

Theoretische Untersuchung magneto-resistiver Manganate

– Modelle und Methoden –

Von der Universität Bayreuth
genehmigte Abhandlung
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Alexander Weiße

- 1. Gutachter: Prof. Dr. H. Fehske
- 2. Gutachter: Prof. Dr. W. Pesch
- 3. Gutachter: Prof. Dr. D. Ihle

Tag der Einreichung: 1. August 2002
Tag des Kolloquiums: 28. Oktober 2002

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Mikroskopische Beschreibung gemischtvalenter Manganoxide	9
1.1 Die Kristallstruktur	9
1.2 Die kubische Punktsymmetriegruppe O_h	10
1.3 Die lokale elektronische Struktur	12
1.3.1 Das kubische Kristallfeld	13
1.3.2 Coulomb-Wechselwirkung und Racah-Parameter	14
1.3.3 Der ionische Grundzustand	16
1.4 Mikroskopischer elektronischer Transport	17
1.5 Doppelaustausch	18
1.5.1 Das quantenmechanische Modell auf dem Gitter	18
1.5.2 Molekularfeldnäherungen	22
1.5.3 Der Grenzfall klassischer Spins	23
1.5.4 Numerische Beispiele	25
1.6 Elektronische Wechselwirkungen zweiter Ordnung	27
1.6.1 Die Matrixelemente von H_t	27
1.6.2 Der elektronische Hamilton-Operator	29
1.7 Elektron-Phonon-Wechselwirkung	32
2 Einfluß des Gitters auf Spin- und Orbital-Korrelationen	35
2.1 Modellsystem und Numerik	35
2.2 Undotierte Manganate	36
2.3 Schwache Dotierung	42
2.4 Mittlere Dotierung	45
2.5 Diskussion	47
3 Zwei-Phasen-Modelle für den Metall-Isolator-Übergang	49
3.1 Motivation	49
3.2 Zwei-Phasen-Modell	50
3.2.1 Die delokalisierte Zener-Phase	50
3.2.2 Die lokalisierte polaronische Phase	52
3.2.3 Selbstkonsistenz-Gleichungen	53
3.3 Numerische Ergebnisse	54
3.4 Alternative Modelle koexistierender Phasen	58
3.4.1 Phasen unterschiedlicher Ladung	59

3.4.2	Superparamagnetismus	61
3.5	Diskussion	65
4	Unordnung und Lokalisierung	67
4.1	Quanten-Perkolation	67
4.2	Unordnung im klassischen Doppelaustausch-Modell	71
4.3	Optische Leitfähigkeiten	72
4.4	Diskussion	74
	Zusammenfassung	77
A	Kopplungskoeffizienten der kubischen Gruppe O	81
B	Doppelaustausch zwischen zwei Gitterplätzen	85
C	Optimierung phononischer Basiszustände mit Dichtematrix-Verfahren	89
C.1	Grundlagen von Dichtematrix-Methoden	89
C.2	Optimale phononische Basiszustände	90
C.3	Konvergenzverhalten	93
	Literaturverzeichnis	101

Einleitung

Gemischivalente Manganoxide mit Perowskit-Struktur werden seit etwa fünfzig Jahren [58, 133] untersucht, dennoch sind viele ihrer bemerkenswerten Eigenschaften bisher nur unvollständig verstanden. Durch die Kombination verschiedener seltener Erden R und Erdalkalimetalle A kann eine große Zahl von Verbindungen der chemischen Zusammensetzung $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ synthetisiert werden, für die man in Abhängigkeit von der Dotierung x und der Temperatur T reichhaltige magnetische, elektronische und kristallographische Phasendiagramme beobachtet (siehe Abbildung 0.1). Ausgangspunkt für die Beschäftigung mit derartigen Manganaten waren zunächst der bei kleinen bis mittleren Dotierungen ($0.2 \lesssim x \lesssim 0.5$) auftretende Ferromagnetismus und mögliche technische Anwendungen. Darüber hinaus wurden wichtige physikalische Konzepte, beispielsweise der sogenannte Doppelaustausch [136, 7], im Rahmen der theoretischen Behandlung dieser Systeme entwickelt.

Das Interesse an Manganaten belebte sich erneut, als etwa um 1990 qualitativ hochwertige dünne Filme hergestellt werden konnten, die in der Umgebung der ferromagnetischen Ordnungstemperatur T_C einen sehr großen, negativen Magnetowiderstand zeigen [71, 45, 18] (siehe Abbildung 0.1). Unter dem Einfluß starker äußerer Magnetfelder ($H \approx 5$ T) kann sich der elektrische Widerstand dieser Filme im Extremfall um einen Faktor $R(0)/R(H) \approx 1000$ ändern [57]. Typische Werte für drei-

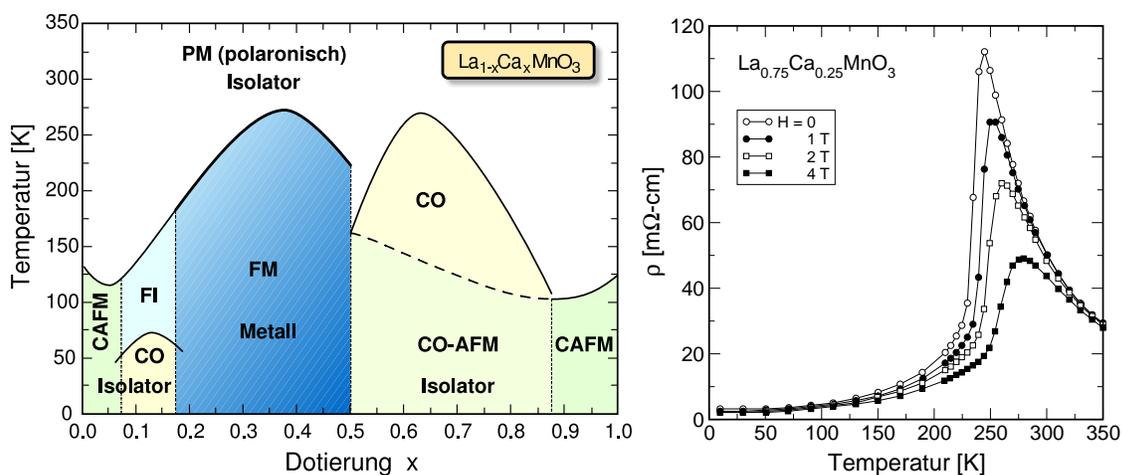


Abbildung 0.1: Schematisches Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [114, 91, 83] sowie Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei $x = 0.25$ [114]. Abkürzungen: AFM = Antiferromagnet, CAFM = verkanteter Antiferromagnet, CO = Ladungsordnung, FI = ferromagnetischer Isolator, FM = Ferromagnet, PM = Paramagnet.

dimensionale Proben liegen bei $R(0)/R(H) \approx 2$. Zur Abgrenzung dieses Effekts von dem schwächeren, sogenannten „riesigen Magnetowiderstand“ (GMR¹), der in verschiedenen metallischen Schichtsystemen beobachtet wird [40, 10], etablierte sich kurz darauf die Bezeichnung „Kolossaler Magnetowiderstand“ (CMR²) [57, 82]. Insbesondere die Hoffnung auf vielfältige Anwendbarkeit für Sensoren oder magnetische Datenspeicher setzte intensive Forschungstätigkeit in Gang. In jüngster Zeit werden Manganate auch im Zusammenhang mit Spin-Elektronik diskutiert, da sich herausstellt, daß deren ferromagnetisch metallische Phase möglicherweise als Quelle spinpolarisierter Ladungsträger geeignet ist.

Unabhängig vom technologischen Potential können am Beispiel dotierter Manganate aber auch zahlreiche grundlegende Probleme der Festkörperphysik untersucht werden. Einerseits spielen, wie bei vielen Übergangsmetallverbindungen, orbitale Freiheitsgrade und elektronische Korrelationen eine wesentliche Rolle, für die eine Beschreibung im Sinne des Einteilchen-Bandbildes häufig nicht ausreicht. Andererseits zeichnen sich die Manganate durch eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Verbindung mit hohen Teilchendichten aus [83]. Die große Variabilität der Materialfamilie erlaubt es, diesen bisher nur wenig verstandenen Grenzfall innerhalb eines weiten Parameterbereichs zu charakterisieren.

Kapitel 1 dieser Arbeit bietet eine detaillierte Einführung in die mikroskopische Beschreibung der dotierten Manganate. Ausgehend von der Kristallstruktur und ihren Symmetrien wird zunächst die von der Coulomb-Wechselwirkung dominierte lokale elektronische Struktur vorgestellt, die die Basis für die Ableitung eines mikroskopischen Modells der Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung bildet. Die folgenden Abschnitte orientieren sich an einer Störungsentwicklung im elektronischen Transport, deren erste Ordnung auf die bereits erwähnte Doppelaustausch-Wechselwirkung führt. Einen Schwerpunkt bildet die systematische Herleitung eines quantenmechanischen Doppelaustausch-Modells für ein ausgedehntes Gitter und dessen effiziente Formulierung mit Hilfe von Schwinger-Bosonen [129]. Die Wechselwirkungen zweiter Ordnung wurden bisher nur für undotierte Manganate ($x = 0$) vollständig ausgearbeitet [32]. In einem weiteren Abschnitt werden deshalb entsprechende Verallgemeinerungen für den Fall endlicher Dotierung ($x > 0$) entwickelt. Die Vorstellung von Modellen für die Kopplung zwischen elektronischem System und Kristallgitter schließt das Kapitel ab.

Der größte Teil der bislang publizierten theoretischen Arbeiten über die magnetoresistiven Manganate basiert auf stark vereinfachten mikroskopischen Modellen, die zum Teil numerisch exakt, meist aber im Rahmen von Molekularfeldnäherungen gelöst werden. Insbesondere wurde die Dynamik des Gitters in keinem Fall berücksichtigt. In Kapitel 2 wird das zuvor abgeleitete mikroskopische Modell einschließlich der enthaltenen Phonodynamik mit Methoden der exakten, numerischen Diagonalisierung auf einem kleinen endlichen Cluster untersucht [126]. Im Vordergrund stehen dabei Verbindungen mit niedriger bis mittlerer Dotierung ($0 \leq x \leq 0.5$), die

¹giant magneto-resistance

²colossal magneto-resistance

sich durch eine besonders ausgeprägte Konkurrenz verschiedener Phasen und Wechselwirkungen auszeichnen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen geben einen detaillierten Einblick in das komplexe Zusammenspiel von Spin-, Orbital-, Ladungs- und Gitterfreiheitsgraden, das die Physik der Manganate prägt. Es wird deutlich, wie die Kopplung an das Gitter orbitale Korrelationen und die Dynamik der Ladungsträger beeinflusst und dadurch auch die magnetischen Eigenschaften verändert. Trotz der Beschränkung auf kleine endliche Cluster konnte ein solches kompliziertes System erst nach Implementierung neuartiger Dichtematrix-Verfahren [128, 131] untersucht werden, die in Anhang C vorgestellt werden.

Die metallische Phase der Manganate unterscheidet sich in vieler Hinsicht von gewöhnlichen Metallen. Insbesondere deuten zahlreiche Experimente auf intrinsische Inhomogenitäten und eine Koexistenz verschiedenartiger Bereiche innerhalb einer Probe auch bei tiefen Temperaturen hin [26]. Die in Kapitel 1 ausgearbeiteten mikroskopischen Modelle sind zu komplex, um daraus derartige Eigenschaften oder andere temperaturabhängige Größen abzuleiten. In Kapitel 3 werden deshalb vereinfachte, phänomenologische Modelle für die metallischen Phase vorgestellt, die auf einer Balance zwischen ferromagnetisch leitfähigen und polaronisch isolierenden Bereichen basieren und ein qualitatives Verständnis des Metall-Isolator-Übergangs erlauben [130].

Die Inhomogenität der metallischen Phase stellt darüber hinaus einen Bezug zu einem alten Unordnungsproblem, dem sogenannten Quanten-Perkolations-Modell [66], her. Auch das Doppelaustausch-Modell beschreibt im Limes klassischer Spins die Bewegung freier Teilchen unter dem Einfluß zufälliger Transferamplituden. Beide Modelle werden in Kapitel 4 numerisch untersucht [127]. Dabei wird überprüft, ob polynomiale Entwicklungen in Verbindung mit Maximum-Entropie-Verfahren [116, 115] zur Berechnung der lokalen Zustandsdichte geeignet sind, deren Statistik die Lokalisierungseigenschaften elektronischer Wellenfunktionen eines wechselwirkungsfreien, ungeordneten Systems charakterisiert [4, 123].

1 Mikroskopische Beschreibung gemischtvalenter Manganoxide

Sowohl die elektronischen als auch die magnetischen Eigenschaften gemischtvalenter Manganate sind von einem engen Zusammenspiel vieler Freiheitsgrade geprägt. Die Coulomb-Wechselwirkung und eine starke Hundische Kopplung zwischen den d -Elektronen des Mangan führen zur Bildung lokalisierter Spins, während die Kristallstruktur und ihre Symmetrien orbitale Freiheitsgrade definieren. Letztere wiederum koppeln an Verzerrungen des Gitters, das heißt an phononische Freiheitsgrade. Nach einer Einführung zur Kristallstruktur, zu Symmetrien und zur lokalen elektronischen Struktur wird in diesem Kapitel ein mikroskopischer Hamilton-Operator abgeleitet, der die wichtigsten Wechselwirkungen vollständig beschreibt.

1.1 Die Kristallstruktur

Die Kristallstruktur dotierter Manganate der Zusammensetzung $R_{1-x}A_xMnO_3$ entspricht in guter Näherung der des Minerals Perowskit, $CaTiO_3$. Wie in Abbildung 1.1 illustriert, sind Mangan-Ionen an den Ecken einer nahezu kubischen Einheitszelle von je sechs Sauerstoff-Ionen auf deren Kanten umgeben, während das Zentrum der Zelle von einem Seltenerd-Ion R oder einem Erdalkali-Ion A ausgefüllt ist. Der Jahn-Teller-Effekt [52], dem Mn^{3+} -Ionen in kubischer Umgebung ausgesetzt sind, führt bei schwacher Dotierung und niedrigen Temperaturen zu einer kooperativen Verzerrung des Gitters und damit zu einer Abweichung von der idealen, kubischen Struktur. Darüber hinaus kann eine Inkompatibilität der ionischen Radien eine Verdrehung der Sauerstoff-Oktaeder hervorrufen, die das Mangan umgeben. Die resultierenden orthorhombischen, trigonalen oder monoklinen Kristallstrukturen besitzen entsprechend niedrigere Symmetrie. Eine Übersicht über die vielfältigen kristallographischen Phasen dotierter Manganate und Hinweise auf weiterführende Literatur geben Coey, Viret und von Molnár [23].

Abbildung 1.2 zeigt als Beispiel die bei tiefen Temperaturen deutlich verzerrte Struktur von $LaMnO_3$, bei der sich einerseits die Gitterkonstanten entlang aller Symmetrieachsen unterscheiden und andererseits die Sauerstoff-Oktaeder gegeneinander verkippt sind. Wird die Verbindung mit Strontium dotiert, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, gleichen

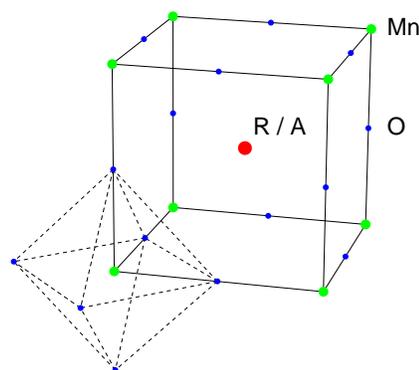


Abbildung 1.1: Die Perowskit-Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$).

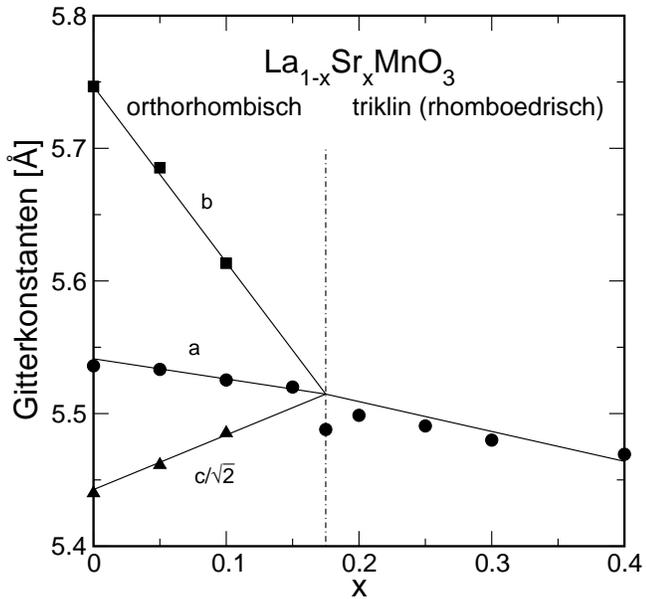
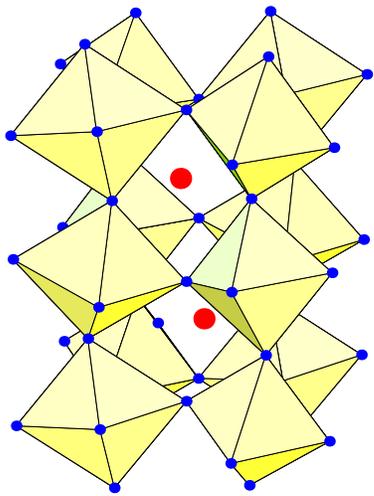


Abbildung 1.2: Links: Jahn-Teller-verzerrte Struktur von LaMnO_3 bei $T = 1.5 \text{ K}$ (orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$) [92]. Rechts: Veränderung der Gitterkonstanten mit Sr-Dotierung und Übergang zur triklinen Phase (Raumgruppe $R\bar{3}c$) [125].

sich die Bindungslängen einander an, bis schließlich bei $x \approx 0.175$ die kooperative Verzerrung gänzlich verschwindet und das System von einer orthorhombischen Phase zu einer triklinen übergeht [125, 92]. Eine ähnliche strukturelle Veränderung tritt auch bei Erhöhung der Temperatur auf [108].

Zur theoretischen Beschreibung der Manganate wird im folgenden von der idealen Perowskit-Struktur und den zugehörigen Symmetrien ausgegangen. Abweichungen von dieser Struktur werden dem Modellsystem durch Einbeziehung dynamischer Gitterfreiheitsgrade erlaubt.

1.2 Die kubische Punktsymmetriegruppe O_h

Die kubische Symmetrie der Mangan-Plätze innerhalb der Perowskit-Struktur bewirkt eine spezifische Kristallfeldaufspaltung der für den Ladungstransport und den Magnetismus verantwortlichen elektronischen d -Niveaus und definiert die für alle Wechselwirkungen bedeutsamen orbitalen Freiheitsgrade. Es erscheint also zweckmäßig, zunächst die Eigenschaften der Punktgruppe eines Würfels kurz zusammenzustellen. Eine ausführlichere Einführung in die Gruppentheorie bieten verschiedene Lehrbücher [73, 39].

Die in Schönfliescher Notation¹ mit O_h bezeichnete Gruppe umfasst 48 Symmetrioperationen, die beispielsweise durch Kombination der in Tabelle 1.1 angegebenen Drehungen und der Inversion erzeugt werden können. Da die Inversion mit den

¹Die äquivalente Bezeichnung nach Hermann-Mauguin lautet $m\bar{3}m$.

Operation	Symbol	Koordinatentransformation
Inversion	I	$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$
4-zählige Drehung um die x-Achse	C_4^x	$(x, y, z) \rightarrow (x, -z, y)$
4-zählige Drehung um die z-Achse	C_4^z	$(x, y, z) \rightarrow (-y, x, z)$
3-zählige Drehung um die Raumdiagonale	C_3^d	$(x, y, z) \rightarrow (z, x, y)$

Tabelle 1.1: Vier Symmetrieoperationen, die die Gruppe O_h generieren, zugehörige, von der Schönflieschen Notation abgeleitete Kürzel und Wirkung der Operationen auf den Ortsvektor (x, y, z) .

Drehungen vertauscht, kann die Gruppe O_h als direktes Produkt der von der Inversion erzeugten Gruppe C_i und der nur von den Drehungen erzeugten Gruppe O dargestellt werden, $O_h = O \otimes C_i$. Die Gruppe C_i hat zwei eindimensionale irreduzible Darstellungen mit den Charakteren 1 und -1 . Dies entspricht der Tatsache, daß sich jede Funktion als Summe einer unter Inversion geraden und einer ungeraden Funktion schreiben läßt. Dementsprechend besitzt die Gruppe O_h genau doppelt so viele irreduzible Darstellungen wie O . Zu jeder Darstellung von O gibt es je eine gerade und eine ungerade Darstellung von O_h . Die Gruppe O hat zwei eindimensionale (A_1 und A_2), eine zweidimensionale (E) und zwei dreidimensionale (T_1 und T_2) irreduzible Darstellungen. Tabelle 1.2 listet diese Darstellungen, die zugehörigen Basisfunktionen und deren Transformationsverhalten unter Verwendung der Notation von Griffith [39] auf.

Bildet man das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen beziehungsweise der zugrundeliegenden Hilberträume, so ergibt sich eine neue, meist reduzible Darstellung, die wieder in die bekannten irreduziblen Darstellungen zerlegt werden kann. Mit Hilfe passender Kopplungskoeffizienten können auf diese Weise aus einem gegebenen Satz von Basisfunktionen neue Basisfunktionen auf dem Produktraum konstruiert werden. Das bekannteste Beispiel für ein derartiges Vorgehen ist die Kopplung zweier Spins zu Eigenzuständen des Gesamtspins. Die Kopplungskoeffizienten heißen in diesem Falle Clebsch-Gordan-Koeffizienten [76].

Bezogen auf die Gruppe O kann man beispielsweise das Produkt $E \otimes T_1$ bilden. Es ergibt sich eine sechsdimensionale Darstellung, die in T_1 und T_2 zerfällt. Wendet man die Generatoren der Gruppe auf die einzelnen Faktoren an, so erkennt man leicht, daß die Funktionen

$$\begin{aligned}
 x' &= -\frac{1}{2}\theta \otimes x + \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon \otimes x \\
 y' &= -\frac{1}{2}\theta \otimes y - \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon \otimes y \\
 z' &= \theta \otimes z
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Darstellung	Basis	Beispiel	C_4^z	C_4^x	C_3^d
A_1	a_1	1	a_1	a_1	a_1
A_2	a_2	xyz	$-a_2$	$-a_2$	a_2
E	θ	$3z^2 - r^2$	θ	$-\frac{1}{2}\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon$	$-\frac{1}{2}\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon$
	ε	$x^2 - y^2$	$-\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta + \frac{1}{2}\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{1}{2}\varepsilon$
T_1	x	x	y	x	y
	y	y	$-x$	z	z
	z	z	z	$-y$	x
T_2	ξ	yz	$-\eta$	$-\xi$	η
	η	zx	ξ	$-\zeta$	ζ
	ζ	xy	$-\zeta$	η	ξ

Tabelle 1.2: Die fünf irreduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe O , die gebräuchlichen Bezeichnungen sowie Beispiele zugehöriger Basisfunktionen und deren Transformationsverhalten unter der Wirkung der Generatoren der Gruppe. Man beachte, daß hier die Funktionen gedreht werden, nicht das Koordinatensystem.

und

$$\begin{aligned}
\xi' &= -\frac{\sqrt{3}}{2}\theta \otimes x - \frac{1}{2}\varepsilon \otimes x \\
\eta' &= \frac{\sqrt{3}}{2}\theta \otimes y - \frac{1}{2}\varepsilon \otimes y \\
\zeta' &= \varepsilon \otimes z
\end{aligned} \tag{1.2}$$

genau die in Tabelle 1.2 verzeichneten Transformationseigenschaften für Basisfunktionen von T_1 beziehungsweise T_2 erfüllen. Sie bilden also eine neue, symmetrisierte Basis des zugrundeliegenden Produktraumes. Sämtliche Kopplungskoeffizienten zwischen irreduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe O sind in Anhang A tabelliert.

1.3 Die lokale elektronische Struktur

In einer vereinfachten, ionischen Beschreibung der Manganate würde man für die beiden Endverbindungen der Reihe $R_{1-x}A_xMnO_3$ die formalen Wertigkeiten $R^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ und $A^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ ansetzen. Die Sauerstoff-2p-Niveaus wären also stets gefüllt, und die Dotierung x entspräche einer Lochdotierung $d^4 \rightarrow d^3$ der Mangan-3d-Bänder. Daß dieses Bild der Realität recht nahe kommt, zeigen beispielsweise die dotierungsabhängigen Messungen des magnetischen Moments an $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ in der frühen Arbeit von Wollan und Koehler [133]. Auch verschiedene Bandstruktur-Rechnungen [100, 113] und spektroskopische Experimente [1, 19, 109] deuten

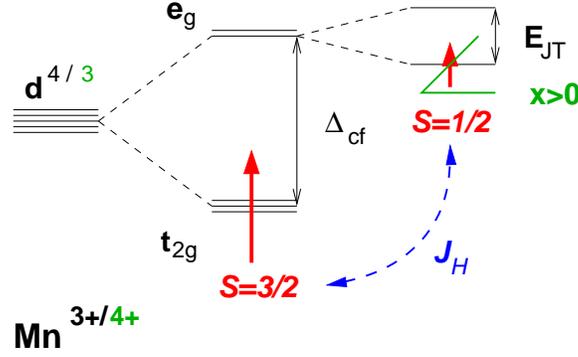


Abbildung 1.3: Die lokale elektronische Struktur der Mangan-3d-Elektronen.

auf Mn-3d-Leitungsbänder hin, zum Teil allerdings mit einer relativ starken Hybridisierung zwischen den Mn-3d und O-2p Zuständen. Einzelne Autoren betrachten deshalb Löcher in Sauerstoff-2p-Bändern als die relevanten, itineranten Ladungsträger [60, 3]. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß für die speziellen physikalischen Eigenschaften der Manganate hauptsächlich Mn-3d-Elektronen verantwortlich sind.

1.3.1 Das kubische Kristallfeld

Wie bereits erwähnt wurde, spalten die fünf Mangan-d-Niveaus im kubischen Kristallfeld auf. Ein Vergleich mit den in Tabelle 1.2 aufgeführten Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Gruppe O zeigt, daß sich aus den Drehimpulseigenfunktionen zu $l = 2$,

$$\begin{aligned}
 Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3 \cos^2 \vartheta - 1) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3z^2 - r^2), \\
 Y_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi} = \mp \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} z(x \pm iy), \\
 Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi} = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (x \pm iy)^2,
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Basisfunktionen der Darstellungen E und T_2 konstruieren lassen,

$$\begin{aligned}
 \theta &= Y_{2,0} = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3z^2 - r^2), \\
 \varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,+2} + Y_{2,-2}) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(x^2 - y^2),
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}
 \xi &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,+1} + Y_{2,-1}) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz, \\
 \eta &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,+1} - Y_{2,-1}) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} zx, \\
 \zeta &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,+2} - Y_{2,-2}) = \frac{1}{r^2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy.
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Da die angegebenen Funktionen außerdem gerade unter Anwendung der Inversion sind, gehören sie zu den Darstellungen E_g und T_{2g} der Gruppe O_h . Bei den zu E_g gehörenden Funktionen liegen die Maxima der elektronischen Dichte entlang der Achsen, Elektronen in diesen Orbitalen erfahren deshalb eine stärkere Abstoßung durch besetzte benachbarte Sauerstoff-Orbitale. Die d -Niveaus spalten also auf, indem die drei t_{2g} -Niveaus energetisch abgesenkt und die zwei e_g -Niveaus angehoben werden.² Die Größe dieser Aufspaltung, Δ_{cf} , variiert mit der Besetzung der Niveaus, typisch sind Werte zwischen 1.5 und 2.5 eV [1].

1.3.2 Coulomb-Wechselwirkung und Racah-Parameter

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den d -Elektronen eines Mangan-Platzes ist relativ stark und so strukturiert, daß die Grundzustände der d^3 und d^4 Konfigurationen den jeweils maximalen Spin $\frac{3}{2}$ beziehungsweise 2 besitzen. Man spricht auch von starker Hundscher Kopplung.

Wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen e an den Positionen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 nach Kugelfunktionen Y_{lm} entwickelt,

$$\begin{aligned} V &= \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\vartheta)}} \\ &= \frac{e^2}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^k \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{p=-k}^k Y_{kp}(\theta_1, \phi_1) Y_{kp}^*(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (1.6)$$

mit

$$r_> = \max(r_1, r_2), \quad r_< = \min(r_1, r_2), \quad (1.7)$$

so ergibt sich für das Coulomb-Matrixelement zwischen verschiedenen atomaren Wellenfunktionen $\psi = R_{nl}Y_{lm}s_{\sigma}$, deren jeweilige Quantenzahlen n , l , m und σ durch griechische Indizes gekennzeichnet sind, der Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\alpha} \psi_{\beta} | V | \psi_{\gamma} \psi_{\delta} \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \langle R_{n_{\alpha}l_{\alpha}} R_{n_{\beta}l_{\beta}} | \frac{e^2 r_<^k}{r_>^{k+1}} | R_{n_{\gamma}l_{\gamma}} R_{n_{\delta}l_{\delta}} \rangle \delta_{\sigma_{\alpha}, \sigma_{\gamma}} \delta_{\sigma_{\beta}, \sigma_{\delta}} \\ &\quad \times \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{p=-k}^k \langle Y_{l_{\alpha}m_{\alpha}} | Y_{kp} Y_{l_{\gamma}m_{\gamma}} \rangle \langle Y_{l_{\beta}m_{\beta}} Y_{kp} | Y_{l_{\delta}m_{\delta}} \rangle. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Die Matrixelemente des Winkelanteils $\langle Y_{lm} | Y_{kp} Y_{l'm'} \rangle$ enthalten zusätzliche Auswahlregeln, die die obige Reihe auf wenige Terme reduzieren. So handelt es sich bei der Funktion $Y_{kp} Y_{l'm'}$ um eine Eigenfunktion von L^2 zum Eigenwert $\hbar(p + m')$. Das Matrixelement ist also nur dann von null verschieden, wenn $p = m - m'$ gilt. Diese

²Die Einteilchen-Niveaus werden üblicherweise mit Kleinbuchstaben bezeichnet, Mehrteilchen-Zustände und Darstellungen einer Gruppe hingegen mit Großbuchstaben.

Bedingung spiegelt gerade die Erhaltung der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses durch die Coulomb-Wechselwirkung wider. Darüber hinaus legt die spezielle Struktur der Matrixelemente einen Zusammenhang mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten (..|.) nahe. Die meist mit der Normierung von Condon und Shortley [24] verwendeten Integrale

$$c^k(lm; l'm') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{lm} | Y_{km-m'} Y_{l'm'} \rangle \quad (1.9)$$

verschwinden genau dann nicht, wenn die Drehimpulse k und l' zu einem Gesamtdrehimpuls l gekoppelt werden können. Tatsächlich zeigte Racah [102] die Beziehung

$$c^k(lm; l'm') = (-1)^{g-l} \sqrt{\frac{1}{2}(2l'+1)} C_{lkl'} \left(\begin{array}{cc|c} l' & k & l \\ m' & m-m' & m \end{array} \right) \quad (1.10)$$

mit

$$C_{lkl'} = \begin{cases} 0 & l+l'+k \text{ ungerade,} \\ \frac{2(l+l'-k)!(l+k-l')!(l'+k-l)!g!^2}{(l+l'+k+1)!(g-l)!^2(g-l')!^2(g-k)!^2} & l+l'+k =: 2g \text{ gerade.} \end{cases} \quad (1.11)$$

Neben der Erhaltung der z-Komponente des Drehimpulses müssen also auch

$$l+l'+k \in 2\mathbb{N}_0 \quad \text{und} \quad |l-l'| \leq k \leq l+l' \quad (1.12)$$

gelten. Für die Wechselwirkung zwischen 3d-Elektronen, das heißt $n_v = 3$ und $l_v = 2$, sind demnach nur die Werte $k = 0, 2$ und 4 zu berücksichtigen. Alle Coulomb-Matrixelemente lassen sich also durch drei Integrale

$$F^k = \langle R_{32}(r_1)R_{32}(r_2) | \frac{e^{2r^k}}{r^{k+1}} | R_{32}(r_1)R_{32}(r_2) \rangle \quad (1.13)$$

ausdrücken,

$$\langle \psi_\alpha^{3d} \psi_\beta^{3d} | V | \psi_\gamma^{3d} \psi_\delta^{3d} \rangle = \sum_{\kappa=0}^2 F^{2\kappa} c^{2\kappa}(2, m_\alpha; 2, m_\gamma) c^{2\kappa}(2, m_\delta; 2, m_\beta) \delta_{m_\alpha+m_\beta, m_\gamma+m_\delta} \delta_{\sigma_\alpha, \sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta, \sigma_\delta}. \quad (1.14)$$

Die radialen Anteile R_{nl} der atomaren Wellenfunktionen hängen von der Kernladung, ihrer Abschirmung durch niedrigere elektronische Orbitale oder auch vom umgebenden Kristall ab und lassen sich praktisch nicht berechnen. Man faßt deshalb die F^k als freie Parameter auf, die durch Anpassung experimenteller Daten bestimmt werden müssen. Statt der F^k benutzt man meist die von Racah [102] vorgeschlagenen Parameter

$$A = F^0 - F^4/9, \quad B = \frac{9F^2 - 5F^4}{441} \quad \text{und} \quad C = \frac{5F^4}{63}, \quad (1.15)$$

Ion	A	B	C	Referenz
Mn ²⁺	6.05	0.107	0.477	[15, 121]
	5.43	0.1190	0.4122	[135]
Mn ³⁺	6.40	0.120	0.552	[15, 121]
	5.26	0.120	0.552	[88, 121]
Mn ⁴⁺	6.58	0.132	0.610	[15, 121]

Tabelle 1.3: Geschätzte Werte der Racah-Parameter (in eV) für verschiedene Mangan-Ionen.

die die Darstellung der Coulomb-Matrixelemente stark vereinfachen. Da die Integrale F^k strikt positiv und in k monoton fallend sind [24, 39], nehmen A , B und C notwendigerweise positive Werte an. Für viele Übergangsmetalle zeigt sich, daß das Verhältnis C/B materialunabhängig bei etwa 4 bis 5 liegt [121]. Dies wird später benutzt, um die Coulomb-Wechselwirkung näherungsweise durch nur zwei Parameter U und J_h zu beschreiben. Verschiedene, anhand spektroskopischer Daten gewonnene Schätzungen der Parameter für Mangan sind in Tabelle 1.3 angegeben.

1.3.3 Der ionische Grundzustand

Als Grundzustand für Mangan-Ionen der Valenz 4+ erhält man unter den beschriebenen Voraussetzungen den durch dreifache Besetzung der t_{2g} -Niveaus gebildeten Zustand 4A_2 , das heißt einen Spin- $\frac{3}{2}$ -Zustand der kubischen Symmetrie A_2 [39]. Ausgedrückt durch die fermionischen Erzeuger von t_{2g} -Elektronen, $c_{\nu\sigma}^\dagger$, sind die vier S^z -Komponenten des Zustands gegeben durch

$$|a_2, \frac{3}{2}, m\rangle = \sqrt{\frac{(\frac{3}{2} - m)!}{3!(\frac{3}{2} + m)!}} (S^+)^{(\frac{3}{2} + m)} c_{\xi\downarrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (1.16)$$

Die zugehörige Coulomb-Energie $\epsilon({}^4A_2) = 3A - 15B$ unterscheidet sich um etwa $9B + 3C$ von den Energien der nächsthöheren Terme 2E und 2T_1 .

Grundzustand zu Mn³⁺ ist der orbital-entartete Zustand 5E , also ein Spin-2-Zustand der kubischen Symmetrie E . Die beiden durch Besetzung der t_{2g} -Niveaus und je eines e_g -Niveaus gebildeten Basiszustände sind

$$|\theta, 2, m\rangle = + \sqrt{\frac{(2 - m)!}{4!(2 + m)!}} (S^+)^{(2 + m)} c_{\varepsilon\downarrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (1.17)$$

$$|\varepsilon, 2, m\rangle = - \sqrt{\frac{(2 - m)!}{4!(2 + m)!}} (S^+)^{(2 + m)} c_{\theta\downarrow}^\dagger c_{\xi\downarrow}^\dagger c_{\eta\downarrow}^\dagger c_{\zeta\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (1.18)$$

Man beachte, daß in dem sich wie θ beziehungsweise ε transformierenden Mehrteilchen-Zustand das jeweils andere Einteilchen- e_g -Niveau, ε oder θ , besetzt ist. Die

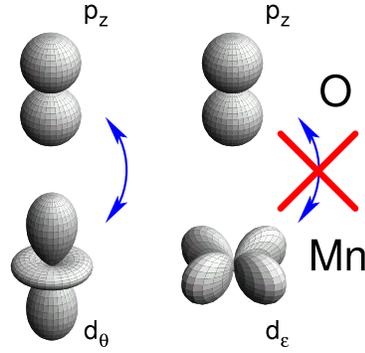


Abbildung 1.4: Matrixelement zwischen Mangan- e_g - und Sauerstoff- p -Orbitalen.

Coulomb-Energie dieser Zustände liegt mit $\epsilon(^5E) = 6A - 21B$ etwa $8B + 4C$ unter der der ersten angeregten Zustände 3E .

1.4 Mikroskopischer elektronischer Transport

Innerhalb eines großen Dotierungsbereichs zeigen Manganate metallische Leitfähigkeit oder magnetische Ordnung. Offenbar können also Ladungsträger zwischen benachbarten Mangan-Plätzen tunneln. Ein Mangan- d -Elektron wandert dabei in ein benachbartes Sauerstoff- p -Orbital, während simultan ein Elektron vom Sauerstoff zum nächsten Mangan-Platz wechselt. Dieser Transport erhält den Spin des Systems, hängt aber von den beteiligten d - und p -Orbitalen ab [5, 69]. Betrachtet man etwa wie in Abbildung 1.4 eine Mn-O-Bindung in z -Richtung, so kann aus Gründen der Symmetrie nur der Überlapp zwischen dem e_g Niveau θ und dem Niveau p_z endlich sein, während alle Integrale zwischen ϵ und den p Niveaus identisch null sind. Analog ergibt sich für t_{2g} -Elektronen ein endlicher Überlapp nur zwischen ξ und p_y beziehungsweise η und p_x . Entlang der z -Achse wird der elektronische Transport zwischen benachbarten Mangan-Plätzen demnach durch

$$H_t^z = - \sum_{i,\sigma} \left[t c_{i,\theta\sigma}^\dagger c_{i+z,\theta\sigma} + t_\pi (c_{i,\xi\sigma}^\dagger c_{i+z,\xi\sigma} + c_{i,\eta\sigma}^\dagger c_{i+z,\eta\sigma}) \right] + \text{H.c.} \quad (1.19)$$

beschrieben. Die etwas komplizierteren Matrixelemente für Bindungen in x - und y -Richtung berechnet man unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften. Werden die bezüglich der z -Achse definierten Funktionen (θ, ϵ) und (ξ, η, ζ) um $2\pi/3$ oder $4\pi/3$ um die Raumdiagonale der kubischen Einheitszelle gedreht, so müssen H_t^x beziehungsweise H_t^y die gleiche Form wie H_t^z annehmen. Es genügt folglich, die gedrehten Orbitale in der ursprünglichen Basis auszudrücken, das heißt die entsprechenden Linearkombinationen aus Tabelle 1.2 in den Operator (1.19) einzusetzen. Mit Hilfe der

Drehungen R_δ ,

$$\begin{aligned} R_x &= (C_3^d)^1, \\ R_y &= (C_3^d)^2 = (C_3^d)^{-1}, \\ R_z &= (C_3^d)^3 = 1, \end{aligned} \quad C_3^d : \quad \begin{aligned} c_{\theta/\varepsilon} &\rightarrow -\frac{1}{2}c_{\theta/\varepsilon} \pm \frac{\sqrt{3}}{2}c_{\varepsilon/\theta}, \\ c_{\xi/\eta/\zeta} &\rightarrow c_{\eta/\zeta/\xi}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

schreibt sich der vollständige Transport-Hamilton-Operator also

$$H_t = - \sum_{i,\delta,\sigma} R_\delta \left[t c_{i,\theta\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\theta\sigma} + t_\pi (c_{i,\xi\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\xi\sigma} + c_{i,\eta\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\eta\sigma}) \right] + \text{H.c.} \quad (1.21)$$

Die Energien t und t_π sind klein im Vergleich zu lokalen Coulomb-Energien. Typische Werte liegen in der Größenordnung $t \approx 0.3$ eV [101, 112] bis 0.4 eV [32] und $t/t_\pi \approx 3$.

1.5 Doppelaustausch

Geht man von den besprochenen Grundzuständen isolierter Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen aus und betrachtet das Tunneln von d -Elektronen zwischen benachbarten Gitterplätzen als eine kleine Störung, so ergibt sich in erster Ordnung das sogenannte Doppelaustausch-Modell. Da die t_{2g} -Niveaus für beide Valenzen stets halb gefüllt sind und die starke Coulomb-Wechselwirkung eine weitere Besetzung der Niveaus verhindert, kann man sich den durch die t_{2g} -Elektronen gebildeten Zustand als einen lokalisierten Spin- $\frac{3}{2}$ vorstellen, der in erster Ordnung in t_π erhalten bleibt. Ist auch ein e_g -Niveau besetzt, so koppelt der Spin des entsprechenden Elektrons ferromagnetisch an den t_{2g} -Spin. Tunnelt das Elektron unter Erhaltung seines Spins zu einem benachbarten Gitterplatz, bevorzugt das System auch dort eine ferromagnetische Kopplung an den lokalen t_{2g} -Spin. Der Transport hängt also von der relativen Orientierung der benachbarten lokalisierten Spins ab, er wird durch ferromagnetische Ordnung begünstigt. Qualitativ wurde dieser Mechanismus erstmals von Zener [136] zur Erklärung des Ferromagnetismus dotierter Manganate vorgeschlagen und Doppelaustausch³ genannt. Anderson und Hasegawa [7] entwickelten kurz darauf ein quantenmechanisches Modell für eine isolierte Bindung, das in Anhang B vorgestellt und mit Blick auf neuere Arbeiten [93] überprüft wird.

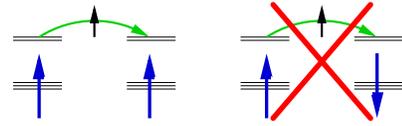


Abbildung 1.5: Qualitative Illustration des Doppelaustausch-Mechanismus.

