

# Peierls-Instabilität und niederenergetische Anregungen in ein- und zweidimensionalen Elektron- und Spinsystemen

Diplomarbeit im Fach Physik

an der Universität Bayreuth  
am 30. September 1998  
eingereicht von

Alexander Weiße

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. H. Fehske
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Brand



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>1 Peierls-Instabilität in eindimensionalen Elektron-Phonon-Systemen</b>	<b>7</b>
1.1 Das Holstein-Modell spinloser Fermionen . . . . .	8
1.2 Grundzustands-Phasendiagramm . . . . .	9
1.2.1 Adiabatischer und anti-adiabatischer Grenzfall . . . . .	9
1.2.2 Inhomogene Variationelle Lang-Firsov Transformation und Exakte Diagonalisierung . . . . .	10
1.2.3 Berechnung des Phasendiagramms . . . . .	13
1.2.4 Charakterisierung der metallischen Phase als Luttinger-Flüssigkeit . . . . .	15
1.3 Optische Anregungen . . . . .	18
1.3.1 Lineare Antwort-Theorie und Summenregeln . . . . .	18
1.3.2 Optische Leitfähigkeit in verschiedenen Parameterbereichen . . . . .	21
1.4 Diskussion . . . . .	25
<b>2 Spin-Peierls-Instabilität und Phonodynamik in frustrierten Spinketten</b>	<b>27</b>
2.1 Spin-Peierls-Übergang in der anorganischen Verbindung $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	27
2.2 Mikroskopische Modelle und Methoden . . . . .	30
2.2.1 Cross-Fisher-Theorie und Erweiterungen . . . . .	30
2.2.2 Soliton Confinement . . . . .	32
2.2.3 Spin-Phonon-Wechselwirkung im XY-Modell . . . . .	33
2.2.4 Flußgleichungen für ein Spin-Peierls-System . . . . .	34
2.2.5 Spin-Phonon-Wechselwirkung im Heisenberg-Modell . . . . .	35
2.3 Numerische Resultate zur Spin-Phonon-Wechselwirkung in frustrierten Heisenberg-Ketten . . . . .	39
2.3.1 Dimerisierung im Grundzustand . . . . .	39
2.3.2 Anregungslücke und Triplet-Dispersion . . . . .	42
2.4 Diskussion . . . . .	44
<b>3 Niederenergetische Anregungen in Spinsystemen mit Frustration und Dimerisierung</b>	<b>45</b>
3.1 Experimentelle Ergebnisse für Vanadyl-Pyrophosphat . . . . .	45
3.2 Die alternierende Heisenberg-Kette . . . . .	47
3.3 Einflüsse schwacher Zwischenkettenkopplung . . . . .	49
3.4 Ein neues, zweidimensionales Modell für Vanadyl-Pyrophosphat . . . . .	51
3.5 Diskussion . . . . .	55
3.6 Nachtrag . . . . .	56
<b>Zusammenfassung</b>	<b>57</b>

<b>A</b>	<b>Das Holstein-Modell im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung</b>	<b>59</b>
A.1	Störungsrechnung zweiter Ordnung . . . . .	59
A.2	Grundzustand des XXZ-Modells: Bethe-Ansatz . . . . .	61
A.3	Elementare Anregungen des XXX-Modells . . . . .	63
<b>B</b>	<b>Numerische Methoden</b>	<b>65</b>
B.1	Lanczos-Verfahren . . . . .	65
B.1.1	Genereller Algorithmus . . . . .	65
B.1.2	Implementierung großer Hamilton-Operatoren . . . . .	66
B.2	Chebyshev-Rekursion . . . . .	67
B.3	Maximum-Entropie-Methode (MEM) . . . . .	68
<b>C</b>	<b>Spinalgebra mit Mathematica</b>	<b>69</b>
C.1	Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren . . . . .	69
C.2	Permutations-Operatoren . . . . .	71
<b>D</b>	<b><math>H_{\text{eff}}^{\text{diff}}</math> in vierter Ordnung</b>	<b>73</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>

# Einleitung

Niedrigdimensionale Elektron- und Spinsysteme sind seit Jahren ein Gebiet intensiver Forschung, sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite. Eine Einschränkung der Freiheitsgrade beziehungsweise der Wechselwirkungen quantenmechanischer Objekte auf eine oder zwei Raumdimension führt zu einer Reihe ungewöhnlicher Effekte. Korrelationen und Fluktuationen spielen eine wesentlich größere Rolle als in höherdimensionalen Vielteilchensystemen, und zugleich erhöht sich die Empfindlichkeit gegenüber kleinen Störungen, zum Beispiel von Seiten des umgebenden Kristallgitters.

Die vorliegende Arbeit ist zu einem großen Teil der Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen eines kristallinen Festkörpers und Ladungs- oder Spinfreiheitsgraden im Kristall frei beweglicher beziehungsweise lokalisierter Elektronen gewidmet. In zwei- und dreidimensionalen Materialien ist die Kopplung von Elektronen und Phononen wichtiger Bestandteil von Effekten wie Supraleitung, Ladungsordnung oder kolossalem Magneto-Widerstand. In einer Dimension ist vor allem die Konkurrenz von metallischem Verhalten und Ladungsordnung interessant.

Im ersten Kapitel wird die damit verbundene PEIERLS-Instabilität eines Elektronensystems anhand des HOLSTEIN-Modells spinloser Fermionen untersucht. Das Augenmerk gilt dabei hauptsächlich der Frage, unter welchen Bedingungen an Kopplungsstärke und Energie der Phononen langreichweitige Ladungsordnung möglich ist oder durch Gitterfluktuationen unterdrückt wird, das heißt ob ein Metall-Isolator-Übergang stattfindet. Darüber hinaus wird studiert, wie sich die Ausbildung einer metallischen oder einer geordneten, isolierenden Phase in optischen Eigenschaften des betreffenden Materials niederschlägt. Wie bei den meisten Vielteilchensystemen ist man auch beim HOLSTEIN-Modell auf numerische oder Näherungsverfahren angewiesen. In Kapitel 1 werden Methoden der exakten (numerischen) Diagonalisierung und ein Variationsverfahren benutzt und bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit verglichen.

Eindimensionale Spinsysteme zeichnen sich durch starke Korrelationen aus, insbesondere wenn quantenmechanische Eigenschaften bei geringer Spinlänge ( $S = \frac{1}{2}$ ) deutlicher hervortreten. Die Kopplung an das umgebende Kristallgitter kann hier ebenfalls zur Brechung von Symmetrien und zu langreichweitiger Ordnung führen. In Kapitel 2 wird das Analogon zur PEIERLS-Instabilität der Fermionsysteme – die Spin-PEIERLS-Instabilität – untersucht. Eine eindimensionale Anordnung lokalisierter Spins wechselt dabei von einem translationsinvarianten Zustand zu einem solchen mit reduzierter Symmetrie und erhöhter paarweiser Korrelation benachbarter Spins (dimerisierter Zustand). In einer erst kürzlich entdeckten Spin-PEIERLS-Phase der anorganischen Verbindung Kupfergermanat  $\text{CuGeO}_3$  scheinen insbesondere Phononen hoher Energie (im Vergleich zur Austauschwechselwirkung der Spins) eine bedeutende Rolle zu spielen. Erste theoretische Ansätze, die vielfach auf adiabatischen Näherungen zur Beschreibung der Wechselwirkung von Spinsystem und Gitter beruhen, werden deshalb dem Material nicht gerecht. Nach einem kurzen Überblick über experimentelle Resultate zu  $\text{CuGeO}_3$  und einer Einführung in bisherige theoretische Modelle und Methoden wird für den anti-adiabatischen Bereich ein gemisch-

tes Verfahren aus variationellen Komponenten und Störungsrechnung entwickelt. Die damit erzielten Ergebnisse werden durch einen Vergleich mit rein numerischen Verfahren für kleine Systeme auf ihre Konsistenz und Aussagekraft geprüft.

In einem dritten Kapitel werden schließlich die elementaren Anregungen niedrigdimensionaler Spinsysteme mit numerischen Methoden untersucht. Für Spin-PEIERLS-Materialien ist beispielsweise das Auftreten einer Anregungslücke in der dimerisierten Phase typisch, und auch die Art der magnetischen Anregungen ändert sich beim Übergang zur geordneten Phase. Den Schwerpunkt des Kapitels bildet dagegen die Modellierung der Verbindung Vanadyl-Pyrophosphat  $(VO)_2P_2O_7$ , deren Kristallstruktur von vornherein eine Vielzahl konkurrierender Kopplungen zwischen lokalisierten Spins zuläßt. In Neutronen-Streuexperimenten wurden zwei Triplet-Anregungen niedriger Energie beobachtet, die mit den bisherigen Vorstellungen über die magnetische Struktur des Materials unvereinbar sind. Ausgehend von dem in eindimensionalen HEISENBERG-Modellen beobachteten Einfluß frustrierender Spin-Kopplungen an übernächste Nachbarn wird ein neues, zweidimensionales Modell für  $(VO)_2P_2O_7$  vorgeschlagen und seine Eignung zur qualitativen Beschreibung der Experimente nachgewiesen.

# Kapitel 1

## Peierls-Instabilität in eindimensionalen Elektron-Phonon-Systemen<sup>[9]</sup>

Seit langem ist bekannt (R.E. PEIERLS [1]), daß ein eindimensionales Metall in adiabatischer Näherung instabil gegenüber einer statischen Gitterdeformation ist, deren Wellenvektor  $q$  mit dem doppelten FERMI-Wellenvektor  $2k_F$  zusammenfällt. Für ein elektronisches System mit teilweise gefülltem Band ist es energetisch günstiger, die Symmetrie des Kristallgitters zu reduzieren und an der FERMI-Kante – die in einer Dimension nur aus zwei Punkten besteht – eine Energielücke zu öffnen. Die Erhöhung der elastischen Energie des Gitters infolge der Deformation wird durch Öffnen der Lücke im elektronischen Band überkompensiert. Dieser Effekt ist bei halber Bandfüllung am stärksten und führt dann zu einer Dimerisierung des Systems.

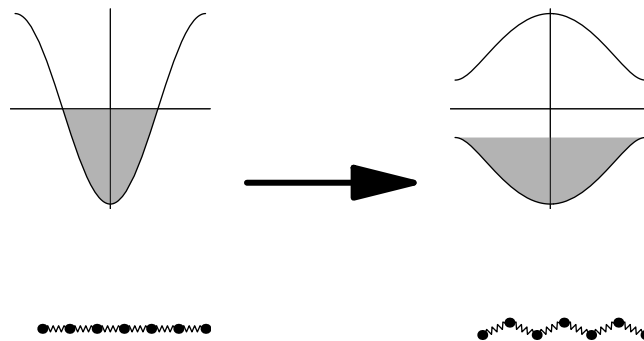


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Peierls-Instabilität.

Im vorliegenden Kapitel soll anhand eines einfachen Modells der Frage nachgegangen werden, unter welchen Voraussetzungen die *Dynamik* des Gitters die PEIERLS-Instabilität beeinflusst oder gar unterdrückt. Speziell im Hinblick auf gewisse organische Verbindungen (TCNQ<sup>1</sup> Salze) oder Spin-PEIERLS-Materialien (CuGeO<sub>3</sub>),

<sup>1</sup>Tetracyano-q-quinodimethanid

bei denen Energielücke und Frequenzen optischer Phononen von gleicher Größenordnung sind, scheint dies von Bedeutung zu sein.

## 1.1 Das Holstein-Modell spinloser Fermionen

Ein einfaches mikroskopisches Modell, das alle wesentlichen Effekte der Wechselwirkung zwischen Bandlektronen und Schwingungen des Kristallgitters enthält, ist das HOLSTEIN-Modell [2] (auch molecular-crystal-model genannt). Man beschreibt die Schwingungsfreiheitsgrade des Kristalls durch EINSTEIN-Oszillatoren an jedem Gitterplatz, die Bewegung der Elektronen mittels tight-binding Näherung. Die Kopplung der beiden Systeme erfolgt zwischen lokaler Elektronendichte und Gitterauslenkung.

In WANNIER-Darstellung bezeichnet  $c_i^{(+)}$  den Erzeuger beziehungsweise Vernichter eines Elektrons am Ort  $i$ . Die harmonischen Oszillatoren werden durch bosonische Erzeuger und Vernichter  $a_i^{(+)}$  ausgedrückt. Der Hamiltonian<sup>2</sup> des HOLSTEIN-Modells lautet damit:<sup>3</sup>

$$H = -t \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + \text{H.c.}) - \sqrt{\varepsilon_p \omega_0} \sum_i (a_i^+ + a_i) (n_i - \frac{1}{2}) + \omega_0 \sum_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}), \quad (1.1)$$

Im einzelnen beschreiben die drei Terme: (i) das Hüpfen von Elektronen auf benachbarte Gitterplätze mit Matrixelement  $t$ , (ii) die Kopplung der lokalen Elektronendichte  $n_i = c_i^+ c_i$  an die Gitterauslenkung  $q_i = (a_i^+ + a_i)/\sqrt{2M\omega_0}$ , wobei die Stärke dieser Kopplung durch  $\varepsilon_p$  gegeben ist, und (iii) harmonische Oszillatoren fester Frequenz  $\omega_0$ . Eine wiederholt benutzte Größe ist die dimensionslose Kopplungskonstante  $g = \sqrt{\varepsilon_p/\omega_0}$ .

Vorangegangene Arbeiten [3, 4] zu diesem Modell, die sich verschiedener Näherungen oder numerischer Verfahren bedienen, zeigten, daß der Grundzustand des obigen Hamiltonian bei Berücksichtigung des Elektronenspins stets geordnet, das heißt dimerisiert ist. Im Falle spinloser Fermionen hingegen wurde Dimerisierung – zumindest für höhere Phononfrequenz  $\omega_0$  – erst ab einer kritischen Elektron-Phonon-Kopplung  $\varepsilon_p$  beobachtet. Jedoch bestehen über die Stärke der kritischen Kopplung in der Literatur gewisse Unklarheiten und zum Teil auch widersprüchliche Angaben [3, 4, 6]. Aufgrund seiner größeren Einfachheit, und weil das fermionische System offenbar deutlicher auf die Dynamik des Gitters reagiert, soll im folgenden ausschließlich der *spinlose* Fall näher untersucht werden.

Darüber hinaus geht (1.1) durch eine JORDAN-WIGNER-Transformation [10]

$$c_j = e^{i\phi_j} S_j^-, \quad c_j^+ = e^{-i\phi_j} S_j^+, \quad n_j = \frac{1}{2} + S_j^z, \quad \phi_j = \pi \sum_{k<j} (\frac{1}{2} + S_k^z) \quad (1.2)$$

auf ein reines Spinmodell über,

$$H = -2t \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) - \sqrt{\varepsilon_p \omega_0} \sum_i (a_i^+ + a_i) S_i^z + \omega_0 \sum_i (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}), \quad (1.3)$$

und gibt damit Hinweise auf die sogenannte *Spin*-PEIERLS-Instabilität,

In Abschnitt 1.2 werden zunächst die Grundzustandseigenschaften des HOLSTEIN-Modells spinloser Fermionen diskutiert. Insbesondere wird mittels eines variationellen Verfahrens und mittels numerischer Diagonalisierung des vollständigen Hamiltonian (1.1) der Übergang von einem homogenen zu einem dimerisierten Grundzustand genauer lokalisiert, das heißt die kritische Kopplung  $g_{\text{crit}}$  bestimmt.

<sup>2</sup>Hamiltonian steht abkürzend für Hamilton-Operator

<sup>3</sup>Es wird eine Teilchen-Loch symmetrische Form gewählt.



Die homogene Phase wird außerdem daraufhin untersucht, ob sie sich als LUTTINGER-Flüssigkeit – ein Bild, das für eindimensionale Metalle zur Berechnung von Anregungen und Korrelationen häufig benutzt wird – beschreiben läßt. Abschnitt 1.3 widmet sich schließlich der optischen Leitfähigkeit, die in den verschiedenen Parameterbereichen beziehungsweise Phasen signifikant unterschiedliches Verhalten zeigt.

## 1.2 Grundzustands-Phasendiagramm

Grundzustandseigenschaften des HOLSTEIN-Modells (1.1) bei Halbfüllung wurden bereits in einer Reihe früherer Arbeiten [3, 4, 5, 6, 7] untersucht. Die dabei benutzten Methoden reichen von variationellen Ansätzen und Störungsrechnung über Monte-Carlo-Simulationen bis zu Verfahren der Dichtematrix-Renormierungsgruppe.

Zunächst seien analytisch behandelbare Grenzfälle des Modells und bereits bekannte Resultate vorgestellt, bevor auf eigene Ansätze und Ergebnisse eingegangen wird.

### 1.2.1 Adiabatischer und anti-adiabatischer Grenzfall

Der erste interessante Grenzfall ist sicherlich der adiabatische ohne jede Phonodynamik,  $\omega_0 \rightarrow 0$ . Man erwartet hier, daß das System einen Zustand mit endlicher Gitterverzerrung bevorzugt. Benutzt man Orts- und Impuls-, statt BOSE-Operatoren zur Beschreibung der Oszillatoren, so lautet (1.1):

$$H = -t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.}) - \sqrt{2\varepsilon_p K} \sum_i q_i (n_i - \frac{1}{2}) + \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2M} + \frac{K}{2} q_i^2 \right), \quad (1.4)$$

Der Fall  $\omega_0 \rightarrow 0$  ist dann äquivalent zu  $M \rightarrow \infty$ , die Impulskoordinaten entfallen, und das verbleibende Modell kann für eine alternierende Gitterverzerrung exakt gelöst werden. Setzt man  $q_i = (-1)^i \Delta_0 / \sqrt{2\varepsilon_p K}$  an, so ist (1.4) nach FOURIER- und BOGOLIUBOV-Transformation [11] diagonal. Die BRILLOUIN-Zone wird halbiert und das tight-binding-Band in zwei Äste aufgespalten, die durch eine Lücke der Größe  $2\Delta_0$  voneinander getrennt sind. Bei Teilchendichte einhalb ist das untere Band voll gefüllt und die Grundzustandsenergie pro Gitterplatz gegeben durch:

$$\epsilon_0 = \frac{\Delta_0^2}{4\varepsilon_p} - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_0^2} dk \quad \text{mit} \quad \epsilon_k = -2t \cos(k). \quad (1.5)$$

Diese Energie ist bezüglich  $\Delta_0$  zu minimieren. Es stellt sich heraus, daß die optimale Lösung stets zu nichtverschwindendem  $\Delta_0$  gehört, unabhängig von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung  $\varepsilon_p$ , kurz – das statische Modell ist PEIERLS-instabil.

Für den anti-adiabatisch genannten Fall *großer* Phononfrequenz geben HIRSCH und FRADKIN [3] bei starker Elektron-Phonon-Kopplung als Ergebnis einer Entwicklung nach kleinem Hüpfmatrixelement  $t$  (siehe Anhang A) einen effektiven Hamiltonian an, der formal einer antiferromagnetischen XXZ-HEISENBERG-Kette entspricht,

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= \frac{N}{4} (2\omega_0 - \varepsilon_p - \tilde{V}) - \tilde{t} \sum_i (d_i^\dagger d_{i+1} + \text{H.c.}) \\ &\quad + \tilde{V} \sum_i (n_i - \frac{1}{2})(n_{i+1} - \frac{1}{2}) \\ &= \frac{N}{4} (2\omega_0 - \varepsilon_p - \tilde{V}) - 2\tilde{t} \sum_i \left( \frac{1}{2} (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+) + \Delta S_i^z S_{i+1}^z \right). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Hierbei gilt  $\tilde{t} = te^{-g^2}$ ,  $\tilde{V} = 2t^2e^{-2g^2}/\omega_0 \sum_{s \neq 0} (2g^2)^s/(s s!)$  und  $\Delta = -\tilde{V}/(2\tilde{t})$ . Die FERMI-Operatoren  $d_i^+$  erzeugen, neben einem Elektron am Ort  $i$ , gleichzeitig eine Gitterverzerrung, indem sie den Schwerpunkt des betreffenden Oszillators verschieben. Sie können somit als Erzeuger und Vernichter sogenannter kleiner Polaronen aufgefaßt werden. Man beachte die Bandverengung durch Renormierung des Hüpfmatrixelements,  $t \rightarrow \tilde{t}$ .

Das XXZ-Spinmodell ist mittels BETHE-Ansatz exakt lösbar [14, 15, 16]. Ausgehend von  $\Delta = 0$  für  $g = 0$  verringert sich  $\Delta$  mit zunehmender Kopplung  $g$ . Am Punkt  $\Delta = -1$ , der den isotrop antiferromagnetischen Fall markiert, findet ein Übergang von einem Spektrum ohne Energielücke zwischen Grund- und angeregten Zuständen zu einem solchen mit Lücke statt. Der Übergang ist von unendlicher Ordnung, genauer vom KOSTERLITZ-THOULESS-Typ.<sup>4</sup> Im fermionischen Bild stellt der Bereich  $\Delta > -1$  eine metallische Phase ohne Energielücke, der Bereich  $\Delta < -1$  eine isolierende Ladungsdichtewellen- (CDW<sup>5</sup>-) Phase dar [30].

Im Gültigkeitsbereich dieser Entwicklung erwartet man also für das HOLSTEIN-Modell, daß Nullpunktsschwingungen des Gitters in der Lage sind, eine PEIERLS-Dimerisierung des Grundzustands zu unterdrücken, sofern die Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  nicht zu stark ist.

In obiger Entwicklung ist auch der Grenzfall  $\omega_0 \rightarrow \infty$  enthalten. Es gilt dann  $\tilde{t} \rightarrow t$  und  $\tilde{V} \rightarrow 0$ , so daß sich (1.6) auf einen einfachen tight-binding Hamiltonian reduziert. Das System ist also für große Frequenz  $\omega_0$  nie dimerisiert.

Weit schwieriger zu behandeln ist der Fall mittlerer Kopplung und Phononfrequenz, genauer  $t \sim \varepsilon_p \sim \omega_0$ . HIRSCH und FRADKIN [3] bedienen sich hier einer world-line Monte-Carlo Technik, um Grundzustandseigenschaften zu simulieren. Für alle betrachteten Frequenzen  $\omega_0$  wird bei endlicher Kopplung  $g_{\text{crit}}$  ein Übergang von einem homogenen zu einem dimerisierten Grundzustand beobachtet, der sich in einem Anwachsen des Phonon-Ordnungsparameters  $D_{\text{ph}}$  äußert,

$$D_{\text{ph}} = \frac{1}{N} \sum_j (-1)^j \langle q_j q_{j+1} \rangle . \quad (1.7)$$

MCKENZIE et al. [6] studieren das HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen mit Hilfe eines GREENS-Funktions Monte-Carlo Verfahrens. Auch sie finden einen Übergang bei endlicher Elektron-Phonon-Kopplung, allerdings weichen die Ergebnisse im Bereich kleiner Frequenz  $\omega_0$  von den in [3] publizierten ab. Außerdem wird durch Untersuchung des Skalenverhaltens von Grundzustandsenergie und Anregungen bezüglich der Systemgröße die metallische Phase als LUTTINGER-Flüssigkeit charakterisiert. Einzelheiten dazu folgen in Abschnitt 1.2.4.

## 1.2.2 Inhomogene Variationelle Lang-Firsov Transformation und Exakte Diagonalisierung

Ein Verfahren, das in Bayreuth zum Studium des Polaron-Problems mit Erfolg in *allen* Parameterbereichen verwendet wurde, ist die Inhomogene Variationelle LANG-FIRSOV Transformation (IMVLF). Es handelt sich dabei um ein Näherungsverfahren, bei dem der phononische Anteil des Hamiltonian durch eine möglichst gut gewählte Variations-Wellenfunktion approximiert und der verbleibende elektronische Anteil exakt gelöst wird. Ausgangspunkt ist eine unitäre Transformation des Hamiltonian (1.1):

$$\tilde{H} = U^+ H U ; \quad U = e^{-S_1} e^{-S_2} . \quad (1.8)$$

<sup>4</sup> Ordnungsparameter verhalten sich am Phasenübergang wie  $\exp(\text{const.}/(g - g_{\text{crit}})^\sigma)$ , d.h. stark singular

<sup>5</sup>Charge Density Wave

Dabei gilt

$$S_1 = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_p\omega_0}} \sum_i \Delta_i (a_i^+ - a_i), \quad (1.9)$$

$$S_2 = -g \sum_i (a_i^+ - a_i) (\bar{\gamma} + \gamma n_i). \quad (1.10)$$

Der Anteil  $S_1$  verschiebt die Gleichgewichtslage jedes Oszillators um  $\Delta_i$ . Der Anteil  $S_2$  bewirkt eine weitere Verschiebung, abhängig von der Fermionbesetzung am Gitterplatz  $i$ . Mit den Parametern  $\Delta_i$  kann also eine statische Gitterverzerrung modelliert werden. Die Parameter  $\bar{\gamma}$  und  $\gamma$  beschreiben im nicht adiabatischen Bereich den polaronischen Effekt, das heißt inwieweit jedes Fermion von einer mitbewegten Verzerrung umgeben ist. Um einen rein elektronischen effektiven Hamiltonian zu erhalten, wird  $\tilde{H}$  über einen komprimierten, kohärenten Zwei-Phononen-Zustand (squeezed two-phonon coherent state) gemittelt:

$$|\Psi_{\text{ph}}\rangle = \exp \left[ \alpha \sum_i (a_i^+ a_i^+ - a_i a_i) \right] |0\rangle. \quad (1.11)$$

Dies ermöglicht eine gewisse Anharmonizität der Gitterschwingungen und sollte im Bereich mittlerer Kopplung und Frequenz insbesondere bei endlicher Teilchendichte eine Rolle spielen. Ein weiterer Variationsparameter ist damit  $\tau^2 = \exp(-4\alpha)$ ,  $\alpha > 0$ . Schließlich erhält man:<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}} &= -te^{-g^2\gamma^2\tau^2} \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + \text{H.c.}) + \varepsilon_p N (\bar{\gamma}^2 + \bar{\gamma}) \\ &+ \frac{N\omega_0}{4} (\tau^2 + \frac{1}{\tau^2}) + (1 - \gamma) \sum_i \Delta_i n_i + \frac{1}{4\varepsilon_p} \sum_i \Delta_i^2 \\ &+ \varepsilon_p (\gamma^2 - \gamma + 2\bar{\gamma}(\gamma - 1)) \sum_i n_i. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Ableiten dieses effektiven Hamiltonian nach den  $(N + 2)$  Variationsparametern ergibt einen Satz von Selbstkonsistenz-Gleichungen. Um einen genäherten Grundzustand zu bestimmen, verfährt man wie folgt: Zu gegebenen Parametern wird  $H_{\text{eff}}$  numerisch diagonalisiert. Die Erwartungswerte für kinetische Energie und Dichte der Fermionen im fermionischen Grundzustand gehen in die Selbstkonsistenz-Gleichungen ein und liefern neue Parameterwerte, die als Ausgangspunkt für die folgende Diagonalisierung dienen. Die Prozedur wird solange wiederholt, bis die Variationsparameter hinreichend genau gegen einen Fixpunkt konvergiert sind. Aus dem fermionischen Grundzustand können unter anderem Korrelationsfunktionen berechnet werden.

Eine andere, rein numerische Methode ist die exakte Diagonalisierung (ED) des vollständigen Hamiltonian (1.1) in einem endlichen HILBERT-Raum. Dabei ist, neben der Beschränkung auf endliche Gitter, natürlich auch ein Abschneiden der unendlichdimensionalen phononischen Basis erforderlich. In einer Besetzungszahldarstellung berücksichtigt man nur Zustände mit maximal  $M$  Phononen. Dies stellt in vielen Fällen kein Problem dar, da Zustände mit *sehr* großen Besetzungszahlen zum Grundzustand kaum beitragen. Indem man den Abschneide-Parameter  $M$  variiert, kann man abschätzen, wie gut der berechnete Zustand gegen den tatsächlichen konvergiert ist.

Als Verfahren zur Diagonalisierung der Hamiltonian (1.1) entsprechenden, großen, dünn besetzten Matrix wird ein sogenannter LANCZOS-Algorithmus eingesetzt

<sup>6</sup>Man benutze mehrfach  $e^A B e^{-A} = \sum [A, B]_k / k!$ , wobei  $[A, B]_{k+1} = [A, [A, B]_k]$  sowie  $[A, B]_0 = B$ , und schiebe an den passenden Stellen  $UU^+ \equiv 1$  ein.

(siehe Anhang B). Man kann damit sehr schnell extremale – insbesondere die niedrigsten – Eigenzustände einer Matrix berechnen, deren Dimension durchaus eine Größenordnung von  $10^9$  erreichen darf. Praktisch begrenzt wird das Verfahren durch Speicherkapazität und Geschwindigkeit aktueller Großrechner.

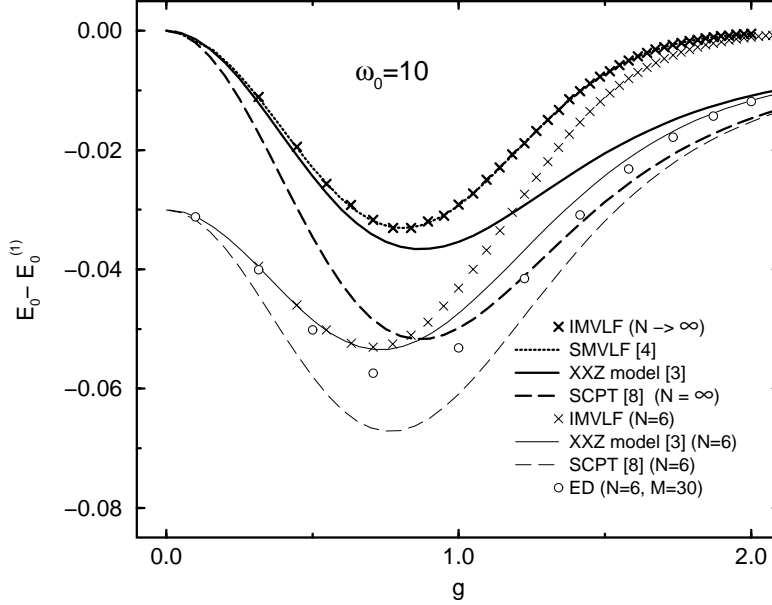


Abbildung 1.2: Vergleich der mit verschiedenen Methoden berechneten Grundzustandsenergien des endlichen ( $N = 6$ ) und unendlichen Systems im antiadiabatischen Fall ( $\omega_0 = 10$ ).

Um die Güte der Variations-Lösung einschätzen zu können, wurden im antiadiabatischen Bereich für die Phononfrequenz  $\omega_0 = 10$  Grundzustandsenergien mit verschiedenen Verfahren berechnet. Für Systeme mit  $N = 6$  Gitterplätzen zeigt Abb. 1.2 Ergebnisse von IMVLF und exakter Diagonalisierung (ED) sowie die Lösung des effektiven XXZ-Modells (1.6). Außerdem wurde ein Ergebnis gewöhnlicher Störungsrechnung zweiter Ordnung (SCPT<sup>7</sup>) aufgenommen. Für die polaronische Banddispersion finden FEHSKE et al. [8]:

$$E_k^{\text{SCPT}} = -\frac{\varepsilon_p}{2} + \tilde{V} - 2\tilde{t} \cos k - \frac{2\tilde{t}^2 e^{-2g^2}}{\omega_0} \left( \sum_{s \neq 0} \frac{g^{2s}}{s!} \right) \cos 2k. \quad (1.13)$$

Halber Bandfüllung entspricht dann eine Grundzustandsenergie pro Gitterplatz von:

$$E_0^{\text{SCPT}} = \frac{\omega_0}{2} - \frac{\varepsilon_p}{4} - \frac{2\tilde{t}}{\pi} + \frac{\tilde{V}}{2}. \quad (1.14)$$

Um Unterschiede zwischen den vier Verfahren erkennbar zu machen, ist in Abb. 1.2 jeweils der Beitrag erster Ordnung,

$$E_0^{(1)} = \frac{\omega_0}{2} - \frac{\varepsilon_p}{4} - \frac{2\tilde{t}}{\pi}, \quad (1.15)$$

<sup>7</sup>Strong Coupling Perturbation Theory

der den größten Teil der Grundzustandsenergie ausmacht, abgezogen. Neben den Daten für das endliche System enthält Abb. 1.2 auch solche für das unendliche. Im Falle von IMVLF handelt es sich um extrapolierte Werte (siehe Abschnitt 1.2.4) beziehungsweise um die analytische Lösung bei Annahme alternierender Gitterverzerrungen  $\Delta_i = (-1)^i \Delta_0$  (SMVLF<sup>8</sup>).

Sowohl im Falle endlicher als auch unendlicher Systemgröße weichen die IMVLF-Daten bei größerer Kopplung  $g$  von den anderen Ergebnissen ab. Da IMVLF Beiträge zur kinetischen Energie nur in nullter Ordnung ( $\tilde{t}$ ) enthält, wird offenbar die Restwechselwirkung zwischen kleinen Polaronen durch die variationelle Lösung unterschätzt (es fehlen inkohärente Prozesse). Davon unabhängig bleibt der Vorteil von IMVLF bestehen, in *allen* Parameterbereichen anwendbar zu sein und vergleichsweise gute Resultate zu liefern.

### 1.2.3 Berechnung des Phasendiagramms

Ein Großteil der Daten zur Charakterisierung des Grundzustands wurde mit IMVLF für endliche Systeme von  $N = 6, 8, \dots, 16$  Gitterplätzen bei halber Füllung berechnet. Bei ungerader Anzahl von Fermionen werden periodische, bei gerader antiperiodische Randbedingungen benutzt. Diese Wahl kompensiert die Phasenfaktoren  $(-1)$ , die beim 'Umklappen' eines Fermions vom letzten zum ersten Gitterplatz entstehen, und sorgt dafür, daß der Grundzustand eindeutig (nicht entartet) ist. Andernfalls findet bei gerader Fermionenzahl kein Phasenübergang statt.

