

Stark korrelierte
Quantenstörstellensysteme:
Der Übergang von einer einzelnen
Störstelle zu einem periodischen
Gitter

Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Fabian Eickhoff
geboren in Werl

Lehrstuhl für Theoretische Physik II
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

1. Gutachter : Prof. Dr. Frithjof B. Anders

2. Gutachter : Prof. Dr. Florian Gebhard

Datum des Einreichens der Arbeit: 08. Oktober 2020

Datum der Disputation: 14. Januar 2021

Publikationsliste

In dem Rahmen dieser Dissertation wurden folgende Artikel veröffentlicht.

- (2017)
Realistic quantum critical point in one-dimensional two-impurity models
Benedikt Lechtenberg, Fabian Eickhoff und Frithjof B. Anders
In: Phys. Rev. B 96, 041109
- (2018)
Effective low-energy description of the two-impurity Anderson model: RKKY interaction and quantum criticality
Fabian Eickhoff, Benedikt Lechtenberg und Frithjof B. Anders
In: Phys. Rev. B 98, 115103
- (2020)
Symmetric single-impurity Kondo model on a tight-binding chain: Comparison of analytical and numerical ground-state approaches
Gergely Barcza, Kevin Bauerbach, Fabian Eickhoff, Frithjof B. Anders, Florian Gebhard und Örs Legeza
In: Phys. Rev. B 101, 075132
- (2020)
Inelastic electron tunneling spectroscopy for probing strongly correlated many-body systems by scanning tunneling microscopy
Fabian Eickhoff, Elena Kolodzeiski, Taner Esat, Norman Fournier, Christian Wagner, Thorsten Deilmann, Ruslan Temirov, Michael Rohlfing, F. Stefan Tautz und Frithjof B. Anders
In: Phys. Rev. B 101, 125405
- (2020)
Strongly correlated multi-impurity models: The crossover from a single-impurity problem to lattice models
Fabian Eickhoff und Frithjof B. Anders
In: arxiv:2008.09034
(Zur Drucklegung aktualisiert)
In: Phys. Rev. B 102, 205132

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden verschiedene Quantenstörstellensysteme mithilfe der numerischen Renormierungsgruppe (NRG) behandelt. Die betrachteten Modelle unterscheiden sich dabei vor allem durch die Anzahl der berücksichtigten Störstellen. Eine Kombination der NRG und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird dazu verwendet, die Spektralfunktionen eines Metall-Molekül-Komplexes, bestehend aus einem Naphthalintetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) Molekül auf einer Silber Ag(111)-Oberfläche, zu berechnen und die inelastischen Beiträge bei der Rastertunnelspektroskopie zu erklären. Die theoretische Modellierung und die numerische Simulation wird auf Probleme mit mehreren korrelierten Störstellen erweitert und eine detaillierte Analyse des etablierten Zweistörstellen-Anderson-Modells ermöglicht die Ableitung eines effektiven Niedrigenergiemodells. Diese Näherung wird auf Systeme mit beliebig vielen Störstellen verallgemeinert und verwendet, um verschiedene Phasen und Phasenübergänge in Multistörstellensystemen zu untersuchen. Unter anderem wird die Frage diskutiert, inwieweit die Effekte und Mechanismen der Physik einer einzelnen magnetischen Störstelle auf eine periodische Erweiterung des Modells, mit dessen Hilfe die grundlegenden Eigenschaften der Materialien der Schwere-Fermionen-Verbindungen beschrieben werden, übertragbar sind.

Abstract

In this thesis, the numerical renormalization group (NRG) is used to solve several quantum impurity systems, which primarily differ in the number of correlated impurities under consideration. A combination of the NRG and the density functional theory (DFT) is applied to calculate the spectral functions of a metal-molecule-complex, composed of a single naphthalene-tetracarboxylic-acid-dianhydride (NTCDA) molecule adsorbed on a silver Ag(111) surface, and explains the inelastic contributions observed by experimental scanning tunneling spectroscopy. The theoretical modulations as well as the numerical simulations are generalized in order to study multi impurity problems and a detailed analysis of the well established two-impurity Anderson model enables the derivation of an effective low-energy model. This approach is generalized to models with an arbitrary number of impurities and used to study different phases and phasetransitions in multi-impurity systems. Moreover, the question to what extent the physical effects and mechanisms of a single magnetic impurity in a metal can be adopted in a periodic extension of the model is discussed. These models are frequently used to describe the basic properties of certain materials, the Heavy Fermions.

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	III
Kurzfassung	V
Inhaltsverzeichnis	VII
1 Einführung	1
1.1 Quantenstörstellenmodelle	3
1.1.1 Das Kondo-Modell	3
1.1.2 Das Anderson-Modell	6
1.1.2.1 Schrieffer-Wolff-Transformation	7
1.1.3 Erweiterungen der Quantenstörstellenmodelle	10
1.1.3.1 Das Anderson-Holstein-Modell	10
1.1.3.2 Zwei Störstellen und die RKKY-Wechselwirkung	11
1.2 Quantenphasenübergänge	14
2 Die numerische Renormierungsgruppenmethode	17
2.1 Die Renormierungsgruppe	17
2.2 Quantenstörstellen-Hamiltonoperator	19
2.3 Logarithmische Diskretisierung	20
2.4 Abbildung auf eine halbumendliche Kette	23
2.5 Iterative Diagonalisierung	26
2.5.1 Trunkierung der Eigenzustände	30
2.6 Berechnung physikalischer Eigenschaften	30
2.6.1 Statische Größen	31
2.6.2 Dynamische Größen - Störstellen-Spektralfunktion	32
2.6.2.1 Selbstenergie für das Einstörstellen-Anderson-Modell	34
2.7 Kombination der NRG und DFT	35
3 Tunneltheorie für die Analyse stark korrelierter Vielteilchensysteme mittels eines Rastertunnelmikroskops	39
3.1 Motivation und Einführung	39
3.2 Theorie	41
3.2.1 Der STM-Tunnelstrom	44

3.2.1.1	Der elastische Tunnelstrom	47
3.2.1.2	Der inelastische Tunnelstrom	48
3.2.1.3	Zusammenfassung der Tunneltheorie	50
3.2.2	Modellierung des Substrat-Molekül Komplexes	50
3.2.2.1	Der elektronische Anteil	51
3.2.2.2	Die Elektron-Phonon-Kopplung	52
3.2.2.3	Wechselwirkungsgetriebene Auslenkung des Oszillators	53
3.3	Experiment	55
3.3.1	Wahl der Probe	55
3.3.2	Struktur der Probe	56
3.3.3	Kondo-Effekt und Vibrationsmoden	57
3.4	NRG-Ergebnisse	60
3.4.1	Anwendung der Tunneltheorie auf NTCDA/Ag(111)	60
3.4.1.1	Input der Ab-initio-Rechnungen und Modell ohne Elektron-Phonon-Kopplung	61
3.4.2	Die unkonventionelle Holstein-Kopplung	62
3.4.2.1	Analyse der unkonventionellen Holstein-Kopplung: Der Einfluss auf die Kondo-Temperatur	64
3.4.2.2	Analyse der unkonventionellen Holstein-Kopplung: Spektral- und Transmissionsfunktionen	70
3.4.2.3	Vergleich zwischen Theorie und Experiment: Die differentielle Leitfähigkeit von NTCDA/Ag(111)	71
3.4.3	Rastertunnelspektroskopie im antiadiabatischen Regime	79
3.4.3.1	Lokale Zustandsdichte des molekularen Orbitals	79
3.4.3.2	Inelastische Beiträge	83
3.5	Zusammenfassung	84
4	Das Zweistörstellenproblem	87
4.1	Einführung	87
4.2	Theoretische Grundlagen	89
4.2.1	Energieabhängige Darstellung des Hamiltonoperators	90
4.2.1.1	Benchmarkrechnungen für die Lösung des TIAMs unter Verwendung der NRG	92
4.2.2	Tiefemperaturfixpunkte	94
4.3	Potentialstreuterme und das effektive Tunnelmatrixelement	95
4.3.1	Teilchen-Loch-Symmetrie und Potentialstreuterme	96
4.3.2	Niedrigenergie-Hamiltonoperator und effektives Tunneln	97
4.3.3	Ableitung des effektiven Tunnelmatrixelementes	99
4.4	Anwendungen für das effektive Tunnelmatrixelement	101
4.4.1	Analyse des Tiefemperaturfixpunktes	101

4.4.2	Wiederherstellung des quantenkritischen Punktes nach Varma und Jones	104
4.4.2.1	Lokal TL-symmetrische Störstellen	104
4.4.2.2	Lokal TL-asymmetrische Störstellen	106
4.4.3	Aufteilung der RKKY-Wechselwirkung in zwei Anteile	108
4.4.3.1	Korrekturen durch eine endliche Bandbreite	110
4.4.3.2	U -Abhängigkeit der RKKY-Wechselwirkung	112
4.4.4	Einfach kubisches Gitter	115
4.4.4.1	Zweidimensionales Gitter bei halber Füllung	116
4.4.4.2	Teilchen- und Loch-Dotierung in zwei Dimensionen	121
4.5	Zwei Störstellen auf einer Tight-Binding-Kette	124
4.5.1	Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktionen	125
4.5.2	Der unvollständig abgeschirmte Kondo-Fixpunkt	127
4.5.2.1	Räumliche Verteilung des residuellen magnetischen Momentes für paritätssymmetrische Störstellen	128
4.5.2.2	Räumliche Verteilung des residuellen magnetischen Momentes für paritätsasymmetrische Störstellen	130
4.5.3	Phasenübergang	133
4.5.3.1	Phasenübergang bei erhaltener und gebrochener Parität	134
4.5.3.2	Phasenübergang durch experimentell zugängliche Kontrollparameter	137
4.6	Zusammenfassung	140
5	Multistörstellenprobleme	143
5.1	Einführung	143
5.2	Theorie	146
5.2.1	Modell	146
5.2.2	Die Hauptergebnisse des Kapitels	148
5.2.3	Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell	149
5.2.4	Klassifizierung des Multistörstellenproblems durch den Rang der Ladungsfluktuationsmatrix	154
5.2.4.1	Der Rang der Ladungsfluktuationsmatrix für endliche Störstellencluster in verschiedenen räumlichen Dimensionen	156
5.2.5	Konstruktion effektiver Clustermodelle in dem Regime lokaler Momente	159
5.2.6	Anwenden der Abbildung auf einige Fälle, die in der Literatur bereits diskutiert wurden	160
5.2.6.1	Das verdünnte periodische Anderson-Modell in 1d	160
5.2.6.2	Das PAM mit einem einzigen Elektron im Leitungsband	163

5.2.6.3	Mott-Übergang in dem periodischen Anderson-Modell mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung	163
5.3	Ergebnisse der Numerischen Renormalisierungsgruppe für Multistörstel- lenprobleme	164
5.3.1	Trimer in dreieckiger Geometrie	164
5.3.2	Multistörstellenmodelle auf einer 1d Kette	169
5.3.2.1	Kosterlitz-Thouless artige quantenkritische Punkte und das Phasendiagramm in dichten Störstellen-Arrays	171
5.3.2.2	Die Rolle von magnetischer Frustration in der Phase mit Singulett-Grundzustand	175
5.3.2.3	Kosterlitz-Thouless artige quantenkritische Punkte und das Phasendiagramm in verdünnten Störstellen-Arrays	181
5.4	Zusammenfassung	184
6	Das Kondo-Loch und der RKKY-Kondo-Effekt	187
6.1	Drei Störstellen auf einer Tight-Binding-Kette	188
6.1.1	Der nichtwechselwirkende Grenzfall	189
6.1.2	Endliche Coulomb-Wechselwirkungen	193
6.2	Diskussion mit Bezug auf $Ce_{1-x}La_xPd_3$	196
7	Ausblick	199
A	Selbstenergie für das modifizierte Anderson-Holstein-Modell	201
B	Selbstenergie für das MIAM	203
C	Rang der Ladungsfluktuationsmatrix für ein explizites Modell	207
	Quellenverzeichnis	211
	Danksagung	235

1. Einführung

Die Entwicklung der Mikroelektronik in den letzten Jahrzehnten wurde durch ein fundiertes Verständnis der Physik der kondensierten Materie und der Herstellung künstlicher Nanostrukturen in Halbleitern ermöglicht. Die Vorhersagekraft theoretischer Modellierungen derartiger Systeme führt dazu, dass sich die elektronischen und optischen Eigenschaften einzelner Bauelemente in gewissen Grenzen nach Belieben einstellen lassen.

Diese Eigenschaften realer Festkörper ergeben sich aus dem Zusammenspiel einer extrem großen Anzahl einzelner Teilchen. Ein Mol einer Substanz enthält beispielsweise $6.02214076 \times 10^{23}$ Atome oder Moleküle, welche ihrerseits wieder aus Atomkernen und Elektronen bestehen. Die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen der Teilchen untereinander führen dazu, dass die Bewegung eines einzelnen, geladenen Teilchens von den Positionen und Bewegungen aller anderen Teilchen abhängt: Die Teilchen sind miteinander korreliert. Dazu kommt noch, dass sich dieses Problem nur im Rahmen der Quantentheorie korrekt behandeln lässt. Die Bewegung der Elektronen in dem Festkörper wird nicht nur durch die elektrostatischen Wechselwirkungen sondern auch durch das Pauli'sche Ausschließungsprinzip, einem Fundamentalprinzip der Quantentheorie, bestimmt: In einem gegebenen System dürfen zwei Elektronen nicht in allen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen.

Auch wenn für die grundlegende Beschreibung von Festkörpern die quantenmechanische Schrödingergleichung im Prinzip bekannt ist, anders als in der Hochenergiephysik der Elementarteilchen, so ist eine analytische Lösung aufgrund der extrem großen Zahl gekoppelter Differentialgleichungen in der Regel nicht möglich. Es müssen geeignete Näherungen verwendet werden, um das komplexe Vielteilchensysteme zu behandeln. Eine der am häufigsten verwendeten Methode ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [1, 2] von Walter Kohn, die die Berechnung grundlegender Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern, wie beispielsweise von Bindungslängen und -energien, ermöglicht. In dem Jahr 1998 wurde Walter Kohn für die Entwicklung der DFT der Nobelpreis in Chemie verliehen [3]. Die DFT beruht auf dem Hohenberg-Kohn Theorem [4], welches besagt, dass ein nichtentarteter Grundzustand eines Systems eindeutig durch die räumliche Verteilung der Elektronendichte bestimmt ist. Eine Näherung für diese Dichte kann mithilfe der selbstkonsistenten Kohn-Sham Gleichung [5] berechnet

werden. Dieses Vorgehen entspricht im Wesentlichen dem Lösen einer Schrödingergleichung für ein einziges Teilchen in einem effektiven Potential, welches den Einfluss (das effektive Feld) der restlichen Teilchen näherungsweise berücksichtigt.

Wenn die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen jedoch groß sind und über die kinetische Energie dominieren, kann die relevante Physik häufig nicht mehr adäquat mittels der DFT erfasst werden. Die Effekte von Korrelationen zwischen unterschiedlichen Teilchen sind dann entscheidend. In der Physik wird im Allgemeinen genau dann von starken Korrelation zwischen Teilchen gesprochen, wenn der Mittelwert eines Produkts von Einteilchengrößen deutlich von dem Produkt der Mittelwerte der Einzelgrößen abweicht. Derartige Effekte können im Rahmen einer effektiven Einteilchentheorie, wie der DFT, nicht beschrieben werden.

Die Korrelationen können in Festkörpern zu faszinierenden physikalischen Erscheinungen führen, die häufig auch als "kooperative Phänomene" bezeichnet werden, da makroskopisch viele Teilchen zusammenwirken. Neben dem Magnetismus und der Supraleitung [6], zählt auch der Mott-Metall-Isolator Übergang [7–10] zu den bekanntesten Effekten in stark korrelierten Materialien. Der Mott-Isolator ist ein Paradebeispiel für ein System, dessen Eigenschaften nicht mittels der DFT erfasst werden können [11]. Im Gegensatz zu einem Bandisolator liegt die Fermi-Energie des nichtwechselwirkenden Systems innerhalb eines Leitungsbandes und nicht in einer Lücke zwischen zwei Bändern. Erst die starke Coulomb Abstoßung zwischen den Elektronen unterdrückt dessen Bewegung durch das periodische Gitter.

Ein weiteres Beispiel für die weitreichenden Konsequenzen starker Korrelationen und das Versagen der DFT ist der Kondo-Effekt [12]. Nachdem de Haas et al. 1934 ein ungewöhnliches Minimum in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Goldprobe fanden [13], dauerte es weitere 30 Jahre bis Jun Kondo eine Erklärung lieferte [14]: Verantwortlich ist die Spinstreuung der Leitungsbandelektronen an vereinzelt, magnetischen Eisen-Atomen in der Goldprobe.

Derartige Quantenstörstellensysteme, bei denen nur ein kleiner Teil des Systems (Störstellen) stark korrelierte Elektronen beinhaltet, ist auch heutzutage noch Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Forschung. Die magnetischen Eigenschaften der korrelierten Elektronen der Störstellen, welche auf dem Spinfreiheitsgrad der Elementarteilchen beruhen, kommen für eine Kombination der traditionellen Elektronik mit der neuen Spintronik infrage [15–28] und können möglicherweise als Quantenbits in Quantencomputern Verwendung finden [29–33].

In dieser Arbeit werden verschiedene Quantenstörstellensysteme betrachtet, die sich vor allem durch die Anzahl der berücksichtigten, korrelierten Störstellen unterscheiden. In den folgenden Abschnitten wird zunächst der bereits erwähnte Kondo-Effekt einer einzelnen Störstelle detaillierter eingeführt und erklärt, das Kapitel 2 widmet sich dann der theoretischen Lösung derartiger Probleme mittels der numerischen Renormierungsgruppenmethode (NRG). In Kapitel 3 wird eine Kombination der NRG und der DFT dazu verwendet, die Tunnelspektroskopie an einem Metall-Molekül-Komplex,

bestehend aus einem korrelierten Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) Molekül auf einer Silber Ag(111) Oberfläche, mittels eines theoretischen Modells vorherzusagen und damit zu erklären. Es zeigt sich, dass nicht nur die elektronischen Korrelationen sondern auch eine signifikante Kopplung zwischen Elektronen und molekularer Vibrationen entscheidend ist, um die reichhaltigen Spektren zu verstehen. In Kapitel 4 werden zwei korrelierte Störstellen in der theoretischen Modellierung und den numerischen Simulationen berücksichtigt, so dass nun zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den korrelierten Elektronen verschiedener Störstellen möglich ist. Die Konkurrenz verschiedener physikalischer Mechanismen in dem Zweistörstellenproblem führt zu einer Stabilisation unterschiedlicher Grundzustände und ermöglicht das Auftreten von Phasenübergängen, welche unter Verwendung von analytischer und numerischer Techniken untersucht werden. Die Analyse der verschiedenen Effekte und Wechselwirkungen in dem Ein- und Zweistörstellenproblem wird in Kapitel 5 auf ein Modell mit beliebig vielen korrelierten Störstellen erweitert. In vielen Materialien, die zu der allgemeinen Klasse der Schwere-Fermionen-Verbindungen [34,35] gehören, befinden sich die korrelierten Störstellen in jeder Einheitszelle des Kristalls und das System ist translationsinvariant. Aufgrund dieser Symmetrie ist der Impuls eine Erhaltungsgröße und die Streuprozesse der Elektronen an den korrelierten Störstellen werden kohärent. In dieser Arbeit wird unter anderem die Frage diskutiert, inwiefern die Effekte und Mechanismen der Physik einer einzelnen Störstelle auf Materialien mit periodischen Strukturen, wie die Schwere-Fermionen-Verbindungen, übertragen werden können.

1.1 Quantenstörstellenmodelle

1.1.1 Das Kondo-Modell

Spätestens seitdem de Haas et al. 1934 ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit für kleine Temperaturen in einer Goldprobe fanden [13], ist das Interesse der Physiker an verunreinigten Metallen groß. Infolge der Entdeckung konnte das Minimum nämlich auch in weiteren „dilute magnetic alloys“, also verdünnten magnetischen Legierungen, gefunden werden, welche aus nichtmagnetischen Metallen, wie Silber, Kupfer oder Gold, bestehen und durch kleine Konzentrationen an magnetischen Metallen, wie Eisen oder Chrom, verunreinigt sind.

Bis zu diesem Zeitpunkt war aus der theoretischen Beschreibung von Metallen lediglich bekannt, dass die Leitfähigkeit unterhalb einer bestimmten materialspezifischen Temperatur im Wesentlichen proportional zu der fünften Potenz der Temperatur ist, da die Leitungselektronen an Phononen gestreut werden. Außerdem wurde für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ein konstanter Restwiderstand vermutet, der aufgrund von Potentialstreuungen an Störstellen entstehen sollte. Es waren weitere experimentelle Befunde nötig, bis Jun Kondo 1964 in seiner Arbeit „Resistance Minimum

in Dilute Magnetic Alloys“ eine Erklärung für das Auftreten eines Minimums liefern konnte [14]. Neben der Erkenntnis, dass der Effekt nur zu sehen ist, wenn die Störstellen ein magnetisches Moment besitzen, bildeten zwei weitere Hinweise die Grundlage für Jun Kondo's Überlegungen.

Die Temperatur T_{\min} , bei der das Minimum auftritt, hängt kaum von der Konzentration der Störstellen ab und liegt für gewöhnlich in einem Energiebereich, der viel größer als die Austauschwechselwirkung der Störstellenspins ist. Weiterhin ist neben T_{\min} auch die relative Tiefe des Minimums nahezu unabhängig von der Störstellenkonzentration, so dass der entscheidende Effekt durch eine Wechselwirkung zwischen den Störstellenspins und den Spins der Leitungselektronen verursacht werden muss.

Die Basis des Kondo-Modells besteht daher aus dem 1956 von Tadao Kasuya eingeführten s-d-Wechselwirkungs-Modell $H_{\text{Kondo1964}} = H_0 + H_{\text{sd}}$ [36], in dem die Leitungselektronen durch den Hamiltonoperator

$$H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (1.1)$$

beschrieben werden. Hier stehen $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ und $c_{\vec{k}\sigma}$ für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektrons mit Impuls \vec{k} , Spin σ und Energie $\epsilon_{\vec{k}}$. Um nur die wesentlichen Effekte der Störstelle auf das System zu berücksichtigen, wird diese als lokalisierter Spin \vec{S} am Ort $\vec{R} = \vec{0}$ betrachtet, der über eine impulsunabhängige Kondo-Kopplung J_K mit der Spindichte \vec{s} der Leitungselektronen wechselwirkt:

$$H_{\text{sd}} = -J\vec{S} \cdot \vec{s}. \quad (1.2)$$

Es gilt dabei $|J_K| > 0$, so dass es sich um eine antiferromagnetische Kopplung handelt. Um die Leitfähigkeit für dieses Modell zu berechnen, ist es notwendig, die Streumatrix $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ zu kennen, welche die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen mit den Impulsen \vec{k} und \vec{k}' beschreibt. Da das Minimum in einem niederenergetischen Bereich liegt, muss der verantwortliche Anteil des Hamiltonoperators H_{sd} beziehungsweise die Kopplung J beider Teilsysteme schwach sein, so dass H_{sd} als Störung betrachtet werden darf. Das Approximieren der Streumatrix durch Fermis Goldene Regel würde einer störungstheoretischen Betrachtung erster Ordnung gleichkommen, wodurch der erwünschte Effekt eines Minimums in der Leitfähigkeit jedoch nicht beschrieben werden kann.

Nach der allgemeinen Streutheorie [37] gilt

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | T(E_a + \epsilon i) | a \rangle|^2 \delta(E_a - E_b), \quad (1.3)$$

wobei $|a\rangle$ und $|b\rangle$ Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators H_0 sind und $T(z)$ die sogenannte T-Matrix ist, welche die Greensche Funktion des ungestörten Problems

beinhaltet:

$$T(z) = \frac{H_{sd}}{1 - G_0(z)H_{sd}} = H_{sd} + H_{sd}G_0(z)H_{sd} + H_{sd}G_0(z)H_{sd}G_0(z)H_{sd} + \dots \quad (1.4)$$

Kondo konnte schließlich zeigen, dass durch eine korrekte Beschreibung der T-Matrix bis zur zweiten Ordnung in H_{sd} die Leitfähigkeit in diesem Modell proportional zu $-c_{\text{imp}} \ln(\frac{D}{k_B T})$ ist, wobei c_{imp} die Störstellenkonzentration und D die Bandbreite des Leitungsbandes bezeichnet. Zusammen mit den bereits erwähnten Termen, die aus der Phononen- und Potentialstreuung folgen, ergibt sich für den Widerstand dann

$$R(T) = c_{\text{imp}}R_0 + aT^5 - c_{\text{imp}}R_1 \ln\left(\frac{D}{k_B T}\right), \quad (1.5)$$

so dass ein Minimum bei

$$T_{\text{min}} = \left(\frac{c_{\text{imp}}R_1}{5a}\right)^{\frac{1}{5}} \quad (1.6)$$

entsteht. Es ist allerdings zu sehen, dass für Temperaturen $T \rightarrow 0$ Unstetigkeiten in physikalischen Größen, wie dem elektrischen Widerstand, auftreten, was ein Artefakt der störungstheoretischen Behandlung ist. Die Temperatur, ab der die Störungstheorie versagt, wird auch Kondo-Temperatur T_K genannt.

Im Jahr 1970 konnte P.W. Anderson mittels einer perturbativen Renormierungsgruppenmethode (RG), welche unter dem Namen "poor man scaling" bekannt geworden ist, das Zusammenbrechen der Störungstheorie erklären. Bei dieser Methode wird ein effektiver Niedrigenergie-Hamiltonoperator erzeugt, indem Hochenergie-Anregungen perturbativ eliminiert werden. Angewandt auf das Kondo-Modell konnte Anderson so ableiten, wie sich die dimensionslose Kondo-Kopplung $\rho J_K = J_0 \rightarrow \tilde{J}_0$ in dem effektiven Modell entwickelt, wenn die Bandbreite D des Leitungsbandes mit konstanter Zustandsdichte ρ sukzessiv verringert wird $D \rightarrow \tilde{D}$:

$$\tilde{J}_0 = \frac{J_0}{1 + \rho J_0 \ln(D/\tilde{D})}. \quad (1.7)$$

Die effektive Kondo-Kopplung \tilde{J}_0 divergiert nach Gleichung (1.7) auf der Energieskala

$$T_K = \tilde{D}^c = D \exp(-1/J_0), \quad (1.8)$$

die der Kondo-Temperatur des Systems entspricht. Für eine divergierende Kondo-Kopplung $J_0 \rightarrow \infty$ bildet sich ein Singulett, bestehend aus dem Spin der Störstelle und einem Spin der Leitungsbandelektronen, welches von dem Rest des Leitungsbandes entkoppelt. Der Spin der Störstelle wird auf der Energieskala T_K demnach vollständig abgeschirmt, und es verbleibt ein freies Leitungsband, von dem ein Elektron entfernt

wurde. Die Divergenz der Kopplung $J_0 \rightarrow \infty$ für Temperaturen unterhalb der Kondo-Temperatur $T \leq T_K$ erklärt auch das Zusammenbrechen der Störungstheorie, da die Annahme einer kleinen Störung durch J_K nur für große Temperaturen gerechtfertigt ist.

Es ist zu beachten, dass diese Argumentation nur für eine antiferromagnetische Kopplung $|J_K| > 0$ in Gleichung (1.2) gilt. Für den ferromagnetischen Fall ergibt das "poor man scaling" eine verschwindende, effektive Kopplung J_0 , so dass der Spin der Störstelle nicht abgeschirmt werden kann. Aus einem realistischeren Ansatz mittels des Anderson-Modells, welches in dem folgenden Abschnitt eingeführt wird, ergibt sich im Allgemeinen jedoch immer eine antiferromagnetische Kondo-Kopplung und rechtfertigt daher die Annahme aus Gleichung (1.2).

Um das Kondo-Modell exakt zu lösen, wurde infolgedessen nach nichtperturbativen Techniken gesucht, von denen die von K.G. Wilson entwickelte Numerische Renormierungsgruppen-Methode (NRG) [38] einen Hauptbestandteil dieser Arbeit darstellt. Wilson war der erste, der das Kondo-Problem auf allen Energieskalen, unter Verwendung der NRG, lösen konnte und erhielt 1982 dafür den Nobelpreis in Physik [39].

1.1.2 Das Anderson-Modell

Ebenso wie Kondo untersucht P.W. Anderson in seiner Arbeit „Localized Magnetic States in Metals“ [40] Metalle, in denen sich Störstellen befinden. Der Unterschied zu dem von Kondo verwendeten Modell liegt darin, dass die lokalisierte Störstelle nicht unbedingt ein magnetisches Moment besitzen muss, sondern beantwortet unter anderem die Frage, unter welchen Umständen es zu einem solchen Moment kommt.

Der Hamiltonoperator

$$H_{\text{SIAM}} = H_{\text{host}} + H_{\text{imp}} + H_{\text{hyb}} \quad (1.9)$$

besteht aus drei Bestandteilen, dem metallischen Substrat H_{host} , der Störstelle H_{imp} und der Hybridisierung H_{hyb} beider Subsysteme. Die einzelnen Bestandteile besitzen folgende Gestalt:

$$H_{\text{host}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}}^c n_{\vec{k}, \sigma}^c, \quad (1.10)$$

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\sigma} \epsilon^f n_{\sigma}^f + U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow} f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}, \quad (1.11)$$

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} V \left(c_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \text{h.c.} \right). \quad (1.12)$$

H_{host} beschreibt, wie H_0 im Kondo-Modell, das Leitungsband aus nichtwechselwirkenden Elektronen. Die Störstellen werden durch spinentartete Orbitale mit Einteilchenenergie ϵ^f modelliert. Die Operatoren f_{σ}^{\dagger} und f_{σ} erzeugen und vernichten ein Elektron

mit Spin σ , und die Coulomb-Wechselwirkung U bezeichnet die interorbitale Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin. Die beiden Teilsysteme hybridisieren durch die spindigonale Kopplung V , welche hier vereinfachend als impulsunabhängig angenommen wird.

Um ein besseres Gefühl für die Einflüsse der konkurrierenden Größen in diesem Modell zu bekommen, können drei Grenzfälle behandelt werden, wenn der absolute Temperaturnullpunkt betrachtet und außerdem angenommen wird, dass das Einteilchenlevel des Störstellenorbitals unterhalb der Fermi-Energie liegt.

- Der Free-Orbital-Grenzfall (FO):
Wenn beide Teilsysteme voneinander entkoppeln ($V = 0$) und die Coulombabstoßung verschwindet ($U = 0$), entsteht ein freies Orbital, welches von zwei Elektronen besetzt wird. Da die Elektronen einen entgegengesetzten Spin besitzen, bilden sie ein Singulett, so dass kein magnetisches Moment entsteht.
- Der Local-Moment-Grenzfall (LM):
Für den Grenzfall $U \rightarrow \infty, V \rightarrow 0$ ist das Störstellenorbital einfach besetzt, da $\epsilon^f + U$ oberhalb der Fermi-Energie liegt. Da das Leitungsband von der Störstelle entkoppelt, kann der resultierende Spin nicht kompensiert werden, so dass ein magnetisches Moment existiert.
- Der Strong-Coupling-Grenzfall (SC):
Liegt $\epsilon^f + U$ überhalb der Fermi-Energie und die Störstelle koppelt stark an das Leitungsband ($V \rightarrow \infty$), so wird der Spin des Elektrons auf der Störstelle durch Spinflip-Prozesse mit den Leitungselektronen abgeschirmt. Die Störstelle selbst besitzt bei $T = 0$ also ein magnetisches Moment, welches durch den Kondo-Effekt einen Singulett-Zustand mit den Leitungsbandelektronen bildet.

Wie K. G. Wilson [38] und H. R. Krishna-Murthy et al. [41, 42] mithilfe der NRG zeigen konnten, können diese Grenzfälle verschiedenen Temperaturbereichen zugeordnet werden. Für große Temperaturen wird die Störstelle lediglich als freies Orbital wahrgenommen, wohingegen sich bei Absenken der Temperatur aufgrund dominierender Korrelationen zunächst ein lokales Moment bilden kann, welches für kleine Temperaturen dann von dem Leitungsband abgeschirmt wird. Für Temperaturen, bei denen die Störstelle ein lokales Moment ausbildet, ist es möglich, das Anderson- auf das Kondo-Modell abzubilden, wie in dem nachfolgenden Abschnitt demonstriert wird.

1.1.2.1 Schrieffer-Wolff-Transformation

Dass das Kondo- und Anderson-Modell eine gewisse Ähnlichkeit besitzen, ist allein daran zu erkennen, dass beide das Verhalten von Metallen mit magnetischen Störstellen beschreiben können. J.R. Schrieffer und P.A. Wolff haben 1966 in ihrer Arbeit

„Relation between the Anderson und Kondo Hamiltonoperators“ [43] schließlich den Zusammenhang beider Modelle gezeigt. Durch eine kanonische Transformation, die im Folgenden erläutert werden soll, lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen beide Modelle ineinander überführen. Genauer gesagt stellt sich heraus, dass das Anderson-Modell das Kondo-Modell als Spezialfall beinhaltet.

Der transformierte Hamiltonoperator des SIAMs kann durch verschachtelte Kommutatoren folgendermaßen dargestellt werden:

$$H' = e^S H e^{-S} = H + [S, H] + \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \dots \quad (1.13)$$

Das Ziel ist es nun, den linearen Hybridisierungsterm zu eliminieren und effektive Terme zweiter Ordnung abzuleiten. Aus diesem Grund wird der Hamiltonoperator H_{SIAM} aus Gl. (1.9) in die zwei Bestandteile H_0 und H_1 aufgeteilt:

$$H_0 = H_{\text{host}} + H_{\text{imp}}, \quad (1.14)$$

$$H_1 = H_{\text{hyb}}. \quad (1.15)$$

Aufgrund der Forderung

$$[S, H_0] = -H_1 \quad (1.16)$$

muss S selbst linear in H_1 sein, so dass H' nun die gewünschte Form hat:

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[S, H_1] + \mathcal{O}(H_1^3). \quad (1.17)$$

Schrieffer und Wolff führen zwei dimensionslose Größen ein, die das Modell charakterisieren sollen:

$$\epsilon_\alpha = \begin{cases} \epsilon_f + U, & \text{für } \alpha = + \\ \epsilon_f, & \text{für } \alpha = - \end{cases}, \quad (1.18)$$

$$\Gamma_\alpha = \pi \rho(\epsilon_\alpha) V^2, \quad (1.19)$$

$$r_\alpha = \frac{\Gamma_\alpha}{\epsilon_\alpha}. \quad (1.20)$$

$\rho(\epsilon)$ ist dabei die Zustandsdichte der Leitungselektronen. In ihrer Arbeit argumentieren Schrieffer und Wolff nun so, dass der Anteil H_1 dann auf allen Energieskalen klein ist und somit das Streichen von Termen $\mathcal{O}(H_1^3)$ in Gleichung (1.17) gerechtfertigt ist, wenn $r_\alpha \ll 1$ gilt.