1.5.1 Das quantenmechanische Modell auf dem Gitter

Ein quantenmechanisches Modell des Doppelaustausches auf einem Gitter wurde erstmals von Kubo und Ohata [68] hergeleitet. Es zeigt sich jedoch, dass der dort angegebene Hamilton-Operator wesentlich vereinfacht werden kann, wenn zur Beschreibung der Spinfreiheitsgrade Schwinger-Bosonen [81, 9] herangezogen werden.

³double-exchange

Entsprechende Modelle wurden bisher vorwiegend auf indirektem Wege gewonnen [110, 64, 97] und mit Hilfe verschiedener Näherungsverfahren gelöst [8, 51, 41]. Eine direkte Verknüpfung der Ergebnisse von Kubo und Ohata [68] mit einer Schwinger-Boson-Beschreibung des Doppelaustausches wird im folgenden vorgestellt [129].

Damit die wesentlichen Strukturen besser zutage treten, sollen zunächst die orbitalen Freiheitsgrade vernachlässigt werden. Ausgangspunkt der Störungsrechnung sei das sogenannte ferromagnetische Kondo-Gitter-Modell,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left[c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.} \right] - J_h \sum_{i\sigma\sigma'} (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} + U \sum_i n_{i\downarrow} n_{i\uparrow}. \quad (1.22)$$

Die Fermionen $c_{i\sigma}$ beschreiben ein Band von Elektronen, deren Spin $\frac{1}{2}\sigma$ an jedem Gitterplatz ferromagnetisch ($J_h > 0$) mit einem lokalen Spin \mathbf{S}_i ($|\mathbf{S}_i| = S$) wechselwirkt. Zusätzlich kostet die Doppelbesetzung eines Platzes die Coulomb-Energie U . Mit Blick auf die Manganate kann man $U \gg J_h > t$ annehmen [7, 15] und zuerst den Limes $U \rightarrow \infty$ durchführen. Der Grundzustand des Modells darf dann keine doppelt besetzten Plätze mehr enthalten, was mit Hilfe der projizierten Operatoren $\tilde{c}_{i\sigma} = c_{i\sigma}(1 - n_{i,-\sigma})$ erreicht wird,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left[\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + \text{H.c.} \right] - J_h \sum_{i\sigma\sigma'} (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i\sigma'}. \quad (1.23)$$

Befindet sich am Gitterplatz i ein Elektron, so ergibt sich der Grundzustand des Austauschterms durch Kopplung des lokalen und des elektronischen Spins zu einem Zustand maximalen Gesamtspins, $\tilde{\mathbf{S}}_i = \mathbf{S}_i + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}$ mit $|\tilde{\mathbf{S}}_i| = \tilde{S} = S + \frac{1}{2}$. Im Sinne entarteter Störungsrechnung muß der Hilbertraum auf diese Zustände beschränkt werden, was durch Einführung der Projektoren P_i^+ ,

$$(P_i^+)_{\sigma\sigma'} = \frac{(\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) + (S+1)\delta_{\sigma\sigma'}}{2S+1}, \quad (1.24)$$

erreicht wird. Als effektiven Hamilton-Operator des Doppelaustausches auf einem Gitter erhält man auf diese Weise

$$H^{\text{DE}} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma\sigma'} \left[\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger (P_i^+ P_j^+)_{\sigma\sigma'} \tilde{c}_{j\sigma'} + \text{H.c.} \right]. \quad (1.25)$$

Für praktische Rechnungen erweist sich dieser schon von Kubo und Ohata [68] hergeleitete Ausdruck als sehr unhandlich. Die Operatoren $\tilde{c}_{i\sigma}$ erfüllen nicht die gewöhnlichen Fermi-Vertauschungsregeln, und die Struktur der Spinwechselwirkung ist schwer erkennbar. Darüber hinaus scheint das Modell nach wie vor den elektronischen Spin zu enthalten, obwohl dieser durch die Kopplung an den lokalisierten Spin im Prinzip festgelegt ist.

Eine Möglichkeit, den Operator (1.25) wesentlich zu vereinfachen, bietet die Einführung von Schwinger-Bosonen a_\uparrow und a_\downarrow , mit deren Hilfe sich alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe $SU(2)$ einheitlich beschreiben lassen [81],

$$S^+ = a_\uparrow^\dagger a_\downarrow, \quad S^z = (a_\uparrow^\dagger a_\uparrow - a_\downarrow^\dagger a_\downarrow)/2, \quad (1.26)$$

$$S^- = a_\downarrow^\dagger a_\uparrow, \quad |\mathbf{S}| = (a_\uparrow^\dagger a_\uparrow + a_\downarrow^\dagger a_\downarrow)/2. \quad (1.27)$$

Setzt man die so definierten Spinoperatoren in die Projektoren P_i^+ ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} (P_i^+)_{\sigma\sigma'} &= \frac{1}{2S+1} \begin{pmatrix} (S+1) + S_i^z & S_i^- \\ S_i^+ & (S+1) - S_i^z \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2S+1} \begin{pmatrix} a_{i\uparrow} a_{i\uparrow}^\dagger & a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^\dagger \\ a_{i\downarrow} a_{i\uparrow}^\dagger & a_{i\downarrow} a_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Da die Spinlänge hier erhalten bleibt, kann im Nenner weiterhin S stehen. Obige Matrix besitzt die Zerlegung

$$(P_i^+)_{\sigma\sigma'} = \frac{1}{2S+1} \begin{pmatrix} a_{i\uparrow} \\ a_{i\downarrow} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{i\uparrow}^\dagger & a_{i\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (1.29)$$

was mit

$$R_i^+ = \frac{\tilde{c}_{i\uparrow} a_{i\uparrow}^\dagger + \tilde{c}_{i\downarrow} a_{i\downarrow}^\dagger}{\sqrt{2S+1}} \quad (1.30)$$

auf

$$H^{\text{DE}} = \frac{-t}{2S+1} \sum_{\langle ij \rangle} \left[(R_i^+)^\dagger (a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} + a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow}) R_j^+ + \text{H.c.} \right] \quad (1.31)$$

führt. Die Rolle der Operatoren R_i^+ erschließt sich, indem man sie auf einen gekoppelten Zustand maximalen Gesamtspins zwischen einem Elektron und einem lokalisierten Spin anwendet. Benutzt man explizite Ausdrücke für die entsprechenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten und stellt die S^z -Eigenzustände $|S, m\rangle$ durch Schwinger-Bosonen dar,

$$|S, m\rangle = \frac{(a_\uparrow^\dagger)^{S+m} (a_\downarrow^\dagger)^{S-m}}{\sqrt{(S+m)!(S-m)!}} |0\rangle, \quad (1.32)$$

so ist ein derartiger Zustand $|n_e = 1; S + \frac{1}{2}, m\rangle$ durch

$$\begin{aligned} |1; S + \frac{1}{2}, m\rangle &= \sqrt{\frac{S+\frac{1}{2}+m}{2S+1}} |\uparrow\rangle |S, m - \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{S+\frac{1}{2}-m}{2S+1}} |\downarrow\rangle |S, m + \frac{1}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{S+\frac{1}{2}+m}{(2S+1)(S+m-\frac{1}{2})!(S-m+\frac{1}{2})!}} \tilde{c}_\uparrow^\dagger (a_\uparrow^\dagger)^{S+m-\frac{1}{2}} (a_\downarrow^\dagger)^{S-m+\frac{1}{2}} |0\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{S+\frac{1}{2}-m}{(2S+1)(S+m+\frac{1}{2})!(S-m-\frac{1}{2})!}} \tilde{c}_\downarrow^\dagger (a_\uparrow^\dagger)^{S+m+\frac{1}{2}} (a_\downarrow^\dagger)^{S-m-\frac{1}{2}} |0\rangle \end{aligned} \quad (1.33)$$

gegeben. Wendet man R^+ auf $|1; S + \frac{1}{2}, m\rangle$ an, wird das Elektron vernichtet, während der Spinanteil auf die Schwinger-Boson-Darstellung des gekoppelten Spinzustands $|S + \frac{1}{2}, m\rangle$ transformiert wird,

$$\begin{aligned} R^+ |1; S + \frac{1}{2}, m\rangle &= \frac{(a_\uparrow^\dagger)^{S+\frac{1}{2}+m} (a_\downarrow^\dagger)^{S+\frac{1}{2}-m}}{\sqrt{(S + \frac{1}{2} + m)!(S + \frac{1}{2} - m)!}} |0\rangle \\ &= |0; S + \frac{1}{2}, m\rangle. \end{aligned} \quad (1.34)$$

In umgekehrter Richtung bewirkt der Operator $(R^+)^\dagger$ eine Zerlegung eines gekoppelten Spins in die beiden Anteile elektronischer Spin und lokalisierter Spin, er erzeugt also die passenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

Beschreibt man von Anfang an den lokalen Gesamtspin mit Schwinger-Bosonen und drückt die höchstens einfache elektronische Besetzung durch spinlose Fermionen c_i aus, so reduzieren sich die R_i^+ auf diese einfachen Operatoren, $R_i^+ \rightarrow c_i$. Der Hamilton-Operator des Doppelaustausches nimmt dadurch die sehr kompakte Form

$$H^{\text{DE}} = \frac{-t}{2S+1} \sum_{\langle ij \rangle} \left[(a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} + a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow}) c_i^\dagger c_j + \text{H.c.} \right] \quad (1.35)$$

an, der Definitionsraum des Operators unterliegt allerdings der Einschränkung

$$a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow} = 2S + c_i^\dagger c_i \quad \forall i. \quad (1.36)$$

Natürlich läßt sich mit diesem Hamilton-Operator das Ergebnis von Anderson und Hasegawa [7] für eine einzelne Bindung $\langle ij \rangle$ reproduzieren. Es sei S_T der Gesamtspin des aus den lokalisierten Spins $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ und einem Elektron-Spin $\frac{1}{2}\sigma$ gebildeten Systems. Befindet sich das Elektron am Platz i , so lautet der Zustand maximalen S_T^z

$$|S_T, S_T\rangle_{(\bar{S}S)} = C (a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger - a_{j\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}^\dagger)^{2S+\frac{1}{2}-S_T} (a_{i\uparrow}^\dagger)^{S_T+\frac{1}{2}} (a_{j\uparrow}^\dagger)^{S_T-\frac{1}{2}} c_i^\dagger |0\rangle. \quad (1.37)$$

C steht dabei für den Normierungsfaktor

$$C = \sqrt{\frac{(2S_T + 1)!}{(S_T + \frac{1}{2})!(S_T - \frac{1}{2})!(2S + \frac{1}{2} - S_T)!(2S + \frac{3}{2} + S_T)!}}. \quad (1.38)$$

Wendet man H^{DE} aus Gleichung (1.35) auf $|S_T, S_T\rangle_{(\bar{S}S)}$ an, ergibt sich

$$\begin{aligned} H^{\text{DE}} |S_T, S_T\rangle_{(\bar{S}S)} &= -t C \frac{S_T + \frac{1}{2}}{2S + 1} (a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow}^\dagger - a_{j\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}^\dagger)^{2S+\frac{1}{2}-S_T} (a_{i\uparrow}^\dagger)^{S_T-\frac{1}{2}} (a_{j\uparrow}^\dagger)^{S_T+\frac{1}{2}} c_j^\dagger |0\rangle \\ &= -t \frac{S_T + \frac{1}{2}}{2S + 1} |S_T, S_T\rangle_{(\bar{S}S)}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

was dem effektiven Matrixelement

$$\tilde{t} = t \frac{S_T + \frac{1}{2}}{2S + 1} \quad (1.40)$$

nach Anderson und Hasegawa [7] entspricht, für das eine alternative Herleitung in Anhang B diskutiert wird. Da der Ausdruck $(a_{i\uparrow}^\dagger a_{j\uparrow} + a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\downarrow})$ mit den Kletteroperatoren für den Gesamtspin $S_T^+ = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow} + a_{j\uparrow}^\dagger a_{j\downarrow}$ und S_T^- vertauscht, gilt dieses Ergebnis allgemein für alle Komponenten S_T^z . Sind die beiden lokalen Spins antiferromagnetisch gekoppelt, so nimmt S_T offenbar den minimalen Wert $S_T = \frac{1}{2}$ an und das Matrixelement reduziert sich auf $\tilde{t} = \frac{t}{2S+1}$. Ferromagnetische Kopplung ergibt hingegen $S_T = 2S + \frac{1}{2}$ und $\tilde{t} = t$. Itinerante Elektronen vermitteln also eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Spins, indem sie versuchen, ihre kinetische Energie zu optimieren.

1.5.2 Molekularfeldnäherungen

Interessiert man sich vorrangig für die elektronischen Eigenschaften des Doppelaustausch-Modells, kann die Behandlung des Spinhintergrunds im Sinne einer Molekularfeldnäherung sinnvoll sein. Als Ausgangspunkt für eine solche Näherung kann man sowohl den Hamilton-Operator (1.35), beziehungsweise das Matrixelement \tilde{t} aus (1.40), als auch (1.31) benutzen.

Der erste Fall wurde bereits von Kubo und Ohata [68] behandelt, indem der in Gleichung (1.40) auftretende Gesamtspin einer Bindung, S_T , einem effektiven, homogenen Feld $\lambda = \beta g \mu_B H_{\text{eff}}^z$ ausgesetzt und \tilde{t} über alle Werte von S_T und S_T^z gemittelt wurde. Man erhält auf diese Weise ein effektives, von λ abhängiges Matrixelement $\bar{t} = \gamma_S[S\lambda] t$ mit

$$\begin{aligned} \gamma_S[z] &= \left[\sum_{S_T=\frac{1}{2}}^{2S+\frac{1}{2}} \sum_{M=-S_T}^{S_T} \frac{S_T + \frac{1}{2}}{2S+1} e^{Mz/S} \right] \cdot \left[\sum_{S_T=\frac{1}{2}}^{2S+\frac{1}{2}} \sum_{M=-S_T}^{S_T} e^{Mz/S} \right]^{-1} \\ &= \frac{S+1}{2S+1} + \frac{1}{2} \coth\left(\frac{S+1}{S}z\right) \left[\coth\left(\frac{2S+1}{2S}z\right) - \frac{1}{2S+1} \coth\frac{z}{2S} \right]. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Der zugehörige elektronische Hamilton-Operator für spinlose Ladungsträger lautet

$$H_{\text{eff,I}}^{\text{DE}} = -\bar{t} \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j + \text{H.c.} \quad (1.42)$$

Minimiert man die freie Energie der durch $H_{\text{eff,I}}^{\text{DE}}$ beschriebenen Ladungsträger und des Spinsystems, ergibt sich eine Selbstkonsistenz-Gleichung für λ und eine dotierungsabhängige kritische Temperatur T_C , unterhalb der das System ferromagnetisch ordnet [68].

Setzt man andererseits die lokalisierten Spins jedes Gitterplatzes einem effektiven Feld λ aus und mittelt den Operator (1.31), so ergibt sich

$$H_{\text{eff,II}}^{\text{DE}} = - \sum_{\langle ij \rangle} \left[\bar{t}_\uparrow \tilde{c}_{i\uparrow}^\dagger \tilde{c}_{j\uparrow} + \bar{t}_\downarrow \tilde{c}_{i\downarrow}^\dagger \tilde{c}_{j\downarrow} + \text{H.c.} \right] \quad (1.43)$$

mit

$$\bar{t}_\uparrow = \left[\frac{S(1 + B_S[S\lambda]) + 1}{2S + 1} \right]^2 t \quad \text{und} \quad \bar{t}_\downarrow = \left[\frac{S(1 - B_S[S\lambda]) + 1}{2S + 1} \right]^2 t. \quad (1.44)$$

Dabei wurden die für freie Spins der Länge S in einem Magnetfeld gültigen Beziehungen

$$\begin{aligned} \langle S^z \rangle = S B_S[S\lambda] & \implies \langle a_\uparrow^\dagger a_\uparrow \rangle = S + \langle S^z \rangle \\ \langle S^\pm \rangle = 0 & \implies \langle a_\downarrow^\dagger a_\downarrow \rangle = S - \langle S^z \rangle \\ & \implies \langle a_\uparrow^\dagger a_\downarrow \rangle = \langle a_\downarrow^\dagger a_\uparrow \rangle = 0 \end{aligned} \quad (1.45)$$

und die Brillouin-Funktion

$$B_S[z] = \frac{1}{2S} \left[(2S + 1) \coth \frac{(2S + 1)z}{2S} - \coth \frac{z}{2S} \right] \quad (1.46)$$

benutzt.

Dem Hamilton-Operator $H_{\text{eff,II}}^{\text{DE}}$ liegt die Vorstellung zugrunde, spinbehaftete Ladungsträger bewegten sich in einem Spinhintergrund, dessen Korrelationen sich auf einer im Vergleich zum elektronischen Tunneln langsamen Zeitskala ändern. In einem vollständig polarisierten Hintergrund, $\lambda \rightarrow \infty$, ist die Beweglichkeit von Ladungsträgern, deren Spin antiparallel zum Hintergrund ausgerichtet ist, sehr klein, $\bar{t}_\downarrow \rightarrow t(\frac{1}{2S+1})^2$, während Ladungsträger mit parallelem Spin maximale Beweglichkeit besitzen, $\bar{t}_\uparrow \rightarrow t$. In einem ungeordneten Hintergrund, $\lambda \rightarrow 0$, wird das Tunneln beider Typen von Ladungsträgern deutlich behindert, $\bar{t}_{\uparrow,\downarrow} \rightarrow t(\frac{S+1}{2S+1})^2$. Leider machen die in (1.43) auftretenden projizierten Operatoren $\tilde{c}_{i\sigma}$ (Hubbard-Operatoren) eine exakte Lösung des Modells unmöglich. Für analytische Rechnungen ist deshalb nur der Fall $\lambda \gg 1$ praktikabel, wenn eines der beiden Bänder vernachlässigt werden kann.

1.5.3 Der Grenzfall klassischer Spins

In approximativen Modellen für Manganate werden die lokalisierten t_{2g} -Spins häufig als klassische Variable behandelt, das heißt statt $S = \frac{3}{2}$ nimmt man $S \rightarrow \infty$ an und beschreibt die Spinorientierung durch die klassischen Polarwinkel θ und ϕ . Den Übergang von quantenmechanischen zu klassischen Spins vollzieht man am einfachsten mit Hilfe von kohärenten Spinzuständen [9],

$$|\Omega(S, \theta, \phi)\rangle = \frac{(ua_\uparrow^\dagger + va_\downarrow^\dagger)^{2S}}{\sqrt{(2S)!}} |0\rangle \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} u &= \cos(\theta/2) e^{i\phi/2}, \\ v &= \sin(\theta/2) e^{-i\phi/2}. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Im Gegensatz zu kohärenten Zuständen des harmonischen Oszillators handelt es sich bei diesen Spinzuständen nicht um Eigenzustände der Operatoren a_ν ,

$$\begin{aligned} a_\uparrow |\Omega(S, \theta, \phi)\rangle &= \sqrt{2S} u |\Omega(S - \frac{1}{2}, \theta, \phi)\rangle \\ a_\downarrow |\Omega(S, \theta, \phi)\rangle &= \sqrt{2S} v |\Omega(S - \frac{1}{2}, \theta, \phi)\rangle. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Man überzeugt sich aber leicht davon, daß für die Erwartungswerte der drei Komponenten des Spinoperators, $\mathbf{S} = \frac{1}{2}a_\mu^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu} a_\nu$,

$$\begin{aligned} \langle \Omega(S, \theta, \phi) | \mathbf{S} | \Omega(S, \theta, \phi) \rangle &= \langle \Omega(S, \theta, \phi) | (S^x, S^y, S^z) | \Omega(S, \theta, \phi) \rangle \\ &= S (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \end{aligned} \quad (1.49)$$

gilt.

Gibt man sich für jeden Gitterplatz k Winkel $\{\theta_k, \phi_k\}$ vor und bildet zwischen zwei Zuständen

$$|\psi_j\rangle = \prod_k |n_{j,k}\rangle |\Omega(S + \frac{n_{j,k}}{2}, \theta_k, \phi_k)\rangle \quad \text{mit} \quad |n_{j,k}\rangle = (c_k^\dagger)^{n_{j,k}} |0\rangle, n_{j,k} \in \{0, 1\} \quad (1.50)$$

den Erwartungswert $\langle \psi_1 | H^{\text{DE}} | \psi_2 \rangle$, so entspricht dieser dem Erwartungswert eines tight-binding Modells mit dem Matrixelement

$$t_{ij} = t \left[\cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)/2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{i(\phi_i - \phi_j)/2} \right], \quad (1.51)$$

das heißt

$$\langle \psi_1 | H^{\text{DE}} | \psi_2 \rangle = \prod_k \langle n_{1,k} | \left(- \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} c_i^\dagger c_j + \text{H.c.} \right) \prod_k |n_{2,k}\rangle. \quad (1.52)$$

Der klassische Limes des Doppelaustausches wird also durch den Hamilton-Operator

$$H_{\text{klass}}^{\text{DE}} = - \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} c_i^\dagger c_j + \text{H.c.} \quad (1.53)$$

beschrieben. Dieses Ergebnis ist äquivalent zu dem von Kogan und Auslender [67] durch Projektion des elektronischen Spins auf die klassischen Richtungen $\{\theta_k, \phi_k\}$ abgeleiteten Hamilton-Operator. Durch obige Rechnung wird allerdings der Bezug zwischen H^{DE} und $H_{\text{klass}}^{\text{DE}}$ klarer erkennbar. Auch die von Müller-Hartmann und Dagotto [93] in den Blickpunkt gerückten Phasenfaktoren $e^{\pm i(\phi_i - \phi_j)/2}$ haben hier einen definierten quantenmechanischen Ursprung [129].

Der Betrag des Matrixelementes t_{ij} hängt auf spezifische Weise vom relativen Winkel θ_{ij} zwischen den beiden Spins \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j ab,

$$|t_{ij}| = t \cos \frac{\theta_{ij}}{2}, \quad (1.54)$$

er ist null für antiparallele und maximal für parallele Orientierung. Dieser anschauliche Zusammenhang wurde bereits von Anderson und Hasegawa [7] angegeben und prägte den allgemein verbreiteten Begriff des Doppelaustausches.

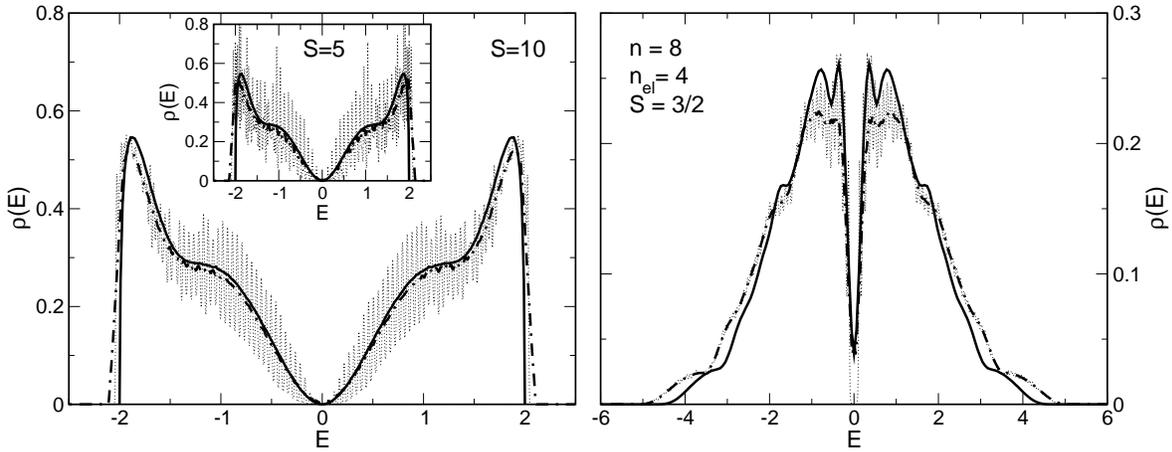


Abbildung 1.6: Die Dichte der von null verschiedenen Eigenwerte des quantenmechanischen (gepunktete Linie = diskretes Spektrum, fette Strichpunkt-Linie = gleitender Mittelwert) und des klassischen Doppelaustausch-Modells (fette durchgezogene Linie), berechnet für zwei Elektronen auf einem Vier-Platz-Ring mit $S = 5$ und 10 , sowie vier Elektronen auf einem Acht-Platz-Ring mit $S = \frac{3}{2}$.

1.5.4 Numerische Beispiele

Mit numerischen Verfahren läßt sich die Qualität der klassischen Beschreibung des Doppelaustausches abschätzen. Polynomiale Entwicklungen und Maximum-Entropie-Methoden [116, 115] ermöglichen zum Beispiel die schnelle und unkomplizierte Berechnung der kanonischen Zustandsdichte des Doppelaustausch-Modells für eine endliche Zahl von Elektronen, die an quantenmechanische oder klassische Spins koppeln. Abbildung 1.6 zeigt die Dichte der von null verschiedenen Eigenwerte von H^{DE} für verschiedene Spinlängen, sowie eine Mittelung der Zustandsdichte von $H^{\text{DE}}_{\text{klass}}$ über viele Realisierungen der Variablen $\{\theta_k, \phi_k\}$. Für zwei Elektronen auf vier Gitterplätzen zeigt sich bereits bei einer Spinlänge von $S = 5$ eine große Ähnlichkeit der beiden Spektren, insbesondere, wenn man das diskrete Spektrum (gepunktete Linie) zu H^{DE} durch Bildung eines gleitenden Mittels⁴ (Strichpunkt-Linie) glättet. Eine größere Spinlänge ($S = 10$) führt erwartungsgemäß zu noch perfekterer Übereinstimmung, erstaunlicher ist allerdings, daß für vier Elektronen auf acht Plätzen bereits das Spektrum für $S = \frac{3}{2}$ dem klassischen sehr nahe kommt. Vermutlich kann man also davon ausgehen, daß zumindest thermodynamische Eigenschaften des Doppelaustausch-Modells vom klassischen Modell relativ gut erfaßt werden. Ob dies auch für Korrelationsfunktionen gilt, läßt sich anhand obiger Daten naturgemäß nicht entscheiden.

Im klassischen Limes läßt sich darüber hinaus die Molekularfeldnäherung $H^{\text{DE}}_{\text{eff},1'}$, Gleichung (1.42), überprüfen. Den zugehörigen Grenzwert der effektiven Bandbreite

⁴Für N Datenpunkte y_i und $M \ll N$ ist der gleitende Mittelwert durch $\bar{y}_i = \left(\sum_{k=-M}^M y_{i+k} \right) / (2M+1)$ definiert.

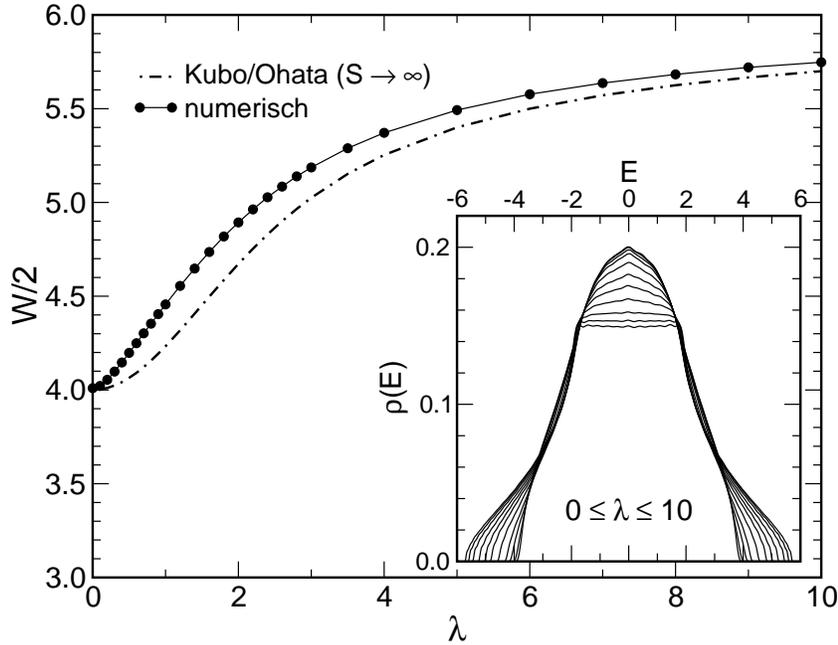


Abbildung 1.7: Vergleich der effektiven Bandbreite γ_S , Gleichung (1.41), mit der für $H_{\text{klass}}^{\text{DE}}$ und thermalisierte Spins in einem homogenen Feld λ numerisch bestimmten Bandbreite W . Einschub: Zustandsdichte $\rho(E)$ von $H_{\text{klass}}^{\text{DE}}$ für verschiedene Werte von λ .

$\gamma_S[S\lambda]$ erhält man, indem man im Argument dieses Ausdrucks $S = 1$ setzt und für den Index den Übergang $S \rightarrow \infty$ vollzieht,

$$\gamma_{S \rightarrow \infty}[\lambda] = \frac{1}{2} \left(1 + \coth(\lambda) \left[\coth(\lambda) - \frac{1}{\lambda} \right] \right). \quad (1.55)$$

Zum Vergleich kann man mit Hilfe der bereits erwähnten Polynom-Entwicklungen und der Maximum-Entropie-Methode die großkanonische Zustandsdichte von $H_{\text{klass}}^{\text{DE}}$ berechnen. Die Variablen $\{\theta_k, \phi_k\}$ entnimmt man dabei einem Ensemble klassischer thermalisierter Spins in einem homogenen Feld $\lambda = \beta g \mu_B H_{\text{eff}}^z$. Der Einschub in Abbildung 1.7 zeigt die entsprechenden Spektren für ein einfach kubisches, dreidimensionales Gitter der Größe 64^3 und verschiedene Werte von λ . Vergleicht man die aus den Spektren gewonnene Bandbreite mit der Molekularfeldnäherung $\gamma_{\infty}[\lambda]$, zeigt sich nahezu perfekte Übereinstimmung. Selbstverständlich kann das effektive Modell $H_{\text{eff,I}}^{\text{DE}}$ nicht die korrekte Form der Zustandsdichte reproduzieren. Beim klassischen Doppelaustausch-Modell $H_{\text{klass}}^{\text{DE}}$ wird mit zunehmender Unordnung des Spinhintergrunds, $\lambda \rightarrow 0$, spektrales Gewicht vom Rand des Spektrums ins Zentrum verlagert, wo sich eine dachartige van-Hove-Singularität bildet. Im Modell $H_{\text{eff,I}}^{\text{DE}}$ ändert sich hingegen nur die Bandbreite, die Zustandsdichte behält die für ein dreidimensionales tight-binding Modell wohlbekannte Form.

Startzustand	Operation	Endzustand	Energie	
${}^5E[t_2^3({}^4A_2)e]$	$d^4 \nearrow d^5$	$c_{e\downarrow}^\dagger$	${}^6A_1[t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2)]$	$10A - 35B$
		$c_{e\uparrow}^\dagger$	${}^4A_1[t_2^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2)]$	$10A - 25B + 5C$
			${}^4A_2[t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1A_1)]$	$10A - 13B + 7C$
			${}^4E[t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1E)]$	$10A - 21B + 5C^*$
		$c_{t_2\uparrow}^\dagger$	${}^4T_1[t_2^4({}^3T_1)e]$	$10A - 25B + 6C^*$
		${}^4T_2[t_2^4({}^3T_1)e]$	$10A - 17B + 6C^*$	
	$d^4 \searrow d^3$	$c_{e\downarrow}$	${}^4A_2[t_2^3]$	$3A - 15B$
			${}^4T_1[t_2^2({}^3T_1)e]$	$3A - 3B^*$
			${}^4T_2[t_2^2({}^3T_1)e]$	$3A - 15B$
	${}^4A_2[t_2^3]$	$d^3 \nearrow d^4$	$c_{e\downarrow}^\dagger$	${}^5E[t_2^3({}^4A_2)e]$
$c_{e\uparrow}^\dagger$			${}^3E[t_2^3({}^4A_2)e]$	$6A - 13B + 4C^*$
$c_{t_2\uparrow}^\dagger$			${}^3T_1[t_2^4]$	$6A - 15B + 5C^*$
$d^3 \searrow d^2$		$c_{t_2\downarrow}$	${}^3T_1[t_2^2]$	$A - 5B^*$

Tabelle 1.4: Die aus den Basiszuständen 5E und 4A_2 durch Addition oder Subtraktion eines e_g oder t_{2g} Elektrons erreichbaren Anregungen und ihre Coulomb-Energien. Ein Stern (*) kennzeichnet approximierte Werte.

1.6 Elektronische Wechselwirkungen zweiter Ordnung

Die im vorangegangenen Abschnitt besprochene elektronische Wechselwirkung erster Ordnung in t zeichnet sich hauptsächlich durch die Komplexität ihres Spinanteils aus. Die Herleitung der Wechselwirkungen zweiter Ordnung in t und t_π gestaltet sich hingegen in Bezug auf die orbitalen Freiheitsgrade relativ unübersichtlich.

1.6.1 Die Matrixelemente von H_t

Ausgehend von den ionischen Grundzustands-Termen aus Abschnitt 1.3.3, 5E mit den Komponenten $|\theta, 2, m\rangle$ und $|\varepsilon, 2, m\rangle$ beziehungsweise 4A_2 mit $|a_2, \frac{3}{2}, m\rangle$, sind zunächst alle durch Addition oder Subtraktion je eines e_g - oder t_{2g} -Elektrons erreichbaren d^n -Zustände zu konstruieren. Tabelle A.1 aus Anhang A gibt vor, welchen Darstellungen der kubischen Gruppe diese Zustände angehören können. Das Pauli-Prinzip beziehungsweise die $SU(2)$ -Symmetrie bezüglich des Spins schränken die Menge der Zustände zusätzlich ein. Insgesamt findet man elf Anregungs-Terme, die zur Störungsrechnung zweiter Ordnung beitragen. Tabelle 1.4 faßt die zugehörigen Symmetrieeigenschaften, Konstruktionswege und Coulomb-Energien zusammen. Da

4E	$t_2^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$
$t_2^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$10A - 22B + 5C$	$-2B\sqrt{3}$
$t_2^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$	$-2B\sqrt{3}$	$10A - 21B + 5C$

Tabelle 1.5: Coulomb-Matrixelemente zwischen d^5 -Zuständen der Symmetrie 4E (aus Griffith [39]).

zu einer gegebenen Darstellung von O_h und gegebenem Spin S häufig mehrere Vielteilchen-Terme gehören [39], müssen die oben aufgelisteten Terme keine Eigenzustände der Coulomb-Wechselwirkung sein. Unter den d^5 -Konfigurationen gibt es beispielsweise zwei 4E -Terme (siehe Tabelle 1.5), zwischen denen ein endliches Coulomb-Matrixelement vermittelt. Nur einer der beiden Terme läßt sich aus den Basiszuständen durch Addition eines Elektrons erzeugen. Für die Störungsrechnung wird in einem solchen Fall jeweils nur das diagonale Coulomb-Matrixelement berücksichtigt und in Tabelle 1.4 durch einen Stern gekennzeichnet. Die Ableitung des elektronischen Hamilton-Operators vereinfacht sich durch diese Näherung erheblich, ohne die Qualität des Ergebnisses merklich zu beeinflussen [32].

Um die im elektronischen Hamilton-Operator zweiter Ordnung auftretenden Matrixelemente des Transport-Hamilton-Operators $\langle d^m d^n | H_t | d^{m\pm 1} d^{n\mp 1} \rangle$ zu berechnen, bildet man zuerst aus je zwei Basiszuständen ($|\theta\rangle$, $|\varepsilon\rangle$ oder $|a_2\rangle$) und zwei geeigneten Anregungen (Tabelle 1.4) Eigenzustände des Gesamtspins S_T auf benachbarten Gitterplätzen i , j , und wertet danach das S_T -abhängige Matrixelement für eine S_T^z -Komponente aus. Die damit verbundene Algebra ist einfach, aber wegen der Vielzahl der Terme recht langwierig. Es empfiehlt sich deshalb der Einsatz von Programmsystemen zur symbolischen Manipulation mathematischer Ausdrücke.

Jedes Matrixelement spaltet sich in einen Orbitalanteil $O_{\alpha\beta}$, eine Spinwechselwirkung $S(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j)$ und die zugehörige Transferamplitude $t_{(\pi)}$ auf,

$$\langle d^n d^m | H_t | d^{m-1} d^{m+1} \rangle = O_{\alpha\beta} S(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) t_{(\pi)}, \quad \alpha, \beta \in \{\theta, \varepsilon, a_2\}. \quad (1.56)$$

Tabelle 1.6 listet diese Komponenten und die entsprechenden Anregungsenergien für alle virtuellen $d^4 d^4 \rightleftharpoons d^3 d^5$, $d^4 d^3 \rightleftharpoons d^3 d^4$, $d^3 d^4 \rightleftharpoons d^2 d^5$ und $d^3 d^3 \rightleftharpoons d^2 d^4$ Anregungen und $j = i + z$ auf. Vergleicht man das in Tabelle 1.2 angegebene Transformationsverhalten der Funktionen θ und ε bezüglich Drehungen mit den berechneten orbitalen Matrixelementen $O_{\alpha\beta}$, erkennt man, daß sich letztere wesentlich vereinfachen, wenn man statt der z -Achse die x - oder y -Achse als Quantisierungsachse der Orbitale benutzt, das heißt, wie in Abschnitt 1.4, mit gedrehten Orbitalen arbeitet. Die vier Matrixelemente $-\{\frac{3}{4}, \frac{\sqrt{3}}{4}, \frac{\sqrt{3}}{4}, \frac{1}{4}\}$ für die Funktionen $\{\theta\theta, \theta\varepsilon, \varepsilon\theta, \varepsilon\varepsilon\}$ aus Zeile 6 von Tabelle 1.6 entsprechen zum Beispiel dem einzelnen Matrixelement -1 für die Funktion $\varepsilon_x \varepsilon_x$ mit $\varepsilon_x = -\frac{\sqrt{3}}{2}\theta - \frac{1}{2}\varepsilon$.

Orbitalanteil $O_{\alpha\beta}$									$S(x)^2$	$t_{(\pi)}$	$\Delta\epsilon$
$\theta\theta$	$\theta\epsilon$	θa_2	$\epsilon\theta$	$\epsilon\epsilon$	ϵa_2	$a_2\theta$	$a_2\epsilon$	$a_2 a_2$			
0	0	0	-1	0	0	0	0	0	$\frac{3}{5} \frac{4-x}{16}$	t	$A + 2B + 5C$
0	0	0	0	-1	0	0	0	0	$\frac{4-x}{16}$	t	$A + 14B + 7C$
0	0	0	1	0	0	0	0	0	$\frac{4-x}{16}$	t	$A + 6B + 5C$
0	0	0	0	-1	0	0	0	0	$\frac{4-x}{16}$	t	$A + 6B + 5C$
0	0	0	-1	0	0	0	0	0	$\frac{6+x}{10}$	t	$A - 8B$
$-\frac{3}{4}$	$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	0	$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0	0	0	0	$\frac{4-x}{8}$	t_π	$A + 14B + 6C$
$\frac{1}{4}$	$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	0	$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0	0	$\frac{4-x}{8}$	t_π	$A + 10B + 6C$
$\mp \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$	$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	0	0	0	0	$\frac{4-x}{8}$	t_π	$A + 22B + 6C$
$\pm \frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$-\frac{3}{4}$	$\mp \frac{\sqrt{3}}{4}$	0	0	0	0	$\frac{4-x}{8}$	t_π	$A + 2B + 6C$
0	0	0	0	0	1	0	0	0	$\frac{3-x}{8}$	t	$8B + 4C$
0	0	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{3-x}{6}$	t_π	$18B + 5C$
0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	$\frac{3-x}{6}$	t_π	$6B + 5C$
0	0	0	0	0	0	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{3-x}{6}$	t_π	$2A + 6B + 6C$
0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\pm \frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{3-x}{6}$	t_π	$2A + 14B + 6C$
0	0	0	0	0	0	0	0	1	$\frac{9-4x}{9}$	t_π	$A + 10B + 5C$

Tabelle 1.6: Die in Orbital- und Spinanteil aufgeteilten Matrixelemente $\langle d^n d^m | H_t^z | d^{n-1} d^{m+1} \rangle = O_{\alpha\beta} S(x) t_{(\pi)}$ sowie die zugehörigen Transferamplituden $t_{(\pi)}$ und Anregungsenergien $\Delta\epsilon$. Abkürzend wird $S_i S_j$ mit x bezeichnet.

