-Frequenzen, ein lokales Orbital	42
5.7.	Selbstenergie in Matsubara-Frequenzen, zwei lokales Orbital	42
5.8.	Histogramm der Störungsordnung für verschiedene Parameter	43
5.9.	Skalierung der mittleren Störungsordnung mit V	44
5.10.	Skalierung der mittleren Störungsordnung mit U	44
5.11.	Skalierung der mittleren Störungsordnung mit der inversen Temperatur β	45
6.1.	Störstellen-Greenfunktion für $U/t = 0 - 8$	47
6.2.	Störstellen-Greenfunktion für $V/t = 0.2 - 2.0$	48
6.3.	Spinsuszeptibilität des SIAM	48
6.4.	Spinsuszeptibilität eines Drei-Orbital-Modell	49
6.5.	Greenfunktion des PAM aus DMFT, $V = 0.4$	51
6.6.	Greenfunktion des PAM aus DMFT, $V = 0.7$	51
6.7.	Greenfunktion des PAM aus DMFT, $V = 1.0$	51

7.1. k-aufgelöste 4f-Spektralfunktion von CePt₅ 52

Literaturverzeichnis

- [1] ALLEN, J. W.: *The Kondo Resonance in Electron Spectroscopy*. Journal of the Physical Society of Japan, 74:34–48, 2005.
- [2] ALTLAND, A. und B. SIMONS: *Condensed Matter Field Theory*. Cambridge Univ. Press, 2006.
- [3] ANDERSON, P. W.: *Localized Magnetic States in Metals*. Physical Review, 124:41–53, 1961.
- [4] ASSAAD, F. F. schriftliche Mitteilung.
- [5] BAUER, E. und M. ROTTER: *Magnetism of complex metallic alloys: crystalline electric field effects*. script for a lecture given at CMA Euroschool 2007, May 2007.
- [6] BEACH, K. S. D.: *Identifying the maximum entropy method as a special limit of stochastic analytic continuation*. ArXiv Condensed Matter e-prints, 2004.
- [7] BROOKES, M.: *The Matrix Reference Manual*. <http://www.ee.ic.ac.uk/hp/staff/dmb/matrix/>, 2005.
- [8] GEORGES, A., G. KOTLIAR, W. KRAUTH und M. J. ROZENBERG: *Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions*. Reviews of Modern Physics, 68:13–125, 1996.
- [9] GRENZBACH, C., F. B. ANDERS, G. CZYCHOLL und T. PRUSCHKE: *Transport properties of heavy-fermion systems*. Physical Review B, 74:195119, 2006.
- [10] GULL, E., P. WERNER, A. MILLIS und M. TROYER: *Performance analysis of continuous-time solvers for quantum impurity models*. Physical Review B, 76:235123, 2007.
- [11] HAULE, K.: *Quantum Monte Carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base*. Physical Review B, 75:155113, 2007.

- [12] HEWSON, A.: *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge Univ. Press, 1997.
- [13] ISIDORI, A., D. ROOSEN, L. BARTOSCH, W. HOFSTETTER und P. KOPIETZ: *Spectral function of the Anderson impurity at finite temperatures*. Physical Review B, 81:235120, 2010.
- [14] JANKE, W.: *Statistical Analysis of Simulations: Data Correlations and Error Estimation*. In: GROTENDORST, J., D. MARX und A. MURAMATSU (Hrsg.): *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, S. 423–445. John von Neumann Institute for Computing, 2002. Lecture Notes.
- [15] LIPPARINI, E.: *Modern Many-Particle Physics*. World Scientific, 2008.
- [16] MAHAN, G. D.: *Many-particle physics*. Plenum Press, 1993.
- [17] MATSUBARA, T.: *A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics*. Progress of Theoretical Physics, 14:351–378, 1955.
- [18] NEAL, R. M.: *Probabilistic Inference Using Markov Chain Monte Carlo Methods*. Technical Report CRG-TR-93-1, Department of Computer Science, University of Toronto, 1993. www.cs.toronto.edu/pub/radford/review.pdf.
- [19] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik – Viel-Teilchen-Theorie*. Springer, 2009.
- [20] REINERT, F., D. EHM, S. SCHMIDT, G. NICOLAY, S. HÜFNER, J. KROHA, O. TROVARELLI und C. GEIBEL: *Temperature Dependence of the Kondo Resonance and Its Satellites in CeCu₂Si₂*. Physical Review Letters, 87:106401, Aug 2001.
- [21] RUBTSOV, A. N., V. V. SAVKIN und A. I. LICHTENSTEIN: *Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions*. Phys. Rev. B, 72:035122, 2005.
- [22] SARACHIK, M. P., E. CORENZWIT und L. D. LONGINOTTI: *Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re Alloys Containing 1% Fe*. Physical Review, 135:A1041—A1045, 1964.
- [23] WERNER, P., A. COMANAC, L. DE MEDICI, M. TROYER und A. J. MILLIS: *Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models*. Physical Review Letters, 97:076405, 2006.
- [24] WERNER, P. und A. J. MILLIS: *Hybridization expansion impurity solver: General formulation and application to Kondo lattice and two-orbital models*. Physical Review B, 74:155107, 2006.
- [25] WILSON, K. G.: *The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem*. Reviews of Modern Physics, 47:773–840, 1975.

Eidesstattliche Erklärung

Gemäß § 21 Absatz 10 der allgemeinen Studien- und Prüfungsordnung vom 28. September 2007 für die Bachelor- und Masterstudiengänge an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg erkläre ich hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Arbeit bisher oder gleichzeitig keiner anderen Prüfungsbehörde unter Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt habe.

Würzburg, 29.09.2010

Ort, Datum

Jan Werner