Der Kommutator $[S, H_1]$ kann in vier verschiedene Anteile zerlegt werden:

$$\frac{1}{2}[S, H_1] = H_{\text{ex}} + H_{\text{dir}} + H'_0 + H_{\text{ch}}. \quad (1.21)$$

Für die exakten Darstellungen sei nochmals auf [43] zu verweisen. Hier werden lediglich die Argumente diskutiert, die benötigt werden, um den Kommutator weiter zu vereinfachen. H_{ch} verändert die Teilchenzahl im Störstellenorbital um zwei, so dass dieser Anteil in dem Regime, in dem das Orbital nur einfach besetzt ist und somit ein lokales Moment besitzt, keinen Beitrag liefert.

H'_0 kann in H_0 absorbiert werden und sorgt lediglich für eine Verschiebung der Einteilchenenergien.

Für den bereits geschilderten Fall, dass die Störstelle nur einfach besetzt ist, entspricht H_{dir} einem Einteilchenpotential. Der resultierende Streuterm im Leitungsband ist jedoch unter den geforderten Umständen $r_\alpha \ll 1$ vernachlässigbar.

Entscheidend ist der Beitrag von H_{ex} , welcher mit den Feldoperatoren

$$\Psi_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} c_{\vec{k}\uparrow} \\ c_{\vec{k}\downarrow} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Psi_f = \begin{pmatrix} f_\uparrow \\ f_\downarrow \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

sowie den Paulimatrizen $\vec{\sigma}$ folgende Gestalt hat:

$$H_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}\vec{k}'} (\Psi_{\vec{k}'}^\dagger \vec{\sigma} \Psi_{\vec{k}}) (\Psi_f^\dagger \vec{\sigma} \Psi_f) \quad (1.23)$$

$$= - \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}\vec{k}'} \vec{s} \vec{S}, \quad (1.24)$$

wobei $J_{\vec{k}\vec{k}'}$ durch

$$J_{\vec{k}\vec{k}'} = V_{\vec{k}'} V_{\vec{k}}^* \left[\frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_+} + \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_+} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_-} - \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}'} - \epsilon_-} \right] \quad (1.25)$$

gegeben ist. Für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt können nur Zustände an der Fermi-Kante ineinander übergehen, so dass sich mit der Wahl $\epsilon_{k_F} = 0$ ein effektives Modell für den Anteil $\frac{1}{2}[S, H_1]$ ergibt:

$$H_{\text{ex}} = J \vec{s} \vec{S}, \quad (1.26)$$

$$J = J_{\vec{k}_F \vec{k}_F} = |V_{\vec{k}_F}|^2 \frac{U}{\epsilon_f(\epsilon_f + U)}. \quad (1.27)$$

Damit alle Annahmen für das effektive Modell sinnvoll sind, sollte die Wahrscheinlichkeit für eine Einfachbesetzung der Störstelle möglichst groß sein. Das wiederum ist genau dann der Fall, wenn das Einteilchenlevel kleiner als die Fermi-Energie ($\epsilon_f < 0$) und der Energiebeitrag bei Doppelbesetzung größer als die Fermi-Energie ($U > |2\epsilon_f|$) ist. Unter diesen Umständen ergibt sich eine antiferromagnetische Kopplung der Störstelle mit dem Leitungsband, was eine Äquivalenz des Anderson- und Kondo-Modells in dem Regime $r_\alpha \ll 1$ zeigt.

Für den Fall Teilchen-Loch (TL) symmetrischer Störstellen, $\epsilon^f = -U/2$, ergibt sich außerdem, dass die Kondo-Kopplung mit $1/U$ abnimmt, was nach Gleichung (1.8) für große U zu einer exponentiell unterdrückten Kondo-Temperatur T_K führt. Nach K. G. Wilson [38] und H. R. Krishna-Murthy et al. [41, 42] lautet die führende Ordnung $T_K = D\sqrt{\frac{8\Gamma_0}{\pi U}} \exp(-\frac{\pi U}{8\Gamma_0})$, wobei $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho(0)$ die Hybridisierung der Störstelle mit der Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ an der Fermi-Energie $\epsilon_F = 0$ bezeichnet.

1.1.3 Erweiterungen der Quantenstörstellenmodelle

Mithilfe des Einstörstellen-Anderson- und Kondo-Modells können bereits grundlegende Effekte, wie das Minimum in dem temperaturabhängigen elektrischen Widerstand von Metallen mit magnetischen Verunreinigungen und der damit verbundene Kondo-Effekt, verstanden werden. Die Möglichkeit, ein echtes Vielteilchenproblem mit stark korrelierten Elektronen vollständig lösen zu können, stellt einen Meilenstein in der theoretischen Physik dar. In den vergangenen Jahrzehnten wurde dieses theoretische Verständnis dazu verwendet, die Eigenschaften einzelner magnetischer Atome oder Moleküle in Experimenten zu kontrollieren und deren Eigenschaften vorherzusagen. In einigen derartiger Experimente reicht eine Modellierung des physikalischen Systems im Rahmen der reinen Einstörstellenmodelle jedoch nicht aus, um die gesamte Komplexität zu erfassen. Aus diesem Grund gibt es eine Vielzahl an Erweiterungen des Einstörstellen-Anderson- und Kondo-Modells, von denen zwei Varianten, welche für diese Arbeit relevant sind, im Folgenden vorgestellt werden.

1.1.3.1 Das Anderson-Holstein-Modell

Das Anderson-Holstein-Modell (AHM) [44] erweitert das reine SIAM aus Gleichung (1.9) durch eine lineare Kopplung von bosonischen Phononen an die lokale Elektronendichte der Störstelle, eine sogenannte Elektron-Phonon-Kopplung. Der Hamiltonoperator des AHMs lautet

$$H_{\text{AHM}} = H_{\text{SIAM}} + \lambda \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} - n_0)(b^{\dagger} + b) + \omega_0 b^{\dagger} b, \quad (1.28)$$

wobei der Operator $b^{(\dagger)}$ ein Phonon mit Energie ω_0 vernichtet (erzeugt) und λ die Stärke der Kopplung parametrisiert. Der Parameter n_0 beschreibt lediglich eine Verschiebung des Oszillatormullpunktes und für $n_0 = 1/2$ wird ein TL-symmetrisches System beschrieben, was im Folgenden angenommen wird.

Der Hamiltonoperator des AHMs aus Gleichung (1.28) kann unter Verwendung der Lang-Firsov-Transformation [45] $\tilde{H} = \hat{U}^{-1} H_{\text{AHM}} \hat{U}$ auf ein effektives SIAM aus Gleichung (1.9) abgebildet werden. Der unitäre Transformationsoperator \hat{U} ist dabei

durch

$$\hat{U} = \exp \left[-\frac{\lambda}{\omega_0} \left(\sum_{\sigma} n_{\sigma} - 1 \right) \right] \quad (1.29)$$

gegeben und der transformierte Hamiltonoperator \tilde{H} lautet damit mit $g = \frac{\lambda}{\omega_0}$ [44]:

$$\tilde{H} = H_{\text{host}} + \omega_0 b^{\dagger} b + \underbrace{\sum_{\sigma} \epsilon_{\text{eff}}^f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}}_{\tilde{H}_{\text{imp}}} + U_{\text{eff}} n_{\uparrow} n_{\downarrow} + \underbrace{\sum_{k\sigma} V \left(e^{g(b^{\dagger}-b)} f_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \text{h.c.} \right)}_{\tilde{H}_{\text{hyb}}}. \quad (1.30)$$

Durch die Transformation werden die Parameter der Störstelle, $\epsilon_{\text{eff}}^f = \epsilon^f + \omega_0 g^2$ und $U_{\text{eff}} = U - 2\omega_0 g^2$, durch die Polaronenenergie $\omega_p = \omega_0 g^2$ renormiert und in der Hybridisierung entsteht ein zusätzlicher Faktor $e^{g(b^{\dagger}-b)}$. Dieser Term beschreibt das Anregen und Absorbieren von Phononen während des Tunnelprozesses der Störstellenelektronen. Wenn dieser Faktor durch seinen thermodynamischen Mittelwert $\langle e^{g(b^{\dagger}-b)} \rangle = e^{-g/2}$ genähert wird, ist zu erkennen, dass der Einfluss der Phononen stark von dem Verhältnis $g = \frac{\lambda}{\omega_0}$ abhängt.

In dem antiadiabatischen Regime $\omega_0 \gg \Gamma_0$ und für kleine Kopplungsstärken $\lambda/\Gamma_0 \ll 1$ beziehungsweise $g \ll 1$ dominiert die Renormierung der Störstellenparameter durch $\omega_p = \omega_0 g$, im Vergleich zu der Reduktion der Hybridisierung durch $e^{-g/2}$. Ausgehend von einem TL-symmetrischen SIAM mit signifikantem U , so dass sich bei mittleren Temperaturen T ein lokales Moment ausbildet und für $T < T_K$ abgeschirmt wird, führt eine endliche Elektron-Phonon-Kopplung λ im Wesentlichen zu einer Verringerung von U und damit zu einer Erhöhung von T_K [44]. Ab einer Kopplungsstärke von $\lambda^c = \sqrt{U\omega_0}/2$ wird die effektive Coulomb-Wechselwirkung attraktiv, und das System geht in das Ladungs-Kondo-Regime über: Anstelle des einfach besetzten Zustandes, mit einem Spin-1/2 Freiheitsgrad, definieren der doppelt besetzte und der nicht besetzte Zustand die lokalen Störstellengrundzustände. Diese beiden Zustände bilden einen sogenannten Isospin, der mit dem verbleibenden Leitungsband hybridisiert [44]. Für eine sehr starke Elektron-Phonon-Kopplung, $g \gg 1$, wird diese Hybridisierung dann durch den Faktor $e^{-g/2}$ exponentiell unterdrückt.

In dem adiabatischen Regime $\omega_0 \ll \Gamma_0$ ergibt sich im Prinzip die gleichen Mechanismen, allerdings dominiert die Reduktion der Hybridisierung, bevor die Parameter der Störstelle wesentlich renormiert werden konnten.

1.1.3.2 Zwei Störstellen und die RKKY-Wechselwirkung

Besteht das System aus mehreren Störstellen, so können die lokalisierten Spins dieser Störstellen ebenfalls miteinander wechselwirken. Ein direkter Spinaustauschterm kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden, da dieser proportional zu dem Überlapp

der orbitalen Wellenfunktionen ist, welche exponentiell mit dem Abstand abfallen. Es gibt aber eine weitere, indirekt über die Leitungselektronen übermittelte Wechselwirkung, die auch trotz einer gewissen Distanz zwischen den Störstellen noch entscheidenden Einfluss auf das System haben kann. Die Erkenntnis, dass zwei lokalisierte magnetische Ionen indirekt über itinerante Leitungsbandelektronen in Wechselwirkung miteinander stehen, geht auf Rudermann und Kittel zurück [46]. Sie untersuchten die langreichweitige Kopplung zwischen Kernspins auf Basis der sogenannten Kontakt-Hyperfein-Wechselwirkung. Diese polarisiert die Ausrichtung des Spins der den Kern umgebenden, freien Ladungsträger. Aufgrund des Pauliprinzips werden nun Elektronen mit derselben Polarisationsrichtung aus dieser Umgebung verdrängt, so dass auf ein Gebiet mit Überschuss an einer bestimmten Ausrichtung der Spins eines folgt, in dem der Spin entgegengesetzt polarisiert ist. Auf diese Weise entsteht eine Folge von Zonen mit entgegengesetzter Polarisation, welche von einem weiteren Kernspin, der sich in einer dieser Zonen befindet, wahrgenommen wird. Yosida erweiterte dieses Modell drei Jahre später in [47] auch auf lokalisierte Elektronen in atomaren Orbitalen. Eine solche effektive Wechselwirkung ist in dem Kondo-Modell enthalten, wenn der Anteil H_{sd} aus Gleichung (1.2) auf zwei lokalisierte Spins \vec{S}_i am Ort R_i erweitert wird:

$$H_{sd} = -J \sum_{l=1}^2 \vec{S}_l \cdot \vec{s}_l. \quad (1.31)$$

Im Folgenden wird ein Ausdruck für den effektiven Austauschterm J_{eff} zwischen den Störstellenspins mittels zweiter Ordnung der Störungstheorie in J abgeleitet. Die Herleitung orientiert sich dabei an [48] und [36].

Für die Auf- und Absteigeoperatoren von Drehimpulsen gilt allgemein $L_{\pm} = \frac{1}{2}(L_x \pm i L_y)$. Werden die Operatoren der Spindichte s_i zusätzlich durch die Feldoperatoren, welche sich aus den Erzeugern und Vernichtern der Leitungselektronen im Impulsraum ergeben, ausgedrückt, so ergibt sich:

$$s_{l+} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\downarrow} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_l}, \quad (1.32)$$

$$s_{l-} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\uparrow} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_l}, \quad (1.33)$$

$$s_{lz} = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \left(c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\downarrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\uparrow} \right) e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_l}, \quad (1.34)$$

$$H_{sd} = -\frac{J}{2N} \sum_{\vec{k}\vec{k}'l=1}^2 \left[S_{l-} c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\downarrow} + S_{l+} c_{\vec{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\uparrow} + S_{lz} \left(c_{\vec{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\downarrow} - c_{\vec{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\vec{k}'\uparrow} \right) \right] e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_l}. \quad (1.35)$$

Durch eine kanonische Transformation analog zu der in Abschnitt 1.1.2.1 können in H_{sd} nun lineare Terme in J eliminiert werden, so dass sich in zweiter Ordnung der Störungstheorie

$$H' = H_0 + \frac{1}{2}[S, H_{\text{sd}}] = H_0 + H'_{\text{sd}} \quad (1.36)$$

ergibt, wobei H_0 wieder den Leitungsbandanteil nach Gleichung (1.1) beschreibt. Die Matrixelemente von S können mithilfe von $[H_0, S] = -H_{\text{sd}}$ durch die von H_{sd} angegeben werden:

$$\langle m | (H_0 S - S H_0) | n \rangle = (\epsilon_m - \epsilon_n) \langle m | S | n \rangle = -\langle m | H_{\text{sd}} | n \rangle \quad (1.37)$$

$$\Rightarrow \langle m | S | n \rangle = -\frac{\langle m | H_{\text{sd}} | n \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n}. \quad (1.38)$$

Damit besitzt H'_{sd} die Form

$$H'_{\text{sd}} = -\frac{1}{2} \sum_{nm'} |n'\rangle \langle n| \sum_m \langle n' | H_{\text{sd}} | m \rangle \langle m | H_{\text{sd}} | n \rangle \left(\frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_n} - \frac{1}{\epsilon_{n'} - \epsilon_m} \right). \quad (1.39)$$

Die effektive Wechselwirkung steckt jetzt in den Matrixelementen von (1.39). Für $T = 0$ befindet sich das System im Grundzustand und der Zustand $|n\rangle$ kann als Produktzustand geschrieben werden, bei dem der Leitungsbandanteil aus dem Vakuum $|0\rangle$ erzeugt wird:

$$|n\rangle = \prod_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger |0\rangle |S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle, \quad (1.40)$$

$$|n'\rangle = \prod_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger |0\rangle |S_1 m'_1\rangle |S_2 m'_2\rangle. \quad (1.41)$$

Hier stellt m_i die S_z -Komponente des Spins am Ort R_i mit $m_i \in \{\uparrow, \downarrow\}$ dar. Durch Auswerten der Matrixelemente mithilfe dieser Zustände werden die Freiheitsgrade der Leitungselektronen ausintegriert. Entscheidend sind die vier Prozesse

$$|S_1, \downarrow\rangle |S_2, \uparrow\rangle \rightarrow |S_1, \uparrow\rangle |S_2, \downarrow\rangle, \quad (1.42)$$

$$|S_1, \uparrow\rangle |S_2, \downarrow\rangle \rightarrow |S_1, \downarrow\rangle |S_2, \uparrow\rangle, \quad (1.43)$$

$$|S_1, \downarrow\rangle |S_2, \downarrow\rangle \rightarrow |S_1, \downarrow\rangle |S_2, \downarrow\rangle, \quad (1.44)$$

$$|S_1, \uparrow\rangle |S_2, \uparrow\rangle \rightarrow |S_1, \uparrow\rangle |S_2, \uparrow\rangle, \quad (1.45)$$

welche alle denselben Beitrag liefern, so dass der Anteil H'_{sd} in

$$H'_{\text{sd}} = \frac{J^2}{4N^2} \sum_{\substack{|\vec{k}| > k_{\text{F}} \\ |\vec{k}'| \leq k_{\text{F}}}} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} + e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}} (S_{1+} S_{2-} + S_{1-} S_{2+} + 2S_{1z} S_{2z}) \quad (1.46)$$

$$= J_{\text{eff}} (\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{S}_1 \vec{S}_2 \quad (1.47)$$

überführt werden kann. Die Einschränkung in der Summe über \vec{k} und \vec{k}' entsteht dadurch, dass sich das Leitungsband in dem Grundzustand befindet und somit keine Elektronen in bereits besetzte oder aus unbesetzten Zuständen gestreut werden können. Für $T = 0$ kann diese Bedingung auch durch die Fermifunktion $f(\epsilon)$ berücksichtigt werden, womit die effektive Wechselwirkung

$$J_{\text{eff}}(\vec{R}) = \frac{J^2}{2N^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{\cos \left[\left(\vec{k} - \vec{k}' \right) \cdot \vec{R} \right]}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}'}} (f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}'})) \quad (1.48)$$

lautet. Tadao Kasuya zeigt in [36] die Gültigkeit dieser Gleichung auch für Temperaturen größer als Null.

1.2 Quantenphasenübergänge

Ein Quantenphasenübergang (QPT von engl.: quantum phase transition) ist eine abrupte Änderung des quantenmechanischen Grundzustandes am absoluten Temperaturnullpunkt. Im Gegensatz zu klassischen Phasenübergängen wird jener nicht durch thermische Fluktuationen getrieben, sondern durch die Variation eines Parameters der unabhängig von der Temperatur ist [49]. Bei einem QPT wird ein Zustand ausschließlich durch Quantenfluktuationen, welche aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation in jedem System und bei allen Temperaturen existieren, zerstört. Ein Quantenphasenübergang entsteht aufgrund einer Konkurrenz zwischen verschiedenen Grundzuständen und kann in Phasenübergänge erster Ordnung und stetige Phasenübergänge unterteilt werden, je nachdem ob in der Ableitung der Freien Energie eine Unstetigkeit auftritt oder nicht. Der Übergangspunkt von stetigen Phasenübergängen wird auch als Quantenkritischer Punkt (QCP von engl.: quantum critical point) bezeichnet und kann zu unkonventionellem Verhalten des Systems, wie etwa Nicht-Fermi-Flüssigkeitseigenschaften, führen.

Wenn das gesamte System an dem Phasenübergang kritisches Verhalten aufweist, so handelt es sich um einen Volumen-Phasenübergang (engl.: bulk transition), wohingegen in dieser Arbeit ausschließlich Grenz-Phasenübergänge (engl.: boundary transition) betrachtet werden. Bei derartigen Grenz-Phasenübergängen weisen nur einige Freiheitsgrade des Systems kritisches Verhalten auf, weshalb sie häufig auch als Störstellen-Quantenphasenübergänge bezeichnet werden [50]. Ein Beispiel für einen solchen Störstellen QPT ergibt sich beispielsweise in dem Kondo-Modell: Wie in Abschnitt 1.1.1 bereits diskutiert wurde, hängt der Grundzustand des Systems von dem Vorzeichen der Kondo-Kopplung ab. Für eine ferromagnetische Kopplung wird das lokale Moment nicht von den Leitungsbandelektronen abgeschirmt, während eine antiferromagnetische Kopplung in dem Kondo-Effekt, mit einem Singulett-Grundzustand, resultiert.

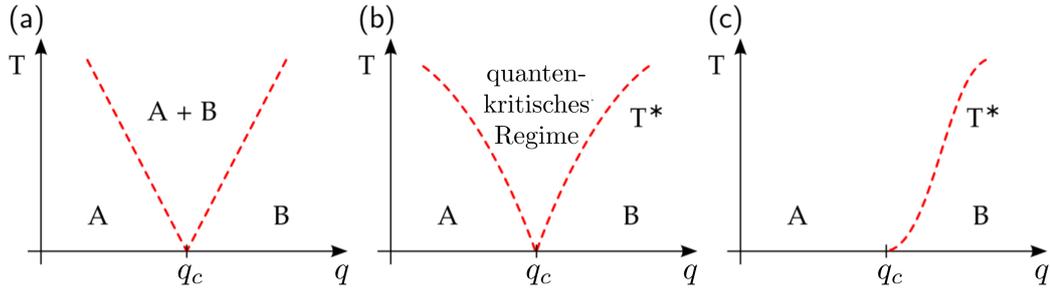


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Störstellen-QPTs bei endlichen Temperaturen T . A und B sind stabile Phasen, q ist ein nicht thermischer Parameter und q_c kennzeichnet die Position des Phasenübergangs bei $T = 0$. Einzelbild (a) zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung, bei dem die Phase oberhalb von q_c einer einfachen thermischen Überlagerung der Phasen A und B entspricht. Die Energieskala T^* verschwindet für kleine Temperaturen linear. Bild (b) zeigt einen Phasenübergang zweiter Ordnung, mit einem quantenkritisches Regime oberhalb von q_c , dessen thermodynamische Eigenschaften durch den instabilen Fixpunkt des QCPs bei q_c bestimmt werden. Die Energieskala T^* verschwindet für kleine Temperaturen wie $T^* \propto |t|^\nu$, wobei $t = (q - q_c)/q_c$ den Abstand zu dem QCP misst, und ν den kritischen Exponenten der Korrelationslänge bezeichnet. Einzelbild (c) zeigt einen Kosterlitz-Thouless artigen Phasenübergang (Phasenübergang unendlicher Ordnung) bei dem nur eine einzige Skala T^* existiert, die exponentiell am QCP bei q_c verschwindet.

Das Zusammenspiel von thermischen und quantenmechanischen Fluktuationen führt in der Nähe des Phasenübergangs zu Phasendiagrammen, die schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt sind. Es existieren zwei stabile Phasen A und B, die bei $T = 0$ an dem kritischen Punkt q_c getrennt werden, wobei q einen nicht thermischen Parameter des Systems bezeichnet, der den Phasenübergang antreibt [50]. Einzelbild 1.1(a) zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung, welcher häufig auch als level-crossing bezeichnet wird. Hier entspricht die Phase oberhalb von q_c einer einfachen thermischen Überlagerung der Phasen A und B. Die Energieskala T^* verschwindet in der Nähe des kritischen Punktes q_c linear. Bild 1.1(b) zeigt einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit einem quantenkritisches Regime oberhalb von q_c , dessen thermodynamische Eigenschaften durch den instabilen Fixpunkt des QCPs bei q_c bestimmt werden. Dieser instabile Fixpunkt besitzt häufig sehr interessante physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Die Energieskala T^* verschwindet für kleine Temperaturen wie $T^* \propto |t|^\nu$, wobei $t = (q - q_c)/q_c$ den Abstand zu dem QCP misst, und ν den kritischen Exponenten der Korrelationslänge bezeichnet. Einzelbild (c) zeigt einen Kosterlitz-Thouless (KT) artigen Phasenübergang, bei dem nur eine einzige Skala T^* existiert, die exponentiell am QCP bei q_c verschwindet. Da ein KT Übergang an dem QCP keinerlei Unstetigkeiten in einer beliebigen Ableitung der freien Energie aufweist, wird er häufig auch als Phasenübergang unendlicher Ordnung bezeichnet.

2. Die numerische Renormierungsgruppenmethode

Wie im Abschnitt 1.1.1 über den Kondo-Effekt bereits erwähnt, entstehen ab einer gewissen Temperatur für einige thermodynamische Größen unphysikalische Divergenzen, wenn die Hybridisierung zwischen Störstelle und Leitungsband nur störungstheoretisch berücksichtigt wird. Das Problem besteht darin, dass beide Teilsysteme auf allen Temperatur-/Energieskalen gleichermaßen koppeln und es daher ab einer gewissen Temperatur nicht mehr möglich ist, eine energetische Störung gegenüber einem ungestörten System zu isolieren.

Eine nichtperturbative Analyse ist mit der 1975 von K.G. Wilson entwickelten numerischen Renormierungsgruppenmethode [51] (NRG) möglich. Mithilfe der NRG können jegliche Arten von Quantenstörstellensystemen untersucht werden. Dabei handelt es sich um zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Subsysteme, von denen eines eine sehr große Anzahl an Freiheitsgraden und somit ein quasikontinuierliches Energiespektrum besitzt und das andere aus einer diskreten, endlichen Anzahl an Zuständen mit definierten Eigenenergien besteht. Um das Multiskalenproblem nun zu lösen, wird das kontinuierliche Energiespektrum diskretisiert und sortiert, so dass für beliebige Energieskalen ein effektiver Hamiltonoperator abgeleitet werden kann, welcher dann iterativ gelöst wird.

Die folgenden Kapitel befassen sich detaillierter mit diesem Verfahren und orientieren sich dabei an den Arbeiten [52] und [53].

2.1 Die Renormierungsgruppe

Das zentrale Element der Renormierungsgruppe ist eine Abbildung R , welche den durch die Parameter $\vec{Q} = (Q_1, \dots, Q_n)$ beschriebenen Hamiltonoperator $H(\vec{Q})$ auf $H'(\vec{Q}')$ abbildet und gleichzeitig die Zustandssumme invariant lässt, um die physikalischen Ob-

servablen nicht zu verändern:

$$R[H(\vec{Q})] = H'(\vec{Q}'), \quad (2.1)$$

$$Z[H(\vec{Q})] = Z[H'(\vec{Q}')]. \quad (2.2)$$

Wenn sich die Struktur des Hamiltonoperators unter der Abbildung nicht ändert, sondern nur der vorhandene Satz an Parametern renormiert wird, dann wird daraus

$$R[\vec{Q}] = \vec{Q}'. \quad (2.3)$$

Besonders interessant sind die Punkte im Parameterraum, die invariant unter weiteren Renormierungsschritten sind, sogenannte Fixpunkte \vec{Q}^* :

$$R[\vec{Q}^*] = \vec{Q}^*. \quad (2.4)$$

Um das Verhalten in der unmittelbaren Umgebung eines Fixpunktes zu untersuchen, wird nun eine kleine Abweichung $\delta\vec{Q}$ von diesem Punkt betrachtet und der Einfluss der Störung in linearer Ordnung berücksichtigt:

$$\vec{Q} = \vec{Q}^* + \delta\vec{Q}, \quad (2.5)$$

$$R[\vec{Q}] = \vec{Q}^* + D[\delta\vec{Q}] + \mathcal{O}(\delta\vec{Q}^2). \quad (2.6)$$

Hier ist D die um den Fixpunkt in erster Ordnung entwickelte Abbildung R . Die Eigenvektoren \vec{v}_n von D bilden ein vollständiges Orthonormalsystem, weshalb $\delta\vec{Q}$ in dieser Basis entwickelt werden kann:

$$\delta\vec{Q} = \sum_n \delta Q_n \vec{v}_n. \quad (2.7)$$

Wie das System in der Nähe des Fixpunktes auf weitere Renormierung R reagiert, hängt nun von den Eigenwerten λ_n von D ab. Nach r -facher Anwendung von R auf \vec{Q} ergibt sich

$$R^r[\vec{Q}^* + \delta\vec{Q}] = \vec{Q}^* + \sum_n \delta Q_n \lambda_n^r \vec{v}_n. \quad (2.8)$$

Im Limes $r \rightarrow \infty$ ist es also sehr entscheidend, ob die Eigenwerte größer oder kleiner als eins sind:

- $\lambda_n < 1 \Rightarrow \vec{v}_n$ ist irrelevant.
Sind alle Eigenvektoren irrelevant, so ist der Fixpunkt stabil.
- $\lambda_n > 1 \Rightarrow \vec{v}_n$ ist relevant.
Sobald ein Eigenvektor relevant ist, so ist der Fixpunkt instabil. Unter weiterer Anwendung von R verläuft die Trajektorie in Richtung des Eigenvektors mit dem größten Eigenwert.

- $\lambda_n = 1 \Rightarrow \vec{v}_n$ ist marginal.

Besitzt der Fixpunkt nur marginale und irrelevante Eigenvektoren, so müssen weitere Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Gibt es mehrere Fixpunkte, dann können sich diese gegenseitig beeinflussen. Der Übergang von einem instabilen in einen anderen Fixpunkt wird als cross-over bezeichnet. Diese Überlegungen liefern bereits eine mögliche Erklärung für Universalität von kritischem Verhalten, denn irrelevante Variablen, welche zum Beispiel die Kristallstruktur oder die Stärke von Wechselwirkungskopplungen sein können, haben in der Nähe eines Fixpunktes keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems.

Wie das nächste Kapitel zeigen wird, ändert das spezielle Renormierungsverfahren zur Lösung von Störstellenproblemen die Struktur des Hamiltonoperators, so dass der Parameterraum mit jedem Renormierungsschritt ebenfalls variiert. Es ist aber möglich, ähnliche Überlegungen anzustellen, wenn anstelle der Parameter des Hamiltonoperators dessen Eigenenergien und Eigenzustände betrachtet und renormiert werden.

2.2 Quantenstörstellen-Hamiltonoperator

Ganz allgemein besteht der Hamiltonoperator eines Quantenstörstellensystems immer aus drei Bestandteilen

$$H = H_{\text{imp}} + H_{\text{bath}} + H_{\text{imp-bath}}, \quad (2.9)$$

welche die beiden Subsysteme und deren Kopplung beschreiben. Um abermals möglichst nah an der Literatur zu bleiben und es übersichtlich zu halten, wird als Paradebeispiel für ein Quantenstörstellensystem das Einstörstellen-Anderson-Modell mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung (1.12) und $H_{\text{imp-bath}} = H_{\text{hyb}}$ gewählt. Im Anschluss an dieses Kapitel werden die notwendigen Schritte dann auf das Zweistörstellen-Anderson-Modell übertragen.

Die Kopplung der beiden Teilsysteme ist vollständig durch die Hybridisierungsfunktion $\Gamma(\omega)$ beschrieben, welche in diesem Fall die Form

$$\Gamma(\omega) = \pi \sum_{\vec{k}} V^2 \delta(\omega - \epsilon_{\vec{k}}) = \pi V^2 \rho(\omega) \quad (2.10)$$

besitzt. In [54] wird nun gezeigt, dass es eine allgemeine Formulierung

$$H = H_{\text{imp}} + \sum_{\sigma} \int_{-D}^D d\epsilon g(\epsilon) a_{\epsilon\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon\sigma} + \sum_{\sigma} \int_{-D}^D d\epsilon h(\epsilon) (f_{\sigma}^{\dagger} a_{\epsilon\sigma} + \text{h.c.}) \quad (2.11)$$

für den Hamiltonoperator gibt, solange die Dispersionen $g(\epsilon)$ und $h(\epsilon)$ die Differentialgleichung

$$\Gamma(\omega) = \pi \frac{d\epsilon(\omega)}{d\omega} h[h(\epsilon)]^2 \quad (2.12)$$

erfüllen, wobei $\epsilon(\omega)$ die inverse Funktion zu $g(\epsilon)$ ist.

2.3 Logarithmische Diskretisierung

Wie bereits erwähnt, ist das Energiespektrum des Leitungsbandes aufgrund der großen Anzahl an Freiheitsgraden im Vergleich zu dem der Störstelle quasikontinuierlich. Es existieren also Anregungsmöglichkeiten auf allen Energieskalen, von der Bandbreite D bis hin zu beliebig kleinen Energien an der Fermi-Kante $E_F = 0$. In der Störungsrechnung treten Integrale der Form

$$\int_{k_B T}^D d\epsilon \frac{1}{\epsilon} = \ln \left(\frac{D}{k_B T} \right) \quad (2.13)$$

auf, was für kleine Temperaturen beziehungsweise Energien zu sogenannten Infrarotdivergenzen führt. Wird das Energiespektrum nun in Einheiten der Bandbreite D gemessen und logarithmisch diskretisiert, so dass unendlich viele Intervalle

$$I^- = [-\Lambda^{-n}, -\Lambda^{-(n+1)}], \quad I^+ = [\Lambda^{-(n+1)}, \Lambda^{-n}] \quad \text{mit } \Lambda > 1 \quad (2.14)$$

entstehen, die für größere n näher an der Fermi-Kante liegen und deren Breite

$$d_n = \Lambda^{-n} (1 - \Lambda^{-1}) \quad (2.15)$$

immer kleiner wird, so liefert ein Integral der Form von Gleichung (2.13) für jedes dieser Intervalle den gleichen Beitrag. Eine solche Diskretisierung ist schematisch in Abbildung 2.1 zu sehen und geht für $\Lambda \rightarrow 1$ in eine kontinuierliche Beschreibung über. Auf diesen Intervallen kann eine vollständige Orthonormalbasis

$$\psi_{np}^{\pm}(\epsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{d_n}} e^{\pm i\omega_n p \epsilon} & \text{für } \pm \Lambda^{-(n+1)} < \pm \epsilon < \pm \Lambda^{-n} \\ 0 & \text{außerhalb des Intervalls} \end{cases} \quad (2.16)$$

definiert werden, wobei der Index p alle ganzen Zahlen annehmen kann und jedes Intervall eine fundamentale Frequenz $\omega_n = 2\pi/d_n$ besitzt. Als nächstes werden die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren mithilfe einer Fourier-Entwicklung in dieser Basis entwickelt:

$$a_{\epsilon\sigma} = \sum_{np} (a_{np\sigma} \psi_{np}^+(\epsilon) + b_{np\sigma} \psi_{np}^-(\epsilon)) . \quad (2.17)$$

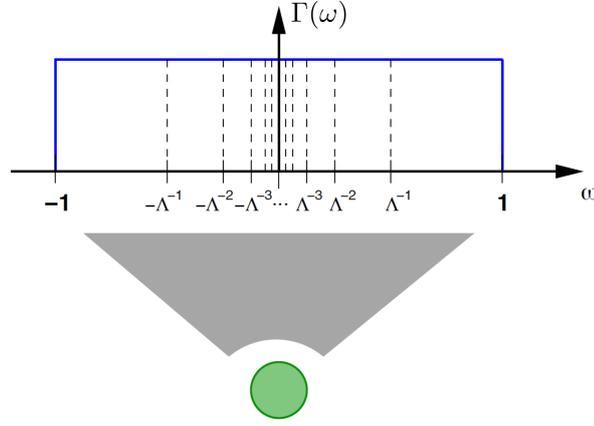


Abbildung 2.1: Darstellung der logarithmischen Diskretisierung des Leitungsbandes, an das die Störstelle koppelt. Diese Abbildung wurde aus Ref. [52] entnommen.