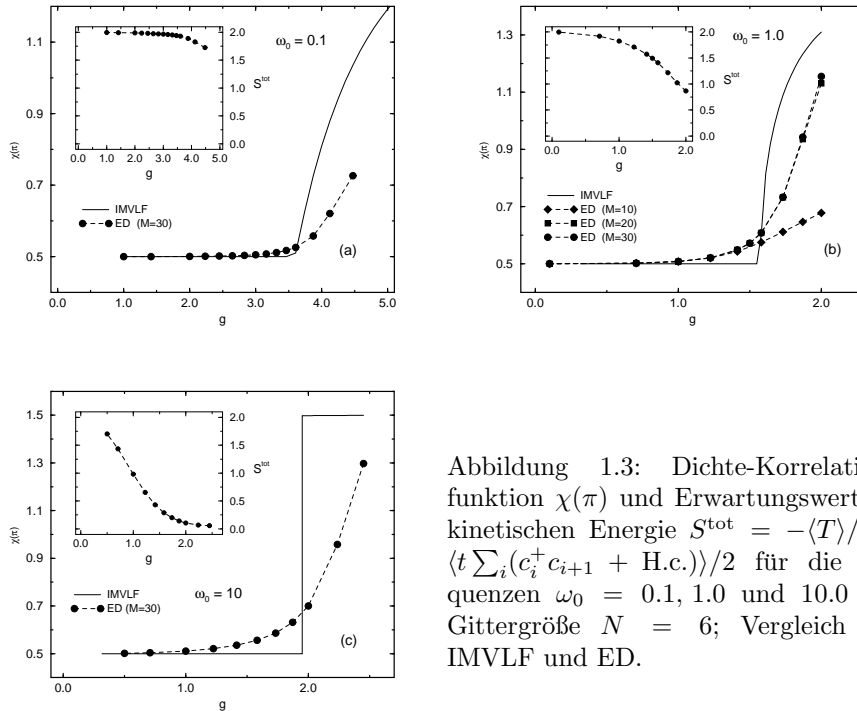


Abbildung 1.3: Dichte-Korrelationsfunktion  $\chi(\pi)$  und Erwartungswert der kinetischen Energie  $S^{\text{tot}} = -\langle T \rangle / 2 = \langle t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.}) \rangle / 2$  für die Frequenzen  $\omega_0 = 0.1, 1.0$  und  $10.0$  und Gittergröße  $N = 6$ ; Vergleich von IMVLF und ED.

Um die Ladungsdichtewellen-Phase (CDW) zu charakterisieren, wird als Ord-

<sup>8</sup>Staggered Modified Variational Lang-Firsov Transformation

nungsparameter die Dichte-Korrelationsfunktion

$$\chi(q) = \text{Re} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{iq(r_i - r_j)/a} \langle n_j n_k \rangle \right] \quad (1.16)$$

für  $q = \pi$  im Grundzustand berechnet ( $a$  bezeichnet die Gitterkonstante). Für kleine Systeme können die Daten des variationellen Verfahrens mit denen der exakten Diagonalisierung verglichen werden, größere Systeme sind nur IMVLF zugänglich. Wie Abb. 1.3 veranschaulicht, wächst  $\chi(\pi)$  für beide Verfahren ab einer gewissen kritischen Elektron-Phonon-Kopplung stark an. Der exakte Grundzustand erfordert mit wachsender Kopplung zunehmend mehr Phononen. In Abb. 1.3 (b) ist  $\chi(\pi)$  für unterschiedlichen Phonon-Abschneideparameter  $M$  aufgetragen, erst die Daten mit 20 bis 30 Phononen sind vergleichbar.

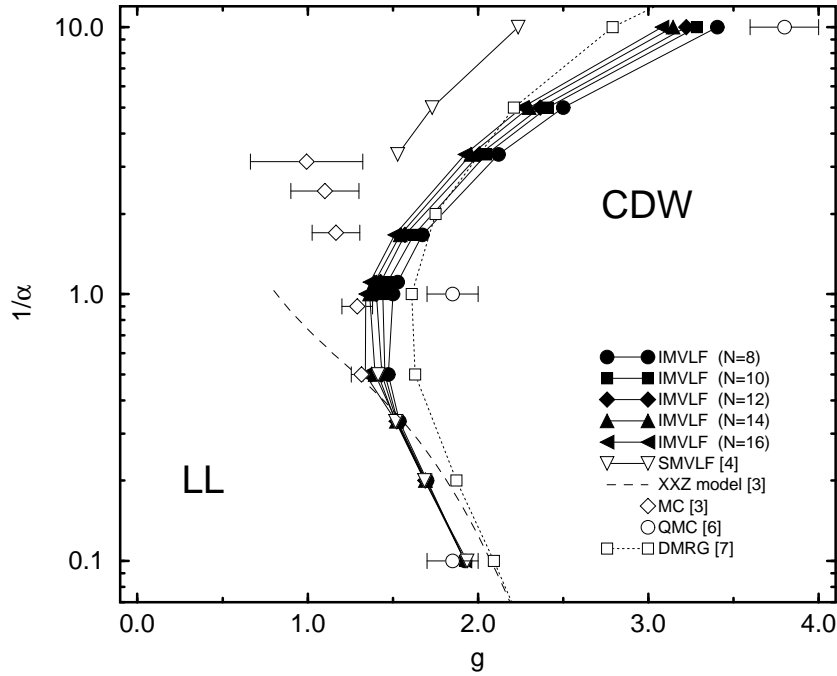


Abbildung 1.4: Grundzustands-Phasendiagramm des Holstein-Modells spinloser Fermionen bei Halbfüllung; Vergleich eigener und publizierter Daten anderer Autoren.

Auffällig ist die unterschiedliche Art des Anwachsens von  $\chi(\pi)$ . Während das exakte Verfahren eher stetig von einer zur anderen Phase wechselt, zeigt IMVLF einen abrupten Übergang. Für große Phononfrequenz  $\omega_0$  springt  $\chi(\pi)$  sogar von Null auf einen endlichen Wert. Dies ist eindeutig ein Effekt des variationellen Zugangs. Bei großer Frequenz  $\omega_0$  besitzt die variationelle Energie  $E(\{\Delta_i\}, \gamma, \bar{\gamma}, \tau^2)$  verschiedene lokale Minima. Die Iteration wird deshalb mit unterschiedlichen Konfigurationen der Parameter  $(\{\Delta_i\}, \gamma, \bar{\gamma}, \tau^2)$  gestartet und der Zustand niedrigster Energie als variationeller Grundzustand akzeptiert, so daß durchaus sprunghaftes Verhalten möglich ist.

Wie man bei Halbfüllung erwarten mag, konvergiert IMVLF zu zwei Arten von Grundzuständen, entweder sind alle  $\Delta_i$  identisch Null, oder sie alternieren  $\Delta_i = (-1)^i \Delta_0$ . Letzteres entspricht genau dem Ansatz von ZHENG et al. [4]. Mit alternierender Gitterverzerrung ist der effektive Hamiltonian (1.12) analytisch lösbar (man erinnere sich des oben beschriebenen Grenzfalls  $\omega_0 \rightarrow 0$ ) und kann auch für unendliche Systemgröße untersucht werden. Für kleine Frequenz  $\omega_0 \lesssim 1$  unterscheidet sich das Verhalten des Ordnungsparameters  $\chi(\pi)$  im unendlichen System vom Falle endlicher Gittergröße. Die variationelle Lösung ist dann eher mit den exakten Daten vergleichbar. Statt scharf abzuknicken, wächst  $\chi(\pi)$  stetig an. Für große Frequenz  $\omega_0$  springt der Ordnungsparameter nach wie vor. Unter diesen Umständen scheuen sich ZHENG et al. [4], genauere Angaben über Art und Lage des Phasenübergangs zu machen, da reale Eigenschaften des Modells und variationelle Artefakte schlecht getrennt werden können. Wie jedoch der Vergleich mit exakter Diagonalisierung gezeigt hat, scheint zumindest die Lage des Übergangs von der metallischen zur CDW-Phase mittels des Variationsansatzes recht gut bestimmbar zu sein.

Das resultierende Phasendiagramm ist in Abb. 1.4 gegeben. Wie die Gegenüberstellung von eigenen Ergebnissen und denen anderer Autoren zeigt, stimmen im Bereich großer Phononfrequenz  $\omega_0$  alle Daten sehr gut überein. Für kleine Frequenz hingegen ergeben die beiden Monte-Carlo Verfahren unterschiedliche kritische Kopplungen  $g_{\text{crit}}$ . Hier werden durch IMVLF die Daten von MCKENZIE et al. [6] gestützt. Sehr erfreulich ist auch die gute Übereinstimmung mit erst jüngst veröffentlichten DMRG<sup>9</sup>-Ergebnissen von BURSILL et al. [7], die als Kriterium für den Phasenübergang nicht das Verhalten eines Ordnungsparameters, sondern die Kreuzung zweier niedriger Anregungsniveaus benutzen. Die Daten zur variationellen Lösung im unendlichen System (SMVLF), wie sie Abb. 1.4 zeigt, stammen aus eigenen Rechnungen.

Im Hinblick auf die differierenden Resultate ist anzumerken, daß  $g_{\text{crit}}$  im Grenzfall  $\omega_0 \rightarrow 0$  stets gegen Null geht. Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden betreffen also nur den Grad der Konvergenz. Die gewählte Skalierung in Abb. 1.4 mag dies betonen.

### 1.2.4 Charakterisierung der metallischen Phase als Luttinger-Flüssigkeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß das HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen bei hinreichend kleiner Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  einen metallischen Grundzustand ohne Anregungslücke besitzt. Laut HALDANES 'LUTTINGER-Liquid' Hypothese [23, 24] sollte diese Phase zur gleichen Universalitätsklasse wie das TOMONAGA-LUTTINGER-Modell [25, 26] wechselwirkender, spinloser Fermionen gehören. Die Tieftemperatur-Eigenschaften der metallischen Phase sollten also durch ein effektives LUTTINGER-Modell mit zwei Parametern,  $u_\rho$  und  $K_\rho$ , beschreibbar sein.  $u_\rho$  bezeichnet die Geschwindigkeit von Ladungsanregungen beziehungsweise renormierte FERMI-Geschwindigkeit,  $K_\rho$  ist die renormierte effektive Kopplungskonstante oder Steifigkeit. Wichtige Eigenschaften des LUTTINGER-Modells, die es von einer normalen FERMI-Flüssigkeit unterscheiden, sind die Abwesenheit von Quasiteilchenanregungen an der FERMI-Fläche und die Tatsache, daß alle Korrelationsfunktionen nicht-universelle Exponenten beinhalten, die allein durch  $K_\rho$  ausgedrückt werden können. Für freie Fermionen ist  $K_\rho = 1$ , attraktive oder repulsive Wechselwirkungen ergeben  $K_\rho > 1$  beziehungsweise  $K_\rho < 1$ .

Zur Bestimmung der Konstanten  $u_\rho$  und  $K_\rho$  können allgemeine Skaleneigenschaften von Grundzustands- und Anregungsenergien in konform invarianten Systemen mit  $N$  Gitterplätzen herangezogen werden. So sollte für eine LUTTINGER-

---

<sup>9</sup>Dichtematrix-Renormierungsgruppe

Flüssigkeit spinloser Fermionen in niedrigster Ordnung in  $N$  gelten [6, 27, 28, 29, 24]:

$$\frac{E_0(N)}{N} = \epsilon_\infty - \frac{\pi u_\rho}{6N^2}, \quad (1.17)$$

$$E_{\pm 1}(N) - E_0(N) = \frac{\pi u_\rho}{2K_\rho N}. \quad (1.18)$$

Hier bezeichnet  $E_0(N)$  die Grundzustandsenergie des halbgefüllten  $N$ -Platz-Systems,  $\epsilon_\infty$  die Grundzustandsenergie pro Gitterplatz des unendlichen Systems und  $E_{\pm 1}(N)$  die Grundzustandsenergie eines Systems, dessen Füllung sich um  $\pm 1$  von Halbfüllung unterscheidet.

MCKENZIE et al. [6] passen ihre Monte-Carlo Daten an diese Formeln an und finden recht gute Übereinstimmung. Es liegt also nahe, auch die mittels IMVLF errechneten Energien bezüglich ihres Skalenverhaltens zu untersuchen. Die Ergebnisse exakter Diagonalisierung können hingegen nicht berücksichtigt werden, da einerseits nur wenige Systemgrößen zugänglich sind, und andererseits die Energien nach *zwei* Parametern, Gittergröße  $N$  und Phonon-Abschneideparameter  $M$ , skalieren.

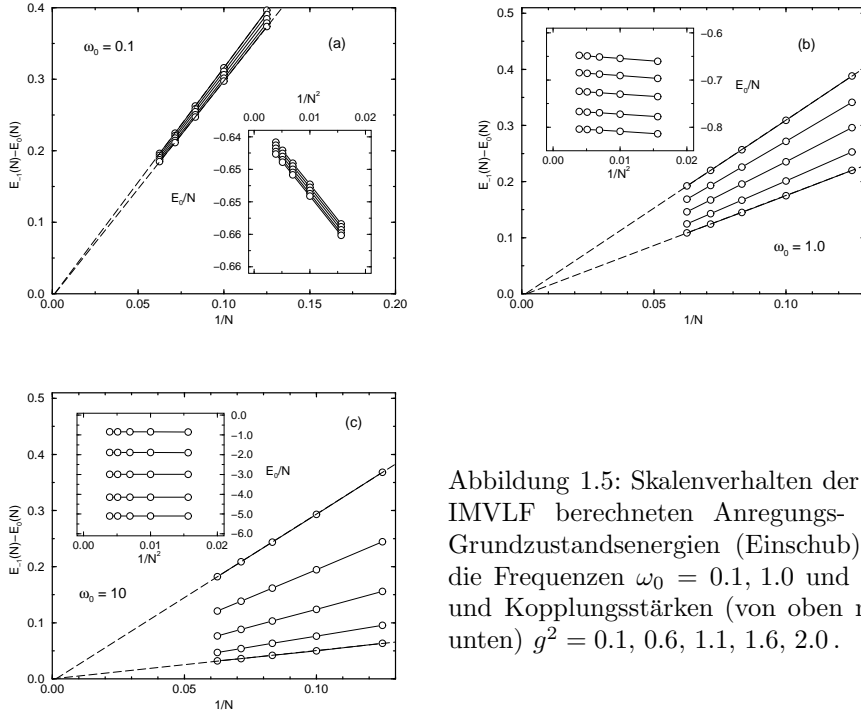


Abbildung 1.5: Skalenverhalten der mit IMVLF berechneten Anregungs- und Grundzustandsenergien (Einschub) für die Frequenzen  $\omega_0 = 0.1, 1.0$  und  $10.0$  und Kopplungsstärken (von oben nach unten)  $g^2 = 0.1, 0.6, 1.1, 1.6, 2.0$ .

Wie Abb. 1.5 für eine Auswahl von Frequenzen  $\omega_0$  und Kopplungen  $g$  illustriert, sind die Skalen-Relationen (1.17,1.18) in allen Parameterbereichen sehr gut erfüllt. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß die IMVLF-Lösungen zu den Energien  $E_{\pm 1}(N)$  inhomogene Verzerrungsfelder  $\{\Delta_i\}$  beinhalten. Im Gegensatz zum halbgefüllten Fall ist also eine analytische Lösung durch Ansatz alternierender statischer Verzerrung nicht mehr möglich.

Davon ausgehend, können im nächsten Schritt die Konstanten  $u_\rho$  und  $K_\rho$  angepaßt werden. In Abb. 1.6 werden die Ergebnisse für die drei Frequenzen  $\omega_0 = 0.1, 1.0$  und  $10.0$  und eine Vielzahl verschiedener Kopplungen  $g$  zusammengefaßt. Daneben sind für große Frequenz  $\omega_0 = 10$  auch die entsprechenden Werte des effektiven



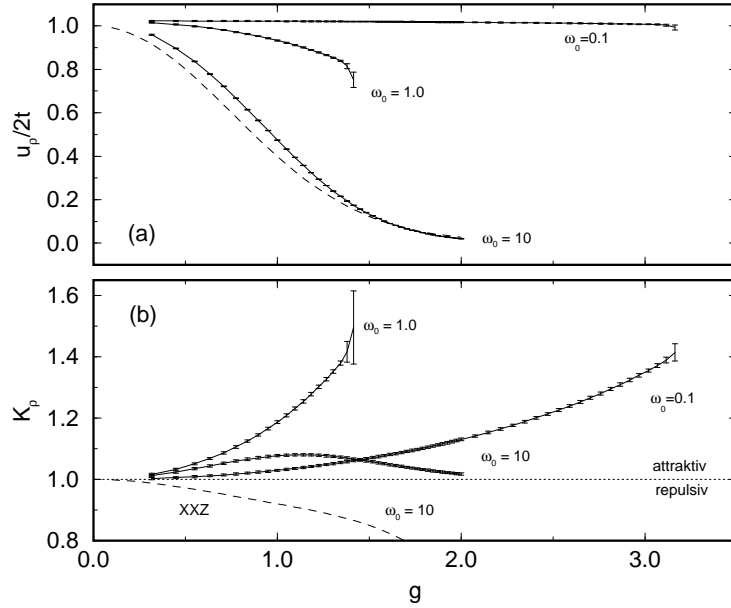


Abbildung 1.6: Aus dem Skalenverhalten bestimmte Luttinger-Liquid Parameter  $u_\rho$  und  $K_\rho$  als Funktion von  $g$ ; die gestrichelte Linie bezeichnet die entsprechenden Werte für das effektive XXZ-Modell (1.6).

XXZ-Modells (1.6) eingetragen. Nach HALDANE [23] gilt:

$$u_\rho = \pi \tilde{t} \frac{\sin \mu}{\mu} \quad \text{und} \quad K_\rho = \frac{1}{2(1 - \frac{\mu}{\pi})}, \quad \text{mit} \quad \cos \mu = \frac{\tilde{V}}{2\tilde{t}}. \quad (1.19)$$

Die Fehlerbalken in Abb. 1.6 markieren den statistischen Fehler der Regression. Das drastische Anwachsen des Fehlers an den Enden der Kurven zeigt, daß die Skalen-Relationen nicht länger gelten, sobald die Kopplung den kritischen Wert  $g_{\text{crit}}$  überschreitet, das heißt sobald das System in die CDW-Phase wechselt.

Es stellt sich heraus, daß die mittels IMVLF berechnete Geschwindigkeit der Ladungsanregungen  $u_\rho$  sehr gut mit den Ergebnissen von MCKENZIE et al. [6] und denjenigen zum XXZ-Modell übereinstimmt. Interessant erscheint auch ein Vergleich mit dem Erwartungswert der kinetischen Energie (erster Term des Hamiltonian (1.1) ) im Grundzustand, der mittels exakter Diagonalisierung berechnet und in Abb. 1.3 (Einschub) aufgetragen ist. Im anti-adiabatischen Fall tritt vor dem Übergang zur CDW-Phase eine starke Bandverengung auf, das heißt das polaronische Hüpfen wird mit zunehmender Kopplung  $g$  erheblich eingeschränkt. Im adiabatischen Fall ist ein solcher Effekt dagegen kaum zu beobachten.

Die renormierte Kopplungskonstante  $K_\rho$  ist in Abb. 1.6 stets größer als Eins, entspricht also attraktiver Wechselwirkung. Im anti-adiabatischen Bereich (also für  $\omega_0 = 10$ ) steht dies im Widerspruch zu den Resultaten von MCKENZIE et al. [6] und den abgebildeten Werten für das XXZ-Modell, die stets kleiner als Eins sind. Außerdem sollte bei Annäherung an die kritische Kopplung  $K_\rho \rightarrow \frac{1}{2}$  gelten, dies ist eine universelle Aussage für KOSTERLITZ-THOULESS-Übergänge in eindimensionalen Fermionsystemen [30, 31]. Es ist deshalb anzunehmen, daß das variationelle

Verfahren in diesem Falle versagt. Die Skalen-Relationen gelten sehr wohl, die daraus abgeleitete renormierte Kopplung  $K_\rho$  entspricht jedoch nicht den Erwartungen und bekannten Ergebnissen für das HOLSTEIN-Modell.

## 1.3 Optische Anregungen

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten meist Grundzustandseigenschaften des HOLSTEIN-Modells spinloser Fermionen diskutiert wurden, sollen im folgenden Anregungen aus dem Grundzustand betrachtet werden. Mittels Linearer Antwort-Theorie wird die optische Leitfähigkeit in verschiedenen Parameterbereichen des Modells berechnet.

Im ersten Abschnitt werden kurz der Formalismus der Linearen Antwort-Theorie und die benutzten Rechenmethoden vorgestellt, im zweiten die numerischen Resultate zusammengefaßt.

### 1.3.1 Lineare Antwort-Theorie und Summenregeln

Im Rahmen der Linearen Antwort-Theorie wird die Reaktion eines Systems auf eine von außen angelegte Störung näherungsweise berechnet, indem man nur Effekte berücksichtigt, die proportional zur ersten Ordnung in der Störung sind – deshalb das Attribut *linear*.

Im Falle des HOLSTEIN-Modells, also eines Modells in dem Elektronen eine Rolle spielen, interessiert man sich für den durch ein äußeres elektrisches Feld verursachten Strom. Zuerst sollen deshalb der quantenmechanische Stromoperator und die Ankopplung des Modells an ein elektrisches Feld abgeleitet werden.

Aus dem Hamiltonian eines Elektrons der Ladung  $-e$  in einem beliebigen Feld,

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 - e\Phi, \quad (1.20)$$

läßt sich das Vektorpotential  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  durch eine Eichtransformation formal eliminieren und auf die Wellenfunktionen in Form eines Phasenfaktors übertragen:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\lambda, \quad \psi \rightarrow e^{-ie\lambda/c}\psi, \quad \Phi \rightarrow \Phi - \frac{1}{c}\dot{\lambda} \quad \text{und} \quad \lambda(\mathbf{x}) = - \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{x}') \cdot d\mathbf{x}'. \quad (1.21)$$

Speziell für den elektronischen Anteil des HOLSTEIN-Modells (1.1) ergibt dies:

$$\begin{aligned} t_{lm}(\mathbf{A}) &= \int \overline{\phi_l} \left( \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 \right) \phi_m d^3x \\ &= \int \overline{e^{ie \int^{\mathbf{x}} \mathbf{A}/c} \phi_l} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} e^{ie \int^{\mathbf{x}} \mathbf{A}/c} \phi_m d^3x \\ &\simeq e^{-ie(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m)\mathbf{A}/c} t_{lm} \quad \text{falls } \mathbf{A} \text{ langsam variiert,} \end{aligned} \quad (1.22)$$

wobei  $\phi_l$  einen Satz von WANNIER-Funktionen bezeichnet. Mit  $a$  als Gitterkonstante und  $A$  als der Projektion des Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  auf die Kettenachse, lautet also der tight-binding Anteil des HOLSTEIN-Modells im Feld:

$$H_{\text{TB}} = -t \sum_l (c_l^\dagger c_{l+1} e^{ieaA/c} + \text{H.c.}). \quad (1.23)$$

Die beiden anderen Terme von (1.1), Elektron-Phonon-Kopplung und harmonisches Gitter, sind invariant unter der Eichtransformation. Da beim HOLSTEIN-Modell die Phononen an die lokale Elektronendichte koppeln und  $a$  als konstant angesehen werden kann, treten im Stromoperator keine zusätzlichen Beiträge, beispielsweise

infolge alternierender Gitterkonstante  $a$  beziehungsweise Matrixelements  $t$  (vergleiche [32]), auf. Der reale Strom im System ist  $j^{\text{tot}} = -e\dot{x}$ . Mit  $\dot{x} = \frac{c}{e} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{A}}$  und unter Vernachlässigung von Termen höherer als linearer Ordnung in  $\mathbf{A}$  ergibt sich für den Operator des realen Stroms:<sup>10</sup>

$$j^{\text{tot}} \simeq \underbrace{ieat \sum_l (c_l^+ c_{l+1} - c_{l+1}^+ c_l)}_j - \underbrace{(ea)^2 t \sum_l (c_l^+ c_{l+1} + c_{l+1}^+ c_l)}_{-T} \frac{A}{c}. \quad (1.24)$$

Im nächsten Schritt wird der von Potential  $A$  und Zeit<sup>11</sup>  $t$  abhängige Erwartungswert  $\langle \psi(t) | j^{\text{tot}} | \psi(t) \rangle$  berechnet. Im Falle des ersten Terms von (1.24) ist es zweckmäßig,  $\langle \psi(t) | j | \psi(t) \rangle$  durch die Strom-Strom-Korrelation auszudrücken, das heißt eine KUBO-Formel abzuleiten. Geht man zunächst zur Wechselwirkungsdarstellung – symbolisiert durch  $\wedge$  – über und berechnet die gestörte Wellenfunktion in niedrigster Ordnung,

$$|\hat{\psi}(t)\rangle = |\hat{\psi}(-\infty)\rangle + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' \hat{V}(t') |\hat{\psi}(-\infty)\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' \hat{V}(t') |\psi_0\rangle, \quad (1.25)$$

so ergibt sich, indem man für die Störung  $\hat{V} = -\hat{j}A/c$  (vergleiche (1.23)) einsetzt und annimmt, daß der Erwartungswert von  $j$  im Grundzustand  $|\psi_0\rangle$  des ungestörten Hamiltonian (1.1) verschwindet:

$$\begin{aligned} \langle j(t) \rangle &= \langle \psi_0 | \hat{j}(t) | \psi_0 \rangle + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t dt' \langle \psi_0 | [\hat{j}(t), \hat{V}(t')] | \psi_0 \rangle \\ &= i \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t-t') \langle \psi_0 | [\hat{j}(t), \hat{j}(t')] | \psi_0 \rangle \frac{A(t')}{c}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Gleichung (1.26) stellt die gesuchte KUBO-Formel dar. Für den zweiten Term in (1.24) erhält man als linearen Beitrag in  $A$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \frac{(ea)^2}{c} TA(t) | \psi(t) \rangle &\simeq \langle \psi_0 | e^{iH_0 t} \frac{(ea)^2}{c} TA(t) e^{-iH_0 t} | \psi_0 \rangle \\ &= (ea)^2 \langle \psi_0 | T | \psi_0 \rangle \frac{A(t)}{c}, \end{aligned} \quad (1.27)$$

wobei  $H_0$  den reinen tight-binding Hamiltonian, also die nullte Ordnung von  $H_{\text{TB}}$  in  $A$ , meint.

Die optische Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega) = \frac{\nu_{\perp} \langle j^{\text{tot}}(\omega) \rangle}{NaE(\omega)} \quad (1.28)$$

ist durch die FOURIER-Transformierten von totaler Stromdichte und elektrischem Feld definiert, wobei das Feld über  $E(\omega) = i\omega A(\omega)/c$  mit dem Vektorpotential  $A$  zusammenhängt. Nimmt man an, daß sich ein dreidimensionales Material aus parallel angeordneten, isolierten Ketten zusammensetzt, so soll  $\nu_{\perp}$  die Dichte dieser Ketten senkrecht zu ihren Achsen, also ihre Anzahl pro Einheitsfläche bezeichnen.  $Na$  ist die Kettenlänge. Um  $\sigma(\omega)$  der Numerik zugänglich zu machen, ist es notwendig, die Strom-Strom-Korrelationsfunktion in (1.26) spektral nach Eigenfunktionen  $|\psi_n\rangle$  des

<sup>10</sup> In diesem Abschnitt wird durchweg Coulomb-Eichung benutzt, d.h.  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  und  $\mathbf{p}$  vertauscht mit  $\mathbf{A}$

<sup>11</sup> Im folgenden bezeichnet  $t$  üblicherweise die Zeit, nicht das Hüpfmatrixelement. Im einzelnen wird dies aus dem Zusammenhang klar.

ungestörten Hamiltonian zu zerlegen, das heißt zwischen Produkte von Stromoperatoren die Identität  $1 = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$  einzuschieben. Aus (1.27) und (1.26) ergibt sich auf diese Weise:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{\nu_{\perp}}{Na} \left[ \frac{(ea)^2}{i\omega} \langle\psi_0|T|\psi_0\rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\omega} \sum_n |\langle\psi_0|j|\psi_n\rangle|^2 \int_0^{\infty} d\tau (e^{i(\omega-\omega_n)\tau} - e^{i(\omega+\omega_n)\tau}) \right], \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{reg}}(\omega) &= \text{Re}(\sigma(\omega)) \\ &= \frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \sum_n \frac{|\langle\psi_0|j|\psi_n\rangle|^2}{\omega} (\delta(\omega - \omega_n) - \delta(\omega + \omega_n)), \end{aligned} \quad (1.30)$$

wobei  $\omega_n = E_n - E_0$  die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist. Der Realteil der Leitfähigkeit – auch regulärer Anteil genannt – hat in (1.30) die allgemeine Form einer Spektralfunktion. Zur Berechnung derartiger Größen existieren effiziente Algorithmen, beispielsweise wird in Bayreuth seit längerem eine Kombination aus CHEBYSHEV-Rekursion und Maximum-Entropie-Methode erfolgreich benutzt (siehe Anhang B).

Bei der Berechnung von Korrelationsfunktionen ist es oft hilfreich, Summenregeln zu kennen, anhand derer Ergebnisse auf ihre Konsistenz geprüft werden können. Für den Realteil der optischen Leitfähigkeit kann im Falle des HOLSTEIN-Modells die sogenannte *f-Summenregel*

$$\int_0^{\infty} \text{Re}(\sigma(\omega)) d\omega = -\frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \frac{(ea)^2}{2} \langle\psi_0|T|\psi_0\rangle \quad (1.31)$$

gezeigt werden (analog zu [33]). Ausgangspunkt seien die Operatoren

$$\begin{aligned} x &= \sum_l lan_l \quad \text{Ortsoperator,} \\ j &= ieat \sum_l (c_l^{\dagger} c_{l+1} - c_{l+1}^{\dagger} c_l) \quad \text{Strom,} \\ T &= -t \sum_l (c_l^{\dagger} c_{l+1} + c_{l+1}^{\dagger} c_l) \quad \text{kinetische Energie.} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Für diese gelten die Vertauschungsrelationen

$$ie[x, H] = j \quad \text{und} \quad ie[x, j] = -(ea)^2 T, \quad (1.33)$$

wobei  $H$  durch (1.1) gegeben ist. Kurze Rechnung beweist die Summenregel (1.31):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d\omega \text{Re}(\sigma(\omega)) &= \frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \sum_n \frac{|\langle\psi_0|j|\psi_n\rangle|^2}{\omega_n} \\ &= \frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \frac{ie}{2} \sum_n \frac{\langle\psi_0|[x, H]|\psi_n\rangle\langle\psi_n|j|\psi_0\rangle + \langle\psi_0|j|\psi_n\rangle\langle\psi_n|[x, H]|\psi_0\rangle}{\omega_n} \\ &= \frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \frac{ie}{2} \langle\psi_0|[x, j]|\psi_0\rangle = -\frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \frac{(ea)^2}{2} \langle\psi_0|T|\psi_0\rangle. \end{aligned}$$

Es muß jedoch angemerkt werden, daß diese Ableitung so nur bei offenen Randbedingungen gilt. Bei periodischen Randbedingungen, das heißt wenn die Kette zum Ring geschlossen wird, ist  $x$  nur modulo Zahl der Gitterplätze  $N$  definiert. Der in (1.32) auftretende Index  $l$  ist also keine normale Zahl, sondern Element

der entsprechenden zyklischen Gruppe. Die gesamten Überlegungen zur optischen Leitfähigkeit gestalten sich in diesem Falle komplizierter, insbesondere kann ein endlicher sogenannter DRUDE-Anteil  $D$  auftreten, der die Antwort des Systems auf ein zeitlich konstantes Feld beschreibt. Für den Realteil der Leitfähigkeit bedeutet dies [35]:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\sigma(\omega)) &= \frac{\nu_{\perp}\pi}{Na} \left( D \delta(\omega) + \sum_n \frac{|\langle \psi_0 | j | \psi_n \rangle|^2}{\omega} (\delta(\omega - \omega_n) - \delta(\omega + \omega_n)) \right) \\ D &= (ea)^2 \langle \psi_0 | -T | \psi_0 \rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | j | \psi_n \rangle|^2}{\omega_n}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Nachfolgend soll hauptsächlich von  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  im Sinne der Definition (1.30) die Rede sein.

### 1.3.2 Optische Leitfähigkeit in verschiedenen Parameterbereichen

Wie in Abschnitt 1.2 gezeigt, tritt im HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen (1.1) in Abhängigkeit von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  ein Übergang von einem metallischen zu einem isolierenden Grundzustand auf. Durch Betrachtung der optischen Leitfähigkeit, die experimentell zum Beispiel durch Reflektivitätsmessungen zugänglich ist, lassen sich diese beiden Phasen näher charakterisieren.

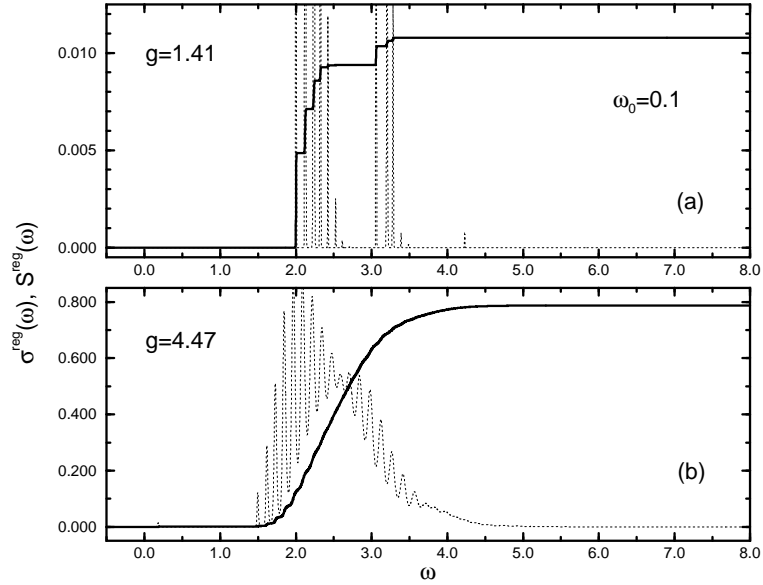


Abbildung 1.7: Regulärer Anteil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  (gepunktete Linie) und integriertes spektrales Gewicht  $S^{\text{reg}}(\omega)$  (volle Linie) in der metallischen (a) und der CDW-Phase (b) bei niedriger Frequenz  $\omega_0 = 0.1$ .