1.6.2 Der elektronische Hamilton-Operator

Nachdem bereits die Coulomb-Wechselwirkung nur zum Teil exakt behandelt wurde, sollen in einer weiteren Näherung lediglich Zweiplatz-Terme in einer effektiven Modellierung der Manganate berücksichtigt werden. Dementsprechend treten im Hamilton-Operator zweiter Ordnung nur Terme der Form

$$H = - \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j, \Psi}} \frac{|\alpha_i \alpha_j \rangle \langle \alpha_i \alpha_j | H_t | \Psi \rangle \langle \Psi | H_t | \beta_i \beta_j \rangle \langle \beta_i \beta_j |}{\Delta\epsilon(\Psi)} \quad (1.57)$$

auf. Wie beim Doppelaustausch, kann man den unterschiedlichen Spin der Basiszustände $|\theta, 2, m\rangle$, $|\epsilon, 2, m\rangle$ und $|a_2, \frac{3}{2}, m\rangle$ (Gleichungen (1.16) und (1.17)) durch Schwinnger-Bosonen a_σ beschreiben und für die Orbital- und Ladungsfreiheitsgrade neue fermionische Operatoren d_θ und d_ϵ sowie geeignete Projektoren P^α definieren,

$$\begin{aligned} |\theta\rangle &= d_\theta^\dagger |0\rangle, & |\epsilon\rangle &= d_\epsilon^\dagger |0\rangle, & |a_2\rangle &= d_\theta^\dagger d_\epsilon^\dagger |0\rangle, \\ P^\theta &= n_\theta (1 - n_\epsilon), & P^\epsilon &= n_\epsilon (1 - n_\theta), & P^{a_2} &= n_\epsilon n_\theta. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Auf den ersten Blick mag die Darstellung des Zustands $|a_2\rangle$ durch zwei fermionische Erzeuger verwunderlich erscheinen. Da aber das Vakuum $|0\rangle$ zur identischen Darstellung A_1 der kubischen Gruppe gehört, wird durch diese Wahl die korrekte Symmetrie des Zustands $|a_2\rangle$ sichergestellt (vergleiche Anhang A). Die Operatoren d_θ und d_ε charakterisieren also Löcher statt Elektronen. Wie bereits angedeutet, vereinfachen sich die im elektronischen Hamilton-Operator auftretenden Matrixelemente, wenn man die Drehoperatoren R_δ aus Gleichung (1.20) benutzt. In der Definition der Operation C_3^d sind lediglich die Fermionen c_α durch d_α zu ersetzen,

$$\begin{aligned} C_3^d : d_\theta &\rightarrow -\frac{1}{2}d_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}d_\varepsilon, \\ d_\varepsilon &\rightarrow -\frac{\sqrt{3}}{2}d_\theta - \frac{1}{2}d_\varepsilon. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Faßt man alle Terme zweiter Ordnung geeignet zusammen und ergänzt den Hamilton-Operator des Doppelaustausches, H^{DE} aus Gleichung (1.35), um orbitale Freiheitsgrade, so ergibt sich für die elektronische Wechselwirkung der Operator

$$H^{\text{el}} = \sum_{i,\delta} R_\delta(H_{i,i+\delta}^z) \quad (1.60)$$

mit

$$\begin{aligned} H_{i,j}^z &= -\frac{t}{5} \left(a_{i,\uparrow} a_{j,\uparrow}^\dagger + a_{i,\downarrow} a_{j,\downarrow}^\dagger \right) d_{i,\theta}^\dagger n_{i,\varepsilon} d_{j,\theta} n_{j,\varepsilon} \\ &+ t^2 \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 4}{8} \left[\frac{(4U + J_h) P_i^\varepsilon P_j^\theta}{5U(U + \frac{2}{3}J_h)} + \frac{(U + 2J_h) P_i^\varepsilon P_j^\varepsilon}{(U + \frac{10}{3}J_h)(U + \frac{2}{3}J_h)} \right] \\ &- t^2 \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + 6}{10(U - 5J_h)} P_i^\varepsilon P_j^\theta + t_\pi^2 \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 4}{8} \left[\frac{R_x(P_i^\varepsilon P_j^\varepsilon) + R_y(P_i^\varepsilon P_j^\varepsilon)}{U + 8J_h/3} \right. \\ &\quad \left. + \frac{R_x(P_i^\theta P_j^\theta) + R_y(P_i^\theta P_j^\theta)}{U + 2J_h} + \frac{(2U + \frac{14}{3}J_h)(R_x(P_i^\varepsilon P_j^\theta) + R_y(P_i^\varepsilon P_j^\theta))}{(U + 4J_h)(U + \frac{2}{3}J_h)} \right] \\ &+ t^2 \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 3}{32J_h} P_i^\varepsilon P_j^{a_2} + t_\pi^2 \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 3}{3} \left[\frac{(U - 2J_h)(R_x(P_i^\varepsilon P_j^{a_2}) + R_y(P_i^\varepsilon P_j^{a_2}))}{\frac{19}{3}J_h(2U - \frac{7}{3}J_h)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(U + \frac{5}{3}J_h)(R_x(P_i^\theta P_j^{a_2}) + R_y(P_i^\theta P_j^{a_2}))}{\frac{13}{3}J_h(2U - J_h)} \right] \\ &+ t_\pi^2 \frac{\frac{4}{9}\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - 1}{U + \frac{4}{3}J_h} P_i^{a_2} P_j^{a_2} + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (1.61)$$

Im Vergleich zu Tabelle 1.6 sind hier die Energiedifferenzen $\Delta\epsilon$ durch neue Parameter U und J_h ausgedrückt, die wie in Referenz [32] anhand der virtuellen Anregungen $d^4 d^4 \rightleftharpoons d^5(^4A_1)d^3$ und $d^4 d^4 \rightleftharpoons d^5(^6A_1)d^3$ definiert werden,

$$\begin{aligned} U &= \epsilon[d^5(^4A_1)d^3(^4A_2)] - \epsilon[d^4(^5E)d^4(^5E)] = A + 2B + 5C, \\ 5J_h &= \epsilon[d^5(^4A_1)d^3(^4A_2)] - \epsilon[d^5(^6A_1)d^3(^4A_2)] = 10B + 5C. \end{aligned} \quad (1.62)$$

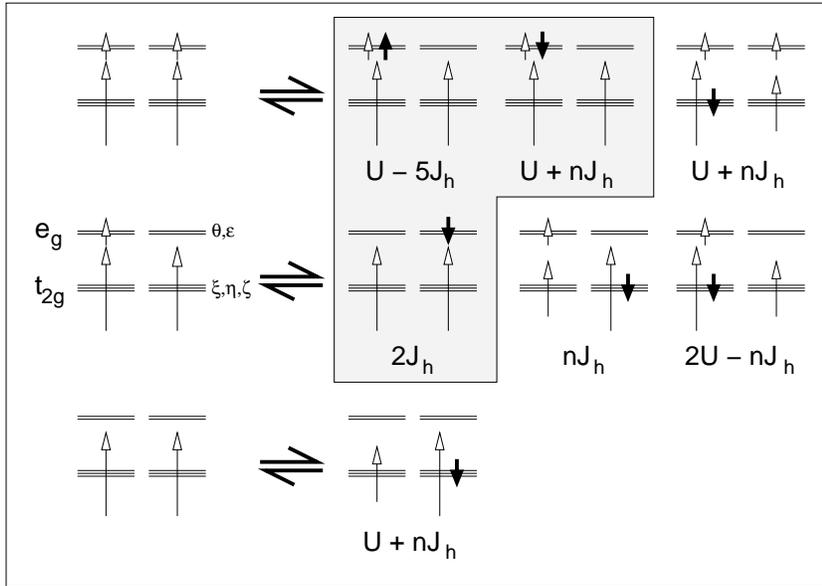


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der quadratisch in t oder t_π zum elektronischen Hamilton-Operator beitragenden virtuellen Anregungen. Die Terme proportional zu t^2 sind grau unterlegt.

Diese Wahl ist selbstverständlich willkürlich und wird durch die zusätzliche, den experimentellen Erfahrungen [121] mit Übergangsmetallen entsprechende Näherung $C \approx 4B$ ergänzt, das heißt

$$U \approx A + 22B \quad \text{und} \quad J_h \approx 6B. \quad (1.63)$$

Der in t lineare Beitrag zu H^{el} beschreibt den bereits ausführlich diskutierten Doppelaustausch. Allerdings läßt sich dessen elektronischer Anteil bei Einbeziehung orbitaler Freiheitsgrade nicht länger durch freie Fermionen ausdrücken, da zum Definitionsbereich des Hamilton-Operators nur die Zustände $|\theta\rangle$, $|\varepsilon\rangle$ und $|a_2\rangle$ gehören und unbesetzte Gitterplätze (im Sinne der Operatoren d_α) herauszuprojizieren sind. Die in Abbildung 1.8 veranschaulichten Terme der Ordnung $t_{(\pi)}^2$ beschreiben eine meist antiferromagnetische Heisenberg-Wechselwirkung zwischen den lokalen Spins benachbarter Gitterplätze, die von der elektronischen Dichte und der Besetzung der verschiedenen e_g -Orbitale moduliert wird. Ein Teil der Terme (Zeilen 2–4 in Gleichung (1.61)) wurde bereits von Feiner und Olés [32] abgeleitet und zur Beschreibung der magnetischen Ordnung undotierter Manganate, etwa LaMnO_3 , herangezogen. In diesem Falle konkurriert der einzige ferromagnetische Term mit einer Reihe antiferromagnetischer Beiträge, so daß je nach Größe der Parameter beide Arten magnetischer Ordnung möglich sind. Werden die Materialien leicht dotiert ($0.15 < x < 0.5$), tritt der ferromagnetische Doppelaustausch in Erscheinung, während bei höheren Dotierungen insbesondere antiferromagnetische Terme der Ordnung t^2/J_h wirksam werden. Qualitativ läßt sich also das Auftreten verschiedener magnetischer Phasen in

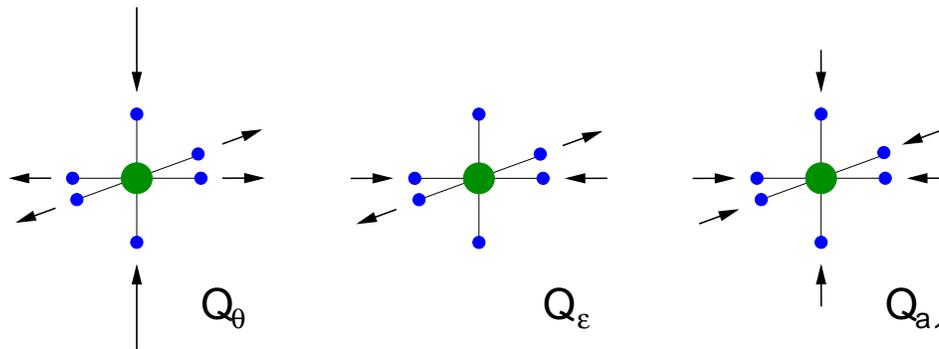


Abbildung 1.9: Auslenkungen der Sauerstoffatome in den E_g - und A_{1g} -Moden eines MnO_6 -Oktaeders.

den Manganaten und deren Wechselspiel mit orbitaler Ordnung bereits anhand des elektronischen Hamilton-Operators H^{el} verstehen.

1.7 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Wie in Abschnitt 1.1 diskutiert, beobachtet man bei den meisten Manganaten im schwach dotierten Bereich langreichweitige Gitterverzerrungen, das heißt Abweichungen von der kubischen Perowskit-Struktur. Darüber hinaus sind die Veränderungen der Kristallstruktur häufig mit Änderungen der elektrischen Eigenschaften oder der magnetischen Ordnung korreliert. Mit Hilfe moderner experimenteller Techniken erkennt man aber auch, daß neben diesen kooperativen, statischen Effekten lokale, dynamische Eigenschaften des Gitters eine wichtige Rolle spielen. Beispielsweise zeigt sich in den mittels Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAFS⁵) gewonnenen Daten von Booth et al. [16] ein klarer Zusammenhang zwischen magnetischer Ordnung und lokalen strukturellen Verzerrungen. Die Messungen der atomaren Paar-Verteilungsfunktion (PDF⁶) von Louca et al. [79] oder Billinge et al. [14] verdeutlichen andererseits den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und lokaler Gitterstruktur am Metall-Isolator-Übergang. Es liegt also die Vermutung nahe, daß die Wechselwirkung zwischen dem Kristallgitter und dem elektronischen System, insbesondere polaronische Effekte, für die Manganate eine wichtige Rolle spielen [84, 83].

Unter den zahlreichen in den Manganaten auftretenden akustischen und optischen Phononmoden [50, 106] koppeln vor allem die in Abbildung 1.9 gezeigten Schwingungsmoden der MnO_6 -Oktaeder an das elektronische System. Alle drei Eigenschwingungen sind gerade unter Inversion, können also linear in der Gitterauslenkung Q mit den ebenfalls geraden, elektronischen $3d$ -Zuständen des Mangans wechselwirken. Die zur irreduziblen Darstellung E gehörenden Moden Q_θ und Q_ϵ sind für den Jahn-Teller-Effekt [52] verantwortlich, bei dem das System versucht, sei-

⁵x-ray-absorption fine-structure

⁶pair distribution function

ne Energie zu minimieren, indem es die Entartung der beiden ionischen 5E -Zustände $|\theta\rangle$ und $|\varepsilon\rangle$ durch Deformation des Gitters, das heißt Reduktion der Symmetrie, aufhebt. Die elektronischen Freiheitsgrade werden von den fermionischen Operatoren d_α^\dagger (vergleiche Abschnitt 1.6.2) erzeugt, während man die Moden Q_α durch die Bosonen b_α und den Hamilton-Operator

$$H = \omega \left[b_\theta^\dagger b_\theta + b_\varepsilon^\dagger b_\varepsilon \right] \quad (1.64)$$

beschreibt. Um die Wechselwirkung zwischen diesen Teilsystemen zu behandeln, muß also aus den d_α und b_α ein Operator konstruiert werden, der zur identischen Darstellung A_1 der kubischen Gruppe gehört. Der einfachste derartige Operator, der einerseits linear in den Bosonen ist und andererseits die fermionische Teilchenzahl erhält, definiert das sogenannte $E \otimes e$ Jahn-Teller-Problem,

$$H^{\text{JT}} = g \left[(n_\varepsilon - n_\theta)(b_\theta^\dagger + b_\theta) + (d_\theta^\dagger d_\varepsilon + d_\varepsilon^\dagger d_\theta)(b_\varepsilon^\dagger + b_\varepsilon) \right] + \omega \left[b_\theta^\dagger b_\theta + b_\varepsilon^\dagger b_\varepsilon \right]. \quad (1.65)$$

Bei diesem Modell handelt es sich um eines der klassischen Jahn-Teller-Probleme, das spätestens seit der numerischen Behandlung durch Longuet-Higgins et al. [77] Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen ist. Einen guten Überblick über die bis etwa 1984 entstandenen Arbeiten bietet das von Perlin und Wagner herausgegebene Buch [98].

Der Hamilton-Operator H^{JT} vertauscht mit dem zur Darstellung A_2 gehörenden Operator

$$O = \frac{1}{2}(d_\theta^\dagger d_\varepsilon - d_\varepsilon^\dagger d_\theta) - (b_\theta^\dagger b_\varepsilon - b_\varepsilon^\dagger b_\theta). \quad (1.66)$$

Dieser Operator generiert demnach eine zusätzliche Symmetrie (Rotationsgruppe $O(2)$), die es zwar erlaubt, das $E \otimes e$ Problem auf tridiagonale Form zu bringen [77] und dessen numerische und analytische Behandlung stark zu vereinfachen, die aber auch eine zweifache Entartung aller Eigenzustände von H^{JT} zur Folge hat. Die angestrebte Aufhebung der Entartung wird beim $E \otimes e$ Problem nur durch Terme höherer Ordnung in Q oder, im Falle der Manganate, durch den Transport-Hamilton-Operator H_t , Gleichung (1.21), erreicht, der diese Symmetrie bricht. Leider verliert man dadurch auch alle Vorteile, die eine höhere Symmetrie bei der Lösung eines Problems bietet.

Die zur identischen Darstellung gehörende Mode Q_{a_1} muß an einen einfachen, elektronischen Operator koppeln, der ebenfalls invariant unter den Symmetrieeoperationen der kubischen Gruppe ist. In niedrigster Ordnung bietet sich zum Beispiel die elektronische Dichte an,

$$H^{\text{Hol}} = \tilde{g}(n_\theta + n_\varepsilon)(b_{a_1}^\dagger + b_{a_1}). \quad (1.67)$$

Eine derartige Wechselwirkung ist aus der Polaronen-Physik wohlbekannt und wurde anhand des Holstein-Modells [47, 48] eingehend studiert.

Mit zunehmender Kopplungsstärke g beziehungsweise \tilde{g} schränken sowohl H^{JT} als auch H^{Hol} die Mobilität von Ladungsträgern innerhalb des Kristallgitters erheblich ein. Dieser als „self-trapping“ bezeichnete Effekt beeinflusst die Wirksamkeit des Doppelaustausches und spielt deshalb, neben der Wirkung von H^{JT} auf die orbitalen Freiheitsgrade, für das Verständnis der Manganate eine wichtige Rolle. Das mikroskopische Modell H^{el} , Gleichung (1.60), sollte deshalb um den Elektron-Phonon-Beitrag

$$\begin{aligned}
H^{\text{EP}} = & g \sum_i \left[(n_{i,\varepsilon} - n_{i,\theta})(b_{i,\theta}^\dagger + b_{i,\theta}) + (d_{i,\theta}^\dagger d_{i,\varepsilon} + d_{i,\varepsilon}^\dagger d_{i,\theta})(b_{i,\varepsilon}^\dagger + b_{i,\varepsilon}) \right] \\
& + \tilde{g} \sum_i (n_{i,\theta} + n_{i,\varepsilon} - 2n_{i,\theta}n_{i,\varepsilon})(b_{i,a_1}^\dagger + b_{i,a_1}) \\
& + \omega \sum_i \left[b_{i,\theta}^\dagger b_{i,\theta} + b_{i,\varepsilon}^\dagger b_{i,\varepsilon} \right] + \tilde{\omega} \sum_i b_{i,a_1}^\dagger b_{i,a_1}
\end{aligned} \tag{1.68}$$

ergänzt werden. Der Hamilton-Operator H^{Hol} wurde hier dem eingeschränkten Hilbertraum von H^{el} angepaßt, in dem nur Gitterplätze mit einfacher oder doppelter elektronischer Besetzung unterschieden werden. Da die drei Schwingungsmoden Q_θ , Q_ε und Q_{a_1} im Kristall mit optischen Moden assoziiert sind, wurden sie in H^{EP} als dispersionslos angenommen. Darüber hinaus werden nachfolgend meist die Frequenzen ω und $\tilde{\omega}$ sowie die Kopplungen g und \tilde{g} gleichgesetzt, was zwar in den realen Materialien nur näherungsweise gilt, die Zahl der Modellparameter aber sinnvoll begrenzt.

2 Einfluß des Gitters auf Spin- und Orbital-Korrelationen

Auf die wichtige Rolle der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in der Physik der Manganate wurde bereits bei der Ableitung des entsprechenden mikroskopischen Hamilton-Operators hingewiesen. Anhand des im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Modells soll hier der Einfluß des Gitters auf Spin-, Orbital- und elektronische Korrelationen im Detail untersucht werden [126]. Da dabei möglichst ohne weitere Näherungen gearbeitet werden soll, kommt als Methode nur die numerische Bestimmung einzelner Eigenzustände des Modells in Frage. Der Hamilton-Operator $H^{\text{el}} + H^{\text{EP}}$, Gleichungen (1.60) und (1.68), koppelt bis zu zehn lokale elektronische Freiheitsgrade mit drei lokalen Phononmoden, der Hilbertraum des Problems wächst also mit der Zahl der Gitterplätze sehr schnell an. Dementsprechend begrenzt ist die Größe der numerisch handhabbaren Systeme. Sämtliche nachfolgend diskutierten Daten beziehen sich auf einen Cluster mit vier Gitterplätzen. Natürlich lassen sich anhand eines solchen Systems kaum Aussagen über langreichweitige Korrelationen oder Ordnung treffen, kurzreichweitige Effekte, die zum Beispiel für das Gitter [16, 78] oder die Orbitale [46] experimentell beobachtet werden, sollten jedoch verhältnismäßig gut beschreibbar sein.

2.1 Modellsystem und Numerik

Die Eigenschaften des Hamilton-Operators $H^{\text{el}} + H^{\text{EP}}$ werden untersucht, indem mit Hilfe des Lanczos-Algorithmus [96, 25] innerhalb eines gegebenen Unterraumes der Grundzustand für ein System von 2×2 Gitterplätzen numerisch berechnet wird. Um die Dimension des Problems zu reduzieren, wird einerseits der phononische Hilbertraum mit dem in Anhang C ausführlich diskutierten Dichtematrix-Verfahren begrenzt, andererseits werden Symmetrien des Modells und des Gitters zur Vereinfachung ausgenutzt. Trotz des variablen, mit der elektronischen Dichte verknüpften Betrags des lokalen Spins (siehe Gleichung (1.36)), ist H^{el} $SU(2)$ -symmetrisch, der Gesamtspin S^{tot} eines endlichen Clusters bleibt also erhalten. Letzteres gilt selbstverständlich auch für die Zahl der Elektronen, während es bezüglich der orbitalen Freiheitsgrade keinerlei Erhaltungsgrößen gibt. Praktisch läßt sich die $SU(2)$ -Symmetrie nur mit größerem

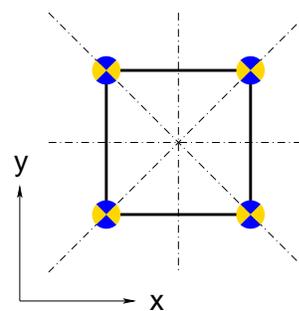


Abbildung 2.1: Räumliche Symmetrien des untersuchten Clusters.

Aufwand vollständig implementieren. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb lediglich die Erhaltungssätze für die Spinkomponente S^z und die Teilchenzahl benutzt. Von den in Abbildung 2.1 durch Strich-Punkt-Linien angedeuteten räumlichen Spiegelebenen des Clusters werden die zu den Achsen x und y senkrechten berücksichtigt. Die diagonalen Spiegelungen beeinflussen neben der räumlichen Lage auch die orbitalen Basisfunktionen, weshalb sich die Implementation aufwendig gestalten würde. Allerdings wirkt sich die Vernachlässigung dieser Symmetrie unter Umständen nachteilig aus, da eine Entartung der berechneten Eigenzustände nicht aufgelöst werden kann.

Obwohl die erwähnten Maßnahmen die Dimension des numerisch zu handhabenden Hilbertraumes deutlich verringern, ist es nicht möglich, wesentlich größere Systeme zu untersuchen. Allein der elektronische Hilbertraum wächst extrem schnell, er umfaßt zum Beispiel für $N = 4$ Gitterplätze im ungünstigsten Fall ($x = 0.25$, $|S^z|$ minimal) 2240 Zustände, für $N = 8$ dagegen bereits 45939712. Berücksichtigt man zusätzlich drei lokale Phononmoden mit jeweils höchstens M optimierten Zuständen, sind diese Dimensionen mit $D_{\text{ph}} = \binom{3N+M-1}{3N}$ zu multiplizieren. Bei der Produktion der nachfolgend diskutierten Daten wurde meist $M = 5$ benutzt, die maximale Dimension des Eigenwertproblems liegt also in der Größenordnung von 10^6 . Um ausreichend konvergierte, optimierte Basis- und Eigenzustände zu erhalten, ist der Grundzustand einer solchen Matrix einige hundert Mal zu berechnen. Hinzu kommt, daß die Matrizen wegen der Komplexität des Modells vergleichsweise dicht besetzt sind. Selbst bei der Behandlung eines kleinen Clusters mit nur vier Gitterplätzen ist deshalb der Einsatz von Höchstleistungsrechnern unerlässlich.

2.2 Undotierte Manganate

In undotierten Manganaten, etwa LaMnO_3 , beobachtet man meist den sogenannten Typ-A Antiferromagnetismus [133, 30]. Die magnetische Orientierung ferromagnetisch geordneter a - b -Ebenen alterniert dabei in der zu den Ebenen senkrechten c -Richtung. Parallel zur magnetischen Ordnung zeigen die orbitalen Freiheitsgrade innerhalb der ferromagnetischen Ebenen ein schachbrettartiges Muster einander abwechselnder θ_x - und θ_y -Orbitale [94]. Der mikroskopische Ursprung der magnetischen Ordnung ist umstritten. Verschiedene Bandstruktur-Rechnungen [111, 100, 113, 117] ergeben nur dann antiferromagnetische Ordnung, wenn die Jahn-Teller-Verzerrung des Gitters berücksichtigt wird. Andererseits leiten Feiner und Olés [32] aus dem auf den Fall undotierter Manganate eingeschränkten, elektronischen Hamilton-Operator H^{el} mit Hilfe einer Molekularfeldnäherung Antiferromagnetismus auch für ein unverzerrtes, kubisches Gitter ab.

Wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zunächst außer acht gelassen, ergibt sich für den Grundzustand von H^{el} mit dem untersuchten 2×2 -Cluster das rechts in Abbildung 2.2 gezeigte magnetische Phasendiagramm. Für die Transferamplituden wurden die Werte $t = 0.4$ eV und $t/t_\pi = 3$ angesetzt [32] und die Phasen anhand des Gesamtspins S^{tot} charakterisiert. In dem durch die Strich-Punkt-Linie abgegrenzten

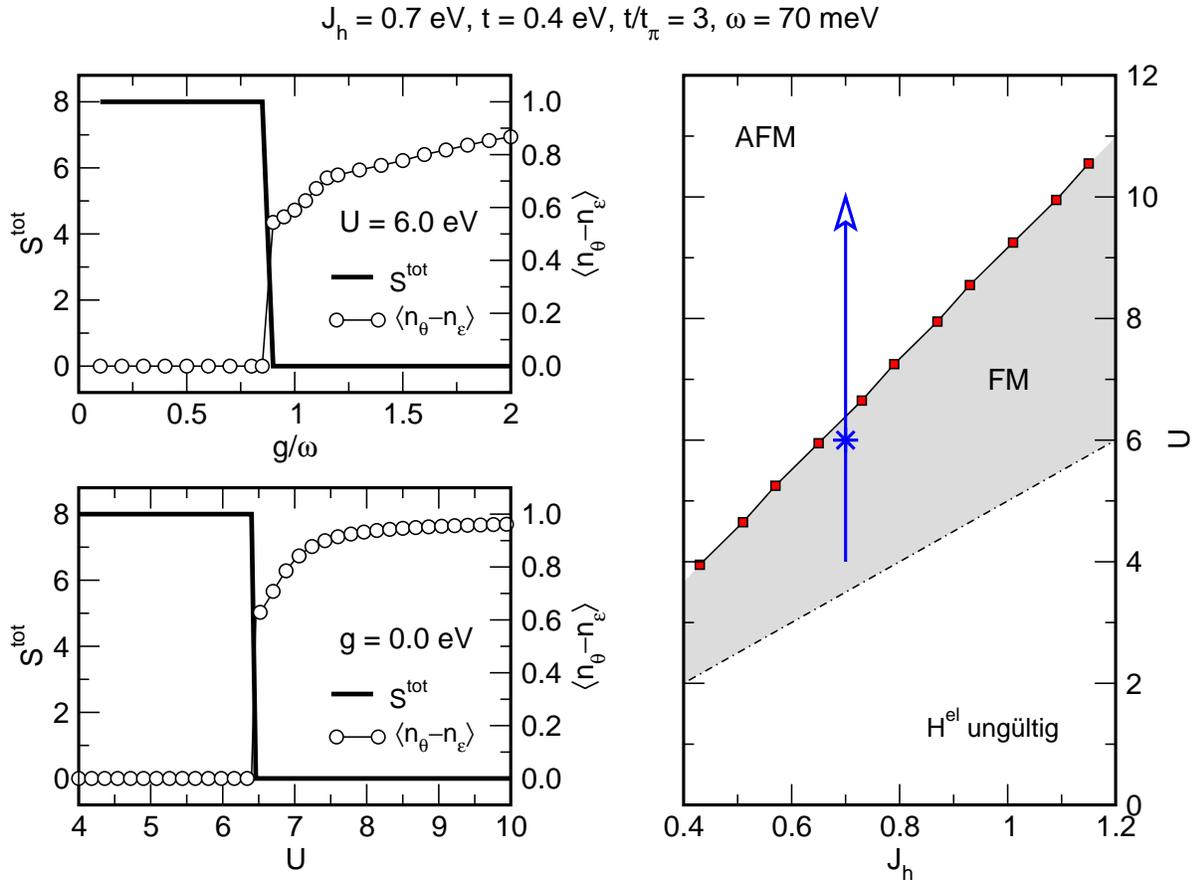


Abbildung 2.2: Links: Gesamtspin S^{tot} und orbitale Ordnung ($\propto \langle n_\theta - n_\varepsilon \rangle$) im Grundzustand des Clusters für variable Elektron-Phonon-Kopplung g beziehungsweise Coulomb-Energie U . Rechts: Magnetisches Phasendiagramm des rein elektronischen Modells H^{el} .

Bereich $U < 5J_h$ sind sämtliche in H^{el} auftretenden Spin-Wechselwirkungen anti-ferromagnetisch (siehe Gleichung (1.61)). Dies bedeutet allerdings, daß die virtuelle Anregung $d^5(^6A_1)d^3(^4A_2)$ energetisch unterhalb der als Grundzustand des Zwei-Platz-Systems betrachteten Konfiguration $d^4(^5E)d^4(^5E)$ liegt und der elektronische Hamilton-Operator H^{el} in diesem Parameter-Bereich seine Gültigkeit verliert. Ist die Coulomb-Energie U nicht zu groß ($5J_h < U \lesssim 9.2J_h$), hat der Grundzustand des Clusters maximalen Spin, was ferromagnetischer Ordnung (FM) entspricht¹. Größeres U führt zu antiferromagnetischen Korrelationen (AFM). Mit der magnetischen Ordnung ändern sich auch die orbitalen Korrelationen. Faßt man die beiden für die undotierten Verbindungen relevanten Zustände $|\theta\rangle$ und $|\varepsilon\rangle$ als die Komponenten $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ eines Pseudospins auf, so korrespondiert ferromagnetische Ordnung des Spinhintergrunds zu antiferromagnetischer Ordnung der Orbitale und umgekehrt. Überschreitet U den kritischen Wert, bei dem sich die Spinordnung ändert, springt

¹Der Begriff Ordnung wird hier etwas leichtfertig gebraucht. Anhand des untersuchten endlichen Systems können bezüglich echter langreichweitiger Ordnung keine Aussagen getroffen werden.

$$J_h = 0.7 \text{ eV}, t = 0.4 \text{ eV}, t/t_\pi = 3, \omega = 70 \text{ meV}$$

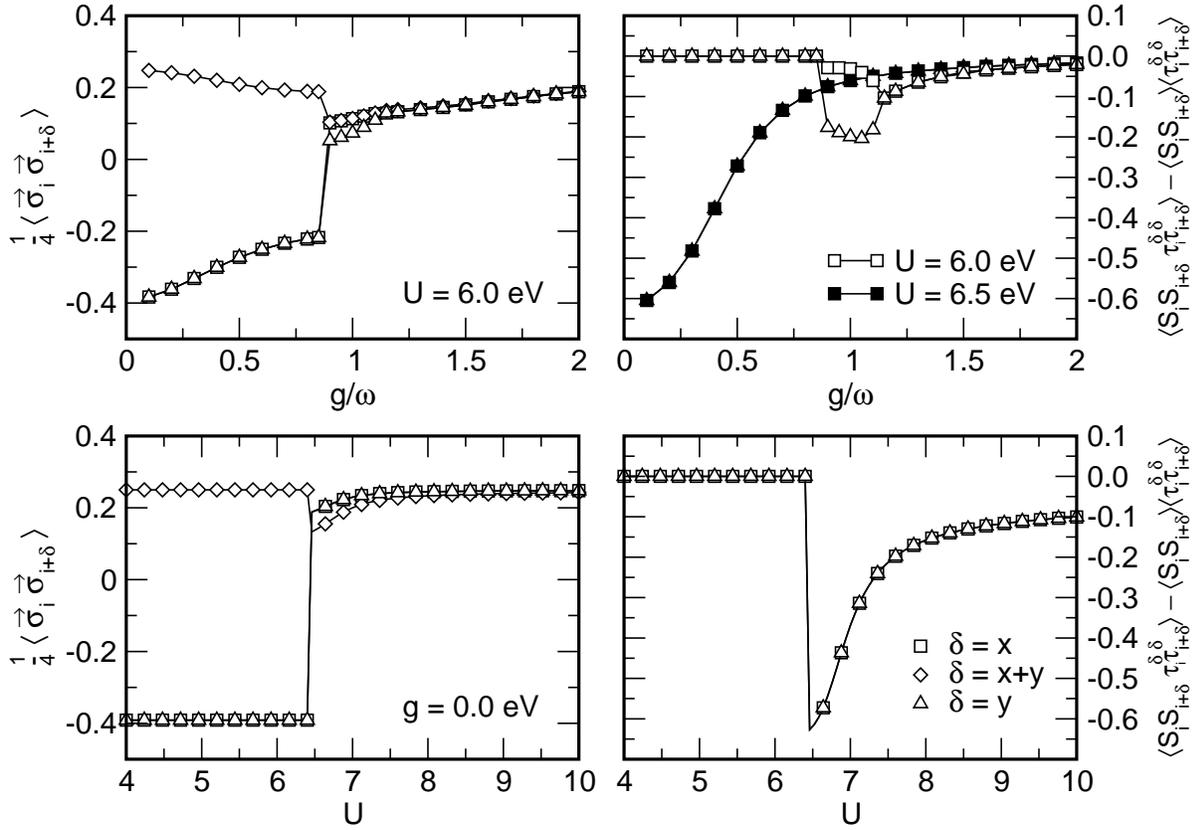


Abbildung 2.3: Orbitale Austausch-Korrelationen (links) und Spin-Orbital-Fluktuationen (rechts) zwischen nächsten und übernächsten Gitterplätzen in Abhängigkeit von g beziehungsweise U . Die rechts unten angegebenen Symbole kennzeichnen die relative Lage der untersuchten Gitterplätze.

auch der lokale Erwartungswert $\langle n_\theta - n_\varepsilon \rangle$ von null auf einen endlichen Wert (Abbildung 2.2 links unten), das heißt, das elektronische System bevorzugt den lokalen Basiszustand $|\theta, 2, m\rangle$ beziehungsweise das ε -Orbital (siehe Gleichung (1.17)). Ein anderes Maß für orbitale Ordnung ist die Austausch-Korrelation $\frac{1}{4}\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ zwischen zwei Gitterplätzen i und j . Die Pauli-Matrizen σ_i^δ ($\delta \in \{x, y, z\}$) wirken hierbei auf den orbitalen Freiheitsgrad am Platz i . Der Operator $\sigma_i \sigma_j = 2\pi_{ij} - 1$ beschreibt im wesentlichen die Vertauschung π_{ij} der Orbitalzustände der Plätze i und j [28]. Wie Abbildung 2.3 (links unten) verdeutlicht, wechselt diese Korrelation zwischen benachbarten Gitterplätzen von negativen Werten für kleines U zu positiven für großes U , das heißt von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer orbitaler Ordnung.

Die numerische Behandlung des vollständigen Modells $H^{\text{el}} + H^{\text{EP}}$ zeigt, daß die Kopplung des elektronischen Systems an das Gitter einen analogen Übergang von einem ferromagnetischen zu einem antiferromagnetischen Grundzustand verursacht, wie die Vergrößerung der Coulomb-Energie U . Im Vergleich zum rein elektronischen

Fall verhalten sich auch die orbitalen Korrelationen sehr ähnlich. Die Abbildungen 2.2 und 2.3 (jeweils links oben) verdeutlichen dies anhand des Gesamtspins S^{tot} und der Erwartungswerte $\langle n_\theta - n_\varepsilon \rangle$ und $\frac{1}{4}\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$. Ausgehend von Parametern U und J_h , die für die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke $g = 0$ einen ferromagnetischen Grundzustand ergeben (im Phasendiagramm durch einen Stern gekennzeichnet), wechselt das System bei einer endlichen kritischen Kopplung g zu einem antiferromagnetischen Grundzustand, während gleichzeitig die orbitalen Freiheitsgrade uniform ordnen.

Mit Blick auf die bisher betrachteten Größen lassen sich die durch U beziehungsweise g getriebenen Übergänge kaum voneinander unterscheiden. Methoden die Korrelationen ungenügend berücksichtigen, beispielsweise Bandstruktur-Rechnungen oder Molekularfeldnäherungen, können deshalb keine klaren Kriterien zur Bestimmung der relevanten Wechselwirkung liefern. Betrachtet man hingegen kompliziertere Korrelationen, zum Beispiel die Kopplung zwischen Spins und Orbitalen, können beide Mechanismen klar voneinander abgegrenzt werden. Im Hamilton-Operator H^{el} wird die Wechselwirkung zwischen Spinsystem und orbitalen Freiheitsgraden durch Terme der Form $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j P_i^\alpha P_j^\beta$ vermittelt, wobei α und β die Orbitale θ und ε oder deren gedrehte Varianten $\theta_{x/y}$ und $\varepsilon_{x/y}$ bezeichnen. Beim Studium von d -Elektronen-Systemen werden statt der Projektoren P^α häufig Pseudospin-Operatoren τ^δ benutzt [69], die mit Hilfe der Pauli-Matrizen σ^δ und der Drehoperationen R_δ aus Gleichung (1.20) durch

$$\tau^z = \frac{1}{2}\sigma^z, \quad \tau^{x/y} = R_{x/y}(\tau^z) = \frac{1}{4}(-\sigma^z \mp \sqrt{3}\sigma^x) \quad (2.1)$$

definiert sind. Über

$$R_\delta(P^\theta) = \frac{1}{2} + \tau^\delta \quad \text{und} \quad R_\delta(P^\varepsilon) = \frac{1}{2} - \tau^\delta \quad (2.2)$$

sind diese Operatoren mit den Projektoren verknüpft. Es erscheint also sinnvoll, Korrelationen der Form $\langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta} \tau_i^\delta \tau_{i+\delta}^\delta \rangle - \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle \langle \tau_i^\delta \tau_{i+\delta}^\delta \rangle$ in Abhängigkeit von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu untersuchen, die zum Beispiel darüber entscheiden, welche Näherungen bei der Lösung des Modells $H^{\text{el}} + H^{\text{EP}}$, etwa durch Entkoppelung der verschiedenen Freiheitsgrade, erlaubt sind.

Bei dem wesentlich einfacheren Kugel-Khomskii-Modell [70],

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle_\delta} \left[4(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) \left(\tau_i^\delta + \frac{1}{2} \right) \left(\tau_j^\delta + \frac{1}{2} \right) + \left(\tau_i^\delta - \frac{1}{2} \right) \left(\tau_j^\delta - \frac{1}{2} \right) - 1 \right], \quad (2.3)$$

das die Wechselwirkung zwischen lokalen Spins ($S = \frac{1}{2}$) und orbitaler Entartung in Materialien wie KCuF_3 beschreibt, wurden derartige Fragestellungen kontrovers diskutiert. Während Khaliullin und Oudovenko [62] die durch S_i^δ und τ_i^δ beschriebenen Spin- und Orbital-Anregungen unabhängig voneinander behandeln, betonen Feiner, Olés und Zaanen [33] die Bedeutung gemischter Spin-Orbital-Anregungen, die durch zusammengesetzte Operatoren $S_i^\delta \tau_i^\delta$ generiert werden.

$$U = 6.0 \text{ eV}, J_h = 0.7 \text{ eV}, t = 0.4 \text{ eV}, t/t_\pi = 3, \omega = 70 \text{ meV}$$

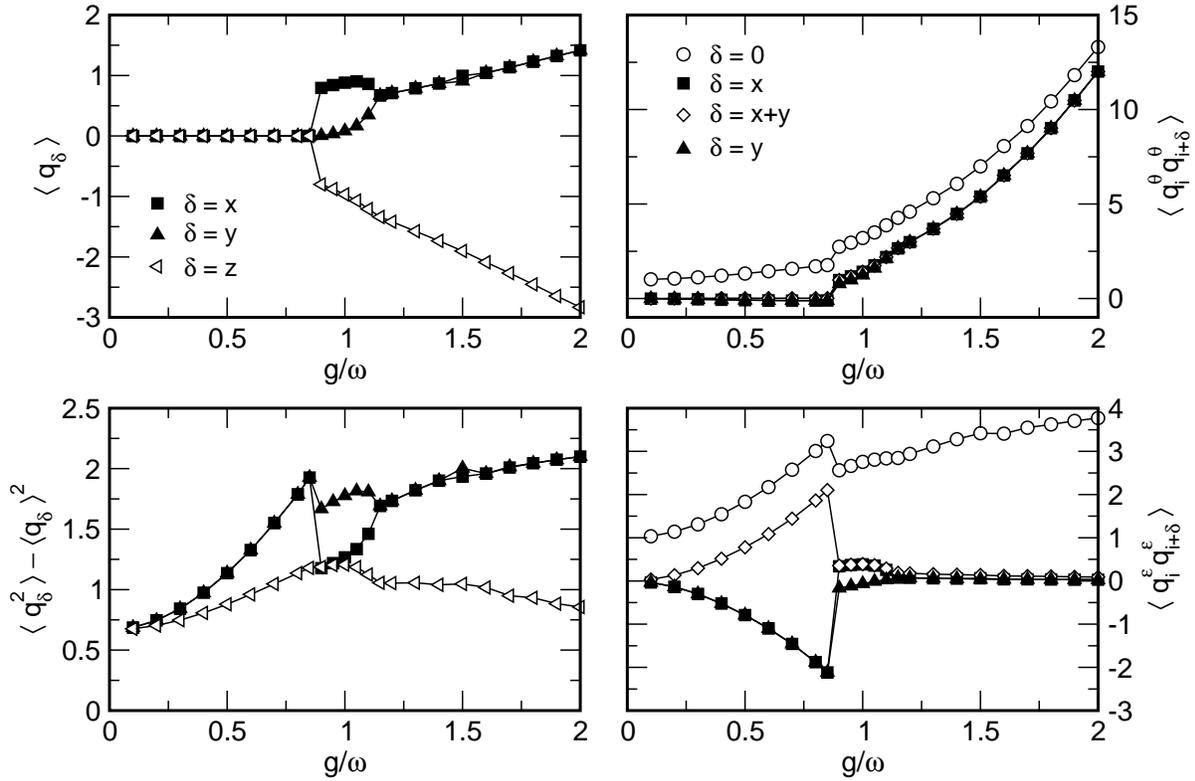


Abbildung 2.4: Links: Die Auslenkungen der MnO_6 -Oktaeder entlang der drei Raumrichtungen sowie deren Fluktuation. Rechts: Auslenkungs-Korrelationen der Jahn-Teller-Moden zwischen verschiedenen Gitterplätzen.

Vergleicht man die in Abbildung 2.3 (rechts) gezeigten Werte der Spin-Orbital-Fluktuation $\langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta} \tau_i^\delta \tau_{i+\delta}^\delta \rangle - \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle \langle \tau_i^\delta \tau_{i+\delta}^\delta \rangle$ in der Nähe des Grundzustands-Phasenübergangs, zeigt sich, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung diese Korrelation und damit die Kopplung von Spins und Orbitalen deutlich unterdrückt. Innerhalb des ferromagnetischen Bereichs verschwindet die Spin-Orbital-Fluktuation trivialerweise, während sie im antiferromagnetischen Fall nahe am Übergang ihre größten Werte annimmt. Wählt man U beziehungsweise J_h so, daß das System für $g = 0$ gerade antiferromagnetisch ist, ergibt sich mit wachsendem g die in Abbildung 2.3 (rechts oben) mit gefüllten Symbolen markierte Kurve, die die ausgeprägte Abhängigkeit von g besonders hervorhebt. Offenbar wird die relativ schwache Spin-Orbital-Wechselwirkung $\propto \frac{t^2}{U}$ bereits für moderates g durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung dominiert. Das Gitter bestimmt die lokal bevorzugte orbitale Orientierung, der sich das Spinsystem anpaßt. Die Fluktuationen am Übergang sind wegen dieser externen Steuerung reduziert.