Die Entwicklungskoeffizienten, welche den neuen Operatoren entsprechen, sind durch die inversen Transformationen

$$a_{np\sigma} = \int_{-1}^1 d\epsilon (\psi_{np}^+(\epsilon))^* a_{\epsilon\sigma}, \quad (2.18)$$

$$b_{np\sigma} = \int_{-1}^1 d\epsilon (\psi_{np}^-(\epsilon))^* a_{\epsilon\sigma} \quad (2.19)$$

gegeben und erfüllen die üblichen Vertauschungsrelationen für Fermionen. Mit den Abkürzungen

$$\int^{-,n} d\epsilon = \int_{-\Lambda^{-n}}^{-\lambda^{-(n+1)}} d\epsilon, \quad \int^{+,n} d\epsilon = \int_{+\Lambda^{-(n+1)}}^{-\lambda^{-n}} d\epsilon \quad (2.20)$$

besitzt der Anteil $H_{\text{imp-bath}}$ des Hamiltonoperators, ausgedrückt durch die diskreten Operatoren $a_{np\sigma}$ und $b_{np\sigma}$, folgende Gestalt:

$$H_{\text{imp-bath}} = f_{\sigma}^{\dagger} \sum_{np} \left[a_{np\sigma} \int^{+,n} d\epsilon h(\epsilon) \psi_{np}^+(\epsilon) + b_{np\sigma} \int^{-,n} d\epsilon h(\epsilon) \psi_{np}^-(\epsilon) \right] + \text{h.c.} . \quad (2.21)$$

Für eine konstante Dispersion $h(\epsilon) = h$ filtern die Integrale in Gleichung (2.21) nur die Komponenten mit $p = 0$ heraus, so dass nur diese Anteile der Leitungsbandoperatoren an die Störstelle koppeln:

$$\int^{\pm,n} d\epsilon h \psi_{np}^{\pm}(\epsilon) = \sqrt{d_n} h \delta_{p,0}. \quad (2.22)$$

Die Forderung nach einer konstanten Dispersion $h(\epsilon)$ alleine stellt dabei noch keine Näherung dar, weil jegliche ϵ -Abhängigkeit über die Gleichung (2.12) auf $g(\epsilon)$ überladen werden kann. Um dennoch eine ϵ -Abhängigkeit möglichst gut zu approximieren, wird $h(\epsilon)$ als Stufenfunktion auf den Intervallen I_n^\pm definiert. Der Funktionswert ergibt sich aus dem Mittelwert der Hybridisierungsfunktion in dem jeweiligen Intervall:

$$(h_n^\pm)^2 = \frac{1}{d_n} \int^{\pm,n} d\epsilon \frac{1}{\pi} \Gamma(\epsilon). \quad (2.23)$$

Mit der zusätzlichen Definition

$$(\gamma^\pm)^2 = \int^{\pm,n} d\epsilon \Gamma(\epsilon) \quad (2.24)$$

ergibt sich für den Kopplungsanteil

$$H_{\text{imp-bath}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} f_\sigma^\dagger \sum_n [\gamma_n^+ a_{n0\sigma} + \gamma_n^- b_{n0\sigma}] + \text{h.c.} \quad (2.25)$$

Der Hamiltonoperator H_{bath} , der das Leitungsband beschreibt, besitzt in der transformierten Basis die Form

$$\begin{aligned} H_{\text{bath}} = & \sum_{np} [\xi_n^+ a_{np\sigma}^\dagger a_{np\sigma} + \xi_n^- b_{np\sigma}^\dagger b_{np\sigma}] \\ & + \sum_{n,p \neq p'} [\alpha_n^+(p,p') a_{np\sigma}^\dagger a_{np'\sigma} - \alpha_n^-(p,p') b_{np\sigma}^\dagger b_{np'\sigma}] , \end{aligned} \quad (2.26)$$

wobei die diskreten Energien ξ_n^\pm , welche durch

$$\xi_n^\pm = \frac{\int^{\pm,n} d\epsilon \Gamma(\epsilon) \epsilon}{\int^{\pm,n} d\epsilon \Gamma(\epsilon)} \quad (2.27)$$

definiert sind, bereits eingesetzt wurden. Die Faktoren $\alpha^\pm(p,p')$ sind abhängig von der Dispersion $g(\epsilon)$, fallen jedoch durch die entscheidende Näherung der NRG ohnehin weg, weshalb auf eine Ableitung verzichtet wird. Diese Näherung besteht nun darin, alle Terme mit $p \neq 0$ in Gleichung (2.26) zu vernachlässigen. Die Qualität dieser Annahme kann mit den bisherigen Herleitungsschritten nicht abgeschätzt werden, jedoch argumentieren Ralf Bulla et al. in [52], dass Zustände mit $p \neq 0$ nur indirekt über die Zustände mit $p = 0$ an die Störstelle koppeln und diese zudem durch einen Faktor $(1 - \Lambda^{-1})$ unterdrückt werden, so dass die Näherung im Limes $\Lambda \rightarrow 1$ wieder exakt wird. Der gesamte Hamiltonoperator in diskretisierter Form sieht nun folgendermaßen

aus:

$$\begin{aligned}
 H = H_{\text{imp}} + \sum_{n\sigma} [\xi_n^+ a_{n\sigma}^\dagger a_{n\sigma} + \xi_n^- b_{n\sigma}^\dagger b_{n\sigma}] \\
 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\sigma} f_{\sigma}^\dagger \sum_n [\gamma_n^+ a_{n\sigma} + \gamma_n^- b_{n\sigma}] \\
 + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\sigma} \left[\sum_n [\gamma_n^+ a_{n\sigma}^\dagger + \gamma_n^- b_{n\sigma}^\dagger] \right] f_{\sigma}. \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

In Abbildung 2.2 ist der Hamiltonoperator in dieser Form skizziert. Zwar wurde das Leitungsband nun in Energieintervalle diskretisiert, diese jedoch noch nicht in sortierte Energieskalen, die an die Störstelle koppeln, aufgeteilt. Im nächsten Schritt soll der Hamiltonoperator daher in eine tridiagonale Form gebracht werden, mit dem Ziel, dass die Energieskalen in abnehmender Reihenfolge sortiert, an die Störstelle koppeln.

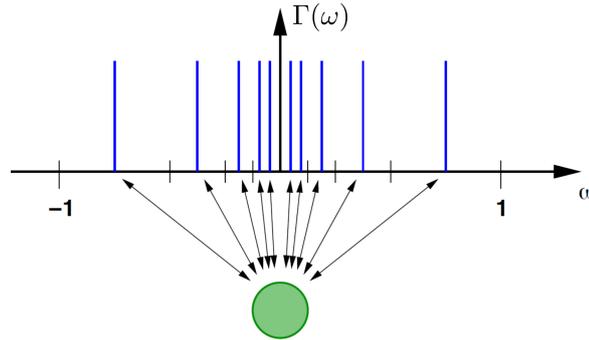


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Hamiltonoperators nach Gleichung (2.28). Diese Abbildung wurde aus Ref. [52] entnommen.

2.4 Abbildung auf eine halbunendliche Kette

Am Ende dieses Abschnittes soll die Störstelle nur noch an einen Freiheitsgrad der Leitungsbandlektronen $c_{0,\sigma}^{(\dagger)}$ direkt koppeln, welcher selbst ebenfalls an einen weiteren Freiheitsgrad koppelt. Wird dieses Schema weitergeführt, so entsteht eine halbunendliche Tight-Binding-Kette, an deren Anfang sich die Störstelle befindet. Nehmen die Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Kettengliedern schnell genug ab, so charakterisiert jedes Kettenglied eine eigene Energieskala. In Abbildung 2.3 ist die halbunendliche Kette schematisch dargestellt.

Aus Gleichung (2.28) kann die Transformation für die Operatoren des ersten Kettengliedes des Leitungsbandes direkt abgelesen werden:

$$c_{0\sigma} = \frac{1}{\xi_0} \sum_n [\gamma_n^+ a_{n\sigma} + \gamma_n^- b_{n\sigma}] . \quad (2.29)$$

Die Normierungskonstante ξ_0 wird dabei über den Antikommutator $\{c_{0\sigma}, c_{0\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\sigma\sigma'}$ zu

$$\xi_0 = \sum_n ((\xi_n^+)^2 + (\xi_n^-)^2) = \int_{-1}^1 d\epsilon \Gamma(\epsilon) \quad (2.30)$$

bestimmt. Natürlich sind die Eigenzustände der neuen Operatoren $c_{0,\sigma}^{(\dagger)}$ nicht orthogonal zu denen der $a_{n,\sigma}^{(\dagger)}$ und $b_{n,\sigma}^{(\dagger)}$. Es ist allerdings möglich, durch ein Tridiagonalisierungsverfahren einen neuen Satz an Operatoren $c_{n\sigma}^{(\dagger)}$ zu ermitteln, so dass diese die Orthogonalitätsrelationen wieder erfüllen. Der Zusammenhang ist durch die Orthogonalisierung gemäß

$$a_{n\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} u_{mn} c_{m\sigma} , \quad b_{n\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} v_{mn} c_{m\sigma} \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow c_{n\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} (u_{nm} a_{m\sigma} + v_{nm} b_{m\sigma}) \quad (2.32)$$

gegeben und ermöglicht durch einen Vergleich mit Gleichung (2.29) bereits das Ablesen der Koeffizienten u_{0m} und v_{0m} :

$$u_{0m} = \frac{\gamma_m^+}{\sqrt{\xi_0}} , \quad v_{0m} = \frac{\gamma_m^-}{\sqrt{\xi_0}} . \quad (2.33)$$

Der Hamiltonoperator mit den neuen Operatoren als halbunendliche Kette kann nun wie in Abbildung 2.3 interpretiert werden und besitzt folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} H = & H_{\text{imp}} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} [f_{\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \text{h.c.}] \\ & + \sum_{\sigma, n=0}^{\infty} [\epsilon_n c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} + t_n (c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+1\sigma} + \text{h.c.})] . \end{aligned} \quad (2.34)$$

Für die NRG entscheidend sind somit die Parameter ϵ_n und t_n , welche die Einteilchenenergien auf dem n -ten Kettenglied und die Kopplung zwischen dem n -ten und $(n+1)$ -ten Kettenglied beschreiben. Durch Gleichsetzen der Gleichungen (2.28) und

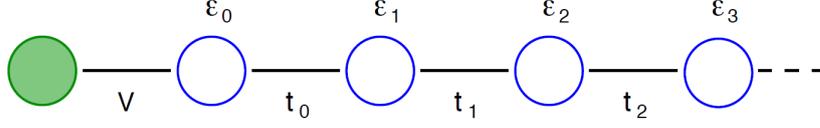


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Hamiltonoperators nach der Abbildung auf die halbunendliche Kette. Diese Abbildung wurde aus Ref. [52] entnommen.

(2.34) lassen sich Rekursionsbeziehungen für die Parameter ableiten. Die Rechnung ist unter anderem in [55] zu finden, wird an dieser Stelle jedoch nicht ausgeführt. Die Rekursionsformeln lauten

$$\begin{aligned}
 \epsilon_n &= \sum_m [\xi_m^+ u_{nm}^2 + \xi_m^- v_{nm}^2] , \\
 t_n^2 &= \sum_m [(\xi_m^+)^2 u_{nm}^2 + (\xi_m^-)^2 v_{nm}^2] - t_{n-1}^2 - \epsilon_n^2 , \\
 u_{n+1,m} &= \frac{1}{t_n} [(\xi_m^+ - \epsilon_n) u_{nm} - t_{n-1} u_{n-1,m}] , \\
 v_{n+1,m} &= \frac{1}{t_n} [(\xi_m^- - \epsilon_n) v_{nm} - t_{n-1} v_{n-1,m}] .
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Initialisiert werden die Rekursionsformeln durch u_{0m} , v_{0m} und die Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \epsilon_0 &= \frac{1}{\xi_0} \int_{-1}^1 d\epsilon \Gamma(\epsilon) \epsilon , \\
 t_0^2 &= \frac{1}{\xi_0} \sum_m [(\xi_m^+ - \epsilon_0)^2 (\gamma_m^+)^2 + (\xi_m^- - \epsilon_0)^2 (\gamma_m^-)^2] , \\
 u_{1m} &= \frac{1}{t_0} (\xi_m^+ - \epsilon_0) u_{0m} , \\
 v_{1m} &= \frac{1}{t_0} (\xi_m^- - \epsilon_0) v_{0m} .
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Es ist zu bemerken, dass die Einteilchenenergien ϵ_n für eine TL-symmetrische Hybridisierungsfunktion $\Gamma(\omega) = \Gamma(-\omega)$ verschwinden.

Analytische Gleichungen anstelle der Rekursionsformeln können nur in einigen Spezialfällen berechnet werden. Wilson leitet in [38] eine Bestimmungsgleichung für die Kopplungskonstanten t_n her, wobei er eine konstante Zustandsdichte des Leitungsbandes annimmt, was eine konstante und damit TL-symmetrische Hybridisierungsfunktion zur Folge hat. Die Lösung lautet:

$$t_n = \frac{(1 + \Lambda^{-1})(1 - \Lambda^{-(n+1)})}{2\sqrt{1 - \Lambda^{-(2n+1)}}\sqrt{1 - \Lambda^{-(2n+3)}}} \Lambda^{-n/2} . \tag{2.37}$$

Für große n geht dieser Ausdruck in

$$t_n \rightarrow \frac{1}{2}(1 + \Lambda^{-1})\Lambda^{-n/2} \quad (2.38)$$

über und ein exponentieller Abfall ist ersichtlich. Damit ist gewährleistet, dass die einzelnen Kettenglieder immer kleiner werdende Beiträge liefern und somit feinere Energieskalen beschreiben. Es gibt also für jede Temperatur ein Kettenglied, das Korrekturen in der Größe der erforderlichen Energieskala liefert, um die entscheidenden Anregungen auflösen zu können.

2.5 Iterative Diagonalisierung

In diesem Abschnitt geht es darum, eine systematische Technik zu entwickeln, mit deren Hilfe es möglich ist, den Hamiltonoperator aus Gleichung (2.34) iterativ, das heißt zu immer kleiner werdenden Energieskalen hin, zu lösen.

Um das Problem vollständig zu lösen, müssen unendlich viele Kettenglieder des effektiven Hamiltonoperators berücksichtigt werden, so dass sich Gleichung (2.34) als Grenzwert

$$H = \lim_{N \rightarrow \infty} \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} H_N \quad (2.39)$$

mit

$$H_N = \Lambda^{\frac{N-1}{2}} \left[H_{\text{imp}} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \text{h.c.}) + \sum_{\sigma, n=0}^N \epsilon_n c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma} + \sum_{\sigma, n=0}^{N-1} t_n (c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+1\sigma} + \text{h.c.}) \right] \quad (2.40)$$

formulieren lässt. Die auftretenden Faktoren $\Lambda^{\pm \frac{N-1}{2}}$ sorgen dafür, dass das Kopplungsglied t_{N-1} zwischen den letzten beiden Kettengliedern in H_N von der Größenordnung eins ist, da so die Behandlung von Fixpunkten vereinfacht wird. Alternativ kann der Hamiltonoperator H_N nun auch rekursiv durch H_{N-1} berechnet werden:

$$\boxed{H_{N+1} = \sqrt{\Lambda} H_N + \Lambda^{\frac{N}{2}} \sum_{\sigma} \left[\epsilon_{N+1} c_{N+1\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} + t_N (c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} + \text{h.c.}) \right]} \quad (2.41)$$

Diese Gleichung ist der zentrale Ausgangspunkt der iterativen Diagonalisierung und der NRG und stellt einen Renormierungsschritt R dar. Mathematisch formuliert bedeutet das:

$$H_{N+1} = R\{H_N\}. \quad (2.42)$$

Als Ausgangspunkt wird die Störstelle zusammen mit dem ersten Kettenglied betrachtet:

$$H_0 = \Lambda^{-\frac{1}{2}} \left[H_{\text{imp}} + \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}} \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \text{h.c.}) + \sum_{\sigma} \epsilon_0 c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \right]. \quad (2.43)$$

Natürlich kann alternativ auch $H_{-1} = \Lambda^{-1} H_{\text{imp}}$ als Startoperator gewählt werden, wenn $f_{\sigma}^{(\dagger)}$ in $c_{-1}^{(\dagger)}$ umbenannt und $t_{-1} = \sqrt{\frac{\xi_0}{\pi}}$ definiert wird.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, beschränkt sich ein Renormierungsschritt in diesem Fall nicht darauf den vorhandenen Satz an Parametern zu renormieren, stattdessen wird die Struktur des Hamiltonoperators durch das Hinzufügen eines weiteren Kettengliedes ebenfalls verändert. Es ist nicht möglich, effektive Parameter zu finden, um das System vollständig zu beschreiben und auf diese Weise dessen Verhalten zu erklären. In diesem Fall ist es interessanter, die Entwicklung der Eigenenergien $E_N(r)$, welche durch

$$H_N |r\rangle_N = E_N(r) |r\rangle_N \quad (2.44)$$

gegeben sind, zu betrachten, da aus ihnen thermodynamische Größen berechnet werden können. Wie anhand der Operatoren $c_{n\sigma}^{(\dagger)}$ ersichtlich ist, besitzt jedes Kettenglied die vier Zustände

$$|s\rangle = |0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, \quad (2.45)$$

weshalb für den Zustandsraum $|r,s\rangle_{N+1}$ des $(N+1)$ -ten Hamiltonoperators

$$|r;s\rangle_{N+1} = |r\rangle_N \otimes |s\rangle \quad (2.46)$$

gilt, was zu einer Vervierfachung der Dimension des Zustandsraumes nach jedem Renormierungsschritt führt. Aus jedem Eigenzustand $|r\rangle_N$ zu H_N werden also vier neue Zustände $|r;s\rangle_{N+1}$ mit $s \in \{1,2,3,4\}$ konstruiert, welche dann die Basis von H_{N+1} bilden. Besonders nützlich ist die Definition

$$|r;s\rangle_{N+1} = O_s^{\dagger} |r\rangle_N, \quad (2.47)$$

wobei die Operatoren O_s^{\dagger} aus allen möglichen Kombinationen der c_{N+1}^{\dagger} bestehen:

$$\begin{aligned} |r;1\rangle_{N+1} &= |r\rangle_N, \\ |r;2\rangle_{N+1} &= c_{N+1\uparrow}^{\dagger} |r\rangle_N, \\ |r;3\rangle_{N+1} &= c_{N+1\downarrow}^{\dagger} |r\rangle_N, \\ |r;4\rangle_{N+1} &= c_{N+1\uparrow}^{\dagger} c_{N+1\downarrow}^{\dagger} |r\rangle_N. \end{aligned}$$

Mithilfe dieser neuen Basis können nun die Matrixelemente von H_{N+1} berechnet werden:

$$H_{N+1}(rs, r', s') = {}_{N+1}\langle r; s | H_{N+1} | r'; s' \rangle_{N+1}. \quad (2.48)$$

Durch Einsetzen der Rekursionsformel (2.41) ergeben sich drei separate Anteile:

$$\begin{aligned} H_{N+1}(rs, r', s') &= \sqrt{\Lambda}_{N+1} \langle r; s | H_N | r'; s' \rangle_{N+1} \\ &+ \Lambda^{\frac{N}{2}} \epsilon_{N+1} \sum_{\sigma} {}_{N+1}\langle r; s | c_{N+1\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} | r'; s' \rangle_{N+1} \\ &+ \Lambda^{\frac{N}{2}} t_N \sum_{\sigma} \left({}_{N+1}\langle r; s | c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} | r'; s' \rangle_{N+1} + \text{h.c.} \right). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Da die Operatoren $c_N^{(\dagger)}$ und $c_{N+1}^{(\dagger)}$ vertauschen, ergibt sich für den ersten Anteil

$${}_{N+1}\langle r; s | H_N | r'; s' \rangle_{N+1} = {}_N\langle r | O_s O_{s'}^{\dagger} H_N | r' \rangle_N = E_N(r) \delta_{rr'} \delta_{ss'}. \quad (2.50)$$

Auch der zweite Anteil ist bereits diagonal und kann ohne großen Aufwand abgelesen werden, da $c_{N+1\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma}$ dem Besetzungszahloperator auf dem $(N+1)$ -ten Kettenglied entspricht:

$${}_{N+1}\langle r; s | c_{N+1\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} | r'; s' \rangle_{N+1} = \delta_{rr'} \delta_{ss'} \cdot \begin{cases} 0 & \text{für } s = 1 \\ 1 & \text{für } s \in \{2, 3\} \\ 2 & \text{für } s = 4 \end{cases}. \quad (2.51)$$

Die Matrixelemente des dritten Anteils sind etwas komplizierter zu berechnen, da sie weder diagonal in r noch in s sind. Werden die Zustände durch Gleichung (2.47) ausgedrückt, so ergibt sich für die Matrixelemente

$${}_{N+1}\langle r; s | c_{N\sigma}^{\dagger} c_{N+1\sigma} | r'; s' \rangle_{N+1} = {}_N\langle r | c_{N\sigma}^{\dagger} O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^{\dagger} | r' \rangle_N \cdot \chi_s \quad (2.52)$$

$$= {}_N\langle r | O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^{\dagger} c_{N\sigma}^{\dagger} | r' \rangle_N \cdot \chi'_{s'}. \quad (2.53)$$

Dabei werden die durch die Vertauschungen der Operatoren entstehenden Faktoren durch

$$\chi_s = \begin{cases} +1 & \text{für } s \in \{1, 4\} \\ -1 & \text{für } s \in \{2, 3\} \end{cases} \quad \text{und} \quad \chi'_{s'} = \begin{cases} +1 & \text{für } s' \in \{2, 3\} \\ -1 & \text{für } s' \in \{1, 4\} \end{cases} \quad (2.54)$$

berücksichtigt. Die Matrixelemente in den Gleichungen (2.52) und (2.53) stimmen überein, so dass sich die Anzahl der Operatoren in $O_{s'}^{\dagger}$ und O_s um eins unterscheiden müssen. Es werden Unterräume mit verschiedenen Teilchenzahlen miteinander verknüpft.

Mit dem normalgeordneten Operator $: O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^{\dagger} :$

$$O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^{\dagger} =: O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^{\dagger} : + M_{ss'}^{\sigma} \quad (2.55)$$

und dessen Eigenschaft

$$: O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^\dagger : |r\rangle_N = 0 \quad (2.56)$$

ergibt sich

$${}_N \langle r | c_{N\sigma}^\dagger O_s c_{N+1\sigma} O_{s'}^\dagger | r' \rangle_N = {}_N \langle r | c_{N\sigma}^\dagger | r' \rangle_N \cdot M_{ss'}^\sigma. \quad (2.57)$$

Wie an der Bestimmungsgleichung (2.55) für die Matrixelemente $M_{ss'}^\sigma$ zu erkennen ist, sind diese unabhängig von N und müssen somit nur einmal berechnet werden. In [53] sind diese Matrixelemente für ein spinentartetes Kettenglied angegeben:

$$M_{ss'}^\uparrow = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_{ss'}^\downarrow = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Der letzte Schritt besteht darin, die Wirkung der Operatoren $c_{N\sigma}^{(\dagger)}$ auf die Eigenzustände $|r\rangle_N$ von H_N zu untersuchen, um die verbleibenden Matrixelemente zu berechnen. Diese Eigenzustände bestehen aus einer Linearkombination der $|w; s\rangle_N$, wobei $|w\rangle_{N-1}$ die Eigenzustände von H_{N-1} kennzeichnet. Aus der Diagonalisierung von H_{N-1} mit der Transformationsmatrix $U_{r;ws}$ sind diese Linearkombinationen jedoch bekannt, da

$$|r\rangle_N = \sum_{ws} U_{r;ws} |w, s\rangle_N \quad (2.59)$$

gilt. Mit dieser Rücktransformation lassen sich nun auch die letzten Elemente bestimmen:

$$\begin{aligned} {}_N \langle r | c_{N\sigma}^\dagger | r' \rangle_N &= \sum_{ws} \sum_{w's'} U_{r;ws}^* U_{r';w's'} {}_N \langle w; s | c_{N\sigma}^\dagger | w'; s' \rangle_N \\ &= \sum_{ws} \sum_{w's'} U_{r;ws}^* U_{r';w's'} {}_{N-1} \langle w | O_s c_{N\sigma}^\dagger O_{s'}^\dagger | w' \rangle_{N-1} \\ &= \sum_{ws} \sum_{w's'} U_{r;ws}^* U_{r';w's'} M_{ss'}^\sigma \delta_{ww'}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Die Eigenschaft, dass nur Unterräume derselben Eigenzustände von H_{N-1} miteinander verknüpft werden, bietet in der numerischen Umsetzung Vorteile, da die übrigen Matrixelemente gar nicht erst berechnet werden müssen. Weitere Rechenzeit kann dadurch gespart werden, dass die Eigenzustände des Hamiltonoperators nach erhaltenen Quantenzahlen sortiert werden. H ist dann block-diagonal bezüglich dieser Quantenzahlen und kann für jeden Block separat diagonalisiert werden.

2.5.1 Trunkierung der Eigenzustände

Auch wenn alle Symmetrien in Form von erhaltenen Quantenzahlen ausgenutzt werden, ist das skizzierte Verfahren so nicht umsetzbar, da die Dimension des Hilbertraumes exponentiell mit der Anzahl an Iterationen wächst. Für die Dimension D_N des Hilbertraumes von H_N gilt

$$D_N = D_{-1} \cdot 4^{N+1}, \quad (2.61)$$

wobei D_{-1} der Anzahl an Freiheitsgraden der Störstelle entspricht. Da die Rechenzeit zur Diagonalisierung einer Matrix mindestens quadratisch mit ihrer Größe wächst, ist einzusehen, dass die Methode so nicht besonders ökonomisch ist. Außerdem steigt der Bedarf an Speicher für eine Matrix ebenfalls quadratisch mit ihrer Größe, so dass allein aus diesem Grund eine alternative Herangehensweise benötigt wird.

Die Lösung des Problems besteht darin, nach jeder Iteration nur eine gewisse Anzahl der Zustände mit den niedrigsten Eigenenergien in der folgenden Iteration zu berücksichtigen. Dieses Vorgehen ist berechtigt, da die Korrekturen, die durch das Hinzufügen eines weiteren Kettengliedes entstehen, aufgrund der exponentiell abfallenden Kopplungskonstanten ebenfalls exponentiell kleiner werden. Für die Hochenergieanregungen spielen diese Korrekturen dann keine Rolle mehr. Zudem dominieren bei kleinen Temperaturen ohnehin die Niederenergieanregungen das Verhalten des Systems, da, wie beispielsweise in der Zustandssumme $Z(T)$ zu sehen ist, die Beiträge von großen Energien durch einen Boltzmann-Faktor unterdrückt werden:

$$Z(T) = \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}}. \quad (2.62)$$

Obwohl bei der Transformation des Hamiltonoperators Näherungen gemacht wurden, welche für $\Lambda \rightarrow 1$ exakt werden, ist es ratsam, einen großen Wert für Λ zu wählen, wenn nur wenige Zustände nach einer Iteration behalten werden, da die Kopplungskonstanten exponentiell mit diesem Parameter abfallen.

2.6 Berechnung physikalischer Eigenschaften

Letztendlich sollen mithilfe der NRG physikalische Größen berechnet werden. Da die im obigen Kapitel vorgestellte iterative Diagonalisierung in der Praxis nur für eine endliche Anzahl N an Iterationsschritten durchgeführt werden kann, ist es wichtig, abzuschätzen, unter welchen Umständen der Hamiltonoperator H_N eine gute Näherung liefert.

Wie bereits erwähnt, liegt der Wert für die Kopplungskonstante an das letzte Kettenglied in der Größenordnung von eins, so dass die Auflösung des Energieniveaus aufgrund

des Skalierungsfaktors $\Lambda^{\frac{N-1}{2}}$ ebenfalls in der Größenordnung dieses Faktors möglich ist. Der so definierten Energieskala kann nun eine Temperatur T_N über

$$k_B T_N = D \Lambda^{-\frac{N-1}{2}} \quad (2.63)$$

zugeordnet werden. Nach N Iterationsschritten besitzt der Hamiltonoperator H_N also die nötige Genauigkeit, um die wesentlichen Beiträge bei einer Temperatur T_N zu beschreiben.

2.6.1 Statische Größen

Die Eigenzustände des Hamiltonoperators werden durch erhaltene Quantenzahlen charakterisiert, welche zum Beispiel durch die Teilchenzahl Q und die z -Komponente des Gesamtspins S_z gegeben sind:

$$|r\rangle_N \rightarrow |Q, S_z; r\rangle_N. \quad (2.64)$$

Die Erwartungswerte solcher Größen können über

$$\langle \dots \rangle^{(N)} = \frac{1}{Z_N} \sum_{Q, S_z} \sum_r e^{-\beta_N E_N(Q, S_z, r)} {}_N \langle Q, S_z; r | \dots | Q, S_z; r \rangle_N \quad (2.65)$$

unmittelbar aus dem Energiespektrum der NRG berechnet werden, wobei Z_N die Zustandssumme nach der N -ten Iteration und $\beta_N = \frac{1}{k_B T_N}$ die inverse Temperatur beschreibt. Das Ziel ist es nun, die statischen Größen durch diese Erwartungswerte auszudrücken, was im Folgenden für die Entropie gezeigt wird.

Ganz allgemein ergibt sich die Entropie aus der Ableitung der freien Energie nach der Temperatur:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.66)$$

Mit der freien Energie $F = -k_B T \ln(Z)$ und der Gleichung (2.62) für die Zustandssumme liefert das folgende Gleichung:

$$S = \frac{1}{k_B} (\beta \langle H \rangle - \ln(Z)). \quad (2.67)$$

Da nach obigen Überlegungen jede Temperatur eine gewisse Anzahl an Iterationen erfordert, wird die Entropie bei einer Temperatur T durch

$$S(T = T_N) \approx S_N(T_N) = \frac{1}{k_B} (\beta_N \langle H_N \rangle_N - \ln(Z_N)) \quad (2.68)$$

approximiert. Diese Formel kann mithilfe von Gleichung (2.65) bereits ausgewertet werden, jedoch wird so die Entropie des gesamten Systems berechnet. In den meisten Fällen ist nur der Anteil der Störstelle von Interesse, so dass der Leitungsbandanteil noch abgezogen werden muss:

$$S_{\text{imp}}(T) = S(T) - S_{\text{bath}}(T). \quad (2.69)$$

2.6.2 Dynamische Größen - Störstellen-Spektralfunktion

Die Berechnung von dynamischen Eigenschaften, wie der Einteilchen-Störstellen-Spektralfunktion $A_\sigma(\omega, T)$, ist weitaus komplizierter. Das grundlegende Problem liegt darin, dass mit der Anregungsenergie ω und der Temperatur T zwei durchaus sehr verschiedene Energieskalen gleichzeitig von Bedeutung sind. Besitzt H_N das nötige Auflösungsvermögen für die kleinere Skala, so wurden im Laufe der Iterationsschritte die Zustände mit größeren Eigenenergien, welche für die zweite Skala wichtig sein können, bereits trunziert.

Da die Lösung dieses Problems im Detail sehr umfangreich ist, werden hier nur die entscheidenden Zwischenschritte diskutiert und es wird auf [52], [56] und [57] verwiesen. $A_\sigma(\omega, T)$ ist durch die Greensche Funktion

$$G_\sigma(z, T) = \int_0^\infty dt e^{izt} G_\sigma(t) = \frac{1}{Z} \sum_{r, r'} |\langle r | f_\sigma | r' \rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_r} + e^{-\beta E_{r'}}}{z + E_r - E_{r'}} \quad (2.70)$$

$$\text{mit } G_\sigma(t) = -i \langle [f_\sigma(t), f_\sigma^\dagger]_+ \rangle_{\rho(T)} \Theta(t) \quad (2.71)$$

über $A_\sigma(\omega, T) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_\sigma(\omega + i0^+, T))$ definiert, wobei $f_\sigma(t)$ den zeitentwickelten Störstellenoperator und

$$\rho(T) = \frac{1}{Z(T)} \sum_r e^{-\beta E_r} |r\rangle \langle r| \quad (2.72)$$

die Dichtematrix des Systems bezeichnet. In der Lehmann-Darstellung hat $A_\sigma(\omega, T)$ folgende Gestalt:

$$A_\sigma(\omega, T) = \sum_{r, r'} |\langle r | f_\sigma | r' \rangle|^2 \delta(\omega - (E_r - E_{r'})) \frac{e^{-\beta E_r} + e^{-\beta E_{r'}}}{Z(T)}. \quad (2.73)$$

Für den Fall $T = 0$ sind nur Anregungen aus dem Grundzustand $E_{r/r'} = 0$ möglich, so dass die Beiträge zu der Spektralfunktion für eine bestimmte Energie ω_i direkt aus dem Hamiltonoperator H_m mit $m \leq N$, der diese Skala ausreichend auflöst, berechnet werden können:

$$A_\sigma(\omega_i, T = 0) \approx A_\sigma^{m_i}(\omega_i, T = 0). \quad (2.74)$$

Bei endlichen Temperaturen sind, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, auch Anregungen aus Zuständen mit Energien $E_{r/r'} > 0$ möglich, weshalb für jede Anregungsenergie ω eine Auflösung des Energiespektrums in der Größenordnung von $k_B T$ notwendig ist. Um dies zu gewährleisten, wird die Dimension von H_m zunächst auf die von H_N erweitert, indem der Zustand $|r\rangle_m$ als D_K^{N-m} -fach entartet betrachtet wird.

$$|r; m\rangle \rightarrow |r, e; m\rangle; \quad e \in \{1, \dots, D_K^{N-m}\} \quad (2.75)$$

Wenn die Zustände, welche nach der letzten Iteration noch übrig sind, als trunkiert angesehen werden, so bilden alle Zustände, die im Laufe der NRG trunkiert wurden, eine vollständige Basis:

$$\sum_{m=0}^N \sum_{r,e} |r, e; m\rangle_{\text{tr}} \langle r, e; m| = 1. \quad (2.76)$$

Mit dieser Basis ist es nun möglich, zu jeder Iteration m eine reduzierte Dichtematrix $\rho_W^{\text{red}}(m)$ zu definieren, die aus der Dichtematrix zu H_N hervorgeht, indem die Zustände, welche zwischen den Iterationsschritten behalten werden, ausintegriert werden:

$$\rho_W^{\text{red}}(m) = \sum_e \text{be} \langle l, e; m | \rho(N) | l', e; m \rangle_{\text{be}}. \quad (2.77)$$

Diese reduzierte Dichtematrix operiert jetzt auf dem Zustandsraum von H_m und beinhaltet bereits die Informationen von H_N auf der Energieskala $k_B T$. Der Preis für diese Informationen ist, dass die NRG vollständig für alle N Iterationen durchgeführt werden muss, um dann anschließend in umgekehrter Reihenfolge die reduzierten Dichtematrizen zu berechnen.