Hierzu wird für ein System von 6 Gitterplätzen die optische Leitfähigkeit im HOLSTEIN-Modell bei Halbfüllung für eine Reihe von Frequenzen  $\omega_0$  und Elektron-

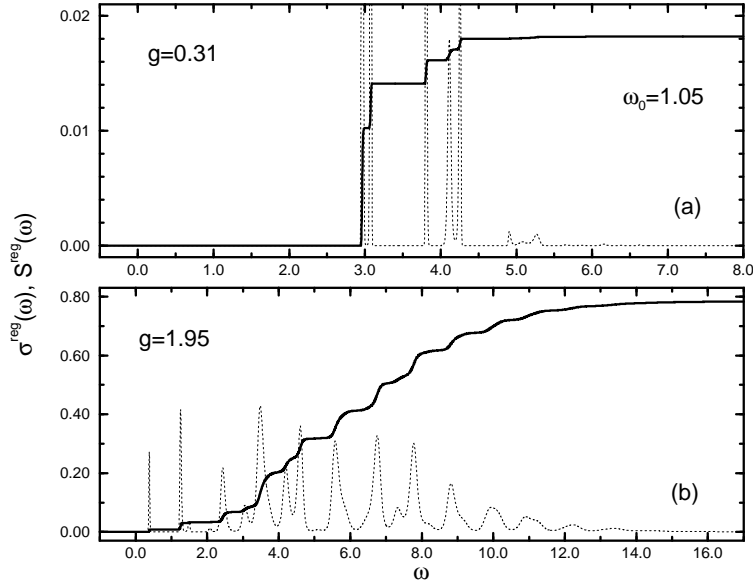


Abbildung 1.8: Regulärer Anteil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  (gepunktete Linie) und integriertes spektrales Gewicht  $S^{\text{reg}}(\omega)$  (volle Linie) in der metallischen (a) und der CDW-Phase (b) bei mittlerer Frequenz  $\omega_0 = 1.05$ .

Phonon-Kopplungen  $\varepsilon_p$  berechnet. Benutzt werden dabei periodische Randbedingungen und ein Phonon-Abschneideparameter von  $M = 30$ . Größere Systeme sind der Rechnung, speziell in der CDW-Phase, schwer zugänglich, da dort auch der Grundzustand zur Modellierung der Dimerisierung hohe Phonon-Besetzungszahlen erfordert und der HILBERT-Raum entsprechend groß wird.

Die Abbildungen 1.7 bis 1.9 zeigen den regulären Teil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  sowie das integrierte spektrale Gewicht

$$S^{\text{reg}}(\omega) = \int_0^\omega d\omega' \sigma^{\text{reg}}(\omega') \quad (1.35)$$

für die Phonon-Frequenzen  $\omega_0 = 0.1, 1.05$  und  $10$  jeweils in der metallischen und der CDW-Phase.

Innerhalb einer Phase ähneln sich die Spektren für die verschiedenen Frequenzen recht stark, gleichgültig, ob sie eher dem adiabatischen oder anti-adiabatischen Bereich zuzuordnen sind.

Die Leitfähigkeit der metallischen Phase (Teil (a) der Abbildungen 1.7 bis 1.9) wird durch ein Muster von Absorptionsspitzen bestimmt. Diese lassen sich leicht anhand der elektronischen Struktur des endlichen Systems verstehen. Betrachtet man ein reines tight-binding Band nichtwechselwirkender Fermionen,  $\epsilon_k = -2t \cos k$ , das mit drei Teilchen gefüllt ist, so lauten die möglichen Energieniveaus und zugehörigen Impulse:

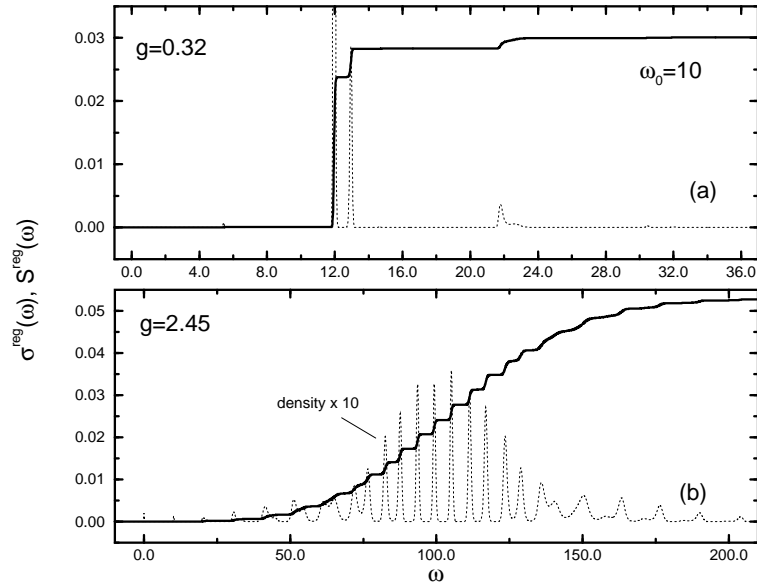


Abbildung 1.9: Regulärer Anteil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  (gepunktete Linie) und integriertes spektrales Gewicht  $S^{\text{reg}}(\omega)$  (volle Linie) in der metallischen (a) und der CDW-Phase (b) bei hoher Frequenz  $\omega_0 = 10$ .

$E/t$	$k/\frac{\pi}{3}$ (Entartung)
-4	0
-2	-1, 1 und 3 ( $2\times$ )
-1	-2 ( $2\times$ ) und 2 ( $2\times$ )
0	0 und 3
1	-1 ( $2\times$ ) und 1 ( $2\times$ )
2	-2, 0 ( $2\times$ ) und 2
4	3

Anwendung des Stromoperators auf den Grundzustand des tight-binding Modells ergibt Null, das heißt  $\sigma^{\text{reg}}(\omega)$  verschwindet identisch.<sup>12</sup> Im HOLSTEIN-Modell hingegen tragen Phononen zum Grundzustand bei, so daß die gleichzeitige Anregung eines Elektrons und eines oder mehrerer Phononen zum Impulsausgleich möglich ist. Anregungen erfolgen nur in Zustände, die, wie der Grundzustand des HOLSTEIN-Modells bei Halbfillung, dem Sektor  $k = 0$  angehören. Das Absorptionsspektrum der metallischen Phase repräsentiert also genau die aufgelisteten Niveaus des tight-binding Modells zuzüglich ein oder mehrerer Phononen der Frequenz (das heißt Energie)  $\omega_0$ . Da Mehrelektronenprozesse unwahrscheinlicher sind, werden hauptsächlich die beiden unteren elektronischen Niveaus angeregt. Die beobachtete Lücke im Absorptionsspektrum der metallischen Phase ist somit ein reiner Effekt der endlichen Systemgröße. Für ein unendliches System würde man eine Absorption *ohne* Anregungslücke erwarten.

Die Intensität der jeweiligen phononischen Satelliten gibt Hinweise auf die Phononverteilung im Grundzustand, das heißt auf das Gewicht von Phononzuständen

<sup>12</sup> Man beachte, daß der Stromoperator den Impuls erhält.

der Besetzungszahl  $m$ . Zum Vergleich zeigt Abb. 1.10 den im Grundzustand berechneten Erwartungswert der Phonon-Besetzungszahl (siehe [34], Gleichung (A9)). Die beobachtete Verteilung kommt einer POISSON-Verteilung recht nahe. Dies erinnert an das Independent-Boson-Modell

$$H = c^+ c \left[ \epsilon_c + \sum g(a_i^+ + a_i) \right] + \omega_0 \sum a_i^+ a_i, \quad (1.36)$$

bei dem exakt gezeigt werden kann, daß die Phononverteilung im Grundzustand einer POISSON-Verteilung entspricht [36].

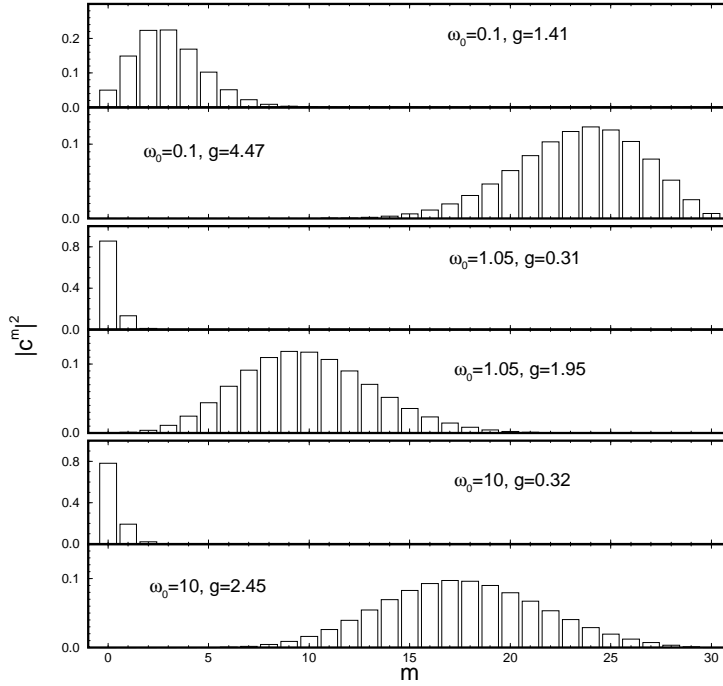


Abbildung 1.10: Phononverteilung im Grundzustand für die Parameter in Abb. 1.7 – 1.9.

Im Bereich großer Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  bietet sich ein gänzlich anderes Bild der optischen Absorption. Grund- und angeregte Zustände sind durch starke Korrelation des elektronischen und phononischen Subsystems gekennzeichnet. Man erwartet eine Energielücke zwischen Grundzustand und ersten Anregungen, das heißt nunmehr sollten die in den Abbildungen 1.7 (b) bis 1.9 (b) erkennbaren Lücken im Spektrum auch im unendlichen System Bestand haben. Das oberhalb der Lücke beobachtete breite Absorptionsband wird durch Multi-Phonon-Prozesse dominiert, noch deutlicher als in der metallischen Phase tritt der Bezug zur Phononverteilung im Grundzustand, Abb. 1.10, zutage. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der integrierten spektralen Dichte  $S^{\text{reg}}(\infty)$  bei schwacher beziehungsweise starker Elektron-Phonon-Kopplung, daß die Absorption in der CDW-Phase insgesamt wesentlich stärker ist. Die oben abgeleitete f-Summenregel ist in der CDW-Phase besser als in der metallischen Phase erfüllt, wobei zum Vergleich der Erwartungswert der kinetischen Energie  $S^{\text{tot}}$  in Abb. 1.3 und  $S^{\text{reg}}(\infty)$  heranzuziehen sind. Man könnte dies als eine Verschiebung des spektralen Gewichts vom DRUDE-Anteil (metallische Phase) in den regulären Anteil (CDW-Phase) interpretieren. In der CDW-Phase wird der Transport durch inelastische Streuprozesse dominiert.



Im Bereich starker Elektron-Phonon-Kopplung (CDW-Phase) fällt außerdem auf, daß  $S^{\text{reg}}(\infty)$  bei großer Phononfrequenz ( $\omega_0 = 10$ ) wesentlich kleiner ist als bei niedrigen Phononfrequenzen ( $\omega_0 = 0.1$  und  $1.05$ ). Dies steht im Einklang mit der im anti-adiabatischen Fall beobachteten Bandverengung und Bildung kleiner Polaronen (vergleiche Abb. 1.3 und 1.6 sowie die Ausführungen zum XXZ-Modell (1.6)). Dadurch, daß die Elektronen von mitbewegten Gitterverzerrungen umgeben sind, wird ihre Mobilität stark eingeschränkt.

## 1.4 Diskussion

Im vorliegenden Kapitel wurde die PEIERLS-Instabilität eindimensionaler Metalle anhand des HOLSTEIN-Modells spinloser Fermionen bei Halbfüllung mit verschiedenen numerischen Methoden untersucht. Bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften mittels Inhomogener Variationeller LANG-FIRSOV-Transformation (IMVLF) oder mittels exakter Diagonalisierung des vollen Hamiltonian zeigt sich mit zunehmender Elektron-Phonon-Kopplung ein Übergang von einem metallischen Grundzustand ohne Anregungslücke zu einem isolierenden Grundzustand. Das Anwachsen der Dichte-Dichte-Korrelation  $\chi(\pi)$  charakterisiert letztere Phase als Ladungsdichtewelle (CDW). Für die metallische Phase wurde gezeigt, daß typische Skaleneigenschaften einer LUTTINGER-Flüssigkeit erfüllt sind.

Sofern ein Vergleich möglich ist, stimmen die vorgestellten Resultate weitgehend mit den Ergebnissen anderer Autoren überein. Insbesondere erweist sich IMVLF als eine auch zur Untersuchung des HOLSTEIN-Modells in allen Parameterbereichen brauchbare Methode, zumindest für ein qualitatives Verständnis der physikalischen Prozesse.

Phasenübergänge in eindimensionalen Systemen werden bei endlicher Temperatur meist durch Fluktuationen unterdrückt. Im Bezug auf reale PEIERLS-instabile Materialien ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese nur quasi-eindimensional sind. Die elektronische Wechselwirkung findet in einer Dimension statt, das Gitter hingegen bleibt dreidimensional. Das Phasendiagramm des Grundzustands gibt an, unter welchen Bedingungen an die Kopplung spontane Dimerisierung möglich ist. Bei welcher Temperatur ein Übergang tatsächlich stattfindet, wurde nicht untersucht. Natürlich kann man die Größe der Energielücke als erste Abschätzung benutzen.

Die Berechnung der optischen Eigenschaften des HOLSTEIN-Modells zeigt, daß sich die beiden beschriebenen Phasen deutlich hinsichtlich ihrer Absorption unterscheiden. Ist diese in der metallischen Phase relativ schwach und durch die rein elektronische Bandstruktur geprägt, zeigt die CDW-Phase starke, von Multi-Phonon-Prozessen gekennzeichnete Absorption. Darüberhinaus reproduziert das optische Spektrum die Energielücke der dimerisierten Phase.



## Kapitel 2

# Spin-Peierls-Instabilität und Phonodynamik in frustrierten Spinketten

Bereits in Kapitel 1 wurde darauf hingewiesen, daß FERMIOperatoren in einer Dimension durch eine JORDAN-WIGNER-Transformation auf Spinoperatoren abgebildet werden können. Einem antiferromagnetischen Grundzustand mit  $S = 0$  entspricht ein halbgefülltes fermionisches Band, dessen Instabilität gegen Gitterverzerrungen mit Wellenvektor  $q = \frac{\pi}{a}$  ausführlich diskutiert wurde. Es ist aus dieser Sicht nicht verwunderlich, daß auch eindimensionale Spinsysteme einen analogen Effekt zeigen können.

Geht man etwa von dem hochkorrelierten Grundzustand der antiferromagnetischen HEISENBERG-Kette (siehe Abschnitt A.2) aus, so ist dieser instabil gegen eine kleine Störung der Austauschwechselwirkung  $J(1 + (-1)^i \delta)$ . Das System entwickelt einen Grundzustand, in dem die durch eine stärkere Kopplung verbundenen Spins eine Singlett-Konfiguration bevorzugen und gleichzeitig öffnet sich, wie im elektronischen System, eine Energielücke zu den ersten Anregungen. Als Bezeichnung für diesen Effekt hat sich naheliegenderweise der Begriff Spin-PEIERLS-Instabilität eingebürgert.

In diesem Kapitel werden zunächst einige experimentelle Resultate für die Spin-PEIERLS-Substanz  $\text{CuGeO}_3$  besprochen. Diese unterscheidet sich von verschiedenen organischen Verbindungen dahingehend, daß der Übergang zu einem PEIERLS-dimerisierten Zustand nicht mit dem 'Weichwerden' bestimmter Phononmoden verbunden ist. Nach Vorstellung bisheriger theoretischer Ansätze wird es hauptsächlich um die näherungsweise Lösung eines geeigneten mikroskopischen Modells und einen Vergleich mit Ergebnissen exakter Diagonalisierung gehen.

### 2.1 Spin-Peierls-Übergang in der anorganischen Verbindung $\text{CuGeO}_3$

Die Möglichkeit einer PEIERLS-Instabilität in Spinsystemen wurde bereits in den sechziger Jahren diskutiert (siehe Zitate in [37, Kapitel 7]), aber erst Mitte der siebziger Jahre in quasi-eindimensionalen organischen Materialien experimentell beobachtet. Verbindungen von Tetrathiafulvalene (TTF) und Tetracyano-*q*-quinodimethanid (TCNQ) standen aufgrund ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften im Mittelpunkt großen experimentellen und theoretischen Interesses. Messungen von magnetischer Suszeptibilität und Phonondispersion charakterisierten beispiels-

weise (TTF)(CuBDT), (TTF)(AuBDT), (TTF)(CuBDSe) und MEM(TCNQ)<sub>2</sub> als Spin-PEIERLS-Materialien.<sup>1</sup> Neben dem typischen Abfall der Suszeptibilität unterhalb der Übergangstemperatur zeigte sich bei diesen Substanzen auch ein Weichwerden der am Übergang beteiligten Phononmoden (das heißt, die Energie der Mode mit  $q = \frac{\pi}{a}$  geht gegen Null, eine Verzerrung des Gitters ist beliebig leicht möglich). In theoretische Beschreibungen des Vorgangs ging diese Beobachtung als wesentlicher Bestandteil ein. Einen ausführlichen Überblick über die älteren Arbeiten zur Spin-PEIERLS-Instabilität geben BRAY et al. [37, Kapitel 7].

Eine Spin-PEIERLS-Instabilität bei *anorganischen* Materialien wurde erstmals 1993 in Kupfergermanat CuGeO<sub>3</sub> beobachtet. HASE et al. [38] maßen die magnetische Suszeptibilität eines CuGeO<sub>3</sub>-Einkristalls und fanden unterhalb von 14 K einen scharfen Abfall dieser Größe (siehe Abb. 2.2). Außerdem sind die Daten nahezu unabhängig von der Richtung des angelegten Feldes, die zugrundeliegende magnetische Struktur ist offenbar isotrop. Da sich die Suszeptibilität unterhalb von 14 K gut an das Modell einer alternierenden HEISENBERG-Kette,

$$H_{\text{AHC}} = J \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}, \quad (2.1)$$

anpassen ließ, kamen als Erklärung für das beobachtete Verhalten entweder ein rein struktureller Phasenübergang ohne maßgebliche Beteiligung von Spin-Phonon-Wechselwirkungen oder ein Spin-PEIERLS-Übergang in Frage. Da die Übergangstemperatur die theoretisch [39, 40] erwartete und in den älteren, organischen Spin-PEIERLS-Materialien beobachtete Abhängigkeit von einem angelegten Magnetfeld zeigt, konnte ein bloßer struktureller Phasenübergang ausgeschlossen werden.

Die Kristallstruktur von CuGeO<sub>3</sub> (vergleiche Abb. 2.1) ist orthorhombisch mit Raumgruppe Pnma [41], bei Raumtemperatur lauten die Gitterkonstanten  $a = 4.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.47 \text{ \AA}$  und  $c = 2.941 \text{ \AA}$ . Stark verzerrte CuO<sub>6</sub>-Oktaeder sind, verbunden über eine gemeinsame Kante, zu Ketten entlang der  $c$ -Richtung angeordnet. Zwischen diesen liegen, ebenfalls kettenartig, GeO<sub>4</sub>-Tetraeder. Die magnetischen

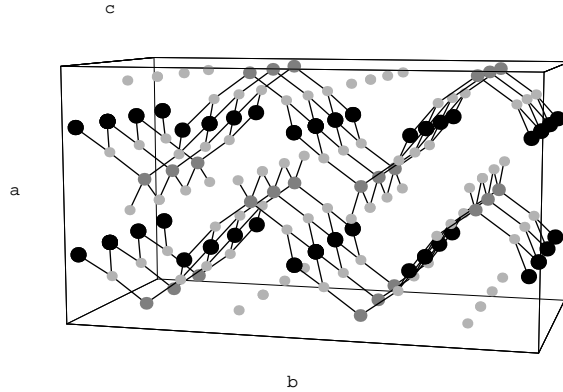


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von CuGeO<sub>3</sub>; Cu ●, Ge ●, O ●.

Eigenschaften von CuGeO<sub>3</sub> rühren von den Cu<sup>2+</sup>-Ionen (Spin  $\frac{1}{2}$ ) her, die entlang der Ketten über zwei Cu-O-Cu Pfade mit Bindungswinkeln um 99° antiferromagnetisch wechselwirken. Gerade der Bindungswinkel scheint die Stärke der magnetischen Kopplung empfindlich zu beeinflussen. Bei einem Winkel von 90° würde man zunächst den GOODENOUGH-KANAMORI-Regeln [51, 52] entsprechend keinen oder nur schwach ferromagnetischen Austausch erwarten. Die relativ starke Verzerrung

<sup>1</sup>BDT = bisdithiolene, MEM = methylethylmorpholinium

der  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder und die benachbarten Ge-Orbitale führen jedoch zu antiferromagnetischer Wechselwirkung [42, 43]. Eine Veränderung der speziellen Geometrie, insbesondere der Cu-O-Cu und Ge-O-Cu Bindungswinkel, durch Gitterschwingungen beeinflusst dementsprechend stark die Kopplung zwischen benachbarten Spins. Außerdem bemerken HASE et al. [38], daß sich die magnetische Suszeptibilität oberhalb der kritischen Temperatur relativ schlecht an eine reine HEISENBERG-Kette anpassen läßt. Man nimmt deshalb an, daß in  $\text{CuGeO}_3$  auch frustrierende Kopplungen zu übernächsten Nachbarn,

$$H_{\text{FAC}} = J \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}, \quad (2.2)$$

eine wichtige Rolle spielen, die entweder durch die benachbarten  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung verursacht werden. Abschätzungen für  $\alpha$  reichen von 0.17 [49] bis 0.36 [50].

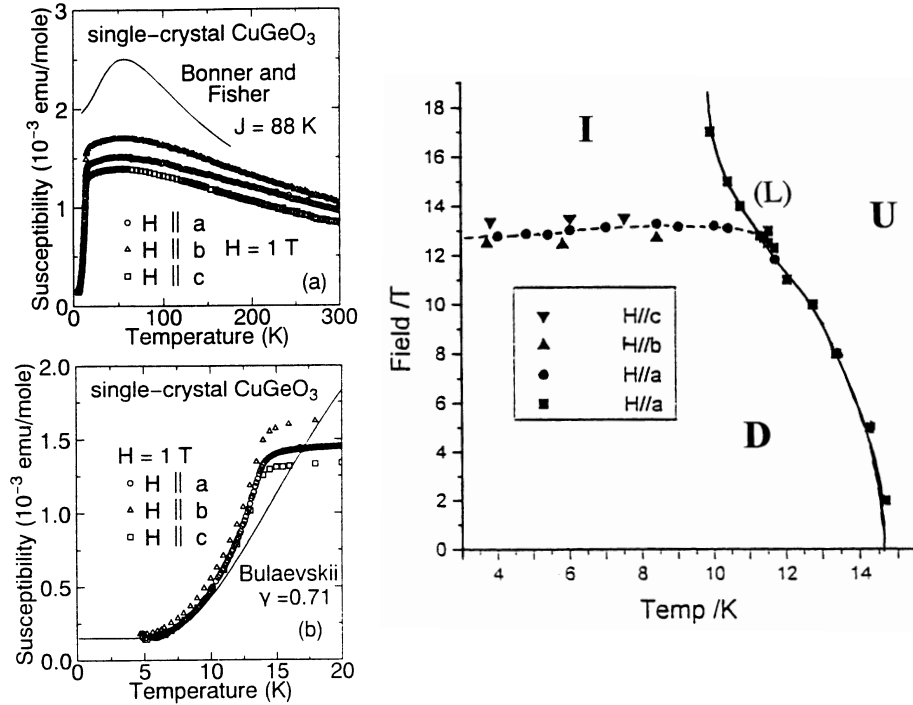


Abbildung 2.2: Magnetische Suszeptibilität [38] und (H,T)-Phasendiagramm [45] von  $\text{CuGeO}_3$ .

Nach Entdeckung des Spin-PEIERLS-Übergangs in  $\text{CuGeO}_3$  folgten im Laufe der letzten Jahre eine Vielzahl weiterer Arbeiten über diese Substanz. Einen recht guten Überblick über die experimentelle Situation bis 1996 geben BOUCHER und REGNAULT [44]. So wurde unter anderem durch PALME et al. [45] das Phasendiagramm auch in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld gemessen (siehe Abb. 2.2). Neben dem Übergang von der homogenen (U) zur dimerisierten (D) Phase zeigt sich – auch dies ist von den organischen Spin-PEIERLS-Materialien her bekannt – oberhalb eines kritischen Feldes  $H_c$  noch ein zweiter Übergang von der dimerisierten zu einer inkomensurablen (I) Phase. Letzterer kommt dadurch zustande, daß in einem Feld  $H > H_c$  Spins geflippt werden, was im fermionischen Bild einer Änderung der Füllung beziehungsweise einer Verschiebung des chemischen Potentials gleichkommt. Der FERMI-Wellenvektor weicht dann vom Wellenvektor der ursprünglichen

Gitterverzerrung ab, weshalb diese sich für hinreichend starkes Feld ändert, unter Umständen zu einem mit dem Gitter inkommensurablen Muster.

Messungen der spezifischen Wärme [46] ergeben am Übergang von der PEIERLS-dimerisierten zur ungeordneten Phase einen (BCS<sup>2</sup>-ähnlichen) Sprung, und auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten verhalten sich singular [47]. Mit inelastischer Neutronenstreuung konnten darüber hinaus Phonondispersionen [48] sowie niederenergetische Spinanregungen [49] vermessen werden. Es stellte sich heraus, daß sich CuGeO<sub>3</sub> offenbar in einem wesentlichen Punkt von anderen Spin-PEIERLS-Materialien unterscheidet – es wurde bislang keine Phononmode gefunden, deren Energie vor oder am Übergang gegen Null geht. Vielmehr scheinen die am Übergang beteiligten Moden geringfügig härter zu werden [48]. Gerade diese Beobachtung erfordert neue theoretische Ansätze. Das Spinanregungsspektrum der dimerisierten Phase zeigt die erwartete Lücke zu einem ersten Magnonzweig mit ausgeprägter Dispersion in *c*-Richtung.<sup>3</sup>

## 2.2 Mikroskopische Modelle und Methoden

Ein Übergang zu einem Zustand mit langreichweitiger Ordnung tritt in eindimensionalen Spinsystemen gewöhnlich nur bei  $T = 0$  K auf, man denke etwa an Theoreme wie das von MERMIN und WAGNER [53] für die isotrope Heisenbergkette. Im Falle des Spin-PEIERLS-Übergangs handelt es sich jedoch um die Wechselwirkung *drei-dimensionaler* Phononen mit dem eindimensionalen Spinsystem, ein Übergang bei endlicher Temperatur stellt also keinen Widerspruch dar.

Startpunkt der meisten Überlegungen zum Spin-PEIERLS-Problem ist ein mikroskopisches Modell der Form<sup>4</sup>

$$H = \sum_i J_{i,i+1} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_0(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}, \quad (2.3)$$

$$J_{i,i+1} \approx J + (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i+1}) \cdot \nabla J \quad (2.4)$$

und die Annahme, die (antiferromagnetische) Austauschkopplung  $J_{i,i+1}$  zwischen benachbarten Spins hänge vom Abstand der betreffenden Atome zueinander ab, wobei die wichtigsten Beiträge die in der Auslenkung linearen sind. Im Falle von CuGeO<sub>3</sub> wird darüber hinaus noch die in erster Ordnung von der Gitterdeformation unabhängige Wechselwirkung zu übernächsten Nachbarn erwogen,  $J\alpha \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}$ . Außerdem könnte  $J$ , statt von  $(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_{i+1})$ , nur von einem einzelnen lokalen Freiheitsgrad, das heißt nur von  $\mathbf{u}_i$  abhängen. Auf Unterschiede dieser beiden Kopplungen wird später eingegangen.

### 2.2.1 Cross-Fisher-Theorie und Erweiterungen

Ein großes Problem bei der Behandlung von (2.3) besteht darin, daß, obwohl die isotrope HEISENBERG-Kette integrierbar ist, sich eine Berechnung von Korrelationsfunktionen aus den Wellenfunktionen des BETHE-Ansatzes als sehr schwierig herausstellt. Man ist deshalb auf Approximationen angewiesen, wenn man die Antwort des Spinsystems auf die Störung durch die Phononen bestimmen will. Vielfach wird der Spinanteil auf Fermionen umgeschrieben (JORDAN-WIGNER-Transformation (1.2)),

$$H/J = \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$$

<sup>2</sup>Vergleich mit der Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie der Supraleitung.

<sup>3</sup>Allerdings ist auch die Dispersion in *b*-Richtung nicht zu vernachlässigen, das heißt die Isolation der Cu-Ketten ist nicht perfekt.

<sup>4</sup>Wie bisher sind  $b_{\mathbf{q}}^{(+)}$  Bose-Operatoren zur Beschreibung harmonischer Gitterschwingungen, und für die Auslenkungen gilt  $\mathbf{u}_j \sim \sum e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{q}}$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + \text{H.c.}) + \sum_i (n_i - \frac{1}{2})(n_{i+1} - \frac{1}{2}) \\
&= \sum_k (\cos k - 1) c_k^+ c_k + \frac{1}{N} \sum_{k,k',q} \cos q c_k^+ c_{k'}^+ c_{k'-q} c_{k+q} + \frac{N}{4}.
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Die entstehenden Vier-Fermion-Terme – auch die der Fermion-Phonon-Wechselwirkung – sind dann näherungsweise zu behandeln. Beispielsweise bedient sich PYTTE [54] in einer frühen Arbeit zum Spin-PEIERLS-Problem eines HARTREE-Ansatzes, bei dem zwei von vier Operatoren durch  $c_k^+ c_k \approx \delta_{kk'} \langle n_k \rangle$  gemittelt werden. Als effektiver Hamiltonian resultiert

$$\begin{aligned}
H &= \sum_k E_k c_k^+ c_k + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} \bar{g}(k,q) (b_q + b_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k + \sum_q \omega_0(q) b_q^+ b_q, \\
E_k &= pJ \cos ka \quad \text{mit} \quad p = 1 - \frac{2}{N} \sum_k \langle n_k \rangle \cos ka, \\
\bar{g}(k,q) &= -ip[\sin(ka) - \sin((k-q)a)] \bar{g}(q).
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Die Größe  $\bar{g}(q)$  beschreibt hierbei die Stärke der Kopplung (das heißt sie ist proportional zu  $\nabla J$ ) und  $p$  ist ein Renormierungsfaktor der HARTREE-Näherung. Im Rahmen einer Random-Phase-Approximation (RPA) der Fermion-Phonon-Wechselwirkung ergibt sich als Selbstkonsistenzgleichung für die Phononfrequenz

$$\omega(q)^2 = \omega_0(q)^2 + \frac{1}{N} \sum_k |\bar{g}(k,q)|^2 \Pi(k,q,\omega), \tag{2.7}$$

wobei  $\Pi(k,q,\omega)$  die RPA-Polarisierbarkeit,

$$\Pi(k,q,\omega) = \omega_0(q) \frac{\langle n_k \rangle - \langle n_{k-q} \rangle}{\omega - E_{k-q} + E_k}, \tag{2.8}$$

des Fermionsystems ist. Als Bedingung für den Phasenübergang nimmt man das Weichwerden der Mode bei  $q = 2k_F = \pi/a$ . Aus  $\omega(q = 2k_F) = 0$  ergibt sich so bei schwacher Kopplung die Temperatur des Spin-PEIERLS-Übergangs zu  $T_c \sim J \exp(-1/\lambda)$  und  $\lambda \sim |\bar{g}(2k_F)|^2 / J\omega_0(2k_F)$ . Es zeigte sich, daß auf diese Weise die Experimente an den organischen Materialien recht gut beschrieben werden konnten. Dies scheint erstaunlich, da Mean-Field-Näherungen – wie die HARTREE-FOCK-Approximation – gerade bei eindimensionalen Systemen meist versagen. CROSS und FISHER [55] gehen deshalb einen Schritt weiter, und behandeln den auf Fermionen umgeschriebenen Spinanteil im Rahmen des TOMONAGA-LUTTINGER-Modells, das bereits im vorangegangenen Kapitel zur Beschreibung der metallische Phase des HOLSTEIN-Modells diskutiert wurde. Kern des TOMONAGA-LUTTINGER-Modells ist die Ersetzung des Kosinus-Bandes der freien Teilchen durch eine lineare Dispersion, wobei die Steigung durch die ursprüngliche FERMI-Geschwindigkeit gegeben ist. In dem aus der  $z$ -Komponente des HEISENBERG-Austauschs resultierenden Vier-Fermion-Term wird  $\cos q$  durch  $+1$  oder  $-1$  approximiert, je nach dem, ob es sich um Streuung nahe der FERMI-Kante oder um Rückstreuung handelt. Mit diesen Annahmen kann der Spinanteil einschließlich der Vier-Fermion-Terme gelöst und die Polarisierbarkeit  $\Pi$  berechnet werden. Nullsetzen der Phononenergie führt wie oben auf die Temperatur des Übergangs. Statt des BCS-artigen exponentiellen Zusammenhangs ergibt sich ein Potenzgesetz,<sup>5</sup>

$$T_c/J = 0.8\lambda. \tag{2.9}$$

<sup>5</sup>Der Zahlenwert ergibt sich durch Auswertung hyperbolischer Besselfunktionen

Die Phononfrequenz verhält sich nahe am Übergang wie

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right). \quad (2.10)$$

Im Vergleich zum HARTREE-Resultat treten keine logarithmischen Korrekturen auf. Der Sprung der spezifischen Wärme ist bei beiden Rechnungen proportional zu  $T_c^2/J$ . Weitere interessante Ergebnisse von CROSS und FISHER betreffen das Verhalten von Grundzustandsenergie  $E_0$  und Anregungslücke  $\Delta$  in einer reinen dimerisierten Spinkette. Im Rahmen der Näherung gilt:

$$[E_0(\delta) - E_0(0)]/JN \sim \delta^{4/3}, \quad (2.11)$$

$$\Delta \sim \delta^{2/3}, \quad (2.12)$$

wenn mit  $\delta$  die Alternierung der Austauschkopplung  $J_{i,i+1} = J(1 + (-1)^i \delta)$  gemeint ist. Insgesamt sollte die Beschreibung des Spinsystems durch ein LUTTINGER-Modell der Kompliziertheit der Wechselwirkung besser Rechnung tragen und Details des Phasenübergangs, insbesondere Korrelationsfunktionen, besser wiedergeben.