Das Verhalten des Gitters ist in Abbildung 2.4 zusammengefaßt, die die lokalen

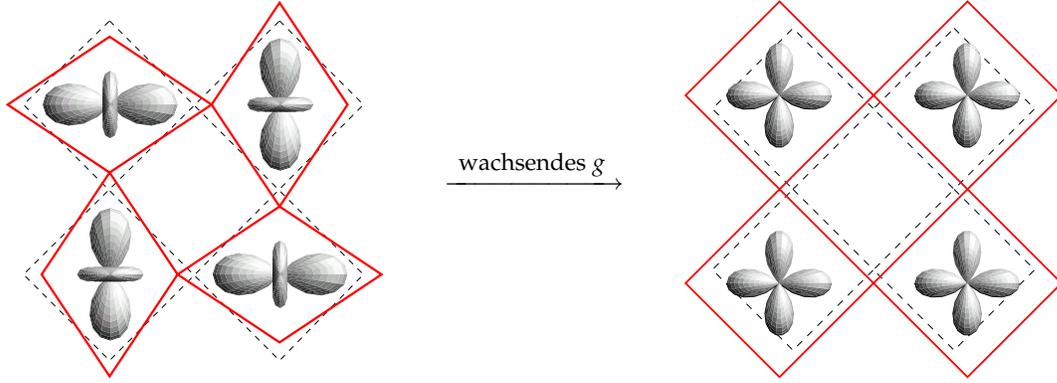


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Korrelationen zwischen Gitter und orbitalen Freiheitsgraden für schwache beziehungsweise starke Elektron-Phonon-Kopplung g und $x = 0$.

Auslenkungen $\langle q_\delta \rangle$ der MnO_6 -Oktaeder,

$$\begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} q_\theta \\ q_\varepsilon \\ q_{a_1} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} q_\alpha &= b_\alpha^+ + b_\alpha, \\ \alpha &\in \{\theta, \varepsilon, a_1\}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

entlang der drei Raumrichtungen $\delta \in \{x, y, z\}$ und deren Fluktuation $\langle q_\delta^2 \rangle - \langle q_\delta \rangle^2$ sowie die Korrelationen zwischen den Auslenkungen der Jahn-Teller-Moden q_θ und q_ε auf verschiedenen Gitterplätzen zeigt. Innerhalb der ferromagnetischen Phase ist das Gitter im Mittel nicht ausgelenkt, auf benachbarten Plätzen schwingen die ε -Moden jedoch gegenphasig (Abbildung 2.4 rechts unten), während die θ -Moden nahezu unkorreliert sind. Im antiferromagnetischen Bereich werden die MnO_6 -Oktaeder senkrecht zur Ebene des Clusters kontrahiert, die θ -Moden aller Gitterplätze sind also in Phase. Nahe am Übergang tritt darüber hinaus eine schwache Verzerrung innerhalb der x - y -Ebene auf, die sich auch in den elektronischen Korrelationen niederschlägt. Insgesamt entspricht die Bewegung des Gitters genau den berechneten orbitalen Korrelationen, was in Abbildung 2.5 graphisch veranschaulicht wird. Natürlich ist diese Darstellung etwas suggestiv. Im Fall schwacher Kopplung g muß die orbitale Wellenfunktion für zwei isolierte, benachbarte Gitterplätze i, j antisymmetrisch unter der Vertauschung π_{ij} der Plätze sein, um den Austausch-Korrelationen $\frac{1}{4}\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ aus Abbildung 2.3 gerecht zu werden. Überprüfen läßt sich diese Eigenschaft anhand der Eigenzustände einer Dichtematrix ρ , die bezüglich der Orbitalzustände $|\alpha\rangle_i \otimes |\beta\rangle_j$ mit $\alpha, \beta \in \{\theta, \varepsilon\}$ gebildet wird (siehe Anhang C). Aufgrund der räumlichen Symmetrie des untersuchten Clusters müssen drei der Eigenzustände symmetrisch und einer antisymmetrisch unter Anwendung von π_{ij} sein. Parametrisiert man beliebige lokale Orbitalzustände mit Hilfe eines Winkels $\varphi \in \mathbb{C}$,

$$|\varphi\rangle = \cos(\varphi)|\theta\rangle + \sin(\varphi)|\varepsilon\rangle, \quad (2.5)$$

so lassen sich alle symmetrischen Eigenzustände von ρ mittels zweier Winkel $\varphi, \psi \in \mathbb{C}$ beschreiben,

$$|s(\varphi, \psi)\rangle_{ij} \propto (|\varphi\rangle_i \otimes |\psi\rangle_j + |\psi\rangle_i \otimes |\varphi\rangle_j), \quad (2.6)$$

während für den antisymmetrischen Zustand stets

$$|a\rangle_{ij} \propto (|\theta\rangle_i \otimes |\varepsilon\rangle_j - |\varepsilon\rangle_i \otimes |\theta\rangle_j) \quad (2.7)$$

gilt. Berechnet man diese Eigenzustände für benachbarte Gitterplätze und kleine Elektron-Phonon-Kopplung g , entspricht der Zustand höchsten Gewichts tatsächlich dem Zustand $|a\rangle_{ij}$. Es läßt sich also kaum eine geeignete graphische Darstellung finden, die dessen quantenmechanischer Natur gerecht wird. Betrachtet man allerdings den zweitwichtigsten Eigenzustand von ρ , zeigt sich, daß die von den zugehörigen Winkeln φ und ψ beschriebenen Orbitale den abgebildeten θ_x - und θ_y -Zuständen ($\varphi = 2\pi/3$ beziehungsweise $\pi/3$) sehr nahe kommen. Offenbar passen die hier berechneten Korrelationen gut zu dem innerhalb der ferromagnetischen Ebenen gemessenen orbitalen Ordnungsmuster [94]. Der Typ der dreidimensionalen magnetischen Ordnung läßt sich dagegen anhand des untersuchten planaren Clusters nicht verifizieren.

2.3 Schwache Dotierung

Werden Manganate dotiert, indem zum Beispiel in LaMnO_3 das dreiwertige Lanthan durch zweiwertiges Calcium oder Strontium ersetzt wird, so beobachtet man bei niedrigen Temperaturen ab einer kritischen Dotierung x Ferromagnetismus und metallische Leitfähigkeit [125, 114]. Bereits in frühen Arbeiten [136, 34] konnte insbesondere der Zusammenhang zwischen Dotierung und magnetischer Ordnung mit Hilfe des Doppelaustausch-Modells (vergleiche Abschnitt 1.5) qualitativ verstanden werden. Enthält das System itinerante Ladungsträger, deren Spin durch eine starke Hundische Kopplung an den lokalisierten Spin der t_{2g} -Elektronen koppelt, so wird elektronischer Transport durch einen polarisierten Spinhintergrund begünstigt. Das System ordnet deshalb ferromagnetisch.

Da die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Beweglichkeit der Ladungsträger zum Beispiel über die Bildung von Polaronen beeinträchtigt, ist auch eine Rückwirkung auf die magnetischen Eigenschaften zu erwarten. Die in Abbildung 2.6 gezeigten Daten für den Grundzustand des endlichen Clusters bei $x = 0.25$ bestätigen diese Vermutung auf sehr anschauliche Weise. Wählt man für die elektronischen Parameter $\{U, J_h, t, t_\pi\}$ die selben Werte wie in Abschnitt 2.2 und vergrößert sukzessive die Kopplungsstärke g zwischen dem Gitter und dem elektronischen System, nimmt der Betrag der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \left\langle -\frac{t}{5} \sum_{i,\delta} R_\delta \left[\left(a_{i,\uparrow} a_{j,\uparrow}^\dagger + a_{i,\downarrow} a_{j,\downarrow}^\dagger \right) d_{i,\theta}^\dagger n_{i,\varepsilon} d_{j,\theta} n_{j,\varepsilon} \right] + \text{H.c.} \right\rangle \quad (2.8)$$

$U = 6 \text{ eV}, J_h = 0.7 \text{ eV}, t = 0.4 \text{ eV}, t/t_\pi = 3, \omega = 70 \text{ meV}$

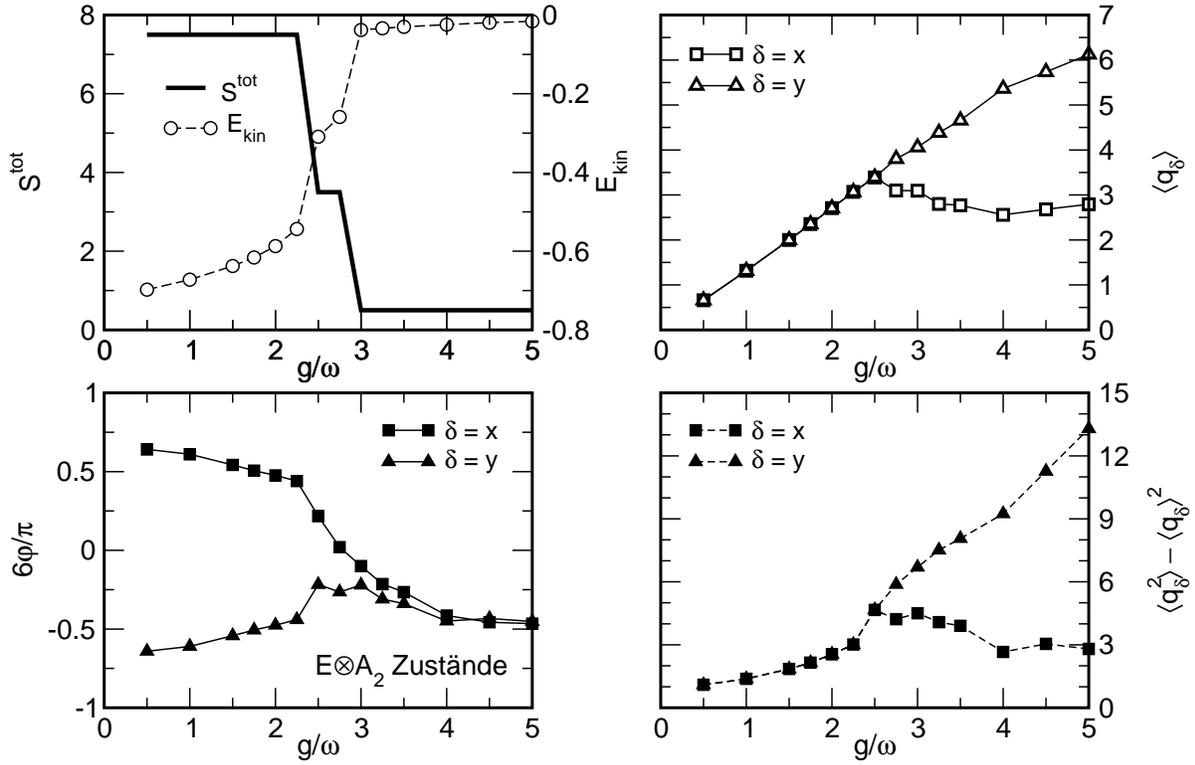


Abbildung 2.6: Links oben: Abhängigkeit des Gesamtspins S^{tot} und der kinetischen Energie E_{kin} des Grundzustand von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung g . Links unten: Wahrscheinlichste gedrehte Orbital-Zustände $|\varphi\rangle$ in der Umgebung eines Loches. Rechts: Erwartungswert und Fluktuation der Auslenkung entlang der Kanten des Clusters.

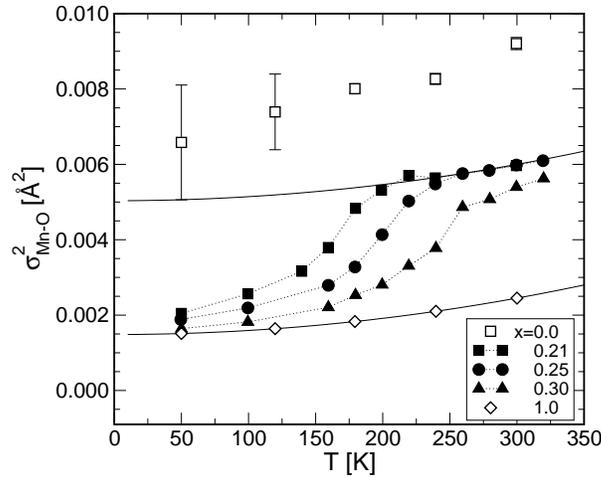


Abbildung 2.7: Die von Booth et al. [16] für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ gemessene Varianz der Mn-O-Bindungslängen σ^2 .

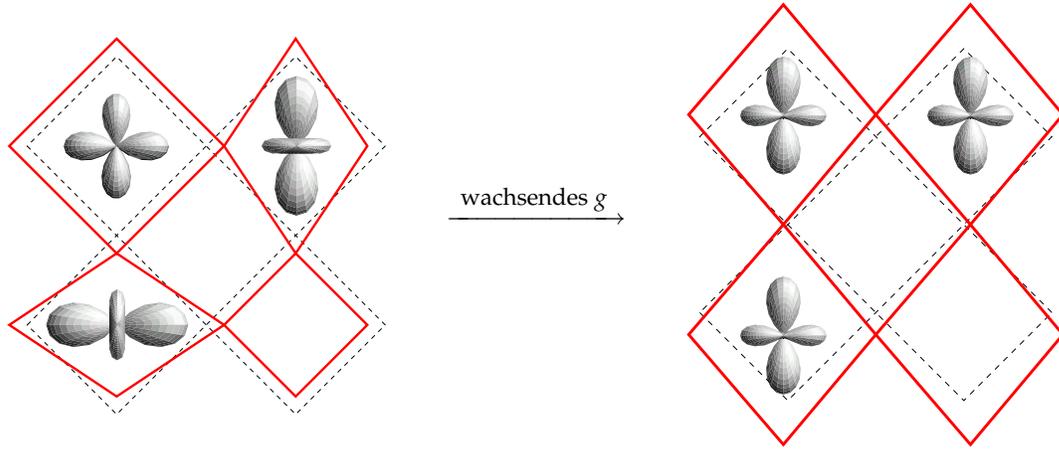


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Korrelationen zwischen Gitter und orbitalen Freiheitsgraden für schwache beziehungsweise starke Elektron-Phonon-Kopplung g und $x = 0.25$.

in der Nähe einer kritischen Kopplung stark ab, während das System gleichzeitig von einem ferromagnetischen zu einem antiferromagnetischen Grundzustand wechselt (Abbildung 2.6 links oben). Die für eine Veränderung der magnetischen Ordnung notwendige Stärke der Wechselwirkung g ist deutlich größer als im Fall $x = 0$. Eine Verbindung wie $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ könnte also bei mittlerer Elektron-Phonon-Kopplung mit wachsender Dotierung einen Übergang von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Ordnung zeigen.

Die orbitalen Korrelationen passen sich der im Abschnitt 1.4 erläuterten Anisotropie des elektronischen Transports an, indem in der Umgebung eines unbesetzten Gitterplatzes (Basiszustände $|a_2, \frac{3}{2}, m\rangle$) bevorzugt die Orbitale θ_δ besetzt werden, die in Richtung des Loches orientiert sind. Ausgehend von den numerischen Daten lassen sich die entsprechenden gekoppelten Objekte, sogenannte orbitale Polaronen [65], erneut mit Hilfe der Eigenzustände einer Dichtematrix ρ beschreiben, die für die Gitterplätze i und j bezüglich der Orbitalzustände $|\alpha\rangle_i \otimes |\beta\rangle_j$ mit $\alpha, \beta \in \{\theta, \varepsilon, a_2\}$ zu berechnen ist. Da der Hamilton-Operator $H^{\text{el}} + H^{\text{EP}}$ die Teilchenzahl erhält, können die Eigenzustände von ρ anhand der Teilchenzahl klassifiziert werden. Zusätzlich erlaubt es die Symmetrie der Dichtematrix in Bezug auf die Vertauschung π_{ij} der Plätze, die Umgebung eines Loches durch Eigenzustände der Form

$$|p(\varphi)\rangle_{ij} \propto |\varphi\rangle_i \otimes |a_2\rangle_j \quad (2.9)$$

zu charakterisieren. Wie in Gleichung (2.5) bezeichnet $|\varphi\rangle$ einen gedrehten Orbitalzustand an einem besetzten Gitterplatz. Der orbitale Drehwinkel φ ist in Abbildung 2.6 (links unten) in Abhängigkeit von der Richtung der Nächste-Nachbar-Bindung $\langle ij \rangle$ und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung g aufgetragen und für die Fälle schwacher und starker Kopplung in Abbildung 2.8 in eine schematische Graphik übersetzt. Solange die Ladungsträger mobil sind, ist die orbitale Orientierung der Umgebung mit der momentanen Position der Löcher korreliert. Setzt dagegen Lokalisierung ein,

dominiert die lokale Elektron-Phonon-Wechselwirkung die orbitalen Freiheitsgrade und alle Gitterplätze befinden sich unabhängig von ihrer Umgebung in einem bestimmten gemischten Orbitalzustand.

Das Verhalten des Gitters spiegelt, wie bereits im undotierten System, die orbitalen Korrelationen wider. Bei schwacher Elektron-Phonon-Kopplung g findet man für den ferromagnetischen Grundzustand des Clusters innerhalb der x - y -Ebene keine mittlere Verzerrung, die Auslenkungs-Korrelationen korrespondieren jedoch, wie in Abbildung 2.8 angedeutet, zur Position des Loches. Für $g/\omega \gtrsim 2.5$ ist der Grundzustand des Systems antiferromagnetisch und eine zweifache Entartung ermöglicht das Auftreten einer mittleren Gitterverzerrung (Abbildung 2.6 rechts oben). Während eine der Auslenkungen, hier q_y , weiterhin linear mit g anwächst, stagniert die Auslenkung in der dazu senkrechten Richtung. Interessant ist auch die Veränderung der Auslenkungsfluktuation $\langle q_y^2 \rangle - \langle q_y \rangle^2$ in der Nähe des magnetischen Übergangs. Die lineare Entwicklung von q_y wird kaum beeinflusst, die zugehörige Fluktuation steigt dagegen merklich an. Dieses Verhalten erinnert stark an die von Booth et al. [16] am Metall-Isolator-Übergang gemessene Temperaturabhängigkeit der Fluktuationen der Mn-O-Bindungslängen, die für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit $0.2 \leq x \leq 0.3$ in der Nähe der Curie-Temperatur T_C einen ähnlichen Knick zeigen (Abbildung 2.7). Man beachte, daß das Experiment verschiedene lokale Mn-O-Bindungslängen, die beispielsweise bei nur schwach verzerrten MnO_6 -Oktaedern auftreten, nicht klar trennen kann. Die σ^2 -Werte in Abbildung 2.7 basieren deshalb auf der Anpassung der Daten an eine einfache Gaußverteilung, was eine relativ grobe Näherung darstellt.

2.4 Mittlere Dotierung

Experimentell zeigen mittel bis stark dotierte Manganate ($0.5 \leq x \leq 1$) meist Antiferromagnetismus und verschiedene Formen von Ladungsordnung [22, 103, 107]. Die auf die starke Coulomb-Wechselwirkung zurückzuführende Tendenz zur Ladungsordnung wird dabei durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verstärkt, gleichzeitig gewinnen in geordneten Bereichen die antiferromagnetischen Terme $\propto t^2/J_h$ im Hamilton-Operator H^{el} an Bedeutung. Die magnetische Ordnung wird dementsprechend weniger vom Doppelaustausch bestimmt. Bei der anhand des Modellsystems numerisch untersuchten Dotierung $x = 0.5$ ist die Konkurrenz zwischen ferromagnetischem Doppelaustausch und antiferromagnetischem Superaustausch besonders ausgeprägt. Beispielsweise ordnet $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ unterhalb etwa 220 K zunächst ferromagnetisch, bei etwa 160 K bilden sich dagegen Ladungs- und antiferromagnetische Ordnung heraus [114].

Geht man erneut von elektronischen Parametern $\{U, J_h, t, t_\pi\}$ aus, die ohne Elektron-Phonon-Kopplung ($g = 0$) zu einem ferromagnetischen Grundzustand des Clusters führen, so ändert sich die magnetische Ordnung mit zunehmendem g bei einem wesentlich kleineren Wert als im Fall $x = 0.25$. Wie Abbildung 2.9 (links oben) zeigt, ist der Übergang nicht an die Reduktion der kinetischen Energie gekoppelt. Die Überschreitung der kritischen Kopplung g_c äußert sich lediglich in einem minima-

$$U = 6 \text{ eV}, J_h = 0.7 \text{ eV}, t = 0.4 \text{ eV}, t/t_\pi = 3, \omega = 70 \text{ meV}$$

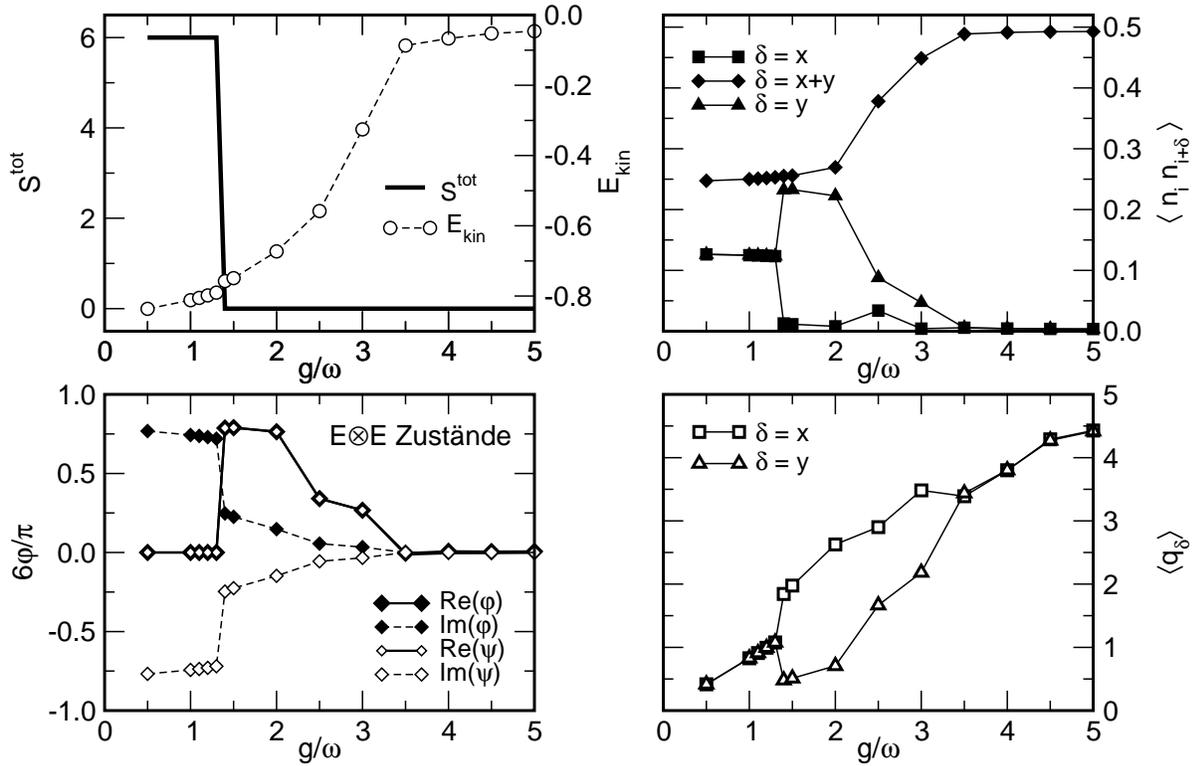


Abbildung 2.9: Links oben: Abhängigkeit des Gesamtspins S^{tot} und der kinetischen Energie E_{kin} des Grundzustand von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung g . Links unten: Der wahrscheinlichste $E \otimes E$ -Zustand $|s(\varphi, \psi)\rangle$ bezüglich der Diagonale des Clusters. Rechts oben: Dichte-Dichte-Korrelation $\langle n_i n_j \rangle$. Rechts unten: Auslenkung des Clusters.

len Sprung von E_{kin} , eine deutliche Bandverengung beziehungsweise Lokalisierung der Ladungsträger tritt erst bei erheblich stärkerer Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf. Die Dichte-Dichte-Korrelation $\langle n_i n_j \rangle$ (mit $n_i = 1 - d_{\theta i}^\dagger d_{\theta i} d_{\epsilon i}^\dagger d_{\epsilon i}$) zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn ist hingegen klar mit der Wechselwirkung zwischen elektronischem System und Gitter verknüpft (Abbildung 2.9 rechts oben). Mit zunehmender Lokalisierung ordnen sich die Ladungsträger an gegenüberliegenden Ecken des Clusters, bilden also eine A - B -Struktur. In einem Zwischenbereich der Kopplung g , der sich durch antiferromagnetische Spinordnung und hohe bis mittlere Mobilität auszeichnet, ist das Gitter innerhalb der x - y -Ebene verzerrt. Dies wirkt sich unmittelbar auf die Dichte-Dichte-Korrelation aus.

Darüber hinaus ist auch das Verhalten der Orbital-Korrelationen sehr interessant, das anhand von Eigenzuständen einer entsprechenden Dichtematrix ρ charakterisiert werden kann. Die mit Blick auf die Ladungsordnung wichtigsten derartigen Zustände sind die bezüglich der Diagonale des Clusters berechneten $E \otimes E$ -Zustände. Für alle untersuchten Kopplungsstärken g ist der Orbital-Zustand höchsten Gewichts

stets symmetrisch unter Vertauschung der gegenüberliegenden Gitterplätze, er kann also durch zwei Winkel φ und ψ parametrisiert werden (siehe Gleichung (2.6)). Es stellt sich heraus, daß diese Winkel innerhalb des ferromagnetischen und des antiferromagnetischen, nicht lokalisierten Bereichs komplex sind und erst nach vollständiger Lokalisierung der Ladungsträger reell werden (Abbildung 2.9 links unten). Im Zusammenhang mit Manganaten wurde die Möglichkeit derartiger komplexer Orbitale erstmals von Khomskii [63] diskutiert und im Zuge verschiedener Molekularfeldnäherungen zur Beschreibung der ferromagnetischen, metallischen Phase vorgeschlagen [17, 80]. Inwieweit sich die hier berechneten komplexen orbitalen Korrelationen zu langreichweitiger Ordnung verallgemeinern lassen, kann aufgrund der begrenzten Systemgröße nicht entschieden werden. Es wird allerdings deutlich, daß besonders der Bereich mittlerer Dotierung von einer empfindlichen Balance der verschiedenen Wechselwirkungen und komplizierten Korrelationen geprägt ist.

2.5 Diskussion

Faßt man die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten numerischen Daten zusammen, erkennt man, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die elektronischen Eigenschaften des untersuchten Systems deutlich verändern kann. Einerseits beeinflußt das Gitter die orbitalen Korrelationen, was sich über die Spin-Orbital-Wechselwirkung auf die Spinordnung auswirkt, andererseits unterdrückt eine starke Kopplung zwischen Gitter und elektronischem System die Mobilität der Ladungsträger. Auch dieser polaronische Effekt wirkt sich auf das Spinsystem aus, indem die ferromagnetische Doppelaustausch-Wechselwirkung geschwächt wird. Natürlich sind die für den kleinen Cluster berechneten Korrelationen beziehungsweise Ordnungsmuster nur mit Einschränkungen auf reale, dreidimensionalen Materialien übertragbar, qualitativ läßt sich das komplexe Phasendiagramm der Manganate aber anhand der für das Modellsystem gewonnenen Daten verstehen. Beispielsweise würde man für ein reines Doppelaustausch-System eine bezüglich der Dotierung $x = 0.5$ symmetrische ferromagnetische Phase erwarten. Die durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verstärkte Tendenz zur Ladungsordnung fördert jedoch für Dotierungen $x > 0.5$ antiferromagnetische Wechselwirkungen, so daß Ferromagnetismus und metallische Leitfähigkeit nur in einem begrenzten Bereich $0.15 \lesssim x \lesssim 0.5$ auftreten. Erkennbar wird darüber hinaus, daß der Einfluß der Spinordnung auf die kinetische Energie der Ladungsträger weitaus geringer ist als der der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Dies entspricht der experimentellen Erfahrung [101, 61, 105], daß sich insbesondere Transport- und optische Eigenschaften der metallischen Phase nur unter Einbeziehung polaronischer Effekte verstehen lassen. Ein weiterer Vorteil der numerischen Untersuchung eines komplexen, aber realistischen Modells besteht in der Möglichkeit, die für die verschiedenen Parameterbereiche relevanten und weniger relevanten Korrelationen trennen zu können. Ausgehend von einem für alle Dotierungen gültigen mikroskopischen Modell lassen sich damit einfachere effektive Modelle entwickeln, die Teilbereiche des reichhaltigen Phasendiagramms der Manganate cha-

rakterisieren. Mit der im folgenden Kapitel behandelten Zwei-Phasen-Beschreibung des Metall-Isolator-Übergangs wird ein Versuch in diese Richtung unternommen.

3 Zwei-Phasen-Modelle für den Metall-Isolator-Übergang

Das in Kapitel 1 vorgestellte mikroskopische Modell ermöglicht ein genaueres Verständnis der komplizierten Korrelationen zwischen Gitter, orbitalen Freiheitsgraden, lokalisierten Spins und Ladungstransport, es ist allerdings zu komplex, um daraus Leitfähigkeiten oder thermodynamische Eigenschaften abzuleiten. Zu diesem Zwecke sind erhebliche Vereinfachungen und eine Beschränkung auf die wesentlichen Aspekte der zu untersuchenden Phänomene erforderlich. Im vorliegenden Kapitel wird die in vielen Manganaten bei schwacher bis mittlerer Dotierung ($0.15 \lesssim x \lesssim 0.5$) auftretende metallische Phase mit Hilfe effektiver Modelle beschrieben, die Doppelaustausch, polaronische Effekte und die von zahlreichen Experimenten nahegelegte Koexistenz verschiedenartiger Bereiche innerhalb einer Probe als grundlegende Mechanismen vereinen [130].

3.1 Motivation

Die wichtige Rolle der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in der Physik der Manganate wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln betont. Im Dotierungsbereich $0.15 \lesssim x \lesssim 0.5$ zeigen viele Manganate, zum Beispiel $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ oder $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, bei niedrigen Temperaturen metallische Leitfähigkeit und ferromagnetische Spinordnung. Oberhalb der Curie-Temperatur T_C , in deren Umgebung insbesondere der kolossale Magnetowiderstand gemessen wird, beobachtet man dagegen ein aktiviertes Verhalten der Leitfähigkeit [55, 95, 134], das als polaronischer Transport interpretiert wird. Auch Messungen der Hall-Leitfähigkeit [53], der Thermokraft [55, 95], oder der atomaren Paar-Verteilungsfunktion [13] deuten auf die Bildung kleiner Polaronen hin, das heißt auf lokale Gitterverzerrungen in der Umgebung nahezu immobilisierter Ladungsträger. Interessanterweise scheinen lokalisierte Ladungsträger und entsprechende Gitterverzerrungen auch in der metallischen Phase bestehen zu bleiben, ihr Anteil an der Gesamtzahl dotierter Ladungsträger verringert sich jedoch erheblich. Entsprechende Hinweise zeigen sich beispielsweise bei Messungen der Leitfähigkeit [54, 138] und der Myon-Spin-Relaxation [43, 44], in hochauflösender Röntgenstreuung [14] oder in gepulster Neutronenstreuung [79] sowie in Daten der Röntgenabsorptions-Spektroskopie [74].

Ausgehend von diesen experimentellen Befunden wurden verschiedene Szenarien der Koexistenz von ferromagnetisch leitfähigen und polaronisch isolierenden Phasen in Betracht gezogen. Einen ausführlichen Überblick über entsprechende theoretische und experimentelle Arbeiten geben Dagotto et al. [26]. Mehrere Untersuchungen be-

ziehen sich auf die Phasenseparation zwischen größeren Bereichen mit unterschiedlicher Ladungsträgerdichte [91], realistischer sind aber vermutlich Ansätze, die den Metall-Isolator-Übergang als ein perkolatives Phänomen auffassen [35, 36, 37, 90]. Auch experimentelle Resultate, insbesondere bildgebende Methoden [31, 124], sprechen für diese Sichtweise. Der wesentliche Unterschied zur Phasenseparation besteht in einem kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Komponenten und ihrer Koexistenz in allen Bereichen der Probe. Das heißt, es gibt keine Bereiche, die ausschließlich von einer Phase eingenommen werden, vielmehr finden sich stets zumindest mikroskopische Einschlüsse der einen Phase innerhalb der anderen [37]. Im Sinne einer solchen Betrachtungsweise wird im nächsten Abschnitt ein Zwei-Phasen-Modell des Metall-Isolator-Übergangs vorgestellt, das auf einer perkolativen Koexistenz metallischer, vom Doppelaustausch dominierter Bereiche und isolierender, polaronischer Bereiche basiert. Für beide Phasen wird die gleiche Ladungsträgerkonzentration angenommen.

3.2 Zwei-Phasen-Modell

Die für die Dotierung $x = 0.25$ in Kapitel 2 erzielten numerischen Ergebnisse legen nahe, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen der Ordnungen t^2/U und t^2/J_h für die hier untersuchte Phase irrelevant sind und daß offenbar der ferromagnetische, in t lineare Doppelaustausch die Eigenschaften des Spinsystems dominiert. Natürlich ist die in Kapitel 1 vorgestellte quantenmechanische Beschreibung des Doppelaustausches zu kompliziert, um in ein effektives Modell einfließen zu können. Es wird deshalb auf die in Abschnitt 1.5.2 ausgearbeiteten Molekularfeldnäherungen zurückgegriffen. Das Zwei-Phasen-Modell beschreibt dementsprechend die Konkurrenz zwischen einer leitfähigen und einer isolierenden Phase, die durch ein Band variabler Breite beziehungsweise ein dispersionsloses polaronisches Niveau dargestellt werden.

3.2.1 Die delokalisierte Zener-Phase

Die konkrete Form des zur Modellierung der leitfähigen Phase benutzten Bandes hat auf die allgemeine Funktionsweise der Zwei-Phasen-Beschreibung keinen wesentlichen Einfluß. Trotzdem soll der speziellen elektronischen Struktur, insbesondere der orbitalen Anisotropie der Transport-Matrixelemente, Rechnung getragen werden, indem die aus dem Hamilton-Operator H_t , Gleichung (1.21), resultierende Bandstruktur verwendet wird. Schreibt man die in Gleichung (1.20) über räumliche Drehungen definierten Transferamplituden explizit aus, findet man für Bindungen zwischen benachbarten Gitterplätzen entlang der drei Raumrichtungen die Ausdrücke

$$t_{\alpha\beta}^{x/y} = \frac{t}{4} \begin{bmatrix} 1 & \mp\sqrt{3} \\ \mp\sqrt{3} & 3 \end{bmatrix}, \quad t_{\alpha\beta}^z = t \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{mit } \alpha, \beta \in \{\theta, \varepsilon\} \quad (3.1)$$

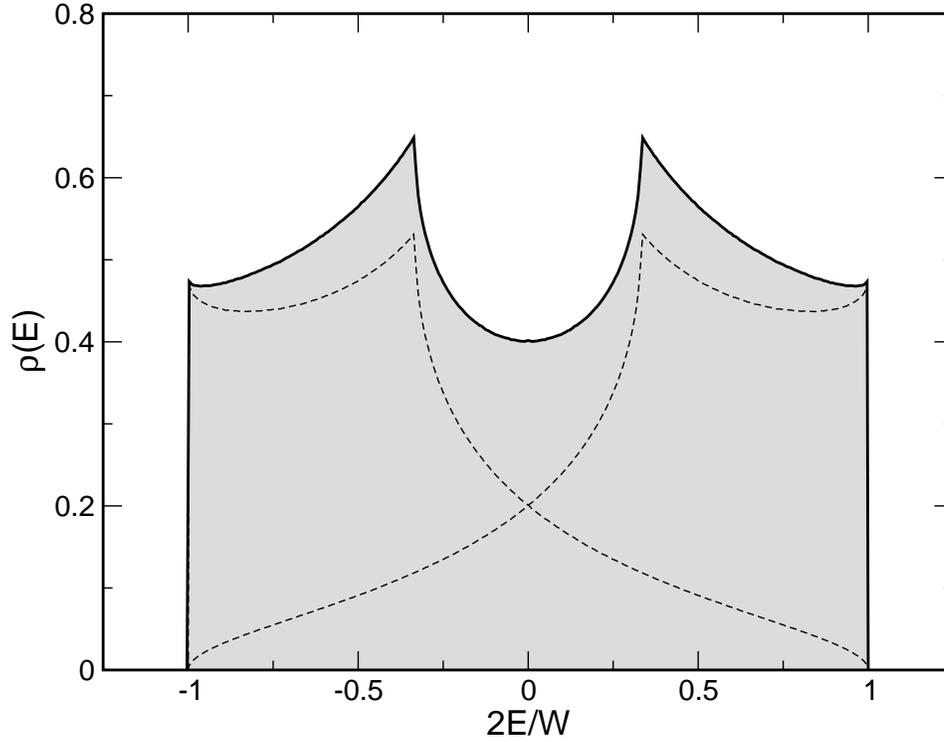


Abbildung 3.1: Zustandsdichten der aus dem orbitalabhängigen Transport resultierenden Bänder $\epsilon_{\mathbf{k},\zeta}$ (gestrichelte Linien) und die im Zwei-Phasen-Modell verwendete gemittelte Zustandsdichte $\rho(E)$ (schattiert).

und erhält als Lösung des zugehörigen tight-binding Modells,

$$H = - \sum_{\substack{\langle ij \rangle_{\delta} \\ \alpha, \beta}} t_{\alpha\beta}^{\delta} c_{i,\alpha}^{\dagger} c_{j,\beta} + \text{H.c.} = \sum_{\mathbf{k}, \zeta} \epsilon_{\mathbf{k}, \zeta} n_{\mathbf{k}, \zeta}, \quad \zeta = \pm 1, \quad (3.2)$$

die Dispersionsrelationen

$$\epsilon_{\mathbf{k}, \zeta} = -t \left[\sum_{\delta} \cos k_{\delta} + \zeta \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{\delta, \delta'} (\cos k_{\delta} - \cos k_{\delta'})^2} \right] \quad \text{mit } \delta, \delta' \in \{x, y, z\}. \quad (3.3)$$

Die beiden Bänder $\zeta = +1$ und $\zeta = -1$ überlagern sich im Energieintervall $-3t \leq E \leq 3t$, während das reale System infolge der starken lokalen Coulomb-Wechselwirkung durch zwei voneinander isolierte Bänder zu beschreiben ist. Im untersuchten Temperaturbereich spielt nur das energetisch niedrigere eine Rolle. Als Näherung wird deshalb ein einfaches Band verwendet, für dessen nicht exakt berechenbare Zustandsdichte $\rho(E)$ im folgenden der Mittelwert $\rho(E) = \frac{1}{2}(\rho_{+}(E) + \rho_{-}(E))$ der zu den beiden Bändern $\epsilon_{\mathbf{k}, \zeta}$ gehörenden Dichten $q_{\zeta}(E)$ angesetzt wird. Abbildung 3.1 zeigt diese Zustandsdichte zusammen mit den Dichten $q_{\zeta}(E)$.

Die Breite W des Bandes ist variabel und hängt von der Ordnung des Spinhintergrunds und von der Struktur der leitfähigen Phase ab. Gemäß der Molekularfeldnäherung für den Doppelaustausch wird der Spinhintergrund mit Hilfe eines effektiven inneren Feldes $\lambda = \beta g \mu_B H_{\text{eff}}^z$ beschrieben, das die Bandbreite über den bereits abgeleiteten Faktor $\gamma_S[S\lambda]$ modifiziert. Alternativ dazu kann das vom Spin der Ladungsträger abhängige Matrixelement \bar{t}_\uparrow verwendet werden, das in Gleichung (1.44) definiert wurde. Neben der Spinunordnung sollte auch eine unregelmäßige räumliche Struktur des metallischen Gebietes zu Verringerung der kinetischen Energie und damit der Bandbreite führen. Nimmt man an, daß von den N Plätzen des Gitters $N^{(f)}$ durch die metallische Phase eingenommen werden, dann bezeichnet

$$p^{(f)} = \frac{N^{(f)}}{N} \quad (3.4)$$

den Anteil dieser Phase am Gesamtsystem. Ein sehr einfacher Ansatz, der die Größe der Phase und die Ordnung des Spinhintergrunds mit der Bandbreite W in Beziehung setzt, ist

$$W = p^{(f)} \gamma_S[S\lambda] W_0, \quad (3.5)$$

wobei W_0 für die ursprüngliche Bandbreite $6t$ steht. Ob diese recht grob erscheinende Näherung gerechtfertigt ist, wird im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit anderen Unordnungseffekten untersucht. Da die freie Energie indirekt die Größe der Phase festlegt, vermittelt der Ansatz für W eine wirksame Rückkopplung des Systems.

3.2.2 Die lokalisierte polaronische Phase

Geht man von der Jahn-Teller-verzerrten Struktur der undotierten Manganate aus und bringt einzelne immobile Ladungsträger in das System ein, verringert sich die Verzerrung an jenen Gitterplätzen, die ein lokalisiertes Loch beherbergen. Bezeichnet $N^{(p)}$ die Zahl der Plätze, die der polaronischen Phase zuzuordnen sind, und $N_h^{(p)}$ die Zahl der Ladungsträger in dieser Phase, so reduziert sich die im Gitter gespeicherte Energie pro Platz um eine effektive Jahn-Teller-Energie E_1 , innerhalb der gesamten Phase also um den Betrag $(N^{(p)} - N_h^{(p)})E_1 = (x^{-1} - 1)E_1 N_h^{(p)}$. Da für die beiden in das Zwei-Phasen-Modell eingehenden Komponenten die gleiche Ladungsträgerkonzentration angenommen wird, entspricht x der Dotierung. Neben diesem sogenannten Anti-Jahn-Teller-Effekt tritt bei der Bildung eines kleinen Polarons auch die übliche Polaron-Bindungsenergie $E_p = -g^2\omega$ auf, die in diesem Fall insbesondere mit der symmetrischen Mode Q_{a_1} in Verbindung zu bringen ist. Zusammen mit der außerdem zu erwartenden Reduktion der Jahn-Teller-Energie in der unmittelbaren Umgebung eines lokalisierten Loches kann diese Energie durch einen Parameter E_2 beschrieben werden. Vernachlässigt man die exponentiell kleine polaronische Bandbreite, kann man die Ladungsträger der isolierenden Phase durch ein einzelnes, \mathbf{k} -unabhängiges Niveau

$$\epsilon_p = (x^{-1} - 1) E_1 + E_2 \quad (3.6)$$

beschreiben. Wie die Anpassung von Leitfähigkeitsdaten an das Modell kleiner Polaronen zeigt [134], ist die Energie E_2 nur geringfügig dotierungsabhängig. Die Energien E_1 und E_2 werden deshalb neben der Bandbreite W_0 als feste Modellparameter angesehen.