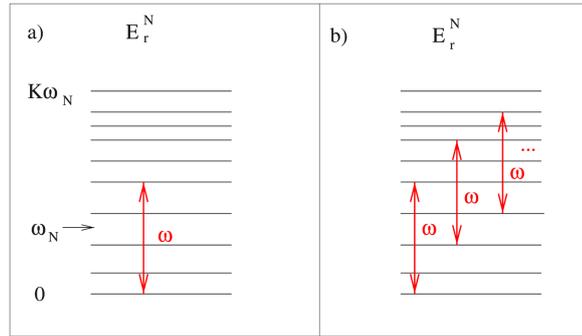


Abbildung 2.4: Mögliche Anregungen mit Energie ω für das System bei a) $T = 0$ oder b) $T > 0$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [52] entnommen.

In [56] wird nun gezeigt, dass die Greensche Funktion nach Gleichung (2.70) mithilfe der reduzierten Dichtematrix berechnet werden kann. Es entstehen drei separate Beiträge

$$G_\sigma(z, T) = G_\sigma^i(z, T) + G_\sigma^{ii}(z, T) + G_\sigma^{iii}(z, T), \quad (2.78)$$

welche mithilfe der Matrixelemente

$$A_{ll'}(m) = \sum_e \langle l, e; m | f_\sigma | l', e; m \rangle, \quad (2.79)$$

$$B_{ll'}(m) = \sum_e \langle l, e; m | f_\sigma^\dagger | l', e; m \rangle \quad (2.80)$$

über folgende Formeln berechnet werden können:

$$G_\sigma^i(z, T) = \frac{1}{Z} \sum_{l, l'} |A_{ll'}(N)|^2 \frac{e^{-\beta E_r^N} + e^{-\beta E_{r'}^N}}{z + E_r^N - E_{r'}^N}, \quad (2.81)$$

$$G_\sigma^{ii}(z, T) = \sum_{m=m_{\min}}^{N-1} \sum_l \sum_{k, k'} A_{lk'}(m) \rho_{k'k}^{\text{red}}(m) B_{kl}(m) \frac{1}{z + E_l - E_k}, \quad (2.82)$$

$$G_\sigma^{iii}(z, T) = \sum_{m=m_{\min}}^{N-1} \sum_l \sum_{k, k'} B_{lk'}(m) \rho_{k'k}^{\text{red}}(m) A_{kl}(m) \frac{1}{z + E_k - E_l}. \quad (2.83)$$

m_{\min} bezeichnet dabei die erste Iteration, bei der Zustände trunziert wurden.

2.6.2.1 Selbstenergie für das Einstörstellen-Anderson-Modell

In dem folgenden Abschnitt wird eine Verbesserung der Einteilchen Greenschen Funktion des SIAMs vorgestellt, welche auch auf das modifizierte Anderson-Holstein-Modell und das Multistörstellen-Anderson-Modell übertragen werden kann, siehe Anhang A und B. Diese Methode wurde von Bulla et al. [58] vorgestellt und berechnet den Korrelations-Selbstenergie-Beitrag direkt mittels eines Verhältnisses zweier Korrelationsfunktionen. Der Vorteil dieser Methode ist unter anderem, dass der nichtwechselwirkende Anteil der Greenschen Funktion exakt enthalten ist.

Der Hamiltonoperator des SIAMs lautet

$$H = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k c_{k, \sigma}^\dagger c_{k, \sigma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, \sigma} V_k (f_\sigma^\dagger c_{k, \sigma} + \text{h.c.}) + \sum_\sigma \epsilon^f f_\sigma^\dagger f_\sigma + U f_\uparrow^\dagger f_\uparrow f_\downarrow^\dagger f_\downarrow. \quad (2.84)$$

Die vollständige Greensche Funktion besitzt die Gestalt

$$G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z) = \langle \langle f_\sigma | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle (z) = (z - \epsilon^f - \Delta(z) - \Sigma_\sigma(z))^{-1}, \quad (2.85)$$

wobei $\Delta(z)$ die Selbstenergie des nichtwechselwirkenden Problems für $U = 0$ bezeichnet, und $\Sigma_\sigma(z)$ den Beitrag zur Korrelationsselbstenergie aufgrund einer endlichen Coulomb-Wechselwirkung $U \neq 0$. Durch Auswerten der auftretenden Kommutatoren in der Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion mit fermionischen Operatoren

$$z \langle \langle f_\sigma | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle (z) + \langle \langle [H, f_\sigma] | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle (z) = \langle [f_\sigma, f_\sigma^\dagger] \rangle, \quad (2.86)$$

ergibt sich

$$(z - \epsilon^f) G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z) - U \langle \langle f_\sigma f_{\bar{\sigma}}^\dagger f_{\bar{\sigma}} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k V_k \langle \langle c_{k,\sigma} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z) = 1, \quad (2.87)$$

wobei $\bar{\sigma}$ die entgegengesetzte Ausrichtung des Spins bezüglich σ kennzeichnet. Es entsteht eine höhere Korrelationsfunktion $\langle \langle f_\sigma f_{\bar{\sigma}}^\dagger f_{\bar{\sigma}} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z)$, aufgrund derer keine geschlossene Lösung existiert und eine weitere Einteilchen Greensche Funktion $\langle \langle c_{k,\sigma} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z)$. Die letztere kann über die Bewegungsgleichung durch $G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z)$ ausgedrückt werden, wenn der Operator f_σ in Gleichung (2.86) durch $c_{k,\sigma}$ ausgetauscht wird:

$$(z - \epsilon_k) \langle \langle c_{k,\sigma} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z) - \frac{V_k}{\sqrt{N}} G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z) = 0. \quad (2.88)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.88) in Gleichung (2.87) ergibt sich letztendlich

$$((z - \epsilon^f) - \Delta(z) - \Sigma_\sigma(z)) G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z) = 1, \quad (2.89)$$

wobei

$$\Sigma_\sigma(z) = U \frac{F_\sigma(z)}{G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z)} \quad \text{und} \quad \Delta(z) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{V_k^2}{z - \epsilon_k}, \quad (2.90)$$

mit

$$F_\sigma(z) = \langle \langle f_\sigma f_{\bar{\sigma}}^\dagger f_{\bar{\sigma}} | f_\sigma^\dagger \rangle \rangle(z), \quad (2.91)$$

definiert wurden.

Die Greensche Funktion der Störstellen wird mittels der NRG folgendermaßen berechnet: Zunächst werden die Spektralfunktionen der beiden Korrelationsfunktionen $G_{f_\sigma, f_\sigma^\dagger}(z)$ und $F_\sigma(z)$ mittels der NRG unter Verwendung von Gl. (2.78) berechnet. Anschließend wird der Realteil beider Korrelationsfunktionen mithilfe einer Kramers-Kronig-Transformation ermittelt, so dass die Selbstenergiebeiträge aus Gl. (2.90) berechnet werden können.

2.7 Kombination der NRG und DFT

Um die physikalischen Eigenschaften realer Quantenstörstellensysteme mittels der NRG zu erklären, beziehungsweise zu verstehen, muss neben den Parametern der Quantenstörstellen selbst vor allem der Einfluss der metallischen Umgebung auf diese Störstellen definiert werden. Eine Berechnung der geometrischen und elektronischen Struktur eines Systems ist mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [59, 60] möglich, die ein

genähertes Eigenenergie-Spektrum des Systems liefert und mit deren Hilfe die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung U berechnet werden kann. Da die Korrelationseffekte in einer derartigen Beschreibung unter Verwendung der DFT jedoch nur auf dem Level einer Molekularfeldtheorie berücksichtigt werden, sind echte Vielteilchen-Mechanismen wie der Kondo-Effekt nicht enthalten. In Experimenten, bei denen sich einzelne korrelierte Störstellen in einer nichtwechselwirkenden Umgebung befinden, bietet es sich daher an die DFT mit der NRG zu kombinieren. In diesem Abschnitt wird daher gezeigt, wie die Ergebnisse einer DFT Rechnung auf ein Einstörstellen-Anderson-Modell abgebildet werden können, so dass das resultierende Modell anschließend mittels der NRG vollständig gelöst werden kann [21, 61–63].

Zunächst wird mittels der DFT die lokale projizierte Zustandsdichte (PDOS von engl.: projected density of states)

$$\rho_{\text{DFT}}(E) = \sum_n |\langle \Psi_n | \phi \rangle|^2 \delta(E - E_n) \quad (2.92)$$

berechnet, wobei E_n die Eigenenergie des Einteilchenzustandes $|\Psi_n\rangle$ des vollen Systems und $|\phi\rangle$ die Wellenfunktion der Störstelle bezeichnet, auf die Projiziert werden soll. Die Besetzung der Störstelle ergibt sich mit der Fermi-Energie E_F über

$$\langle n \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{\text{DFT}}(E) dE \quad (2.93)$$

aus der PDOS. Diese Ergebnisse werden nun als die Lösung des SIAMs in Molekularfeldnäherung interpretiert, bei der der Wechselwirkungsanteil durch

$$U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rightarrow U n_{\uparrow} \langle n_{\downarrow} \rangle + U \langle n_{\uparrow} \rangle n_{\downarrow} - U \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (2.94)$$

vereinfacht wird, so dass die Einteilchenenergie ϵ^f der Störstelle verschoben wird: $\epsilon^f \rightarrow \epsilon_{\text{MF},\sigma}^f = \epsilon^f + U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle$, wobei $\bar{\sigma}$ die gegensätzliche Spinausrichtung zu σ bezeichnet. In dieser Näherung ist die Einteilchen Greensche Funktion durch

$$G_{\sigma}^0(z) = \frac{1}{z - \epsilon_{\text{DFT},\bar{\sigma}}^f - \Delta(z)} = \frac{1}{z - \epsilon^f - U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle - \Delta(z)} \quad (2.95)$$

gegeben. Hier bezeichnet $\Delta(z) = \int d\omega \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{z - \omega}$ die komplexe Hybridisierungsfunktion mit der Kopplungsstärke $\Gamma(\omega) = \pi \rho(\omega) V^2$ und der Zustandsdichte $\rho(\omega)$ des Leitungsbandes. Für die NRG-Rechnungen werden die Parameter ϵ^f , U und $\Gamma(\omega)$ benötigt, wobei die Coulomb-Wechselwirkung U näherungsweise von der DFT berechnet wird. Die Energie ϵ^f und die Hybridisierung $\Gamma(\omega)$ werden unter Verwendung von U aus dem DFT Spektrum $\rho_{\text{DFT}}(\omega)$ berechnet. Die Greensche Funktion der DFT ergibt sich aus einer Hilbert-Transformation der PDOS:

$$G_{\text{DFT}}(z) = \frac{1}{\pi} \int d\epsilon \frac{\rho_{\text{DFT}}(\epsilon)}{z - \epsilon}. \quad (2.96)$$

Aus der Forderung $G_\sigma^0(z) = G_{\text{DFT}}(z)$ und einem Vergleich der Gleichungen (2.95) und (2.96) ergibt sich die komplexe Hybridisierungsfunktion $\Delta(z)$ zu

$$\Delta(z) = z - \epsilon_{\text{MF}} - G_{\text{DFT}}^{-1}(z), \quad (2.97)$$

woraus sich die Kopplungsfunktion $\Gamma(\omega) = \Im\Delta(-i0^+)$ berechnen lässt. Die Energie ϵ^f ergibt sich aus

$$\epsilon^f = \epsilon_{\text{MF},\sigma}^f - U\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle = \int \rho_{\text{DFT}}(\omega)\omega - U\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle, \quad (2.98)$$

mit $\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle$ aus Gleichung (2.93).

3. Tunneltheorie für die Analyse stark korrelierter Vielteilchensysteme mittels eines Rastertunnelmikroskops

3.1 Motivation und Einführung

In den letzten Jahren ist das Interesse an den magnetischen Eigenschaften von Nanostrukturen stark gestiegen [64–72], da Miniatur-Bauteile, basierend auf den Spinfreiheitsgraden einzelner Elementarteilchen, viele Anwendungsmöglichkeiten bieten und zum Beispiel als elementare Quantenbits für Quantencomputer [29–33] infrage kommen. Die vielversprechenden Möglichkeiten, die sich aus einer Kombination der traditionellen Elektronik mit der neuen Spintronik ergeben, führten zu intensiven Forschungen, mit dem Ziel die magnetischen Eigenschaften derartiger Nanostrukturen zu kontrollieren und zu schalten. Experimentell können die elektronischen und magnetischen Eigenschaften einzelner Atome [15–20] oder Moleküle [21–28, 73–76] die sich auf einer Oberfläche befinden mithilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM von engl.: scanning tunneling microscopy) untersucht werden und könnten als kleinste Einheit derartiger Bauteile dienen.

Die Rastertunnelspektroskopie (STS von engl.: scanning tunneling spectroscopy) ist eine etablierte Technik und die theoretischen Grundlagen sind gut verstanden [77, 78]. In der Regel wird eine strukturlose Zustandsdichte für die STM-Spitze angenommen und das STM in dem Tunnel-Regime betrieben, so dass die gemessene dI/dV Kurve proportional zu der lokalen Zustandsdichte (LDOS von engl.: local density of states) des Substrates ist. Unter Verwendung einer Spinpolarisierten STM-Spitze [79] ist es dann sogar möglich, eine spinabhängige LDOS experimentell zugänglich zu machen. Da Elektronen der STM-Spitze im Allgemeinen in verschiedene Orbitale des Substrates tunneln können, führt die quantenmechanische Interferenz dieser verschiedenen Kanäle [80] üblicherweise zu einer komplizierteren Fano-Resonanz [81] in dem Spektrum des STMs.

Neben der Fano-Interferenz sind weitere Wechselwirkungen zwischen den verschie-

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

denen Freiheitsgraden verantwortlich für das resultierende Spektrum der STM-Messung. Wenn es sich bei dem untersuchten System um ein magnetisches Atom oder Molekül auf einer metallischen Oberfläche handelt, wird die Interpretation des Spektrums durch den Kondo-Effekt zusätzlich erschwert. Der Kondo-Effekt, der ein Minimum des elektrischen Widerstandes in Metallen mit magnetischen Verunreinigungen [14,82] hervorruft, wurde experimentell auch an Quantenpunkten [83,84] und an Atomen und Molekülen auf Oberflächen [85–90] nachgewiesen. Die starken, inkohärenten magnetischen Streuprozesse der Leitungsbandelektronen an den lokalen Momenten [12,14] führen zu einer schmalen Kondo-Resonanz an der Fermi-Energie in der Spektralfunktion der jeweiligen Störstelle.

Molekulare Vibrationen stellen weitere Freiheitsgrade dar, die an die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Störstelle und des Substrates ankoppeln können. Die Analyse derartiger Phononen mittels des Tunneleffekts ist schon seit mehr als 50 Jahren möglich [91,92] und wurde beispielsweise dazu verwendet [93], die Funktion der Elektron-Phonon-Kopplung zu vermessen, welche in die Migdal-Eliashberg-Theorie der Supraleitung eingeht [94,95].

Während die lokale Zustandsdichte eines Atoms oder Moleküls durch elastische Tunnelprozesse zwischen der STM-Spitze und dem Substrat gemessen wird, sind unter Anwesenheit von molekularen Vibrationen auch inelastische Prozesse möglich. Bei diesen Prozessen kann ein tunnelndes Elektron durch Anregung oder Aufnahme eines Phonons Energie während des Tunnelprozesses abgeben beziehungsweise aufnehmen. Diese inelastischen Prozesse führen zu zusätzlichen Beiträgen in dem Spektrum der STM-Messung. Da experimentell nur eine Linearkombination aller Beiträge, welche aus unterschiedlichen Prozessen resultieren, gemessen werden kann, bedarf es einer theoretischen Analyse des Systems, um zwischen den einzelnen Anteilen unterscheiden zu können.

Das grundsätzliche Zusammenspiel des Kondo-Effekts und molekularer Vibrationen ist nur für den Fall gut verstanden, dass sowohl die Elektron-Phonon-Kopplung als auch die Energie der einzelnen Phononen klein gegenüber der Hybridisierung zwischen Molekül und Substrat ist [92,96–99]. Zwar können mit diesem Grenzfall bereits einige grundlegende Eigenschaften, wie die Existenz weiterer Resonanzen bei den Eigenenergien der Vibrationsmoden [100–109], verstanden werden, jedoch wird eine derartige Beschreibung problematisch, sobald das System durch die Bildung von Polaronen dominiert wird oder die Eigenenergie der Phononen die Größenordnung der Hybridisierung des Moleküls mit dem Substrat erreicht [96–98].

In diesem Kapitel wird eine Tunneltheorie für die Analyse stark korrelierter Vielteilchensysteme mittels eines Rastertunnelmikroskops abgeleitet, welche auch inelastische Prozesse, aufgrund von Elektron-Phonon-Kopplungen, beinhaltet und über die ursprüngliche Formulierung [91,92] hinausgeht. Die STM-Spitze und das zu untersuchende System werden zunächst als entkoppelt betrachtet, so dass beide Subsysteme vollständig durch die Greenschen Funktionen im Gleichgewicht charakterisiert sind.

Nachdem der Hamiltonoperator \hat{H}_T , der das Tunneln der Elektronen zwischen STM-Spitze und Substrat beschreibt, definiert wurde, kann die Form des Stromoperators unter Verwendung der Ladungserhaltung berechnet werden. Der Strom, der aus dem Einschalten von \hat{H}_T resultiert, kann dann in zweiter Ordnung der Tunnelmatrixelemente berechnet und vollständig durch die Greenschen Funktionen der Subsysteme im Gleichgewicht beschrieben werden. Diese Theorie, im Zusammenspiel mit einer Kombination aus der numerischen Renormierungsgruppenmethode (NRG) [38, 52] und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [110] für die Berechnung der Greenschen Funktionen, bietet ein starkes theoretisches Konzept für die Beschreibung von STM-Experimenten und bietet die Möglichkeit bestimmte Strukturen in den Spektren auf ganz bestimmte physikalische Prozesse zurückzuführen.

Nachdem das theoretische Konzept vollständig abgeleitet wurde, werden die Stärken und Möglichkeiten dieses Formalismus, durch den Vergleich mit experimentellen Daten, demonstriert. Bei diesem Experiment handelt es sich um ein System, bestehend aus Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) Molekülen auf einer Silber-Ag(111)-Oberfläche. STM-Spektren ähnlicher Systeme, wie PTCDA/Ag(111) [61, 62, 111, 112] und PTCDA-Au-Komplexe auf einer Au(111)-Oberfläche [21, 63] konnten bereits mittels einer Kombination aus DMFT und NRG reproduziert werden, ohne dass inelastische Prozesse aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt wurden. Obwohl sich die NTCDA- und PTCDA-Moleküle in ihrer Struktur sehr ähneln, können die experimentellen Spektren des NTCDA/Ag(111) Komplexes nicht mittels derselben Theorie erklärt werden, welche für NTCDA eine zu große Kondo-Temperatur vorhersagt und spezielle Resonanzen in dem Spektrum nicht erklären kann. Das System NTCDA/Ag(111) bietet sich daher optimal an, die erweiterte Theorie zu testen.

Das Kapitel ist folgendermaßen gegliedert: In Abschnitt 3.2.1 wird die Herleitung des STM-Tunnelstroms für eine beliebige Probe (ohne Spezifikation des Hamiltonoperators der Probe) vorgestellt. Um diese Theorie auf das NTCDA/Ag(111)-Komplex anzuwenden, wird in Abschnitt 3.2.2 der Hamiltonoperator der Probe spezifiziert und das Experiment in Abschnitt 3.3 vorgestellt. In Abschnitt 3.4 wird die Tunneltheorie schließlich auf den NTCDA/Ag(111)-Komplex angewandt und DMFT+NRG-Rechnungen für die differentielle Leitfähigkeit werden mit den STM-Messungen verglichen. Das Kapitel endet mit einer kurzen Zusammenfassung in Abschnitt 3.5

Die folgenden Ergebnisse und Abbildungen in diesem Kapitel wurden bereits in [113] veröffentlicht und werden im Folgenden noch einmal ausführlich dargestellt.

3.2 Theorie

Um die Messung eines Rastertunnelspektrums mathematische zu modellieren, wird der experimentelle Aufbau in zwei Teilsysteme unterteilt und eine Kopplung dieser Teilsysteme betrachtet. Eine schematische Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.1

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

dargestellt. In dem Hamiltonoperator

$$H = H_{\text{tip}} + H_S + H_T \quad (3.1)$$

beschreibt H_{tip} die STM-Spitze (engl.: STM tip) und H_S die zu untersuchende Probe (engl.: sample) H_S , welche das Substrat-Molekül-Komplex enthält. Das Tunneln der Elektronen zwischen der STM-Spitze zu der Probe wird in H_T berücksichtigt. Um

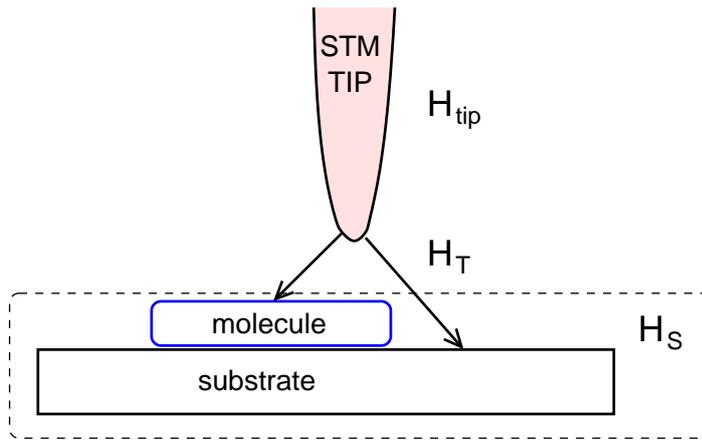


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer STM-Messung. Die Probe, welche das Substrat-Molekül-Komplex enthält, koppelt an eine STM-Spitze. Die Pfeile zwischen STM-Spitze und Probe stellen zwei mögliche Tunnelprozesse eines Elektrons dar. Diese Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

einen möglichst allgemeinen Ausdruck für den Tunnelstrom I zwischen STM-Spitze und Probe abzuleiten, wird die Probe im Folgenden zunächst nicht weiter spezifiziert, so dass beliebig starke Korrelationseffekte und Elektron-Phonon-Kopplungen innerhalb der Probe erlaubt sind. Die STM-Spitze hingegen wird durch ein freies, nichtwechselwirkendes Elektronengas

$$H_{\text{STM}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}, \quad (3.2)$$

approximiert, wobei $c_{\vec{k}\sigma}^{(\dagger)}$ ein Elektron mit Spin σ und Energie $\epsilon_{\vec{k}}$ in der STM-Spitze vernichtet (erzeugt). Im Prinzip können auch mehrere Leitungsbänder $\epsilon_{\vec{k}\sigma,\alpha}$ betrachtet werden, hierauf wird im Folgenden jedoch verzichtet.

Da die STM-Spitze im Tunnel-Regime betrieben wird, in dem kapazitive Wechselwirkungen der Elektronen zwischen STM-Spitze und Probe vernachlässigt werden können [114], wird der Anteil H_T ausschließlich durch Einteilchenprozesse approximiert. Trotz dieser und der vereinfachenden Annahme nichtwechselwirkender Elektronen für

die STM-Spitze sind die relevanten Matrixelemente

$$T_{\mu,\vec{k}}^{\sigma\sigma'} = {}_{\text{tip}}\langle\vec{k}\sigma|H_{\text{T}}|\mu\sigma'\rangle_{\text{S}}, \quad (3.3)$$

welche den Tunnelprozess eines Elektrons zwischen der STM-Spitze und dem Proben-Orbital μ beschreiben, nicht bekannt und hängen stark von den Details der STM-Spitze ab. Aus diesem Grund werden die Annahmen von Tersoff und Hamann [78] verwendet, welche die Elektronen der STM-Spitze durch ebene Wellen beschreiben, so dass die Matrixelemente zu

$$T_{\mu,\vec{k}}^{\sigma\sigma'} \approx a_{\vec{k}} t_{\mu}^{\sigma\sigma'} = a_{\vec{k}} {}_{\text{tip}}\langle 0\sigma|H_{\text{T}}|\mu\sigma'\rangle_{\text{S}} \quad (3.4)$$

faktorisieren. Hier bezeichnet $|0\sigma\rangle$ einen Zustand der STM-Spitze, welcher durch den Operator

$$c_{0\sigma}^{\dagger} = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \quad (3.5)$$

erzeugt wird und als fiktives Orbital, welches an die Probe koppelt, interpretiert werden kann. Die Entwicklungskoeffizienten $a_{\vec{k}}$ sind dann entscheidend, wenn die Zustandsdichte der STM-Spitze eine starke Energieabhängigkeit besitzt, wovon im Folgenden nicht ausgegangen wird.

Es werden nur spindigonale Matrixelemente $t_{\mu}^{\sigma\sigma'} = t_{\mu\sigma}\delta_{\sigma\sigma'}$ betrachtet und falls zusätzlich beide Subsysteme paramagnetisch sind, gilt außerdem $t_{\mu\sigma} = t_{\mu\bar{\sigma}}$. Für den Anteil des Hamiltonoperators, der die Kopplung der beiden Subsysteme beschreibt, ergibt sich demnach

$$H_{\text{T}} = \sum_{\mu\vec{k}\sigma\sigma'} \left(T_{\mu\vec{k}}^{\sigma\sigma'} d_{\mu\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}\sigma'} + h.c. \right) \approx \sum_{\mu\sigma} \left(t_{\mu\sigma} d_{\mu\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + h.c. \right). \quad (3.6)$$

Hier bezeichnet $d_{\mu}^{(\dagger)}$ den Vernichtungsoperator (Erzeugungsoperator) eines Elektrons im lokalisierten Orbital μ der Probe. Welche dieser Orbitale im Nachhinein berücksichtigt werden müssen, hängt von der STM-Spitze sowie der Probe selbst ab. Sobald mehr als ein Tunnelmatrixelement betrachtet wird, kann die quantenmechanische Interferenz dieser Tunnelprozesse zu einer Fano-Resonanz [80] führen.

Unter Verwendung dieser Kopplung kann der herkömmliche Tunnelstrom für STM-Messungen abgeleitet werden. In den Fällen, in denen molekulare Vibrationen innerhalb der Probe relevant sind, muss jedoch die Änderung der Tunnel-Matrixelemente, aufgrund des sich ändernden Abstandes zu der STM-Spitze, berücksichtigt werden. Wird angenommen, dass die Orbitale der STM-Spitze selbst nicht schwingen, das Molekül jedoch einige Eigenmoden ν besitzt, welche die molekularen Orbitale deformieren, so ändert sich das Tunnelmatrixelement exponentiell als Funktion dieser Auslenkungen.

Um diese exponentielle Abhängigkeit zu erfassen, werden die Tunnelmatrixelemente durch

$$t_{\mu\sigma} \rightarrow t_{\mu\sigma} \left(\vec{R}_\mu \right) \approx t_{\mu\sigma}^0 e^{f_\mu(X_\nu)} \quad (3.7)$$

modelliert, wobei $t_{\mu\sigma}^0$ das Tunnelmatrixelement im Gleichgewicht bezeichnet. Die Funktion $f_\mu(X_\nu)$ hängt von der Superposition aller dimensionsloser Auslenkungsoperatoren $X_\nu = b_\nu + b_\nu^\dagger$ der jeweiligen Eigenmoden ab. Weil starke Korrelationen und Elektron-Phonon-Kopplungen innerhalb der Probe zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsposition $x_{\nu 0} = \langle X \rangle$ des nichtwechselwirkenden Problems führen können [97, 98], wird Gleichung (3.7) in erster Ordnung um $X'_\nu = X_\nu - x_{\nu 0}$ entwickelt, so dass sich

$$t_{\mu\sigma} \left(\vec{R}_\mu \right) \approx t_{\mu\sigma}^0 \left(1 + \sum_\nu \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} X'_\nu \right) \quad (3.8)$$

ergibt, wobei $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ die Änderung des Tunnelmatrixelementes zu dem Orbital μ , durch die Anregung einer molekularen Vibrationsmode ν , parametrisiert. Es ist zu beachten, dass $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ keinen direkten Zusammenhang zu der Stärke einer möglichen Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe besitzt. Im Folgenden wird zunächst $x_{\nu 0} = 0$ angenommen, so dass $X'_\nu = X_\nu$ gilt, der allgemeine Fall, $x_{\nu 0} \neq 0$, wird dann im Anschluss diskutiert.

Für die weiteren Rechnungen wird die Kopplung der beiden Subsysteme H_{STM} und H_{S} also durch

$$\hat{H}_{\text{T}} = \sum_{\mu\nu\sigma} t_{\mu\sigma}^0 \left((1 + \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} X_\nu) d_{\mu\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + h.c. \right) \quad (3.9)$$

modelliert.

3.2.1 Der STM-Tunnelstrom

Wird angenommen, dass die Kopplung H_{T} beider Subsysteme die kleinste Energieskala definiert und zum Zeitpunkt t_0 eingeschaltet wird, so kann der Tunnelstrom $I(t)$ für alle Zeiten $t > t_0$ als Erwartungswert des zeitabhängigen Stromoperators $I(t) = \langle \hat{j}(t) \rangle$ berechnet werden. Dieser Stromoperator beschreibt die zeitliche Änderung der elektrischen Ladung \hat{Q}_{tip} der STM-Spitze und kann daher durch die Heisenbergsche Bewegungsgleichung bestimmt werden. Unter Verwendung des Teilchenzahloperators \hat{N}_{tip} und $\hat{Q}_{\text{tip}} = e\hat{N}_{\text{tip}}$ ergibt sich

$$\hat{j} = \frac{d\hat{Q}_{\text{tip}}}{dt} = i \frac{e}{\hbar} [\hat{H}, \hat{N}_{\text{tip}}]. \quad (3.10)$$

Da die entkoppelten Subsysteme $H_0 = H_{\text{STM}} + H_{\text{S}}$, des Hamiltonoperators aus Gleichung (3.1), mit dem Teilchenzahloperator \hat{N}_{tip} kommutieren, wird ausschließlich durch H_{T} ein Beitrag zum Stromoperator generiert, und Gleichung (3.10) vereinfacht sich weiter zu

$$\hat{j} = i \frac{e}{\hbar} [\hat{H}_{\text{T}}, \hat{N}_{\text{tip}}] = i \frac{e}{\hbar} \sum_{\mu\sigma} t_{\mu\sigma}(\vec{R}_{\mu}) \left(d_{\mu\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} - c_{0\sigma}^{\dagger} d_{\mu\sigma} \right). \quad (3.11)$$

Bei dem letzten Umformungsschritt von Gleichung (3.11) wurde angenommen, dass die Matrixelemente $t_{\mu\sigma}(\vec{R}_{\mu})$ reell sind, was immer mithilfe einer geeigneten Eichtransformation gewährleistet werden kann.

Für den zeitabhängigen Stromoperator ergibt sich

$$I(t) = \langle \hat{j}(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}_0 e^{i\hat{H}(t-t_0)} \hat{j} e^{-i\hat{H}(t-t_0)}], \quad (3.12)$$

was im Wechselwirkungsbild, mit $j_{\text{W}}(t) = \exp[i\hat{H}_0(t-t_0)] \hat{j} \exp[-i\hat{H}_0(t-t_0)]$, zu

$$I(t) = \langle \hat{U}^{\dagger}(t) \hat{j}_{\text{W}}(t) \hat{U}(t) \rangle_0 \quad (3.13)$$

umgeschrieben werden kann, wobei $\hat{U}(t)$ den Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(t) = \exp[i\hat{H}_0(t-t_0)] \exp[-i\hat{H}(t-t_0)] = \exp[-i\hat{H}_{\text{T}}(t-t_0)] \quad (3.14)$$

bezeichnet. Unter Verwendung von H_{T} im Wechselwirkungsbild,

$$\hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t) = \exp[i\hat{H}_0(t-t_0)] \hat{H}_{\text{T}} \exp[-i\hat{H}_0(t-t_0)], \quad (3.15)$$

kann die Bewegungsgleichung für den Zeitentwicklungsoperator

$$\partial_t \hat{U}(t) = -i\hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t) \hat{U}(t), \quad (3.16)$$

mithilfe der Dyson-Reihe des Zeitentwicklungsoperators formal integriert werden

$$\hat{U}(t) = 1 - i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t') \hat{U}(t') = T e^{-i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t')}, \quad (3.17)$$

wobei T den Zeitordnungsoperator darstellt. Durch Entwickeln von $U(t)$ bis zur ersten Ordnung in H_{T} und unter Vernachlässigung aller Terme der Ordnung $O(t_m^3)$, wobei t_m das größte Tunnel-Matrixelement $t_{\mu\sigma}$ bezeichnet, ergibt sich

$$\begin{aligned} I(t) &= \langle \hat{U}^{\dagger}(t) \hat{j}_{\text{W}}(t) \hat{U}(t) \rangle_0 \\ &\approx \left\langle \left(1 + i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t') \right) \hat{j}_{\text{W}}(t) \left(1 - i \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t') \right) \right\rangle_0 + O(t_m^3) \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$= i \int_{t_0}^t dt' \left[\langle \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t') \hat{j}_{\text{W}}(t) \rangle_0 - \langle \hat{j}_{\text{W}}(t) \hat{H}_{\text{T}}^{\text{W}}(t') \rangle_0 \right] + O(t_m^3). \quad (3.19)$$

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

Da $\langle \hat{H}_T^W(t') \hat{j}_W(t) \rangle_0 = \langle \hat{j}_W(t) \hat{H}_T^W(t') \rangle_0^*$ gilt, ist Gleichung (3.19), wie zu erwarten, eine rein reelle Größe.