Im Hinblick auf  $\text{CuGeO}_3$  stört an der bisherigen Behandlung der Spin-PEIERLS-Instabilität die Forderung nach einer weichwerdenden Phononmode. Wie erwähnt, wurde eine solche bisher nicht beobachtet. GROS und WERNER [56] untersuchen deshalb noch einmal die RPA-Gleichungen von CROSS und FISHER und merken an, daß diese, sofern die ungestörte Phononfrequenz  $\omega_0$  größer als etwa  $2.2 T_c$  ist, auch eine von Null verschiedene Lösung für die am Übergang beteiligte Mode bei  $q = 2k_F$  ergeben. Die Autoren schließen daraus, daß ein Weichwerden von Phononmoden für einen Spin-PEIERLS-Übergang auch im Rahmen der CROSS-FISHER-Theorie nicht essentiell ist. Gewisse Zweifel an dieser Vorgehensweise sind allerdings angebracht, rechtfertigen doch CROSS und FISHER die Anwendbarkeit von RPA zur Berechnung der Polarisierbarkeit gerade durch die Beteiligung eines Phonons mit geringer Energie.

### 2.2.2 Soliton Confinement

Wesentliches Merkmal der bisher besprochenen Ansätze zum Spin-PEIERLS-Problem ist die weitgehende Vernachlässigung der Phonodynamik. Das Spinsystem – einschließlich seiner Anregungen – bleibt zum größtem Teil unbeeinflußt von der Gitterdynamik, lediglich seine Reaktion auf eine statische Verzerrung (Polarisierbarkeit) führt zu einer Renormierung der Phononenergie.

Ein gänzlich anderes Bild des Spin-PEIERLS-Übergangs zeichnen KHOMSKII et al. [57] und AFFLECK [58]. Ausgangspunkt ist die Beobachtung, daß bereits reine Spinsysteme in bestimmten Parameterbereichen eine spontane Dimerisierung des Grundzustands zeigen. Beispielsweise führt bei der frustrierten HEISENBERG-Kette ((2.2) mit  $\delta = 0$ ) ein  $\alpha$  größer als  $\alpha_c \approx 0.241$  (vergleiche [59, 60]) zu einem zweifach entarteten, spontan dimerisierten Grundzustand, der anschaulich als Kopplung zweier benachbarter Spins zu einem Singlett verstanden werden kann (dieses Bild ist exakt bei  $\alpha = 0.5$ , dem MAJUMDAR-GHOSH-Punkt [61]). Da zwei Paarungen möglich sind – ... (12)(34)... oder ... (23)(45)... – ergibt sich die Entartung. Erste Anregungen aus einem solchen Zustand sind Domänenwände beziehungsweise *Solitonen*  $s$ , die aus einem umgeklappten Spin bestehen, der zwei Bereiche mit unterschiedlicher Singlettpaarung verbindet. Auf eine ähnliche Weise kann man sich auch die in Anhang A besprochenen Spinonanregungen der isotropen HEISENBERG-Kette veranschaulichen.

Zur Beschreibung des Spin-PEIERLS-Übergangs nimmt man an, daß Spin- und Phononsystem in einer Dimension stark wechselwirken und – gegebenenfalls verstärkt durch frustrierende Kopplungen – einen spontan dimerisierten Grundzustand bilden. Die zugehörigen Solitonanregungen (sie tragen jeweils Spin  $\frac{1}{2}$ ) können



zunächst frei propagieren und zerstören bei endlicher Temperatur eine langreichweitige Ordnung. Tritt jedoch eine schwache elastische Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten auf (KHOMSKII et al. beschreiben diese in Mean-Field-Näherung), so strebt das System eine kohärente Dimerisierung auf den Ketten an, die Solitonen erfahren ein bindendes Potential. Nähert man etwa die Wirkung benachbarter Ketten durch eine kleine statische Dimerisierung  $\delta > 0$  (siehe (2.2)), so werden zwei Solitonen im Abstand  $x$  durch ein lineares Potential  $\delta x$  zu einem Soliton-Antisoliton-Paar  $s\bar{s}$ , also einer Anregung mit Spin 0 oder 1, gebunden (*soliton confinement*). Langreichweitige Ordnung ist in diesem Falle bis zu einer kritischen Temperatur  $T_c$  möglich. Als grobe Abschätzung geben KHOMSKII et al. [57]

$$\frac{T_c}{\delta} \sim \exp\left(\frac{E_s}{T_c}\right) \quad (2.13)$$

an, wobei  $E_s$  die zur Erzeugung eines freien Solitons nötige Energie ist.

Den Kern dieser Beschreibung der Spin-PEIERLS-Instabilität bildet also das Wechselspiel von spontaner und expliziter Dimerisierung im stark gekoppelten Spin-Phonon-System. Das Weichwerden bestimmter Phononmoden ist in diesem Bild nicht erforderlich, die klare Trennung zwischen Spin- und Phononanregungen ist aufgehoben.

### 2.2.3 Spin-Phonon-Wechselwirkung im XY-Modell

Wie in Kapitel 1 für das HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen gezeigt wurde, können Fluktuationen des Gitters bei endlicher Phononfrequenz die Ausbildung eines Grundzustands mit langreichweitiger Ordnung unterdrücken. Ein ähnlicher Effekt sollte auch bei Spinsystemen zu erwarten sein. Mittels DMRG-Methoden untersuchen deshalb CARON und MOUKOURI [62] eine an dispersionslose Phononmoden gekoppelte XY-Spinkette,

$$H_{XY} = \sum_i [J + \bar{g}(b_i^+ + b_i - b_{i+1}^+ - b_{i+1})](S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) + \omega_0 \sum_i b_i^+ b_i. \quad (2.14)$$

Wie man sich leicht überzeugt, entspricht dieses Modell nach JORDAN-WIGNER-Transformation einem SU-SCHRIEFFER-HEEGER-Modell [63] spinloser Fermionen. Im Vergleich zum HOLSTEIN-Modell koppeln die Phononen dabei an das Hüpfmatrixelement statt an die Dichte. Der adiabatische Grenzfall  $\omega_0 \rightarrow 0$  ist auch hier leicht analytisch lösbar, das System ist für jede Kopplung dimerisiert und zeigt eine Anregungslücke. Sobald die Phononfrequenz von Null verschieden ist, stellen sich besonders im Bereich mittlerer Kopplung  $J \sim \bar{g} \sim \omega_0$  die vom HOLSTEIN-Modell bekannten Schwierigkeiten ein, weshalb der Rückgriff auf numerische Verfahren meist unvermeidlich ist. CARON und MOUKOURI berechnen für den Bereich  $\omega_0 \approx 0.03 \dots 10$  die Anregungslücke und finden für alle Frequenzen eine kritische Kopplung  $\bar{g}_{\text{crit}}$ , unterhalb der das System ungeordnet ist, also keine Anregungslücke aufweist. Das Verhalten der Lücke nahe der kritischen Kopplung deutet außerdem darauf hin, daß es sich wie beim HOLSTEIN-Modell um einen KOSTERLITZ-THOULESS-Übergang handelt. Interessant ist auch das beobachtete Potenzgesetz für  $\bar{g}_{\text{crit}}$ :

$$\bar{g}_{\text{crit}} \propto \omega_0^{0.7}. \quad (2.15)$$

ZHENG [64] behandelt das gleiche Modell mit analytischen Methoden, indem er versucht, Spins und Phononen in erster Ordnung zu entkoppeln. Dieses Vorgehen hat gewisse Ähnlichkeiten mit dem in Kapitel 1 benutzten IMVLF-Verfahren. In einem ersten Schritt wird (2.14) auf Fermionen umgeschrieben und FOURIER-

transformiert,

$$\begin{aligned}
H &= \underbrace{\sum_k \epsilon_k n_k + \sum_q \omega_0(q) b_q^+ b_q}_{H_0} \\
&+ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} \bar{g}(k+q, k) (b_{-q}^+ + b_q) c_{k+q}^+ c_k}_{H_1} \quad \text{mit} \\
\epsilon_k &= -J \cos k \\
\bar{g}(k+q, k) &= -i\bar{g}[\sin(k) - \sin(k+q)].
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Führt man eine unitäre Transformation

$$\begin{aligned}
H' &= \exp(S) H \exp(-S), \\
S &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} \frac{\bar{g}(k+q, k)}{\omega_0(q)} (b_{-q}^+ - b_q) \vartheta(k+q, k) c_{k+q}^+ c_k,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

durch, ergibt sich im Gegensatz zum HOLSTEIN-Modell eine unendliche Reihe zunehmend komplexer Wechselwirkungsterme, die nicht vereinfacht werden kann. ZHENG bricht deshalb die Entwicklung nach quadratischen Termen in  $\bar{g}$  ab, das heißt

$$H' \approx H_0 + H_1 + [S, H_0] + [S, H_1] + \frac{1}{2}[S, [S, H_0]] + O(\bar{g}^3). \tag{2.18}$$

Die noch unbestimmte Funktion  $\vartheta$  wird so gewählt, daß die Terme erster Ordnung bei Anwendung auf den Grundzustand von  $H_0$  verschwinden (analog einer SCHRIEFFER-WOLFF-Transformation [12]), genauer  $\vartheta(k+q, k) = 1/(1 + |\epsilon_{k+q} - \epsilon_k|/\omega_0(q))$ . Schließlich wird noch eine variationell zu bestimmende, statische Gitterverzerrung  $\Delta_0$  eingeführt,

$$\tilde{H} = \exp(R) H' \exp(-R) \quad R = \frac{\Delta_0}{2\bar{g}} \sum_i (-1)^i (b_i^+ - b_i), \tag{2.19}$$

und der Hamiltonian  $\tilde{H}$  über das Phononvakuum gemittelt. Der resultierende rein fermionische Hamiltonian enthält unter anderem Vier-Fermion-Terme und kann deshalb nur näherungsweise gelöst werden. Im anti-adiabatischen Fall kann man analog zur Vorgehensweise beim HOLSTEIN-Modell (siehe Anhang A) einen effektiven XXZ-Spinhamiltonian herleiten. Im Falle kleiner und mittlerer Frequenz benutzt ZHENG eine auf GREENSchen Funktionen beruhende Störungsrechnung. Wie CARON und MOUKOURI findet auch ZHENG eine kritische Kopplung  $\bar{g}_{\text{crit}}$ , die recht gut das obige Potenzgesetz befolgt. Hingegen weicht das Skalenverhalten der Energielücke von dem in der numerischen Studie beobachteten ab.

## 2.2.4 Flußgleichungen für ein Spin-Peierls-System

In Anlehnung an das numerische JACOBI-Verfahren [101] zur Matrix-Diagonalisierung wurde von WEGNER die analytische Flußgleichungs-Methode zur schrittweisen Diagonalisierung beliebiger Vielteilchensysteme entwickelt [65]. UHRIG wendet diese in einer jüngst veröffentlichten Arbeit [66] auf ein Spin-PEIERLS-System mit Kopplung des antiferromagnetischen Austausch an die Auslenkungsdifferenz unabhängiger EINSTEIN-Oszillatoren,

$$H^{\text{diff}} = \underbrace{J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \omega_0 \sum_i b_i^+ b_i}_{H_0}$$

$$+ \underbrace{\bar{g} \sum_i (b_i^+ + b_i) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i-1})}_{H_1}, \quad (2.20)$$

an und leitet einen effektiven Spinhamiltonian ab. Die Idee der Flußgleichungsmethode besteht darin, durch eine stetige unitäre Transformation Nichtdiagonalelemente zu unterdrücken. Ausgangspunkt ist ein Hamiltonian  $H(l)$ , der von einem Flußparameter  $l$  abhängt. Der antihermitesche<sup>6</sup> Generator  $\eta$  der unitären Transformation ist dann durch

$$\frac{dH(l)}{dl} = [\eta(l), H(l)] \quad (2.21)$$

definiert. Praktisch entscheidend ist natürlich seine konkrete Wahl. In Analogie zum JACOBI-Verfahren benutzt man üblicherweise

$$\eta = [H_D, H], \quad (2.22)$$

wobei  $H_D$  den diagonalen Anteil des Hamiltonian  $H$  beschreibt. UHRIG betrachtet zunächst nur den Wechselwirkungsanteil  $H_1$  von (2.20) als  $l$  abhängig und löst die aus (2.21) resultierende Flußgleichung in erster Ordnung in der Kopplung. Dies führt auf zusätzliche Beiträge zu  $H_0$  der Ordnung  $\bar{g}^2$ . Um einen effektiven Spinhamiltonian zu gewinnen, ersetzt UHRIG die bosonischen Anteile durch ihren thermischen Erwartungswert. Im Ergebnis<sup>7</sup> bleibt unter Vernachlässigung von Termen der Form  $(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l)$  der Hamiltonian zweiter Ordnung in  $\bar{g}$ ,

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{diff}} &= H_0 + \frac{\bar{g}^2}{\omega_0} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{3}{8}) \\ &\quad - \frac{J \bar{g}^2}{2 \omega_0^2} \coth\left(\frac{\omega_0}{2T}\right) \sum_i [(3 - 3\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \\ &\quad - (3 - 5\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - 2\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

UHRIG verzichtet an dieser Stelle auf quantitative Aussagen bezüglich der Eigenschaften des effektiven Hamiltonian. Lediglich qualitativ wird argumentiert, daß Frustration in eindimensionalen Spinsystemen zu spontaner Dimerisierung (siehe Abschnitt 2.2.2) führen kann, und daß derartige Kopplungen in (2.23) auch durch die Spin-Phonon-Wechselwirkung induziert werden. Wie sich herausstellen wird, ist die hier beschriebene Vorgehensweise vollkommen äquivalent zu einer SCHRIEFFER-WOLFF-Transformation beziehungsweise zur LANG-FIRSOV-Transformation, wie sie beim HOLSTEIN-Modell benutzt wurde. Im nächsten Abschnitt wird die Entwicklung bis zur vierten Ordnung erweitert und um eine variationelle Komponente ergänzt. Außerdem werden numerische Resultate der Approximation mit Daten aus exakter Diagonalisierung verglichen.

## 2.2.5 Spin-Phonon-Wechselwirkung im Heisenberg-Modell

In jüngster Zeit wurde von FEHSKE und Mitarbeitern die Rolle dynamischer Phononen beim Spin-PEIERLS-Übergang in  $\text{CuGeO}_3$  anhand eines frustrierten HEISENBERG-Modells mit lokaler Kopplung an das Gitter untersucht [67, 68]:

$$H^{\text{loc}} = J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \omega_0 \sum_i b_i^+ b_i + \bar{g} \sum_i (b_i^+ + b_i) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}. \quad (2.24)$$

<sup>6</sup>das heißt  $\eta^+ = -\eta$

<sup>7</sup>Wie eigene Rechnungen zeigen, ist der in [66, Gl. (13)] veröffentlichte Faktor  $\frac{J}{4}$  falsch, vergleiche zweite Zeile von (2.23).

Eine solche Art der Wechselwirkung zwischen Spinsystem und dispersionslosen harmonischen Oszillatoren kommt unter Umständen den realen Verhältnissen in  $\text{CuGeO}_3$  näher als eine Kopplung an die Auslenkungsdifferenz (siehe (2.20)). In  $\text{CuGeO}_3$  wird der Austausch wesentlich durch den Bindungswinkel der Cu-O-Cu-Pfade bestimmt, man könnte sich also den Winkel als harmonischen Freiheitsgrad vorstellen. Im Gegensatz zu (2.20) ist in diesem Modell auch eine homogene Auslenkung physikalisch sinnvoll, die einer Kontraktion beziehungsweise Expansion des gesamten Gitters infolge der Spin-Phonon-Wechselwirkung entspricht. Wie erwähnt deuten Experimente darauf hin, daß auch eine frustrierende Austauschkopplung zu übernächsten Nachbarn in  $\text{CuGeO}_3$  eine Rolle spielen könnte. Eine solche ist deshalb in (2.24) von vornherein berücksichtigt.

Die bisherigen Arbeiten zum Modell (2.24) bedienen sich fast ausschließlich numerischer Verfahren und sind dementsprechend auf verhältnismäßig kleine Gitter beschränkt. Analog zu den oben beschriebenen Ansätzen von ZHENG und UHRIG soll deshalb im folgenden ein Näherungsverfahren entwickelt werden, das im Rahmen eines effektiven Spinhamiltonian auch die Untersuchung größerer Systeme erlaubt.

Ausgehend von (2.24) besteht der erste Schritt in der Einführung eines statischen Verzerrungsfeldes  $(-1)^i \Delta_0$ , das im adiabatischen Bereich ( $\omega_0 \rightarrow 0$ ) den Effekt der Wechselwirkung mit dem Gitter modelliert:

$$H' = \exp(S_1)H \exp(-S_1) \quad \text{mit} \quad S_1 = \frac{\Delta_0}{2\bar{g}} \sum_i (-1)^i (b_i^+ - b_i). \quad (2.25)$$

Die unitäre Transformation läßt sich vollständig ausführen und ergibt:

$$\begin{aligned} H' &= J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \omega_0 \sum_i b_i^+ b_i + \bar{g} \sum_i (b_i^+ + b_i) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \\ &\quad - \frac{\omega_0 \Delta_0}{2\bar{g}} \sum_i (-1)^i (b_i^+ + b_i) - \Delta_0 \sum_i (-1)^i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{\omega_0 \Delta_0^2 N}{4\bar{g}^2}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Wie schon früher wird dabei die BAKER-HAUSDORFF-Formel

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \dots \quad (2.27)$$

benutzt.

Im nächsten Schritt soll die Spin-Phonon-Kopplung in erster Ordnung in  $\bar{g}$  eliminiert werden. Dies erfolgt analog zur LANG-FIRSOV-Transformation beim HOLSTEIN-Modell mittels:

$$\tilde{H} = \exp(S_2)H' \exp(-S_2) \quad \text{mit} \quad S_2 = g \sum_i (b_i^+ - b_i) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}. \quad (2.28)$$

Da  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  nicht mit  $\mathbf{S}_{i-1} \cdot \mathbf{S}_i$  und  $\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}$  vertauscht, läßt sich die Transformation nur unvollständig ausführen. Die Reihe (2.27) ist nach einigen Summanden abzurechnen. Begrenzend wirkt im wesentlichen die zunehmende Komplexität der durch wiederholte Kommutatorbildung entstehenden Spin-Produkte. Bildet man die niedrigsten Terme in  $\bar{g}$  und führt die bosonischen Kommutatoren aus,

$$[(b_i^+ - b_i), (b_i^+ + b_i)] = -2, \quad [(b_i^+ - b_i), b_i^+ b_i] = -(b_i^+ + b_i), \quad (2.29)$$

so sieht man unmittelbar, daß die Wahl  $g = \bar{g}/\omega_0$  alle in  $\bar{g}$  linearen Terme zum Verschwinden bringt. Lediglich ein Summand linear in  $Jg$  bleibt zunächst bestehen. Die höheren Terme in  $\bar{g}$  werden bis zur vierten Ordnung berücksichtigt. Um einen effektiven Spinhamiltonian zu gewinnen, wird anschließend über das Phononvakuum gemittelt. Man nimmt also an, die Dynamik des Gitters werde durch die

variationell zu bestimmende statische Verzerrung  $\Delta_0$  und die teilweise Entkopplung durch (2.28) hinreichend gut modelliert. Im Zuge der Mittelung entfallen alle Terme mit ungerader Bosonenzahl, unter anderem der Term proportional zu  $Jg$ . Eine hilfreiche Formel zur Auswertung des wiederholt auftretenden Erwartungswertes einer Potenz von  $(b_i^+ - b_i)$  ist:<sup>8</sup>

$$\langle 0|(b_i^+ \pm b_i)^{2k}|0\rangle = (\pm 1)^k (2k - 1)!! . \quad (2.30)$$

Erst an dieser Stelle ist es angebracht, die Spin-Kommutatoren zu vereinfachen. Während die ersten noch leicht manuell berechnet werden können – insbesondere wenn man von der für Spin  $\frac{1}{2}$  gültigen Umformulierung eines Spinprodukts auf Permutationen,  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2}\pi_{ij} - \frac{1}{4}$ , Gebrauch macht,<sup>9</sup> ist es für Drei- und Vierfachkommutatoren zweckmäßiger, Computern die symbolischen Manipulationen zu überlassen. In Anhang C wird entsprechender Programmcode für das Softwaresystem MATHEMATICA beschrieben. Als effektiven Hamiltonian vierter Ordnung in  $\bar{g}$  erhält man mit  $\lambda = \bar{g}g/J = \bar{g}^2/(J\omega_0)$  schließlich:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{loc}}/J &= \langle 0|\tilde{H}|0\rangle/J \approx \\ &\sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \frac{N\Delta_0^2}{4\lambda J^2} + \frac{\lambda}{2} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \frac{3}{8}) \\ &- \frac{g^2}{2} \sum_i [(1 - \alpha)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - (1 - 2\alpha)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}] \quad (2.31) \\ &+ \frac{\Delta_0}{3J} g^2 \sum_i (-1)^i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \frac{\lambda g^2}{8} \sum_i (3\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \frac{3}{2}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{3}{8}) \\ &+ \frac{g^4}{192} \sum_i \left\{ [(56 - 74\alpha)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - 74(1 - 2\alpha)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} + (18 - 92\alpha)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3} \right. \\ &+ 18\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4}] + 12(1 - 2\alpha)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\ &- 4(2 - 3\alpha)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - 4(1 - 3\alpha)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\ &+ 2\alpha [3(\mathbf{S}_{i-1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i-2} \cdot \mathbf{S}_i) - 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i-2} \cdot \mathbf{S}_{i-1}) - (\mathbf{S}_{i-2} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i-1} \cdot \mathbf{S}_i) \\ &\left. + 3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \right\} . \end{aligned}$$

Der Einfluß der magnetoelastischen Wechselwirkung tritt in (2.31) nur noch in Form langreichweitiger Spinkopplungen und in Form der statischen Verzerrung  $\Delta_0$  in Erscheinung. Außerdem werden die relevanten Modellparameter  $g^2$  und  $\lambda$  (vergleiche Abschnitt 2.2.1) erkennbar. Zu Bestimmung von  $\Delta_0$  wird das HELLMANN-FEYNMAN-Theorem herangezogen, wonach

$$\partial_l \langle \psi_i^{(l)} | H(l) | \psi_i^{(l)} \rangle = \langle \psi_i^{(l)} | \partial_l H(l) | \psi_i^{(l)} \rangle \quad (2.32)$$

gilt, wenn  $|\psi_i^{(l)}\rangle$  normierte Eigenfunktionen von  $H(l)$  sind. Nullsetzen der Ableitung nach  $\Delta_0$  führt im Falle von  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  auf:

$$\frac{\Delta_0}{J} = \left\langle -\frac{2\lambda g^2}{3N} \sum_i (-1)^i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \right\rangle_0, \quad (2.33)$$

wobei der Erwartungswert im Grundzustand von  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  gebildet wird. Natürlich ist das Eigenwertproblem zu  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  nicht analytisch lösbar, aber im Vergleich zum ursprünglichen Hamiltonian (2.24) können wegen des Wegfalls der phononischen Freiheitsgrade wesentlich größere Systeme numerisch untersucht werden. Im nächsten Abschnitt werden entsprechende Daten vorgestellt.

<sup>8</sup>Zum induktiven Beweis benutze man  $[(b_i^+ \pm b_i)^n, b^+] = \pm n(b_i^+ \pm b_i)^{n-1}$

<sup>9</sup>  $\pi_{ij}$  bezeichnet die Vertauschung der Spinzustände an den Gitterplätzen  $i$  und  $j$

Um auf die beschriebene Weise das Ergebnis des Flußgleichungs-Verfahrens von UHRIG [66] zu reproduzieren, ist lediglich die zweite Transformation passend abzuändern. Mit

$$S_2 = g \sum_i (b_i^+ - b_i) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i-1}) \quad (2.34)$$

können auch im Hamiltonian (2.20) Spin- und Phononsystem in erster Ordnung entkoppelt werden. Statt über das Phononvakuum zu mitteln, schlägt UHRIG die Bildung thermischer Erwartungswerte mit den Eigenfunktionen von  $\omega_0 \sum b_i^+ b_i$  vor. Im Grunde ist diese Änderung unerheblich und schlecht motiviert. Der abzuleitende effektive Hamiltonian stellt eine Entwicklung in  $g^2$  dar, beschreibt also das Verhalten von (2.20) am besten, wenn  $g \ll 1$  und  $\lambda \ll 1$ . In diesem Falle ist aber  $\omega_0$  größer als die interessanten Energie- beziehungsweise Temperaturskalen, weshalb nur der Erwartungswert im Phononvakuum von Bedeutung ist. Für die Bildung der Erwartungswerte stellt die Einbeziehung von Temperatur nur eine geringfügige Modifikation dar, statt (2.30) gilt:

$$\langle (b_i^+ - b_i)^{2k} \rangle_T = (2k - 1)!! \left( -\coth\left[\frac{\omega_0}{2T}\right] \right)^k. \quad (2.35)$$

Zum Beweis beachte man, daß

$$\begin{aligned} \langle (b_i^+ - b_i)^{2k} \rangle_T &= \left. \partial_\xi^{2k} \langle e^{\xi(b_i^+ - b_i)} \rangle_T \right|_{\xi=0} = \left. \partial_\xi^{2k} \exp(-\xi^2(1 + 2\langle n_i \rangle_T)/2) \right|_{\xi=0} \\ &= (2k - 1)!! (-1 - 2\langle n_i \rangle_T)^k \\ &= (2k - 1)!! \left( -\coth\left[\frac{\omega_0}{2T}\right] \right)^k. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Der zu (2.20) gehörige effektive Hamiltonian zweiter Ordnung in  $\bar{g}$  lautet unter diesen Voraussetzungen:<sup>10</sup>

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{diff}}/J &= \\ &\sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \frac{N\lambda}{g^2(e^{\omega_0/T} - 1)} + \lambda \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{3}{8}) \\ &- \frac{g^2}{2} \coth\left(\frac{\omega_0}{2T}\right) \sum_i \left\{ [(3 - 3\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - (3 - 5\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - 2\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}] \right. \\ &+ [2(1 - 2\alpha)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - 2(1 - \alpha)(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\ &+ 2\alpha(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3})] \\ &+ \alpha[(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\ &\left. + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Ein statisches Verzerrungsfeld ist in (2.37) zunächst nicht enthalten. Wie bei (2.31) spielt ein solches erst ab der dritten Ordnung in  $\bar{g}$  eine Rolle. Als Erweiterung der Rechnung in [66] wurden darüber hinaus die Terme bis zur vierten Ordnung bestimmt. Eine Auflistung der zahlreichen höheren Beiträge findet sich in Anhang D. Man sieht unmittelbar, daß die Entwicklung bei Kopplung des magnetischen Austauschs an die Auslenkungsdifferenz benachbarter Gitterplätze wesentlich schneller zu unübersichtlichen Termen im effektiven Hamiltonian führt.

<sup>10</sup> Im Vergleich zu (2.23) sind die Vier-Spin-Terme hier nicht vernachlässigt.

## 2.3 Numerische Resultate zur Spin-Phonon-Wechselwirkung in frustrierten Heisenberg-Ketten

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt als Näherungsverfahren für die Spin-Phonon-Wechselwirkung in HEISENBERG-Spinketten eine Entwicklung nach  $g$  vorgeschlagen wurde, sollen im folgenden die damit gewonnenen numerischen Resultate diskutiert und mit Daten aus exakter Diagonalisierung des vollständigen Spin-Phonon-Systems verglichen werden.

### 2.3.1 Dimerisierung im Grundzustand

In einem ersten Schritt wurde für die beiden effektiven Hamiltonian  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  und  $H_{\text{eff}}^{\text{diff}}$  (vergleiche (2.31), (2.37) sowie Anhang D) LANCZOS-Programmcode zur Berechnung von Eigenwerten und Eigenzuständen implementiert.

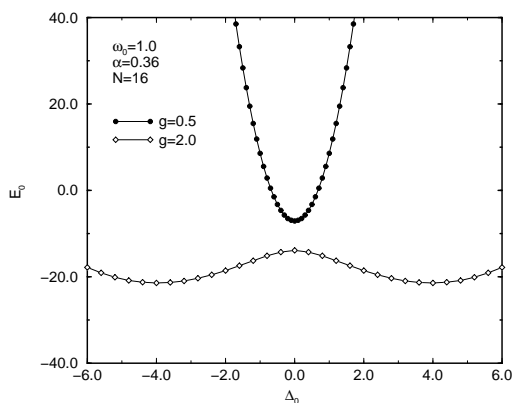


Abbildung 2.3: Grundzustandsenergie von  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  für  $\omega_0 = 1.0$ ,  $\alpha = 0.36$  und verschiedene Kopplungen  $g$  gegen statische Verzerrung  $\Delta_0$ .

Bei *lokaler* Kopplung an das Gitter – also für  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  – konvergiert das Verfahren auch einschließlich der relativ komplexen Terme vierter Ordnung in  $g$  sehr gut. Insbesondere zeigt sich, daß das System in Abhängigkeit von Spin-Phonon-Kopplung und Frustration einen Zustand mit oder ohne statische Verzerrung  $(-1)^i \Delta_0$  bevorzugt. Als Beispiel zeigt Abb. 2.3 die Grundzustandsenergie eines Systems von 16 Spins bei Frequenz  $\omega_0 = 1.0$ , Frustration  $\alpha = 0.36$  (dies ist der größte aus Experimenten abgeschätzte Wert) und unterschiedlicher Kopplung  $g$  aufgetragen gegen  $\Delta_0$ . Die Energie wird durchweg in Einheiten von  $J$  gemessen, beziehungsweise es gilt  $J \equiv 1$ . Deutlich erkennbar ist der Übergang von einem einfachen Minimum bei  $\Delta_0 = 0$  zu einem doppelten Minimum bei endlichem  $\Delta_0$ . Aus Gründen der Symmetrie sind beide Minima äquivalent. Die Bestimmung der optimalen Verzerrung  $\Delta_0$  erfolgt iterativ, indem durch wiederholte Diagonalisierung und Erwartungswertbildung ein Fixpunkt von (2.33) ermittelt wird.

Im Rahmen seiner Doktorarbeit [95] wurde von G. WELLEIN Programmcode zur Behandlung des vollständigen Spin-Phonon-Problems (2.24) entwickelt. Wie bereits beim HOLSTEIN-Modell wird dabei der phononische HILBERT-Raum abgeschnitten und die resultierende Matrix eines endlichen Systems mit Hilfe des LANCZOS-Verfahrens diagonalisiert. Auch Korrelationen, zum Beispiel die mittlere Dimerisierung  $\delta$

$$\delta^2 = \frac{\bar{g}^2}{N^2} \sum_{i,j} \langle \tilde{u}_i \tilde{u}_j \rangle e^{i\pi(r_i - r_j)/a} \quad \text{mit} \quad \tilde{u}_i = (b_i^+ + b_i), \quad (2.38)$$

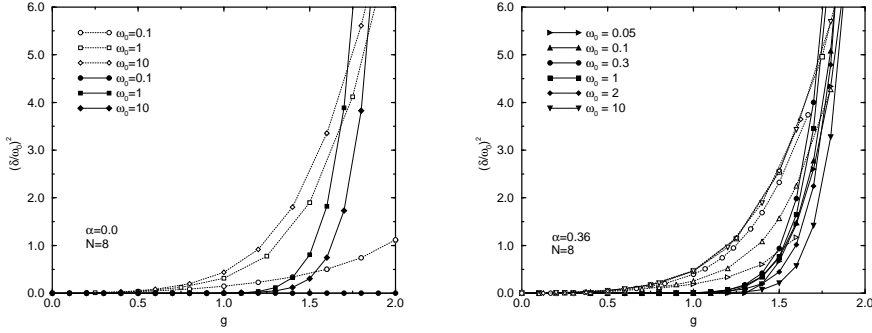


Abbildung 2.4: Dimerisierung gegen (lokale) Kopplung  $g$  bei Systemgröße  $N = 8$ , Frustration  $\alpha = 0$  und  $0.36$  sowie verschiedenen Frequenzen  $\omega_0$ ; Vergleich exakter (offene Symbole) und genäherter (volle Symbole) Daten.

können auf diese Weise leicht berechnet werden. Der große Nachteil des rein numerischen Zugangs besteht in der Beschränkung auf verhältnismäßig kleine Systeme speziell im Bereich größerer Kopplung ( $\bar{g} < \omega_0 < J : N \leq 16$  und  $\bar{g} > \omega_0 > J : N \leq 8$ ). Um die Zuverlässigkeit des Näherungsverfahrens zu prüfen, wird in Abb. 2.4 die Dimerisierung, die sich durch Diagonalisierung des exakten beziehungsweise des effektiven Hamiltonian für ein System der Größe  $N = 8$  ergibt, verglichen. Als Maß für  $\delta$  wurde im Näherungsverfahren

$$\delta = \frac{g^2}{3} \Delta_0, \quad (2.39)$$

also der Koeffizient des Terms  $(-1)^i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  in (2.31), herangezogen. Die Daten zum exakten Hamiltonian wurden von G. WELLEIN zur Verfügung gestellt.