3.2.3 Selbstkonsistenz-Gleichungen

Eine erste grundlegende Annahme der Zwei-Phasen-Beschreibung ist die Gleichheit der Ladungsträgerdichte in beiden Phasen, das heißt

$$x = \frac{N_h}{N} = \frac{N_h^{(f)}}{N^{(f)}} = \frac{N_h^{(p)}}{N^{(p)}}. \quad (3.7)$$

Da die Zahl der Löcher, $N_h^{(f)} + N_h^{(p)}$, das chemische Potential μ bestimmt, definiert diese Gleichung auch die Volumenanteile der zwei Komponenten.

Als zweite wichtige Bedingung wird gefordert, daß die freie Energie des Systems zu gegebener Temperatur T und Dotierung x im Rahmen einer geeigneten Näherung bezüglich des inneren Feldes λ minimal ist. Mit den in den vorangegangenen Abschnitten motivierten Ansätzen für die Bandstruktur ergibt sich für die großkanonischen Potentiale der beiden Phasen

$$\Omega^{(f)} = -\frac{N}{\beta} \int \varrho(E) \log(1 + e^{\beta(\mu-E)}) dE \quad (3.8)$$

und

$$\Omega^{(p)} = -\frac{N}{\beta} \int \delta(E - \epsilon_p) \log(1 + e^{\beta(\mu-E)}) dE. \quad (3.9)$$

Die freie Energie des Gesamtsystems,

$$F = N_h \mu + \Omega^{(f)} + \Omega^{(p)} - TS^{(s)}, \quad (3.10)$$

setzt sich dementsprechend aus den beiden konkurrierenden elektronischen Anteilen und der Entropie des Spinsystems

$$TS^{(s)} = \frac{N}{\beta} \left\{ p^{(f)} \left[(1-x) (\log \nu_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda] - \lambda \bar{S} B_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda]) + x (\log \nu_S[S\lambda] - \lambda S B_S[S\lambda]) \right] \right. \\ \left. + p^{(p)} \left[(1-x) \log \nu_{\bar{S}}[0] + x \log \nu_S[0] \right] \right\} \quad (3.11)$$

zusammen. Die Zustandssumme freier Spins der Länge S beziehungsweise $\bar{S} = S + \frac{1}{2}$ in einem Feld ist hier mit $\nu_S[z]$ bezeichnet,

$$\nu_S[z] = \sinh(z) \coth\left(\frac{z}{2S}\right) + \cosh(z), \quad (3.12)$$

$B_S[z]$ steht für die bereits in Gleichung (1.46) definierte Brillouin-Funktion. Die Bestimmungsgleichung für die Ladungsträgerzahlen der beiden Phasen,

$$N_h = N_h^{(f)} + N_h^{(p)} \quad (3.13)$$

mit

$$N_h^{(f)} = N \int \frac{\varrho(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \quad \text{und} \quad N_h^{(p)} = N \int \frac{\delta(E - \epsilon_p)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE, \quad (3.14)$$

schließt den Satz der Selbstkonsistenz-Gleichungen ab und bestimmt das chemische Potential μ . Im Zuge der numerischen Lösung dieser Gleichungen werden zunächst zu gegebenen Werten von T , x und λ selbstkonsistente Werte von μ bestimmt. Ergeben sich dabei mehrere Lösungen, wird die zur niedrigsten freien Energie gehörende ausgewählt. Schließlich wird F bezüglich λ minimiert. Ein endliches effektives inneres Feld λ_{\min} beschreibt offenbar eine magnetisch geordnete Phase, die zugehörige Magnetisierung ist durch

$$M = p^{(f)} [(1-x)\bar{S}B_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda] + xSB_S[S\lambda]] \quad (3.15)$$

definiert.

3.3 Numerische Ergebnisse

Die vom Volumenanteil $p^{(f)}$ der metallischen Phase abhängige Bandbreite und die Rückkopplung zwischen $p^{(f)}$ und der Zahl der Ladungsträger erfordert einige numerische Sorgfalt. Trotzdem läßt sich das Modell mit relativ geringem Aufwand lösen. Abbildung 3.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M und des Volumenanteils der ferromagnetischen Phase $p^{(f)}$ für verschiedene Dotierungen x und einen typischen Parametersatz ($\{W_0, E_1, E_2\} = \{2.88 \text{ eV}, -0.125 \text{ eV}, -0.250 \text{ eV}\}$). Die mit der perkolativen Struktur der metallischen Phase motivierte $p^{(f)}$ -abhängige Bandbreite W verringert die kritische Temperatur deutlich und ändert den Charakter des Phasenübergangs von zweiter zu erster Ordnung. Letzteres entspricht den experimentellen Befunden für die meisten Manganate, die in der Nähe der kritischen Temperatur einen sprunghaftigen Abfall der Magnetisierung zeigen. Allerdings betonen einzelne Autoren [85], daß die Ordnung des Phasenübergangs für die verschiedenen Verbindungen variiert und daß beispielsweise die Daten für $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, im Gegensatz zu $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, im Sinne eines Phasenübergangs zweiter Ordnung zu interpretieren sind. Abbildung 3.2 (b) illustriert die Koexistenz von ferromagnetisch metallischen und polaronisch isolierenden Bereichen innerhalb der geordneten Phase für $T < T_C$. Darüber hinaus wird erkennbar, daß die Magnetisierung hauptsächlich durch den Faktor $p^{(f)}$ bestimmt wird. Die ferromagnetischen Bereiche der Probe sind also stark polarisiert und lediglich ihr Volumenanteil verändert sich am Phasenübergang.

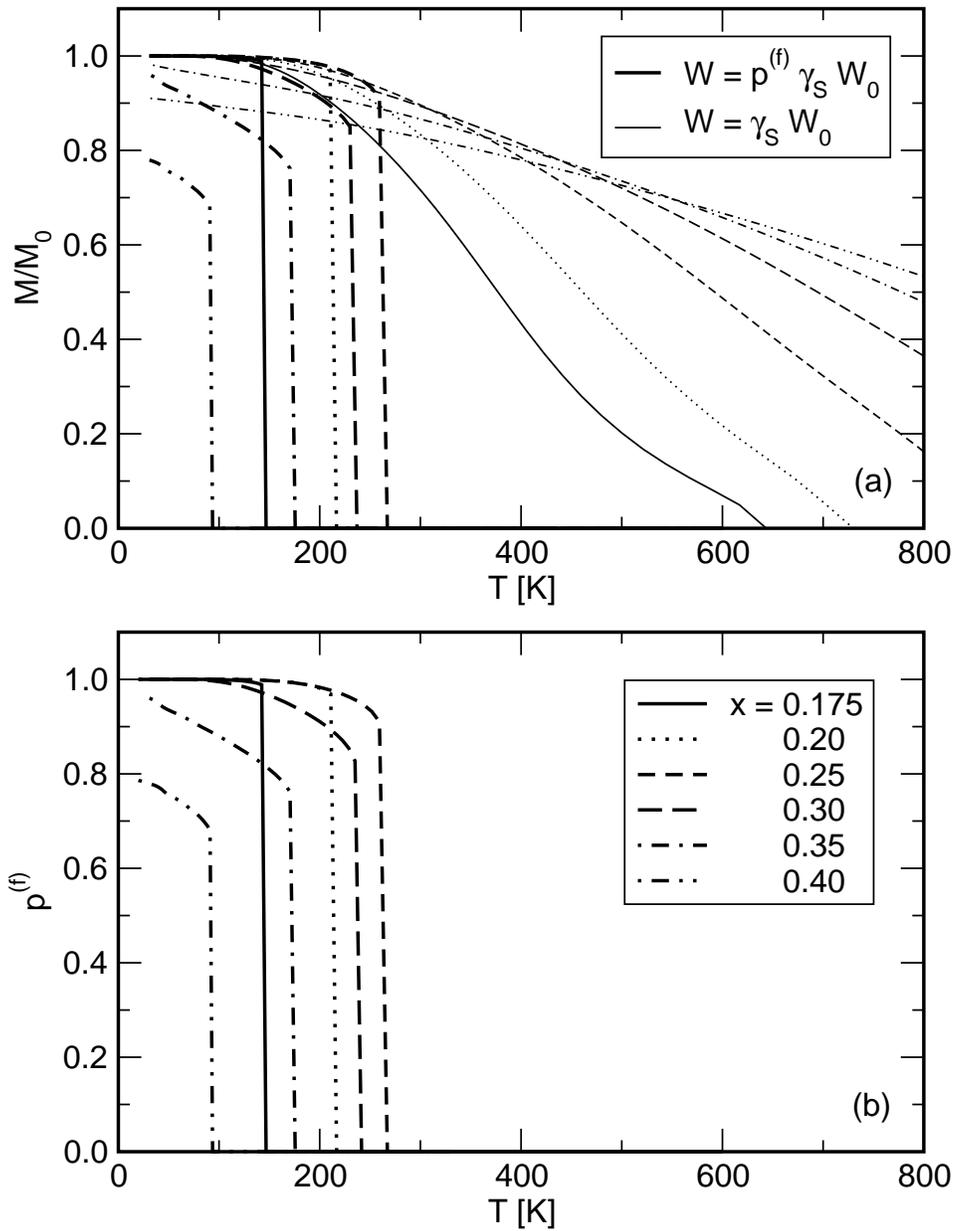


Abbildung 3.2: (a) Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der Magnetisierung M und Vergleich der beiden Ansätze für die Bandbreite W : Starke Linien = Rückkopplung über $p^{(f)}$, feine Linien = $p^{(f)}$ -unabhängiges W . (b) Die zugehörigen Daten zu $p^{(f)}$ illustrieren die Koexistenz der beiden Phasen. Parameter: $\{W_0, E_1, E_2\} = \{2.88 \text{ eV}, -0.125 \text{ eV}, -0.250 \text{ eV}\}$.

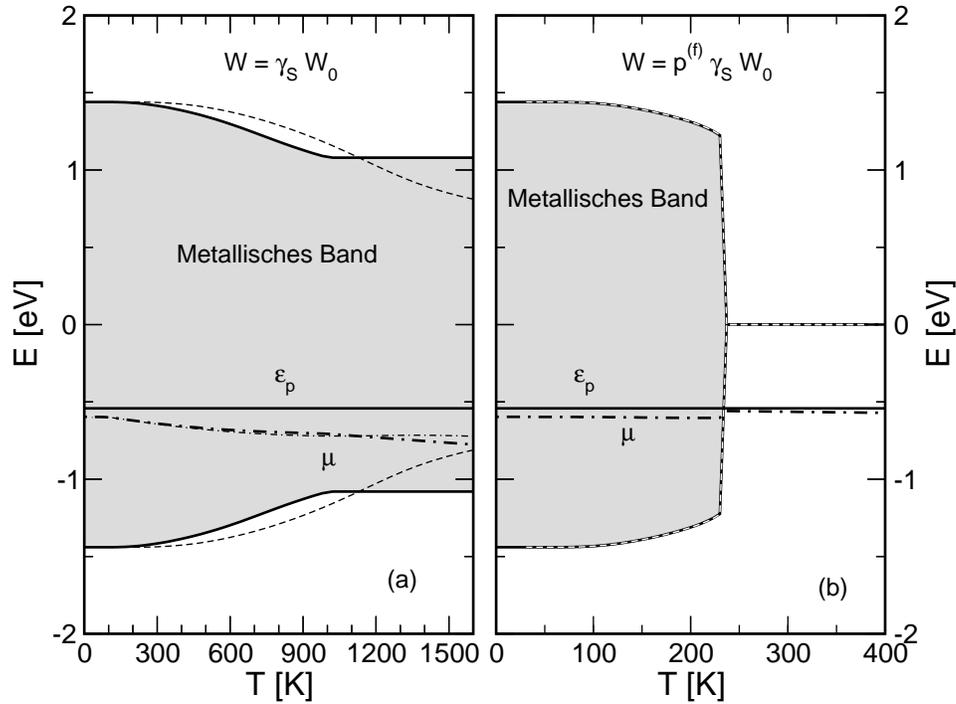


Abbildung 3.3: Die Temperaturabhängigkeit der Bandbreite W und des chemischen Potentials μ sowie die Lage der polaronischen Energie ϵ_p . (a) Modell ohne perkolative Rückkopplung und Vergleich der Feldankopplung über $\gamma_S(S\lambda)$ (starke Linien) und $\bar{t}_\uparrow(\lambda)$ (feine Linien). (b) Modell mit $p^{(f)}$ -abhängiger Bandbreite. Parameter: $\{W_0, E_1, E_2, x\} = \{2.88 \text{ eV}, -0.125 \text{ eV}, -0.250 \text{ eV}, 0.3\}$.

Der Unterschied zwischen den beiden Ansätzen für die Bandbreite äußert sich auch in der in Abbildung 3.3 gezeigten Temperaturabhängigkeit. Ohne Rückkopplung nimmt die Bandbreite über einen großen Temperaturbereich nur geringfügig ab, während der perkolative Ansatz zu einer abrupten Bandverengung am Phasenübergang führt. Welcher Zusammenhang zwischen Bandbreite W und effektivem Feld λ angenommen wird, spielt im rückgekoppelten Modell eine untergeordnete Rolle. Ein merklicher Unterschied zwischen den Faktoren $\bar{t} = \gamma_S[S\lambda]t$ und \bar{t}_\uparrow ist nur bei den mit dem vereinfachten Modell berechneten Daten (Abbildung 3.3 (a)) erkennbar.

Faßt man die für verschiedene Parametersätze und Dotierungen erzielten Ergebnisse zusammen, erhält man die in Abbildung 3.4 gezeigten x - T -Phasendiagramme, die erstaunlich gut mit den experimentell beobachteten übereinstimmen. Insbesondere die Abhängigkeit der Phasengrenze von den drei Modellparametern bestätigt bekannte Trends für Manganate unterschiedlicher Zusammensetzung. Eine kleinere elektronische Bandbreite korrespondiert meist zu niedrigeren kritischen Temperaturen. Möglich ist ferner das gänzliche Fehlen einer metallischen Phase, wie etwa im Fall von $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Teil (b) der Abbildung illustriert dieses Verhalten für Bandbreiten W_0 zwischen 2.72 eV und 3.2 eV. Daneben führt auch eine stärkere Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Absenkung von T_C , was zum Beispiel ein Vergleich der

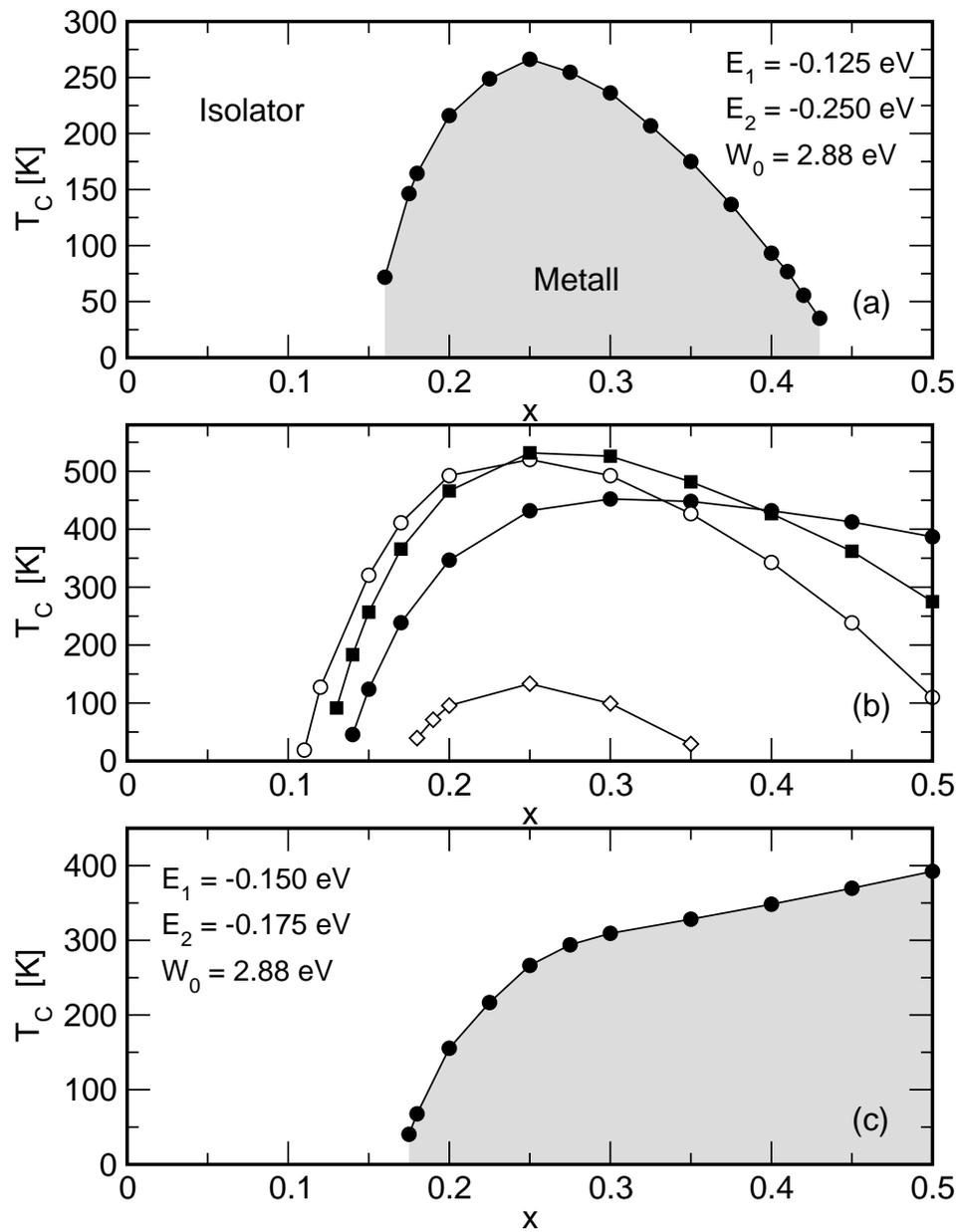


Abbildung 3.4: Phasendiagramme des Zwei-Phasen-Modells für verschiedene Werte der Parameter $\{W_0, E_1, E_2\}$ in eV: (a) $\{2.88, -0.125, -0.250\}$, (b) gefüllte Kreise $\{2.88, -0.125, -0.2\}$, offene Kreise $\{2.88, -0.1, -0.25\}$, gefüllte Quadrate $\{3.20, -0.125, -0.25\}$, offene Rauten $\{2.72, -0.125, -0.25\}$ und (c) $\{2.88, -0.150, -0.175\}$.

kritischen Temperaturen und der aus optischen Daten abgeschätzten Kopplungsstärken in $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ zeigt [101]. Während der durch E_1 parametrisierte Jahn-Teller-Effekt vorrangig die kritische Konzentration x_c beeinflusst, wirkt bei höheren Dotierungen vor allem die durch E_2 ausgedrückte Kopplung an die symmetrische Mode Q_{a_1} auf die Phasenübergangs-Temperatur. Qualitativ stimmt dieses Verhalten mit Messungen der atomaren Paar-Verteilungsfunktion überein, die den Metall-Isolator-Übergang mit der Bildung isotroper lokaler Gitterverzerrungen in Verbindung bringen [13].

Insgesamt bietet das Zwei-Phasen-Modell eine einfache Beschreibung des Metall-Isolator-Übergangs in dotierten Manganaten, die wesentliche Mechanismen, wie die Koexistenz metallischer und polaronischer Bereiche, in hinreichend genauer Form enthält. Allerdings erlaubt es das Modell nicht, den in der Nähe der kritischen Temperatur beobachteten kolossalen Magnetowiderstand befriedigend zu erfassen. Bereits Abbildung 3.2 läßt vermuten, daß das effektive innere Feld nur einen geringen Einfluß auf die Lage des Phasenübergangs hat, und auch ein äußeres Feld verhält sich diesbezüglich kaum anders (siehe Abbildung 3.6). Darüber hinaus sind mögliche Streuprozesse der Ladungsträger nur in ihrer Wirkung auf die Bandbreite berücksichtigt, das Verhalten der Leitfähigkeit kann deshalb allenfalls anhand der Konzentration itineranter Ladungsträger abgeschätzt werden. Für ein quantitatives Verständnis des Magnetowiderstands genügt dies sicherlich nicht. Im folgenden Abschnitt wird versucht, zumindest die Magnetfeld-Abhängigkeit mit Hilfe anderer Gleichgewichtsbedingungen realistischer zu modellieren.

3.4 Alternative Modelle koexistierender Phasen

Eine der wesentlichen Annahmen des in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Zwei-Phasen-Modells ist die Gleichheit der Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Phasen. Da die Skalen, auf denen die verschiedenartigen Bereiche koexistieren, relativ klein sind und zudem die polaronische Phase isolierend ist, kann diese Bedingung durch eine andere Gleichgewichtsbedingung ersetzt werden. Im folgenden wird untersucht, ob die Forderung gleichen Druckes innerhalb der ferromagnetisch metallischen und der polaronisch isolierenden Phase als Alternative geeignet ist.

Verschiedene experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich bereits oberhalb der kritischen Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs, T_C , ferromagnetische Cluster herausbilden, die mit sinkender Temperatur oder steigendem äußeren Magnetfeld wachsen und bei T_C zu einem Gebiet verschmelzen, das das gesamte Volumen überspannt, ohne es jedoch vollständig einzunehmen [21, 27]. Die einem solchen Bild entsprechenden magnetischen Eigenschaften können für $T > T_C$ teilweise durch sogenannten Superparamagnetismus, das heißt durch paramagnetisches Verhalten unabhängiger, endlicher, ferromagnetischer Cluster, beschrieben werden. In Abschnitt 3.4.2 wird ein Ansatz vorgestellt, der ferromagnetische Bereiche endlicher Größe mit einem Zwei-Phasen-Modell verbindet.

$$W_0 = 2.4 \text{ eV}, E_1 = -0.125 \text{ eV}$$

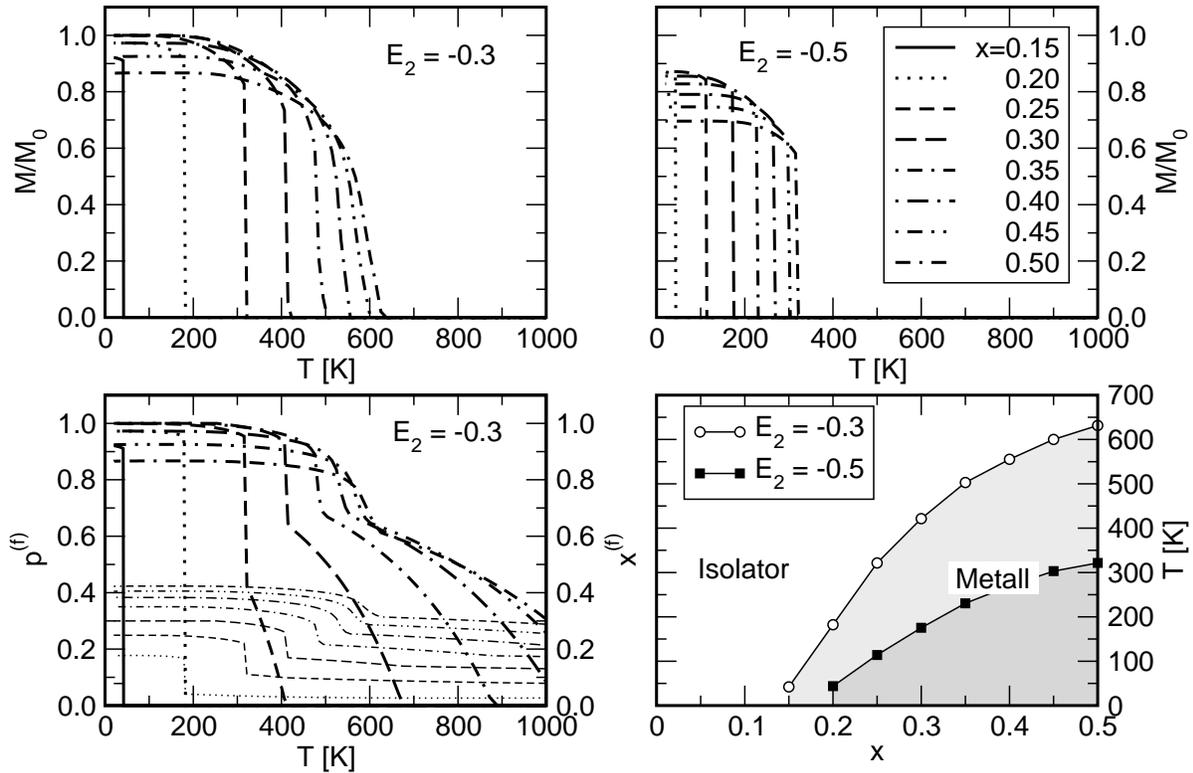


Abbildung 3.5: Oben: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M für verschiedene Parametersätze und Dotierungen. Links unten: Anteil der ferromagnetischen Phase $p^{(f)}$ (starke Linien) und zugehörige Ladungsträgerkonzentrationen $x^{(f)}$ (feine Linien). Rechts unten: x - T -Phasendiagramm für veränderliches E_2 .

3.4.1 Phasen unterschiedlicher Ladung

Geht man von einer räumlichen Trennung der beiden Phasen aus, müssen die jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen nicht übereinstimmen, solange die entsprechenden Gebiete nicht zu ausgedehnt sind, so daß die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung oder Abschirmungseffekte eine Rolle spielen. Die Koexistenz der Phasen wird unter dieser Voraussetzung durch die Gleichheit der Drücke $\pi^{(f)}$ und $\pi^{(p)}$ sowie ein einheitliches chemisches Potential μ kontrolliert. Behält man die Definition des polaronischen Niveaus ϵ_p , Gleichung (3.6), näherungsweise bei und verwendet für die metallische Phase die Zustandsdichte $\varrho(E)$ und die vereinfachte effektive Bandbreite $W = \gamma_S W_0$, sind die Drücke der beiden Phasen durch

$$\pi^{(f)} = -\frac{\Omega^{(f)}}{N} \quad \text{und} \quad \pi^{(p)} = -\frac{\Omega^{(p)}}{N} \quad (3.16)$$

gegeben, und die Gleichung $\pi^{(f)} = \pi^{(p)}$ bestimmt das chemische Potential μ . Die aus μ resultierenden Ladungsträgerkonzentrationen

$$x^{(f)} = \int \frac{\varrho(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \quad \text{und} \quad x^{(p)} = \int \frac{\delta(E - \epsilon_p)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \quad (3.17)$$

legen über die Bedingungen

$$x = p^{(f)} x^{(f)} + p^{(p)} x^{(p)} \quad \text{und} \quad p^{(f)} + p^{(p)} = 1 \quad (3.18)$$

die Volumenanteile $p^{(f)}$ und $p^{(p)}$ der Phasen fest. Die Gleichung $\pi^{(f)} = \pi^{(p)}$ besitzt nicht in jedem Fall eine Lösung. Um im voraus zu entscheiden, ob eine Lösung existiert, empfiehlt sich deshalb eine Untersuchung der Grenzfälle $\mu \rightarrow \infty$ und $\mu \rightarrow -\infty$. Bei der Berechnung der freien Energie ist außerdem die Möglichkeit uniformer Phasen, $p^{(f)} = 1$ beziehungsweise $p^{(p)} = 1$, in Betracht zu ziehen. Analog zu Abschnitt 3.2.3 ist die freie Energie durch

$$F/N = x\mu - \pi_{\text{eq}} + F^{(s)}/N \quad \text{mit} \quad \pi_{\text{eq}} = \pi^{(f)} = \pi^{(p)} \quad (3.19)$$

definiert, wobei die effektive Bandbreite $W = \gamma_S[S(\lambda + \lambda^{\text{ext}})] W_0$ und insbesondere der Anteil $F^{(s)}$ des Spinsystems um ein externes Feld $\lambda^{\text{ext}} = \beta g \mu_B H_{\text{ext}}^z$ ergänzt werden können,

$$F^{(s)} = \frac{N}{\beta} \left\{ x \left[p^{(f)} (\lambda S B_S [S(\lambda + \lambda^{\text{ext}})] - \log \nu_S [S(\lambda + \lambda^{\text{ext}})]) - p^{(p)} \log \nu_S [S \lambda^{\text{ext}}] \right] \right. \\ \left. + (1-x) \left[p^{(f)} (\lambda \bar{S} B_{\bar{S}} [\bar{S}(\lambda + \lambda^{\text{ext}})] - \log \nu_{\bar{S}} [\bar{S}(\lambda + \lambda^{\text{ext}})]) - p^{(p)} \log \nu_{\bar{S}} [\bar{S} \lambda^{\text{ext}}] \right] \right\}. \quad (3.20)$$

Für die Magnetisierung des Systems gilt entsprechend

$$M = p^{(f)} \left[(1-x) \bar{S} B_{\bar{S}} [\bar{S}(\lambda + \lambda^{\text{ext}})] + x S B_S [S(\lambda + \lambda^{\text{ext}})] \right] \\ + p^{(p)} \left[(1-x) \bar{S} B_{\bar{S}} [\bar{S} \lambda^{\text{ext}}] + x S B_S [S \lambda^{\text{ext}}] \right]. \quad (3.21)$$

Das durch diese Gleichungen definierte Modell ergibt auch ohne selbstkonsistente Rückkopplung zwischen Bandbreite und Volumenanteil der ferromagnetischen Phase realistische kritische Temperaturen. Verwendet man ähnliche Parameter $\{W_0, E_1, E_2\}$ wie in Abschnitt 3.3, erhält man die in Abbildung 3.5 gezeigten Daten für die Magnetisierung M , den Volumenanteil $p^{(f)}$ und die Ladungsträgerkonzentration $x^{(f)}$. Bemerkenswert ist insbesondere die von der Wahl der Modellparameter abhängige Ordnung des Phasenübergangs. Eine schwächere Polaron-Bindungsenergie E_2 führt zu höheren kritischen Temperaturen T_C und einem Übergang zweiter Ordnung, während Systeme mit niedrigerem T_C einen Übergang erster Ordnung zeigen. Dieses Verhalten ist gut vereinbar mit den bereits erwähnten experimentellen Ergebnissen [85] für $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x \text{MnO}_3$. Darüber hinaus erlaubt das Modell oberhalb der Curie-Temperatur T_C einen endlichen ferromagnetischen Volumenanteil $p^{(f)}$, was als Voraussetzung für das beobachtete superparamagnetische Verhalten [21, 27] angesehen werden kann.

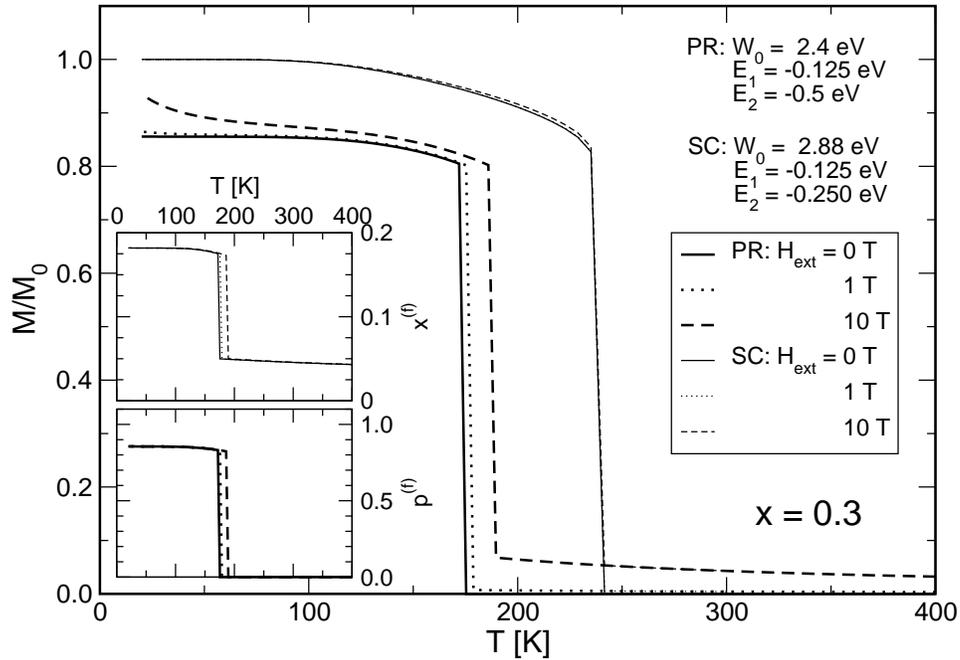


Abbildung 3.6: Einfluß eines externen Magnetfelds H_{ext}^z auf die Magnetisierung bei Annahme von Druckgleichheit (PR) beziehungsweise im rückgekoppelten Modell aus Abschnitt 3.2.3 (SC). Der Einschub zeigt entsprechende Daten für $p^{(f)}$ und $x^{(f)}$.

Der Einfluß eines externen magnetischen Feldes auf den Phasenübergang ist in Abbildung 3.6 verdeutlicht. Wird die Koexistenz der beiden Phasen über den Druck bestimmt, ändert sich die kritische Temperatur T_C um einige Prozent, sobald ein äußeres Feld $H_{\text{ext}}^z \lesssim 10$ T angelegt wird. Das in Abschnitt 3.2.3 behandelte rückgekoppelte Modell für Phasen gleicher Ladungsdichte ergibt dagegen bei vergleichbaren Feldstärken nahezu unveränderte Magnetisierungskurven. Wie der Einschub in Abbildung 3.6 zeigt, beeinflusst das Feld auch den Volumenanteil $p^{(f)}$ und die Ladungsträgerkonzentration $x^{(f)}$. Obwohl auch in diesem Modell das Verhalten der Leitfähigkeit, insbesondere des Magnetowiderstands, schwer abschätzbar ist, kann die erhöhte Empfindlichkeit bezüglich eines äußeren Magnetfeldes als Verbesserung der effektiven Beschreibung metallischer Manganate gewertet werden.

3.4.2 Superparamagnetismus

Verschiedene Experimente legen nahe [122, 104, 21, 27], daß der oberhalb der kritischen Temperatur beobachtete Volumenanteil mit kurzreichweitigen, ferromagnetischen Korrelationen von kleinen, spinpolarisierten Clustern gebildet wird. Vereinfacht sei deshalb angenommen, daß die ferromagnetische Phase des effektiven Modells durch einen zusätzlichen Parameter R charakterisiert wird, der die mittlere räumliche Ausdehnung, zum Beispiel den Durchmesser, der ferromagnetischen Cluster beschreibt.

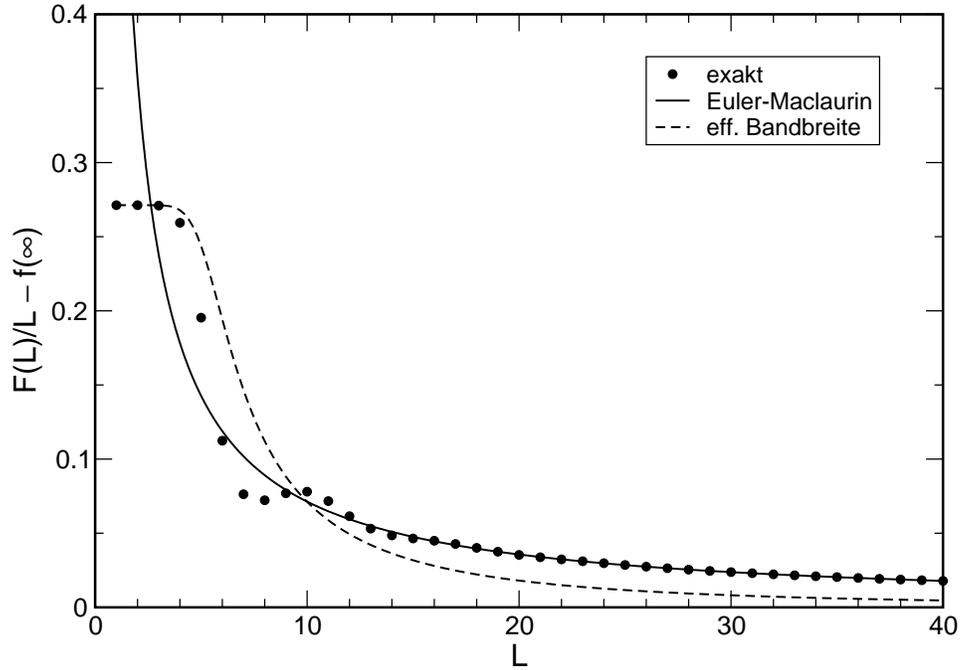


Abbildung 3.7: Vergleich der exakten freien Energie $F(L)$ eines tight-binding-Modells auf L Gitterplätzen mit Approximationen durch Euler-Maclaurin-Formeln (durchgezogene Linie) beziehungsweise ein effektives Band der Breite $W = \cos[\pi/(L + 1)] W_0$ (gestrichelte Linie) bei $W_0 = 4$, $\beta = 20$ und $\mu = -1.8$.

Eine Möglichkeit, die von R abhängenden Korrekturen zu den verschiedenen thermodynamischen Größen zu bestimmen, basiert auf Euler-Maclaurin-Formeln [2]. Für eine $2n$ -mal stetig differenzierbare Funktion $g : (a, b) \rightarrow \mathbb{R}$, die auf einem Intervall (a, b) definiert ist, und eine Zerlegung des Intervalls in m Teilintervalle der Länge $h = (b - a)/m$ existiert ein θ , $0 \leq \theta \leq 1$, so daß gilt

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^m g(a + kh) &= \frac{1}{h} \int_a^b g(t) dt + \frac{1}{2} [g(b) + g(a)] \\ &\quad + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{h^{2k-1}}{(2k)!} B_{2k} [g^{(2k-1)}(b) - g^{(2k-1)}(a)] \\ &\quad + \frac{h^{2n}}{(2n)!} B_{2n} \sum_{k=0}^{m-1} g^{(2n)}(a + kh + \theta h). \end{aligned} \quad (3.22)$$

B_k bezeichnet hierbei die k -te Bernoulli-Zahl. Betrachtet man ein tight-binding-Modell auf einer Kette mit L Gitterplätzen und offenen Randbedingungen,

$$H = -t \sum_{i=0}^{L-2} c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.}, \quad (3.23)$$

so sind dessen Eigenenergien durch

$$\epsilon_\nu = -2t \cos\left(\frac{\pi\nu}{L+1}\right) \quad \text{mit } \nu = 1, \dots, L \quad (3.24)$$

gegeben. Für eine diskrete Summe über eine beliebige Funktion g , die von dieser Dispersion abhängt, gilt also die Approximation

$$\sum_{\nu=1}^L g\left(\frac{\pi\nu}{L+1}\right) \simeq \frac{L+1}{\pi} \int_0^\pi g(t) dt - \frac{1}{2}[g(0) + g(\pi)] + O\left(\frac{1}{L}\right). \quad (3.25)$$

Identifiziert man L mit R und nimmt an, daß die Summe über die Funktion g eine thermodynamische Funktion beschreibt, so ergibt sich für die Korrektur niedrigster Ordnung in der Systemgröße der Ausdruck

$$\frac{1}{L} \sum_{\nu=1}^L g\left(\frac{\pi\nu}{L+1}\right) - \frac{1}{\pi} \int_0^\pi g(t) dt \simeq \frac{1}{L} \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^\pi g(t) dt - \frac{1}{2}[g(0) + g(\pi)] \right\}. \quad (3.26)$$

Verallgemeinert man dieses Ergebnis auf ein D -dimensionales tight-binding System, dessen Zustandsdichte mit $\varrho_D(E)$ bezeichnet sei, so erhält man

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L^D} \sum_{\nu_1=1}^L \cdots \sum_{\nu_D=1}^L g\left(\frac{\pi}{L+1}\{\nu_1, \dots, \nu_D\}\right) - \int_{-2Dt}^{2Dt} g(E) \varrho_D(E) dE \\ & \simeq \frac{D}{L} \left\{ \int_{-2Dt}^{2Dt} g(E) \varrho_D(E) dE - \frac{1}{2} \int_{-2Dt}^{2Dt} [g(E+2t) + g(E-2t)] \varrho_{D-1}(E) dE \right\}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Wird für g die Fermiverteilung oder die freie Energie eines einzelnen Niveaus eingesetzt, beschreibt Gleichung (3.27) die von der endlichen Systemgröße $L \equiv R$ verursachten Korrekturen zur Teilchendichte beziehungsweise zur freien Energie eines Clusters. Abbildung 3.7 verdeutlicht die Qualität der Approximation anhand der freien Energie $F(L)$ einer eindimensionalen Kette der Länge L . Diskrete Datenpunkte kennzeichnen die exakten Werte von F , die durchgezogene Linie das asymptotische Verhalten nach Gleichung (3.27). Naturgemäß versagt die Näherung für kleine Gittergrößen L , was sich nachteilig auf eine numerische Lösung der zu einem Zwei-Phasen-Modell gehörenden Selbstkonsistenz-Gleichung auswirkt. Abbildung 3.7 enthält deshalb auch eine einfache alternative Beschreibung der L -Abhängigkeit (gestrichelte Linie), bei der das endliche System durch ein effektives Band modelliert wird, dessen Breite W durch die extremalen Eigenwerte des endlichen Systems gegeben ist,

$$W = \cos\left(\frac{\pi}{L+1}\right) W_0. \quad (3.28)$$

Um ein Zwei-Phasen-Modell zu konstruieren, das die Konkurrenz einer ausgedehnten polaronischen Phase und einer aus vielen, endlichen, ferromagnetischen Clustern bestehenden Phase beschreibt, ist eine der beiden Näherungen für die R -Abhängigkeit in sämtliche thermodynamischen Funktionen der ferromagnetischen Phase einzufügen. Als Ausgangspunkt können dazu sowohl die Selbstkonsistenz-Gleichungen aus Abschnitt 3.2.3 als auch aus Abschnitt 3.4.1 dienen. Die freie Energie des Spinsystems ist ebenfalls abzuändern, da sich die isolierten, ferromagnetisch polarisierten Cluster in einem externen Magnetfeld wie freie Spins großer Länge, das heißt superparamagnetisch, verhalten. Das magnetische Moment eines einzelnen Clusters ist durch

$$M = R^3 (xSB_S[S\lambda] + (1-x)\bar{S}B_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda]) \quad (3.29)$$

definiert, und für die freie Energie gilt entsprechend

$$\begin{aligned} F^{(s)} = & -\frac{N}{\beta} p^{(p)} \left[x \log \nu_S(S\lambda^{\text{ext}}) + (1-x) \log \nu_{\bar{S}}(\bar{S}\lambda^{\text{ext}}) \right] \\ & -\frac{N}{\beta} p^{(f)} \left[x(\log \nu_S[S\lambda] - \lambda SB_S[S\lambda]) + (1-x)(\log \nu_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda] - \lambda \bar{S}B_{\bar{S}}[\bar{S}\lambda]) \right] \\ & -\frac{N}{\beta R^3} p^{(f)} \log \nu_M[M\lambda^{\text{ext}}]. \quad (3.30) \end{aligned}$$

Wie bisher wird entweder das Gleichgewicht der Ladungsdichte oder das des Druckes zur Bestimmung des chemischen Potentials μ herangezogen. Die Minimierung der freien Energie ist für das hier behandelte Modell wesentlich aufwendiger, da sowohl λ als auch R als unabhängige Variable zu berücksichtigen sind. Allerdings kann auf die ebenfalls relativ komplexe Rückkopplung zwischen dem Volumenanteil $p^{(f)}$ und der Bandbreite W im Modell homogen geladener Phasen verzichtet werden, da die zugrundeliegende perkolatative Struktur nicht mit dem Bild wohlseparierter Phasen vereinbar ist.