Einsetzen des Stromoperators aus Gleichung (3.11) und der Kopplung H_T aus Gleichung (3.9) liefert für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_T^W(t') \hat{j}_W(t) \rangle_0 = & \sum_{\mu\sigma\mu'\sigma'} \left[t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma'} \left\langle \left(d_{\mu'\sigma'}^\dagger(t) c_{0\sigma'}(t) - c_{0\sigma'}^\dagger(t) d_{\mu'\sigma'}(t) \right) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \left(1 + \sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu}(t') \right) \left(1 + \sum_{\nu'} \lambda_{\mu'\nu'}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu'}(t) \right) \left(d_{\mu\sigma}^\dagger(t') c_{0\sigma}(t') + c_{0\sigma}^\dagger(t') d_{\mu\sigma}(t') \right) \right\rangle_0 \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Alle Erwartungswerte $\langle \hat{A} \rangle_0 = \text{Tr} \left[\hat{\rho}_0 \hat{A} \right]$ werden bezüglich der beiden entkoppelten Subsysteme H_{STM} und H_S berechnet, so dass der Dichteoperator $\hat{\rho}_0$ im thermischen Gleichgewicht in zwei unabhängige Anteile $\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}_{\text{tip}} \hat{\rho}_S$ mit

$$\hat{\rho}_S = \frac{1}{Z_S} e^{-\beta(\hat{H}_S - \mu_S \hat{N}_S)} \quad (3.21)$$

$$\hat{\rho}_{\text{tip}} = \frac{1}{Z_{\text{tip}}} e^{-\beta(\hat{H}_{\text{tip}} - \mu_{\text{tip}} \hat{N}_{\text{tip}})}. \quad (3.22)$$

faktoriert. Hier wurden die beiden chemischen Potentiale μ_S und μ_{tip} der jeweiligen Subsysteme eingeführt. Wenn eine Spannung V angelegt wird, so führt dies zu einer endlichen Differenz $\mu_{\text{tip}} - \mu_S = eV$. Da sowohl \hat{H}_{tip} und \hat{H}_S als auch die jeweiligen Dichteoperatoren kommutieren, faktorisieren die Erwartungswerte in Produkte von Erwartungswerten bezüglich der beiden Subsysteme und es ergibt sich schlussendlich

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_T^W(t') \hat{j}_W(t) \rangle_0 = & \sum_{\mu\mu'\sigma} t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \left\langle \left(1 + \sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu}(t') \right) \left(1 + \sum_{\nu'} \lambda_{\mu'\nu'}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu'}(t) \right) d_{\mu\sigma}(t') d_{\mu'\sigma}^\dagger(t) \right\rangle_0 \left\langle c_{0\sigma}^\dagger(t') c_{0\sigma}(t) \right\rangle_0 \\ & - \sum_{\mu\mu'\sigma} t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \left\langle \left(1 + \sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu}(t') \right) \left(1 + \sum_{\nu'} \lambda_{\mu'\nu'}^{\text{tip}} \hat{X}_{\nu'}(t) \right) d_{\mu\sigma}^\dagger(t') d_{\mu'\sigma}(t) \right\rangle_0 \left\langle c_{0\sigma}(t') c_{0\sigma}^\dagger(t) \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Die bosonischen Auslenkungsoperatoren \hat{X}_{ν} und die Operatoren der molekularen Orbitale $d_{\mu\sigma}$ werden im Allgemeinen nicht faktorisieren, da eine starke Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe berücksichtigt wird. Außerdem ist anzumerken, dass in Gleichung (3.23) Erwartungswerte vom Typ $\langle d_{\mu\sigma}^\dagger d_{\mu'\sigma}^\dagger \rangle_0$ weggelassen wurden aber für den Fall einer supraleitenden Probe ebenfalls berücksichtigt werden müssen, so dass die Herleitung des Josephson Stroms von Ambegaokar und Baratoff [115] reproduziert werden kann.

Gleichung (3.23) kann in zwei Anteile geteilt werden, von denen einer alle Terme für $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} = 0$ enthält, welche als elastische Beiträge zu dem Tunnelstrom aufgefasst werden. Die übrigen Terme führen demnach zu den inelastischen Anteilen, so dass sich der gesamte Tunnelstrom aus der Summe der elastischen und der inelastischen Beiträge

$$I_{\text{tot}} = I_{\text{el}} + I_{\text{inel}} \quad (3.24)$$

ergibt.

Um Gleichung (3.23) und damit den Tunnelstrom explizit auszurechnen, werden die auftretenden Greenschen Funktionen in dem Frequenzraum behandelt:

$$\langle d(t')d^\dagger(t) \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\pi} \Im G_{d,d^\dagger}(\omega - i0^+) f(\omega) e^{-i\omega(t-t')}. \quad (3.25)$$

Wie üblich bezeichnet $G_{A,B}(z)$ dabei die Greensche Funktion für das Gleichgewicht [116] und $f(\omega) = [\exp(\beta\omega) + 1]^{-1}$ ist die Fermi-Funktion.

3.2.1.1 Der elastische Tunnelstrom

Da im Experiment der asymptotische Gleichgewichtstunnelstrom (engl.: steady state current) gemessen wird, kann der Limes $t_0 \rightarrow -\infty$ durchgeführt, und der Strom zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnet werden. Gleichung (3.19) liefert für $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} = 0$ den etablierten Ausdruck für den elastischen Tunnelstrom [80],

$$I_{\text{el}}(t = 0) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{\sigma,\text{tip}}(\omega) \tau_{\sigma}^{(0)}(\omega) [f_{\text{tip}}(\omega) - f_S(\omega)], \quad (3.26)$$

mit $f_{\text{tip}}(\omega) = f(\omega - eV)$ und $f_S(\omega) = f(\omega)$. Dabei ist

$$\tau_{\sigma}^{(0)}(\omega) = \sum_{\mu\mu'}^M t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(\omega - i\delta) \quad (3.27)$$

die Transmissionsfunktion von der STM-Spitze zu der Probe, und $\rho_{\sigma,\text{STM}}$ bezeichnet die Zustandsdichte der STM-Spitze,

$$\rho_{\sigma,\text{tip}}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im G_{c_{0\sigma}, c_{0\sigma}^\dagger}(\omega - i\delta). \quad (3.28)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Notation $\rho_{A,B}(\omega) = \Im G_{A,B}(\omega - i\delta)/\pi$ für die Spektralfunktion der Greenschen Funktion bezüglich der Operatoren A und B verwendet. Die Transmissionsfunktion $\tau_{\sigma}^0(\omega)$ ergibt sich damit aus der Greenschen Funktion $G_{A,A^\dagger}^{\sigma}(\omega)$ der Operatoren $A_{\sigma} = \sum_{\mu} t_{\mu\sigma} d_{\mu\sigma}$. Wie sich zeigen wird, lassen sich auf diese Art und Weise alle Beiträge des Tunnelstroms in der selben Form, mit unterschiedlichen Operatoren A_{σ} , schreiben.

Üblicherweise besitzt die STM-Spitze in dem Energie- (Spannungs-) Intervall, welches betrachtet wird, eine flache, energieunabhängige Zustandsdichte $\rho_{\sigma,\text{tip}}$. In diesem Fall kann $\rho_{\sigma,\text{tip}}$ in Gleichung (3.26) vor das Integral gezogen werden und trägt damit nur zu dem Vorfaktor des Tunnelstroms bei. Wird neben dem Tunnelmatrizelement $t_{0\sigma}$, zu dem molekularen Orbital $d_{0\sigma}$, noch mindestens ein weiterer Tunnelkanal zu einem lokalen Orbital des Substrates $d_{1\sigma}$ betrachtet, so entsteht eine Fano-Resonanz [81] durch die quantenmechanische Interferenz der verschiedenen Tunnelkanäle.

3.2.1.2 Der inelastische Tunnelstrom

Der Beitrag zum inelastischen Tunnelstrom kann nochmals, bezüglich der Ordnung der Elektron-Phonon-Kopplung, in zwei Anteile unterteilt werden. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die inelastischen Beiträge durch eine Absorption oder eine Emission eines Photons während des Tunnelprozesses entstehen, während die Streuprozesse der Elektronen innerhalb der Probe in dem elastischen Anteil enthalten sind.

Werden nur die Terme in erster Ordnung in $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ betrachtet, so ergibt sich aus Gleichung (3.19) für den Tunnelstrom

$$I_{\text{inel}}^{(1)} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{\sigma,\text{tip}}(\omega) \tau_{\sigma}^{(1)}(\omega) [f_{\text{tip}}(\omega) - f_S(\omega)]. \quad (3.29)$$

Die Transmissionsfunktion $\tau_{\sigma}^{(1)}(\omega)$ ist dabei erneut durch die Spektralfunktion der Greenschen Funktion zusammengesetzter Operatoren gegeben

$$\begin{aligned} \tau_{\sigma}^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \Im G_{d\sigma}^{(1)}(\omega - i\delta) \\ &= \sum_{\mu\mu'} t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \left(\sum_{\nu} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\nu} \lambda_{\mu'\nu}^{\text{tip}} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im G_{d_{\mu\sigma}, \hat{X}_{\nu} d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta) \right). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Für den Fall $\langle X_{\nu} \rangle = 0$ besagt die Summenregel

$$\langle [X_{\nu} d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}] \rangle = \langle X_{\nu} \rangle \delta_{\mu\mu'} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\pi} \Im G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta), \quad (3.31)$$

dass das Spektrum von $\frac{1}{\pi} \Im G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta)$ entweder gleichermaßen positive und negative spektrale Beiträge besitzt, oder das Spektrum selbst ist exakt Null. Gibt es keine Kopplung der Phononen und der Elektronen innerhalb der Probe, so ist Letzteres der Fall. Für eine endliche Kopplung werden jedoch endliche Beiträge entstehen.

In zweiter Ordnung in $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ beinhaltet der inelastische Tunnelstrom,

$$I_{\text{inel}}^{(2)} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_{\sigma, \text{tip}}(\omega) \tau_{\sigma}^{(2)}(\omega) [f_{\text{tip}}(\omega) - f_S(\omega)] \quad (3.32)$$

die Transmissionsfunktion

$$\begin{aligned} \tau_{\sigma}^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \Im G_{d\sigma}^{(2)}(\omega - i\delta) \\ &= \sum_{\mu\mu'}^M t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \times \sum_{\nu\nu'}^{N_{\nu}} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \lambda_{\mu'\nu'}^{\text{tip}} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, \hat{X}_{\nu'} d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Der inelastische Beitrag zu dem gesamten Tunnelstrom bis zu der zweiten Ordnung in $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ ergibt sich aus $I_{\text{inel}} = I_{\text{inel}}^{(1)} + I_{\text{inel}}^{(2)}$.

Im Grenzfall einer verschwindenden Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe faktorisiert die Greensche Funktion $G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, \hat{X}_{\nu'} d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(t)$, welche in Gleichung (3.33) im Frequenzraum auftritt, in der Zeitdomäne in ein Produkt der Elektronen- und Phononen-Propagatoren

$$G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, \hat{X}_{\nu'} d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(t) = G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(t) G_{\hat{X}_{\nu}, \hat{X}_{\nu'}}(t) \delta_{\nu\nu'}. \quad (3.34)$$

Daher ergibt sich die Transmissionsfunktion $\tau_{\sigma}^{(2)}$ beziehungsweise die zusammengesetzte Greensche Funktion $G_{\hat{X}_{\nu} d_{\mu\sigma}, \hat{X}_{\nu'} d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - i\delta)$ im Frequenzraum aus einer Faltung der beiden einzelnen Propagatoren (3.34). Mit der Bose-Funktion $g(\omega) = [\exp(\beta\omega) - 1]^{-1}$ lautet die Transmissionsfunktion im Grenzfall einer verschwindenden Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe [117]

$$\begin{aligned} \tau_{\sigma}^{(2)}(\omega) &= \sum_{\mu\mu'\nu} t_{\mu\sigma} t_{\mu'\sigma} \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} \lambda_{\mu'\nu'}^{\text{tip}} \left[\rho_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega - \omega_{\nu})(g(\omega_{\nu}) + f_S(\omega_{\nu} - \omega)) \right. \\ &\quad \left. + \rho_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^{\dagger}}(\omega + \omega_{\nu})(g(\omega_{\nu}) + f_S(\omega_{\nu} + \omega)) \right]. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Eingesetzt in Gleichung (3.32) kann damit der Tunnelstrom in [118] reproduziert werden.

Tunneln die Elektronen der STM-Spitze lediglich in das molekulare Orbital und wird nur eine eine einzige Mode mit Frequenz ω_0 berücksichtigt, so lässt sich die Struktur der Transmissionsfunktion $\tau_{\sigma}^{(2)}(\omega)$ gut veranschaulichen. Für tiefe Temperaturen $\beta\omega_0 \gg 1$ kann die Bose-Funktion ignoriert werden und die Fermi-Funktionen dominieren. Die Zustandsdichte des molekularen Orbitals $\rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)$ wird bei $\omega = 0$ geteilt und zu $\pm\omega_0$ verschoben. Die resultierenden Sprünge in der differentiellen Leitfähigkeit $dI/dV \propto \sum_i \tau_{\sigma}^{(i)}$, bei $\pm\omega_0$, sind typische Merkmale für inelastische Beiträge zu

dem STM-Tunnelstrom [119]. Besitzt die molekulare Zustandsdichte selbst eine starke Energieabhängigkeit, in Form einer scharfen Resonanz der Breite Γ bei $\omega = 0$, so entstehen demnach 'Kopien' der geteilten Resonanz bei den Frequenzen $\pm\omega_0$, als Folge der Absorptions- und Emissionsprozesse.

Diese Eigenschaften des Tunnelstroms entstehen aufgrund des sich ändernden Abstandes zwischen STM-Spitze und Molekül durch die Vibrationsmoden. Wird die Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe signifikant, so gilt die Näherung der faktorisierten Propagatoren in Gleichung (3.34) nicht, und die vollständige Greensche Funktion muss berücksichtigt werden.

3.2.1.3 Zusammenfassung der Tunneltheorie

Der abgeleitete STM-Tunnelstrom enthält verschiedene etablierte Grenzfälle der Literatur [92, 107, 117, 119–121]. Dabei wurde die Probe nicht spezifiziert, so dass insbesondere die Stärke der elektronischen Korrelationen und die der Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb dieser Probe nicht auf ein bestimmtes Regime beschränkt ist. Als Input werden ausschließlich Greensche Funktionen benötigt, die sich mithilfe des Proben-Hamiltonoperators H_S , in Abwesenheit der STM-Spitze, berechnen lassen.

Die Theorie gilt im Tunnel-Regime der STM-Spitze und beschränkt sich auf Einteilchenmatrixelemente, die das Tunneln zwischen der STM-Spitze und der Probe beschreiben. Außerdem wurde angenommen, dass die Auslenkung des molekularen Orbitals aus dessen Ruhelage klein ist, so dass eine lineare Entwicklung des Tunnelmatrixelementes in der Auslenkung gerechtfertigt ist.

Neben der qualitativen Berechnung des STM-Tunnelstroms ermöglicht die Theorie eine systematische Unterscheidung zwischen elastischen und inelastischen Beiträgen. Die elastischen Beiträge entstehen durch Prozesse, bei denen der Ladungsaustausch keinen Energieaustausch benötigt, während die inelastischen Beiträge durch die zusätzliche Emission oder Absorption eines Phonons mit endlicher Energie entstehen.

3.2.2 Modellierung des Substrat-Molekül Komplexes

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde der STM-Tunnelstrom hergeleitet, ohne die Probe genauer zu spezifizieren. Für die explizite Anwendung muss der Hamiltonoperator H_S , welcher die Probe modelliert und damit die Greenschen Funktionen, welche in den Tunnelstrom eingehen, genauer spezifiziert werden. Um sowohl die elastischen als auch inelastischen Beiträge des Tunnelstroms beschreiben zu können, setzt sich der Hamiltonoperator der Probe aus drei Anteilen zusammen

$$\hat{H}_S = \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{e-ph}}. \quad (3.36)$$

\hat{H}_e beinhaltet die rein elektronischen Freiheitsgrade, \hat{H}_{ph} beschreibt die Vibrationsmoden, also den Anteil der Phononen, und $\hat{H}_{\text{e-ph}}$ modelliert die resultierende Elektron-

Phonon-Kopplung.

3.2.2.1 Der elektronische Anteil

Für den elektronischen Anteil \hat{H}_e wird angenommen, dass nur ein molekulares Orbital relevant für die spektralen Eigenschaften des STM-Tunnelstroms sind, weshalb das Einstörstellen-Anderson-Modell (SIAM von engl.: single impurity Anderson model) verwendet werden kann

$$\hat{H}_e = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_{d\sigma} n_{\sigma}^d + U n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + d_{0\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}). \quad (3.37)$$

$c_{\vec{k}\sigma}^{(\dagger)}$ vernichtet (erzeugt) dabei ein effektives Substratelektron mit Energie $\epsilon_{\vec{k}\sigma}$, Impuls \vec{k} und Spin σ , während $d_{0\sigma}^{(\dagger)}$ ein Elektron in dem lokalen Orbital mit Energie $\epsilon_{d\sigma}$ vernichtet (erzeugt). U bezeichnet die Coulomb Abstoßung der Elektronen des lokalen Orbitals mit entgegengesetztem Spin und der letzte Term in Gleichung (3.37) beschreibt die Hybridisierung von dem Substrat mit dem lokalen Orbital. Das Subskript 0 bei den Operatoren des einzigen molekularen Orbitals deutet an, dass es in dem Hamiltonoperator \hat{H}_T , in Gleichung (3.9), als $\mu = 0$ Orbital zu betrachten ist.

Für eine realistische Beschreibung muss das SIAM auf die Ergebnisse einer atomistischen Simulation des betrachteten Substrat-Molekül-Komplexes abgebildet werden. In diesem Zusammenhang spielt die projizierte Zustandsdichte (PDOS von engl.: projected density of states) des lokalen Orbitals, welche von einer Kombination der DFT und einer Vielteilchenstörungstheorie (MBPT von engl.: many-body perturbation theory) [110] berechnet wird, eine entscheidende Rolle, weil die Molekularfeldnäherung der Greenschen Funktion des lokalen Orbitals,

$$G_d^0(z) = [z - \epsilon_{d\sigma} - U n_{-\sigma} - \Delta(z)]^{-1}, \quad (3.38)$$

verwendet werden kann, um sowohl $\epsilon_{d\sigma}$ als auch die Hybridisierungsfunktion $\Delta(z)$ [61, 63] zu bestimmen. Letztere ist im Rahmen des SIAMs über

$$\Delta(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}}|^2}{z - \epsilon_{\vec{k}\sigma}} \quad (3.39)$$

definiert und dient als Input für eine vollständige NRG-Rechnung [52]. Für weitere Details bezüglich der Kombination der NRG und der DFT sei nochmals auf Abschnitt 2.7 verwiesen.

Falls keine Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt wird, so ist der Einfluss des Substrates auf das lokale Orbital vollständig durch $\Delta(z)$ festgelegt und rechtfertigt damit die Annahme eines effektiven Einbandmodells für das Substrat [54]. Die Greenschen Funktionen, welche für die Auswertung des elastischen Tunnelstroms in Gleichung

(3.26) benötigt werden, können mithilfe der NRG [56, 57, 122, 123] berechnet werden. Wenn das lokale Orbital nahezu einfach besetzt ist, dann beschreibt die exakte Lösung des Problems den Kondo-Effekt [38, 41, 42].

3.2.2.2 Die Elektron-Phonon-Kopplung

Der Anteil \hat{H}_{ph} , der die N_ν unabhängigen Vibrationsmoden des Moleküls beschreibt, ist durch

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\nu=0}^{N_\nu-1} \omega_\nu b_\nu^\dagger b_\nu, \quad (3.40)$$

gegeben, wobei ein Phonon der Mode ν durch den Operator $b_\nu^{(\dagger)}$ vernichtet (erzeugt) wird. Auch ohne einer Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe ist dieser Term relevant, da jede Mode ν im Prinzip das Tunnel-Matrixelement beeinflussen kann und damit zu inelastischen Beiträgen im Tunnelstrom führt.

Zuletzt wird auch noch die Kopplung der Elektronen und der Phononen betrachtet. Während im Prinzip alle N_ν Vibrationsmoden an die Elektronen innerhalb der Probe koppeln können, wird im Folgenden lediglich eine einzige Mode für die Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt, um die Anzahl der freien Parameter möglichst gering zu halten. Daher bezeichnet ω_0 immer die Eigenfrequenz der ungestörten Mode, die in der NRG berücksichtigt wurde, während sich ω_ν ($\nu > 0$) auf Eigenfrequenzen bezieht, die nicht an der Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe teilnehmen, aber dennoch zu einem inelastischen Beitrag führen. Für die Berechnung der elektronischen Eigenschaften der Probe in Abwesenheit der STM-Spitze müssen diese Moden nicht berücksichtigt werden. Es wird angenommen, dass die Elektron-Phonon-Kopplung durch den erweiterten Holstein-Hamiltonoperator

$$H_{\text{e-ph}} = \lambda_d \hat{X}_0 \left(\sum_{\sigma} d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} - n_{d0} \right) + \lambda_c \hat{X}_0 \left(\sum_{\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} - n_{c0} \right) \quad (3.41)$$

approximiert werden kann. Zusätzlich zu der üblichen Holstein-Kopplung λ_d , welche die Phononen und die elektronischen Freiheitsgrade des lokalen molekularen Orbitals $d_{0\sigma}$ koppelt, wird eine weitere Kopplung der Phononen an das effektive, lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$ betrachtet, welches mit dem molekularen Orbital hybridisiert. Der Vernichtungsoperator von diesem effektiven Substratorbital lässt sich in Gleichung (3.37) ablesen und lautet

$$c_{0\sigma} = \frac{1}{\bar{V}} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}, \quad (3.42)$$

$$\bar{V}^2 = \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2. \quad (3.43)$$

Dieser Operator und der dazugehörige Erzeugungsoperator $c_{0\sigma}^\dagger$ erfüllen die fermionischen Antikommutatorrelationen per Konstruktion. $\hat{X}_0 = b_0^\dagger + b_0$ bezeichnet den dimensionslosen Auslenkungsoperator der Phonon-Mode ω_0 . Die unkonventionelle Holstein-Kopplung λ_c wird eingeführt, da das molekulare Orbital aufgrund der Deformation durch die Phononen-Mode periodisch auf die Oberfläche des Substrates gedrückt wird und somit an die elektronischen Freiheitsgrade des Substrates koppelt. Es wird sich zeigen, dass eine solche unkonventionelle Kopplung für eine Reduktion der Kondo-Temperatur [124] sorgen kann. Die zusätzlichen Konstanten n_{d0} und n_{c0} in Gleichung (3.41) werden in der Literatur häufig auf Null gesetzt [125], wenn die Änderung der Einteilchenenergien aufgrund der Polaronenenergie von besonderer Bedeutung ist. Im Gegensatz dazu wird hier der Fokus auf die Quantenfluktuationen, welche durch die Elektron-Phonon-Kopplung entstehen [98, 99], gelegt, weshalb die Konstanten verwendet werden, um $\langle \hat{X}_\nu \rangle = 0$ zu gewährleisten. Typische Werte bei Halbfüllung sind $n_{d0} = n_{c0} = 1$.

3.2.2.3 Wechselwirkungsgetriebene Auslenkung des Oszillators

Für den generischen Fall einer TL-asymmetrischen Probe führt die Elektron-Phonon-Kopplung, in der Form von Gleichung (3.41), zu einer Auslenkung des harmonischen Oszillators aus dessen Gleichgewichtsposition. Weil für eine realistische Modulation der Probe eine atomistische DFT-Rechnung mit relaxierten, atomaren Koordinaten verwendet wird, ist eine derartige Auslenkung bereits in den Grundzustandseigenschaften enthalten und darf nicht doppelt berücksichtigt werden. Deshalb werden die Konstanten n_{d0} und n_{c0} in Gleichung (3.41) derart angepasst, dass $\langle \hat{X}_\nu \rangle = 0$ sichergestellt ist. Für die störungstheoretische Herleitung des STM-Tunnelstroms wurde eine verschwindende Auslenkung $\langle \hat{X}_\nu \rangle = 0$ nicht explizit verwendet und die Absorption der Gleichgewichtsauslenkung in (3.8) ist reine Konvention und darf die Physik nicht beeinflussen. Offensichtlich hängen die physikalischen Observablen, wie der gesamte STM-Tunnelstrom, nicht von der Definition der Operatoren b_ν ab, so dass der gesamte Tunnelstrom invariant unter einer Basistransformation sein muss. Dennoch zeigt sich interessanterweise, dass die Basis Einfluss auf die Unterteilung in elastische und inelastische Beiträge hat. Der elastische und der inelastische Anteil sind daher jeweils keine physikalischen Observablen, sondern eine Interpretation, die auf einer modellabhängigen Unterteilung beruht.

Angenommen, die Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Auslenkung $\langle \hat{X}_0 \rangle = x_0$, aufgrund der Mode ω_0 innerhalb der Probe. Dann können neue bosonische Operatoren definiert werden

$$\bar{b}_0^{(\dagger)} = b_0^{(\dagger)} - \frac{1}{2}x_0, \quad (3.44)$$

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

für die $\langle \hat{X}_0 \rangle = \langle \bar{b}_0 + \bar{b}_0^\dagger \rangle = 0$ gilt. Wenn diese Basistransformation in $\hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{e-ph}}$ aus Gleichung (3.40) und (3.41) eingesetzt und nur die Mode ω_0 betrachtet wird, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{e-ph}} &= \omega_0 \bar{b}_0^\dagger \bar{b}_0 + \lambda_d x_0 N_d + \lambda_c x_0 \hat{N}_c + E_0 \\ &+ \hat{X}_0 \left(\lambda_d (\hat{N}_d - n_{d0}) + \lambda_c (\hat{N}_c - n_{c0}) + \frac{\omega_0 x_0}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.45)$$

wobei $\hat{N}_d \equiv \sum_\sigma \hat{n}_\sigma^d$ und $\hat{N}_c \equiv \sum_\sigma c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma}$ definiert wurden und alle Konstanten in E_0 absorbiert sind. Damit der Hamiltonoperator der gesamten Probe $\hat{H}_S = \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{e-ph}}$ invariant unter der Basistransformation der bosonischen Operatoren bleibt, wird $\epsilon_d \rightarrow \epsilon_d + \lambda_d x_0$ substituiert und eine Einteilchenenergie $\epsilon_c = \lambda_c x_0$ für das Orbital $c_{0\sigma}$ definiert. Aufgrund der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c muss außerdem die Konstante $n_{c0} \rightarrow n_{c0} - \omega_0 x_0 / 2\lambda_c$ substituiert werden. Der Hamiltonoperator der Probe bleibt dann vollkommen unverändert, so dass die Dynamik der fermionischen Freiheitsgrade ebenfalls unverändert bleibt. Das bedeutet, dass alle thermodynamischen Eigenschaften der Probe, wie unter anderem die Kondo-Temperatur, unverändert bleiben.

Im Folgenden wird der Effekt einer endlichen Auslenkung, $\langle \hat{X}_\nu \rangle = x_0$, auf den Tunnelstrom untersucht. Der Einfachheit halber wird $N_\nu = 1$ gesetzt und angenommen, dass alle Vibrationsmoden gleichermaßen an die STM-Spitze koppeln $\lambda_{\mu'\nu}^{\text{tip}} = \lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$. Für die beiden Beiträge $\tau_\sigma^{(1)}$ und $\tau_\sigma^{(2)}$ werden die Greenschen Funktionen benötigt, welche die Auslenkungsoperatoren \hat{X}_ν in linearer beziehungsweise quadratischer Ordnung enthalten. Unter Verwendung der Basistransformation aus Gleichung (3.44) transformieren diese zu

$$\begin{aligned} G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) &= G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) + x_0 G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z), \\ G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) &= G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) \\ &+ x_0 \left(G_{d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) + G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) \right) \\ &+ x_0^2 G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z). \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) &= G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) + x_0 G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z), \\ G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) &= G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) \\ &+ x_0 \left(G_{d_{\mu\sigma}, \hat{X}d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) + G_{\hat{X}d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z) \right) \\ &+ x_0^2 G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Werden diese transformierten Greenschen Funktionen in den Ausdruck für den gesamten Tunnelstrom eingesetzt und zusammengefasst, so ergibt sich für die Summe der drei Transmissionsfunktionen $\tau_\sigma^{(i)}$, welche in das Integral für den Tunnelstrom bis zur zweiten Ordnung in $\lambda_\mu^{\text{tip}} \nu$ eingehen,

$$\tau_\sigma^{(0)} + \tau_\sigma^{(1)} + \tau_\sigma^{(2)} = (1 + \lambda^{\text{tip}} x_0)^2 \bar{\tau}_\sigma^{(0)} + (1 + \lambda^{\text{tip}} x_0) \bar{\tau}_\sigma^{(1)} + \bar{\tau}_\sigma^{(2)}. \quad (3.48)$$

Die rein fermionische Greensche Funktion $G_{d_{\mu\sigma}, d_{\mu'\sigma}^\dagger}(z)$ bekommt einen Faktor $(1 + \lambda^{\text{tip}} x_0)^2$, welcher daher als Vorfaktor in den elastischen Beitrag zu dem Tunnelstrom

eingeht. Da der Tunnelstrom bis zur zweiten Ordnung in λ^{tip} hergeleitet wurde, können Korrekturen der Ordnung $O([\lambda^{\text{tip}}]^3)$ und höher zu der rechten Seite von Gleichung (3.48) hinzugefügt werden, so dass bis $O([\lambda^{\text{tip}}]^2)$

$$\tau_{\sigma}^{(0)} + \tau_{\sigma}^{(1)} + \tau_{\sigma}^{(2)} \simeq (1 + \lambda^{\text{tip}} x_0)^2 (\bar{\tau}_{\sigma}^{(0)} + \bar{\tau}_{\sigma}^{(1)} + \bar{\tau}_{\sigma}^{(2)}) \quad (3.49)$$

gilt. Dabei wurde ausgenutzt, dass $\bar{\tau}_{\sigma}^{(1)}$ und $\bar{\tau}_{\sigma}^{(2)}$ selbst von der Ordnung (λ^{tip}) beziehungsweise $(\lambda^{\text{tip}})^2$ sind. Demnach führt eine endliche Auslenkung x_0 also zu einem Vorfaktor $(1 + \lambda^{\text{tip}} x_0)^2$ in der Formel für den gesamten Tunnelstrom. Dieser Vorfaktor kann in dem Tunnel-Matrixelement $t_{\mu\sigma}^2 \rightarrow \bar{t}_{\mu\sigma}^2 = t_{\mu\sigma}^2 (1 + \lambda x_0)^2 \approx [t_{\mu\sigma} \exp(\lambda x_0)]^2$ absorbiert werden, was zu einem identischen Tunnelstrom bezüglich der Operatoren \hat{X} und $\hat{\hat{X}}$ bis zur Ordnung $O([\lambda^{\text{tip}}]^3)$ führt.

Während der gesamte Tunnelstrom daher invariant unter einer Basistransformation der harmonischen Oszillatoren bleibt, ist die Einteilung in elastische und inelastische Beiträge abhängig von der Basis, was an den Gleichungen (3.46) und (3.47) deutlich wird: Der inelastische Beitrag in der ursprünglichen Basis des Oszillators enthält einen elastischen Anteil bezüglich der transformierten Basis.

Im Folgenden werden alle Ergebnisse im Rahmen der Basis, in der die Auslenkung unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung verschwindet, diskutiert. Um das sicherzustellen wird wie folgt verfahren: Als erstes wird die Auslenkung x_0 für eine gegebene Probe \hat{H}_S berechnet, um anschließend die Basistransformation aus Gleichung (3.44) in die Basis $\hat{\hat{X}}$ mit $\langle \hat{\hat{X}} \rangle = 0$ durchzuführen. Diese Transformation führt dann zu einer Renormalisierung der Modellparameter in \hat{H}_S nach Gleichung (3.45), mit denen dann alle Spektralfunktionen berechnet werden. Der Effekt der Auslenkung wird also vollständig in die Definition des Vorfaktors in Gleichung (3.8) absorbiert und ist konsistent mit der Annahme, dass eine zusätzliche Elektron-Phonon-Kopplung die atomaren Gleichgewichtspositionen, welche in die LDA eingehen, nicht verändert.

3.3 Experiment

Das folgende Experiment wurde an dem Peter Grünberg Institute in dem Forschungszentrum Jülich von Taner Esat, Norman Fournier, Christian Wagner, Ruslan Temirov und F. Stefan Tautz durchgeführt. Die Details sind in der gemeinsamen Publikation [113] zu finden und werden hier noch einmal kurz präsentiert.

3.3.1 Wahl der Probe

Die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Herleitung des STM-Tunnelstroms wird auf eine Probe angewandt, die sowohl eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung als auch eine

starke Elektron-Phonon-Kopplung beinhaltet und zusätzlich sehr gut mittels der Rastertunnelspektroskopie untersucht werden kann. Angesichts des Hamiltonoperators H_T in Gleichung (3.36) aus Abschnitt 3.2.2, dessen rein elektronischen Freiheitsgrade durch das Einstörstellen-Anderson-Modell modelliert werden, sollte ein Quantenstörstellen-System, das den Kondo-Effekt aufweist, vielversprechend sein. Tatsächlich wurden bereits einige Molekül-Metall-Komplexe untersucht, bei denen sowohl der Kondo-Effekt als auch inelastisches Tunneln durch Vibrationsmoden relevant ist [101–105].

Aus diesen Gründen wurde eine Probe, bestehend aus Naphthalin-tetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) auf einer Silber Ag(111) Oberfläche, ausgewählt, für die der Kondo-Effekt bereits postuliert wurde [126]. Außerdem besitzt die Kombination (NTCDA)/Ag(111) strukturelle Ähnlichkeit zu den Verbindungen (PTCDA)/Ag(111) und AuPTCDA/Au(111), welche sich sehr gut durch einen Hamiltonoperator der Form \hat{H}_e aus Gleichung (3.37) modellieren lassen.

3.3.2 Struktur der Probe

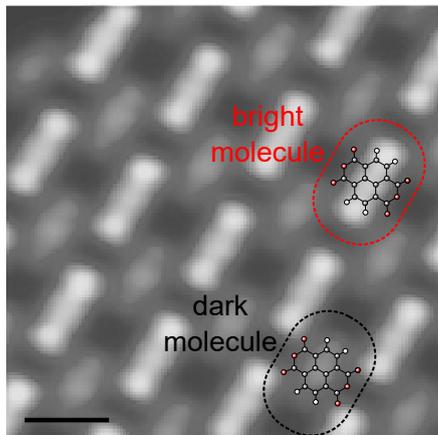


Abbildung 3.2: STM-Aufnahme der vorliegenden Probe NTCDA/Ag(111). Zwei Repräsentanten der NTCDA-Moleküle (in der Gasphase) sind schematisch über die hellen und dunklen Moleküle eingezeichnet worden. Dabei stehen die weißen, grauen und roten Punkte jeweils für ein Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom des NTCDA-Moleküls. Die Länge der eingezeichneten Skala beträgt 10 Å. Diese Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

Die geometrische Struktur sowie die elektronischen Eigenschaften von NTCDA auf Ag(111) wurden bereits analysiert [126–130]. Im Folgenden wird die Phase von NTCDA/Ag(111) betrachtet, welche in der Literatur als 'relaxed phase' bezeichnet wird [127–129]. In Abbildung 3.2 ist eine STM-Aufnahme dieser Phase zu sehen, welche zwei Moleküle in der Einheitszelle der Größe $11.57 \text{ \AA} \times 15.04 \text{ \AA}$ enthält. Aufgrund der unterschiedlichen Erscheinung der beiden Moleküle auf dem STM Bild, werden sie im Folgenden als helles (engl.: bright) und dunkles (engl.: dark) Molekül bezeichnet. Beide Moleküle sind mit ihrer Längsachse entlang der $[01\bar{1}]$ Richtung des Substrates ausgerichtet [129]. Da die Anordnung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle mit der Anordnung von zwei unterschiedlichen Symmetriepunkten, welche in der Literatur als on-top und bridge bezeichnet werden [129], übereinstimmt, liegt es nahe, dass der Un-

terschied der beiden Moleküle durch eine unterschiedliche Adsorption an den jeweiligen Symmetriepunkten entsteht.