Wie bereits in Abb. 2.3 gezeigt, wechselt das effektive Modell mit wachsender Kopplung  $g$  von einem Zustand  $\Delta_0 \equiv 0$  zu einem Zustand  $\Delta_0 > 0$ . Im exakten Modell beobachtet man hingegen ein stetiges Anwachsen von  $\delta$ . Dies erinnert zum Teil an das HOLSTEIN-Modell und die in Kapitel 1 gegenübergestellten Ergebnisse von exakter Diagonalisierung und IMVLF. Das hier vorgestellte Näherungsverfahren unterscheidet sich allerdings von IMVLF dahingehend, daß sich der Ordnungsparameter in keinem Parameterbereich sprunghaft verhält. Der Übergang von einem Bereich schwacher zu einem Bereich starker Dimerisierung hängt offensichtlich auch von der Frustration  $\alpha$  ab. Im Falle  $\alpha = 0$  wächst  $\delta$  lediglich für Frequenzen  $\omega_0 \gtrsim 1$  mit wachsender Kopplung. Für  $\omega_0 = 0.1$  ergibt das exakte Modell nur eine schwache Dimerisierung, während die Variation im effektiven Modell auf  $\Delta_0 \equiv 0$  führt. Möglicherweise findet ein Übergang erst bei wesentlich größerer Kopplung statt, die Ergebnisse der Entwicklung nach  $g$  sind dann jedoch nicht vertrauenswürdig. Kopplungen im Bereich  $g > 2$  wurden dementsprechend nicht untersucht. Im Falle  $\alpha = 0.36$ , also einer Frustration jenseits von  $\alpha_c$  (siehe Abschnitt 2.2.2), fallen die Daten der exakten Rechnung bei Auftragung von  $(\delta/\omega_0)^2$  gegen  $g$  für verschiedene Frequenzen fast zusammen. Etwa ab  $g \approx 1$  steigt die Dimerisierung stark an. Den gleichen Effekt zeigen bei einer ähnlichen Kopplung auch die Daten zum effektiven Modell. Lediglich die Art und Weise des Anstiegs differiert zwischen beiden Modellen. Die Unterschiede resultieren unter anderem daher, daß eine Phonon-Korrelationsfunktion mit einer Spin-Korrelation verglichen wird.

Da das effektive Modell offenbar zur Beschreibung des Übergangs von einem homogenen zu einem dimerisierten Grundzustand geeignet ist, wurde es auch zur Berechnung eines Phasendiagramms benutzt. Die Abb. 2.5 zeigt die für die System-



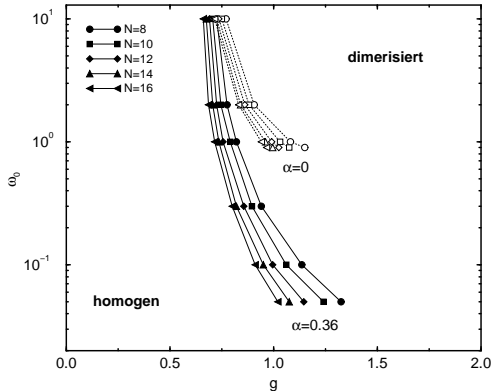


Abbildung 2.5: Grundzustands-Phasendiagramm der frustrierten Heisenberg-Kette mit lokaler Kopplung  $g$  an das Gitter für Frustration  $\alpha = 0$  und  $0.36$ .

größen  $N = 8$  bis  $16$  berechnete kritische Kopplung  $g_{\text{crit}}$ , ab der die Variation für  $H_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  ein von Null verschiedenes  $\Delta_0$  ergibt. Als Frustration wurden wie oben die Werte  $\alpha = 0$  und  $0.36$  angesetzt. Im Falle  $\alpha = 0$  konnte unterhalb von  $\omega_0 = 0.9$  im Bereich  $0 \leq g \leq 2$  kein Übergang festgestellt werden. Mit zunehmender Gittergröße verschiebt sich  $g_{\text{crit}}$  zu kleineren Werten, wobei sich eine gewisse Konvergenz gegen einen festen Wert andeutet. Möglicherweise ist der Übergang wie beim HOLLSTEIN-Modell spinloser Fermionen von unendlicher Ordnung, das heißt insbesondere schwierig zu lokalisieren.

Für das Modell einer frustrierten HEISENBERG-Kette mit Kopplung des Austauschintegrals an die *Auslenkungsdifferenz* benachbarter Gitterplätze (2.20) führte die Entwicklung nach  $g$  in vierter Ordnung auf den recht komplizierten, in Anhang D angegebenen effektiven Hamiltonian  $H_{\text{eff}}^{\text{diff}}$ . Die zugehörige Matrix für ein endliches System ist vergleichsweise dicht besetzt, was im LANCZOS-Verfahren in bestimmten Parameterbereichen zu erheblichen Konvergenzproblemen führt. Eine Dimerisierung  $\Delta_0$  des Grundzustands wurde deshalb nur mit dem effektiven Hamiltonian dritter Ordnung in  $\bar{g}$  berechnet. Natürlich wird dadurch der Bereich, in dem die Entwicklung brauchbare Resultate liefert, eingeschränkt. Auch Daten aus einer Diagonalisierung des exakten Modells liegen nur in begrenztem Umfang vor, da der entsprechende Hamiltonian erst jüngst implementiert wurde und eine umfassende Datenproduktion für hinreichend große Systeme außerhalb des Zeitrahmens der vorliegenden Arbeit lag. Abb. 2.6 stellt deshalb nur einige exakte Daten für  $\alpha = 0.36$  den mit dem Näherungsverfahren gewonnenen gegenüber. Die mit dem effektiven Modell berechnete Dimerisierung zeigt speziell im Bereich kleiner Frequenz  $\omega_0 \lesssim 1$  erhebliche Schwankungen. Diese sind nicht auf numerische Instabilität, sondern darauf zurückzuführen, daß in der Entwicklung des effektiven Hamiltonian neben  $g$  als Koeffizient auch  $\lambda$  eine Rolle spielt. Für kleine Frequenz (bei  $J = 1$ ) verliert das effektive Modell an Gültigkeit. Wie schon im Falle lokaler Kopplung wächst die Dimerisierung ab einem kritischen Wert stark an. Die Größenordnung von  $g_{\text{crit}}$  liegt etwa bei  $0.5$ . Wenn man berücksichtigt, daß die Kopplungsstärke  $g$  im Modell (2.20) über *zwei* Terme wirkt, bedeutet dies, daß der Übergang zu einem dimerisierten Grundzustand für beide Arten der Spin-Phonon-Wechselwirkung bei vergleichbarer Kopplungsstärke auftritt.

Auf die Berechnung eines Phasendiagramm wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Ziel weiterer Untersuchung des effektiven Modells sollte die Implementierung anderer Algorithmen zur Matrixdiagonalisierung sein, die auch in vierter Ordnung in  $g$  stabil konvergieren. Gegebenenfalls sind dann auch klarere Aussagen zum Verhalten der statischen Verzerrung  $\Delta_0$  möglich.

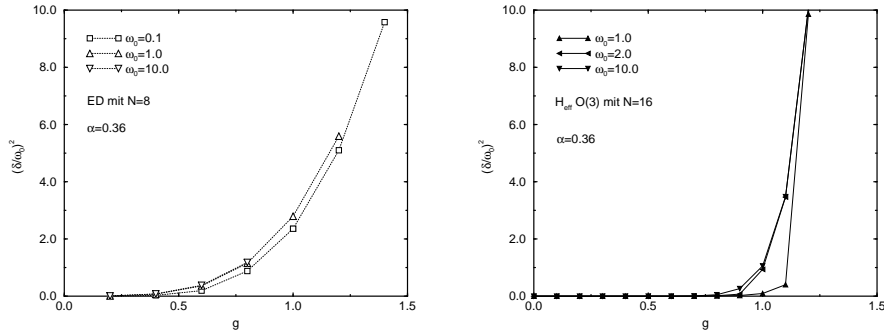


Abbildung 2.6: Dimerisierung gegen Kopplung  $g$  (an Differenz) bei Frustration  $\alpha = 0.36$  sowie verschiedenen Frequenzen  $\omega_0$ ; Vergleich exakter (links) und genaeherter Daten (rechts).

### 2.3.2 Anregungslücke und Triplet-Dispersion

Neben Eigenschaften des Grundzustands ist sicherlich auch das durch inelastische Neutronenstreuung experimentell zugängliche Spektrum der niederenergetischen Anregungen interessant. Mittels exakter numerischer Diagonalisierung von (2.24)

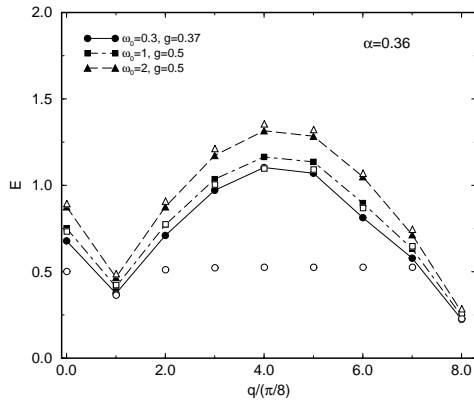


Abbildung 2.7: Triplet-Dispersion für Systemgröße  $N = 16$  und verschiedene Frequenzen sowie Kopplungen; offene Symbole = exakte Diagonalisierung, volle Symbole = effektives Modell.

wurden von G. WELLEIN niedrigste Triplet-Anregungen im Bereich kleiner lokaler Kopplung berechnet [67]. Diese Daten können mittels des effektiven Modells (2.31) im Bereich mittlerer und großer Frequenz sehr gut reproduziert werden. Abb. 2.7 stellt die entsprechenden Ergebnisse für ein System der Gittergröße  $N = 16$  gegenüber. Sowohl für  $\omega_0 = 1.0$  als auch für  $\omega_0 = 2.0$  (und Kopplung  $g = 0.5$ ) weichen die mit dem Näherungsverfahren berechneten Energien wenig von den exakten ab. Bei kleiner Frequenz ( $\omega_0 = 0.3$ ) zeigen die exakten Daten eine deutliche Abflachung der Dispersion. Diese kommt zustande, sobald die zur Anregung eines Phonons nötige Energie kleiner als die zum betreffenden Impuls gehörige Anregungsenergie des reinen Spinsystems wird. Im gekoppelten System verschmelzen die ursprüngliche Magnon- und die flache Phonondispersion ( $\omega_0$  ist unabhängig von  $q$ ) zu einem neuen, teilweise abgeflachten Triplet-Zweig. Die Differenz zwischen dem Minimum der Dispersion bei  $q = \pi$  und dem flachen Bereich um  $q = \pi/2$  entspricht gerade der Phononfrequenz  $\omega_0 = 0.3$ . Das effektive Modell enthält diesen Effekt nicht, da eine Dynamik des Phononsystems durch Mittelung über das Phononvakuum

(beziehungsweise über thermisch angeregte Zustände) eliminiert wurde. Neben den Entwicklungsparametern  $g$  und  $\lambda$  schränkt also auch der Einfluß der Phonodynamik auf das Anregungsspektrum den Gültigkeitsbereich des Näherungsverfahrens auf Frequenzen  $\omega_0 \gtrsim J$  ein. Möglicherweise wäre im Bereich kleiner Frequenz die Bildung eines effektiven Phonon-Hamiltonian durch Mittelung über den Grundzustand des reinen Spinmodells zweckmäßiger. Versuche in diese Richtung wurden bisher nicht unternommen. Im Hinblick auf  $\text{CuGeO}_3$  scheint dies auch nicht erforderlich, da dort stark dispergierende Triplet-Anregungen ohne Anzeichen einer Abflachung und Phononenergien in der Größenordnung des Austauschintegrals gemessen wurden [49].

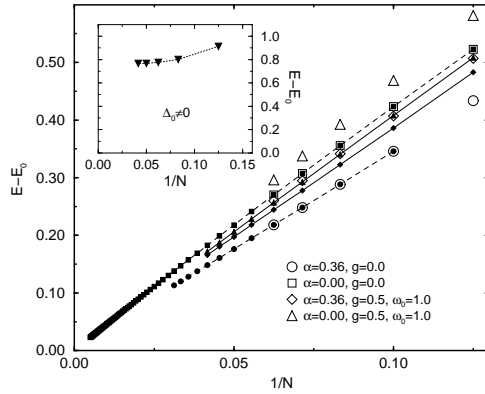


Abbildung 2.8: Skalverhalten der Anregungslücke bezüglich der inversen Systemgröße; im Einschub Daten für  $g = 1.5$ ,  $\omega_0 = 1.0$ ,  $\alpha = 0.36$  und  $\Delta_0 \neq 0$ ; offene Symbole = exakte Diagonalisierung, volle Symbole = effektives Modell.

Eine weitere wichtige Größe ist die Energielücke zwischen Grundzustand (Singlett) und erster Triplet-Anregung. Beim HOLSTEIN-Modell war die Bildung einer dimerisierten Phase unmittelbar mit der Öffnung einer Lücke im Anregungsspektrum verbunden, und auch im Spinsystem würde man Derartiges erwarten. Sowohl Frustration  $\alpha > \alpha_c$  als auch explizite Dimerisierung  $(-1)^i \delta \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}$  führen zu einer Anregungslücke. Im Falle der reinen frustrierten HEISENBERG-Kette ((2.2) mit  $\delta = 0$ ) öffnet sich die Lücke jenseits von  $\alpha_c$  jedoch nur sehr langsam  $\sim (\alpha - \alpha_c)^{1/2} \exp(-\text{const.}/(\alpha - \alpha_c))$  [69]. Entsprechend schwierig gestaltet sich die Bestimmung ihres Wertes für das unendliche System anhand der Daten kleiner endlicher Systeme.

Die gleichen Probleme stellen sich bei dem mit dem Gitter wechselwirkenden Spinsystem ein. Der effektive Hamiltonian (2.31) entwickelt für Kopplungen um  $g \sim 0.5$  keine explizite Dimerisierung. Ob das System unter Einbeziehung der vielfältigen Spin-Spin-Wechselwirkungen höherer Ordnung eine Anregungslücke aufweist, läßt sich von vornherein nicht entscheiden. Trägt man den Energieunterschied zwischen Grundzustand und erstem Triplet wie in Abb. 2.8 gegen die inverse Systemgröße auf, so deutet sich bis zur Gittergröße  $N = 24$  keine Konvergenz gegen einen endlichen Wert an. Dies bedeutet jedoch nicht, daß das unendliche System keine Energielücke zeigt. Man beachte zum Vergleich das Verhalten der Spinsysteme *ohne* Gitterwechselwirkung. Die mittels BETHE-Ansatz im Falle  $\alpha = 0$ ,  $g = 0$  für beliebig große Systeme berechenbare Anregungslücke strebt klar erkennbar gegen Null, ihrem Wert im unendlichen System. Das Skalverhalten im Falle  $\alpha = 0.36$ ,  $g = 0$  scheint bis zu einer Systemgröße von  $N = 32$  nahezu gleich zu sein, obwohl für diesen Parametersatz eine endliche Anregungslücke erwartet wird. Es ist also unter Umständen sehr schwierig, anhand der Daten kleiner endlicher Systeme auf das unendliche System zu schließen, speziell wenn keinerlei analytische Aussagen (zum Beispiel aus Feldtheorien) über die Abhängigkeit des Spektrums

von der Systemgröße (Skalenverhalten) bekannt sind, Kurvenanpassung und Extrapolation demnach nicht zur Verfügung stehen. Bei expliziter Dimerisierung des Systems ist die Größe der Anregungslücke weniger empfindlich gegenüber  $N$ . Der Einschub in Abb. 2.8 zeigt die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und niedrigster Triplett-Anregung im Falle  $g = 1.5$ ,  $\omega_0 = 1.0$ ,  $\alpha = 0.36$ . Hier kommen die Daten für Systemgrößen  $N \geq 20$  dem Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  bereits recht nahe.

Neben den Daten des effektiven Modells enthält Abb. 2.8 auch solche für das exakte Modell (offene Symbole). Die maximale numerisch zugängliche Systemgröße liegt hier bei  $N = 16$ . Im Vergleich zum effektiven Modell sind die Anregungslücken bei endlicher Kopplung  $g$  geringfügig größer, das Skalenverhalten ist dagegen ähnlich. Im kopplungsfreien Fall sind die Energien natürlich identisch.

## 2.4 Diskussion

Das in Anlehnung an andere theoretische Arbeiten entwickelte Näherungsverfahren zur Behandlung einer mit dem Kristallgitter wechselwirkenden frustrierten HEISENBERG-Kette erweist sich im anti-adiabatischen Bereich (große Phononfrequenz) als brauchbares Werkzeug zum Studium der Spin-PEIERLS-Instabilität.

Im adiabatischen Bereich zeigen sich bei Kopplung des Spinsystems an die Differenz der Auslenkung benachbarter Gitterplätze und Rechnung in dritter Ordnung in  $\bar{g}$  gewisse Probleme, während die vierte Ordnung bisher nicht umfassend untersucht werden konnte.

Das Modell lokaler Kopplung an das Gitter wird in allen Frequenzbereichen durch den effektiven Hamiltonian vierter Ordnung recht gut beschrieben, wenn man davon absieht, daß der Effekt einer abgeflachten Dispersion von Triplett-Anregungen bei kleiner Phononfrequenz  $\omega_0$  prinzipiell nicht reproduziert wird.

Die Vorteile der effektiven Spin-Modelle bestehen einerseits darin, daß zum Teil bekannte Resultate für reine Spinsysteme auf das wechselwirkende Spin-Phonon-System übertragen werden können, und daß andererseits auch verhältnismäßig große Gitter ( $N=24$  oder mehr Plätze) problemlos auf lokal verfügbaren Rechnern (zum Beispiel Fujitsu VPP 700 in Bayreuth) numerisch untersucht werden können, während für gekoppelte Spin-Phonon-Probleme wegen der immensen HILBERT-Raum-Dimension schon für weniger als 10 Gitterplätze Großrechner erforderlich sind.

## Kapitel 3

# Niederenergetische Anregungen in Spinsystemen mit Frustration und Dimerisierung<sup>[89]</sup>

Wie die vorangegangenen Kapitel zeigten, kann eine verringerte Raumdimension in Elektron- oder Spinsystemen zu einer Reihe interessanter Eigenschaften des Grundzustands führen. Mindestens ebenso vielfältig sind auch die Anregungsspektren. Den Schwerpunkt dieses Kapitels bilden antiferromagnetische Spinsysteme, in denen Dimerisierung und Frustration (Kopplungen zwischen übernächsten Nachbarn, die den normalen antiferromagnetischen Austausch stören) eine Rolle spielen. Relevant ist dies beispielsweise für  $\text{CuGeO}_3$  und andere Spin-Peierls-Materialien in ihrer geordneten Phase. Als Modellsubstanz dient im folgenden jedoch das isolierende, magnetische Salz Vanadyl-Pyrophosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

### 3.1 Experimentelle Ergebnisse für Vanadyl-Pyrophosphat

Vanadyl-Pyrophosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist als sehr effizienter Katalysator der Oxydation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid, einem Grundstoff für diverse Polymere, bekannt. Aus physikalischer Sicht sind allerdings die magnetischen Eigenschaften des Salzes wesentlich interessanter, die von den Spin  $\frac{1}{2}$  der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen herrühren. Die Kristallstruktur von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist fast orthorhombisch. Mit einer geringfügigen monoklinen Verzerrung gehört es zur Raumgruppe  $P2_1$  [70]. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur sind  $a = 7.728 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.588 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.580 \text{ \AA}$  und  $\beta = 89.98^\circ$ . Innerhalb der *a-b*-Ebene sind  $\text{VO}_6$ -Oktaeder leiterartig in *a*-Richtung angeordnet (vergleiche Abb. 3.1). Da die Abstände zwischen den Leitern sowohl innerhalb der *a-b*-Ebene als auch in *c*-Richtung relativ groß und mit  $\text{PO}_4$ -Komplexen gefüllt sind, galt  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  anfänglich als Prototyp einer antiferromagnetischen HEISENBERG-Leiter,

$$H_{\text{HL}} = \sum_i (J_a(\mathbf{S}_{i,1} \cdot \mathbf{S}_{i+1,1} + \mathbf{S}_{i,2} \cdot \mathbf{S}_{i+1,2}) + J_b \mathbf{S}_{i,1} \cdot \mathbf{S}_{i,2}) . \quad (3.1)$$

Es stellte sich jedoch heraus, daß Suszeptibilitätsmessungen ebensogut an das Modell einer alternierenden antiferromagnetischen HEISENBERG-Kette

$$H_{\text{AHC}} = J_b \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \quad (3.2)$$

angepaßt werden konnten [71, 73, 74]. Dies macht deutlich, daß die magnetische Suszeptibilität für ein mikroskopisches Modell nicht sonderlich spezifisch ist. Beide Modelle weisen eine Anregungslücke auf, die offenbar das Tieftemperaturverhalten der Suszeptibilität prägt.

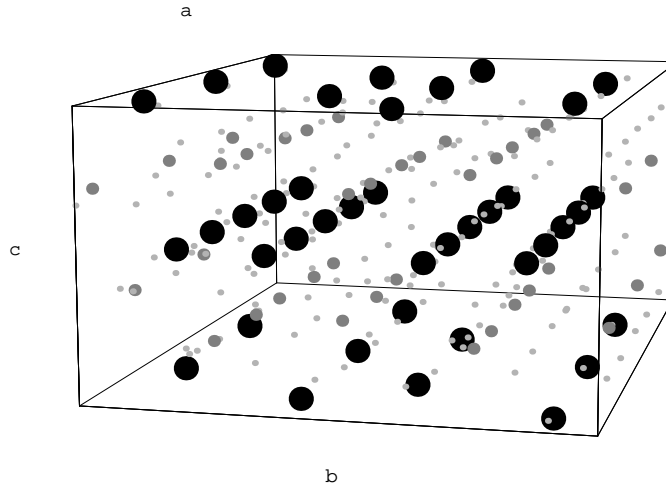


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; V ●, P ●, O ●.

Die ersten inelastischen Neutronen-Streuexperimente [75] an polykristallinen Proben deuteten auf eine Energielücke im Spinanregungsspektrum von ungefähr 3.7 meV, was konsistent mit den an ein Leitermodell angepaßten Suszeptibilitätsdaten war. Neuere Streuexperimente an Pulverproben [76] von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  und an der eng verwandten Substanz  $\text{VODPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{D}_2\text{O}$  (deutertes, halbhydratisiertes Vanadyl-Phosphat) [77] stellten die Beschreibung durch ein Leitermodell wieder in Frage. Einerseits zeigten sich neben einer ersten Spinanregung bei 3.5 meV weitere Anregungen bei 6 meV und 14 meV, wobei speziell die Anregung bei 6 meV unverträglich mit einem Leitermodell zu sein scheint. Andererseits ergaben die Experimente an  $\text{VODPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{D}_2\text{O}$ , daß ein starker antiferromagnetischer Austausch zwischen den Vanadiumionen über die  $\text{PO}_4$ -Komplexe auftreten könnte. Derartige Austauschpfade waren zuvor schon von BELTRÁN-PORTER et al. [72] für verschiedene Vanadyl-Phosphate in Betracht gezogen worden. Davon ausgehend wurde für  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  das Modell einer alternierenden Kette in  $b$ -Richtung, also senkrecht zur Leiteranordnung der Vanadiumionen, favorisiert.

Für eine gewisse Überraschung sorgten schließlich Messungen an einer Anordnung kleiner Einkristalle [78], die einen tieferen Einblick in das niederenergetische Anregungsspektrum gewährten. GARRETT et al. [78] beobachteten einen Triplett-Anregungszweig (vergleiche Abb. 3.2) mit starker antiferromagnetischer Dispersion in  $b$ -Richtung und schwacher ferromagnetischer Dispersion in  $a$ -Richtung. Es bestätigte sich somit die Dominanz der Kopplungen senkrecht zur Leiter-Richtung. Die Anregungslücke betrug 3.1 meV. Noch viel erstaunlicher war das Auftreten eines *zweiten* Triplettzweiges, dessen Abstand zum ersten kleiner als die Anregungslücke ist. Diese Messungen passen weder zu einem Leiter-, noch zu einem Kettenmodell

mit alternierenden Kopplungen. In keinem der beiden Modelle gibt es zwei isolierte Tripletanregungen über die ganze Breite der BRILLOUIN-Zone.

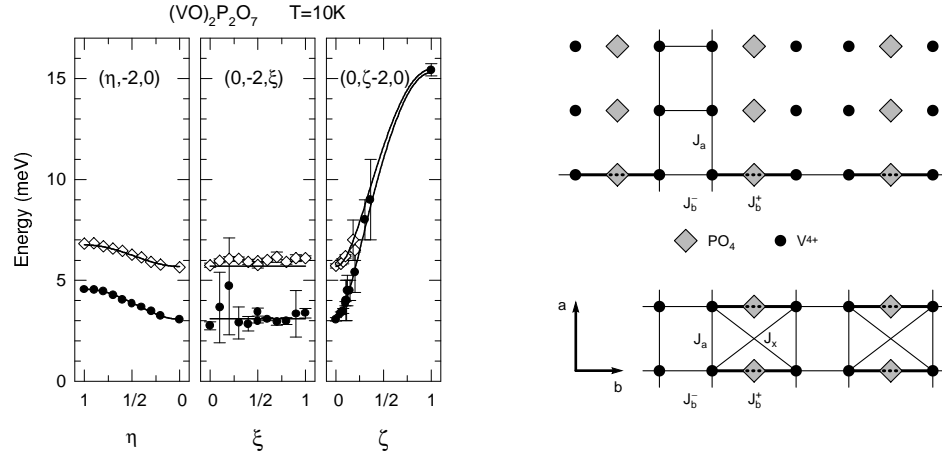


Abbildung 3.2: Niederenergetische Anregungen in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  aus INS-Experimenten [78].

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der a-b-Ebene in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Benennung möglicher Austauschpfade.

Ausgehend von dieser Situation werden im folgenden Abschnitt die bekannten Ergebnisse zur alternierenden HEISENBERG-Kette kritisch diskutiert. Anschließend geht es um die Frage, ob eine schwache ferromagnetische Kopplung zweier alternierender Ketten das Problem löst, und schließlich wird im letzten Abschnitt ein neues, zweidimensionales Modell für  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  vorgeschlagen.

### 3.2 Die alternierende Heisenberg-Kette

Frühe numerische Arbeiten zur alternierenden HEISENBERG-Kette (3.2) widmen sich hauptsächlich dem Grundzustand ( $S = 0$ ) und ersten (Triplet-)Anregungen [79, 80]. Es zeigt sich, daß das Spektrum für jedes nichtverschwindende  $\delta$  eine Lücke zwischen Grundzustand und ersten Anregungen aufweist. Der Fall  $\delta = 0$  führt auf die in Anhang A behandelte isotrope HEISENBERG-Kette, deren Spektrum frei von einer Energielücke ist. Umgekehrt entspricht  $\delta = 1$  einer Anordnung unabhängiger Dimere, das Spektrum kennt also, ausgehend vom Grundzustand, nur die Werte  $nJ_b$ ,  $n \in \mathbb{N}$ .

Eine Frage, die auch im Zusammenhang mit der Spin-PEIERLS-Instabilität von Interesse ist, betrifft die Art und Weise, wie die Grundzustandsenergie für sehr kleines  $\delta$  gegen den entsprechenden Wert der isotropen HEISENBERG-Kette ( $\frac{E_0}{NJ_b} = \frac{1}{4} - \log(2)$ , siehe Anhang A) konvergiert, und wie sich die Anregungslücke öffnet. Beschreibt man das Kristallgitter in adiabatischer Näherung, so wächst dessen elastische Energie wie  $\delta^2$ , das gekoppelte Spin-Phonon-System ist also PEIERLS-instabil, sobald die Energie des Spinsystems mit einem kleineren Exponenten als 2 sinkt. Analytische Arbeiten [55, 83], die das mit (3.2) durch eine JORDAN-WIGNER-Transformation verbundene fermionische Modell im Rahmen der LUTTINGER-TOMONAGA-Näherung behandeln, ergeben Aussagen über das asymptotische Verhalten verschiedener Größen. So sollten Grundzustandsenergie und Anregungslücke gemäß

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} (\epsilon(\delta) - \epsilon(0)) \propto \frac{\delta^{4/3}}{|\log \delta|} \quad \text{wobei} \quad \epsilon(\delta) = \frac{E_0(\delta)}{NJ_b}, \quad (3.3)$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{E_{\text{gap}}}{J_b} \propto \frac{\delta^{2/3}}{|\log \delta|^{1/2}} \quad (3.4)$$

skalieren. Numerische Arbeiten kommen zu unterschiedlichen Resultaten, was die Gültigkeit dieser asymptotischen Formeln betrifft. Das Potenzgesetz mit logarithmischen Korrekturen (3.3) wird in [81, 82] bestätigt, während die Daten in [80] an ein reines Potenzgesetz angepaßt werden. Eine abschließende Klärung dieser Fragen steht wohl noch aus.

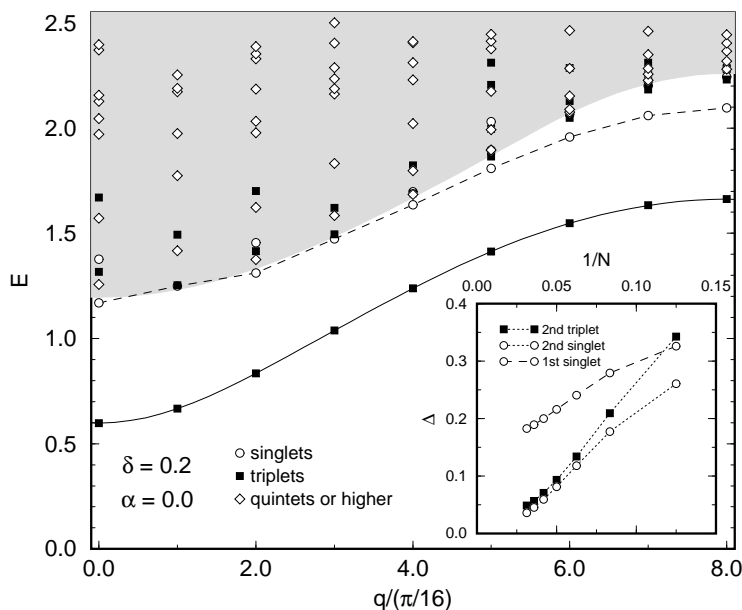


Abbildung 3.4: Niederenergetische Anregungen der alternierenden Heisenberg-Kette bei  $\delta = 0.2$  und Systemgröße  $N = 32$ ; im Einschub Energiedifferenz zwischen dem ersten Quintett und drei niedrigeren Singlett- bzw. Tripletanregungen bei  $q = \pi/2$ .

Das Anregungsspektrum im Bereich  $0 < \delta < 1$  wird von einem Magnon-Zweig, das heißt einer Triplet-Anregung mit genäherter Kosinus-Dispersion, dominiert. Abb. 3.4 verdeutlicht dies für den Fall  $\delta = 0.2$  anhand eines Systems von 32 Spins. Der Magnon-Zweig wurde an eine Summe von Kosinus  $\omega_q^M = \sum_{j=0}^5 a_j \cos(2jq)$  angepaßt und das bei dieser Dispersion zu erwartende Zwei-Magnon-Kontinuum grau schattiert dargestellt. Unterhalb dieses Kontinuums beobachtet man, zumindest am Rand der BRILLOUIN-Zone bei  $q = \frac{\pi}{2}$ , einen isolierten Singlett-Zweig, der gelegentlich als gebundener Zustand zweier Magnonen interpretiert wird [85, 86].

In der Literatur wird darüber hinaus die Frage diskutiert, ob unterhalb des Zwei-Magnon-Kontinuums ein weiterer isolierter Triplet-Zweig existiert. UHRIG und SCHULZ [85] kommen in einer RPA-Studie<sup>1</sup> zu dem Schluß, ein zweites, isoliertes Triplet trete in der Umgebung von  $q = \frac{\pi}{2}$  zumindest für „nicht zu kleines  $\delta$ “ auf. Auch BOUZERAR ET. AL. [86] sagen für  $\delta = 0.2$  ein wohlsepariertes zweites Triplet bei  $q = \frac{\pi}{2}$  voraus. Jedoch werden in [86] Daten endlicher Systeme (lediglich  $N \leq 24$ ) nach  $N \rightarrow \infty$  extrapoliert und die resultierende Energiedifferenz zwischen

<sup>1</sup>Random-Phase-Approximation



erstem und zweiten Triplet mit der Anregungslücke verglichen (dies entspricht dem Beginn des Zwei-Magnon-Kontinuums bei  $q = \frac{\pi}{2}$ ). Gegen diese Vorgehensweise ist einzuwenden, daß einerseits keine theoretisch fundierten Skalengesetze für die untersuchten Anregungen existieren, und daß andererseits das oben definierte Zwei-Magnon-Kontinuum nur eine Approximation (im Sinne wechselwirkungsfreier Elementaranregungen) darstellt.

Im Gegensatz dazu wurde in eigenen Rechnungen die Energiedifferenz  $\Delta$  des zweiten Triplets sowie der beiden Singletts zum ersten Quintett, sämtlich bei  $q = \frac{\pi}{2}$ , ermittelt. Der Einschub in Abb. 3.4 zeigt  $\Delta$ , aufgetragen gegen die inverse Systemgröße. Die Figur suggeriert sehr stark, daß nur das erste Singlett einen endlichen Abstand zu höheren Anregungen auch im unendlichen System beibehält, während die anderen beiden Anregungen dem Quintett (und weiteren Anregungen) beliebig nahe kommen, das heißt einem Kontinuum von Zuständen angehören.