In Abbildung 3.8 werden die Daten zusammengefaßt, die sich ergeben, wenn das Konzept endlicher ferromagnetischer Cluster mit dem Modell druckgleicher Phasen aus Abschnitt 3.4.1 kombiniert wird. Sofern ein endlicher ferromagnetischer Volumenanteil $p^{(f)} > 0$ existiert, erhält man bei der Minimierung der freien Energie bezüglich R als optimalen Wert R_{opt} stets die obere Grenze des für die numerische Lösung angesetzten Intervalls $R_{\text{min}} \leq R \leq R_{\text{max}}$. Im Fall $p^{(f)} = 0$ ist die freie Energie unabhängig von R und in Abbildung 3.8 wurde willkürlich der Wert R_{min} eingetragen. Da das System offenbar eine aus unendlich großen Clustern bestehende ferromagnetische Phase bevorzugt, stimmen sowohl die Magnetisierung M als auch der ferromagnetische Volumenanteil $p^{(f)}$ weitgehend mit den in Abschnitt 3.4.1 erzielten Resultaten überein. Kleinere Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß zur Berechnung der hier vorgestellten Ergebnisse statt der Zustandsdichte $\varrho(E)$ aus Abbildung 3.1 die Zustandsdichte $\varrho_D(E)$ eines tight-binding Modells auf einem D -dimensionalen hyperkubischen Gitter benutzt wurde, die sich für die in Gleichung (3.27) eingehenden Fälle $D = 3$ und $D = 2$ leichter berechnen läßt. Insgesamt ist festzustellen, daß der beschriebene Ansatz nicht geeignet ist, die endliche Größe der oberhalb

$$W_0 = 2.88 \text{ eV}, E_1 = -0.125 \text{ eV}, E_2 = -0.250 \text{ eV}$$

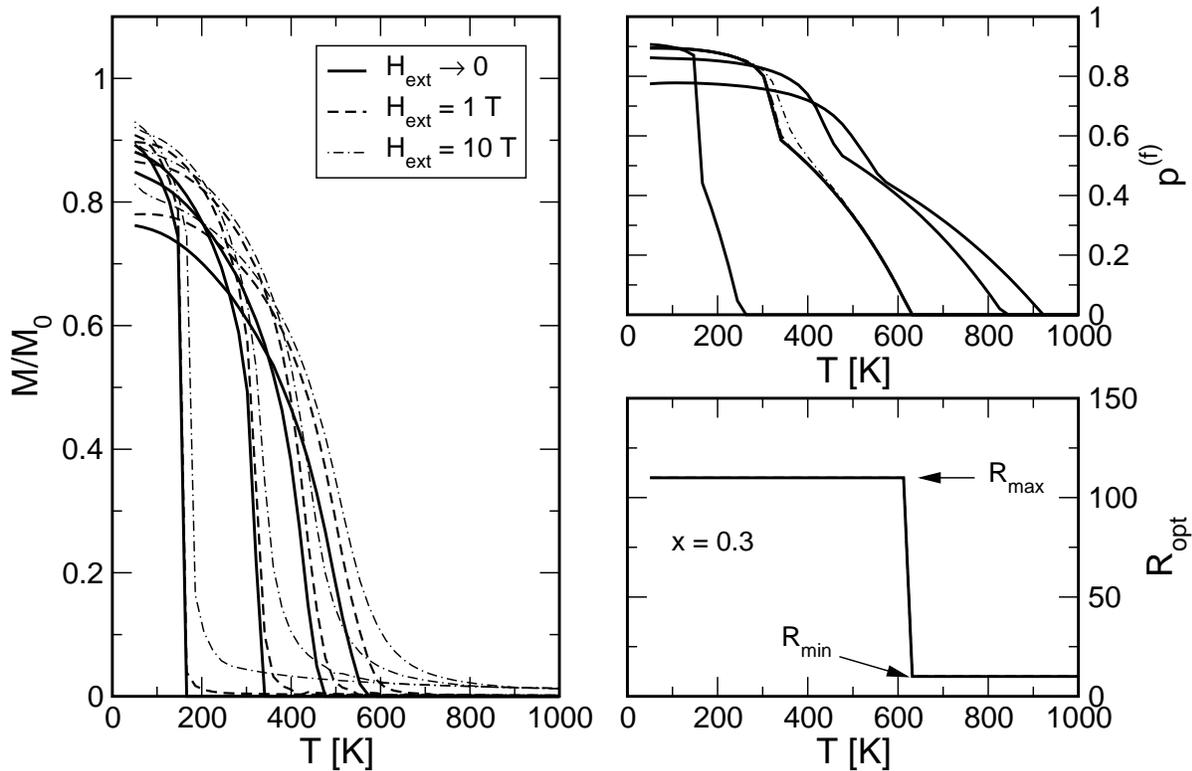


Abbildung 3.8: Magnetisierung M , ferromagnetischer Volumenanteil $p^{(f)}$ und optimale Systemgröße R_{opt} für das Modell druckgleicher Phasen mit $x = 0.2, 0.3, 0.4$ und 0.5 sowie variablem äußeren Magnetfeld H_{ext} . Die Minimum-Suche bezüglich R wurde auf das Intervall $R_{\text{min}} \leq R \leq R_{\text{max}}$ beschränkt.

der kritischen Temperatur auftretenden ferromagnetischen Bereiche und einen damit zusammenhängenden Superparamagnetismus zu beschreiben. Eventuell müssen die Beiträge der Clusteroberfläche in einer anderen Form berücksichtigt werden.

3.5 Diskussion

Die in diesem Kapitel vorgestellten effektiven Zwei-Phasen-Modelle bieten eine einfache Möglichkeit, den Metall-Isolator-Übergang und die damit verbundene Änderung der magnetischen Ordnung in dotierten Manganaten zu verstehen. Sowohl das auf einer perkolativen Koexistenz von Phasen gleicher Ladungsdichte basierende Zwei-Phasen-Modell aus Abschnitt 3.2 als auch das Modell separierter Phasen unterschiedlicher Ladung aus Abschnitt 3.4.1 ergeben mit realistischen Werten für die elektronische Bandbreite und die phononischen Energien kritische Temperaturen T_C , die mit dem Experiment vergleichbar sind. Darüber hinaus gibt es in beiden Modellen Temperaturbereiche, in denen leitfähige und isolierende Gebiete innerhalb der

Probe koexistieren. Die Empfindlichkeit der magnetischen und elektronischen Eigenschaften gegenüber externen Magnetfeldern tritt bei dem Modell mit inhomogener Ladungsdichte deutlicher in Erscheinung. Leider existieren bisher keine experimentellen Daten, die klare Aussagen über die Ladungsverteilung innerhalb inhomogener Phasen zulassen. Eine Entscheidung zugunsten eines der beiden Modell fällt deshalb schwer. Die wichtigste Fragestellung für eine Weiterentwicklung der beschriebenen Modelle betrifft das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, für die bisher ein geeigneter Ansatz fehlt.

4 Unordnung und Lokalisierung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die ferromagnetisch metallische Phase der Manganate durch effektive Modelle beschrieben, die auf der Koexistenz leitfähiger und isolierender Bereiche basieren. Um der daraus resultierenden, unregelmäßigen Struktur der metallischen Phase gerecht zu werden, wurde für die Bandbreite der vom Spinhintergrund und vom Volumenanteil $p^{(f)}$ abhängige Ansatz $W = p^{(f)}\gamma_S W_0$, Gleichung (3.5), verwendet. Nachfolgend soll die Berechtigung dieser Approximation auf der Basis eines Quanten-Perkulations-Modells überprüft werden, das darüber hinaus interessante Eigenschaften bezüglich der Lokalisierung von Wellenfunktionen besitzt. Ein weiteres, mit den Manganaten zusammenhängendes Unordnungsproblem stellt der in Abschnitt 1.5.3 untersuchte klassische Limes des Doppelaustausch-Modells dar. Beide Modelle werden anhand exakt berechneter Einteilchen-Wellenfunktionen, der lokalen Zustandsdichte und der optischen Leitfähigkeit charakterisiert [127]. Besonderes Augenmerk gilt der lokalen Zustandsdichte, die mit Hilfe polynomialer Entwicklungen [116, 115] für große Systeme mit geringem numerischen Aufwand berechnet werden kann und deren Statistik die Lokalisierungs-Eigenschaften eines ungeordneten Systems beschreibt [87, 123].

4.1 Quanten-Perkolation

Die klassische Perkolationstheorie [120] behandelt die Frage, ob in einem D -dimensionalen Gitter, dessen Plätze mit den Wahrscheinlichkeiten p und $(1 - p)$ einer Klasse A beziehungsweise B angehören, ein unendlich großer Cluster A_∞ existiert, der nur aus benachbarten Gitterplätzen vom Typ A besteht und das gesamte Gitter überspannt.¹ Die zugehörige kritische Wahrscheinlichkeit p_c hängt sowohl von der Raumdimension D als auch von der Art des Gitters ab. Für ein einfach kubisches Gitter findet man beispielsweise den Wert $p_c \approx 0.3117$ [42].

Mit Blick auf die metallische Phase der Manganate kann ein solcher unregelmäßiger Cluster A_∞ als Modell für die ferromagnetisch leitfähigen Bereiche angesehen werden, in die kleinere, isolierende Gebiete eingebettet sind. Schränkt man die Bewegung von freien Fermionen, die durch ein tight-binding Modell beschrieben wird, auf die zu A_∞ gehörenden Gitterplätze ein,

$$H^{\text{QP}} = -t \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i, j \in A_\infty}} c_i^\dagger c_j + \text{H.c.}, \quad (4.1)$$

¹Für diese Art der Perkolation wird im allgemeinen die englische Bezeichnung site-percolation verwendet. Alternativ können innerhalb des Gitters auch Bindungen zwischen benachbarten Plätzen zufällig ausgewählt werden, man spricht dann von bond-percolation.

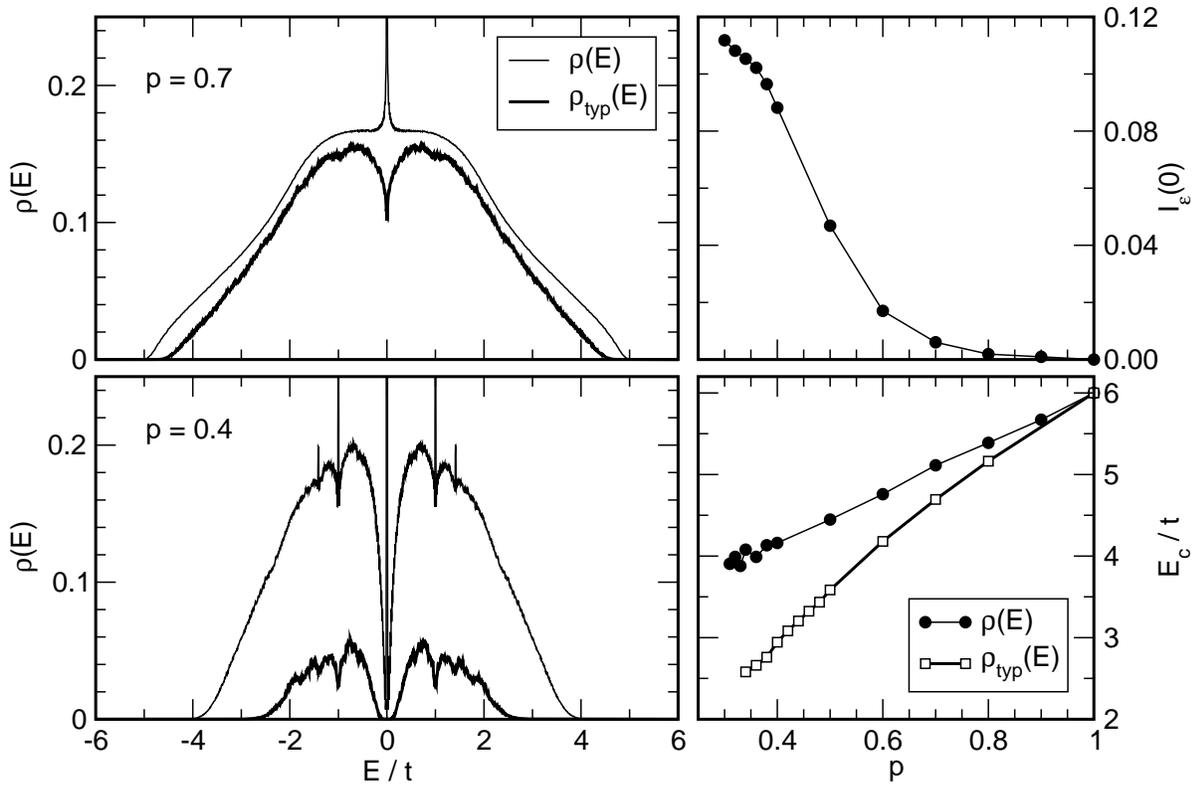


Abbildung 4.1: Links: Mittlere und typische Zustandsdichte des Quanten-Perkolations-Modells für $p = 0.4$ und $p = 0.7$. Rechts oben: Relatives Gewicht I_ϵ der Zustände bei $E = 0$. Rechts unten: Effektive Bandkanten von $\rho(E)$ und $\rho_{\text{typ}}(E)$ in Abhängigkeit von p .

ist zu erwarten, daß die resultierende Bandstruktur von der Wahrscheinlichkeit p abhängt. Darüber hinaus können die zahlreichen durch die unregelmäßige Berandung des Gebietes verursachten Streuprozesse eine Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen zur Folge haben. Die Einteilchen-Zustände ψ_n zum Hamilton-Operator H^{QP} sind in diesem Fall nicht unendlich ausgedehnt sondern räumlich konzentriert [4, 123, 75], das heißt die Amplitude $|\psi_n(i)|$ fällt ausgehend von einem Gitterplatz i_0 mit zunehmender Entfernung $|i - i_0|$ schnell ab. Typisch für die meisten Unordnungsprobleme ist ein exponentielles Verhalten der lokalisierten Wellenfunktionen, es existiert also eine endliche Lokalisierungslänge ξ , und für die Amplitude gilt $|\psi(i)| \propto \exp(-|i - i_0|/\xi)$. Die Struktur des Perkolations-Clusters erfordert ein anderes Maß für den Abstand zweier Gitterpunkte, das sich möglicherweise im Verhalten der Wellenfunktionen widerspiegelt. In Bezug auf die Leitfähigkeit hat eine Lokalisierung der elektronischen Zustände zur Folge, daß eine Probe isolierend bleibt, obwohl der zugrundeliegende Cluster A_∞ das gesamte Gitter überspannt, und das System im klassischen Sinne leitfähig ist.

In den zurückliegenden dreißig Jahren wurde das in Gleichung (4.1) definierte Quanten-Perkolations-Modell mit einer Vielzahl von Methoden untersucht [89]. Be-

reits 1972 wiesen Kirkpatrick und Eggarter [66] auf besondere Merkmale der Zustandsdichte hin, die bei bestimmten diskreten Energien, insbesondere im Bandzentrum, δ -förmige Singularitäten aufweist. Allerdings ist die Auflösung der bisher publizierten Spektren [66, 59, 119], die meist auf der vollständigen Diagonalisierung kleiner endlicher Systeme basieren, relativ gering. Es bietet sich deshalb an, die in Abschnitt 1.5.3 bereits erfolgreich auf das Doppelaustausch-Modell angewandten Verfahren [116, 115] auch für das Quanten-Perkolations-Modell zu benutzen. Abbildung 4.1 zeigt die über 16 Realisierungen der ungeordneten Struktur gemittelte Zustandsdichte von H^{QP} ,

$$\varrho(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \quad (4.2)$$

für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $p = 0.4$ und $p = 0.7$. Innerhalb eines dreidimensionalen Gitters der Größe 100^3 wurden zunächst die jeweils größten Cluster zusammenhängender A -Plätze ermittelt [49] und als Approximation für A_∞ verwendet. Anschließend wurden für die Zustandsdichte des auf A_∞ beschränkten tight-binding Modells bis zu zweitausend Momente der Chebyshev-Entwicklung berechnet und unter Verwendung eines Maximum-Entropie-Verfahrens [115] auf die abgebildeten Spektren rücktransformiert. Man erkennt, daß sich mit zunehmender Verdünnung des Clusters, das heißt mit sinkendem p , im Bandzentrum eine δ -Singularität entwickelt, die nahe an der klassischen Perkolationschwelle [120] $p_c \approx 0.3117$ über zehn Prozent aller Eigenzustände repräsentiert. Der rechte Teil der Abbildung verdeutlicht dies anhand des relativen Gewichts $I_\epsilon(0)$ im Bandzentrum,

$$I_\epsilon(0) = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \varrho(E) dE \quad \text{mit} \quad \epsilon \ll t. \quad (4.3)$$

Darüber hinaus ist das Spektrum auch bei anderen Energien vielfach entartet, ausgeprägte Singularitäten treten insbesondere bei $E/t = 1$ und $E/t = \sqrt{2}$ auf. Angesichts dieser Beobachtung wurde vermutet, daß die integrierte Zustandsdichte sogar auf einer dichten Untermenge des Bandes Unstetigkeiten besitzt [20]. Die hier vorgestellten Daten enthalten allerdings keine Hinweise auf eine solche Eigenschaft. In der Umgebung der Singularitäten ist die Zustandsdichte bei kleineren Werten von p erheblich reduziert.

Abbildung 4.2 illustriert die Natur der zu verschiedenen Energien gehörenden Wellenfunktionen. Die Zustände im Bandzentrum wurden von Kirkpatrick und Eggarter [66] kleinen, endlichen Bereichen des Clusters zugeordnet, innerhalb derer die Amplitude der Wellenfunktion auf benachbarten Gitterplätzen zwischen null und endlichen Werten alterniert. Die Abbildung zeigt, daß eine derartige Schachbrett-Struktur den gesamten Cluster überspannen kann, das heißt, viele der in Referenz [66] konstruierten Zustände können zu einem ausgedehnten, nahezu perfekten Muster linear kombiniert werden. Die Eigenfunktionen zur Energie $E/t = 1$ konzentrieren sich auf einzelne benachbarte Gitterplätze, die im gezeigten Fall in verschiedenen Schnittebenen liegen. Wegen des geringeren Entartungsgrades bildet sich

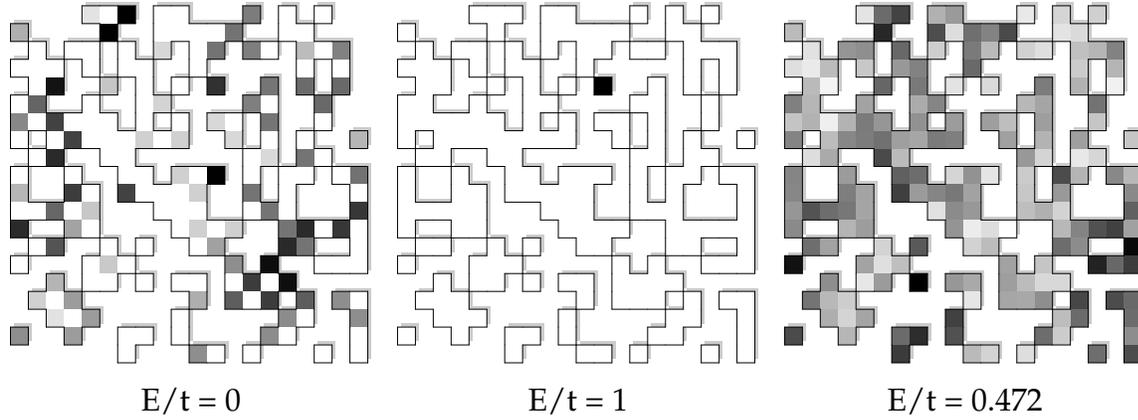


Abbildung 4.2: Die Amplitude $|\psi(i)|$ von Wellenfunktionen zu den Energien $E/t = 0, 1$ und 0.472 für einen Cluster mit $p = 0.5$ auf einem Schnitt durch ein Gitter der Dimension 20^3 .

kein Muster heraus, das den Cluster überspannt. Offenbar sind sowohl die Zustände bei $E/t = 0$ als auch bei $E/t = 1$ lokalisiert, die räumliche Verteilung der Wellenfunktion wird jedoch in keinem der beiden Fälle durch ein exponentielles Verhalten beschrieben. Zum Vergleich ist als Beispiel für einen delokalisierten Zustand eine Eigenfunktion zur Energie $E/t = 0.472$ abgebildet.

Die Berechnung aller Eigenfunktionen für eine endliche Realisierung des ungeordneten Systems ist numerisch aufwendig. Bei der Untersuchung von Lokalisierungseigenschaften sollte deshalb auf leichter zugängliche Größen zurückgegriffen werden. Bereits in der grundlegenden Arbeit von Anderson [4] wird die Rolle lokaler Größen, insbesondere der lokalen Greenschen Funktion betont. Deren Imaginärteil definiert die lokale Zustandsdichte,

$$q_i(E) = \sum_n |\psi_n(i)|^2 \delta(E - E_n), \quad (4.4)$$

die den Anteil eines Gitterplatzes i an Eigenfunktionen der Energie E charakterisiert. Zu delokalisierten Wellenfunktionen tragen alle Gitterplätze gleichermaßen bei, die lokalen Zustandsdichten entsprechen also weitgehend der gewöhnlichen Zustandsdichte $q(E)$. Lokalisierte Wellenfunktionen konzentrieren sich auf wenige Gitterplätze, die lokalen Zustandsdichten bestehen deshalb aus vielen diskreten δ -Singularitäten und variieren von Platz zu Platz. Diese Eigenschaften schlagen sich auch in der Statistik [6] von $q_i(E)$ für feste Energie E und zufällig gewählte Gitterplätze i nieder. Sind die Wellenfunktionen zur Energie E delokalisiert, folgt $q_i(E)$ näherungsweise einer bei $q(E)$ zentrierten Gauß-Verteilung, im Fall lokalisierter Zustände beobachtet man dagegen stark asymmetrische Verteilungen [87], bei denen Erwartungswert und häufigster Wert deutlich voneinander abweichen. Als mittlere Größe zur Charakterisierung dieses kritischen Verhaltens eignet sich die typische Zustandsdichte [56, 86, 29]

$$q_{\text{typ}}(E) = \exp(\langle \log[q_i(E)] \rangle), \quad (4.5)$$

das heißt das *geometrische* Mittel von $q_i(E)$ über viele Realisierungen der Unordnung und Gitterplätze i .

Die lokale Zustandsdichte $q_i(E)$ kann mit den selben Methoden berechnet werden wie $q(E)$. Allerdings sollte über möglichst viele, hochauflösende Spektren gemittelt werden, weshalb auf die zeitaufwendige Rücktransformation der Chebyshev-Momente mit Hilfe des Maximum-Entropie-Verfahrens zugunsten der einfacheren Polynom-Kern-Methode [116] verzichtet wurde. Abbildung 4.1 zeigt typische Zustandsdichten für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $p = 0.7$ und $p = 0.4$, die durch Mittelung über 1024 Realisierungen einer aus 4096 Momenten berechneten lokalen Zustandsdichte gewonnen wurden. Man erkennt, daß $q_{\text{typ}}(E)$ insbesondere in der Umgebung der speziellen Energien $E/t = 0, 1$ und $\sqrt{2}$ unterdrückt wird, das heißt, Zustände in diesem Energiebereich lokalisieren bereits bei geringer Ausdünnung des Clusters. Die Lage der Mobilitäts-Kante am Rand des Spektrums wird im rechten unteren Teil der Abbildung illustriert. Das Spektrum des Quanten-Perkulations-Modells erstreckt sich für alle Wahrscheinlichkeiten p über das gesamte Intervall $E \in [-6t, 6t]$, eine wesentlich von null beziehungsweise exponentiell kleinen Werten verschiedene Zustandsdichte tritt jedoch nur in einem reduzierten Energiebereich auf. Mit Hilfe einer infinitesimalen unteren Schranke $q_{\text{min}} \approx 10^{-4}$ wurden deshalb sowohl für $q(E)$ als auch $q_{\text{typ}}(E)$ Ränder E_c des Spektrums bestimmt, so daß $q_{(\text{typ})}(E) > q_{\text{min}} \forall |E| < E_c$, und gegen p aufgetragen. Man beachte das nahezu lineare Verhalten des Randes von $q(E)$, das als Motivation für den Ansatz aus Gleichung (3.5) angesehen werden kann. Die aus $q_{\text{typ}}(E)$ abgeleitete Mobilitäts-Kante stimmt für kleine Werte von p nicht mit bekannten Ergebnissen [118, 119, 72] überein, die für $p \lesssim 0.44$ auf eine Lokalisierung aller Zustände hindeuten. Möglicherweise ist die mit den angegebenen Methoden berechnete typische Zustandsdichte nur als obere Schranke für Lokalisierung anzusehen, und die genauere Unterscheidung lokalisierter und delokalierter Zustände erfordert eine höhere Auflösung der Spektren oder eine bessere Statistik. Andererseits geht aus den zitierten Arbeiten nicht hervor, ob bei der Berechnung der Mobilitäts-Kante nur auf den unendlichen Cluster A_∞ oder auf alle Gitterplätze vom Typ A zurückgegriffen wurde. Liegt p geringfügig oberhalb der klassischen Perkulationsschwelle, existieren neben A_∞ zahlreiche endliche Cluster, und die zugehörigen lokalisierten Zustände könnten die Ergebnisse beeinflussen.

4.2 Unordnung im klassischen Doppelaustausch-Modell

In Abschnitt 1.5.4 wurden bereits Berechnungen der Zustandsdichte des klassischen Doppelaustausch-Modells, Gleichungen (1.51) und (1.53), vorgestellt und mit Ergebnissen einer Molekularfeldnäherung [68] verglichen. Da die zufällige Verteilung der Winkel $\{\theta_k, \phi_k\}$, die den klassischen Spinhintergrund beschreiben, eine Unordnung der Matrixelemente t_{kl} zwischen benachbarten Gitterplätzen $\langle kl \rangle$ zur Folge hat, liegt auch bei diesem Modell eine Untersuchung der Lokalisierungs-Eigenschaften nahe.

Der Einschub in Abbildung 4.3 zeigt die mittlere und die typische Zustandsdichte des Doppelaustausch-Modells in einem Hintergrund vollständig ungeordneter

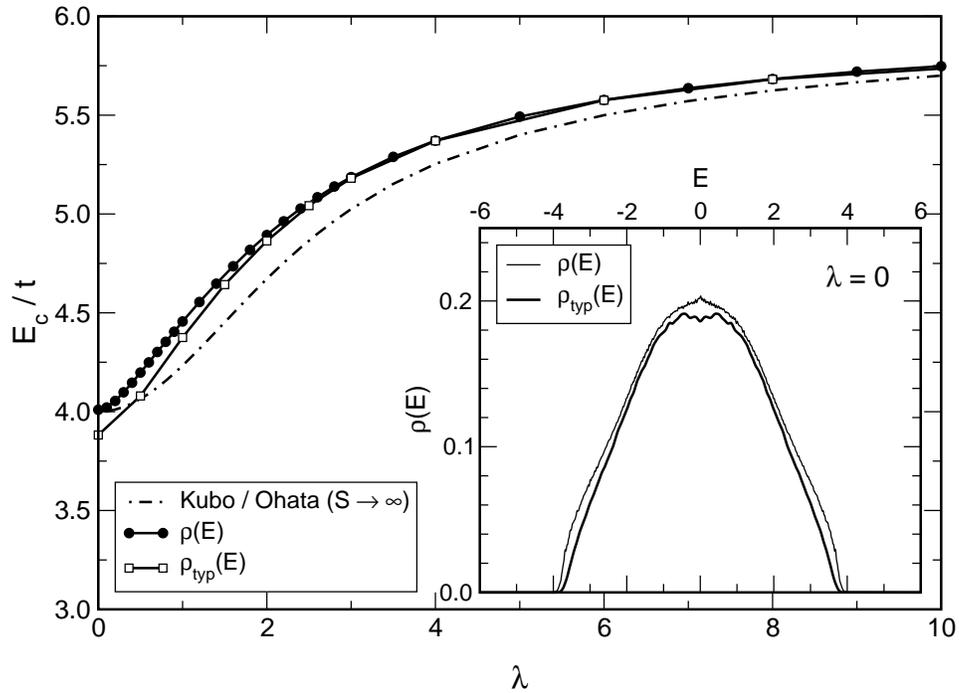


Abbildung 4.3: Bandkanten der mittleren und der typischen Zustandsdichte, $\rho(E)$ beziehungsweise $\rho_{\text{typ}}(E)$, des Doppelaustausch-Modells berechnet für klassische, thermalisierte Spins in einem effektiven Feld $\lambda = \beta g \mu_B H_{\text{eff}}^z$. Einschub: $\rho(E)$ und $\rho_{\text{typ}}(E)$ im Falle maximaler Spinunordnung, $\lambda = 0$.

Spins. Beide Größen stimmen nahezu überein, das heißt, für diese Art der Unordnung bleiben, abgesehen von wenigen Zuständen am Rand und im Zentrum des Bandes, fast alle Wellenfunktionen delokalisiert. Betrachtet man thermalisierte, klassische Spins in einem effektiven Feld $\lambda = \beta g \mu_B H_{\text{eff}}^z$, wird die Bandbreite des Modells in guter Näherung durch Gleichung (1.55) beschrieben. Abbildung 4.3 verdeutlicht, daß auch die Mobilitäts-Kante E_c dieser Gleichung folgt und nur wenig von der Bandkante abweicht. Dieses Ergebnis stellt analytische Abschätzungen von Kogan und Auslender [67] in Frage, die für hohe Temperatur, $T \rightarrow \infty$, beziehungsweise maximale Spinunordnung den Wert $E_c = 3t$ ergeben, was einem nicht zu vernachlässigenden Anteil lokalisierter Zustände im Spektrum entspräche.

4.3 Optische Leitfähigkeiten

Das der Zwei-Phasen-Beschreibung in Kapitel 3 zugrundeliegende Bild der metallischen Phase kann als eine Kombination von Quanten-Perkolation und klassischem Doppelaustausch verstanden werden. Um einen Einblick in die optischen Eigenschaften einer solchen Phase zu gewinnen, wurde deshalb für das auf einem Perkulations-

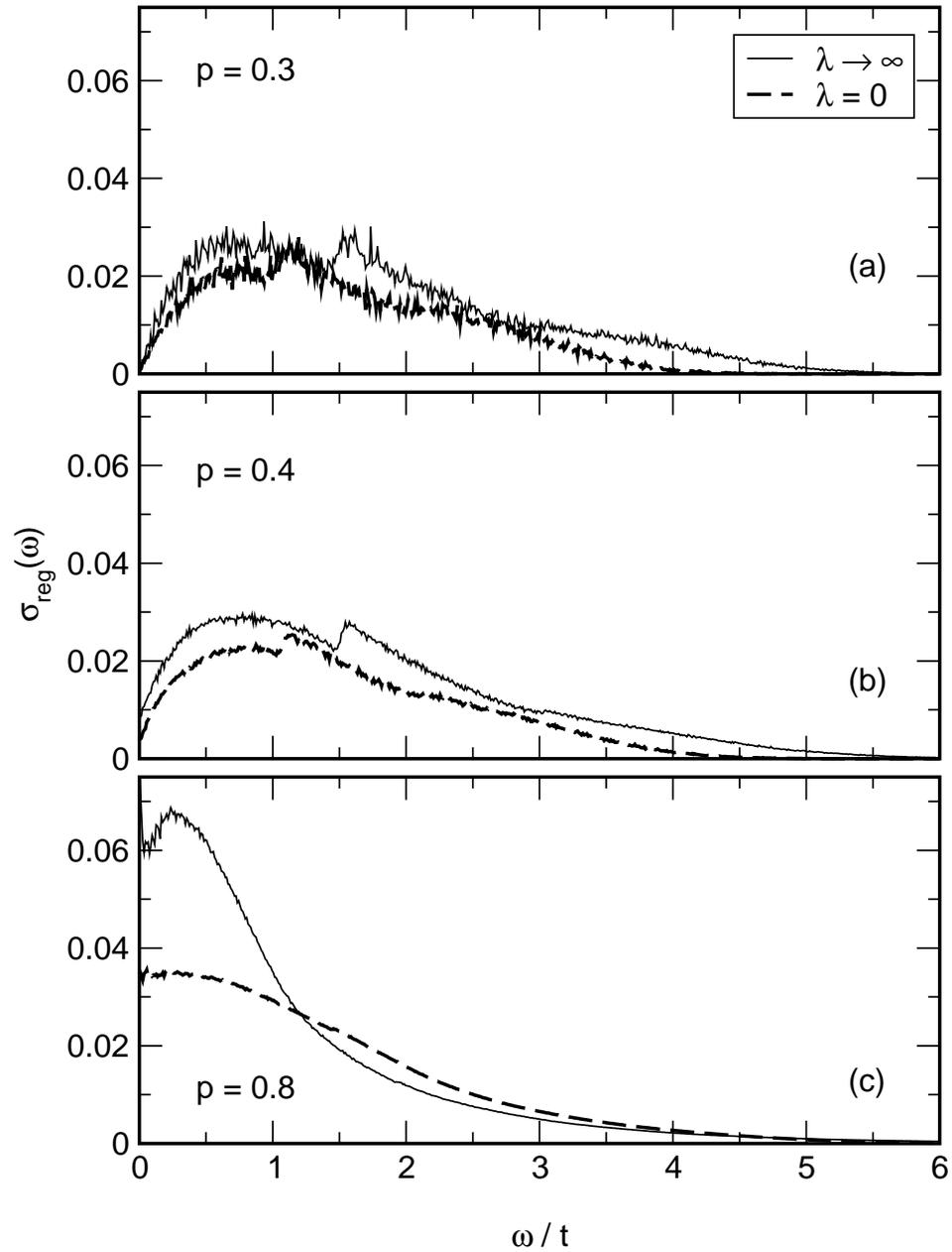


Abbildung 4.4: Der reguläre Anteil der optischen Leitfähigkeit, $\sigma_{\text{reg}}(\omega)$, eines klassischen Doppelaustausch-Modells auf einem Perkolations-Cluster für die Bandfüllung $x = 0.2$ und verschiedene Werte von λ und p gemittelt über 700 Realisierungen der Unordnung auf einem Gitter der Dimension 10^3 .

Cluster A_∞ definierte Doppelaustausch-Modell

$$H_{\text{DE}}^{\text{QP}} = - \sum_{\substack{\langle kl \rangle \\ k,l \in A_\infty}} t_{kl} c_k^\dagger c_l + \text{H.c.} \quad (4.6)$$

mit

$$t_{kl} = t \left[\cos \frac{\theta_k}{2} \cos \frac{\theta_l}{2} e^{-i(\phi_k - \phi_l)/2} + \sin \frac{\theta_k}{2} \sin \frac{\theta_l}{2} e^{i(\phi_k - \phi_l)/2} \right] \quad (4.7)$$

der reguläre Anteil der optischen Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{reg}}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle m | j_x | 0 \rangle|^2}{\omega_m} \delta(\omega - \omega_m) \quad (4.8)$$

berechnet. Hierbei bezeichnet j_x den Stromoperator entlang der x -Achse des Systems, der in dimensionsloser Form durch

$$j_x = \sum_{\substack{\langle kl \rangle_x \\ k,l \in A_\infty}} i t_{kl} c_k^\dagger c_l + \text{H.c.} \quad (4.9)$$

gegeben ist. $|0\rangle$ und $|m\rangle$ beschreiben den Vielteilchen-Grundzustand beziehungsweise einen angeregten Zustand der Energie $\omega_m = E_m - E_0$.

Ausgehend von einem Gitter der Dimension 10^3 wurden für viele Realisierungen des Modells (4.6) alle Eigenzustände berechnet und die zugehörigen Leitfähigkeiten arithmetisch gemittelt. Abbildung 4.4 zeigt die resultierenden Spektren für verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten p und die beiden Werte $\lambda = 0$ und $\lambda \rightarrow \infty$ des effektiven Feldes, das heißt für vollständig ungeordnete beziehungsweise ferromagnetisch ausgerichtete Spins. Wesentliche Veränderungen der Leitfähigkeit zeigen sich vor allem bei kleinen Frequenzen ω , insbesondere im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$, der die Gleichstrom-Leitfähigkeit charakterisiert. Wie angesichts der zunehmenden Lokalisierung der Wellenfunktionen zu erwarten ist, verringert sich $\sigma_{\text{reg}}(\omega)$ mit sinkendem p . Die Abhängigkeit des Grenzwerts $\sigma_{\text{reg}}(0)$ von p ist aus den gewonnenen Daten nicht mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln. Es zeichnet sich aber ab, daß $\sigma_{\text{reg}}(0)$ auch nahe an der klassischen Perkolationschwelle $p_c \approx 0.3117$ endlich bleibt. Die Unordnung im Spinbackground verringert die Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen um etwa 50%, wesentlich größer ist dagegen der Einfluß der Cluster-Struktur. Der ausgeprägte Knick von $\sigma_{\text{reg}}(\omega)$ bei Energien um $\omega/t \approx 1 \dots 1.5$ ist auf Übergänge in die zahlreichen Zustände im Bandzentrum zurückzuführen, die für kleine Werte von p deutlich an spektralem Gewicht gewinnen.

4.4 Diskussion

Vergleicht man die beiden in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Arten der Unordnung, wird deutlich, daß die Doppelaustausch-Wechselwirkung sowohl

die Lokalisierungs-Eigenschaften als auch die damit verknüpfte optische Leitfähigkeit in weitaus geringerem Maße beeinflusst als Unordnungseffekte, die von der Inhomogenität des Systems herrühren. Dies ist eine weitere Bestätigung der These, daß zum Verständnis der spezifischen Eigenschaften der Manganate neben dem Doppelaustausch auch andere Mechanismen zu berücksichtigen sind. Der vorgestellte Ansatz, die Lokalisierung in einem ungeordneten System freier Fermionen mit Hilfe der typischen Zustandsdichte $\rho_{\text{typ}}(E)$ zu beschreiben, bedarf weiterer Untersuchung. Zwar ist $\rho_{\text{typ}}(E)$ dank der diskutierten Momenten-Verfahren numerisch leicht zugänglich, die Kompatibilität mit anderen Methoden zur Charakterisierung der Einzelteilchen-Wellenfunktionen muß jedoch noch überprüft werden.

Zusammenfassung

Dotierte Manganate bilden eine komplexe und reichhaltige Materialfamilie, anhand derer sich viele interessante Probleme der Festkörperphysik untersuchen lassen. In Kapitel 1 dieser Arbeit werden die wichtigsten Aspekte einer mikroskopischen Beschreibung der Manganate vorgestellt. Die Symmetrie des Kristallgitters und die Coulomb-Wechselwirkung bestimmen die lokale elektronische Struktur des Mangan und dadurch wesentliche Freiheitsgrade wie Spin, Orbitale und Ladung. Von diesen ausgehend wird im Rahmen entarteter Störungsrechnung ein mikroskopischer elektronischer Hamilton-Operator hergeleitet, der den Beitrag der sogenannten Doppelaustausch-Wechselwirkung [136, 7] mit komplizierten Spin-Orbital-Wechselwirkungen vereint. Durch die Verwendung von Schwinger-Bosonen [81] läßt sich die Beschreibung des Doppelaustausches erheblich vereinfachen. Ein großer Teil des Kapitels ist einer systematischen Ableitung dieses Zusammenhangs, der bisher nur indirekt hergestellt wurde [110], sowie der eingehenden Diskussion verschiedener Molekularfeldnäherungen und des Grenzfalles klassischer Spins gewidmet. Auch die im klassischen Modell auftretende Berry-Phase [12, 93] erhält einen wohldefinierten quantenmechanischen Ursprung. Mit der Berechnung der Spin-Orbital-Wechselwirkungen werden bestehende Ergebnisse für undotierte Manganate [32] auf den Fall endlicher Dotierung verallgemeinert. In Verbindung mit der lokalen Elektron-Phonon-Wechselwirkung entsteht auf diese Weise ein mikroskopisches Modell, das geeignet ist, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Manganate im gesamten Dotierungsbereich und für alle praktisch relevanten Temperaturen zu beschreiben.

Das vollständige mikroskopische Modell kann mit Methoden der numerischen Diagonalisierung auf einem kleinen endlichen Gitter untersucht werden. Allerdings erfordert die große Zahl elektronischer und phononischer Freiheitsgrade effiziente neue Algorithmen speziell zur Behandlung der Gitterdynamik. In Anhang C werden entsprechende Dichtematrix-Verfahren vorgestellt und charakterisiert, die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und den Erfordernissen numerischer Diagonalisierungs-Verfahren angepaßt wurden. Die Leistungsfähigkeit dieser Algorithmen wird in Kapitel 2 deutlich, wenn für ein aus vier Gitterplätzen bestehendes System der Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf Spin- und Orbital-Korrelationen sowie die Beweglichkeit von Ladungsträgern untersucht wird. Für die undotierten Verbindungen zeigt sich, daß Gitterschwingungen über die Ankopplung an orbitale Freiheitsgrade die Korrelationen des Spinsystems erheblich verändern können. Die von der Coulomb-Wechselwirkung herrührenden rein elektronischen Mechanismen der Spin-Orbital-Kopplung verlieren dadurch an Bedeutung. In do-

tierten Manganaten äußert sich die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vor allem in Form polaronischer Effekte beziehungsweise durch Ladungsordnung. Die numerischen Daten lassen erkennen, daß das Gitter die Mobilität von Ladungsträgern in weitaus stärkerem Maße beeinflußt als die Doppelaustausch-Wechselwirkung mit dem Spinsystem. Dies bestätigt die Annahme, daß auch der Magnetowiderstand eng mit der Dynamik des Gitters verknüpft ist. Andererseits schlagen sich Veränderungen im Spinsystem auch in Phonon-Korrelationen, etwa den lokalen Auslenkungsfluktuationen σ^2 , nieder, was einen Bezug zu experimentellen Beobachtungen herstellt [16]. Obwohl die für ein sehr kleines System berechneten Daten keine Aussagen über langreichweitige Ordnungsmuster oder thermodynamische Eigenschaften der Manganate erlauben, lassen sich dennoch wertvolle Hinweise gewinnen, welche Mechanismen in den verschiedenen Dotierungsbereichen von Bedeutung sind und welche Wechselwirkungen in vereinfachten Modellen vernachlässigt oder approximativ behandelt werden können.