3.3.3 Kondo-Effekt und Vibrationsmoden

Abbildung 3.3 zeigt STM-Spektren, die oberhalb der Probe, an vier verschiedenen Positionen, aufgenommen wurden. Beide Moleküle wurden am Rand, in der Nähe der Kohlenstoffatome (Ch edge) und in der Mitte (Center) vermessen. Diese Posi-

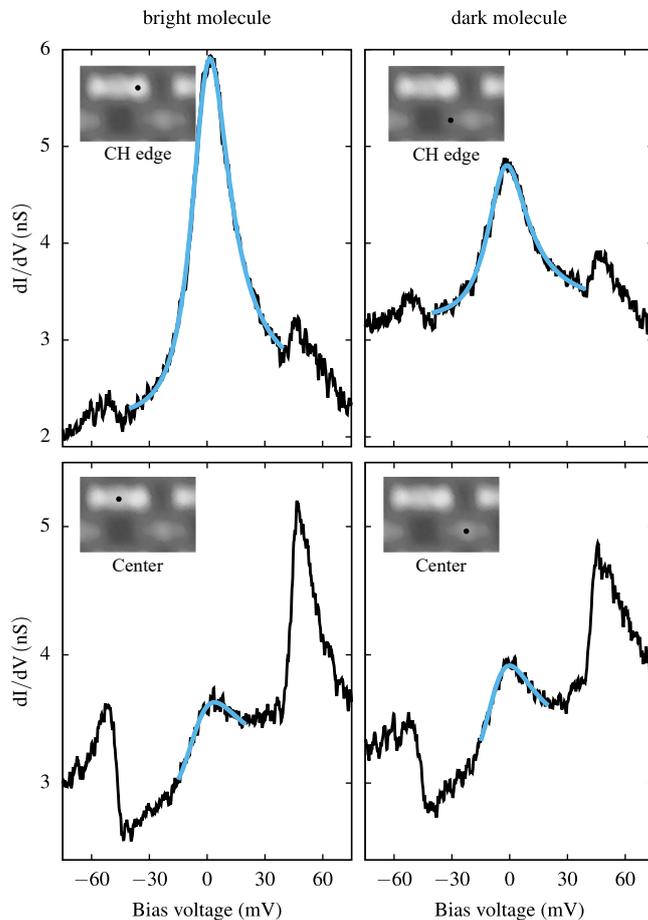


Abbildung 3.3: dI/dV Spektren des hellen und des dunklen Moleküls, aufgenommen am Rand, in der Nähe der Kohlenstoffatome (oben), und in der Mitte (unten) des hellen (links) und dunklen (rechts) Moleküls. Die Spannungs-Achse der Spektren entspricht der tatsächlich gemessenen, eine Kalibrierung dieser Achse, um die inelastischen Peaks zu symmetrisieren, würde eine Verschiebung der Spektren um 2.25 mV nach rechts erfordern. Angepasste Fano-Resonanzen nach Gleichung (3.50) sind in blau dargestellt, die verwendeten Parameter lauten: Helles Molekül, Ch-Rand: $\delta = 24.04$, $q = 6.44$. Helles Molekül, Mitte: $\delta = 32.50$, $q = 1.74$. Dunkles Molekül, CH-Rand: $\delta = 25.42$, $q = 6.95$. Dunkles Molekül, Mitte: $\delta = 29.84$, $q = 2.08$. Gemittelte Werte sind in Tabelle 3.1 zu finden. Diese Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

tionen wurden gewählt, da die Wellenfunktion eines Elektrons für das niedrigste nicht-besetzte molekulare Orbital (LUMO von engl.: lowest unoccupied molecular orbital) des NTCDA-Moleküls am Rand ein Intensitätsmaximum besitzt, während sich in der Mitte zwei Knotenpunkte schneiden. Eine graphische Veranschaulichung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons für das LUMO des NTCDA-Moleküls ist in Abbildung 3.4 zu sehen. In Abbildung 3.3 ist zu sehen, dass das Spektrum beider Moleküle, in der Nähe der Kohlenstoffatome, einen Peak bei etwa ≈ 0 meV besitzt,

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

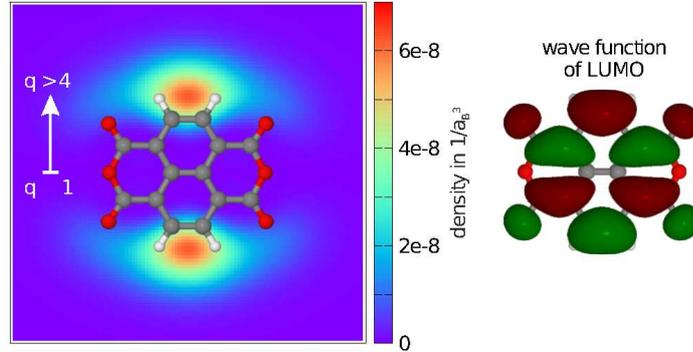


Abbildung 3.4: Lokale Zustandsdichte (LDOS) des LUMO des NTCDA-Moleküls, berechnet 4 \AA oberhalb des Moleküls in der Gasphase (linkes Bild). Eine graphische Veranschaulichung des NTCDA-Moleküls in seiner Gasphase wurde eingefügt. Das rechte Bild zeigt das LUMO der Gasphase des NTCDA-Moleküls von oben. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen positive ($\Psi(r) > 0$) und negative ($\Psi(r) < 0$) Beiträge zu der Wellenfunktion. Diese Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

wenngleich der Peak des hellen Moleküls deutlich ausgeprägter ist. Dass es sich bei diesen Resonanzen um einen Kondo-Peak handelt, legen folgende drei Feststellungen nahe [113]: Die Halbwertsbreite (FWHM von engl.: full width at half maximum) des hellen Moleküls folgt der, für den Kondo-Effekt üblichen, Temperaturabhängigkeit $\text{FWHM} = \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (2k_B T_K)^2}$ und die Resonanz wird in einem Magnetfeld von 2.5 T , wie für den Kondo-Effekt zu erwarten, deutlich in zwei Teile gesplittet. Durch Anheben und Absenken der Moleküle wird die Hybridisierung Γ_0 mit dem Substrat reduziert beziehungsweise verstärkt, so dass die Halbwertsbreite als Funktion von U/Γ_0 vermessen werden kann. Für beide Moleküle ergeben sich auch hier die bekannten Abhängigkeiten für einen Spin- $\frac{1}{2}$ Kondo-Effekt.

Die Spektren in Abbildung 3.3 zeigen weitere Auffälligkeiten: In der Mitte der Moleküle ist anstelle des Peaks eine stufenartige Struktur zu sehen. Die Spektren des hellen und des dunklen Moleküls sind nahezu identisch, unterscheiden sich aber leicht in der Intensität der stufenartigen Struktur. Derartige Strukturen können durch die Quanteninterferenz von mehreren Tunnelkanälen entstehen [80, 81], was zu einer sogenannten Fano-Resonanz führt. Für den einfachsten Fall von zwei interferierenden Kanälen kann die differentielle Leitfähigkeit durch

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_0 + \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (3.50)$$

approximiert werden, wobei

$$\epsilon = \frac{eV - E_K}{(\delta/2)} \quad (3.51)$$

und

$$q = \frac{t_2}{\pi\rho_0\Gamma t_1} \quad (3.52)$$

gilt. Hier bezeichnet E_K die intrinsische Position der Resonanz, δ deren Halbwertsbreite, Γ die Hybridisierung des Orbitals mit dem Substrat, t_1 und t_2 die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen STM-Spitze und Substrat beziehungsweise Molekül und ρ_0 die Zustandsdichte. q bestimmt letztendlich die Form und Struktur der Kondo-Resonanz. Die blauen Linien über den Spektren in Abbildung 3.3 entsprechen Funktionen der Form von Gleichung (3.50), welche an die experimentellen Daten angepasst wurden, so dass sich die Parameter δ und q der Spektren ergeben. In Tabelle 3.1 befinden sich die auf diese Weise ermittelten Werte für δ und q , wobei über 10 verschiedene Datensätze gemittelt wurde. Wie an den Spektren in Abbildung 3.3 bereits ersichtlich, ist δ für das

Molekül	Position	δ	q
hell	CH Rand	(28.5 ± 2.3) mV	15.5 ± 6.9
	Mitte	(29.4 ± 6.8) mV	1.2 ± 0.2
dunkel	CH Rand	(52.1 ± 4.7) mV	21.4 ± 9.7
	Mitte	(48.5 ± 8.2) mV	0.9 ± 0.4

Tabelle 3.1: δ und q berechnet durch die Anpassung der Fano-Resonanzen, nach Gleichung (3.50), an die $dI/dV(V)$ Spektren des hellen und des dunklen Moleküls. Die Werte wurden über zehn verschiedene Datensätze gemittelt, einer dieser Datensätze ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

dunkle Molekül deutlich größer als für das helle Molekül. Bemerkenswert ist dennoch, dass die Halbwertsbreiten, welche in der Mitte der Moleküle gemessen wurden, nahezu mit denen am jeweiligen Rand, nahe der Kohlenstoffatome, übereinstimmen. Das deutet darauf hin, dass sich sowohl die Resonanz als auch die stufenartige Struktur durch dieselbe Energieskala ergeben, weshalb die stufenartige Struktur in der Mitte der Moleküle ebenfalls eine Offenbarung des Kondo-Effektes darstellt. Die Parameter in Tabelle 3.1 zeigen ebenfalls, dass q in der Mitte der Moleküle signifikant kleiner ist als am Rand, was auf eine deutlich größere Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat schließen lässt. Der Grund für die größere Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat, wenn die STM-Spitze über der Mitte des Moleküls platziert ist, ist eine direkte Folge der räumlichen Verteilung der Wellenfunktion des LUMO des NTCDA-Moleküls, welche einen Knoten in der Mitte und ein Maximum am Rand des Moleküls besitzt, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist.

Neben den Eigenschaften um 0 meV beinhalten die Spektren in Abbildung 3.3 auch noch zwei deutlich ausgeprägte Resonanzen bei endlichen Spannungen. Die nahezu symmetrische Lage dieser Peaks im Bezug auf die Kondo-Resonanz deutet auf inelastische Anregungen hin, welche während des Tunnelprozesses oder innerhalb der Probe

Nr.	Symmetrie	$\hbar\omega$
1	B _{3g}	41.6 meV (335.35 cm ⁻¹)
2	B _{1u}	46.2 meV (372.41 cm ⁻¹)
3	B _{3g}	50.4 meV (406.62 cm ⁻¹)
4	A _g	50.7 meV (408.96 cm ⁻¹)
5	B _{1g}	52.8 meV (525.53 cm ⁻¹)

Tabelle 3.2: Vibrationsmoden der Gasphase des NTCDA-Moleküls in dem Energieintervall 40 to 50 meV, berechnet durch DFT (entnommen aus Referenz [130]). Die Gasphase des NTCDA-Moleküls gehört zu der Symmetriegruppe D_{2h}.

stattfinden. Solche Anregungen können eine Folge von magnetischen oder vibrationsartigen Freiheitsgraden sein. Da jedoch keine Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld bis zu einer Stärke von 3 T festgestellt wurde, scheinen diese Resonanzen durch Vibrationsmoden des Moleküls auf dem Substrat zu entstehen. Tatsächlich besitzt NTCDA eine Reihe an Vibrationsmoden in dem relevanten Frequenzbereich [130], einige von ihnen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Zusammengefasst suggerieren die experimentellen Daten, dass die Probe den Kondo-Effekt aufweist, wobei die Halbwertsbreite und damit die Kondo-Temperatur des hellen Moleküls kleiner ist als die des dunklen. Bei den Spektren der Restertunnelspektroskopie scheinen zwei Tunnelkanäle relevant zu sein: Zwischen STM-Spitze und Molekül sowie zwischen STM-Spitze und Substrat. Die Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat ist in der Mitte der Moleküle deutlich größer als am Rand. Außerdem scheinen Vibrationsmoden des NTCDA-Moleküls relevant zu sein und zu inelastischen Beiträgen in der differentiellen Leitfähigkeit zu führen.

Diese qualitative Analyse der STM-Spektren wird im Folgenden durch die im Abschnitt 3.2 hergeleiteten Tunneltheorie im Detail überprüft.

3.4 NRG-Ergebnisse

3.4.1 Anwendung der Tunneltheorie auf NTCDA/Ag(111)

In diesem Abschnitt wird die Theorie, welche benötigt wird, um die experimentell gemessenen dI/dV Spektren in Abbildung 3.3 zu erklären und zu reproduzieren, auf der Basis der Gleichungen (3.26), (3.29) und (3.32) Stück für Stück spezifiziert. Dazu wird die Näherung [21, 61–63] verwendet, in der das Ergebnis der DFT+MBPT Rechnungen auf den Hamiltonoperator \hat{H}_e aus Gleichung 3.37 abgebildet wird. Eine detaillierte Erklärung dieser Abbildung ist in dem Abschnitt 2.7 zu finden.

Das effektive Einstörstellen-Anderson-Modell wird dann mithilfe der NRG gelöst, so dass alle Spektralfunktionen, welche in die Transmissionsfunktionen aus den Gleichun-

gen (3.26), (3.29) und (3.32) eingehen, berechnet werden können. Wie in Referenz [63] gezeigt, ist es dabei notwendig, die vollständige Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktion, $\Gamma(\omega) = \Im\Delta(\omega - i0^+) = \pi\Sigma|V_k|^2\delta(\omega - \epsilon_k)$, für eine akkurate Beschreibung des Experimentes zu berücksichtigen.

Die DFT-Rechnungen wurden von Thorsten Deilmann und Michael Rohlfing an dem Institut für Festkörpertheorie der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster durchgeführt.

3.4.1.1 Input der Ab-initio-Rechnungen und Modell ohne Elektron-Phonon-Kopplung

Wie von den experimentellen Daten suggeriert, werden für die Rechnungen die beiden Symmetriepunkte on-top und bridge innerhalb der Einheitszelle verwendet, auf denen die NTCDA-Moleküle platziert sind. Die Rechnungen bestätigen eine stabile Chemisorption der beiden Moleküle. Die Ab-initio-Rechnungen postulieren außerdem stark separierte molekulare Orbitale für das NTCDA-Molekül, eine Besetzung des LUMO aufgrund des Ladungstransfers von dem Substrat und eine substantielle intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung $U = 1.25$ eV für das LUMO. Aufgrund der unterschiedlichen lokalen Umgebung der beiden Adsorptionsstellen ergibt sich eine leicht unterschiedliche Position für die LUMOs der beiden Moleküle innerhalb der Einheitszelle. Wie an der projizierten Zustandsdichte in Abbildung 3.5 zu sehen ist, ist das Gewicht des PDOS-Spektrums des bridge Moleküls im Vergleich zu dem des on-top Moleküls etwas nach links verschoben. Ebenso unterscheiden sich die Hybridisierungsfunktionen an dem chemischen Potential für beide Moleküle: $\Gamma^{\text{bridge}}(0) = 190$ meV und $\Gamma^{\text{top}}(0) = 165$ meV.

Da die intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung substantiell im Vergleich zu der Hybridisierungsstärke ist, wird eine Einfachbesetzung des LUMOs für beide Moleküle erzwungen. Das führt zu einem freien Spin des Radikals, welcher durch den Kondo-Effekt für $T \rightarrow 0$ abgeschirmt wird. Wie zu erwarten, sind beide PDOS-Spektren in Abbildung 3.5 viel zu breit im Vergleich zu den experimentellen Daten in Abbildung 3.3, welche einen Peak mit einer Halbwertsbreite von etwa 30 meV besitzen. Die Korrelationseffekte sind entscheidend und müssen in die Rechnungen integriert werden, um Theorie und Experiment in Einklang zu bringen. Eine Interpretation der PDOS als Lösung einer Molekularfeldtheorie [21, 61–63] erlaubt es, die Einteilchenenergien $\epsilon_{d\sigma}^{\text{bridge}} = -0.77$ eV und $\epsilon_{d\sigma}^{\text{top}} = -0.67$ eV sowie die vollständige Hybridisierungsfunktion $\Delta(z)$ zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.7), welche im Folgenden als Input für eine NRG-Rechnung verwendet werden, um das effektive SIAM ohne Elektron-Phonon-Kopplung zu lösen. Um es möglichst einfach zu halten, wird das Tunnelmatrixelement $t_{c_0\sigma}$, von der Spitze in das Substrat zunächst auf Null gesetzt und nur die Spektralfunktion $\rho_{d_0\sigma, d_0\sigma^\dagger}(\omega)$ für die berechnete differentielle Leitfähigkeit in den Gleichungen (3.26) und (3.27) berücksichtigt, wobei $d_{0\sigma}$ den Vernichtungsoperator für ein Elektron in dem

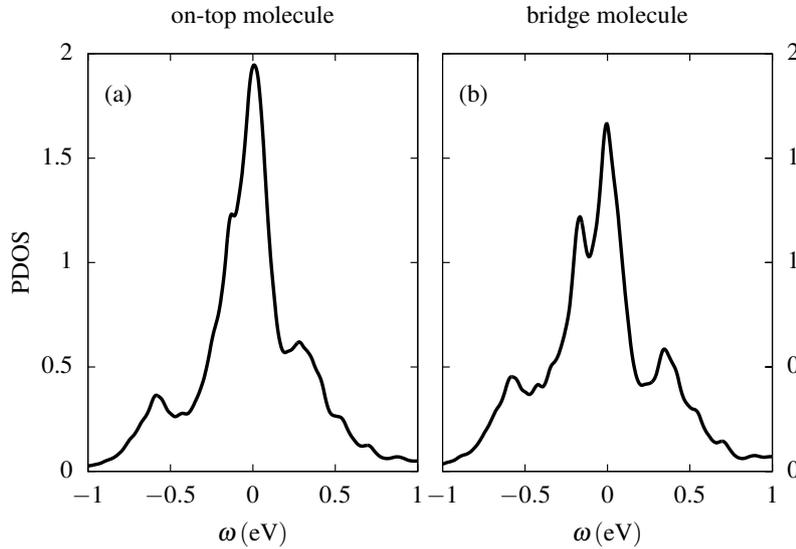


Abbildung 3.5: PDOS des LUMOS von NTCDA/Ag(111), berechnet mit einer Kombination aus DFT und MBPT. Letztere berücksichtigt Korrekturen durch Quasiteilchen. (a) on-top Molekül, (b) bridge Molekül. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

LUMO bezeichnet. Die Ergebnisse für das on-top und das bridge Molekül sind in Abbildung 3.6 dargestellt und zeigen eine substantielle Verengung der Resonanz im Vergleich zu den Ab-initio-Rechnungen.

In den NRG-Rechnungen weisen beide Moleküle, wie im Experiment, den Kondo-Effekt auf. Aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierungsstärke am chemischen Potential $\Gamma(0)$ besitzen die beiden Moleküle in der NTCDA/Ag(111)-Einheitszelle jedoch eine unterschiedliche Kondo-Temperatur: Die Kondo-Temperatur des bridge Moleküls ist größer als die des on-top Moleküls. Wenn die größer gemessene mit der größer berechneten Kondo-Temperatur identifiziert wird, dann entspricht das dunkle dem bridge Molekül und das helle dem on-top Molekül (wie in Abbildung 3.6 angenommen wurde). Diese Zuordnung ist konsistent mit den Erwartungen aufgrund von strukturellen Argumenten, da das bridge Molekül näher an der Oberfläche adsorbiert wird und eine größere Krümmung besitzt. Das führt zu einer größeren Hybridisierung und damit zu einer größeren Kondo-Temperatur. Während der experimentelle Trend $T_K^{\text{dark}} > T_K^{\text{bright}}$ demnach reproduziert werden kann, ist die Kondo-Resonanz in beiden Fällen breiter als in dem Experiment, was auf eine zu große Kondo-Temperatur schließen lässt.

3.4.2 Die unkonventionelle Holstein-Kopplung

Das SIAM ohne Elektron-Phonon-Kopplung, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, besitzt drei Mängel: (i) die Kondo-Temperatur T_K beziehungsweise die Halbwertsbreite des berechneten Spektrums ist zu groß, (ii) das berechnete Spektrum beinhaltet keinerlei

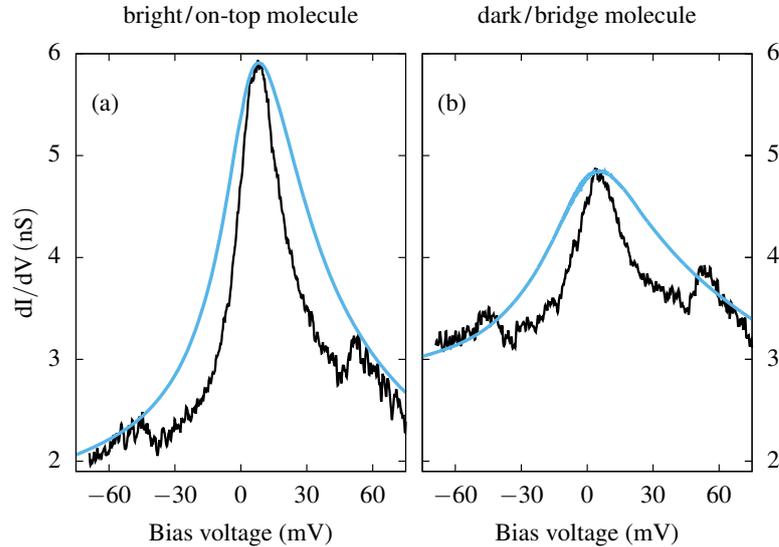


Abbildung 3.6: Vergleich zwischen den experimentellen dI/dV -Spektren von NTC-DA/Ag(111) (schwarze Linien) und den Ergebnissen der NRG-Rechnungen für das SIAM unter Verwendung der PDOS aus Abbildung 3.5 als Input (blaue Linien). Die Spektren der NRG wurden mit einem konstanten Offset verschoben (Einzelbild (a): $\rho_{\text{offset}} = 0.2 \text{ nS}$, Einzelbild (b): $\rho_{\text{offset}} = 1.1 \text{ nS}$), um ein experimentelles Hintergrundsignal zu berücksichtigen, so dass die Höhe der Resonanzen sowie der Hochfrequenzanteile mit den experimentellen dI/dV Kurven übereinstimmen. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

Anteile aufgrund von Vibrationsmoden, wie sie im Experiment beobachtet werden und (iii) das exklusive Tunneln der Elektronen zwischen STM-Spitze und LUMO kann die deutlichen Unterschiede zwischen den dI/dV -Spektren am Rand und denen in der Mitte des Moleküls nicht beschreiben.

Die Mängel (ii) und (iii) können unter Berücksichtigung der allgemeinen Tunneltheorie aus Abschnitt 3.2, welche sowohl inelastische Beiträge als auch die quantenmechanische Interferenz mehrerer Tunnelkanäle beinhaltet, behoben werden. Es fehlt jedoch noch ein Mechanismus, der die Kondo-Temperatur des SIAMs reduzieren kann.

In der allgemeinen Herleitung des STM-Tunnelstroms wurden drei verschiedene Mechanismen berücksichtigt, bei denen Vibrationsmoden einen Einfluss auf die Spektren nehmen: Eine Vibrationsmode kann den Abstand zwischen Molekül und STM-Spitze und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit verändern oder zu einer Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe führen, welche wiederum in eine konventionelle und eine unkonventionelle Holstein-Kopplung unterteilt wird. Da im Experiment sowohl eine reduzierte Kondo-Temperatur, als auch deutliche Anzeichen von Vibrationsmoden beobachtet werden, besteht die Möglichkeit, dass die reduzierte Kondo-Temperatur

eine Folge einer starken Elektron-Phonon-Kopplung ist.

Beide Arten der Holstein-Kopplung haben einen unterschiedlichen Einfluss auf die Kondo-Temperatur. Eine endliche Elektron-Phonon-Kopplung $|\lambda_d| > 0$ (aus Gleichung 3.41), wie in dem konventionellen Holstein Modell, [44, 125] generiert eine effektive Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung $U \rightarrow U_{\text{eff}}^d = U - \lambda_d^2/\omega_0$ [98, 99, 117, 125] und führt daher zu einer Erhöhung der Kondo-Temperatur. Erst für $U_{\text{eff}}^d < 0$ wird die breite Resonanz, bei weiterer Erhöhung von $|\lambda_d|$, reduziert [44]. Für den Fall von NTCDA/Ag(111) schließen die DFT-Rechnungen diese Art der Elektron-Phonon-Kopplung, welche die Vibrationsmoden mit den elektronischen Freiheitsgraden des Moleküls koppelt, ohnehin aus ($\lambda_d \approx 0$). Diese konventionelle Holstein-Kopplung ist also weder der Grund für die reduzierte Kondo-Temperatur, noch für die inelastischen Beiträge in der differentiellen Leitfähigkeit.

Im Gegensatz dazu kann die Kondo-Temperatur durch einen unkonventionellen Holstein-Term sehr wohl reduziert werden, welche die Vibrationsmoden und die elektronischen Freiheitsgrade des Substrates koppelt. In Abschnitt 3.2.2 wurde eine derartige Kopplung in Gleichung 3.41 berücksichtigt und durch λ_c parametrisiert. Die physikalische Idee hinter dieser Art der Kopplung ist, dass eine molekulare Vibrationsmode, senkrecht zu dem Substrat, das lokale Potential der Substratorbitale unterhalb des Moleküls als eine Funktion der Auslenkung verändert. Eine derartige unkonventionelle Holstein-Kopplung wurde bereits in dem Kontext des periodischen Anderson-Modells untersucht [124] und reduziert die Breite der Kondo-Resonanz durch einen einfachen Prozess: In Analogie zu der konventionellen Holstein-Kopplung erzeugt λ_c einen attraktiven Beitrag zu der lokalen Coulomb-Wechselwirkung U^c , welche in einem unkorrelierten, freien Leitungsband sonst Null ist. Dadurch wird der doppelt besetzte Zustand des lokalen Substratorbitals $c_{0\sigma}$, gegenüber der einfach besetzten Zustände und des leeren Zustandes, bevorzugt, was die Ladungsfluktuationen mit dem LUMO reduziert. Ein substantielles λ_c reduziert daher die Hybridisierung $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\text{eff}}$ zwischen dem molekularen Orbital d_σ und dem Substrat $c_{0\sigma}$ und führt somit zu einer Reduktion der Kondo-Temperatur [124].

3.4.2.1 Analyse der unkonventionellen Holstein-Kopplung: Der Einfluss auf die Kondo-Temperatur

Im Hinblick auf eine realistische Beschreibung der Probe NTCDA/Ag(111) wird im Folgenden zunächst der Einfluss der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c auf die Kondo-Temperatur, im Rahmen des TL-symmetrischen SIAMs aus Gleichung (3.37), untersucht. Es wird eine konstante Zustandsdichte $\rho_0 = 1/2D$, ein Spinentartetes Orbital $d_{0\sigma}$ mit Einteilchenenergie $\epsilon_d = -U/2$ und eine einzige Vibrationsmode mit Frequenz ω_0 betrachtet. Der Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion aus Gleichung (3.39), $\Gamma_0 = \Im(\Delta(\omega - i0^+)) = \pi V^2 \rho_0$, ist auf der gesamten Bandbreite $\pm D$ konstant und dient als natürliche Einheit für alle Modellparameter. Um die Kondo-Temperatur als

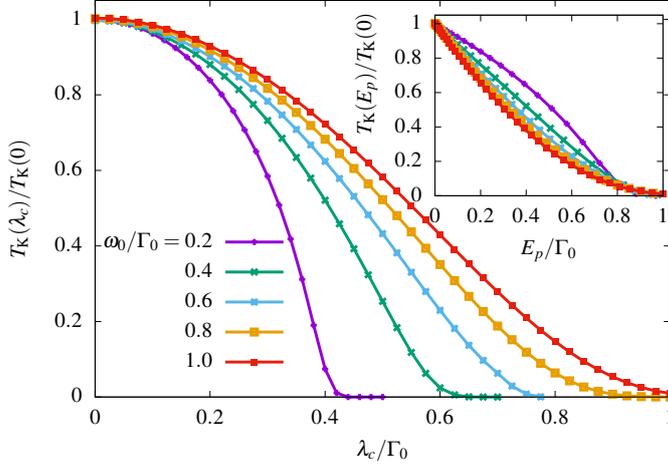


Abbildung 3.7: Verhältnis $T_K(\lambda_c)/T_K(\lambda_c = 0)$ für das TL-symmetrische SIAM mit zusätzlicher Holstein-Kopplung λ_c einer einzigen Vibrationsmode ω_0 . Zu sehen ist die Kondo-Temperatur als Funktion von der Kopplung λ_c , für $U\Gamma_0 = 10$ und unterschiedliche Frequenzen ω_0 der Vibrationsmode. Der Inset zeigt die gleichen Daten, allerdings aufgetragen als Funktion von der Polaronenenergie $E_p = \lambda_c^2/\omega_0$. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

Funktion der Kopplung λ_c zu erhalten, wurde die differentielle Leitfähigkeit $dI/dV(V = 0)$ mithilfe der NRG berechnet und an die empirische Formel von Goldhaber-Gordon u.a. [131]

$$\frac{dI}{dV}(V = 0) = \frac{G_0}{\left[1 + (2^{1/s} - 1)\left(\frac{T}{T_K}\right)^2\right]^{0.22}} \quad (3.53)$$

angepasst. In Abbildung 3.7 ist das Verhältnis $T_K(\lambda_c)/T_K(\lambda_c = 0)$ als Funktion der Holstein-Kopplung λ_c für verschiedene Frequenzen der Phononen aufgetragen. Die zusätzliche Kopplung der Vibrationsmoden an das Substrat führt tatsächlich zu einer Reduktion der Kondo-Temperatur mit ansteigendem λ_c . Für eine feste Kopplungsstärke λ_c sinkt die Reduktion von T_K mit steigendem ω_0 . Für ein besseres Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus sind im Inset die selben Daten zu sehen, allerdings aufgetragen als Funktion von der Polaronenenergie $E_p = \lambda_c^2/\omega_0$. Für Frequenzen $\omega_0 > \Gamma_0$ hängt die Reduktion der Kondo-Temperatur ausschließlich von der Polaronenenergie E_p ab. In diesem antiadiabatischen Limes können die Phononen ausintegriert werden und der hauptsächliche Effekt ist die Erzeugung einer negativen, effektiven Coulomb-Wechselwirkung U_{eff}^c in dem lokalen Substratorbital $U_{\text{eff}}^c \approx -2E_p$. Für kleinere Frequenzen spielen Retardierungseffekte eine Rolle und es entstehen kontinuierlich Abweichungen zu dem antiadiabatischen Limes. Die attraktive Coulomb-Wechselwirkung U_{eff}^c , des lokalen Substratorbitals, führt hauptsächlich zu einer Unterdrückung der Hybridisierung zwischen dem Molekül und dem Substrat $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\text{eff}}$, so dass die Kondo-Temperatur verringert wird. Diese Vorstellung kann jedoch irreführend sein, da die absolute Höhe des Kondo-Peaks normalerweise festgelegt ist. Zusätzliche Korrelationen führen zu einer Verengung der Resonanz, parametrisiert durch eine Reduktion der Kondo-Temperatur, aber ändern deren Höhe bei $\omega = 0$ nicht.

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

Um zwischen einer reinen Verengung und einer effektiven Hybridisierung Γ_{eff} zu unterscheiden, wird Letztere durch die orbitale Spektralfunktion bei $\omega = 0$ für einen TL-symmetrischen Hamiltonoperator definiert

$$\rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(0) \equiv \frac{1}{\pi\Gamma_{\text{eff}}}. \quad (3.54)$$

Wird die Greensche Funktion $G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z) = [z - \epsilon_{d\sigma} - \Delta(z) - \Sigma_\sigma(z)]^{-1}$ verwendet, wobei die gesamte Selbstenergie des molekularen Orbitals, $\Sigma_{\text{tot}}(z) = \Delta_\sigma(z) + \Sigma_\sigma(z)$, in die Hybridisierungsfunktion $\Delta_\sigma(z)$ des nichtwechselwirkenden Problems und einen durch die Wechselwirkung induzierten Beitrag $\Sigma_\sigma(z)$ aufgeteilt wurde, so ergibt sich für die effektive Hybridisierung

$$\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_0 + \Im[\Sigma_\sigma(-i0^+)]. \quad (3.55)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass der Realteil der Greenschen Funktion für einen TL-symmetrischen Hamiltonoperator verschwinden muss. Weil der Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma_\sigma(z)$ einer Fermi-Flüssigkeit für den Fall eines nichtwechselwirkenden Leitungsbandes und $T, \omega \rightarrow 0$ ebenfalls verschwindet, gilt normalerweise $\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_0$, unabhängig von den Modellparametern [132–134].

Die Anwesenheit der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c kann dieses Bild allerdings verändern. In Appendix A wird der exakte, analytische Ausdruck der durch die Korrelationen induzierten Selbstenergie $\Sigma_\sigma(z)$, des molekularen Orbitals, durch Auswerten der exakten Bewegungsgleichung der Greenschen Funktion [58], hergeleitet. Das Ergebnis lautet

$$\Sigma_\sigma(z) = \frac{UF_\sigma(z) + \lambda_d M_\sigma(z) + \frac{\lambda_c}{V_0} \Delta(z) N_\sigma(z)}{G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z)}, \quad (3.56)$$

mit den Definitionen

$$F_\sigma(z) = G_{d_{0\sigma} n_{-\sigma}^d, d_{0\sigma}^\dagger}(z), \quad (3.57a)$$

$$M_\sigma(z) = G_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z), \quad (3.57b)$$

$$N_\sigma(z) = G_{\hat{X}_0 c_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z). \quad (3.57c)$$

Gleichung (3.56) wird für die Berechnung der Greenschen Funktion des molekularen Orbitals explizit verwendet, die NRG liefert $F_\sigma(z)$, $M_\sigma(z)$, $N_\sigma(z)$ und $G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z)$ [58].

Hewson und Meyer konnten zeigen [44], dass die Selbstenergie $\Sigma_\sigma(z) = [UF_\sigma(z) + \lambda_d M_\sigma(z)]/G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z)$ Fermi-Flüssigkeitseigenschaften behält und ihr Imaginärteil verschwindet für $T, \omega \rightarrow 0$, wenn das Orbital an ein freies Elektronengas koppelt. Diese Eigenschaft ergibt sich aufgrund der Topologie der Feynman-Diagramme der Reihenentwicklung dieser Korrelationsfunktionen, unabhängig von der analytischen Form von

$G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(z)$. Für ein endliches λ_c gilt dieses Argument jedoch nicht mehr: Der Imaginärteil der Selbstenergie bekommt einen negativen Offset, welcher im Folgenden quantifiziert wird.