So unterschiedlich die Meinungen in diesem Punkt seien mögen, es besteht Einigkeit darüber, daß das fragliche zweite Triplet keinesfalls bei  $q = 0$ , beziehungsweise in größerer Entfernung von  $q = \frac{\pi}{2}$ , in Erscheinung tritt. Das bedeutet, daß die alternierende Kette zur Beschreibung der in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  beobachteten Anregungen ausscheidet. Die einzige Möglichkeit, im Rahmen einer alternierenden HEISENBERG-Kette zwei Triplet-Zweige zu erklären, bestünde in der Hinzufügung frustrierender Kopplungen zwischen übernächsten Nachbarn  $\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}$  (vergleiche [86]). Im Hinblick auf die Struktur von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist dies jedoch unwahrscheinlich. Vielmehr soll im nächsten Abschnitt der Frage nachgegangen werden, ob eine schwache Kopplung zwischen alternierenden Ketten zur Ausbildung eines deutlich vom Kontinuum separierten, weiteren Triplet-Zweiges führt.

### 3.3 Einflüsse schwacher Zwischenkettenkopplung

Beim Modell alternierender HEISENBERG-Ketten entlang der  $b$ -Richtung nimmt man an, daß der dominante magnetische Austausch ( $J_b^+$ ) über die  $\text{PO}_4$ -Komplexe und ein schwächerer Austausch ( $J_b^-$ ) über eine gemeinsame Kante der  $\text{VO}_6$ -Oktaeder erfolgt (vergleiche Abb. 3.3 und 3.7). Entlang der Leiterrichtung ( $a$ -) sind die Vanadiumatome nur durch ein Sauerstoffatom voneinander getrennt. Man könnte – auch im Hinblick auf die alternative Interpretation von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  als Leitersubstanz – einen Austausch über diese Bindung vermuten. Da die Experimente in  $a$ -Richtung eine schwach ferromagnetische Dispersion anzeigen, soll (3.2) also um eine kleine, negative Zwischenkettenkopplung  $J_a$  ergänzt werden:

$$H_{CC} = J_b \sum_{j=1,2}^i (1 + (-1)^i \delta) \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i+1,j} + J_a \sum_i \mathbf{S}_{i,1} \cdot \mathbf{S}_{i,2}. \quad (3.5)$$

Mit Hilfe des in Anhang B beschriebenen LANCZOS-Verfahrens wurde für verschiedene Systemgrößen und Kopplungen im Bereich  $-0.3 < J_a < 0$  das Anregungsspektrum berechnet. Als Beispiel zeigt Abb. 3.5 die Daten für Systeme der Größe  $2 \times 12$  und  $2 \times 16$  mit  $J_a = -0.1$ . Im Hinblick auf das oben diskutierte zweite Triplet in der reinen alternierenden Kette und weil Effekte der endlichen Gittergröße bei stärkerer Dimerisierung eine geringere Rolle spielen, wurde meist  $\delta = 0.2$  angesetzt. Der reale Wert für  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist vermutlich etwas kleiner ( $\delta \approx 0.1$ ).

Nach wie vor wichtigstes Merkmal des Spektrums ist der isolierte Magnon-Zweig. Als Anhaltspunkt für das zu erwartende Zwei-Magnon-Kontinuum wurden in Abb. 3.5 aus den Daten des ersten Triplets Zwei-Magnon-Zustände konstruiert und der entsprechende Bereich schattiert. Eine Kurvenanpassung ist angesichts der geringen Zahl von Datenpunkten nicht angebracht. Zwischen dem so approximierten Kontinuum und dem ersten Triplet liegen eine Reihe weiterer Anregungen,

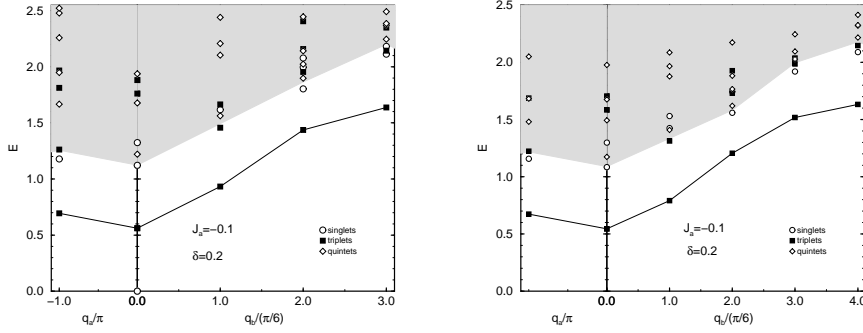


Abbildung 3.5: Niederenergetische Anregungen schwach gekoppelter alternierender Ketten für Systemgrößen  $2 \times 12$  und  $2 \times 16$  sowie Kopplungsparameter  $J_a = -0.1$  und  $\delta = 0.2$ .

die als Singletts, Triplets und auch Quintetts klassifiziert werden können. Um bei diesen Zuständen zu entscheiden, ob sie echte isolierte Anregungen oder Teil eines Kontinuums sind, muß man versuchen, die Daten verschiedener endlicher Systeme auf das unendliche System zu extrapolieren. Es stellt sich heraus, daß dies eine kritische Prozedur ist, da es keine analytisch begründeten Skalenrelationen gibt. Für Systeme mit einer Anregungslücke erwiesen sich in der Vergangenheit Ansätze der Form [86, 87]

$$E^S(L) = E^S(\infty) + \left(\frac{B}{L} + C\right)e^{-L/A} \quad \text{für Singletts,} \quad (3.6)$$

$$E^T(L) = E^T(\infty) + \frac{B}{L}e^{-L/A} \quad \text{für Triplets} \quad (3.7)$$

als recht brauchbar. Die Daten zu Systemgrößen bis  $2 \times 16$  wurden deshalb für die Impulswerte  $(q_b, q_a) = (0, 0)$ ,  $(0, \pi)$  und  $(\pi/2, 0)$  nach diesen Formeln angepaßt. Bei  $(q_b, q_a) = (\pi/2, 0)$  zeigen sich jedoch für die höheren Anregungen merkbliche Abweichungen vom Skalenverhalten (3.6) beziehungsweise (3.7). Außerdem stehen bei diesem Impulswert nur vier Datenpunkte ( $2 \times 4, 8, 12, 16$ ) zur Verfügung, was die Anpassung an einen Ausdruck mit drei oder vier freien Parametern kaum sinnvoll erscheinen läßt.

In Abb. 3.6, die die Ergebnisse zusammenfaßt, sind deshalb bei  $(q_b, q_a) = (\pi/2, 0)$  die Daten des  $2 \times 16$ -Systems eingetragen. Darüber hinaus zeigt der Einschub am Beispiel des zweiten Triplets die Abweichung von einer bestmöglich nach Ansatz (3.7) gewählten Kurve. Der grau-schattierte Bereich symbolisiert, wie bisher, das Zwei-Magnon-Kontinuum. Dessen untere Grenze ergibt sich durch Addition der Anregungslücke zum ersten Triplett.

Die Abbildung macht deutlich, daß auch mit wachsender Kopplung der beiden Ketten kein zweites Triplett signifikant unterhalb des Zwei-Magnon-Kontinuums in Erscheinung tritt. Vielmehr scheint sogar das bei der reinen alternierenden Kette wohlseparierte Singlett bei  $q = \frac{\pi}{2}$  mit wachsender Kopplung unterdrückt zu werden und möglicherweise ganz im Kontinuum aufzugehen. Insgesamt bewirkt die Zwischenkettenkopplung keine grundsätzlich neuen Merkmale des Anregungsspektrums. Die von der einfachen Kette bekannten Niveaus werden aufgrund der Störung verschoben – in den meisten Fällen überwiegt der lineare Beitrag in  $J_a$ . Dementsprechend ändert auch das Vorzeichen von  $J_a$  wenig an dieser Situation. Einzig die Richtung der Verschiebung der Niveaus kehrt sich um, so daß die Dispersion des ersten Triplets entlang der Leitern nicht länger ferromagnetisch ist und dem

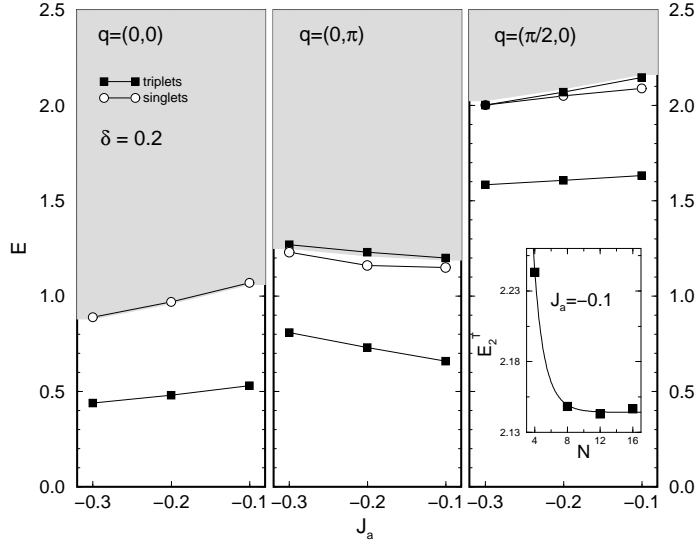


Abbildung 3.6: Energie der niedrigsten Anregungen gekoppelter alternierender Ketten, aufgetragen gegen die Zwischenkettenkopplung  $J_a$ .

Experiment entspricht. In obigen Abbildungen sind deshalb nur negative  $J_a$  berücksichtigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Modell einer alternierenden HEISENBERG-Kette, auch unter Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten, zur Beschreibung der in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  beobachteten niederenergetischen Anregungen ungeeignet erscheint. Es sind deshalb andere Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Vanadiumatomen zu untersuchen.

### 3.4 Ein neues, zweidimensionales Modell für Vanadyl-Pyrophosphat

In einer jüngst veröffentlichten Arbeit studieren BOUZERAR et al. [86] mittels numerischer Methoden im Detail das Anregungsspektrum einer alternierenden HEISENBERG-Kette mit frustrierenden Kopplungen zu übernächsten Nachbarn,

$$H_{\text{FAC}} = J \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}. \quad (3.8)$$

Spezielles Augenmerk gilt der Existenz höherer isolierter Anregungen neben dem bereits bekannten Triplet-Zweig, der auch hier für  $\delta > 0$  auftritt. Es stellt sich heraus, daß für jedes nichtverschwindende  $\delta$  ab einer hinreichend starken Frustration  $\alpha$  ein zweiter Triplet-Zweig beobachtet werden kann. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ist innerhalb der gesamten BRILLOUIN-Zone kleiner als die Anregungslücke bei  $q = 0$ . Zwischen den beiden Triplets gibt es darüber hinaus noch einen Singlett-Zweig (im Vergleich zur reinen alternierenden Kette ist dieser hier vollkommen vom Kontinuum abgelöst).

Ausgehend von diesen Beobachtungen lag es nahe, auch in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  nach frustrierenden Austauschpfaden zu suchen, beziehungsweise plausibel erscheinende

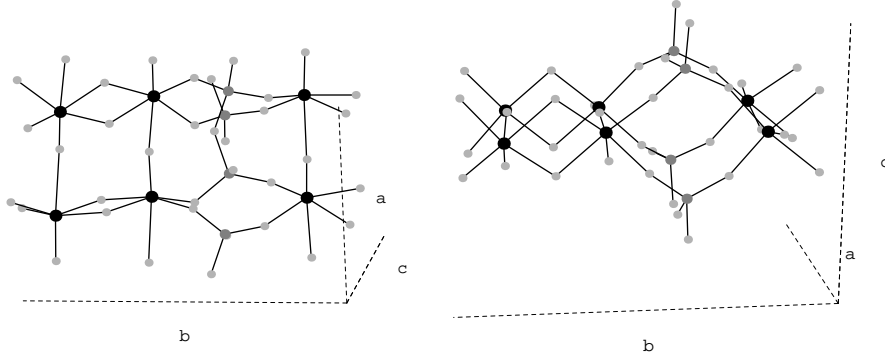


Abbildung 3.7: Illustration der möglichen Austauschpfade in Vanadyl-Pyrophosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Kopplungen anzusetzen. Abb. 3.7 zeigt die elementaren Bausteine des magnetischen Systems von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  noch einmal aus verschiedenen Perspektiven. Die das Vanadium umgebenden Sauerstoffatome bilden einen stark in  $a$ -Richtung verzerrten Oktaeder. Das freie  $d$ -Elektron des Vanadiums wird deshalb die  $d_{xy}$  Orbitale<sup>2</sup> besetzen und an die  $\pi$ -Orbitale der vier benachbarten Sauerstoffatome in der  $b$ - $c$ -Ebene koppeln. Als Konsequenz dürfte  $J_b^- = J_b(1 - \delta)$  über die beiden V-O-V-Bindungen (Bindungswinkel nahe an  $90^\circ$ ) relativ stark sein.  $J_b^+ = J_b(1 + \delta)$  führt über zwei V-O-P-O-V-Pfade und wird allgemein als die stärkste Kopplung vermutet (siehe Experimente an  $\text{VODPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{D}_2\text{O}$  [77] sowie [72]). Für  $J_a$  gibt es schließlich zwei Möglichkeiten, entweder den V-O-V-Pfad über die gemeinsame Spitze zweier Oktaeder (Bindungswinkel rund  $180^\circ$ ) oder einen langen V-O-P-O-P-O-V-Pfad durch die  $\text{PO}_4$ -Gruppen. Die erste Möglichkeit ist wegen der Orthogonalität der  $d_{xy}$ -Orbitale zu den entsprechenden Sauerstoff-Orbitalen vermutlich auszuschließen, während die Wechselwirkung über die  $\text{PO}_4$ -Gruppen, ähnlich wie bei  $J_b^+$  verhältnismäßig stark sein könnte. Nimmt man also an, daß  $J_a$  hauptsächlich durch den V-O-P-O-P-O-V-Pfad erzeugt wird, so ist auch eine kreuzweise Zwischenkettenkopplung  $J_\times$  – ebenfalls über einen V-O-P-O-P-O-V-Pfad – nicht auszuschließen. Als neues, zweidimensionales Modell für  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  sei deshalb

$$\begin{aligned}
 H_\times = & J_b \sum_{i,j} (1 + \delta(-1)^i) \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i+1,j} + J_a \sum_{i,j} \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i,j+1} \\
 & + J_\times \sum_{i,j} (\mathbf{S}_{2i,j} \cdot \mathbf{S}_{2i+1,j+1} + \mathbf{S}_{2i+1,j} \cdot \mathbf{S}_{2i,j+1})
 \end{aligned} \quad (3.9)$$

vorgeschlagen. Sämtliche Austauschintegrale ( $J_b$ ,  $J_a$  und  $J_\times$ ) werden als positiv, das heißt antiferromagnetisch angenommen. Trotzdem bleibt der freie Parameterraum sehr groß, weshalb im folgenden auf eine Anpassung an die reale Substanz  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  verzichtet werden soll. Einziges Ziel ist es, einen Satz von Parametern  $\{\delta, J_a, J_\times\}$  zu finden, der, wie im Experiment, zu zwei Triplett-Zweigen im niederenenergetischen Anregungsspektrum führt (Energien werden stets in Einheiten von  $J_b$  gemessen, d.h.  $J_b \equiv 1$ ).

Zu diesem Zwecke wurden für eine Reihe von Kopplungen endliche Systeme bis zur Größe  $4 \times 8$  numerisch diagonalisiert. Die erste, sehr plausible Beobachtung ist, daß  $J_\times > J_a$  gelten sollte, um eine ferromagnetische Dispersion des ersten Triplets in  $a$ -Richtung zu reproduzieren. Darüber hinaus zeigt sich, daß ein zweites Triplett (speziell bei  $q = (0,0)$ ) nur dann in geringem Abstand vom ersten auftritt, wenn

<sup>2</sup>andere Bezeichnungen für die drei Orbitale sind  $d\epsilon$  oder  $t_{2g}$

sich  $J_x$  und  $J_a$  nur wenig voneinander unterscheiden. Die Dimerisierung  $\delta$  bestimmt im wesentlichen die Größe der Anregungslücke und die Stärke der Dispersion in  $b$ -Richtung.

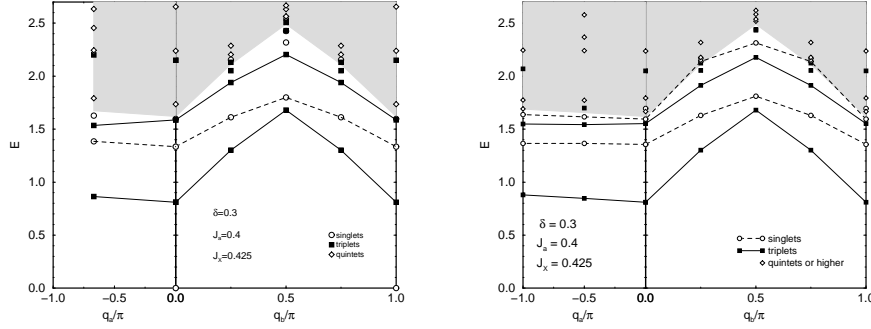


Abbildung 3.8: Niederenergetische Anregungen des 2D-Modells (3.9) für die Systemgrößen  $3 \times 8$  (links) und  $4 \times 8$  und Parameter  $\delta = 0.3$ ,  $J_a = 0.4$  und  $J_x = 0.425$ .

Als sehr gutes Beispiel für einen Parametersatz, der die experimentellen Beobachtungen wiedergibt, erweist sich  $\delta = 0.3$ ,  $J_a = 0.4$  und  $J_x = 0.425$ . Abb. 3.8 zeigt für diese Kopplungsstärken das Spektrum entlang der Achsen  $a$  und  $b$ . Wiederum erkennt man einen ersten Triplet-Zweig, anhand dessen das Zwei-Magnon-Kontinuum approximiert wurde. Zwischen Kontinuum und erstem Triplet finden sich sowohl ein Singlett- als auch ein zweites Triplet-Zweig. Bei beiden ist zu vermuten, daß es sich um wohlseparierte Anregungen handelt, ändert sich doch das Spektrum kaum, wenn man vom  $3 \times 8$  zum  $4 \times 8$ -System übergeht. Die Singlett-Anregung ist mit Neutronenstreuung experimentell nicht zugänglich, ob sie in  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  tatsächlich auftritt, könnten gegebenenfalls Raman-Streuexperimente entscheiden. Schlüssige Resultate wurden dazu bisher nicht veröffentlicht.

Um einen tieferen Einblick in die Natur der Anregungen zu gewinnen und einen Bezug zu den Neutronen-Streuexperimenten herzustellen, wurde im nächsten Schritt der dynamische Spinstrukturfaktor

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_n |\langle n | \mathbf{S}^z(\mathbf{q}) | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \omega), \quad \text{wobei} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{S}^z(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i,j}} S_{i,j}^z, \quad (3.11)$$

berechnet. Dieser ist proportional zum Streuquerschnitt für Neutronenstreuung. Im Sinne von FERMIS Goldener Regel ist der Streuquerschnitt gegeben durch:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\kappa} p_{\kappa} \sum_{\kappa'} |\langle \mathbf{k}', \kappa' | U | \mathbf{k}, \kappa \rangle|^2 \delta(\omega + E_{\kappa} - E_{\kappa'}). \quad (3.12)$$

Hierbei bezeichnen  $|\kappa\rangle$  und  $|\kappa'\rangle$  Ausgangs- und Endzustand des Streuers,  $p_{\kappa}$  einen thermischen Besetzungsfaktor,  $U$  das Streupotential und  $|\mathbf{k}\rangle$  beziehungsweise  $|\mathbf{k}'\rangle$  die ein- und ausfallende Neutronenwelle. Im Falle von magnetischer Neutronenstreuung an den Spins lokalisierter Elektronen kann man sich als Wechselwirkungspotential

$$U = \mu_n \cdot \mathbf{H} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \nabla \times \left( \frac{\mu_e \times \mathbf{R}}{R^3} \right) \quad (3.13)$$

vorstellen.  $\mu_n$  und  $\mu_e$  sind die magnetischen Momente von Neutron und Elektron,  $\mathbf{R}$  der gegenseitige Abstand. Weitere Rechnung führt dann für die Streuung unpolarisierter Neutronen an den Spins identischer, lokalisierter, magnetischer Ionen zu

folgender Master-Gleichung (vergleiche [88] und dort angegebene Quellen):

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &\sim \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{q}) e^{-2W(\mathbf{q})} \sum_{\alpha,\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega), \\ S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) &= \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{i,j}} \sum_{\kappa,\kappa'} p_\kappa \langle \kappa | S_i^\alpha | \kappa' \rangle \langle \kappa' | S_j^\beta | \kappa \rangle \delta(\omega + E_\kappa - E_{\kappa'}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Der wichtigste Faktor in (3.14) ist sicherlich die Streufunktion  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ . Wie man sieht, beschreibt der Spinstrukturfaktor (3.10) genau deren Diagonal-Komponenten,<sup>3</sup> wenn man von Temperatur Null ausgeht und nur Anregungen aus dem Grundzustand betrachtet. Darüber hinaus tritt in (3.14) ein dimensionsloser, magnetischer Formfaktor  $F(\mathbf{q})$  und ein DEBYE-WALLER-Faktor  $\exp(-2W(\mathbf{q}))$  auf. Der Polarisationsfaktor  $\delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta / q^2$  verdeutlicht, daß die Neutronen nur an Spinfluktuationen senkrecht zum Impulsübertrag  $\mathbf{q}$  koppeln. Erinnerung man sich der in Kapitel 1 berechneten optischen Leitfähigkeit, so wird sofort die Analogie zur Linearen Antwort-Theorie klar. Die Streufunktion  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$  ist die spektrale Zerlegung der Spin-Spin-Korrelation, die streuenden Neutronen stellen ein Magnetfeld mit fester Frequenz und festem Wellenvektor dar, und gemessen wird die Antwort des Systems auf dieses Feld.

Der Spinstrukturfaktor  $S(\mathbf{q}, \omega)$  aus Gleichung (3.10) hat die Form einer Spektralfunktion, zu seiner Berechnung wird dementsprechend die in Anhang B beschriebene CHEBYSHEV-Rekursion mit MEM benutzt. Abb. 3.9 zeigt  $S(\mathbf{q}, \omega)$  sowie sein Integral  $N(\mathbf{q}, \omega)$ ,

$$N(\mathbf{q}, \omega) = \int_0^\omega d\omega' S(\mathbf{q}, \omega'), \quad (3.15)$$

für ein  $4 \times 8$ -System bei verschiedenen  $q$ -Werten. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind alle Spektren auf Eins normiert, das heißt alle Spektren sind durch den Wert  $N(\mathbf{q}) = N(\mathbf{q}, \infty)$  geteilt. Die Faktoren  $N(\mathbf{q})$  sind jeweils im Bild vermerkt. Vereinfachend wurde angenommen, daß die Spins auf einem Quadratgitter angeordnet sind, die realen Positionen der Vanadiumatome, wie sie aus Röntgenstrukturbestimmung folgen, fanden keine Berücksichtigung. In den beiden oberen Tafeln sind jeweils die Daten für die Impulse  $\{(0, \pi), (\pi, \pi)\}$  und  $\{(0, \pi/2), (\pi, \pi/2)\}$  zusammengefaßt. Diese sind zwar energetisch äquivalent, jedoch gelten unterschiedliche Auswahlregeln, je nach dem, ob man parallel oder schräg zur  $a$ -Richtung einstrahlt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Einheitszelle wegen der Dimerisierung zwei Spins enthält. Die dominante Anregung im Spektrum ist der erste Triplet-Zweig ( $T_1$ ). Damit dieser jedoch endliches Gewicht hat, bedarf es einer Impulskomponente in  $b$ -Richtung. Das erste Singlett ( $S_1$ ) hat keine Vorzugsrichtung und stets relativ kleines Gewicht, während das zweite Triplet wiederum nur in  $a$ -Richtung auftritt. Darüber hinaus hat das zweite Triplet fast kein spektrales Gewicht (das deutliche Hervortreten von  $T_2$  bei  $q = (0, \pi)$  ist im Verhältnis zur winzigen Gesamtintensität  $N(\mathbf{q})$  zu sehen), was im Hinblick auf das Experiment unbefriedigend ist. GARRETT ET. AL. [78] beobachten die beiden Triplets mit nahezu gleicher Intensität. Möglicherweise kommt hier die in der Rechnung gewählte Quadratgitter-Symmetrie ins Spiel und unterdrückt über Auswahlregeln das zweite Triplet. Als Anhaltspunkt ist auch in Abb. 3.9 das Zwei-Magnon-Kontinuum durch Grau-Schattierung angedeutet. Im Strukturfaktor äußert sich dieser Bereich durch eine Reihe von Anregungen, die aufgrund endlicher Rechengenauigkeit und zunehmender Niveau-Dichte weniger scharf lokalisiert sind (wesentlicher Kontrollparameter ist hier die Zahl der CHEBYSHEV-Momente – je mehr, um so höhere Anregungen im Spektrum werden aufgelöst). Für das unendliche System würde man kontinuierliche Streuintensität erwarten.

<sup>3</sup>Wegen der Isotropie des zugrundeliegenden Modells sind  $xx$ -,  $yy$ - und  $zz$ -Komponente äquivalent.

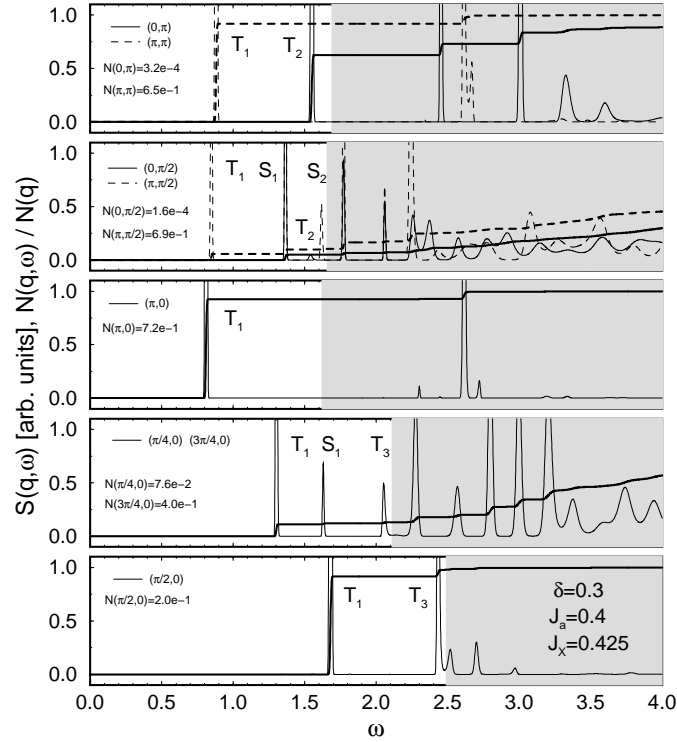


Abbildung 3.9: Dynamischer Spinstrukturfaktor  $S(\mathbf{q}, \omega)$  (feine Linien) und integriertes Gewicht  $N(\mathbf{q}, \omega)$  (starke Linien) für ein  $4 \times 8$  System bei  $\delta = 0.3$ ,  $J_a = 0.4$  und  $J_x = 0.425$ ; die Impulswerte und die absolute Intensität  $N(\mathbf{q})$  sind jeweils in der Legende vermerkt.

### 3.5 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurde einerseits gezeigt, daß bestehende Modellannahmen für das magnetische Salz Vanadyl-Pyrophosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  zur Beschreibung der experimentell beobachteten niederenergetischen Anregungen ungeeignet sind, andererseits wurde ein neues, zweidimensionales Modell mit frustrierenden Kopplungen zwischen benachbarten alternierenden Ketten vorgeschlagen. Da die realen Austauschkopplungen einer Messung unzugänglich sind, und auch eine ab-initio Berechnung dieser Größen recht schwierig erscheint, kann bezüglich der mikroskopischen Mechanismen der verschiedenen Kopplungen nur qualitativ argumentiert werden. Auch eine Anpassung der freien Parameter des neuen Modells an die experimentell beobachteten Dispersionen wurde nicht unternommen, sondern lediglich gezeigt, daß generelle Aspekte des Anregungsspektrums reproduziert werden. Zusammen mit der Berechnung thermodynamischer Größen, wie magnetischer Suszeptibilität oder spezifischer Wärme, könnte dies ein nächster Schritt bei der Untersuchung des Modells sein.

Die betrachteten Spinmodelle sind, neben ihrem Bezug zu  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , ganz all-

gemein interessant. Spinketten mit alternierender Kopplung eignen sich zur adiabatischen Beschreibung PEIERLS-dimerisierter Spinsysteme, die besprochenen Merkmale des Anregungsspektrum sind also unter Umständen bei derartigen Substanzen zu beobachten. Auch frustrierende längerreichweitige Austauschkopplungen scheinen in der Natur häufig eine Rolle zu spielen und reichhaltige Möglichkeiten für verschiedenste Anregungsmoden zu eröffnen.

Es besteht kein Zweifel darüber, daß numerische Methoden bei derartigen Modellen – speziell in mehr als einer Dimension – schnell an ihre Grenzen stoßen, jedoch ist auch die Zahl brauchbarer analytischer Näherungsverfahren sehr beschränkt. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind deshalb ausschließlich numerischer Natur und lassen alle Schwierigkeiten erkennen, die mit einer Rechnung auf endlichen Gittern und Versuchen der Extrapolation zu realen Systemen verbunden sind.

### 3.6 Nachtrag

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde von UHRIG und NORMAND [90] unabhängig das selbe Modell zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von  $(VO)_2P_2O_7$  vorgeschlagen. Vernachlässigt man zunächst alle Kopplungen außer  $J_b^+$ , so besitzt das Modell einen einfachen Singlett-Grundzustand für die isolierten Dimeren. Davon ausgehend benutzen die Autoren eine Entwicklung nach den hinzukommenden Kopplungen und passen die entstehenden Ausdrücke für die Dispersion der niedrigsten Anregungen an die experimentellen Daten an. Es ergeben sich die Werte  $(\delta, J_a, J_x) = (0.11, 0.226, 0.285)$ . Eine *wohlsepariertes* zweites Triplet können UHRIG und NORMAND innerhalb ihrer Näherung nicht erklären.

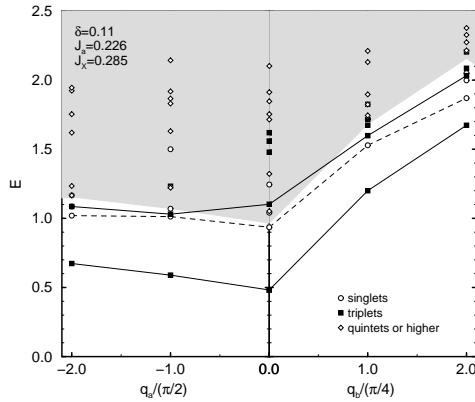


Abbildung 3.10: Niederenergetische Anregungen des 2D-Modells (3.9) für die von Uhrig et al. [90] vorgeschlagenen Parameter  $(\delta, J_a, J_x) = (0.11, 0.226, 0.285)$  und Systemgröße  $4 \times 8$ .

Zum Test wurde deshalb ein  $4 \times 8$ -System auch mit diesem Parametersatz numerisch diagonalisiert. Abb. 3.10 zeigt, daß eine zweite Triplet-Anregung bei weitem nicht so deutlich hervortritt, wie in den oben vorgestellten Datensätzen. Eine Anpassung des Modells an die reale Substanz  $(VO)_2P_2O_7$  steht also nach wie vor aus.



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zu einem großen Teil mit der in quasi-eindimensionalen Elektron- und Spinsystemen auftretenden PEIERLS-Instabilität, also der Instabilität der betreffenden Systeme gegenüber einer Brechung der Translations-Symmetrie des Kristallgitters zugunsten von langreichweitiger Ladungs- beziehungsweise Spinordnung. In Kapitel 1 wird mit Hilfe einer Inhomogenen Variationellen LANG-FIRSOV Transformation (IMVLF) und anschließender Lösung des effektiven elektronischen Modells gezeigt, daß das HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen bei einer endlichen kritischen Elektron-Phonon-Kopplung von einem metallischen zu einem isolierenden, ladungsgeordneten Grundzustand übergeht. Die kritische Kopplung ist abhängig von der Energie der im Modell als dispersionslos angesetzten Phononen. Das in Kapitel 1 berechnete Grundzustands-Phasendiagramm präzisiert ältere Arbeiten zum HOLSTEIN-Modell und ist sehr gut mit jüngst veröffentlichten DMRG-Resultaten vereinbar. Grundsätzlich neu sind die vorgestellten Daten zur optischen Leitfähigkeit. Die schwache Absorption der metallischen Phase ist von der Bandstruktur des zugrundeliegenden elektronischen Modells geprägt. Die CDW-Phase zeichnet sich durch relativ starke, inkohärente Absorption aus.

Kern des zweiten Kapitels ist die Untersuchung der PEIERLS-Instabilität in einem eindimensionalen HEISENBERG-Modell mit linearer Kopplung des magnetischen Austauschs an harmonische Gitterschwingungen. Für die gegenwärtig intensiv studierte anorganische Verbindung Kupfergermanat  $\text{CuGeO}_3$  ist speziell der anti-adiabatische Bereich mittlerer und hoher Phononenergien interessant. Dementsprechend wird durch Entwicklung nach kleiner Spin-Phonon-Kopplung sowie unter Einbeziehung einer variationell zu bestimmenden statischen Gitterdeformation ein effektives Spinmodell konstruiert. Ähnliche Ansätze anderer Autoren werden auf diese Weise weiterentwickelt und verbessert. Die numerische Behandlung des effektiven Modells zeigt, daß auch der Grundzustand des untersuchten Spin-PEIERLS-Systems von einer homogenen zu einer dimerisierten Phase wechselt, sobald die Spin-Phonon-Kopplung einen kritischen Wert überschreitet. Damit können vorangegangene, auf exakter Diagonalisierung kleiner Spin-Phonon-Systeme beruhende Arbeiten bestätigt werden. Die effektiven Modelle eignen sich außerdem zur Beschreibung des niederenergetischen Anregungsspektrums im anti-adiabatischen Bereich. Wegen numerischer Konvergenzprobleme bei zunehmend dichter Besetzung der HAMILTONSchen Matrizen ist im Falle komplizierterer Elektron-Phonon-Kopplung für zukünftige Arbeiten ein anderes als das LANCZOS-Verfahren zur Diagonalisierung heranzuziehen.