Mit der in Kapitel 3 vorgestellten Zwei-Phasen-Beschreibung wird der Versuch unternommen, die ungewöhnlichen Eigenschaften der ferromagnetisch metallischen Phase der Manganate mit Hilfe eines effektiven Modells zu erfassen. Da zwar zahlreiche Experimente auf eine intrinsische Inhomogenität dieser Phase hindeuten, eine eindeutige Charakterisierung der unterschiedlichen koexistierenden Bereiche jedoch fehlt, werden verschiedene Ansätze der Modellierung untersucht. Sowohl das Modell perkolativ koexistierender Phasen gleicher Ladung als auch das Modell separierter Phasen gleichen Druckes ergeben mit realistischen Parametern akzeptable kritische Temperaturen für den Metall-Isolator-Übergang. Innerhalb größerer Temperaturintervalle beobachtet man bei beiden Ansätzen eine Koexistenz metallischer und polaronischer Bereiche, eine ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit zeigt sich dagegen nur für das zweite Modell. Konsistente Ansätze für die Leitfähigkeit derartiger inhomogener Proben sind noch zu entwickeln. Es ist deshalb nicht geklärt, ob die Modelle auch magnetoresistive Eigenschaften angemessen beschreiben.

Die Arbeit schließt mit einem Kapitel über Unordnungsprobleme, die in Bezug zu dotierten Manganaten stehen. Die Zwei-Phasen-Modelle aus Kapitel 3 motivieren die Untersuchung des sogenannten Quanten-Perkolations-Problems [66], andererseits kann auch der in Kapitel 1 behandelte Doppelaustausch als Unordnungsproblem verstanden werden. Die Eigenzustände dieser Modelle werden bezüglich ihrer spektralen Verteilung und ihrer Lokalisierungs-Eigenschaften [4, 123] charakterisiert. Zum Einsatz kommen dabei hauptsächlich numerische Verfahren, die auf einer Chebyshev-Entwicklung der mittleren beziehungsweise lokalen Zustandsdichte basieren und die Behandlung großer endlicher Systeme ermöglichen. Obwohl sich beide Modelle durch zufällige elektronische Transferamplituden, das heißt durch sogenannte nebendiagonale Unordnung, auszeichnen, unterscheiden sich die räumlichen Strukturen der zugehörigen Wellenfunktionen deutlich voneinander. Im Doppelaustausch-Modell bleiben selbst bei maximaler Unordnung des Spinhintergrunds nahezu alle Eigenfunktionen delokalisiert. Das Spektrum des Quanten-Perkolations-Modells wird dagegen bei hinreichend starker Unordnung fast ausschließlich von lokalisierten Zuständen gebildet. Interessant ist darüber hinaus der Wechsel zwi-

schen räumlich beschränkten und ausgedehnten Zuständen in Abhängigkeit von der Energie und die Ausbildung zusätzlicher Mobilitätskanten [123], unter anderem im Bandzentrum. In weiterführenden Untersuchungen sollte überprüft werden, ob das Fehlen einer expliziten Quanten-Perkolationsschwelle auf eine Unzulänglichkeit des verwendeten Lokalisierungskriteriums hinweist.

A Kopplungskoeffizienten der kubischen Gruppe O

	A_1 a_1	A_2 a_2	E		T_1			T_2		
			θ	ε	x	y	z	ξ	η	ζ
$A_1 \otimes A_1$ $a_1 a_1$	1									
$A_1 \otimes A_2$ $a_1 a_2$		1								
$A_1 \otimes E$ $a_1 \theta$ $a_1 \varepsilon$			1	0						
			0	1						
$A_1 \otimes T_1$ $a_1 x$ $a_1 y$ $a_1 z$					1	0	0			
					0	1	0			
					0	0	1			
$A_1 \otimes T_2$ $a_1 \xi$ $a_1 \eta$ $a_1 \zeta$								1	0	0
								0	1	0
								0	0	1
$A_2 \otimes A_2$ $a_2 a_2$	1									
$A_2 \otimes E$ $a_2 \theta$ $a_2 \varepsilon$			0	-1						
			1	0						
$A_2 \otimes T_1$ $a_2 x$ $a_2 y$ $a_2 z$								1	0	0
								0	1	0
								0	0	1
$A_2 \otimes T_2$ $a_2 \xi$ $a_2 \eta$ $a_2 \zeta$					1	0	0			
					0	1	0			
					0	0	1			

	A_1	A_2	E		T_1			T_2		
	a_1	a_2	θ	ε	x	y	z	ξ	η	ζ
$E \otimes E$										
$\theta\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0						
$\theta\varepsilon$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$						
$\varepsilon\theta$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$						
$\varepsilon\varepsilon$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0						
$E \otimes T_1$										
θx					$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0
θy					0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
θz					0	0	1	0	0	0
εx					$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
εy					0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0
εz					0	0	0	0	0	1
$E \otimes T_2$										
$\theta\xi$					$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
$\theta\eta$					0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0
$\theta\zeta$					0	0	0	0	0	1
$\varepsilon\xi$					$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0
$\varepsilon\eta$					0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
$\varepsilon\zeta$					0	0	1	0	0	0
$T_1 \otimes T_1$										
xx	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0
xy	0		0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
xz	0		0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
yx	0		0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
yy	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0
yz	0		0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
zx	0		0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
zy	0		0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
zz	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0	0

	A_1	A_2	E		T_1			T_2		
	a_1	a_2	θ	ε	x	y	z	ξ	η	ζ
$T_1 \otimes T_2$										
$x\bar{\xi}$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0
$x\eta$		0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
$x\bar{\zeta}$		0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$y\bar{\xi}$		0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$y\eta$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0
$y\bar{\zeta}$		0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$z\bar{\xi}$		0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$z\eta$		0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$z\bar{\zeta}$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0
$T_2 \otimes T_2$										
$\bar{\xi}\bar{\xi}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0
$\bar{\xi}\eta$	0		0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\bar{\xi}\bar{\zeta}$	0		0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$\eta\bar{\xi}$	0		0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\eta\eta$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0
$\eta\bar{\zeta}$	0		0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$\bar{\zeta}\bar{\xi}$	0		0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$\bar{\zeta}\eta$	0		0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$\bar{\zeta}\bar{\zeta}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$-\frac{2}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle A.1: Die Kopplungskoeffizienten der kubischen Gruppe O nach Griffith [38, 39].

B Doppelaustausch zwischen zwei Gitterplätzen

In Abschnitt 1.5 wurde der quantenmechanische Hamilton-Operator des Doppelaustausches direkt für ein Gitter hergeleitet und auf zwei Plätze angewandt, um das Ergebnis von Anderson und Hasegawa [7], Gleichung (1.40), zu reproduzieren. Vor kurzem wurde das Problem des Doppelaustausches zwischen zwei Gitterplätzen von Müller-Hartmann und Dagotto [93] wieder aufgegriffen. Die Autoren leiteten dabei für das Doppelaustausch-Matrixelement einen „nichttrivialen Phasenfaktor“ her, der im Grenzfall großer Spinlänge, $S \rightarrow \infty$, mit den in Gleichung (1.51) auftretenden Phasenfaktoren in Verbindung gebracht und als Berry-Phase [12, 9] interpretiert wurde. Im folgenden soll gezeigt werden, daß zwischen dem fraglichen, für das quantenmechanische Matrixelement abgeleiteten Phasenfaktor und der im klassischen Modell auftretenden Berry-Phase kein Zusammenhang besteht, und daß der Ursprung dieses Faktors vielmehr in der speziellen Beschreibung des Doppelaustausches mit Permutationsoperatoren zu suchen ist. Es stellt sich außerdem heraus, daß die von den Autoren angegebene Verallgemeinerung der Zwei-Platz-Wechselwirkung auf ein Gitter der fermionischen Natur der am Doppelaustausch beteiligten Ladungsträger nicht gerecht wird.

Betrachtet man den Doppelaustausch zwischen zwei Gitterplätzen, so ist im wesentlichen der Überlapp zwischen verschiedenen Spinzuständen zu berechnen, die durch Kombination zweier lokalisierter Spins \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 mit einem elektronischen Spin $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\sigma$ gebildet werden. Befindet sich das Elektron zunächst am Gitterplatz 1, so ist ein Eigenzustand der lokalen Hundschen Kopplung durch einen Zustand definierten Gesamtspins $\bar{\mathbf{S}}_1 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{s}$ gegeben. Bekanntermaßen ist die Phase der zugehörigen Wellenfunktion nicht eindeutig [76]. Gemäß der üblichen Konvention für Clebsch-Gordan-Koeffizienten $(\cdot | \cdot)$ ergibt sich je nach der angenommenen, als geklammerter Index gesetzten Reihenfolge der beitragenden Spins

$$|\bar{\mathbf{S}}_1 \bar{m}_1\rangle_{(sS_1)} = \sum_{\mu m_1} \begin{pmatrix} s & S_1 & \bar{\mathbf{S}}_1 \\ \mu & m_1 & \bar{m}_1 \end{pmatrix} |s\mu\rangle |S_1 m_1\rangle, \quad (\text{B.1})$$

$$|\bar{\mathbf{S}}_1 \bar{m}_1\rangle_{(S_1 s)} = (-1)^{s+S_1-\bar{S}_1} |\bar{\mathbf{S}}_1 \bar{m}_1\rangle_{(sS_1)}. \quad (\text{B.2})$$

Addiert man zu diesem gekoppelten Spinzustand den lokalisierten Spin des Gitterplatzes 2, ergibt sich für den Ausgangszustand des Zwei-Platz-Systems folgender Eigenzustand des Gesamtspins \mathbf{S}_T

$$\begin{aligned} |\varphi_{\text{in}}\rangle &= |S_T m_T\rangle_{((sS_1)S_2)} \\ &= \sum_{\bar{m}_1 m_2} \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{S}}_1 & S_2 & S_T \\ \bar{m}_1 & m_2 & m_T \end{pmatrix} |\bar{\mathbf{S}}_1 \bar{m}_1\rangle_{(sS_1)} |S_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Wechselt das Elektron zum Gitterplatz 2, sollten s und S_2 einen Zustand wohldefinierten Spins \bar{S}_2 bilden, der zusammen mit S_1 einen anderen Eigenzustand des Gesamtspins S_T ergibt. Wie oben angedeutet, ist jedoch die Phase der entsprechenden Wellenfunktion nicht eindeutig, sondern hängt von der angenommenen Ordnung der Spinzustände ab. Ein möglicher Endzustand ist dementsprechend

$$\begin{aligned} |\varphi_{\text{fi}}^A\rangle &= |S_T m_T\rangle_{(S_1(sS_2))} \\ &= \sum_{m_1 \bar{m}_2} \left(\begin{array}{cc|c} S_1 & \bar{S}_2 & S_T \\ m_1 & \bar{m}_2 & m_T \end{array} \right) |S_1 m_1\rangle |\bar{S}_2 \bar{m}_2\rangle_{(sS_2)}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Das zugehörige effektive Matrixelement \tilde{t}_A für den spinabhängigen elektronischen Transport ist proportional zum Überlapp $\langle \varphi_{\text{fi}}^A | \varphi_{\text{in}} \rangle$. Die in diesem Ausdruck auftretenden Summen über das Produkt von vier Clebsch-Gordan-Koeffizienten lassen sich auf ein 6j-Symbol reduzieren, was auf den kompakten Ausdruck

$$\langle \varphi_{\text{fi}}^A | \varphi_{\text{in}} \rangle = (-1)^{\bar{S}_1 + S_2 + S_T} \sqrt{(2\bar{S}_1 + 1)(2\bar{S}_2 + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} s & S_1 & \bar{S}_1 \\ S_T & S_2 & \bar{S}_2 \end{array} \right\} \quad (\text{B.5})$$

führt. Den für den Fall starker Hundscher Kopplung ($J_h \gg t$) relevanten Wert des Matrixelementes erhält man, indem man für die Beträge der gekoppelten lokalen Spins $|\bar{S}_i| \equiv \bar{S} = |S_i| + \frac{1}{2}$ und $|S_i| = S$ einsetzt,

$$\tilde{t}_A = \frac{S_T + 1/2}{2\bar{S}} t, \quad (\text{B.6})$$

das heißt, es tritt offenbar wie bei Anderson und Hasegawa [7] *kein* S_T -abhängiger Phasenfaktor auf. Allerdings wurde bei der Wahl des Endzustands die Reihenfolge der Spinzustände so gewählt, daß sich nur die Position des elektronischen Spins verändert. Müller-Hartmann und Dagotto beschreiben jedoch den Transport des Elektrons mit Hilfe eines Permutationsoperators, der das Spin- \bar{S} „Teilchen“ am Platz 1 mit dem Spin- S „Loch“ am Platz 2 vertauscht. Zur Berechnung des effektiven Matrixelementes sollte deshalb ein *anderer* Endzustand,

$$\begin{aligned} |\varphi_{\text{fi}}^B\rangle &= |S_T m_T\rangle_{((sS_2)S_1)} \\ &= \sum_{\bar{m}_2 m_1} \left(\begin{array}{cc|c} \bar{S}_2 & S_1 & S_T \\ \bar{m}_2 & m_1 & m_T \end{array} \right) |\bar{S}_2 \bar{m}_2\rangle_{(sS_2)} |S_1 m_1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

benutzt werden, der die Permutation berücksichtigt. Wie zu erwarten, führt die Vertauschung der Reihenfolge zu einer anderen Phase im Überlapp der beiden Zustände,

$$\langle \varphi_{\text{fi}}^B | \varphi_{\text{in}} \rangle = (-1)^{S_1 + S_2 + \bar{S}_1 + \bar{S}_2} \sqrt{(2\bar{S}_1 + 1)(2\bar{S}_2 + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} s & S_1 & \bar{S}_1 \\ S_T & S_2 & \bar{S}_2 \end{array} \right\},$$

und mithin zu einem S_T -abhängigen Phasenfaktor für das Matrixelement \tilde{t}_B ,

$$\tilde{t}_B = (-1)^{2\bar{S} - S_T - 1/2} \frac{S_T + 1/2}{2\bar{S}} t. \quad (\text{B.8})$$

\bar{S}	$Q_{\bar{S}}(y)$
$\frac{1}{2}$	1
1	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}y$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{3}{4}y + \frac{3}{4}y^2$
2	$-1 - \frac{5}{4}y + \frac{7}{4}y^2 + \frac{3}{2}y^3$
$\frac{5}{2}$	$-\frac{17}{48} - \frac{305}{72}y - \frac{395}{144}y^2 + \frac{175}{36}y^3 + \frac{125}{36}y^4$
3	$\frac{25}{24} - \frac{35}{12}y - \frac{1947}{128}y^2 - \frac{685}{128}y^3 + \frac{1875}{128}y^4 + \frac{1125}{128}y^5$

Tabelle B.1: Die in H^{eff} auftretenden Polynome $Q_{\bar{S}}(y)$ für verschiedene Werte von \bar{S} .

Um den effektiven Hamilton-Operator des Zwei-Platz-Systems,

$$H^{\text{eff}} = -t P_{12} Q_{\bar{S}}(y), \quad (\text{B.9})$$

aus Gleichung (6) in Referenz [93] zu reproduzieren, ist der in \tilde{t}_B auftretende Gesamtspin durch das Produkt $y = \mathbf{S}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}_j / (\bar{S}(\bar{S} - 1/2))$ auszudrücken. In expliziter Form kann dies mit Hilfe Lagrangescher Interpolations-Polynome erreicht werden,

$$Q_{\bar{S}}(y) = \sum_{S_T=1/2}^{2\bar{S}-1/2} \tilde{t}_B/t \prod_{\substack{j=1/2 \\ j \neq S_T}}^{2\bar{S}-1/2} \frac{y - y_j}{y_{S_T} - y_j} \quad (\text{B.10})$$

$$y_j = \frac{j(j+1) - \bar{S}(\bar{S}+1) - (\bar{S}-1/2)(\bar{S}+1/2)}{2\bar{S}(\bar{S}-1/2)}, \quad (\text{B.11})$$

alternativ gilt die in Referenz [93], Gleichung (7), angegebene Rekursionsformel. Für die Werte $\bar{S} = \frac{1}{2}$ bis 3 findet man die in Tabelle B.1 angegebenen Polynome $Q_{\bar{S}}(y)$. Natürlich erhält man das falsche Ergebnis, wenn man bei der Berechnung von $Q_{\bar{S}}(y)$ auf das Matrixelement \tilde{t}_A zurückgreift, da bei dessen Herleitung die Permutation P_{12} und der zugehörige Phasenfaktor nicht berücksichtigt wurden.

Ein Zusammenhang zwischen diesem Phasenfaktor und der im klassischen Limes, $S \rightarrow \infty$, auftretenden Berry-Phase ist nicht erkennbar. Vielmehr deuten die damit verbundenen Schwierigkeiten darauf hin, daß sich der abgeleitete effektive Hamilton-Operator H^{eff} , Gleichung (B.9), schwer auf den Fall eines größeren Gitters verallgemeinern läßt. Hinzu kommt, daß die durch Kopplung eines Elektrons und eines lokalisierten Spins gebildeten Spin- \bar{S} „Teilchen“ nach wie vor fermionische Vertauschungsrelationen erfüllen müssen, was mit gewöhnlichen Permutationsoperatoren nicht erreicht werden kann. Der von Müller-Hartmann und Dagotto [93, Gl. (6)] angegebene Ausdruck

$$H^{\text{eff}} = -t \sum_{\langle ij \rangle} P_{ij} Q_{\bar{S}}(y) \quad (\text{B.12})$$

ist deshalb ungeeignet, quantenmechanischen Doppelaustausch auf einem Gitter zu beschreiben.

C Optimierung phononischer Basiszustände mit Dichtematrix-Verfahren

Bei der exakten, numerischen Diagonalisierung wechselwirkender Elektron-Phonon- und Spin-Phonon-Systeme ist man stets an die Beschränkung des Hilbertraumes auf endliche Dimensionen gebunden. Der unendlichdimensionale Raum der Phononen muß also bei allen derartigen Verfahren abgeschnitten werden, möglichst ohne das Ergebnis der Rechnung zu beeinflussen. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich Verfahren der Dichtematrix-Renormierung [132, 99], die in den letzten Jahren sehr weite Verbreitung und vielfältige Anwendungen gefunden haben, erfolgreich auf dieses Problem anwenden lassen [128, 131].

C.1 Grundlagen von Dichtematrix-Methoden

In einem Produktraum $H = H_v \otimes H_r$ der Dimension $D = D_v D_r$ sei ein beliebiger, normierter quantenmechanischer Zustand $|\psi\rangle$ gegeben, der in der Basis $\{|v\rangle|r\rangle\}$ entwickelt werde,

$$|\psi\rangle = \sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{v=0}^{D_v-1} \gamma_{vr} |v\rangle|r\rangle. \quad (\text{C.1})$$

Der D_v -dimensionale Teilraum H_v soll durch einen Unterraum $H_{\tilde{v}}$ ersetzt werden, dessen Dimension im allgemeinen kleiner als die von H_v ist, $D_{\tilde{v}} < D_v$. Führt man für diesen Unterraum eine Basis $\{|\tilde{v}\rangle\}$ ein,

$$|\tilde{v}\rangle = \sum_{v=0}^{D_v-1} \alpha_{\tilde{v}v} |v\rangle, \quad (\text{C.2})$$

so ist die Projektion von $|\psi\rangle$ auf den Unterraum $\tilde{H} = H_{\tilde{v}} \otimes H_r \subset H$ durch

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &= \sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{\tilde{v}=0}^{D_{\tilde{v}}-1} \sum_{v'=0}^{D_v-1} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \gamma_{v'r} |\tilde{v}\rangle|r\rangle \\ &= \sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{\tilde{v}=0}^{D_{\tilde{v}}-1} \sum_{v,v'=0}^{D_v-1} \alpha_{\tilde{v}v} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \gamma_{v'r} |v\rangle|r\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

gegeben. Bei festgehaltener Dimension $D_{\tilde{v}}$ gilt der Raum $H_{\tilde{v}}$ beziehungsweise die Basis $\{|\tilde{v}\rangle\}$ als optimal, wenn durch obige Projektion möglichst wenig Information über den Zustand $|\psi\rangle$ verloren geht. Als Maß der Übereinstimmung zwischen $|\psi\rangle$ und $|\tilde{\psi}\rangle$ eignet sich der Betrag ihres Abstandes $\| |\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle \|^2$. Zur Bestimmung der optimalen

Basis ist dieser folglich bezüglich der Koeffizienten $\alpha_{\tilde{v}v}$ zu minimieren. Unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Basis $\{|\tilde{v}\rangle\}$, $\langle\tilde{v}'|\tilde{v}\rangle = \sum_{v=0}^{D_v-1} \alpha_{\tilde{v}'v}^* \alpha_{\tilde{v}v} = \delta_{\tilde{v}'\tilde{v}}$, findet man

$$\begin{aligned}
\| |\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle \|^2 &= \langle\psi|\psi\rangle - \langle\tilde{\psi}|\psi\rangle - \langle\psi|\tilde{\psi}\rangle + \langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle \\
&= 1 - \left[\sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{\tilde{v}=0}^{D_{\tilde{v}}-1} \sum_{v,v'=0}^{D_v-1} \gamma_{vr}^* \alpha_{\tilde{v}v} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \gamma_{v'r} + \text{H.c.} \right] \\
&\quad + \sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{\tilde{v},\tilde{v}'=0}^{D_{\tilde{v}}-1} \sum_{v,v',v''=0}^{D_v-1} \gamma_{v''r}^* \alpha_{\tilde{v}'v''} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \alpha_{\tilde{v}v} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \gamma_{v'r} \\
&= 1 - \sum_{r=0}^{D_r-1} \sum_{\tilde{v}=0}^{D_{\tilde{v}}-1} \sum_{v,v'=0}^{D_v-1} \alpha_{\tilde{v}v} \gamma_{vr}^* \gamma_{v'r} \alpha_{\tilde{v}v'}^* \\
&= 1 - \text{Tr}(\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\alpha}^\dagger).
\end{aligned} \tag{C.4}$$

In der letzten Zeile wurden die Koeffizienten $\alpha_{\tilde{v}v}$ zu einer Matrix $\boldsymbol{\alpha}$ zusammengefaßt und die durch

$$\boldsymbol{\rho} = \sum_{r=0}^{D_r-1} \gamma_{vr}^* \gamma_{v'r} \tag{C.5}$$

definierte Dichtematrix von $|\psi\rangle$ bezüglich $\{|v\rangle\}$ eingeführt. Wären die Dimensionen der Räume H_v und $H_{\tilde{v}}$ gleich, $D_v = D_{\tilde{v}}$, so beschriebe $\boldsymbol{\alpha}$ lediglich eine Ähnlichkeitstransformation und obige Spur wäre identisch zur Spur der Dichtematrix, die wegen der geforderten Normierung des Zustands $|\psi\rangle$ gleich eins ist. Der Abstand zwischen $|\psi\rangle$ und $|\tilde{\psi}\rangle$ wäre also null. Sämtliche D_v Eigenwerte der Dichtematrix liegen zwischen null und eins und summieren sich zu eins. Man erkennt daher unmittelbar, daß bei reduzierter Dimension $D_{\tilde{v}} < D_v$ der Abstand $\| |\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle \|$ genau dann minimal ist, wenn die Zeilen von $\boldsymbol{\alpha}$ den Eigenvektoren von $\boldsymbol{\rho}$ zu den $D_{\tilde{v}}$ betragsgrößten Eigenwerten $w_{\tilde{v}}$ entsprechen. Der durch die Projektion verursachte Fehler bemißt sich nach der Summe der unberücksichtigten $D_v - D_{\tilde{v}}$ Eigenwerte.

Bei den mit Renormierung verbundenen Dichtematrix-Verfahren benutzt man eine solche Art der Optimierung, um einzelne Eigenzustände eines quantenmechanischen Modells auf einem schrittweise vergrößerten Gitter in einem Raum konstanter Dimension zu approximieren [132, 99]. Ziel ist es üblicherweise, Energien, Eigenzustände oder Korrelationen im Limes unendlich großen Gitters zu ermitteln. Für viele, hauptsächlich eindimensionale Systeme erwies sich diese Methode als sehr erfolgreich, auf höherdimensionalen Gittern versagt das Renormierungsverfahren dagegen meist.

C.2 Optimale phononische Basiszustände

Bei Systemen, in denen bosonische Freiheitsgrade eine Rolle spielen, ist bereits der Fock-Raum für ein endliches Gitter unendlichdimensional. Zhang et al. [137] schlu-

gen deshalb die Verwendung der Dichtematrix zur Optimierung und Beschränkung des lokalen Hilbertraumes vor.

Betrachtet man ein System von N Gitterplätzen, die alle einen phononischen Freiheitsgrad $|v_i\rangle$, $v_i = 0 \dots \infty$, und eine endliche Zahl anderer Zustände $|r_i\rangle$, zum Beispiel Spins oder Elektronen, beitragen, so wird der Hilbertraum des Systems durch die Basis $\{\otimes_{i=0}^{N-1} |v_i\rangle|r_i\rangle\}$ aufgespannt. Um einen auf diesem Raum operierenden Hamilton-Operator numerisch zu diagonalisieren, muß man sich natürlich auf einen endlichdimensionalen Unterraum beschränken. Interessiert man sich etwa für den Grundzustand des Holstein-Modells spinloser Fermionen,

$$H^{\text{Hsf}} = -t \sum_i \left[c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.} \right] + g\omega_0 \sum_i (b_i^\dagger + b_i) (n_i - \frac{1}{2}) + \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i, \quad (\text{C.6})$$

könnte man den durch $|v_i\rangle = (v_i!)^{-1/2} (b_i^\dagger)^{v_i} |0\rangle$ gebildeten Raum begrenzen, indem man nur Zustände mit $v_i < D_i < \infty$ zuläßt. Im einfachsten Falle genügt die Wahl $D_i = M \forall i$, was für die Dimension des gesamten phononischen Hilbertraumes $D_{\text{ph}} = M^N$ ergibt. Berücksichtigt man allerdings, daß es sich bei den Zuständen $\{\otimes_{i=0}^{N-1} |v_i\rangle\}$ um Eigenzustände des phononischen Hamilton-Operators $H_{\text{ph}} = \omega_0 \sum_{i=0}^{N-1} b_i^\dagger b_i$ handelt, erscheint eine Abschneideprozedur, die sich an der Energie orientiert, wesentlich sinnvoller. Bisher wurde deshalb in einer Reihe numerischer Arbeiten die Bedingung $\sum_{i=0}^{N-1} v_i < M$ benutzt, die auf $D_{\text{ph}} = \binom{N+M-1}{N}$ führt [11].

Für schwach wechselwirkende Systeme genügt meist schon eine kleine Anzahl M an Phononen, um Grundzustände oder niedrige Anregungen mit hervorragender Genauigkeit zu berechnen. Mit zunehmender Kopplungsstärke benötigt man dagegen bei vielen Modellen eine große Zahl der obigen, ursprünglichen oder „reinen“ Phononzustände $|v_i\rangle$, was selbst neueste Höchstleistungsrechner überfordert. Unter Umständen können derartige Schwierigkeiten durch geeignete Transformationen des untersuchten Hamilton-Operators umgangen werden. Beispielsweise könnte man zu Schwerpunktkoordinaten übergehen, oder mit geeigneten kohärenten Oszillatorzuständen rechnen. Im allgemeinen erscheint es jedoch wünschenswert, die dem Modell am besten angepaßte Basis automatisch mit Hilfe eines numerischen Verfahrens zu erzeugen.

Bei dem bisherigen, von Zhang et al. [137] vorgeschlagenen Verfahren wird das Phonon-System in das Produkt eines „großen“ und vieler „kleiner“ Gitterplätze zerlegt. Die phononischen Freiheitsgrade aller Gitterplätze werden durch die optimierte Basis $\{|\mu_{i>0}\rangle\} = \{|\tilde{v}\rangle\}$ mit $\tilde{v} = 0 \dots (m-1)$ beschrieben, an einem ausgezeichneten Platz, zum Beispiel $i = 0$, wird diese Basis jedoch um einige der ursprünglichen Zustände $\{|v\rangle\}$ ergänzt. Die Basis am Platz $i = 0$ entsteht also durch Orthonormierung $\text{ON}(\dots)$ der optimierten und der reinen Zustände, $\{|\mu_0\rangle\} = \text{ON}(\{|\tilde{v}\rangle\} \cup \{|v\rangle\})$ (vergleiche Abbildung C.1, linke Seite). Nach einer anfänglichen Initialisierung, etwa mit reinen Zuständen, werden die optimierten Zustände nach folgendem Schema verbessert:

- (1) Man berechne in der aktuellen Basis $\{\otimes_{i=0}^{N-1} |\mu_i\rangle\}$ eine Näherung für den gewünschten Eigenzustand $|\psi\rangle$ des untersuchten Modells,

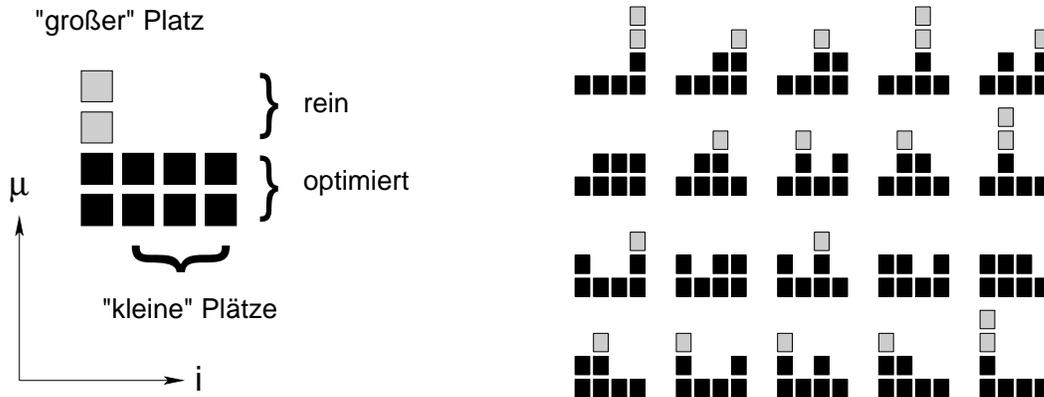


Abbildung C.1: Struktur der phononischen Basis illustriert anhand der größtmöglichen Zustandsnummer μ_i pro Gitterplatz. Links: nach Zhang et al. [137]; rechts: verbesserte Methode [128].

- (2) ersetze die Zustände $\{|\tilde{\nu}\rangle\}$ durch die wichtigsten Eigenzustände (diejenigen mit den größten Eigenwerten $w_{\tilde{\nu}}$) der bezüglich $|\psi\rangle$ und $\{|\mu_0\rangle\}$ berechneten Dichtematrix ρ ,
- (3) ändere die zusätzlichen Zustände $\{|\nu\rangle\}$ des Platzes $i = 0$ geeignet ab und reorthogonalisiere die Vektoren $\{|\mu_0\rangle\}$,
- (4) und kehre zu Schritt (1) zurück, sofern der Zustand $|\psi\rangle$ beziehungsweise der zugehörige Eigenwert noch nicht ausreichend konvergiert ist.

Die einfachste und systematischste Art, in Schritt (3) die zusätzlichen Zustände $\{|\nu\rangle\}$ abzuändern, ist das zyklische Anbieten aller reinen Zustände aus einem ausreichend großen Teil des unendlichdimensionalen Hilbertraumes. Im Laufe der Iteration bilden die Zustände $\{|\tilde{\nu}\rangle\}$ zunehmend bessere Linearkombinationen sämtlicher angebotener, reiner Zustände. Bildlich gesprochen „füttert“ man die optimierte Basis mit reinen Phononen, bis Konvergenz erreicht ist. Natürlich funktioniert dieser variationelle Algorithmus nur, wenn der Zustand $|\psi\rangle$ klar von anderen Zuständen abgegrenzt werden kann, zum Beispiel weil es sich um den Grundzustand des Modells handelt.

Sowohl aus praktischen wie physikalischen Gründen erweist sich die obige Wahl der Basis für die exakte Diagonalisierung als relativ ungünstig. Betrachtet man ein translationsinvariantes Modell und rechnet mit periodischen Randbedingungen, so wird diese Symmetrie durch die Auszeichnung eines speziellen Gitterplatzes gebrochen. Physikalisch kann sich der Platz wie eine Störstelle verhalten, in einem Modell für Polaronen würden diese zum Beispiel bevorzugt dort lokalisiert. Darüber hinaus werden in praktischen, numerischen Rechnungen möglichst viele Symmetrien benutzt, um die Dimension des Hilbertraumes zu reduzieren und Eigenzustände zu klassifizieren. Ein weiterer Mangel der besprochenen Konstruktion ist die nach wie

vor recht große Dimension der Phonon-Basis des Gesamtsystems. Ist M die Dimension am Platz $i = 0$ und m diejenige an den restlichen Plätzen, ergibt sich $D_{\text{ph}} = M m^{N-1}$. Selbst für kleines m kann D_{ph} leicht unhandhabbar groß werden.

Das erste Problem kann gelöst werden, indem man alle Zustände in die Phonon-Basis aufnimmt, die aus den bisher benutzten durch Symmetrioperationen erzeugt werden können. Statt nur am Gitterplatz $i = 0$, besteht die lokale Basis an allen Gitterplätzen aus optimierten und reinen Zuständen. Natürlich sollte auch die in Schritt (2) benutzte Dichtematrix ρ die selben räumlichen Symmetrieeigenschaften wie das untersuchte Modell haben, man muß also die bezüglich jedes einzelnen Gitterplatzes berechneten Dichtematrizen ρ_i summieren, $\rho = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \rho_i$.

Das zweite Problem betreffend beachte man, daß die sortierten Eigenwerte $w_{\tilde{v}}$ der Dichtematrix ρ meist exponentiell in \tilde{v} abfallen (vergleiche Abbildung C.3). Wird $w_{\tilde{v}} \sim \exp(-a\tilde{v})$ als die Wahrscheinlichkeit interpretiert, mit der der zugehörige Zustand $|\tilde{v}\rangle$ im Grundzustand des Modells auftritt, so ist die Wahrscheinlichkeit des Basiszustands $\bigotimes_{i=0}^{N-1} |\tilde{v}_i\rangle$ offenbar proportional zu $\exp(-a \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{v}_i)$. In Analogie zur Selektion der Basiszustände bezüglich ihrer Energie bei konventionellen Verfahren der exakten Diagonalisierung können hier die unwahrscheinlichen Basiszustände ausortiert werden. Im verbesserten Dichtematrix-Verfahren ist die lokale Phonon-Basis deshalb durch

$$\forall i: \{|\mu_i\rangle\} = \text{ON}(\{|\mu\rangle\}) \quad (\text{C.7})$$

$$|\mu\rangle = \begin{cases} \text{optimierter Zustand } |\tilde{v}\rangle, & 0 \leq \mu < m \\ \text{reiner Zustand } |v\rangle, & m \leq \mu < M \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

gegeben, während die Basis B des Gesamtsystems von den Zuständen

$$B = \left\{ \bigotimes_{\sum_i \mu_i < M} |\mu_i\rangle \right\} \quad (\text{C.9})$$

gebildet wird (vergleiche Abbildung C.1, rechte Seite). Die Dimension des phononischen Unterraumes ist demnach $D_{\text{ph}} = \binom{N+M-1}{N}$.

C.3 Konvergenzverhalten

Das Konvergenzverhalten, die Natur der berechneten optimierten Zustände sowie Variationen des Algorithmus können anhand des Holstein-Modells H^{Hsf} , Gleichung (C.6), illustriert werden. In dessen Grundzustand bilden sich bei starker Elektron-Phonon-Kopplung g in der Umgebung der Ladungsträger deutliche Gitterverzerrungen heraus, die deren Beweglichkeit einschränken und ihre effektive Masse erhöhen. Diese Deformationen des Gitters müssen mit Hilfe der Oszillatorzustände $|v_i\rangle = (v_i!)^{-1/2} (b_i^\dagger)^{v_i} |0\rangle$ ausgedrückt werden, die normalerweise um die Auslenkung Null zentriert sind, man braucht folglich eine große Anzahl dieser reinen Zustände, wenn man eine numerische Rechnung direkt in dieser Basis ausführt. Beschreibt man

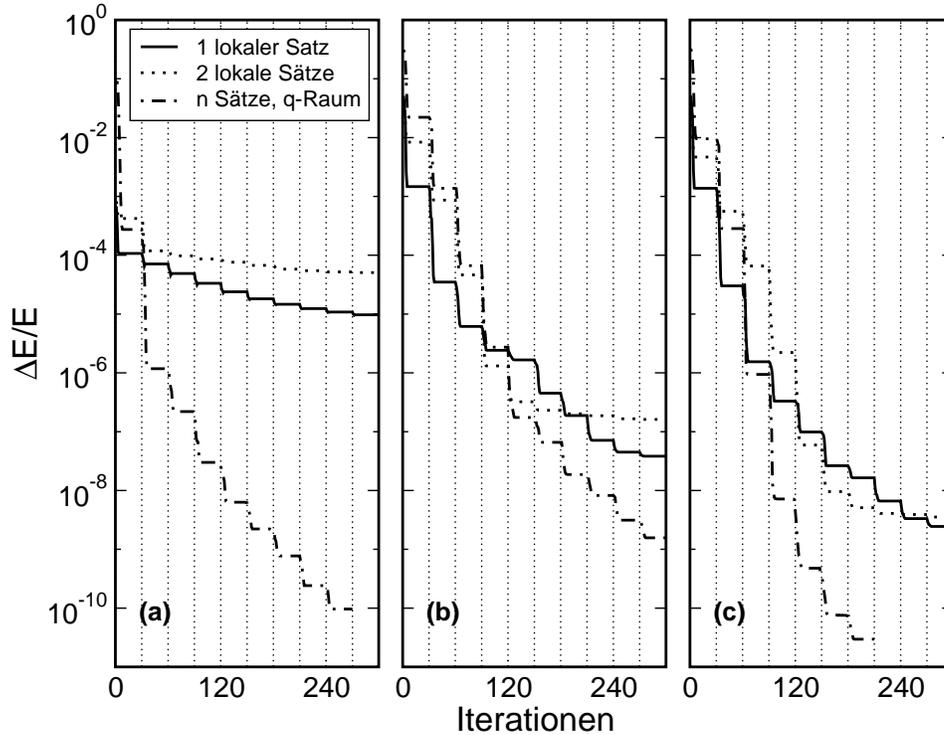


Abbildung C.2: Konvergenz der Grundzustandsenergie des Holstein-Modells, Gleichung (C.6), für die Kopplungsstärke $g = 5$ und verschiedene Phononfrequenzen: (a) $\omega_0 = 0.1 t$, (b) $\omega_0 = t$, und (c) $\omega_0 = 10 t$. Durchgezogene Linie: eine lokale Basis, gepunktete Linie: zwei lokale Basen, eine pro fermionischem Zustand, Strich-Punkt-Linie: je eine Basis für jeden Impuls.

den Grundzustand hingegen mit einer optimierten Basis $\{|\tilde{\nu}\rangle\}$, so genügen bereits wenige Zustände. Allerdings ist statt dessen eine wiederholte Diagonalisierung des Modells erforderlich, um die beste Darstellung der Zustände $|\tilde{\nu}\rangle$ als Linearkombination der Zustände $|\nu\rangle$ zu ermitteln.

Abbildung C.2 zeigt die Konvergenz der Grundzustandsenergie eines Zwei-Platz-Systems bei halber Bandfüllung und zunehmender Zahl an Iterationen (durchgezogene Linie). Als Vergleichswert für das optimierende Verfahren wird das Ergebnis einer gewöhnlichen exakten Diagonalisierung mit bis zu $M = 80$ reinen Phononen pro Gitterplatz herangezogen, was einer Dimension des Phonon-Raumes $D_{\text{ph}} = \binom{N+M-1}{N} = 3240$ entspricht. Das Dichtematrix-Verfahren kommt dagegen mit nur sechs optimierten und vier reinen Zuständen pro Platz aus, das heißt $M = 10$ und $D_{\text{ph}} = 55$. Jeder Zustand $|\tilde{\nu}\rangle$ wird als Linearkombination von 120 reinen Zuständen dargestellt. Nach der Initialisierung mit $|\tilde{\nu}\rangle = |\nu\rangle$ durchlaufen die reinen Zustände der Basis $|\mu_i\rangle$ zyklisch alle Zustände $|\nu\rangle$ mit $\nu = 0 \dots 119$. Die vertikalen gepunkteten Linien in Abbildung C.2 markieren das Ende eines solchen Zyklus. Man erkennt, daß sich die Energie des Grundzustands besonders dann absenkt, wenn Zustände mit kleinem ν angeboten werden. Die Ausbildung eines Plateaus bei größerem ν deutet

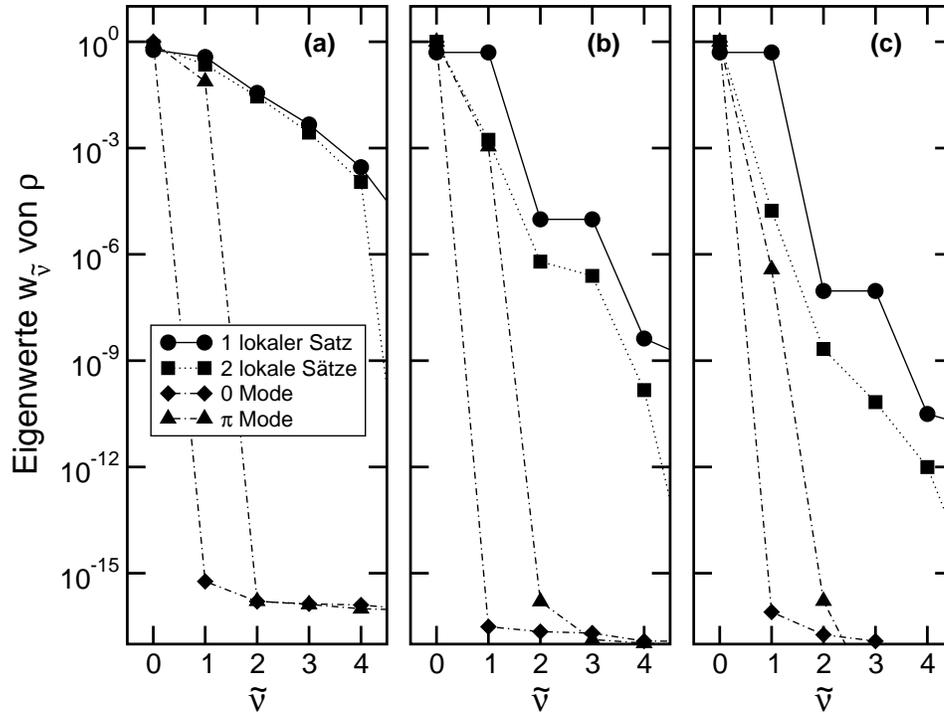


Abbildung C.3: Die Eigenwerte $w_{\tilde{\nu}}$ der Dichtematrix ρ , berechnet für den Grundzustand des Holstein-Modells H^{Hsf} mit $g = 5$ und den Frequenzen (a) $\omega_0 = 0.1 t$, (b) $\omega_0 = t$, sowie (c) $\omega_0 = 10 t$.

hingegen an, daß diese Zustände wenig zur optimierten Basis beitragen. Man beachte, daß mit jeder Iteration eine Berechnung der Dichtematrix, eine Transformation der Operatoren $b_i^{(+)}$ auf die neue Basis und eine numerische Diagonalisierung zur Bestimmung einer neuen Schätzung für den Grundzustand von H^{Hsf} verbunden sind. Letzteres ist üblicherweise der zeitaufwendigste Schritt, man kann allerdings den Eigenvektor der vorangegangenen Iteration als Startwert benutzen und dadurch die Konvergenz erheblich beschleunigen. Studiert man ein Modell bei verschiedenen Gittergrößen, so ist es auch sinnvoll, zunächst eine optimale Basis für ein kleineres System zu konstruieren, und diese später zur Initialisierung der Basis für die Rechnung auf einem größeren Gitter zu verwenden.