Durch Anwenden der Bewegungsgleichung auf $F_\sigma(z)$ ergibt sich, dass diese zusammengesetzte Greensche Funktion für eine endliche Kopplungskonstante λ_c ebenfalls zusätzliche Beiträge in der Selbstenergie enthält. Daher ist der Beitrag $\Sigma^U(z) = UF_\sigma(z)/G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z)$ nicht durch die gleichen Skelett-Diagramme [135] gegeben wie für den Fall $\lambda_c = 0$. Eine weitere Modifikation stammt von dem dritten Term im Zähler von Gleichung (3.56),

$$\Delta\Sigma(z) = \frac{\lambda_c}{V_0|G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z)|^2} \Delta(z) N_\sigma(z) G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}^*(z). \quad (3.58)$$

Aufgrund der TL-Symmetrie und $T \rightarrow 0$ verschwindet sowohl der Realteil von $G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z)$ als auch der von $N_\sigma(-i0^+)$, so dass sich

$$\Delta\Sigma(-i0^+) = i \frac{\lambda_c \Gamma_0}{V_0 \pi \rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(0)} \Im N_\sigma(-i0^+) \quad (3.59)$$

ergibt. $N_\sigma(z)$ ist eine nichtdiagonale Greensche Funktion, weshalb das Integral über das gesamte Spektrum verschwindet. Dennoch kann das Spektrum gleichermaßen positives und negatives, spektrales Gewicht in unterschiedlichen Frequenzbereichen besitzen. Die NRG-Rechnungen ergeben $\Im N_\sigma(-i0^+) < 0$ für $\lambda_c > 0$ und $\Im N_\sigma(-i0^+) \propto \lambda_c$ in führender Ordnung. Durch Einsetzen von $G_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(-i0^+) = i/\Gamma_{\text{eff}}$ und Gleichung (3.56) in Gleichung (3.55), zusammen mit $\lambda_d = 0$, ergibt sich

$$\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_0 - \Gamma_{\text{eff}} \left[U \Re F_\sigma(-i0^+) - \frac{\lambda_c}{V_0} \Gamma_0 \Im N_\sigma(-i0^+) \right], \quad (3.60)$$

was zu

$$\frac{\Gamma_{\text{eff}}}{\Gamma_0} = \frac{1}{1 + U \Re F(-i0^+) - \frac{\lambda_c}{V_0} \Gamma_0 \Im N_\sigma(-i0^+)} \quad (3.61)$$

umgeformt wird. Ein negativer Wert von $\Im N_\sigma(-i0^+)$ in Kombination mit einem positiven $\Re F(-i0^+)$ führt zu einer Reduktion von Γ_{eff} , was für kleine λ_c quadratisch von dieser Kopplung abhängt, weil $\Im N_\sigma(-i0^+)$ dann proportional zu λ_c ist. Natürlich wird die Reduktion nicht nur von λ_c beeinflusst, sondern hängt ebenfalls von U ab.

Abbildung 3.8 zeigt die von der NRG berechnete Abhängigkeit der effektiven Hybridisierung von der Kopplung λ_c , für zwei verschiedene Frequenzen ω_0 der Vibrationsmode und eine konstante Coulomb-Wechselwirkung $U/\Gamma_0 = 10$. Für eine feste Kopplungskonstante λ_c nimmt die Reduktion von Γ_{eff} mit abnehmender Polaronenenergie ebenfalls ab, was aufgrund der Diskussion bezüglich Abbildung 3.7 zu erwarten

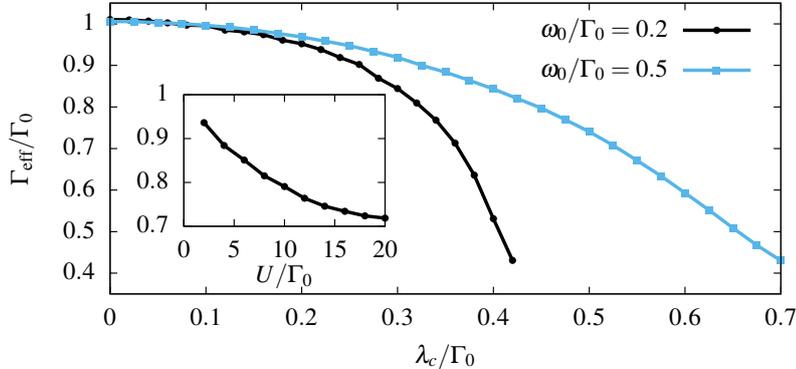


Abbildung 3.8: TL-symmetrisches SIAM mit unkonventioneller Holstein-Kopplung λ_c einer einzigen Vibrationsmode ω_0 . Gezeigt ist die renormalisierte Hybridisierung $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_{\text{eff}}$ als Funktion der Kopplungsstärke λ_c für zwei verschiedene Werte für ω_0 und $U/\Gamma_0 = 10$. Der Inset zeigt dieselbe Größe für $\omega_0/\Gamma_0 = 0.2$, $\lambda_c/\Gamma_0 = 0.35$ als Funktion von der Coulomb-Wechselwirkung U . Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

war und den mikroskopischen Mechanismus bestätigt: Je größer E_p , desto stärker wird die Hybridisierung unterdrückt und folglich die Kondo-Temperatur reduziert. Für eine schwache Elektron-Phonon-Kopplung bestätigen die NRG-Rechnungen die lineare Abhängigkeit von $\Im N_\sigma(-i0^+)$ bezüglich λ_c . Da zusätzlich der Realteil von $F_\sigma(z)$ mit der Polaronenenergie skaliert und demnach quadratisch mit λ_c anwächst, ergibt Gleichung (3.61) die analytische Form $1/(1 + \alpha\lambda_c^2)$ für $\Gamma_{\text{eff}}/\Gamma_0$, was gut mit den Daten aus Abbildung 3.8 übereinstimmt. Für eine kleine Coulomb-Wechselwirkung U sollte außerdem das Verhältnis $\Gamma_{\text{eff}}/\Gamma_0$ linear mit zunehmendem U abnehmen, wie eine Entwicklung von Gleichung (3.61) in U zeigt. Der Inset in Abbildung 3.8 bestätigt auch diesen Zusammenhang.

Nach dieser Analyse kann jetzt noch die Frage gestellt werden, ob die Änderung der Kondo-Temperatur T_K auch unter Verwendung eines effektiven Einstörtstellenmodells verstanden werden kann, in dem die Phononen nicht mehr explizit berücksichtigt werden, sondern nur indirekt durch die renormalisierte Hybridisierung Γ_{eff} . Es zeigt sich im Folgenden, dass dies nicht möglich ist, sondern eine zusätzliche Renormalisierung der intraorbitalen Coulomb-Wechselwirkung $U \rightarrow U_{\text{eff}}$, des molekularen Orbitals, notwendig ist. Weil jedes T_K durch eine angepasste Kombination von U und Γ reproduziert werden kann, sollten beide Parameter nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Daher wird angenommen, dass $U_{\text{eff}} = Uf(x)$ nur über eine universelle Funktion $f(x)$ von dem Verhältnis $x = \Gamma_0/\Gamma_{\text{eff}}$ abhängt. Unter Verwendung der Standardformel für die Kondo-Temperatur hängt das Verhältnis der Kondo-Temperaturen für den Fall einer festen Bandbreite aber unterschiedlicher Kopplungsstärken ausschließlich von dem

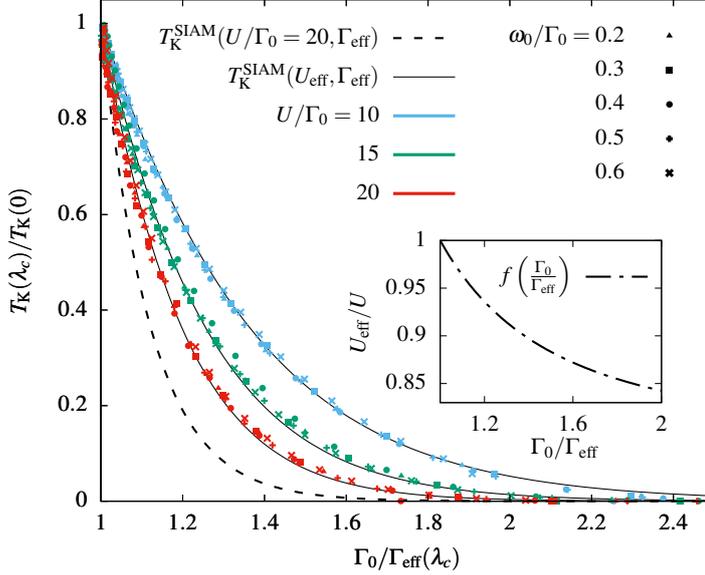


Abbildung 3.9: TL-symmetrisches SIAM mit Holstein-Kopplung λ_c einer einzigen Vibrationsmode ω_0 . Geplottet ist T_K gegen die inverse, renormalisierte Hybridisierung. Unterschiedliche Werte für U sind durch unterschiedliche Farben, unterschiedliche Frequenzen ω_0 durch unterschiedliche Punkte gekennzeichnet. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

Verhältnis der Kopplungen ab, welches in diesem Fall mit x bezeichnet wird:

$$\frac{T_K^{\text{SIAM}}(U_{\text{eff}} = Uf(x), \Gamma_{\text{eff}})}{T_K^{\text{SIAM}}(U, \Gamma_0)} = \frac{1}{\sqrt{xf(x)}} e^{-\frac{\pi U}{8\Gamma_0}(xf(x)-1)}. \quad (3.62)$$

In Abbildung 3.9 sind unter Anderem die Daten aus Abbildung 3.7 zu sehen, aufgetragen als Funktion von $\Gamma_0/\Gamma_{\text{eff}}$. Es ist tatsächlich eine Universalität zu erkennen, alle Datenpunkte für verschiedene Phononen-Frequenzen liegen auf einer einzigen, U -abhängigen Kurve. Dennoch würde eine konstante Funktion $f(x) = 1$, was äquivalent zu $U_{\text{eff}} = U$ ist, zu einer Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der NRG und Gleichung (3.62) führen, wie anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 3.9 für den Fall $U/\Gamma_0 = 20$ zu sehen ist. Erst unter Zuhilfenahme der phänomenologischen, universellen Funktion $f(x) = 1 + 0.21(x^{-2} - 1)$ ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung (dünne, durchgezogene Linien in Abbildung 3.9). Der Inset zeigt $f(x)$ auf dem selben Intervall.

Zusammengefasst demonstrieren die Ergebnisse der NRG, dass eine unkonventionelle Holstein-Kopplung λ_c zwischen den molekularen Vibrationsmoden und einem effektiven, lokalen Substratorbital zu einer Reduktion der Kondo-Temperatur führt. In dem Rahmen eines TL-symmetrischen SIAMs kann dieser Effekt durch eine Reduzierung der Hybridisierung zwischen dem molekularen Orbital und dem Substrat, bei gleichzeitiger aber schwächerer Reduktion der intraorbitalen Coulomb-Wechselwirkung U , parametrisiert werden. Der zugrundeliegende Mechanismus ist die Entstehung eines attraktiven U^c des effektiven, lokalen Substratorbitals. In dem antiadiabatischen Limes ist dieses U^c im Wesentlichen durch die Polaronenenergie gegeben.

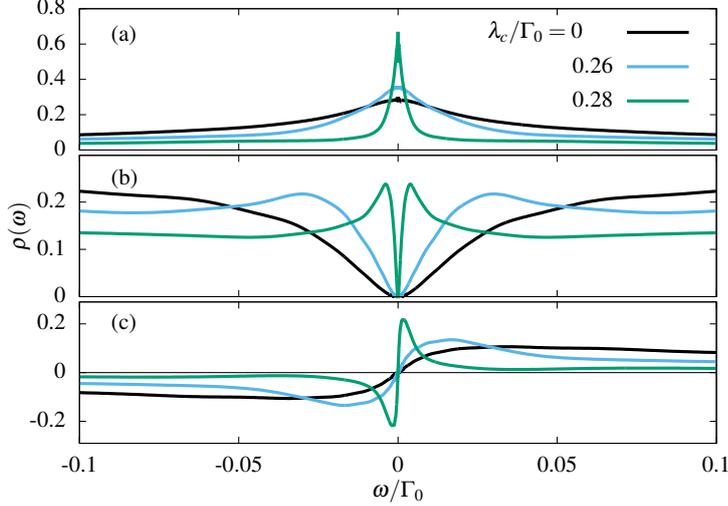


Abbildung 3.10: Beiträge zu dem elastischen Spektrum durch Tunneln in das molekulare Orbital $d_{0\sigma}$ und das lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$. In (a) ist $\rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)$, in (b) $\rho_{c_{0\sigma}, c_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)$ und in (c) $\rho_{d_{0\sigma}, c_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)$ zu sehen, dabei wurde $U/\Gamma_0 = 10$, $\omega_0/\Gamma_0 = 0.1$ gewählt und unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Kopplungsstärken λ_c . Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

3.4.2.2 Analyse der unkonventionellen Holstein-Kopplung: Spektral- und Transmissionsfunktionen

Um den Vergleich von Theorie und Experiment bezüglich der differentiellen Leitfähigkeit von NTCDA/Ag(111) vorzubereiten, wird nun der Einfluss der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c auf die verschiedenen Spektralfunktionen $\rho(\omega)$ untersucht, welche in die elastischen und inelastischen Transmissionsfunktionen $\tau_{\sigma}^{(0)}$, $\tau_{\sigma}^{(1)}$ und $\tau_{\sigma}^{(2)}$ eingehen. Wie in dem vorherigen Abschnitt wird dazu zunächst ein TL-symmetrisches System betrachtet. In diesem Fall führt die Holstein-Kopplung λ_c nicht zu einer Auslenkung des harmonischen Oszillators $\nu = 0$ und $\langle \hat{X}_0 \rangle = 0$ ist somit immer erfüllt. Außerdem wird sowohl ein Tunnelmatrixelement t_d zwischen STM-Spitze und molekularem Orbital $d_{0\sigma}$ als auch ein Tunnelmatrixelement t_c zwischen STM-Spitze und dem effektiven, lokalen Substratorbital $c_{0\sigma}$ betrachtet, wobei der Index für den Spin weggelassen wurde, da eine nichtmagnetische STM-Spitze angenommen wird ($t_{d\sigma} = t_d$). Aufgrund der zwei unterschiedlichen Tunnelkanäle ist eine Fano-Interferenz möglich [80] und wird im Folgenden daher berücksichtigt. Der elastische Anteil der Transmissionsfunktion beinhaltet drei verschiedene Beiträge

$$\tau_{\sigma}^{(0)}(\omega) = t_d^2 \rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega) + t_c^2 \rho_{c_{0\sigma}, c_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega) + t_d t_c [\rho_{c_{0\sigma}, d_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega) + \rho_{d_{0\sigma}, c_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)], \quad (3.63)$$

welche von dem Tunneln in das molekulare Orbital $d_{0\sigma}$ und das lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$ aus Gleichung (3.42) stammen, so dass in der Notation von H_T aus Gleichung (3.9) $d_{1\sigma} = c_{0\sigma}$ gilt. Die drei relevanten Spektralfunktionen sind in Abbildung 3.10 für drei verschiedene Kopplungsstärken λ_c und bei festem $U/\Gamma_0 = 10$ als Funktion der Frequenz geplottet. Für $\rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^{\dagger}}(\omega)$, abgebildet in dem Einzelbild (a), ist die Ver-

engung der Kondo-Resonanz mit steigendem λ_c deutlich erkennbar. Das Anwachsen der Höhe der Resonanz ist verbunden mit der reduzierten Hybridisierung Γ_{eff} , wie in dem vorherigen Abschnitt ausführlich untersucht wurde. Die zu der Kondo-Resonanz gehörende Antiresonanz in $\rho_{c_{0\sigma},c_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$ ist in dem Einzelbild (b) von Abbildung 3.10 ebenfalls deutlich sichtbar. Diese Antiresonanz kann mit dem Beitrag der Elektronen in dem lokalen Substratorbital zu dem Kondo-Effekt assoziiert werden. Die gemischten Beiträge $\rho_{c_{0\sigma},d_{0\sigma}^\dagger}(\omega) = \rho_{d_{0\sigma},c_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$, welche in Einzelbild (c) zu sehen sind, sind antisymmetrisch bezüglich $\omega = 0$, weshalb das Integral über das spektrale Gewicht verschwindet. Dieser Beitrag beinhaltet die Interferenz der zwei verschiedenen Tunnelkanäle und führt damit zu einer Fano-Resonanz in Gleichung (3.63). Es ist anzumerken, dass das Niederenergie-Spektrum aller Spektralfunktionen in Abbildung 3.10 durch die selbe Energieskala T_K bestimmt ist, welche mit anwachsendem λ_c reduziert wird.

Die Bestandteile der inelastischen Transmissionsfunktionen

$$\begin{aligned}
 \tau_\sigma^{(1)}(\omega) + \tau_\sigma^{(2)}(\omega) &= \lambda^{\text{tip}} \left\{ \lambda^{\text{tip}} t_d^2 \rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega) \right. \\
 &+ t_d^2 [\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(\omega) + \rho_{d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)] \\
 &\left. + t_d t_c [\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, c_{0\sigma}^\dagger}(\omega) + \rho_{c_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)] \right\} \quad (3.64)
 \end{aligned}$$

sind in Abbildung 3.11 zu sehen, wobei ausschließlich die Kopplung $\lambda_{0,0}^{\text{tip}} = \lambda^{\text{tip}}$ betrachtet wurde: Nur das molekulare Orbital $d_{0\sigma}$ koppelt durch die Auslenkung \hat{X}_0 , der Vibrationsmode, an die STM-Spitze.

Der Beitrag $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$, in Einzelbild (a) aus Abbildung 3.11, kann für den Grenzfall $\lambda_c = 0$ im Prinzip auch durch Gleichung (3.35) berechnet werden. Das Spektrum besitzt zwei Peaks an den Stellen $\pm\omega_0$, welche den Schwellenwert für die Anregung einer Vibrationsmode durch ein tunnelndes Elektron kennzeichnen. Die geglättete Struktur in dem NRG-Spektrum an diesen Schwellenwerten ist eine Konsequenz der Verbreiterungen im Rahmen der NRG [52, 56, 57].

Die Position der Resonanzen in $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$ verschiebt sich mit anwachsender Holstein-Kopplung λ_c zu kleineren Frequenzen und folgt damit der etablierten Renormalisierung der Vibrationsmoden $\omega_0 \rightarrow \omega'_0(\lambda_c)$ im adiabatischen Limes [98]. Für eine verschwindende Holstein-Kopplung $\lambda_c = 0$ ist $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$ der einzige Beitrag, der nicht ebenfalls verschwindet. Die anderen Beiträge, welche linear in λ^{tip} sind, entstehen erst, wenn die Anzahl der Phononen innerhalb der Probe keine Erhaltungsgröße ist, was eine endliche Elektron-Phonon-Kopplung voraussetzt.

3.4.2.3 Vergleich zwischen Theorie und Experiment: Die differentielle Leitfähigkeit von NTCDA/Ag(111)

Um im Folgenden die experimentell gemessenen, differentiellen Leitfähigkeiten mit der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Theorie zu reproduzieren, müssen zunächst noch die

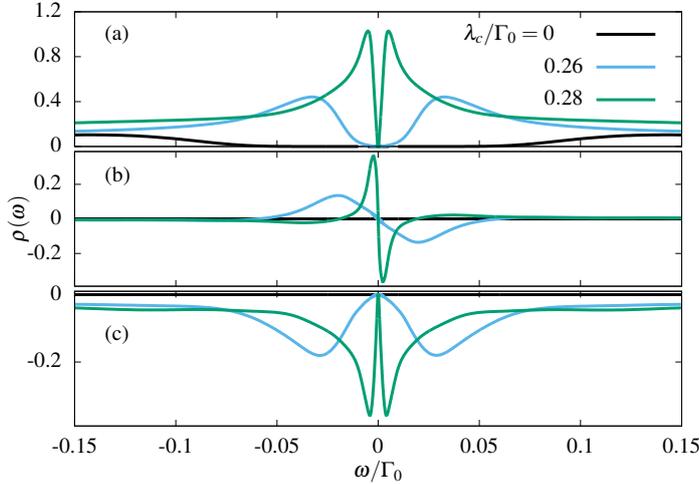


Abbildung 3.11: Beiträge zu dem inelastischen Spektrum durch Tunneln in das molekulare Orbital $d_{0\sigma}$ und das lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$ sowie einer Kopplung $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ der Mode ω_0 an die STM-Spitze. In (a) ist $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, \hat{X}_0 d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$, in (b) $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$ und in (c) $\rho_{\hat{X}_0 d_{0\sigma}, c_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$ zu sehen. Dabei wurde $U/\Gamma_0 = 10$, $\omega_0/\Gamma_0 = 0.1$ gewählt und unterschiedliche Farben kennzeichnen verschiedene Kopplungsstärken λ_c . Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

Modellparameter, welche sich nicht aus der PDOS der DFT im Rahmen einer Molekularfeldtheorie ergeben, an das Experiment angepasst werden. Als erstes werden die relevanten Vibrationsmoden identifiziert, die an das lokale, effektive Substratorbital koppeln können. Für diesen Zweck dienen die freien Vibrationsmoden der Gasphase des NTCDA-Moleküls in Abwesenheit des Substrates als Richtlinie. Die Energien ω_ν der molekularen Eigenmoden in dem relevanten Energieintervall sind in Tabelle 3.2 aus Abschnitt 3.3.3 zusammen mit der jeweiligen irreduziblen Darstellung angegeben. Zwei dieser Moden, die mit den Frequenzen $\omega = 50.4 \text{ meV}$ und $\omega = 41.6 \text{ meV}$, haben B_{3g} -Charakter. Diese B_{3g} -Eigenmoden beschreiben Auslenkungen aus der Ebene des Moleküls heraus, während die B_{1u} -, A_g - und B_{1g} -Moden zu Auslenkungen innerhalb der Molekül-Ebene gehören. Jede Mode, die zu der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c beiträgt, muss das lokale Potential des Substrates beeinflussen und damit die Einteilchenenergien des lokalen Substratorbitals als Funktion der Auslenkung verschieben. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die beiden Moden mit B_{3g} -Charakter betrachtet, da diese senkrecht zu der Oberfläche schwingen. Es ist zu beachten, dass diese Symmetrieargumente nur eine Richtlinie bieten, da die D_{2h} -Punktgruppensymmetrie des Moleküls in der Gasphase, in dem Molekül-Metall-Komplex, gebrochen ist.

Unter der Annahme, dass nur eine der beiden möglichen B_{3g} -Moden an das Substrat koppelt, wurde die Kondo-Temperatur als Funktion der Kopplungsstärke λ_c , mithilfe der NRG-DFT Kombination, für beide Moden berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.12 für beide Moleküle und beide Vibrationsmoden dargestellt. Eine substantielle Reduktion von T_K wird ab $\lambda_c > 100 \text{ meV}$ erreicht, wenn die Polaronenenergie in den Bereich der Hybridisierungsstärke $\Gamma^{\text{dark}}(0) = 190 \text{ meV}$ und $\Gamma^{\text{bright}}(0) = 165 \text{ meV}$ an

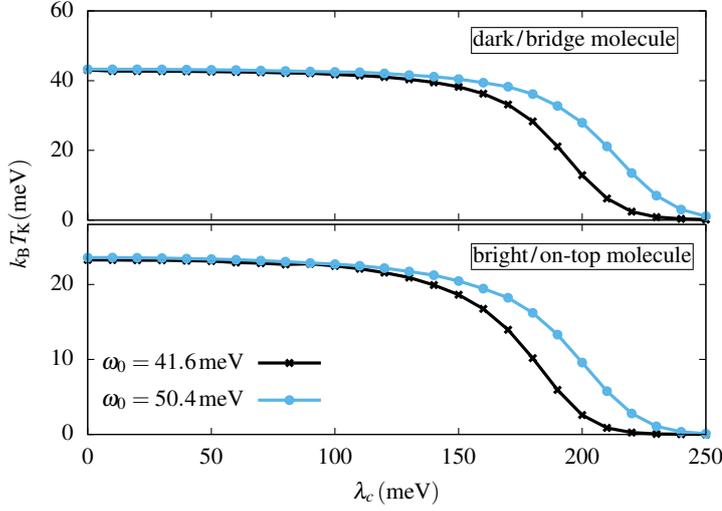


Abbildung 3.12: Ergebnisse der NRG-DFT Kombination für die Kondo-Temperatur T_K des bright/on-top und des dark/bridge Moleküls als Funktion der unkonventionellen Holstein-Kopplung λ_c für die zwei relevanten Vibrationsmoden mit den Energien $\omega_0 = 41.6, 50.4, \text{meV}$. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

der Fermi-Kante kommt. Daher kann die Kondo-Temperatur und damit die Breite der Kondo-Resonanz des Experiments reproduziert werden, unabhängig davon, welche der beiden B_{3g} -Moden verwendet wird.

Die unkonventionelle Holstein-Kopplung λ_c kann zwar die Kondo-Temperatur substantiell reduzieren und damit zu der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beitragen, jedoch können dadurch die zusätzlichen Eigenschaften der experimentellen dI/dV Spektren bei endlichen Frequenzen, besonders bei $+(47.0 \pm 0.3) \text{mV}$ und $-(51.5 \pm 0.3) \text{mV}$, noch nicht erklärt oder reproduziert werden. Wie in Abschnitt 3.3.3 bereits beschrieben, wird angenommen, dass diese Peaks in den Spektren durch inelastische Tunnelprozesse entstehen, so dass bei $\pm\omega_{\text{eff}}$ halbe 'Kopien' der Kondo-Resonanz zu sehen sind [100–106], wie anhand von Gleichung (3.35), welche für den Grenzfall $\lambda_c = 0$ gilt, abgelesen werden kann. Die relevante Kopplung ist demnach das durch die Vibrationsmode veränderte Tunnelmatrixelement. Keine Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe wird benötigt.

Es stellt sich also die Frage, welche elektronischen Zustände μ und welche Vibrationsmoden ν zu dieser Kopplung beitragen. Die Anwesenheit der STM-Spitze an einer beliebigen Stelle oberhalb der Probe sowie die vermutlich asymmetrische Form der Spitze selbst bricht die Symmetrie des Moleküls, so dass prinzipiell alle vorhandenen Moden an die STM-Spitze koppeln können. Die einzige Bedingung ist, dass die Anregung der Vibrationsmode eine Veränderung des Tunnelmatrixelementes hervorruft. Aller Voraussicht nach werden nur die Auslenkungen des molekularen Orbitals zu einer relevanten Veränderung des Tunnelmatrixelementes führen, weshalb $\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}}$ auf das Tunneln zwischen STM-Spitze und dem molekularen Orbital beschränkt wird, also

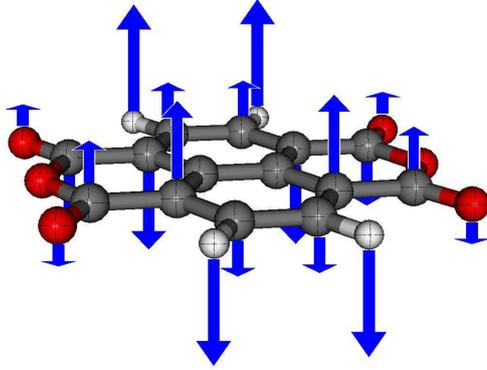


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Auslenkungsamplituden der einzelnen Atome des NTCDA-Moleküls für die B_{3g} -Vibrationsmode No. 3 ($\omega_0 = 50.4$ meV) aus Tabelle 3.2. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

$\lambda_{\mu\nu}^{\text{tip}} = \lambda_{0\nu}^{\text{tip}}$. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit außerdem exponentiell von dem Abstand zwischen Molekül und STM-Spitze abhängt, erscheint es plausibel, dass die größten Kopplungen $\lambda_{0\nu}^{\text{tip}}$ durch Vibrationsmoden hervorgerufen werden, die senkrecht zu der Oberfläche schwingen. Das bedeutet also, dass die selben Moden, welche zu einer unkonventionellen Holstein-Kopplung innerhalb der Probe führen, ebenfalls stark an die STM-Spitze koppeln und eine Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit als Funktion der Auslenkung hervorrufen.

Abbildung 3.11 zeigt, dass eine starke Elektron-Phonon-Kopplung λ_c (welche notwendig ist um die Kondo-Temperatur zu reduzieren) zu einer deutlich renormalisierten Frequenz $\omega_0 \rightarrow \omega_{\text{eff}}$, mit $\omega_{\text{eff}} < \omega_0$, führt, an der die inelastischen Beiträge auftreten. Weil diese inelastischen Beiträge außerdem durch ein substantielles λ_c verbreitert werden, wird eine zweite Mode benötigt, die nur schwach an das Substrat koppelt und die scharfen Sprünge bei $+(47.0 \pm 0.3)$ meV und $-(51.5 \pm 0.3)$ meV in dem Spektrum erzeugt. Aus diesem Grund werden im Folgenden zwei unterschiedliche Vibrationsmoden berücksichtigt.

In Abbildung 3.13 sind die mittels der DFT berechneten Auslenkungsamplituden der einzelnen Atome des NTCDA-Moleküls in der Gasphase für die Mode mit der Energie $\omega_0 = 50.4$ meV graphisch veranschaulicht. Am Rand, in der Nähe der Kohlenstoffatome, ist eine deutliche Auslenkung zu erkennen, welche eine Kopplung $\lambda_{00}^{\text{tip}}$ rechtfertigt. In der Mitte des Moleküls hingegen verschwindet die Auslenkung aus Symmetriegründen und trotzdem postulieren die DFT-Rechnungen dort eine substantielle Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine Anregung der Vibrationsmode: Die positiven und negativen Anteile der Wellenfunktion des LUMOs (grüne und rote Anteile in Abbildung 3.4), welche im Gleichgewicht in der Mitte des Moleküls gleichgroß sind und sich somit aufheben, werden durch die Anregung der Vibrationsmode unterschiedlich deformiert. Das führt zu einer nicht verschwindenden lokalen Zustandsdichte (LDOS) des LUMOs in der Mitte des durch die Vibrationsmode deformierten Moleküls. Ganz offensichtlich führt dies zu einer großen relativen Änderung der LDOS durch eine Anregung der Vibrationsmode und rechtfertigt damit eine starke Kopplung $\lambda_{00}^{\text{tip}}$ in der

Mitte des Moleküls.

Zusammengefasst ergibt sich durch diese Argumente das folgende Modell für die Berechnung der differentiellen Leitfähigkeit von NTCDA/Ag(111): Alle Modellparameter, welche in das reine Einstörstellen-Anderson-Modell aus Gleichung (3.37) eingehen, werden durch die Ergebnisse einer Kombination aus DFT und MBPT und deren Interpretation im Rahmen einer Molekularfeldtheorie ermittelt. In Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen wird für alle Vibrationsmoden des NTCDA-Moleküls $\lambda_d = 0$ gewählt, während eine Mode ($\omega_0 = 50.4 \text{ meV}$) mit endlichem λ_c an das lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$ koppelt und zwei Moden ($\omega_0 = 50.4 \text{ meV}$ und $\omega_1 = 41.6 \text{ meV}$) über $\lambda_{00}^{\text{tip}}$ und $\lambda_{01}^{\text{tip}}$ an die STM-Spitze koppeln. Der inelastische Beitrag, der durch die Mode ω_1 entsteht, ergibt sich aus Gleichung (3.35) unter Verwendung des von der NRG berechneten Spektrums $\rho_{d_{0\sigma}, d_{0\sigma}^\dagger}(\omega)$, wohingegen der Beitrag von ω_0 mittels der Gleichungen (3.30) und (3.33) berechnet wird. Für das helle (bright/on-top) Molekül wird $\lambda_c = 200 \text{ meV}$ und für das dunkle (dark/bridge) Molekül $\lambda_c = 220 \text{ meV}$ gewählt. Da die DFT eine größere Hybridisierung $\Gamma^{\text{bridge}}(0) = 190 \text{ meV}$ im Vergleich zu $\Gamma^{\text{on-top}}(0) = 165 \text{ meV}$ vorhersagt, ist eine 10% größere Elektron-Phonon-Kopplung ebenfalls gerechtfertigt. Es werden zwei Tunnelkanäle zwischen STM-Spitze und der Probe, in das molekulare Orbital $d_{0\sigma}$ und das lokale Substratorbital $c_{0\sigma}$, berücksichtigt, so dass in den Spektren (i) die Kondo-Resonanz enthalten ist, (ii) die Möglichkeit einer Fano-Interferenz besteht und (iii) es möglich ist, das dI/dV -Spektrum zu modifizieren, wenn die STM-Spitze von dem Rand in die Mitte des Moleküls gefahren wird. In diesem Fall wird das Verhältnis der Tunnelwahrscheinlichkeiten der beiden Kanäle angepasst, ohne die Probe selbst zu verändern.

In Abbildung 3.14 sind alle elastischen und inelastischen Beiträge des SIAMs für NTCDA/Ag(111), welche sich für das helle (bright/on-top) Molekül ergeben, dargestellt. Werden diese Beiträge entsprechend der abgeleiteten Tunneltheorie aus Abschnitt 3.2 kombiniert, so ergibt sich der Vergleich der experimentellen und theoretischen dI/dV -Spektren in Abbildung 3.15. Dabei werden zwei Positionen für die STM-Spitze, am Rand und in der Mitte, jeweils für das helle (bright/on-top) und das dunkle (dark/bridge) Molekül betrachtet. Wie der Vergleich zeigt, liefert dieses Modell eine sehr gute Übereinstimmung zwischen NRG und Experiment. Es ergeben sich die Kondo-Temperaturen $T_K^{\text{bright}} = 103.6 \text{ K}$ und $T_K^{\text{dark}} = 140.4 \text{ K}$. In Abbildung 3.15 wurden alle weiteren Beiträge, welche sich durch zusätzliche Tunnelkanäle zwischen STM-Spitze und Probe ergeben, zu einem konstanten (Hintergrund-) Beitrag ρ_{offset} zusammengefasst, welcher zu dem mittels NRG berechneten dI/dV -Spektrum addiert wurde. Der Wert von ρ_{offset} ist durch die Bedingung gegeben, dass sowohl das Maximum bei $\omega \approx 0$ als auch die theoretischen und experimentellen Werte bei größeren Spannungen ($\approx \pm 70 \text{ mV}$) vergleichbar sind.