Im dritten Teil der Arbeit werden mit numerischen Methoden elementare Anregungen reiner Spinsysteme untersucht. Ziel ist die Entwicklung eines mikroskopischen Modells für das magnetische Salz Vanadyl-Pyrophosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , bei dem in Neutronen-Streuxperimenten zwei Triplett-Anregungen niedriger Energie beobachtet wurden. Zunächst wird gezeigt, daß eine Beschreibung von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  mittels schwach gekoppelter dimerisierter HEISENBERG-Ketten (wie von einigen Autoren vorgeschlagen) dem Experiment nicht gerecht wird. Ausgehend davon, daß frustrierende Kopplungen zu übernächsten Nachbarn in dimerisierten HEISENBERG-

Ketten zu einer Reihe isolierter Anregungsmoden niedriger Energie führen, wird für  $(VO)_2P_2O_7$  ein zweidimensionales Modell vorgeschlagen, in dem benachbarte dimerisierte Ketten in einer durch die Kristallstruktur nahegelegten Form gekoppelt sind. Durch exakte Diagonalisierung kleiner Spinanordnungen kann gezeigt werden, daß das neue Modell die experimentellen Beobachtungen qualitativ reproduziert. Eine Anpassung der freien Parameter an die reale Substanz wird nicht unternommen. Dies und die Berechnung thermodynamischer Größen (Suszeptibilität oder Spezifische Wärme) könnte Inhalt weiterführender Arbeiten sein. Wünschenswert (wenn auch schwierig zu erzielen) wäre darüber hinaus eine genauere Kenntnis der Kopplungsmechanismen in  $(VO)_2P_2O_7$ . Die vorgeschlagenen Austauschpfade zwischen den Vanadiumatomen sind relativ lang und komplex, daß trotzdem stärkere Wechselwirkungen auftreten, ist erstaunlich.

# Anhang A

## Das Holstein-Modell im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung

In Kapitel 1 wurden die Ergebnisse der IMVLF- und exakten Rechnungen für das HOLSTEIN-Modell spinloser Fermionen unter anderem mit Näherungen von HIRSCH und FRADKIN [3] verglichen. Die Einzelheiten dieser Näherungen sollen im folgenden erläutert werden.

### A.1 Störungsrechnung zweiter Ordnung

Ausgangspunkt der Überlegungen von HIRSCH und FRADKIN ist Hamiltonian (1.1),

$$H = -t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + \text{H.c.}) - \sqrt{\varepsilon_p \omega_0} \sum_i (a_i^\dagger + a_i) (n_i - \frac{1}{2}) + \omega_0 \sum_i (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}). \quad (\text{A.1})$$

Im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung  $\varepsilon_p$  und großer Frequenz  $\omega_0$  kann der Hüpf-Term als kleine Störung aufgefaßt werden, das heißt man kann nach Potenzen des Matrixelements  $t$  entwickeln. Der ungestörte Hamiltonian

$$H_0 = -\sqrt{\varepsilon_p \omega_0} \sum_i (a_i^\dagger + a_i) (n_i - \frac{1}{2}) + \omega_0 \sum_i (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2}) = \sum_i H_i \quad (\text{A.2})$$

zerfällt in eine Summe über harmonische Oszillatoren, deren Gleichgewichtslage um  $+q_0$  oder  $-q_0$  ( $q_0 = g/\sqrt{2M\omega_0} = \sqrt{\varepsilon_p/2K}$ ) verschoben ist, je nachdem, ob sich am Platz  $i$  ein Elektron befindet oder nicht. Führt man mittels einer (unitären) LANG-FIRSOV-Transformation [13]

$$X = e^{-S} \quad \text{mit} \quad S = g \sum_i (n_i - \frac{1}{2}) (a_i^\dagger - a_i), \quad n_i = c_i^\dagger c_i, \quad g = \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\omega_0}} \quad (\text{A.3})$$

neue Operatoren  $b_i^\dagger = X^\dagger a_i^\dagger X = a_i^\dagger - g(n_i - \frac{1}{2})$  und  $d_i^\dagger = X^\dagger c_i^\dagger X = c_i^\dagger e^{g(a_i^\dagger - a_i)}$  ein, so werden die  $H_i$  in diesen diagonal:  $H_i = \omega_0 (b_i^\dagger b_i + \frac{1}{2}) - \frac{\varepsilon_p}{4}$ . Die entsprechenden Eigenzustände (die  $b_i$  unterscheiden sich je nach Elektronbesetzung) sind

$$|\pm n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left( a_i^\dagger \mp \frac{1}{2}g \right)^n |\pm 0\rangle. \quad (\text{A.4})$$

Es zeigt sich außerdem, daß  $d_i^+$  und  $d_i$  genau diese beiden Gruppen von Zuständen verbinden:  $d_i^+|-n\rangle = |+n\rangle$  und umgekehrt, das heißt  $d_i^+$  erzeugt ein Elektron am Platz  $i$  und verschiebt die Gleichgewichtslage des Oszillators von  $-q_0$  nach  $+q_0$ . Die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonian  $H_0$  bestehen aus Produkten obiger Zustände und sind vielfach entartet, da jede Verteilung von  $N/2$  Elektronen auf  $N$  Gitterplätze gleichwertig ist. Die Störung  $H_1 = -t \sum_i (c_i^+ c_{i+1} + c_{i+1}^+ c_i)$  hebt diese Entartung auf. Zur Berechnung der Energiekorrekturen höherer Ordnung ist es bei gewöhnlicher Störungsrechnung mit entarteten Zuständen erforderlich, im untersuchten Eigenraum (hier derjenige zur Grundzustandsenergie) eine Matrix zu diagonalisieren. Letztere kann als effektiver fermionischer Hamiltonian ausgedrückt werden. In erster Ordnung erhält man aus  $H_{\text{eff}}^1 = |i\rangle\langle i|H_1|j\rangle\langle j|$ , wobei  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  einen Satz entarteter Grundzustände bezeichnen, einen tight-binding Beitrag mit modifiziertem Matrixelement  $\tilde{t}$ . Da Hüpfen nur zwischen Zuständen unterschiedlicher Elektronenbesetzung stattfindet, ist  $\tilde{t}$  proportional zum Quadrat von  $\langle +0|-0\rangle$ . In alten Operatoren ausgedrückt, ergibt sich<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}\langle +0|-0\rangle &= \langle 0|e^{-g(a_i^+ - a_i)}|0\rangle \\ &= \langle 0|e^{-ga_i^+} e^{ga_i} e^{-g^2/2}|0\rangle = e^{-g^2/2},\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

und als neues, effektives Hüpfmatrixelement  $\tilde{t} = te^{-g^2}$ . In zweiter Ordnung hat man Ausdrücke der Form

$$H_{\text{eff}}^2 = \sum_{\alpha} \frac{|i\rangle\langle i|H_1|\alpha\rangle\langle\alpha|H_1|j\rangle\langle j|}{E_i - E_{\alpha}} \quad (\text{A.6})$$

zu betrachten, wobei  $|\alpha\rangle$  angeregte (Oszillator-) Zustände meint. Prinzipiell lassen sich zwei Arten von Prozessen zweiter Ordnung unterscheiden: ein Elektron kann (a) auf einen benachbarten Platz und zurück oder (b) zu einem übernächsten Nachbarn hüpfen. Im ersten Fall ergibt sich ein effektiver Hamiltonian

$$H_{\text{eff}}^{2a} = \frac{2t^2}{\omega_0} \left( \sum_{n,n' \neq (0,0)} \frac{|\langle -0|+n\rangle|^2 |\langle +0|-n'\rangle|^2}{n+n'} \right) \left( \sum_i n_i n_{i+1} - \sum_i n_i \right), \quad (\text{A.7})$$

im zweiten

$$\begin{aligned}H_{\text{eff}}^{2b} &= \frac{t^2}{\omega_0} |\langle -0|+0\rangle|^2 \left( \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle +0|-n\rangle|^2}{n} \right) \sum_i (d_{i+1}^+ (1 - n_i) d_{i-1} + \text{h.c.}) \\ &+ \text{konst. Terme.}\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

Die Phononmatrixelemente können exakt ausgewertet werden:

$$\langle +0|-n\rangle = \frac{g^n e^{-g^2/2}}{\sqrt{n!}}, \quad \langle -0|+n\rangle = (-1)^n \langle +0|-n\rangle. \quad (\text{A.9})$$

Schreibt man obige Summen in Integrale um,

$$\begin{aligned}\tilde{V} &= \frac{2t^2}{\omega_0} e^{-2g^2} \sum_{n,n' \neq (0,0)} \frac{(g^2)^{n+n'}}{n!n!} \frac{1}{n+n'} = 2 \frac{t^2 e^{-2g^2}}{\omega_0} \int_0^{2g^2} \frac{e^x - 1}{x} dx, \\ \tilde{t}_2 &= \frac{t^2}{\omega_0} e^{-2g^2} \sum_{n \neq 0} \frac{g^{2n}}{n!} \frac{1}{n} = \frac{t^2 e^{-2g^2}}{\omega_0} \int_0^{g^2} \frac{e^x - 1}{x} dx,\end{aligned}\quad (\text{A.10})$$

<sup>1</sup>Man benutze Feynman Disentangling:  $e^{A+B} = e^A e^B e^{-[A,B]/2}$ , falls  $[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0$ .

ergibt sich als effektiver Hamiltonian zweiter Ordnung:

$$H_{\text{eff}} = -\tilde{t} \sum_i (d_i^+ d_{i+1} + d_{i+1}^+ d_i) + \tilde{V} \left( \sum_i n_i n_{i+1} - \sum_i n_i \right) \quad (\text{A.11}) \\ + \tilde{t}_2 \sum_i [d_{i+1}^+ (1 - n_i) d_{i-1} + d_{i-1}^+ (1 - n_i) d_{i+1}] + \text{konst.}$$

Im Grenzfall  $\omega_0 \rightarrow \infty$  ( $\omega_0 \gg \varepsilon_p > t$ ) gilt  $\tilde{V}, \tilde{t}_2 \rightarrow 0$  und  $\tilde{t} \rightarrow t$ , das heißt es bleibt ein reines tight-binding Modell. Interessanter ist der Fall großer Kopplung  $g$ , genauer  $\varepsilon_p \gg \omega_0 > t$ . Es ist hilfreich, obige Integrale zunächst durch Exponential-Integral  $\text{Ei}(\cdot)$  auszudrücken, dessen asymptotisches Verhalten bekannt ist:

$$\int_0^a \frac{e^x - 1}{x} dx = \text{Ei}(a) - \log(a) - \gamma \sim \frac{e^a}{a} \quad (\gamma = \text{Euler-Gamma}). \quad (\text{A.12})$$

Eingesetzt ergibt sich  $\tilde{V} \sim \frac{t^2}{\varepsilon_p}$  und  $\tilde{t}_2 \sim \frac{t^2 e^{-\varepsilon_p/\omega_0}}{\varepsilon_p} = \tilde{t} \frac{t}{\varepsilon_p}$ . Verglichen mit  $\tilde{t}$  wird  $\tilde{t}_2$  also recht klein, weshalb es vernachlässigt werden soll. Als Modell für kleine Polaronen (small polarons) bei Halbfüllung schlagen HIRSCH und FRADKIN den Hamiltonian in letztgenanntem Grenzfall vor:

$$H_{\text{eff}} = -\frac{N}{4}(\varepsilon_p + \tilde{V} - 2\omega_0) - \tilde{t} \sum_i (d_i^+ d_{i+1} + \text{h.c.}) + \tilde{V} \sum_i (n_i - \frac{1}{2})(n_{i+1} - \frac{1}{2}). \quad (\text{A.13})$$

Mit einer JORDAN-WIGNER Transformation kann dieser auf das exakt lösbare antiferromagnetische XXZ-Modell abgebildet werden. Insbesondere ist bekannt, daß für  $\tilde{V} = 2\tilde{t}$  ein Übergang von einer metallischen Phase (keine Energielücke oder langreichweitige Ordnung) zu einem Ladungsdichtewellen-Zustand (CDW) auftritt. Der Phasenübergang ist von unendlicher Ordnung, das heißt vom KOSTERLITZ-THOULESS-Typ [30].

## A.2 Grundzustand des XXZ-Modells: Bethe-Ansatz

BETHES Ansatz [14] zur Lösung der anisotropen Heisenberg-Kette (und anderer eindimensionaler Modelle) wird in verschiedenen Lehrbüchern ausführlich behandelt [20, 21], hier soll deshalb nur kurz für diese Arbeit Relevantes zusammengestellt werden.

Durch Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren ausgedrückt und mit  $\Delta = -\tilde{V}/(2\tilde{t})$  lautet (A.13)

$$H_{\text{eff}} = -\frac{N}{4}(\varepsilon_p + \tilde{V} - 2\omega_0) - 2\tilde{t} \sum_i \left( \frac{1}{2} (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+) + \Delta S_i^z S_{i+1}^z \right). \quad (\text{A.14})$$

Es erweist sich als zweckmäßig, eine weitere Umschreibung vorzunehmen. Auf zwei benachbarte Spins wirkt der Hamiltonian entweder wie  $|\uparrow\uparrow\rangle \rightarrow \frac{\Delta}{4} |\uparrow\uparrow\rangle$  oder wie  $|\uparrow\downarrow\rangle \rightarrow \frac{1}{2} |\downarrow\uparrow\rangle - \frac{\Delta}{4} |\uparrow\downarrow\rangle$ . Zieht man also generell  $\frac{\Delta}{4} \text{id}$  ab (und addiert es an anderer Stelle wieder), so gibt  $H$  nur für antiparallele Spinpaare einen nichtverschwindenden Beitrag ( $\frac{1}{2} \pi_{i,i+1} - \frac{\Delta}{2} \text{id}$ ), wobei  $\pi_{i,j}$  die Vertauschung der Spinzustände bei  $i$  und  $j$  meint. Läßt man noch der Übersichtlichkeit halber die konstanten Shifts in (A.14) vorübergehend beiseite, erhält man:

$$H_{\text{XXZ}} = -2\tilde{t} \sum_i \frac{\Delta}{4} - 2\tilde{t} \sum_{\uparrow\downarrow} \left( \frac{1}{2} \pi_{i,i+1} - \frac{\Delta}{2} \right), \quad (\text{A.15})$$

$$H_{\text{XXZ}}|x_1 \dots x_r\rangle = -N\tilde{t}\frac{\Delta}{2}|x_1 \dots x_r\rangle + \tilde{t} \sum_{x'_1 \dots x'_r} (\Delta|x_1 \dots x_r\rangle - |x'_1 \dots x'_r\rangle). \quad (\text{A.16})$$

Die Notation  $|x_1 \dots x_r\rangle$  mit  $x_i \in \mathbb{N}$ ,  $1 \leq x_i \leq N$  bezeichnet einen Spinzustand mit  $r$  gegenüber dem ferromagnetischen Vakuum geflippten Spins an den Positionen  $x_1 \dots x_r$ . Die Summe über  $x'_1 \dots x'_r$  läuft über alle Zustände, die aus  $|x_1 \dots x_r\rangle$  durch Vertauschung zweier antiparalleler Spinpaare hervorgehen, das heißt eines der  $x_i$  wird um 1 erhöht oder gesenkt, sofern es dadurch nicht mit einem anderen  $x_j$  zusammenfällt. Wie BETHE 1931 zeigte, läßt sich eine Eigenfunktion von  $H_{\text{XXZ}}$  als Superposition von Exponentialtermen schreiben [14]:

$$\Psi_r = \sum a_{x_1 \dots x_r} |x_1 \dots x_r\rangle \quad \text{mit} \quad a_{x_1 \dots x_r} = \sum_P A_P \exp \left[ i \sum_j p_{Pj} x_j \right]. \quad (\text{A.17})$$

Die erste Summe läuft über alle Permutationen  $P$  von  $\{1 \dots r\}$ ,  $p_j$  sind paarweise verschiedene komplexe Zahlen (verallgemeinerte Impulse),  $A_P$  sind im wesentlichen Phasenfaktoren, die aus der ursprünglichen Amplitude  $A_0 \equiv A_{\text{id}}$  durch

$$A_P/A_0 = \text{sgn}(P) \exp \left( -i \sum \theta(p_j, p_l) \right) \quad (\text{A.18})$$

hervorgehen. Die Summe über  $\theta$  läuft über alle Vertauschungen  $\pi_{i,j}$ , die nötig sind, um  $P$  in die identische Permutation  $\text{id}$  zu überführen.

Betrachtet man einen Zustand  $|x_1 \dots x_r\rangle$  mit  $|x_i - x_j| > 1$  für alle Paare  $i, j$ , so führt (A.16) auf die Energiegleichung:

$$E/\tilde{t} = -N\frac{\Delta}{2} + \sum_{j=1}^r 2(\Delta - \cos p_j). \quad (\text{A.19})$$

Aus einem Zustand, bei dem  $|x_i - x_j| = 1$  für mindestens ein Paar  $i, j$  gilt, könnten formal Terme mit  $x'_i = x'_j$  entstehen. Dies ist natürlich nicht erlaubt, was auf Bestimmungsbedingungen für die Amplituden  $A_P$  beziehungsweise die Phasen  $\theta$  führt:

$$\theta(p_j, p_l) = 2 \arctan \left[ \frac{\Delta \sin[(p_j - p_l)/2]}{\cos[(p_j + p_l)/2] - \Delta \cos[(p_j - p_l)/2]} \right]. \quad (\text{A.20})$$

Schließlich ergeben die als periodisch angenommenen Randbedingungen ( $a_{\dots x \dots} = a_{\dots x+N \dots}$ ) nichtlineare Gleichungen für die Impulse  $p_j$ :

$$Np_j = 2\pi I_j - \sum_{l=1}^r \theta(p_j, p_l); \quad j = 1 \dots r. \quad (\text{A.21})$$

Die paarweise verschiedenen  $I_j$  sind die Quantenzahlen der so konstruierten Eigenzustände, für gerades  $r$  sind die  $I_j$  halbzahlig, für ungerades  $r$  ganzzahlig.

Die Bestimmung der Grundzustandsenergie ist nun auf die Frage reduziert, wie die Zahlen  $I_j$  zu wählen sind. Die  $p_j$  können für endliche Systeme aus (A.21) zum Beispiel iterativ recht einfach bestimmt werden, zumindest die reellen Lösungen.

Für  $\Delta \geq 1$  ist der Grundzustand offenbar das ferromagnetische Vakuum mit  $E_0 = -N\tilde{t}\frac{\Delta}{2}$ . Für  $\Delta < 1$  zeigten YANG und YANG [16], daß der Grundzustand zu symmetrisch gewählten Quantenzahlen

$$-I_{\text{max}}, -I_{\text{max}} + 1, \dots, I_{\text{max}} - 1, I_{\text{max}} \quad (\text{A.22})$$

mit  $r = 2I_{\text{max}} + 1$  gehört.

Den Übergang  $N \rightarrow \infty$  vollzieht man, indem man in (A.21) zum Kontinuumslimit übergeht. Dies führt auf eine Integralgleichung für die Impulsdichte  $p$ . Genauer

löst man eine Integralgleichung für eine Hilfsgröße  $\rho(\alpha) = \frac{dx}{d\alpha}$ , wobei  $x \equiv I_j/N$  die kontinuierliche Form der Quantenzahlen  $I_j$  und  $\alpha$  eine Größe ist, die  $p$  parametrisiert (z.B.  $p_j = 2 \arctan[\cot \frac{\mu}{2} \tanh \frac{\alpha_j}{2}]$  für  $-1 < \Delta < 1$  oder  $p_j = 2 \arctan[\coth \frac{\mu}{2} \tan \frac{\alpha_j}{2}]$  für  $\Delta < -1$ ):

$$\frac{dp(\alpha)}{d\alpha} = 2\pi\rho(\alpha) - \int d\beta\rho(\beta)\frac{d\vartheta(\alpha,\beta)}{d\alpha}. \quad (\text{A.23})$$

$\vartheta$  ist die kontinuierliche Form der Phase  $\theta$ . Je nach Wert von  $\Delta$  sind verschiedene Fälle zu unterscheiden:  $\Delta = -1$  führt auf

$$\frac{2}{1+4\alpha^2} = \pi\rho(\alpha) + \int_{-\infty}^{\infty} d\beta \frac{\rho(\beta)}{1-(\alpha-\beta)^2} \quad (\text{A.24})$$

mit der Lösung  $\rho(\alpha) = (2 \cosh(\pi\alpha))^{-1}$ . Damit ergibt sich das berühmte Resultat von HULTHÉN [15] für die Grundzustandsenergie der antiferromagnetischen Heisenberg-Kette:

$$\frac{E_0}{\tilde{t}} - \frac{N}{2} = -N \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\alpha) \frac{1}{\alpha^2 + \frac{1}{4}} = -N2 \log 2. \quad (\text{A.25})$$

Analog behandelt man den Fall  $-1 < \Delta < 1$ , was auf

$$\frac{E_0}{\tilde{t}} + N\frac{\Delta}{2} = -N \sin \mu \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sinh[(\pi - \mu)x]}{\sinh[\pi x] \cosh[\mu x]} \quad \text{mit} \quad \cos \mu := -\Delta \quad (\text{A.26})$$

führt. Geringfügig anders geht man im Falle  $\Delta < -1$  vor. Statt durch FOURIER-Integration löst man die Integralgleichung durch FOURIER-Entwicklung und erhält:

$$\frac{E_0}{\tilde{t}} = N\frac{\Delta}{2} - 2N \sinh \nu \sum_{n=1}^{\infty} e^{-2n\nu} \tanh(n\nu) \quad \text{mit} \quad \cosh \nu := -\Delta. \quad (\text{A.27})$$

Schließlich seien noch für den metallischen Bereich ( $\Delta > -1$ ) die LUTTINGER-Parameter der Ladungsanregungen zitiert. Nach HALDANE [23] gilt:

$$u_\rho = \pi\tilde{t} \frac{\sin \mu}{\mu} \quad \text{und} \quad K_\rho = \frac{1}{2(1 - \frac{\mu}{\pi})}, \quad \mu \text{ wie oben.} \quad (\text{A.28})$$

### A.3 Elementare Anregungen des XXX-Modells

Da in dieser Arbeit auch auf Anregungen in niedrigdimensionalen Spinmodellen eingegangen wird, bietet es sich an, hier noch die elementaren Anregungen der isotropen ( $\Delta = \pm 1$ ) HEISENBERG-Kette zu diskutieren.

Ausgehend vom *ferromagnetischen* Grundzustand besteht die elementarste Anregung im Umklappen eines Spins. Die Lösung des HEISENBERG-Modells ist in diesem Falle trivial, man findet eine Ein-Magnon-Lösung der Dispersion  $2\tilde{t}(1 - \cos p)$ . Sind zwei Spins umgeklappt, ergeben die Gleichungen (A.21), neben den aus der linearen Spinwellen-Theorie bekannten Zwei-Magnon-Lösungen

$$\frac{E - E_0}{\tilde{t}} = 2(1 - \cos p_1) + 2(1 - \cos p_2) = 4(1 - \cos \frac{p_1 + p_2}{2} \cos \frac{p_2 - p_1}{2}) \quad (\text{A.29})$$

zu reellen  $p_1$  und  $p_2$ , auch *gebundene* Zustände von Magnonen mit konjugiert komplexen Impulsen  $p_1 = \overline{p_2}$  und der Dispersionsrelation

$$\frac{E - E_0}{\tilde{t}} = 1 - \cos \frac{p_1 + p_2}{2}. \quad (\text{A.30})$$

Man kann sich unter den Magnon-Lösungen jeweils eine unabhängige Bewegung der umgeklappten Spins vorstellen. In gebundenen Zuständen hingegen propagieren die

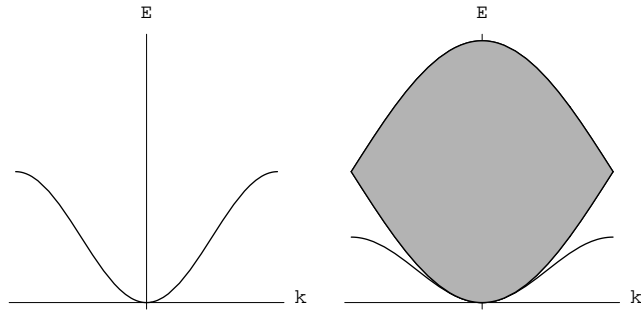


Abbildung A.1: Ein- und Zwei-Magnon-Anregungen der isotropen, ferromagnetischen Heisenberg-Kette.

Spins gemeinsam und in enger Nachbarschaft. Wie Gleichung (A.17) zeigt, fällt die Amplitude eines Zustands bei konjugiert komplexen  $p_1$  und  $p_2$  in der Wellenfunktion exponentiell mit dem Abstand  $|x_1 - x_2|$ .

Die elementarsten Anregungen aus dem *antiferromagnetischen* Grundzustand werden, obwohl sie wie die ferromagnetischen Magnonen Spin 1 tragen, durch *zwei* Größen parametrisiert. Dies wird auch anhand der Wahl der Quantenzahlen  $I_j$  klar, die bis auf zwei Lücken äquidistant angeordnet werden (vergleiche volle Symmetrie in (A.22)). Der Übergang zum unendlichen System führt erneut auf Integralgleichungen und ergibt ein Anregungskontinuum der Form [17, 18]

$$\frac{E - E_0}{\tilde{t}} = \pi (|\sin k_1| + |\sin k_2|) . \quad (\text{A.31})$$

Dieses wird als Überlagerung von zwei (paarweise auftretenden) Elementaranregungen mit Dispersion  $\pi|\sin k|$  und Spin  $\frac{1}{2}$  – *Spinonen* genannt – interpretiert [19].

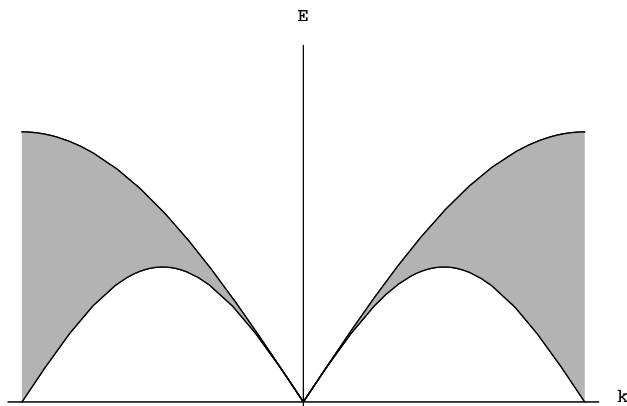


Abbildung A.2: Spinon-Anregungen der isotropen, antiferromagnetischen Heisenberg-Kette.



# Anhang B

## Numerische Methoden

Ein erheblicher Teil der numerischen Daten dieser Arbeit wurde erzeugt, indem die spektralen Eigenschaften großer Matrizen mit verschiedenen Algorithmen genähert oder exakt berechnet wurden. Dieser Anhang soll die benutzten Verfahren, die inzwischen zu den Standards numerischer Festkörperphysik zählen, *kurz* vorstellen. Im einzelnen geht es um LANCZOS-Iteration, CHEBYSHEV-Rekursion und Maximum-Entropie-Verfahren.

### B.1 Lanczos-Verfahren

Das LANCZOS-Verfahren [91, 92] dient der Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren großer hermitescher Matrizen. Ursprünglich wurde es als eine Methode zur Tridiagonalisierung von symmetrischen beziehungsweise hermiteschen Matrizen vorgeschlagen, war aber wegen erheblicher numerischer Instabilität wenig brauchbar. Andererseits erweisen sich die Mängel als Vorteil, sobald man sich nur für (meist wenige, extreme) Eigenwerte und -vektoren interessiert und nicht für die exakte Reduktion einer Matrix auf Tridiagonalform.

#### B.1.1 Genereller Algorithmus

Ausgehend von einem hermiteschen Operator  $H$  (Hamiltonian) in einem HILBERT-Raum der Dimension  $d$  und einem Startzustand  $\phi_0$  wird durch wiederholte Anwendung von  $H$  der  $l$ -dimensionale KRYLOV-Unterraum  $K_l = \text{span}(\{\phi_0, H\phi_0, \dots, H^{l-1}\phi_0\})$  zu  $\phi_0$  erzeugt. Orthogonalisierung der Vektoren  $\{H^i\phi_0\}$  ergibt eine Basis von  $K_l$ , in der  $H$  tridiagonal ist ( $H_K$  bezeichne den auf  $K_l$  beschränkten Operator  $H$ ). Eine Verbindung von Orthogonalisierung und wiederholter Anwendung von  $H$  führt auf die Iterationsvorschrift

$$\begin{aligned} |\phi_{i+1}\rangle &= H|\phi_i\rangle - a_i|\phi_i\rangle - b_i^2|\phi_{i-1}\rangle, \\ a_i &= \frac{\langle\phi_i|H|\phi_i\rangle}{\langle\phi_i|\phi_i\rangle}, \quad b_i^2 = \frac{\langle\phi_i|\phi_i\rangle}{\langle\phi_{i-1}|\phi_{i-1}\rangle}, \\ b_0 &= 0, \quad |\phi_{-1}\rangle = 0, \end{aligned} \tag{B.1}$$

mit  $\{\phi_i\}$  als den Elementen der orthogonalen Basis, sowie  $a_i$  als Diagonal- und  $b_i$  als Nebendiagonal-Elementen von  $H_K$ . In jedem Schritt erhöht sich die Dimension von  $K_l$  beziehungsweise  $H_K$  um eins. Theoretisch sollte die Fortführung des Verfahrens bis  $l = d$  eine Basis des gesamten HILBERT-Raums erzeugen, in der  $H$  tridiagonal ist. Praktisch führt aber die endliche Rechengenauigkeit zum Verlust der Orthogonalität und einem Mißerfolg des Verfahrens. Es stellt sich jedoch heraus, daß schon

für  $l \ll d$  die extremalen (betragsgrößten) Eigenwerte der tridiagonalen Matrix  $H_K$  den extremalen Eigenwerten von  $H$  sehr nahe kommen. Um also Eigenzustände von  $H$  zu berechnen, führt man die Iteration (B.1) solange durch, bis die gewünschten Eigenwerte von  $H_K$  – man benutzt übliche Bibliotheksroutinen, zum Beispiel aus EISPACK, zur Diagonalisierung von  $H_K$  – ausreichend konvergiert sind, das heißt sich innerhalb der geforderten Genauigkeit nicht von denen der vorangegangenen Iteration unterscheiden. Zugehörige Eigenvektoren  $|\psi_n\rangle$  von  $H$  erhält man, indem man die Eigenvektoren von  $H_K$  in der alten Basis ausschreibt

$$|\psi_n\rangle = \sum_j c_{n,j} |\phi_j\rangle, \quad (\text{B.2})$$

wobei  $\{c_{n,0}, \dots, c_{n,l-1}\}$  den  $n$ -ten Eigenvektor von  $H_K$  in der Basis  $\{\phi_i\}$  bezeichnet.

Unter Umständen läßt sich der Grundzustand einer Matrix  $H$  der Dimension  $d \sim 10^8$  mit weniger als  $l < 100$  Iterationen auf 10 Dezimalstellen genau berechnen. Für angeregte Zustände ist länger zu iterieren, dabei kommt es häufig vor, daß bereits gut konvergierte niedrigere Eigenzustände künstlich entarten. Dies ist gerade die Folge des oben erwähnten Verlusts von Orthogonalität. In der Rechnung stört dies kaum, man sortiert einfach am Ende mehrfach vorkommende Eigenwerte aus. Einige Autoren [93] schlagen sogar vor, einen Eigenwert erst dann als auskonvergiert zu akzeptieren, wenn er mehrfach im Spektrum von  $H_K$  auftaucht. Natürlich lassen sich reale Entartungen im Spektrum von  $H$  auf diese Weise nicht feststellen, wird dies gewünscht, sind kompliziertere Varianten des Algorithmus zu verwenden (z.B. Block-LANZOS, vergleiche [91, 92]).

Der wesentliche Vorteil des LANZOS-Algorithmus besteht in der ausschließlichen Verwendung von Matrix-Vektor-Multiplikationen im Zuge der Iteration. Diese können auf Parallel- oder Vektorrechnern auch für sehr große HILBERT-Raum-Dimensionen effizient implementiert werden. Außerdem benötigt das Verfahren nur Speicherplatz für zwei oder drei Vektoren der Dimension  $d$  sowie für die Matrix, sofern diese überhaupt abgespeichert werden kann und nicht in jedem Schritt neu berechnet werden muß.

### B.1.2 Implementierung großer Hamilton-Operatoren

Hat der untersuchte Hilbertraum eine Dimension von  $d \sim 10^4 \dots 10^9$ , so stellt die Anwendung des Operators  $H$  auf einen Zustand den aufwendigsten Teil der LANZOS Iteration dar. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme führen meist auf sehr dünn besetzte Matrizen. Trotzdem ist eine Speicherung der Matrix bei hinreichender Dimension nicht mehr möglich, sie wird stattdessen in jedem Iterationsschritt neu berechnet.

Darüber hinaus ist es ratsam, durch Ausnutzung möglichst vieler Symmetrien des Hamiltonian die Dimension des Problems zu reduzieren. Auf endlichen Gittern mit periodischen Randbedingungen bieten sich etwa Translations-, Rotations- und Inversionssymmetrien an. Außerdem gilt in Elektronen- und Spinsystemen meist Teilchenzahl- beziehungsweise  $S^Z$ -Erhaltung, und bei halber Füllung sind viele der untersuchten Hamiltonians Teilchen-Loch oder Spinflip-symmetrisch.