Die Abbildung C.2 enthält darüber hinaus Daten für zwei Modifikationen des Algorithmus. Im ersten Fall wird für jeden fermionischen Zustand, also $|0\rangle$ oder $c_i^\dagger|0\rangle$, ein anderer Satz optimierter phononischer Zustände benutzt, im zweiten Fall sind die Phononen im Impulsraum definiert und für jeden Wert des Gitterimpulses q wird ein separater Satz optimierter Zustände konstruiert. Die Vorteile insbesondere der zweiten Variante werden auch mit Blick auf Abbildung C.3 deutlich, die die Eigenwerte $w_{\tilde{\nu}}$ der Dichtematrix ρ in Abhängigkeit der Zustandsnummer $\tilde{\nu}$ für verschiedene Phononfrequenzen ω_0 und die Kopplungsstärke $g = 5$ zeigt. Im antiadiabatischen Bereich, das heißt für große Frequenz ω_0 , fallen die Eigenwerte beim einfachen

Dichtematrix-Verfahren stufenartig ab. Dies hängt mit der Bildung kleiner Polaronen zusammen, befindet sich nämlich am Platz i ein Fermion, so weicht das Gitter nach rechts, im anderen Falle nach links aus (vergleiche Abbildung C.5 (b)). Ein einzelner Satz $\{|\tilde{\nu}\rangle\}$ muß beide Möglichkeiten gleichermaßen berücksichtigen, es gibt also bei halber Bandfüllung je zwei gleichwahrscheinliche optimierte Zustände. Verwendet man zwei verschiedene Sätze für jede der beiden fermionischen Besetzungszahlen, so ist jeder Satz auf eine der beiden Auslenkungsrichtungen spezialisiert und die Eigenwerte $w_{\tilde{\nu}}$ fallen etwa exponentiell ab. Für kleine Frequenzen ω_0 , das heißt im adiabatischen Bereich, gelten diese Überlegungen nicht. Das Gitter ist hier wesentlich langsamer als die itineranten Ladungsträger, und die Wahrscheinlichkeit einer lokalen Gitterauslenkung nach einer bestimmten Seite ist nahezu unabhängig von der fermionischen Besetzung des Gitterplatzes. Offenbar sind Gitter und Fermionen langreichweitiger beziehungsweise im Impulsraum korreliert, so daß die beiden lokalen Varianten des Dichtematrix-Verfahrens gleichermaßen schlecht konvergieren.

In dieser Situation empfiehlt sich der Übergang zur Impulsdarstellung. Nach einer Verschiebung des Schwerpunkts, $b_i^{(+)} \rightarrow b_i^{(+)} + \frac{g}{2}$, und Fourier-Transformation erhält man für den Hamilton-Operator H^{Hsf} des Holstein-Modells

$$\begin{aligned} H^{\text{Hsf}} &= -t \sum_i \left[c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.} \right] + g\omega_0 \sum_i (b_i^\dagger + b_i) n_i + \omega_0 \sum_i b_i^\dagger b_i + E_s \quad (\text{C.10}) \\ &= -2t \sum_k \cos \left[\frac{2\pi}{N} k \right] n_k + \frac{g\omega_0}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} (b_{-q}^\dagger + b_q) c_{k+q}^\dagger c_k + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q + E_s, \end{aligned}$$

mit $E_s = g^2\omega_0 \left(\sum_k n_k - \frac{N}{4} \right)$. Ausgehend von diesem Modell wird nun jede der durch $b_q^{(+)}$ beschriebenen Moden optimiert, die Abschneideprozedur des gesamten Phonon-Raumes bleibt zunächst unverändert. Es zeigt sich, daß dieses Verfahren für alle Phononfrequenzen ω_0 exzellente Ergebnisse liefert und die Grundzustandsenergie wesentlich schneller konvergiert. Darüber hinaus verdeutlicht Abbildung C.3, daß weniger optimierte Zustände zur Darstellung des Grundzustands benötigt werden.

Anhand der für den Impulsraum berechneten, optimalen Moden kann auch ein Vergleich zu analytisch gewonnenen, dem Problem angepaßten Zuständen gezogen werden. Im antiadiabatischen Fall $\omega_0 \gg t$ wirkt die durch t parametrisierte, kinetische Energie als kleine Störung. Die Eigenzustände des dominanten Teils von H^{Hsf} ,

$$H^{\text{phon}} = \frac{g\omega_0}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} (b_{-q}^\dagger + b_q) c_{k+q}^\dagger c_k + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q, \quad (\text{C.11})$$

werden bezüglich ihres phononischen Anteils bei dem hier untersuchten Zwei-Platz-System durch Eigenzustände eines verschobenen Oszillators beschrieben, die von $b_q^\dagger \pm \frac{g}{\sqrt{2}}$ erzeugt werden. Die Störung $-2t \sum_k \cos \left[\frac{2\pi}{N} k \right] n_k$ ermöglicht Übergänge zwischen diesen Zuständen. Trotzdem sollten sie große Ähnlichkeit mit den optimalen phononischen Zuständen im Grundzustand des Holstein-Modells haben. Abbildung C.4 illustriert genau diese Tatsache, indem die Entwicklungskoeffizienten α_ν für

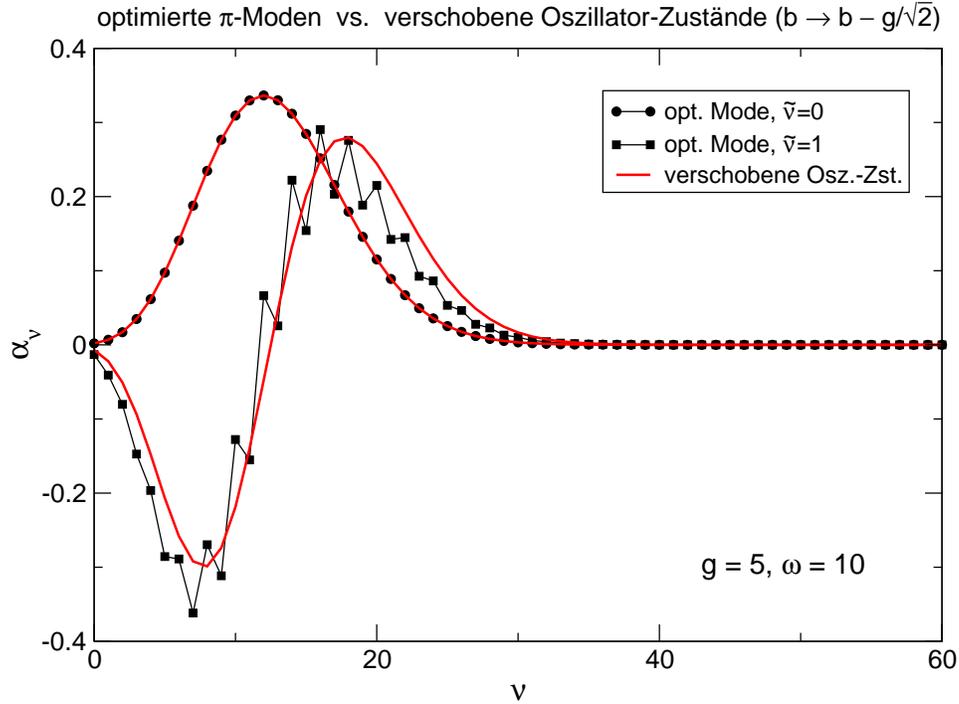


Abbildung C.4: Die Entwicklungskoeffizienten α_ν von optimierten Zuständen $|\tilde{\nu}\rangle$ und Eigenzuständen eines verschobenen Oszillators im Falle großer Phononfrequenz ω_0 und Kopplung g .

die optimierten π -Moden $\tilde{\nu} = 0$ und 1 den entsprechenden Koeffizienten für Eigenzustände eines verschobenen Oszillators gegenübergestellt werden. In diesem analytisch handhabbaren Grenzfall findet das Dichtematrix-Verfahren also die erwartete Lösung.

Zum Abschluß seien die optimierten Zustände in Bezug auf die normierte Auslenkung $x = \frac{1}{\sqrt{2}}(b^\dagger + b)$ untersucht. Abbildung C.5 zeigt die nach Hermite-Polynomen $H_\nu(x)$ entwickelten Funktionen $\langle x|\tilde{\nu}\rangle$,

$$\begin{aligned} \langle x|\tilde{\nu}\rangle &= \sum_\nu \alpha_{\tilde{\nu}\nu} \langle x|\nu\rangle, \\ \langle x|\nu\rangle &= \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2^\nu \nu! \sqrt{\pi}}} H_\nu(x), \end{aligned} \tag{C.12}$$

die sich für die Frequenzen $\omega_0 = 0.1t$ und $10t$ mit den verschiedenen Varianten des Dichtematrix-Algorithmus ergeben. Auf der linken Seite bezeichnen starke Linien jeweils einzelne lokale Basiszustände, während dünne und gestrichelte Linien für die von der fermionischen Besetzung abhängigen Zustände stehen. Die wichtigsten Funktionen zu $\tilde{\nu} = 0$ entsprechen meist Eigenzuständen von nach rechts oder links verschobenen Oszillatoren oder Linearkombinationen davon. Im adiabatischen Fall nimmt die Verschiebung mit zunehmendem $\tilde{\nu}$ schnell ab und auch die Unterschei-

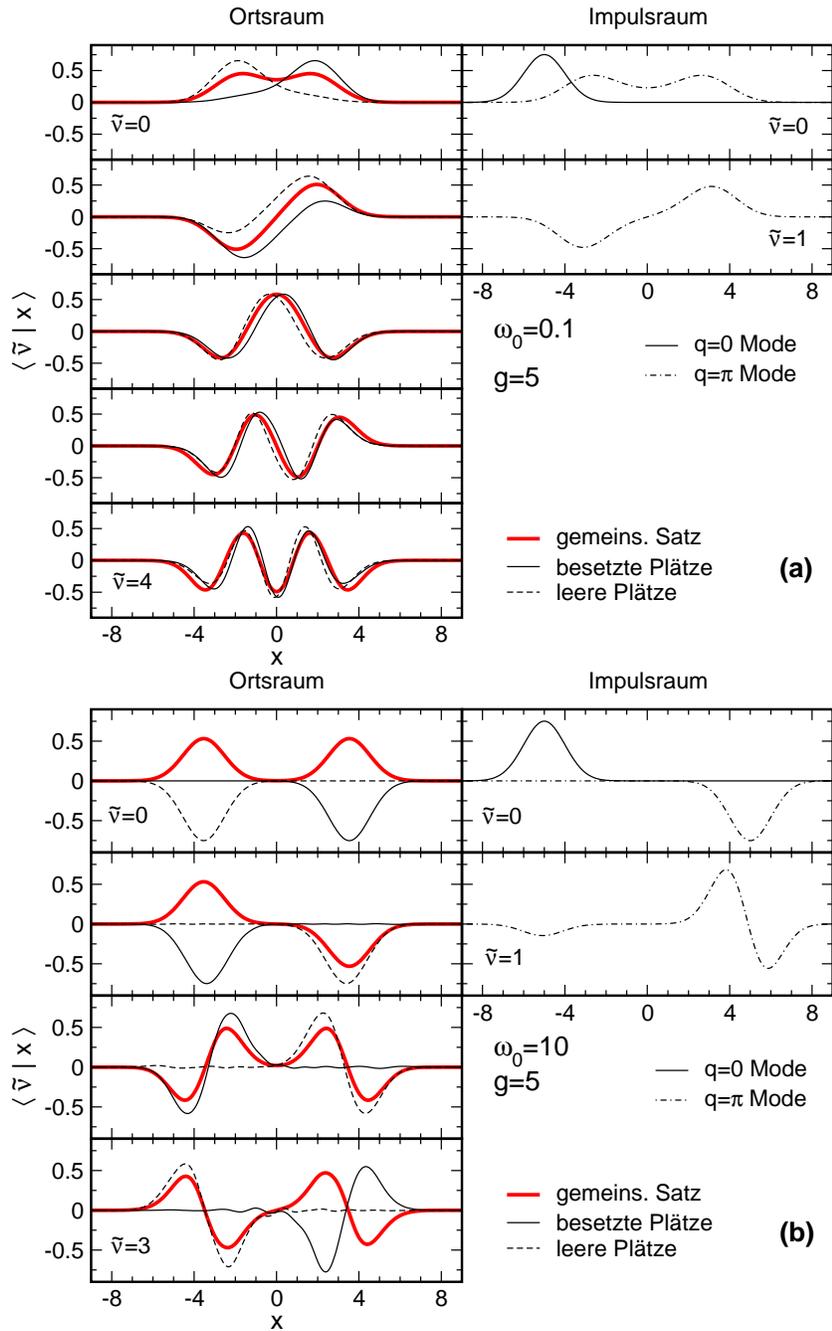


Abbildung C.5: Darstellung der optimierten Phononmoden im Auslenkungsraum. Verglichen werden die Ergebnisse für die Frequenzen (a) $\omega_0 = 0.1 t$, und (b) $\omega_0 = 10 t$, sowie die verschiedenen Varianten des Dichtematrix-Verfahrens. Links: Ortsraum, rechts: Impulsraum.

ung besetzter und unbesetzter Gitterplätze wird unwesentlich. Im antiadiabatischen Fall bleibt die Verschiebung dagegen weitgehend erhalten und der gemeinsame Basissatz entspricht in guter Näherung symmetrischen beziehungsweise antisymmetrischen Linearkombinationen der von der fermionischen Besetzungszahl abhängigen Sätze. Man erkennt weiterhin, daß die oben vermutete Spezialisierung der Basissätze nicht streng gilt. Beispielsweise gibt es unter den für besetzte Gitterplätze optimierten Funktionen durchaus solche, die einem zur scheinbar falschen Seite verschobenen Oszillator entsprechen.

Unter den für den Impulsraum berechneten Moden haben bei den hier betrachteten Beispielen höchstens zwei signifikantes Gewicht. Die Mode zu $q = 0$ koppelt nur an die konstante fermionische Dichte, sie wird deshalb exakt durch den abgebildeten kohärenten Phononzustand beschrieben. Anhand der $q = \pi$ Mode wird erneut der Unterschied zwischen retardierter und instantaner Elektron-Phonon-Wechselwirkung im adiabatischen beziehungsweise antiadiabatischen Frequenzbereich deutlich.

Zusammenfassend erkennt man, daß das Dichtematrix-Verfahren sehr gut geeignet ist, um die für eine exakte Diagonalisierung in einem begrenzten Hilbertraum geeigneten phononischen Basiszustände zu bestimmen. Zugleich bieten die gewonnenen optimalen Phononmoden einen guten Einblick in die Physik des untersuchten Problems. Intuition und Kenntnis des Modells sind allerdings nach wie vor gefordert, um über die zweckmäßigste Darstellung, etwa im Orts- oder Impulsraum, zu entscheiden. Mögliche Erweiterungen des Verfahrens könnten auch an dieser Stelle auf numerische Techniken zurückgreifen.

Literaturverzeichnis

- [1] ABBATE, M.; DE GROOT, F. M. F.; FUGGLE, J. C.; FUJIMORI, A.; STROBEL, O.; LOPEZ, F.; DOMKE, M.; KAINDL, G.; SAWATZKY, G. A.; TAKANO, M.; TAKEDA, Y.; EISAKI, H.; UCHIDA, S.: Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992)
- [2] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. (Hrsg.): *Pocketbook of Mathematical Functions*, Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch, 1984
- [3] ALEXANDROV, A. S.; BRATKOVSKY, A. M.: Carrier Density Collapse and Colossal Magnetoresistance in Doped Manganites, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 141 (1999)
- [4] ANDERSON, P. W.: Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958)
- [5] ANDERSON, P. W.: New Approach to the Theory of Superexchange Interactions, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959)
- [6] ANDERSON, P. W.: Local moments and localized states, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 191 (1978)
- [7] ANDERSON, P. W.; HASEGAWA, H.: Considerations on Double Exchange, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955)
- [8] AROVAS, D. P.; GUINEA, F.: Some aspects of the phase diagram of double-exchange systems, *Phys. Rev. B* **58**, 9150 (1998)
- [9] AUERBACH, A.: *Interacting Electrons and Quantum Magnetism*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. – (Graduate Texts in Contemporary Physics)
- [10] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; NGUYEN VAN DAU, F.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J.: Giant Magnetoresistance of (100)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [11] BÄUML, B.; WELLEIN, G.; FEHSKE, H.: Optical absorption and single-particle excitations in the 2D Holstein t-J model, *Phys. Rev. B* **58**, 3663 (1998)
- [12] BERRY, M.: Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **392**, 45 (1984)

- [13] BILLINGE, S. J. L.; DI FRANCESCO, R. G.; KWEI, G. H.; NEUMEIER, J. J.; THOMPSON, J. D.: Direct Observation of Lattice Polaron Formation in the Local Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 715 (1996)
- [14] BILLINGE, S. J. L.; PROFFEN, T.; PETKOV, V.; SARRAO, J. L.; KYCIA, S.: Evidence for charge localization in the ferromagnetic phase of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ from high real-space-resolution x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **62**, 1203 (2000)
- [15] BOCQUET, A. E.; MIZOKAWA, T.; SAITOH, T.; NAMATAME, H.; FUJIMORI, A.: Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992)
- [16] BOOTH, C. H.; BRIDGES, F.; KWEI, G. H.; LAWRENCE, J. M.; CORNELIUS, A. L.; NEUMEIER, J. J.: Direct Relationship between Magnetism and MnO_6 Distortions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 853 (1998)
- [17] VAN DEN BRINK, J.; KHOMSKII, D.: Orbital ordering of complex orbitals in doped Mott insulators, *Phys. Rev. B* **63**, 140416 (2001)
- [18] CHAHARA, K.-I.; OHNO, T.; KASAI, M.; KOZONO, Y.: Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993)
- [19] CHAINANI, A.; MATHEW, M.; SARMA, D. D.: Electron spectroscopic investigation of the semiconductor-metal transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **47**, 15397 (1993)
- [20] CHAYES, J. T.; CHAYES, L.; FRANZ, J. R.; SETHNA, J. P.; TRUGMAN, S. A.: On the density of states for the quantum percolation problem, *J. Phys. A* **19**, L1173 (1986)
- [21] CHECHERSKY, V.; NATH, A.; ISAAC, I.; FRANCK, J. P.; GHOSH, K.; JU, H.; GREENE, R. L.: Evidence for breakdown of ferromagnetic order below T_C in the manganite $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **59**, 497 (1999)
- [22] CHEN, C. H.; CHEONG, S.-W.: Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and Its Real-Space Images in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996)
- [23] COEY, J. M. D.; VIRET, M.; VON MOLNÁR, S.: Mixed-valence manganites, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999)
- [24] CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H.: *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge: Cambridge University Press, 1935
- [25] CULLUM, J. K.; WILLOUGHBY, R. A.: *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Bd. I & II, Boston: Birkhäuser, 1985

- [26] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A.: Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation, *Physics Reports* **344**, 1 (2001)
- [27] DEAC, I. G.; MITCHELL, J. F.; SCHIFFER, P.: Phase separation and low-field bulk magnetic properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **63**, 172408 (2001)
- [28] DIRAC, P. A. M.: Quantum mechanics of many-electron systems, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **123**, 714 (1929)
- [29] DOBROSAVLJEVIĆ, V.; PASTOR, A. A.; NIKOLIĆ, B. K.: Order parameter theory for Anderson localization (2001), URL <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0106282>
- [30] ELEMANS, J. B. A. A.; VAN LAAR, B.; VAN DER VEEN, K. R.; LOOPSTRA, B. O.: The Crystallographic and Magnetic Structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me=Mn or Ti), *J. Solid State Chem.* **3**, 238 (1971)
- [31] FÄTH, M.; FREISEM, S.; MENOVSKY, A. A.; TOMIOKA, Y.; AARTS, J.; MYDOSH, J. A.: Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites, *Science* **285**, 1540 (1999)
- [32] FEINER, L. F.; OLEŚ, A. M.: Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating LaMnO_3 , *Phys. Rev. B* **59**, 3295 (1999)
- [33] FEINER, L. F.; OLEŚ, A. M.; ZAAANEN, J.: Quantum disorder versus order-out-of-disorder in the Kugel-Khomskii model, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, L555 (1998)
- [34] DE GENNES, P.-G.: Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals, *Phys. Rev. B* **118**, 141 (1960)
- [35] GOR'KOV, L. P.; KRESIN, V. Z.: Manganites at low temperatures and light doping: band approach and percolation, *JETP Lett.* **67**, 985 (1998)
- [36] GOR'KOV, L. P.; KRESIN, V. Z.: Properties of Manganites: Band and Percolation Approaches, *J. Supercond.* **12**, 243 (1999)
- [37] GOR'KOV, L. P.; KRESIN, V. Z.: Metal-Insulator Transition in Doped Systems as a Percolation Phenomenon, *J. Supercond.* **13**, 239 (2000)
- [38] GRIFFITH, J. S.: Some investigations in the theory of open-shell ions. Part II. *V*, *W* and *X* coefficients, *Mol. Phys.* **3**, 79 (1960)
- [39] GRIFFITH, J. S.: *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge: Cambridge University Press, 1971
- [40] GRÜNBERG, P.; SCHREIBER, R.; PANG, Y.; BRODSKY, M. B.; SOWERS, H.: Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986)

- [41] GU, R. Y.; WANG, Z. D.; SHEN, S.-Q.; XING, D. Y.: Phase diagram of an extended Kondo lattice model for manganites: The Schwinger-boson mean-field approach, *Phys. Rev. B* **61**, 1211 (2000)
- [42] HEERMANN, D. W.; STAUFFER, D.: Phase Diagram for Three-Dimensional Correlated Site-Bond Percolation, *Z. Phys. B* **44**, 339 (1981)
- [43] HEFFNER, R. H.; SONIER, J. E.; MACLAUGHLIN, D. E.; NIEUWENHUYS, G. J.; EHLERS, G.; MEZEL, F.; CHEONG, S.-W.; GARDNER, J. S.; RÖDER, H.: Observation of Two Time Scales in the Ferromagnetic Manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x \approx 0.3$, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3285 (2000)
- [44] HEFFNER, R. H.; SONIER, J. E.; MACLAUGHLIN, D. E.; NIEUWENHUYS, G. J.; LUKE, G. M.; UEMURA, Y. J.; RATCLIFF, W.; CHEONG, S.-W.; BALAKRISHNAN, G.: Muon spin relaxation study of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **63**, 094408 (2001)
- [45] VON HELMOLT, R.; WECKER, J.; HOLZAPFEL, B.; SCHULTZ, L.; SAMWER, K.: Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_x$ Ferromagnetic Films, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993)
- [46] HILL, J. P.; NELSON, C. S.; VON ZIMMERMANN, M.; KIM, Y. J.; GIBBS, D.; CASA, D.; KEIMER, B.; MURAKAMI, Y.; VENKATARAMAN, C.; GOG, T.; TOMIOKA, Y.; TOKURA, Y.; KIRYUKHIN, V.; KOO, T. Y.; CHEONG, S.-W.: Orbital correlations in doped manganites, *Appl. Phys. A* **73**, 723 (2001)
- [47] HOLSTEIN, T.: Studies of polaron motion. 1. The molecular-crystal model, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 325 (1959)
- [48] HOLSTEIN, T.: Studies of polaron motion. 2. The small polaron, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 343 (1959)
- [49] HOSHEN, J.; KOPELMAN, R.: Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Phys. Rev. B* **14**, 3438 (1976)
- [50] ILIEV, M. N.; ABRASHEV, M. V.; LEE, H.-G.; POPOV, V. N.; SUN, Y. Y.; THOMSEN, C.; MENG, R. L.; CHU, C. W.: Raman active phonons in orthorhombic YMnO_3 and LaMnO_3 , *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1982 (1998)
- [51] ISHIZAKA, S.; ISHIHARA, S.: Temperature dependence of the resistivity in the double-exchange model, *Phys. Rev. B* **59**, 8375 (1999)
- [52] JAHN, H. A.; TELLER, E.: Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **161**, 220 (1937)

- [53] JAIME, M.; HARDNER, H. T.; SALAMON, M. B.; RUBINSTEIN, M.; DORSEY, P.; EMIN, D.: Hall-Effect Sign Anomaly and Small-Polaron Conduction in $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 951 (1997)
- [54] JAIME, M.; LIN, P.; CHUN, S. H.; SALAMON, M. B.; DORSEY, P.; RUBINSTEIN, M.: Coexistence of localized and itinerant carriers near T_C in calcium-doped manganites, *Phys. Rev. B* **60**, 1028 (1999)
- [55] JAIME, M.; SALAMON, M. B.; RUBINSTEIN, M.; TREECE, R. E.; HORWITZ, J. S.; CHRISEY, D. B.: High-temperature thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ films: Evidence for polaronic transport, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996)
- [56] JANSSEN, M.: Statistics and scaling in disordered mesoscopic electron systems, *Physics Reports* **295**, 1 (1998)
- [57] JIN, S.; TIEFEL, T. H.; MCCORMACK, M.; FASTNACH, R. A.; RAMESH, R.; CHEN, L. H.: Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films, *Science* **264**, 413 (1994)
- [58] JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H.: Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* **16**, 337 (1950)
- [59] JONSON, M.; FRANZ, J. R.: Simple theory for alloy density of states and conductivity including local atomic configurations, *J. Phys. C* **13**, 5957 (1980)
- [60] JU, H. L.; SOHN, H.-C.; KRISHNAN, K. M.: Evidence for O_{2p} Hole-Driven Conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_z$ Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3230 (1997)
- [61] KAPLAN, S. G.; QUIJADA, M.; DREW, H. D.; TANNER, D. B.; XIONG, G. C.; RAMESH, R.; KWON, C.; VENKATESAN, T.: Optical Evidence for the Dynamic Jahn-Teller Effect in $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2081 (1996)
- [62] KHALIULLIN, G.; OUDOVENKO, V.: Spin and orbital excitation spectrum in the Kugel-Khomskii model, *Phys. Rev. B* **56**, R14243 (1997)
- [63] KHOMSKII, D.: Novel type of orbital ordering: complex orbitals in doped Mott insulators (2000), URL <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0004034>
- [64] KILIAN, R.: *From Cuprates to Manganites: Spin and Orbital Liquids*, Dissertation, Technische Universität Dresden (1999)
- [65] KILIAN, R.; KHALIULLIN, G.: Orbital polarons in the metal-insulator transition of manganites, *Phys. Rev. B* **60**, 13458 (1999)
- [66] KIRKPATRICK, S.; EGGARTER, T. P.: Localized States of a Binary Alloy, *Phys. Rev. B* **6**, 3598 (1972)

- [67] KOGAN, E. M.; AUSLENDER, M. I.: Anderson localization in ferromagnetic semiconductors due to spin disorder. 1. Narrow conduction-band, *Phys. Status Solidi B* **147**, 613 (1988)
- [68] KUBO, K.; OHATA, N.: Quantum-theory of double exchange. I, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972)
- [69] KUGEL, K. I.; KHOMSKII, D. I.: Superexchange ordering of degenerate orbitals and magnetic structure of dielectrics with Jahn-Teller ions, *JETP Lett.* **15**, 446 (1972)
- [70] KUGEL, K. I.; KHOMSKII, D. I.: Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy, *Sov. Phys. JETP* **37**, 725 (1973)
- [71] KUSTERS, R. M.; SINGLETON, J.; KEEN, D. A.; MCGREEVY, R.; HAYES, W.: Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$, *Physica B* **155**, 362 (1989)
- [72] KUSY, A.; STADLER, A. W.; HAŁDAŚ, G.; SIKORA, R.: Quantum percolation in electronic transport of metal-insulator systems: numerical studies of conductance, *Physica A* **241**, 403 (1997)
- [73] LANDAU, L. D.; LIFSCHITZ, E. M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd. III, Quantenmechanik, 5. Aufl., Berlin: Akademie-Verlag, 1974
- [74] LANZARA, A.; SAINI, N. L.; BRUNELLI, M.; NATALI, F.; BIANCONI, A.; RADAELLI, P. G.; CHEONG, S.-W.: Crossover from Large to Small Polarons across the Metal-Insulator Transition in Manganites, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 878 (1998)
- [75] LEE, P. A.; RAMAKRISHNAN, T. V.: Disordered electronic systems, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)
- [76] LINDNER, A.: *Drehimpulse in der Quantenmechanik*, Stuttgart: B. G. Teubner, 1984
- [77] LONGUET-HIGGINS, H. G.; ÖPIK, U.; PRYCE, M. H. L.; SACK, R. A.: Studies of the Jahn-Teller effect. II. The dynamical problem., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **244**, 1 (1958)
- [78] LOUCA, D.; EGAMI, T.: Local lattice distortions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by pulsed neutron scattering, *Phys. Rev. B* **59**, 6193 (1999)
- [79] LOUCA, D.; EGAMI, T.; BROSHA, E. L.; RÖDER, H.; BISHOP, A. R.: Local Jahn-Teller distortion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ observed by pulsed neutron diffraction, *Phys. Rev. B* **56**, R8475 (1997)
- [80] MAEZONO, R.; NAGAOSA, N.: Complex orbital state in manganites, *Phys. Rev. B* **62**, 11576 (2000)

- [81] MATTIS, D. C.: *The Theory of Magnetism I. Statics and Dynamics*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. – (Springer Series in Solid-State Sciences; 17)
- [82] MCCORMACK, M.; JIN, S.; TIEFEL, T. H.; FLEMING, R. M.; PHILLIPS, J. M.; RAMESH, R.: Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994)
- [83] MILLIS, A. J.: Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites, *Nature* **392**, 147 (1998)
- [84] MILLIS, A. J.; LITTLEWOOD, P. B.; SHRAIMAN, B. I.: Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995)
- [85] MIRA, J.; RIVAS, J.; RIVADULLA, F.; VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.: Change from first- to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites, *Phys. Rev. B* **60**, 2998 (1999)
- [86] MIRLIN, A. D.: Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems, *Physics Reports* **326**, 259 (2000)
- [87] MIRLIN, A. D.; FYODOROV, Y. V.: Statistical properties of one-point Green functions in disordered systems and critical behavior near the Anderson transition, *J. Phys. I (France)* **4**, 655 (1994)
- [88] MIZOKAWA, T.; FUJIMORI, A.: Unrestricted Hartree-Fock study of transition-metal oxides: Spin and orbital ordering in perovskite-type lattice, *Phys. Rev. B* **51**, 12880 (1995)
- [89] MOOKERJEE, A.; DASGUPTA, I.; SAHA, T.: Quantum Percolation, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2989 (1995)
- [90] MOREO, A.; MAYR, M.; FEIGUIN, A.; YUNOKI, S.; DAGOTTO, E.: Giant Cluster Coexistence in Doped Manganites and Other Compounds, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5568 (2000)
- [91] MOREO, A.; YUNOKI, S.; DAGOTTO, E.: Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials, *Science* **283**, 2034 (1999)
- [92] MOUSSA, F.; HENNION, M.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; MOUDDEN, H.; PINSARD, L.; REVCOLEVSCHI, A.: Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996)
- [93] MÜLLER-HARTMANN, E.; DAGOTTO, E.: Electronic Hamiltonian for transition-metal oxide compounds, *Phys. Rev. B* **54**, R6819 (1996)
- [94] MURAKAMI, Y.; HILL, J. P.; GIBBS, D.; BLUME, M.; KOYAMA, I.; TANAKA, T.; KAWATA, H.; ARIMA, T.; TOKURA, Y.; HIROTA, K.; ENDOH, Y.: Resonant X-Ray Scattering from Orbital Ordering in LaMnO_3 , *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998)

- [95] PALSTRA, T. T. M.; RAMIREZ, A. P.; CHEONG, S.-W.; ZEGARSKI, B. R.; SCHIFFER, P.; ZAAANEN, J.: Transport mechanisms in doped LaMnO_3 : Evidence for polaron formation, *Phys. Rev. B* **56**, 5104 (1997)
- [96] PARLETT, B. N.: *The symmetric eigenvalue problem*, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1980. – (Prentice-Hall series in computational mathematics)
- [97] PENC, K.; LACAZE, R.: $\text{spl}(2, 1)$ dynamical supersymmetry and suppression of ferromagnetism in flat-band double-exchange models, *Europhys. Lett.* **48**, 561 (1999)
- [98] PERLIN, Y. E.; WAGNER, M. (Hrsg.): *The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems*, Amsterdam: North-Holland, 1984. – (Modern Problems in Condensed Matter Sciences; 7)
- [99] PESCHEL, I.; WANG, X.; KAULKE, M.; HALLBERG, K. (Hrsg.): *Density-Matrix Renormalization. A New Numerical Method in Physics.*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – (Lecture Notes in Physics; 528)
- [100] PICKETT, W. E.; SINGH, D. J.: Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system, *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996)
- [101] QUIJADA, M.; ČERNE, J.; SIMPSON, J. R.; DREW, H. D.; AHN, K. H.; MILLIS, A. J.; SHREEKALA, R.; RAMESH, R.; RAJESWARI, M.; VENKATESAN, T.: Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state, *Phys. Rev. B* **58**, 16093 (1998)
- [102] RACAH, G.: Theory of Complex Spectra. II, *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942)
- [103] RADAELLI, P. G.; COX, D. E.; MAREZIO, M.; CHEONG, S.-W.: Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997)
- [104] RADAELLI, P. G.; IANNONE, G.; COX, D. E.; MAREZIO, M.; HWANG, H. Y.; CHEONG, S.-W.: Competition between charge ordering and ferromagnetism in manganese perovskites, *Physica B* **241-243**, 295 (1998)
- [105] RAMIREZ, A. P.; SCHIFFER, P.; CHEONG, S.-W.; CHEN, C. H.; BAO, W.; PALSTRA, T. T. M.; GAMMEL, P. L.; BISHOP, D. J.; ZEGARSKI, B.: Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996)
- [106] REICHARDT, W.; BRADEN, M.: Anomalous features in the bond stretching vibrations of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Physica B* **263-264**, 416 (1999)
- [107] RENNER, C.; AEPPLI, G.; KIM, B.-G.; SOH, Y.-A.; CHEONG, S.-W.: Atomic-scale images of charge ordering in a mixed-valence manganite, *Nature* **416**, 518 (2002)

- [108] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; HENNION, M.; MOUSSA, F.; MOUDDEN, H.; PINSARD, L.; REVCOLEVSCHI, A.: Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 , *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998)
- [109] SAITOH, T.; BOCQUET, A. E.; MIZOKAWA, T.; NAMATAME, H.; FUJIMORI, A.; ABBATE, M.; TAKEDA, Y.; TAKANO, M.: Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995)
- [110] SARKER, S. K.: Phase transition in the double-exchange model: a Schwinger boson approach, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L515 (1996)
- [111] SARMA, D. D.; SHANTHI, N.; BARMAN, S. R.; HAMADA, N.; SAWADA, H.; TERAKURA, K.: Band Theory for Ground-State Properties and Excitation Spectra of Perovskite LaMO_3 ($M=\text{Mn,Fe,Co,Ni}$), *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1126 (1995)
- [112] SARMA, D. D.; SHANTHI, N.; KRISHNAKUMAR, S. R.; SAITOH, T.; MIZOKAWA, T.; SEKIYAMA, A.; KOBAYASHI, K.; FUJIMORI, A.; WESCHKE, E.; MEIER, R.; KAINDL, G.; TAKEDA, Y.; TAKANO, M.: Temperature-dependent photoemission spectral weight in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **53**, 6873 (1996)
- [113] SATPATHY, S.; POPOVIĆ, Z. S.; VUKAJLOVIĆ, F. R.: Electronic Structure of the Perovskite Oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 960 (1996)
- [114] SCHIFFER, P.; RAMIREZ, A. P.; BAO, W.; CHEONG, S.-W.: Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995)
- [115] SILVER, R. N.; RÖDER, H.: Calculation of densities of states and spectral functions by Chebyshev recursion and maximum entropy, *Phys. Rev. E* **56**, 4822 (1997)
- [116] SILVER, R. N.; RÖDER, H.; VOTER, A. F.; KRESS, D. J.: Kernel Polynomial Approximations for Densities of States and Spectral Functions, *J. of Comp. Phys.* **124**, 115 (1996)
- [117] SOLOVYEV, I.; HAMADA, N.; TERAKURA, K.: Crucial Role of the Lattice Distortion in the Magnetism of LaMnO_3 , *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996)
- [118] SOUKOULIS, C. M.; ECONOMOU, E. N.; GREST, G. S.: Localization in quantum percolation: Transfer-matrix calculations in three dimensions, *Phys. Rev. B* **36**, 8649 (1987)
- [119] SOUKOULIS, C. M.; LI, Q.; GREST, G. S.: Quantum percolation in three-dimensional systems, *Phys. Rev. B* **45**, 7724 (1992)
- [120] STAUFFER, D.; AHARONY, A.: *Perkolationstheorie: Eine Einführung*, Weinheim: VCH, 1995

- [121] TANABE, Y.; SUGANO, S.: On the Absorption Spectra of Complex Ions. II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954)
- [122] DE TERESA, J.; IBARRA, M. R.; BLASCO, J.; GARCÍA, J.; MARQUINA, C.; ALGARABEL, P. A.; ARNOLD, Z.; KAMENEV, K.; RITTER, C.; VON HELMOLT, R.: Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite, *Phys. Rev. B* **54**, 1187 (1996)
- [123] THOULESS, D. J.: Electrons in disordered systems and the theory of localization, *Physics Reports* **13**, 93 (1974)
- [124] UEHARA, M.; MORI, S.; CHEN, C. H.; CHEONG, S.-W.: Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites, *Nature* **399**, 560 (1999)
- [125] URUSHIBARA, A.; MORITOMO, Y.; ARIMA, T.; ASAMITSU, A.; KIDO, G.; TOKURA, Y.: Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995)
- [126] WEISSE, A.; FEHSKE, H.: Interplay of charge, spin, orbital and lattice correlations in colossal magnetoresistance manganites, *Eur. Phys. J. B* **30**, 487 (2002)
- [127] WEISSE, A.; FEHSKE, H.: Numerical study of quantum percolation, *Physica B* **312-313**, 721 (2002)
- [128] WEISSE, A.; FEHSKE, H.; WELLEIN, G.; BISHOP, A. R.: Optimized phonon approach for the diagonalization of electron-phonon problems, *Phys. Rev. B* **62**, R747 (2000)
- [129] WEISSE, A.; LOOS, J.; FEHSKE, H.: Considerations on the quantum double-exchange Hamiltonian, *Phys. Rev. B* **64**, 054406 (2001)
- [130] WEISSE, A.; LOOS, J.; FEHSKE, H.: Two-phase scenario for the metal-insulator transition in colossal magnetoresistance manganites, *Phys. Rev. B* **64**, 104413 (2001)
- [131] WEISSE, A.; WELLEIN, G.; FEHSKE, H.: Density-Matrix Algorithm for Phonon Hilbert Space Reduction in the Numerical Diagonalization of Quantum Many-Body Systems, in: KRAUSE, E.; JÄGER, W. (Hrsg.): *High Performance Computing in Science and Engineering 2001*, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, S. 131–144
- [132] WHITE, S. R.: Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups, *Phys. Rev. B* **48**, 10345 (1993)
- [133] WOLLAN, E. O.; KOEHLER, W. C.: Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955)

- [134] WORLEDGE, D. C.; MIÉVILLE, L.; GEBALLE, T. H.: On-site Coulomb repulsion in the small polaron system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **57**, 15267 (1998)
- [135] ZAAANEN, J.; SAWATZKY, G. A.: Systematics in Band Gaps and Optical Spectra of 3D Transition Metal Compounds, *J. Solid State Chem.* **88**, 8 (1990)
- [136] ZENER, C.: Interaction between the d Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951)
- [137] ZHANG, C.; JECKELMANN, E.; WHITE, S. R.: Density Matrix Approach to Local Hilbert Space Reduction, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2661 (1998)
- [138] ZHAO, G. M.; SMOLYANINOVA, V.; PRELLIER, W.; KELLER, H.: Electrical Transport in the Ferromagnetic State of Manganites: Small-Polaron Metallic Conduction at Low Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6086 (2000)

Danksagung

Zu guter Letzt sei allen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Holger Fehske nennen, der für eine ausgezeichnete Betreuung, ein hervorragendes Arbeitsklima und stete Motivation sorgte, mir aber auch genügend Freiraum ließ. Dr. Jan Loos danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit über Zwei-Phasen-Modelle und die sehr angenehmen Aufenthalte an der Tschechischen Akademie der Wissenschaften in Prag. Dr. Frank Göhmann gilt mein Dank für das Korrekturlesen der Arbeit sowie zahlreiche Gespräche über Physik und anderes mehr. Bei Großrechnerproblemen aller Art war Dr. Gerhard Wellein jederzeit ein kompetenter Ratgeber. Für die Gastfreundschaft während meines Aufenthalts in Los Alamos und das Interesse an meiner Arbeit danke ich Dr. Alan Bishop.

Meinen Eltern danke ich für die anhaltende Unterstützung und ebenfalls für gründliches Lesen der Arbeit.

Die Rechenzentren Jülich, Stuttgart und München stellten wertvolle Rechenzeit zur Verfügung. Teile der Arbeit wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.