Auf Parallelrechnern, etwa Cray T3E oder IBM SP2, wird die Speicherung der Basis und die Matrix-Vektor-Multiplikation auf viele Prozessoren verteilt, es können dann Matrizen bis zur Dimension  $10^9$  bearbeitet werden. Die in Kapitel 1 und 2 besprochenen Elektron-Phonon- und Spin-Phonon-Systeme wurden von G. WELLEIN und B. BÄUML [94, 95, 96] effizient implementiert. Die seriellen und parallelen Programmcodes für große Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme (bis  $N = 32$  Spins, Dimension des größten Unterraums  $d \sim 4 \times 10^7$ ) sind Eigenentwicklungen.

## B.2 Chebyshev-Rekursion

Wesentlich aussagekräftiger als Grundzustandseigenschaften oder bloße Anregungsenergien sind meist Spektralfunktionen, also Größen der Art

$$\mathbf{S}_A(\omega) = \sum_n |\langle 0|A|n\rangle|^2 \delta(\omega - (E_n - E_0)). \quad (\text{B.3})$$

$A$  bezeichnet dabei einen beliebigen Operator und  $|n\rangle$  die Eigenzustände des Systems. Beispielsweise lassen sich die in der Linearen Antwort-Theorie auftretenden Korrelationsfunktionen durch spektrale Zerlegung in obige Form bringen, man denke etwa an die in Kapitel 1 diskutierte optische Leitfähigkeit, wo  $A$  für den Stromoperator  $j$  steht.

Im Zuge der CHEBYSHEV-Rekursion versucht man,  $\mathbf{S}_A$  durch CHEBYSHEV-Polynome zu approximieren. Letztere bilden eine vollständige orthonormale Basis im reellen Intervall  $[-1, 1]$ . Grundlegende Eigenschaften seien kurz aufgelistet (siehe auch [98, 99]):

- Definition:

$$T_m(x) = \cos(m \arccos(x)), \quad \forall m \in \mathbb{N}_0 \quad (\text{B.4})$$

- Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-1}^1 dx \frac{T_m(x)T_n(x)}{\sqrt{1-x^2}} = \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq n \\ \pi/2 & \text{für } m = n \neq 0 \\ \pi & \text{für } m = n = 0 \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

- Rekursionformel:

$$\begin{aligned} T_{m+1}(x) &= 2xT_m(x) - T_{m-1}(x), \\ T_0 &= 1, \quad T_1 = x \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

- Entwicklung einer Funktion  $f(x)$  im Intervall  $[-1, 1]$ :

$$f(x) = \frac{1}{\pi\sqrt{1-x^2}} \left( \mu_0 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \mu_m T_m(x) \right) \quad (\text{B.7})$$

$$\mu_m = \int_{-1}^1 dx T_m(x) f(x) \quad (\text{B.8})$$

Um  $\mathbf{S}_A$  zu entwickeln, das heißt die CHEBYSHEV-Momente  $\mu_m$  zu berechnen, ist zuerst der Hamiltonian  $H$  des Systems so zu skalieren, daß  $[E_0, E_{\max}] \subset [-1, 1]$ . Dann erhält man aus (B.8):

$$\begin{aligned} \mu_m &= \int_{-1}^1 dx T_m(x) \mathbf{S}_A(x) = \sum_n |\langle 0|A|n\rangle|^2 T_m(\omega_n) \text{ mit } \omega_n = E_n - E_0 \\ &= \sum_n \langle 0|A T_m(H_{\text{skal}})|n\rangle \langle n|A|0\rangle \\ &= \langle 0|A T_m(H_{\text{skal}}) A|0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Unter Benutzung der Rekursionsformel (B.6) kann also iterativ die gewünschte Anzahl Momente aus dem Startzustand  $|a\rangle = A|0\rangle$  gewonnen werden, wobei der Grundzustand  $|0\rangle$  etwa aus einer vorangegangenen LANZOS-Rekursion stammt.

### B.3 Maximum-Entropie-Methode (MEM)

Praktisch berechnet man meist einige Hundert CHEBYSHEV-Momente. Betrachtet man dann die zugehörige Approximation an die Spektralfunktion, so findet man die bei vielen polynomialen Anpassungen auftretenden Oszillationen. Die genäherte Spektralfunktion kann stellenweise auch negativ werden. Ziel muß es also sein, aus den Rohdaten der Rekursion eine bessere Approximation an die Spektralfunktion zu konstruieren. Eine sehr gute Möglichkeit bieten Maximum-Entropie-Methoden, die aus der Stochastik stammen und mittlerweile in vielen Gebieten, wie Bildverarbeitung, NMR, Röntgenstrukturanalyse et cetera eingesetzt werden.

Die grundlegende Idee des Verfahrens besteht darin, eine Entropie  $S$

$$S = \int \left( \mathbf{S}_A^{\text{MEM}} - \mathbf{S}_A^0 - \mathbf{S}_A^{\text{MEM}} \log \left[ \frac{\mathbf{S}_A^{\text{MEM}}}{\mathbf{S}_A^0} \right] \right) \quad (\text{B.10})$$

unter der Nebenbedingung

$$\chi^2 = \sum_m \left( \frac{\hat{\mu}_m - \mu_m}{\sigma_m} \right)^2 = 0 \quad (\text{B.11})$$

zu maximieren. Hierbei ist  $\mathbf{S}_A^{\text{MEM}}$  die gesuchte Spektralfunktion und  $\mathbf{S}_A^0$  das sogenannte 'default model', das heißt ein Ansatz, der gewisse Vorinformationen über  $\mathbf{S}_A$  enthält.  $\mu_m$  sind die per CHEBYSHEV-Rekursion ermittelten Momente und  $\hat{\mu}_m$  neu zu berechnende Momente für  $\mathbf{S}_A^{\text{MEM}}$ .  $\sigma_m$  schließlich ist die numerische Genauigkeit der  $\mu_m$  beziehungsweise die für Maximum Entropie gewünschte Genauigkeit.

Mittels eines komplexen Algorithmus werden aus den bekannten  $\mu_m$  um eine Größenordnung mehr Momente  $\hat{\mu}_m$  für die Funktion  $\mathbf{S}_A^{\text{MEM}}$  berechnet. Auf weitere Einzelheiten sei an dieser Stelle verzichtet. In Bayreuth wird seit einiger Zeit numerisch sehr stabiler Programmcode von R.N. SILVER verwendet, der von B. BÄUML im Rahmen seiner Diplomarbeit auf lokalen Rechnern implementiert wurde (siehe [96, 97]).

## Anhang C

# Spinalgebra mit Mathematica

In Kapitel 2 wurde unter Benutzung der BAKER-HAUSDORFF-Formel eine unitäre Transformation schrittweise ausgeführt. Die dabei entstehenden Mehrfach-Kommutatoren von Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren sind wegen ihrer zunehmenden Unübersichtlichkeit zweckmäßiger maschinell auszuwerten. Dank seiner vielfältigen Möglichkeiten der symbolischen Formelmanipulation und seiner freien Programmierbarkeit ist das Softwaresystem MATHEMATICA [100] für diese Aufgabe sehr gut geeignet.

### C.1 Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren

Ein nichtkommutatives Produkt ist in Form von `NonCommutativeMultiply[ ]` beziehungsweise `**` in MATHEMATICA bereits implementiert. Um komplexe Summen und Produkte von Operatoren automatisch zu vereinfachen, muß das Programm hauptsächlich die Gleichheit verschiedener Terme erkennen können. Eine naheliegende Strategie besteht in der Definition einer Normalordnung für die zu manipulierenden Objekte.

Spinoperatoren an verschiedenen Gitterplätzen vertauschen miteinander, als Normalordnung bietet sich die Sortierung nach der Platznummer an. Mehrfach-Produkte der Komponenten eines Spin  $\frac{1}{2}$  können mit

$$S^k S^l = \frac{i}{2} \epsilon_{klm} S^m + \frac{1}{4} \delta_{kl}, \quad k, l, m \in \{x, y, z\} \quad (\text{C.1})$$

gänzlich eliminiert werden. Im Programm werden diese Regeln mit dem Symbol `s` verknüpft:

```
delta[{a_,b_}]:=1+Signature[{a,b}]Signature[{b,a}]
```

```
S[x_]:=s[1,x],s[2,x],s[3,x]}
```

```
s/: s[a_,x_]**s[b_,y_]:=s[b,y]**s[a,x] /; y<x
```

```
s/: s[a_,x_]**s[b_,x_]:=Sum[I/2 Signature[{a,b,j}] s[j,x],{j,3}] +  
delta[{a,b}]/4
```

```
Format[s[a_,x_]]:=\!\("S"\_x\%{"x","y","z"}[[a]]\)
```

Die erste Zeile definiert KRONECKER-Delta, die zweite eine vektorielle Funktion `S[x]` als Spin am Ort `x`. Die dritte Zeile bewirkt die Sortierung von Spinkomponenten entsprechend ihrer Ortskoordinate, während durch die vierte Zeile ein Produkt von Komponenten des gleichen Spins reduziert wird. Die eingebaute Funktion

`Signature[ ]` gibt das Vorzeichen einer Permutation zurück, entspricht also dem total antisymmetrischen Tensor  $\epsilon$ . Der `Format`-Befehl ist optional und beschreibt die Art und Weise, wie Spinkomponenten am Bildschirm beziehungsweise im Druck zu setzen sind.

Um komplexe Ausdrücke zu vereinfachen, wird darüber hinaus noch eine Regel (`numkom`) benötigt, nach der reine Zahlen mit Operatoren vertauschen. Außerdem sollen nichtkommutative Produkte bei Bedarf über Summen verteilt werden (`distr`):

```
numkom = {
  (A_)**(c_)?NumberQ -> c*A,
  (c_)?NumberQ**(A_) -> c*A,
  (A_)**((B_)*(c_)?NumberQ) -> c*A**B,
  ((B_)*(c_)?NumberQ)**(A_) -> c*B**A,
  (A_)**(c_Rational) -> c*A,
  (c_Rational)**(A_) -> c*A,
  (A_)**((B_)*(c_Rational)) -> c*A**B,
  ((B_)*(c_Rational))***(A_) -> c*B**A,
  (A_)**(c_Power) -> c*A,
  (c_Power)**(A_) -> c*A,
  (A_)**((B_)*(c_Power)) -> c*A**B,
  ((B_)*(c_Power))***(A_) -> c*B**A
};

distr = {(A_)**((B_) + (C_)) -> A**B + A**C,
  ((B_) + (C_))***(A_) -> B**A + C**A};
```

Man könnte diese Regeln direkt mit `NonCommutativeMultiply[ ]` verbinden, das heißt jedes Produkt würde sofort distributiv auf Summen verteilt und reine Zahlen stets vertauscht. Praktisch verringert dies jedoch die Rechengeschwindigkeit bei komplizierteren Ausdrücken erheblich. Es empfiehlt sich daher eine selektive Anwendung der Regeln.

Nach Definition eines nichtkommutativen Skalarprodukts, einer nichtkommutativen Potenz und des Kommutators können erste Beispiele berechnet werden:

```
NCDot[a_List,b_List] := Inner[NonCommutativeMultiply,a,b]
NCPower[x_,(n_)?Positive] := Nest[x**#1 & , x, n - 1]
Komm[a_,b_] := a**b - b**a
```

So ergibt sich etwa für  $(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)^4$  nach Eingabe von

```
NCPower[NCDot[S[1],S[2]],4]//.distr//.numkom//Expand
```

der Ausdruck:

```
Out[12]//OutputForm=

$$\frac{21}{256} - \frac{5 S_1^x ** S_2^x}{16} - \frac{5 S_1^y ** S_2^y}{16} - \frac{5 S_1^z ** S_2^z}{16}$$

```

also  $\frac{21}{256} - \frac{5}{16} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ . Für den Doppel-Kommutator  $[A_0, [A_0, \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}]]$  mit  $A_j = \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+1} - \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j-1}$  ergibt sich nach Eingabe von

```
A[i_] := NCDot[S[i],S[i+1]]-NCDot[S[i],S[i-1]]
Komm[A[0],Komm[A[0],Sum[NCDot[S[i],S[i+1]],{i,-2,1}]]]//.distr//.
numkom//Expand
```

die recht umfangreiche Antwort:

Out[30]//OutputForm=

$$\frac{s_{-2}^x s_{-1}^x s_0^x - s_{-2}^x s_0^x + s_{-1}^x s_0^x - 2 s_{-1}^x s_1^x + s_0^x s_1^x - \frac{s_0^x s_2^x}{2} + \frac{s_1^x s_2^x}{2} + \frac{s_{-2}^y s_{-1}^y}{2} - \frac{s_{-2}^y s_0^y}{2} + s_{-1}^y s_0^y - 2 s_{-1}^y s_1^y + s_0^y s_1^y - \frac{s_0^y s_2^y}{2} + \frac{s_1^y s_2^y}{2} + \frac{s_{-2}^z s_{-1}^z}{2} - \frac{s_{-2}^z s_0^z}{2} + \frac{s_{-1}^z s_0^z}{2} - 2 s_{-1}^z s_1^z + s_0^z s_1^z - \frac{s_0^z s_2^z}{2} + \frac{s_1^z s_2^z}{2} + s_{-2}^x s_{-1}^y s_0^x s_1^y - s_{-2}^x s_{-1}^y s_0^y s_1^x + s_{-2}^x s_{-1}^z s_0^x s_1^z - s_{-2}^x s_{-1}^z s_0^y s_1^x + s_{-1}^x s_0^y s_1^x s_2^y - s_{-1}^x s_0^y s_1^y s_2^x + s_{-1}^x s_0^z s_1^z s_2^x - s_{-1}^x s_0^z s_1^x s_2^y + s_{-2}^y s_{-1}^x s_0^x s_1^y - s_{-2}^y s_{-1}^x s_0^y s_1^x + s_{-1}^y s_0^x s_1^x s_2^y + s_{-1}^y s_0^x s_1^y s_2^x + s_{-1}^y s_0^z s_1^z s_2^y - s_{-1}^y s_0^z s_1^y s_2^x + s_{-2}^z s_{-1}^x s_0^x s_1^z - s_{-2}^z s_{-1}^x s_0^y s_1^x + s_{-1}^z s_0^x s_1^x s_2^z + s_{-1}^z s_0^x s_1^y s_2^x - s_{-1}^z s_0^y s_1^y s_2^z + s_{-1}^z s_0^y s_1^x s_2^y - s_{-1}^z s_0^z s_1^z s_2^y + s_{-1}^z s_0^z s_1^x s_2^z$$

## C.2 Permutations-Operatoren

Bereits wiederholt wurde im Rahmen dieser Arbeit die Umschreibung eines HEISENBERG-Terms auf Permutations-Operatoren verwendet,

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} \pi_{ij} - \frac{1}{4} \quad \text{für Spin } \frac{1}{2}, \quad (\text{C.2})$$

wobei  $\pi_{ij}$  die Vertauschung der Werte ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ) an den Positionen  $i$  und  $j$  meint. Zwei  $\pi$ -Operatoren kommutieren nicht, sobald sie einen gemeinsamen Index besitzen. Außerdem gilt  $\pi_{ij}^2 = 1$ . Eine zweckmäßige Normalordnung bietet die Sortierung nach dem ersten Index. Auch diese Eigenschaften lassen sich in Regeln für ein Objekt `p[ , ]` fassen:

```
p/: p[a_, b_]**p[a_, b_] := 1
p/: p[a_, b_]**p[c_, d_] := p[c, d]**p[a, b] /; c < a && a != d
&& b != c && b != d
```

```
Format[p[x_, y_]] := \!\(\[Pi]\!\(x, y)\)
```

Bei komplizierten Ausdrücken führen die so definierten Eigenschaften von  $\pi_{ij}$  jedoch nicht zu maximaler Vereinfachung. Insbesondere fehlen echte Kommutator-Relationen. Eine Hilfe ist es in derartigen Fällen, ein zu wenig vereinfachtes Produkt von  $\pi$ -Operatoren auf eine geordnete Zahlenfolge anzuwenden (was eine Permutation der Zahlen ergibt) und danach mit einem effizienten Sortieralgorithmus eine minimale Folge paarweiser Vertauschungen zu berechnen, die die Ordnung wiederherstellt. Prinzipiell gilt, daß die von den Permutationen aufgespannte Gruppe größer als die der Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren ist. Eine Rücktransformation von  $\pi$ -Operatoren auf Spins bewirkt also unter Umständen eine weitere Vereinfachung mehrfacher Produkte. Als Beispiel sei

$$(\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_{-1} \cdot \mathbf{S}_0)^2 = \frac{3}{8} - \frac{1}{2} \mathbf{S}_{-1} \cdot \mathbf{S}_0 - \frac{1}{2} \mathbf{S}_{-1} \cdot \mathbf{S}_1 - \frac{1}{2} \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_1 \quad (\text{C.3})$$

betrachtet. Die Eingabe von

```
x = NCPower[(p[0,1]-p[-1,0])/2,2]//.numkom//.distr//.numkom
y = x /. p[i_,j_]->2NCDot[S[i],S[j]]+1/2 //.distr//.numkom//.
distr//.numkom//Expand
```

führt zunächst auf einen Ausdruck, der das Produkt zweier  $\pi$ -Operatoren (entsprechend vier Spin-Operatoren) enthält. Anschließende Rücktransformation ergibt

einfache Produkte von Spinoperatoren.

$$\begin{aligned}
 \text{Out}[87] &= \frac{1}{4} (2 - \text{Pi}_{-1,0} ** \text{Pi}_{0,1} - \text{Pi}_{0,1} ** \text{Pi}_{-1,0}) \\
 \text{Out}[88] &= \frac{3}{8} - \frac{1}{2} S_{-1}^x ** S_0^x - \frac{1}{2} S_{-1}^x ** S_1^x - \frac{1}{2} S_0^x ** S_1^x - \\
 &\quad \frac{1}{2} S_{-1}^y ** S_0^y - \frac{1}{2} S_{-1}^y ** S_1^y - \frac{1}{2} S_0^y ** S_1^y - \\
 &\quad \frac{1}{2} S_{-1}^z ** S_0^z - \frac{1}{2} S_{-1}^z ** S_1^z - \frac{1}{2} S_0^z ** S_1^z
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Mehrfach-Kommutatoren aus Kapitel 2 wurde meist eine gemischte Strategie angewendet. Je nach Komplexität der zu behandelnden Ausdrücke wurde nur mit Spin-Operatoren gerechnet, oder eingangs benutzte  $\pi$ -Operatoren wurden am Ende der Rechnung rücktransformiert. Außerdem konnte von der Translationsinvarianz der untersuchten Modelle Gebrauch gemacht werden, gleich strukturierte Terme an verschiedenen Gitterplätzen summieren sich oder entfallen gänzlich.

Abschließend sei angemerkt, daß auf analoge Weise auch Bosonen und Fermionen implementiert werden können.



## Anhang D

# $H_{\text{eff}}^{\text{diff}}$ in vierter Ordnung

Aus dem Hamiltonian

$$H = J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \omega_0 \sum_i b_i^+ b_i + \bar{g} \sum_i (b_i^+ + b_i) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i-1}) \quad (\text{D.1})$$

ergibt sich durch Anwendung der unitären Transformationen

$$H' = e^{S_1} H e^{-S_1} \quad \text{mit} \quad S_1 = \frac{\Delta_0}{2\bar{g}} \sum_i (-1)^i (b_i^+ - b_i), \quad (\text{D.2})$$

$$\tilde{H} = e^{S_2} H' e^{-S_2} \quad \text{mit} \quad S_2 = g \sum_i (b_i^+ - b_i) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i-1}) \quad (\text{D.3})$$

nach Mittelung des phononischen Anteils zu vierter Ordnung in der Kopplung  $\bar{g}$  der effektive Spinhamiltonian:

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^{\text{diff}}/J = & \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + \frac{N\lambda}{g^2} \langle b_i^+ b_i \rangle + \lambda \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{3}{8}) \\ & + \frac{g^2 M}{2} \sum_i \left\{ [(3 - 3\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - (3 - 5\alpha) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - 2\alpha \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}] \right. \\ & + [2(1 - 2\alpha) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - 2(1 - \alpha) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\ & + 2\alpha (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3})] \\ & + \alpha [(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\ & + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})] \left. \right\} - \frac{\Delta_0 g^2 M}{J} \sum_i (-1)^i [\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \\ & + 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})] \\ & - \frac{\lambda g^2 M}{4} \sum_i \left\{ \frac{9}{16} - \frac{9}{2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{4} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} + \frac{5}{2} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3} \right. \\ & + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) + 2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\ & - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4}) (\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\ & \left. - (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4}) (\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \right\} \\ & + \frac{g^4 M^2}{24} \sum_i \left\{ [59 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - 75 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} + 16 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -32(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) + 107(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& - 75(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\
& - \frac{51}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + \frac{51}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\
& - \frac{51}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + \frac{51}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& - \frac{21}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) + \frac{21}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& - 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& + \alpha \left[ -75\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + 124\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - \frac{119}{2}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3} + \frac{21}{2}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4} \right. \\
& + 86(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - \frac{397}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& + \frac{225}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\
& + \frac{251}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - \frac{81}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& - 46(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\
& + \frac{251}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - \frac{81}{4}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& - 46(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& + \frac{7}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - \frac{41}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + 24(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& - 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) + 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \\
& - 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) + 8(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + \frac{5}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - \frac{5}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) \\
& + \frac{5}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - \frac{5}{2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + 3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3}) - 3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& + 9(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - 9(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + 9(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - 9(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& + 23(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + 23(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& - 14(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) - 32(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& + 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) + 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) \\
& + 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) + 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& - 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+4})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) \\
& - 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+2} \cdot \mathbf{S}_{i+3})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) - 1(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+3} \cdot \mathbf{S}_{i+4}) \\
& + 6(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) - 6(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) \\
& \left. + 6(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+6})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+5}) - 6(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+5})(\mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2})(\mathbf{S}_{i+4} \cdot \mathbf{S}_{i+6}) \right] \}.
\end{aligned} \tag{D.4}$$

Dabei gilt  $g = \bar{g}/\omega_0$ ,  $\lambda = \bar{g}^2/(J\omega_0)$  und  $M$  steht für den Erwartungswert von  $(b_i^+ - b_i)^2$ . Je nachdem, ob über das Phononvakuum oder über thermisch besetzte Phononzustände gemittelt wird, lautet dieser:

$$M = -(1 + 2\langle b_i^+ b_i \rangle) = \begin{cases} -1 & \text{für } T = 0 \\ -\coth(\frac{\omega_0}{2T}) & \text{für } T > 0 \end{cases} \tag{D.5}$$

# Literaturverzeichnis

- [1] R.E. Peierls, *Quantum theory of solids*, repr., Clarendon, Oxford 1974, § 5.3.
- [2] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 325–389 (1959).
- [3] J.E. Hirsch, E. Fradkin, *Phys. Rev. B* **27**, 4302 (1983).
- [4] H. Zheng, D. Feinberg, M. Avignon, *Phys. Rev. B* **39**, 9405 (1989).
- [5] G. Benfatto, G. Gallavotti, J.L. Lebowitz, *Helv. Phys. Acta* **68**, 312 (1995).
- [6] R.H. McKenzie, C.J. Hamer, D.W. Murray, *Phys. Rev. B* **53**, 9676 (1996).
- [7] R.J. Bursill, R.H. McKenzie, and C.J. Hamer, cond-mat/9802215.
- [8] H. Fehske, J. Loos, G. Wellein, *Z. Phys.* **104**, 619 (1997).
- [9] A. Weiße, H. Fehske, *Phys. Rev. B* **58**, xxx (1998).
- [10] P. Jordan, E. Wigner, *Z. Phys.* **47**, 631 (1928).
- [11] N.N. Bogoliubov, *J. Phys. USSR* **11**, 23 (1947), reprint in D. Pines, *The many-body problem*, Benjamin, New York 1962; T. Holstein, H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1048 (1940).
- [12] J.R. Schrieffer, P.A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [13] I.G. Lang, Yu.A. Firsov, *Sov. Phys. JETP* **16**, 1301 (1963).
- [14] H. Bethe, *Z. Phys.* **71**, 205 (1931).
- [15] L. Hulthén, *Arkiv Mat. Astr. Fysik* **26A**, No.11, 1–106 (1938).
- [16] C.N. Yang, C.P. Yang, *Phys. Rev.* **150**, No.1, 321–339 (1966); *Phys. Rev.* **151**, No.1, 258–264 (1966).
- [17] T. Yamada, *Prog. Theor. Phys. Jpn.* **41**, 880 (1969).
- [18] J. des Cloizeaux, J.J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962).
- [19] L.D. Faddeev, L.A. Takhtajan, *Phys. Lett. A* **85**, 375 (1981).
- [20] Yu.A. Izyumov, Yu.N. Skryabin, *Statistical Mechanics of Magnetically Ordered Systems*, Plenum, New York 1988.
- [21] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics*, 2nd printing, Springer, Berlin 1988.
- [22] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism II: Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, Berlin 1985.

- [23] F.D.M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **45**, 1358 (1980).
- [24] J. Voit, Rep. Prog. Phys. **58**, 977 (1995).
- [25] S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. Jpn. **5**, 544 (1950).
- [26] J.M. Luttinger, J. Math. Phys. N.Y. **4**, 1154 (1963).
- [27] J.L. Cardy, J. Phys. A **17**, L385 (1984).
- [28] H.W.J. Blöte, J.L. Cardy, M.P. Nightingale, Phys. Rev. Lett. **56**, 742 (1986).
- [29] I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **56**, 746 (1986).
- [30] R. Shankar, Int. J. Mod. Phys. B **4**, 2371 (1990).
- [31] T. Giamarchi, Phys. Rev. B **44**, 2905 (1991).
- [32] F. Gebhard, K. Bott, M. Schneider, P. Thomas, S.W. Koch, Phil. Mag. B **75**, 1 (1997).
- [33] P.F. Maldague, Phys. Rev. B **16**, 2437 (1977).
- [34] B. Bäuml, G. Wellein, H. Fehske, Phys. Rev. B **58**, 3663 (1998).
- [35] B.S. Shastry, B. Sutherland, Phys. Rev. Lett. **65**, 243 (1990).
- [36] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, second edition, Plenum Press, New York 1990.
- [37] J.S. Miller (Hrsg.), *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 3, Plenum, New York 1983.
- [38] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [39] L.N. Bulaevskii, A.I. Buzdin, D.I. Khomskii, Solid State Commun. **25**, 5 (1978).
- [40] M.C. Cross, Phys. Rev. B **20**, 4606 (1979).
- [41] H. Völlenkne, A. Wittmann, H. Nowotny, Monatsh. Chem. **98**, 1352 (1967).
- [42] M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana, M. Aïn, G.J. McIntyre, M. Behruzi, G. Heger, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 1105 (1996).
- [43] W. Geertsma, D. Khomskii, Phys. Rev. B **54**, 3011 (1996).
- [44] J.P. Boucher, L.P. Regnault, J. Phys. I France **6**, 1939 (1996).
- [45] W. Palme, G. Ambert, J.P. Boucher, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J. Appl. Phys. **79**, 5384 (1996); H. van Tol, unpublished.
- [46] G. Reményi, S. Sahling, J.C. Lasjaunias, N. Hegman, J.P. Brison, A.I. Buzdin, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J. Low Temp. Phys **107**, 243 (1997).
- [47] H. Winkelmann, E. Gamper, B. Büchner, M. Braden, A. Revcolevschi, G. Dhalenne, Phys. Rev. B **51**, 12884 (1995).
- [48] M. Braden, B. Hennion, W. Reichardt, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **80**, 3634 (1998).
- [49] L.P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **53**, 5579 (1996).

- [50] J. Riera, A. Dobry, Phys. Rev. B **51**, 16098 (1995).
- [51] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York 1963.
- [52] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [53] N.D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [54] E. Pytte, Phys. Rev. B **10**, 4637 (1974).
- [55] M.C. Cross, D. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- [56] C. Gros, R. Werner, cond-mat/9804092.
- [57] D. Khomskii, W. Geertsma, M. Mostovoy, Czech. Journ. Phys. **46** Suppl. **S6**, 32 (1996); cond-mat/9609244.
- [58] I. Affleck, cond-mat/9705127.
- [59] K. Okamoto, K. Nomura, Phys. Lett. A **169**, 433 (1992).
- [60] G. Castilla, S. Chakravarty, V.J. Emery, Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- [61] C.K. Majumdar, D.K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388, 1899 (1969).
- [62] L.G. Caron, S. Moukouri, Phys. Rev. Lett. **76**, 4050 (1996).
- [63] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979); Phys. Rev. B **22**, 2099 (1980).
- [64] H. Zheng, Phys. Rev. B **56**, 14414 (1997).
- [65] F. Wegner, Ann. Phys. 8. Folge, Bd. **3**, 77 (1994).
- [66] G.S. Uhrig, Phys. Rev. B **57**, R14004 (1998).
- [67] G. Wellein, H. Fehske, A.P. Kampf, cond-mat/9804085.
- [68] B. Büchner, H. Fehske, A.P. Kampf, G. Wellein, cond-mat/9806022.
- [69] F.D.M. Haldane, Phys. Rev. B **25**, 4925 (1982)
- [70] P.T. Nguyen, R.D. Hoffman, A.W. Sleight, Mater. Res. Bull. **30**, 1055 (1995).
- [71] D.C. Johnston, J.W. Johnson, D.P. Goshorn, A.J. Jacobson, Phys. Rev. B **35**, 219 (1987).
- [72] D. Beltrán-Porter, P. Amorós, R. Ibáñez, E. Martínez, A. Beltrán-Porter, A. le Bail, G. Ferey, G. Villeneuve, Solid State Ion. **32/33**, 57 (1989).
- [73] T. Barnes, J. Riera, Phys. Rev. B **50**, 6817 (1994).
- [74] A.V. Prokofiev, F. Büllersfeld, W. Assmus, H. Schwenk, D. Wichert, U. Löw, B. Lüthi, cond-mat/9712137.
- [75] R.S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody, J.W. Johnson, Phys. Rev. Lett. **73**, 2626 (1994).
- [76] A.W. Garrett, S.E. Nagler, T. Barnes, B.C. Sales, Phys. Rev. B **55**, 3631 (1997).
- [77] D.A. Tennant, S.E. Nagler, A.W. Garrett, T. Barnes, C.C. Torardi, Phys. Rev. Lett. **78**, 4998 (1997).

- [78] A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales, T. Barnes, Phys. Rev. Lett. **79**, 745 (1997).
- [79] W. Duffy, K.P. Barr, Phys. Rev. **165**, 647 (1968).
- [80] J.C. Bonner, H.W.J. Blöte, Phys. Rev. B **25**, 6959 (1982).
- [81] Z.G. Soos, S. Kuwajima, J.E. Mihalick, Phys. Rev. B **32**, 3124 (1985).
- [82] G. Spronken, B. Fourcade, Y. Lépine, Phys. Rev. B **33**, 1886 (1986).
- [83] J.L. Black, V.J. Emery, Phys. Rev. B **23**, 429 (1981).
- [84] R. Chitra, S. Pati, H.R. Krishnamurthy, D. Sen, S. Ramasesha, Phys. Rev. B **52**, 6581 (1995).
- [85] G.S. Uhrig, H.J. Schulz, Phys. Rev. B **54**, R9624 (1996).
- [86] G. Bouzerar, A.P. Kampf, G.I. Japaridze, Phys. Rev. B **58**, 3117 (1998).
- [87] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, and E.S. Swanson, Phys. Rev. B **47**, 3196 (1993).
- [88] A. Furrer (Hrsg.), *Magnetic Neutron Scattering*, Proc. of the 3rd. Summer School on Neutron Scattering, World Scientific, Singapore 1995.
- [89] A. Weiße, G. Bouzerar, H. Fehske, erscheint in Europ. Phys. Jour. B.
- [90] G.S. Uhrig, B. Normand, cond-mat/9807186.
- [91] B.N. Parlett, *The Symmetric Eigenvalue Problem*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1980.
- [92] J. Cullum, R.A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Vol. 1 & 2, Birkhäuser, Boston 1985.
- [93] U. Elsner, V. Mehrmann, F. Milde, R.A. Römer, M. Schreiber, physics/9802009.
- [94] G. Wellein, *Stark korrelierte Elektron-Phonon-Systeme*, Diplomarbeit, Bayreuth 1994.
- [95] G. Wellein, *Gitterinstabilitäten in stark korrelierten Elektron-Phonon-Systemen*, Promotionsschrift, Bayreuth 1998.
- [96] B. Bäuml, *Numerische Berechnung spektraler Größen in stark-korrelierten Elektron-Phonon-Systemen*, Diplomarbeit, Bayreuth 1997.
- [97] R.N. Silver, H. Röder, cond-mat/9703229.
- [98] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Nauka / B.G. Teubner, Moskau / Leipzig 1979.
- [99] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Pocketbook of Mathematical Functions*, Harri Deutsch, Frankfurt/Main 1984.
- [100] S. Wolfram, *The Mathematica book*, 3. ed., Wolfram Media, Champaign 1996.
- [101] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge 1995.

# Danksagung

Abschließend sei allen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorzuheben sind Priv.-Doz. Holger Fehske, der im Laufe des zurückliegenden Jahres für eine erstklassige Betreuung und ein entspanntes, ja freundschaftliches Arbeitsklima sorgte, sowie Gerhard Wellein, ohne den eine schnelle und problemlose Einarbeitung in die Programmierung von Parallel- und Vektorrechnern nicht möglich gewesen wäre. Nicht zuletzt verdanke ich beiden auch zahlreiche unterhaltsame Stunden, die der Bewertung der internationalen Kapitalmärkte gewidmet waren.

Frank Göhmann, der erste Korrekturen las, und John Schliemann gaben eine Reihe wertvoller Hinweise und waren stets hervorragende Diskussionspartner. Nicht zuletzt sei auch Georges Bouzerar erwähnt, der das Thema  $(VO)_2P_2O_7$  und seine Erfahrungen im Zusammenhang mit frustrierten Spinketten einbrachte.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie meine mathematisch-physikalischen Interessen von Anbeginn unterstützt und gefördert haben.





# Erklärung

Ich erkläre hiermit, diese Arbeit selbst und nur unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen verfaßt zu haben.

Bayreuth, den 30. September 1998, \_\_\_\_\_