Es ist zu beachten, dass die NRG-Spektren in Abbildung 3.15 keine Fits im mathematischen Sinne sind. Zusätzlich zu den elektronischen Ab-initio-Parametern wur-

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

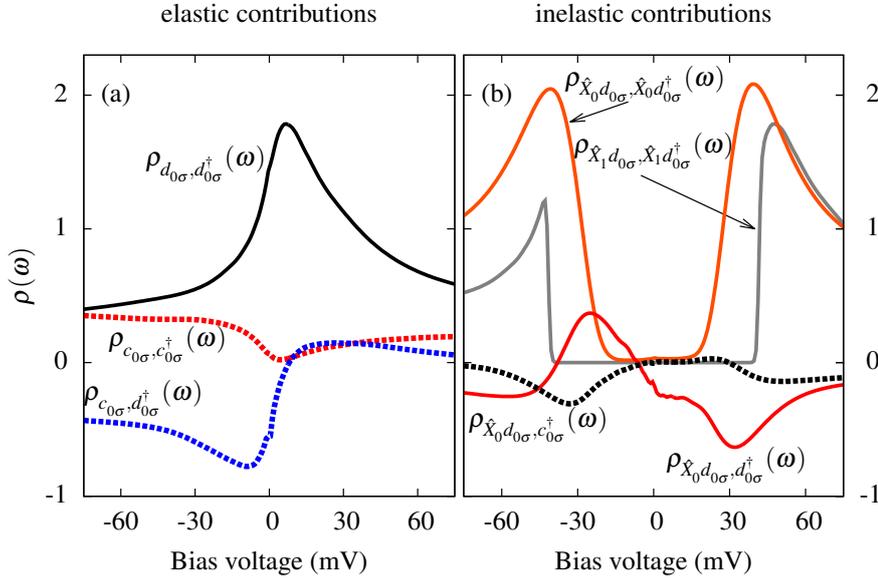


Abbildung 3.14: Einzelne Beiträge zu dem (a) elastischen und (b) inelastischen Spektrum für das helle (bright/on-top) Molekül, die in Abbildung 3.15 kombiniert wurden um das experimentelle dI/dV -Spektrum zu reproduzieren. Am Rand, in der Nähe der Kohlenstoffatome (CH-edge), wurden dabei nur die Spektren verwendet, welche durch durchgezogene Linien dargestellt sind. Die Fano-Interferenz in der Mitte des Moleküls führt zu weiteren Beiträgen, die hier als gestrichelte Linien abgebildet sind. Die Ergebnisse für das dunkle (dark/bridge) Molekül sind qualitativ identisch. Die Parameter stimmen mit denen in Abbildung 3.15 überein. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

de ein fester Satz an Modellparametern für Elektron-Phonon-Kopplung in den NRG-Rechnungen verwendet. Diese zeigen, dass damit die grundsätzlichen Eigenschaften, welche in den experimentellen Spektren beobachtet werden, vorhergesagt beziehungsweise erklärt werden können. Wenn die Rolle der beiden Moden ω_0 und ω_1 vertauscht wird, so passen die resultierenden NRG-Spektren deutlich schlechter zu den experimentell gemessenen als es in Abbildung 3.15 der Fall ist. Das liegt daran, dass die Renormalisierung der Vibrationsmode durch die Kopplung λ_c zu einem signifikant kleinerem ω_{eff} führt und es daher vorteilhaft ist mit einer großen ungestörten Energie der Vibrationsmode zu starten.

Im Bezug auf den Vergleich zwischen NRG und Experiment in Abbildung 3.15 ist noch anzumerken, dass die jeweiligen experimentellen Spektren zwangsläufig mit leicht unterschiedlichen STM-Spitzen aufgenommen wurden und unterschiedliche Spitzen grundsätzlich auch zu unterschiedlichen Spektren für ein und dasselbe Molekül führen. Innerhalb der verwendeten Tunneltheorie kann diese Tatsache durch ein leicht

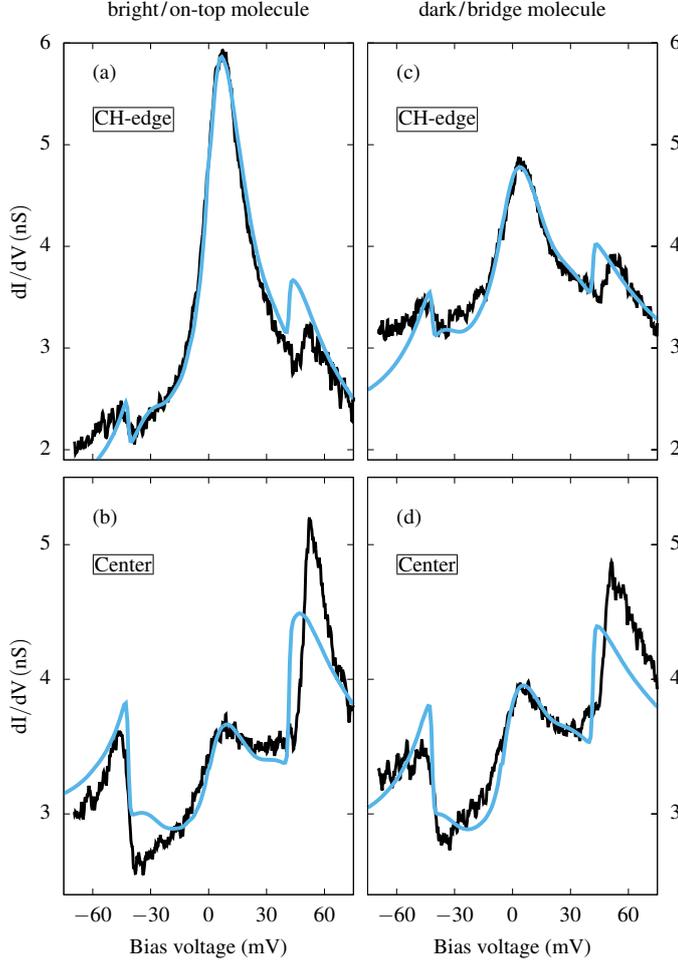


Abbildung 3.15: Vergleich zwischen theoretischen (blau) und experimentellen (schwarz) dI/dV -Spektren für beide Moleküle, gemessen jeweils an dem Rand (CH-edge) und in der Mitte (center) des Moleküls. Es wurden zwei Vibrationsmoden verwendet, $\omega_0 = 50.4$ meV und $\omega_1 = 41.6$ meV. Parameter: (a) bright/on-top Molekül, CH-edge: $\lambda_c = 200$ meV for ω_0 , $\lambda_c = 0$ for ω_1 , $\lambda_{00}^{\text{tip}} = 0.25$, $\lambda_{01}^{\text{tip}} = 0.35$, $t_c/t_d = 0$, $\rho_{\text{offset}} = 0$. (b) bright/on-top Molekül, center: $\lambda_c = 200$ meV for ω_0 , $\lambda_c = 0$ for ω_1 , $\lambda_{00}^{\text{tip}} = 0.45$, $\lambda_{01}^{\text{tip}} = 1.0$, $t_c/t_d = 0.5$, $\rho_{\text{offset}} = 1.85$ nS. (c) dark/bridge Molekül, CH-edge: $\lambda_c = 220$ meV for ω_0 , $\lambda_c = 0$ for ω_1 , $\lambda_{00}^{\text{tip}} = 0.28$, $\lambda_{01}^{\text{tip}} = 0.40$, $t_c/t_d = 0$, $\rho_{\text{offset}} = 0.52$ nS. (d) dark/bridge Molekül, center: $\lambda_c = 220$ meV for ω_0 , $\lambda_c = 0$ for ω_1 , $\lambda_{00}^{\text{tip}} = 0.35$, $\lambda_{01}^{\text{tip}} = 0.75$, $t_c/t_d = 0.5$, $\rho_{\text{offset}} = 2.18$ nS. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

modifiziertes fiktives STM-Orbital in Gleichung (3.5) berücksichtigt werden. Diese Modifikation verändert die jeweiligen Tunnelmatrixelemente $t_{\mu\sigma}(\{\vec{R}_i\})$ in der Näherung aus Gleichung (3.9) und führt damit zu einem veränderten Hintergrund sowie zu einer leicht veränderten Mischung der frequenzabhängigen Spektralfunktionen. Der Einfluss unterschiedlicher STM-Spitzen wird daher durch einen angepassten Hintergrund ρ_{offset} berücksichtigt. Darüber hinaus können die experimentellen Spektren einen kleinen Offset bezüglich der Spannungsachse besitzen, welcher in der Regel durch eine Kalibrierung geeicht wird. In diesem Fall dient die Kondo-Resonanz als gemeinsame Eigenschaft von Experiment und Theorie, dessen Position daher für die Eichung der Spannungsachse verwendet wird. Die experimentellen dI/dV -Spektren wurden daher derart verschoben, dass die Position des Kondo-Peaks mit der der NRG-Spektren übereinstimmt.

Es wurden die experimentellen anstatt der theoretischen Kurven verschoben, da die Kalibrierung der experimentellen Spannungsachse ohnehin eine gewisse Unsicherheit besitzt, und die Position der NRG-Kondo-Resonanz aufgrund der Friedelschen Summenregel [132–134] durch die Füllung des LUMOs und der Hybridisierungsfunktion, welche sich aus DFT+MBPT Kombination ergeben, festliegt. Ein Offset der Kondo-Resonanz bezüglich $\omega = 0$ ist ein Resultat der Teilchen-Loch-Asymmetrie, weshalb der Offset der NRG Spektren (+7.5 mV für das helle (bright/on-top) Molekül und +3.8 mV für das dunkle (dark/bridge) Molekül in Abbildung 3.15) eine direkte Konsequenz der mittels DFT+MBPT berechneten PDOS in Abbildung 3.5 ist. Die Position des Kondo-Peaks der experimentellen Spektren, so wie sie gemessen wurden, liegt bei +1.9 mV für das helle (bright/on-top) Molekül und bei -0.6 mV für das dunkle (dark/bridge) Molekül. Da die inelastischen Beiträge in den dI/dV -Spektren symmetrisch um $\omega = 0$ zentriert sein sollten, könnten auch diese für die Kalibrierung der experimentellen Spannungsachse verwendet werden, was zu verschobenen Kondo-Resonanzen an den Stellen +4.2 mV / +1.7 mV für das helle / dunkle Molekül führen würde. Obwohl die NRG also eine stärkere Asymmetrie postuliert, stimmt die Richtung der Teilchen-Loch-Asymmetrie für beide Moleküle mit dem Experiment überein und sowohl NRG als auch Experiment zeigen eine größere Asymmetrie für das helle (bright/on-top) Molekül.

In Abbildung 3.15 wurden die experimentellen Spektren, so wie sie gemessen wurden, um 5.6 / 4.4 mV (helles und dunkles Molekül) nach rechts verschoben, um eine Übereinstimmung der Kondo-Resonanzen mit denen der NRG-Rechnungen zu erreichen. Eine Verschiebung um 2.55 mV würde zu einer Symmetrisierung der inelastischen Anteile führen, so dass diese in Abbildung 3.15 asymmetrisch im Vergleich zu denen der NRG-Spektren erscheinen, welche per Konstruktion symmetrisch sind. Nach der vorangegangenen Diskussion ist jedoch klar, dass diese Unstimmigkeit nicht an der Wahl der Elektron-Phonon-Kopplung liegt, sondern an der zu starken Teilchen-Loch-Asymmetrie in den NRG-Rechnungen beziehungsweise der DFT+MBPT-Kombination. Insgesamt sind diese relativen Verschiebungen jedoch klein und zeigen in welchem Rahmen Unsicherheiten angenommen werden müssen.

Zusammengefasst demonstriert Abbildung 3.15, dass alle generischen Eigenschaften der experimentellen Spektren mittels des Einstörstellen-Anderson-Holstein Modells für NTCDA/Ag(111) verstanden werden können:

1. Die unterschiedlichen Kondo-Temperaturen des hellen und dunklen Moleküls ergeben sich aufgrund einer unterschiedlichen Hybridisierungsstärke.
2. Die Verschmälerung der Kondo-Resonanzen entsteht durch die unkonventionelle Elektron-Phonon-Kopplung.
3. Die scharfen Sprünge bei etwa $+(47.0 \pm 0.3)$ mV und $-(51.5 \pm 0.3)$ mV mitsamt ihrer asymmetrischen Peakstruktur werden durch die Kopplung der molekularen Vibrationsmoden an die STM-Spitze verursacht.

4. Die schwachen 'Schultern' der Kondo-Resonanz bei niedrigen Spannungen entstehen durch Vibrationsmoden, deren Energie aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung renormalisiert wird.
5. Der deutliche Unterschied zwischen den Spektren, die am Rand, in der Nähe der Kohlenstoffatome, und denen, die in der Mitte aufgenommen wurden, ist durch ein unterschiedliches Verhältnis der Tunnelwahrscheinlichkeiten bezüglich verschiedener Tunnelkanäle zu erklären.
6. Die besonders starke Ausprägung der inelastischen Anteile in der Mitte des Moleküls entstehen durch eine besonders große, relative Änderung der LDOS des LUMOs aufgrund einer Anregung der Vibrationsmode.
7. Der Offset der Kondo-Resonanzen in den kalibrierten Spektren entsteht durch eine Teilchen-Loch-Asymmetrie der PDOS des NTCDA LUMOs.
8. Die Tatsache, dass der Kondo-Peak des hellen Moleküls etwas stärker zu positiven Spannungen verschoben ist, ist eine Folge der größeren Teilchen-Loch-Asymmetrie.

3.4.3 Rastertunnelspektroskopie im antiadiabatischen Regime

In diesem Abschnitt wird das Anderson-Holstein Modell mit einer konventionellen Holstein-Kopplung ($\lambda_d > 0$) [97–99] in dem antiadiabatischen Regime betrachtet und die Kopplung der Vibrationsmode an das Substrat vernachlässigt ($\lambda_c = 0$). In dem antiadiabatischen Regime ist die Polaronenenergie größer als die Hybridisierungsstärke $E_p = \lambda_d^2/\omega_0 > \Gamma(0)$. Um im Folgenden die reinen Vielteilcheneffekte zu untersuchen, wird eine konstante Zustandsdichte $\rho_0 = 1/2D$, mit $D/\Gamma_0 = 10$, betrachtet. Außerdem wird die Frequenz der Vibrationsmode auf $\omega_0/\Gamma_0 = 1$ und die intramolekulare Coulomb-Wechselwirkung sowie die Einteilchenenergie des Moleküls auf $U/\Gamma_0 = -2\epsilon_d/\Gamma_0 = 10$ festgelegt. Um möglichst scharfe Spektralfunktionen mittels der NRG zu berechnen, wird über $N_z = 30$ z -Werte gemittelt und die Verbreiterung bei den NRG-Rechnungen auf $b = 0.2$ gesetzt – siehe [52, 56, 57, 123] für die technischen Details.

3.4.3.1 Lokale Zustandsdichte des molekularen Orbitals

Zunächst wird die Entwicklung der lokalen Zustandsdichte des molekularen Orbitals mit steigender Kopplung λ_d betrachtet [44]. Die Spektralfunktion $\rho_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(\omega)$ ist in Abbildung 3.16, für verschiedene Werte von λ_d und ein TL-symmetrisches Setup, abgebildet. Die Breite der Kondo-Resonanz ändert sich nicht monoton mit der Kopplungsstärke λ_d , sondern nimmt erst bis zu einem maximalen Wert zu (nicht gezeigt), um dann mit weiter ansteigendem λ_d wieder abzunehmen. Zusätzlich entwickeln sich symmetrisch

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

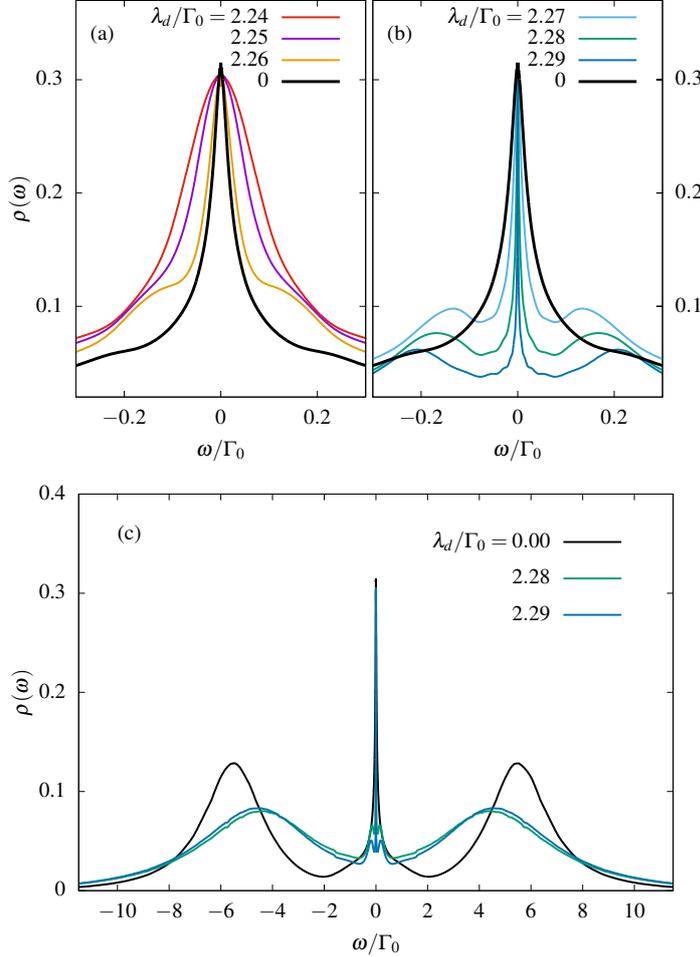


Abbildung 3.16: Spektralfunktion $\rho_{d\sigma, d\sigma^\dagger}(\omega)$ des molekularen Orbitals für das antiadiabatische Regime und Teilchen-Loch-Symmetrie. (a) und (b) zeigen die Entwicklung des Spektrums an der Fermi-Kante mit ansteigendem $\lambda_d > \lambda_{d,c}$. Das Spektrum für $\lambda_d = 0$ wurde in beiden Fällen für einen Vergleich hinzugefügt. In (c) sind die Spektren aus (b) nochmals auf einem größeren Energieintervall abgebildet. Parameter: $\rho = const$, $D/\Gamma_0 = 10$, $U/\Gamma_0 = -2\epsilon_d/\Gamma_0 = 10$. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

um die Kondo-Resonanz kleine Schultern, welche sich mit zunehmendem λ_d zu zwei separaten Peaks entwickeln, wie in Abbildung 3.16(b) zu sehen ist.

Die Elektron-Phonon-Kopplung erzeugt einen attraktiven Beitrag zu der Elektron-Elektron-Wechselwirkung [45, 117], welcher proportional zu der Polaronenenergie E_p ist und die ursprüngliche Coulomb-Wechselwirkung renormalisiert $U \rightarrow U_{\text{eff}} = U - 2E_p = U - 2\lambda_d^2/\omega_0$ [44, 136, 137]. An einem kritischen Wert $\lambda_d^c = \sqrt{U\omega_0/2}$ verschwindet U_{eff} und wechselt das Vorzeichen unter weiterer Erhöhung von λ_d , hin zu einer attraktiven Wechselwirkung.

Die spektralen Eigenschaften können im Bezug auf diese renormalisierte Coulomb-Wechselwirkung U_{eff} verstanden werden [44]. Ausgehend von dem rein elektronischen Problem für $\lambda_d = 0$ (schwarze Kurve in Abbildung 3.16) führt ein abnehmendes U_{eff} zu einer ansteigenden Kondo-Temperatur, so dass die Breite der Kondo-Resonanz mono-

ton zunimmt. Die Breite der Resonanz erreicht ihr Maximum bei einer Kopplungsstärke von etwa $\lambda_d/\Gamma_0 = 2.24$ und ist damit ungefähr doppelt so breit wie für $\lambda_d = 0$, wie in Abbildung 3.16 gezeigt wird.

Sobald die Kopplungsstärke den kritischen Wert $\lambda_d > \lambda_d^c$ überschritten hat, befindet sich das System bei kleinen Frequenzen in dem attraktiven Regime $U_{\text{eff}} < 0$, welches durch die Bildung von Bipolaronen bestimmt ist [44, 136, 137]. Die spektralen Eigenschaften für dieses Regime sind in Abbildung 3.16(b) und (c) zu sehen. Die Spin-Kondo-Physik wird durch den Ladungs-Kondo-Effekt ersetzt und besitzt eine schnell abnehmende Tieftemperaturskala T_K^c unter weiterer Erhöhung von $\lambda_d > \lambda_d^c$. In dem Spektrum entwickeln sich bei etwa $\pm U_{\text{eff}}/2$ zwei leichte Schultern, welche mit zunehmenden λ_d zwei echte Resonanzen werden, sobald $|U_{\text{eff}}|$ die Energieskala des Ladungs-Kondo-Effekts erreicht hat, also $T_K^c < |U_{\text{eff}}|$ gilt.

Weil die Frequenz ω_0 der Phononen von der Größenordnung der Ladungsfluktuationsskala Γ_0 und kleiner als U ist, ist das Konzept eines effektiven U_{eff} nur bei kleinen Energien sinnvoll. Im Sinne der Renormalisierungsgruppe [38] wird U durch die Elektron-Phonon-Kopplung selbst frequenzabhängig und entwickelt sich von dem ursprünglichen Wert für hohe Energien zu dem Wert U_{eff} für $|\omega| \ll \omega_0$. Aus diesem Grund sind die Spektren in Abbildung 3.16(c) für große Kopplungsstärken λ_d und bei hohen Energien nur leicht modifiziert im Vergleich zu dem rein elektronischen Spektrum für $\lambda_d = 0$: Die ursprünglichen Ladungsanregungen um $\pm U/2$ werden zu leicht kleineren Werten renormalisiert, was das Einsetzen der Renormalisierung $U \rightarrow U_{\text{eff}}$ bei hohen Frequenzen $\omega \approx U/2$ andeutet. Für kleine Frequenzen, wenn der Fluss $U \rightarrow U_{\text{eff}}$ bereits konvergiert ist, besitzt das Spektrum zusätzlich zu den leicht renormalisierten Ladungsanregungen bei $\omega \approx \pm U/2$ auch noch zwei Peaks bei $\omega \approx \pm U_{\text{eff}}/2$. Wie in Abbildung 3.16(b) zu sehen ist, verschieben sich diese Anregungen daher mit U_{eff} . Die rapide Reduktion der Ladungs-Kondo-Temperatur T_K^c , welche anhand der schmalen Ladungs-Kondo-Resonanz in den Abbildungen 3.16(b) und (c) abgelesen werden kann, ist eine Folge der renormalisierten Ladungsfluktuationsskala $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_{\text{eff}} \propto \exp(-\lambda_d^2/\omega_0^2)$ [45, 98, 117], wie anhand einer Lang-Firsov-Transformation ersichtlich wird.

Die spektralen Eigenschaften des Anderson-Holstein Modells wurden bereits von Paaske und Flensberg [107] unter Zuhilfenahme eines zweischrittigen, störungstheoretischen Ansatzes untersucht. Es wurde erst eine Lang-Firsov-Transformation [45, 117] und anschließend eine Schrieffer-Wolff-Transformation [43] durchgeführt, um ein effektives Kondo-Modell zu erhalten. Die Transmissionsfunktion wurde bis zur dritten Ordnung in der Kopplung berechnet und zeigt Reminiszenzen der Vibrationsmoden. In den dI/dV -Spektren ergeben sich kleine, stufenartige Eigenschaften an den Stellen $\pm n\omega_0$, welche erst in der zweiten Ableitung d^2I/dV^2 deutlich ausgeprägt sind. Aufgrund der störungstheoretischen Natur des Ansatzes kann das Kondo-Regime für tiefe Temperaturen jedoch nicht erfasst werden, außerdem ist der Ansatz nur für eine sehr große Coulomb-Wechselwirkung U und folglich $U_{\text{eff}} \gg \Gamma_0$, anwendbar. Die

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

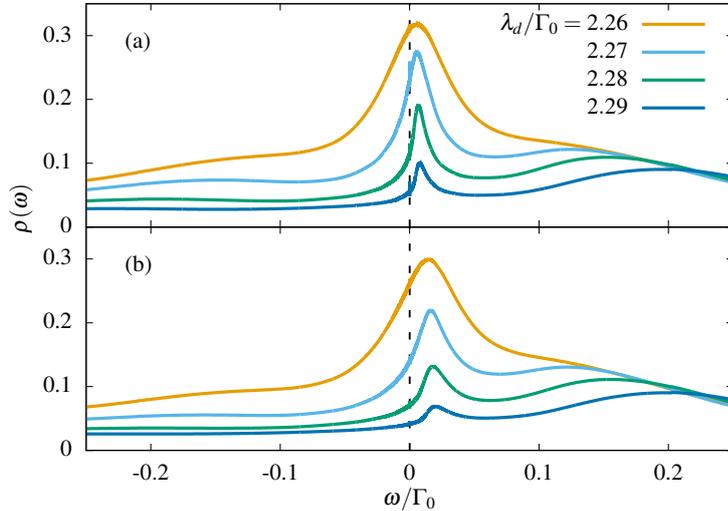


Abbildung 3.17: Spektralfunktionen für lokale Teilchen-Loch-Asymmetrie und verschiedene Kopplungsstärken λ_d . (a) kleinere $\Delta\epsilon/\Gamma_0 = 0.004$ und (b) größere $\Delta\epsilon/\Gamma_0 = 0.01$ Asymmetrie. Alle anderen Parameter sind wie in Abbildung 3.16. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

NRG-Rechnungen zeigen keine zusätzlichen Peaks in der orbitalen Spektralfunktion, welche sich für das spinlose und nichtwechselwirkende Modell ergeben [99]. Außerdem entfernt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen die kleinen, stufenartigen Eigenschaften in der Transmissionsfunktion [107].

Während die Resonanz für ein TL-symmetrisches System fest bei $\omega = 0$ liegt, erlaubt eine Teilchen-Loch-Asymmetrie eine kontinuierliche Änderung der Streuphase der niederenergetischen Quasiteilchen [132, 133]. Um das Spektrum der lokalen Zustandsdichte des molekularen Orbitals in diesem Regime für $\lambda_d > \lambda_d^c$ zu verstehen, wird eine Teilchen-Loch-Transformation für nur eine der beiden Spinkomponenten durchgeführt. Dadurch wird das attraktive U zu einem repulsiven U in dem transformierten Modell. Ausgehend von dem Störstellen-Hamiltonoperator in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes $\epsilon_{d\sigma} = \epsilon_d$ und durch die Ersetzung $n_\uparrow = (1 - d_\uparrow d_\uparrow^\dagger) = 1 - \bar{n}_\uparrow$, mit dem Teilchenzahloperator der Löcher \bar{n}_\uparrow , ergibt sich

$$\sum_{\sigma} \epsilon_{d\sigma} n_{\sigma}^d + U n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d = \sum_{\sigma} \left(\frac{U}{2} - \sigma \Delta\epsilon \right) \bar{n}_{\sigma}^d - U \bar{n}_{\uparrow}^d \bar{n}_{\downarrow}^d + \epsilon_d, \quad (3.65)$$

wobei $\Delta\epsilon = \epsilon_d + U/2$ den Grad der Teilchen-Loch-Asymmetrie misst [42] und $\bar{n}_{\downarrow}^d = n_{\downarrow}^d$ gilt. Das Modell mit negativem U beschreibt die gleiche Physik wie das Modell mit positivem U nach der Teilchen-Loch-Transformation, nur dass ein endliches $\Delta\epsilon$ hier wie ein effektives Magnetfeld wirkt. Ein größeres λ_d führt durch die Renormalisierung der Ladungsfluktuationsskala $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_{\text{eff}}$ zu einer geringeren Ladungs-Kondo-Temperatur T_K^c und somit zu einer Erhöhung des dimensionslosen Magnetfeldes $\Delta\epsilon/T_K(\lambda_d)$.

Diesen Mechanismus spiegeln auch die Spektren in Abbildung 3.17 wider, welche für

zwei Werte von $\Delta\epsilon$ und verschiedene Kopplungsstärken λ_d dargestellt sind. Die Kondo-Resonanz ist zu einem endlichen Wert $\Delta\epsilon$ verschoben, was das effektive Magnetfeld in dem transformierten Modell repräsentiert. Zusätzlich nimmt die Höhe der Resonanz mit ansteigender Kopplungsstärke λ_d ab, da der Kondo-Effekt in einem starken Magnetfeld unterdrückt wird. Die Spektren in Abbildung 3.17 sind daher konsistent mit der Vorstellung eines effektiven Anderson-Modells mit einer attraktiven Coulomb-Wechselwirkung U .

3.4.3.2 Inelastische Beiträge

Nachdem die etablierten Effekte der konventionellen Holstein-Kopplung in dem antiadiabatischen Regime auf die lokale Zustandsdichte des Moleküls überprüft wurden [44], werden im Folgenden auch die spektralen Eigenschaften der zusammengesetzten Greenschen Funktionen untersucht, welche zu inelastischen Beiträgen bei einer potentiellen Rastertunnelspektroskopie führen. Es wird angenommen, dass die Spitze des Rastertunnelmikroskops nur an das molekulare Orbital koppelt, so dass Fano-Interferenzen ausgeschlossen sind. Um die Modellparameter zu eliminieren, welche für ein spezifisches Experiment entsprechend des Aufbaus angepasst werden müssen, werden die generischen Spektralfunktionen

$$\bar{\rho}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{t_d^2 \lambda_{\text{tip}}} \tau^{(1)}(\omega) \quad (3.66)$$

$$\bar{\rho}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{(t_d \lambda_{\text{tip}})^2} \tau^{(2)}(\omega) \quad (3.67)$$

definiert, welche beide inelastischen Beiträge beinhalten.

Die einzelnen Spektren, die zu der Rastertunnelspektroskopie beitragen, sind in Abbildung 3.18 für verschiedene Kopplungsstärken im antiadiabatischen Bereich abgebildet. Einzelbild 3.18(a) beinhaltet die lokale Zustandsdichte des molekularen Orbitals, welche im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurde. In Einzelbild 3.18(b) ist das Spektrum $\bar{\rho}^{(2)}(\omega)$ zu sehen. Die Erhöhung der Kopplungsstärke λ_d führt zu einem kleineren Abstand zwischen den beiden Resonanzen, was bereits in Abbildung 3.11 beobachtet wurde. Es ist jedoch zu beachten, dass die Daten in Abbildung 3.11 für $\lambda_d = 0$ als Funktion von λ_c und einer zehnmal kleineren Phononenfrequenz von $\omega_0 = 0.1\Gamma_0$ aufgenommen wurden. Während die Peaks für den Grenzfall einer verschwindenden Elektron-Phonon-Kopplung, $\lambda_d \rightarrow 0$, bei $\pm\omega_0$ liegen, wird der Abstand zwischen diesen Resonanzen in dem antiadiabatischen Limes signifikant reduziert. In beiden Fällen, dem bereits diskutierten (i) $\lambda_d = 0$ und $\lambda_c > 0$ und dem hier betrachteten (ii) $\lambda_d > 0$ und $\lambda_c = 0$ liegt der Grund dafür in der Renormalisierung des Phononenpropagators für tiefe Temperaturen. Die elektrische Suszeptibilität trägt zu dem Phononenpropagator bei, wie anhand des atomaren Limes [44,45,117] ersichtlich wird und ist der Grund

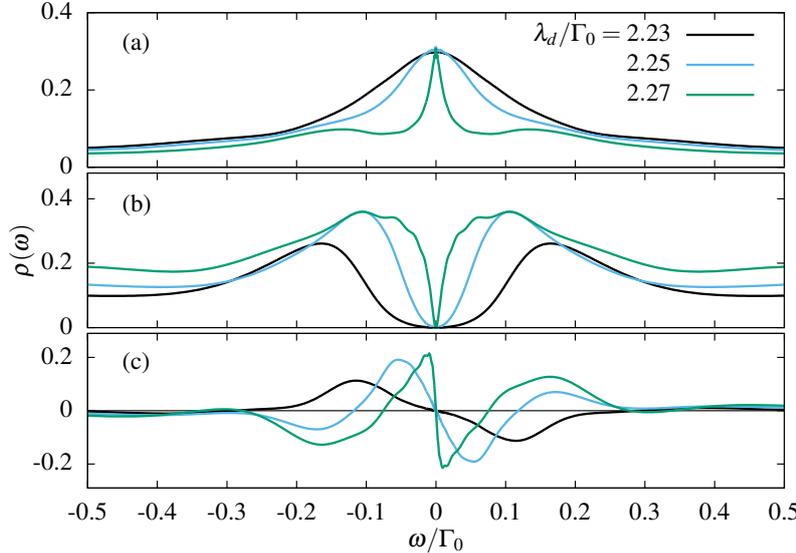


Abbildung 3.18: Beiträge zu einem potentiellen dI/dV -Spektrum in dem antiadiabatischen Regime. (a) Spektralfunktionen aus Abbildung 3.16, (b) $\bar{\rho}^{(2)}(\omega)$ für λ_d aus Einzelbild (a) und (c) $\bar{\rho}^{(1)}(\omega)$ für λ_d aus Einzelbild (a). Alle anderen Parameter sind wie in Abbildung 3.16. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

für den verkleinerten Abstand zwischen den Resonanzen, sowie die Entwicklung des inelastischen Spektrums in Abbildung 3.18(c).

Die Kombination der einzelnen Spektren aus Abbildung 3.18 trägt dann zu dem gesamten Spektrum für eine potentielle Rastertunnelspektroskopie bei. In Abbildung 3.19 sind drei dieser zusammengesetzten Spektren für die Kopplungsstärke $\lambda_d/\Gamma_0 = 2.27$ abgebildet. Für diesen Wert besitzt $\rho_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(\omega)$ deutlich ausgeprägte Seitenpeaks, deren Position jedoch durch U_{eff} und nicht durch $\pm\omega_0$ bestimmt wird. Mit anwachsender Kopplung λ^{ip} zwischen der Vibrationsmode und der STM-Spitze wird das zusammengesetzte Spektrum immer asymmetrischer aufgrund der ungeraden Spektralfunktion $\bar{\rho}^{(1)}(\omega)$. Der Beitrag durch $\bar{\rho}^{(2)}(\omega)$ sorgt lediglich für einen inkohärenten Hintergrund mit einem schmalen Gap bei $\omega = 0$. In diesem Fall könnten die Seitenpeaks in $\rho_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(\omega)$ fälschlicherweise einem inelastischen Beitrag durch ein ein fiktives Phonon mit der Frequenz $\omega'_0 = |U_{\text{eff}}/2|$ zugeordnet werden.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine allgemeine Strategie vorgestellt, mit deren Hilfe der Tunnelstrom in stark korrelierten Systemen berechnet werden kann. Dabei wird zwischen den Anregungsprozessen unterschieden, die innerhalb des physikalischen Systems ablaufen (vor oder nach dem Tunnelprozess) und denen bei denen eine Anregung während des Tunnelprozesses stattfindet. Die vorgestellte Herleitung des Tunnelstroms bietet ei-

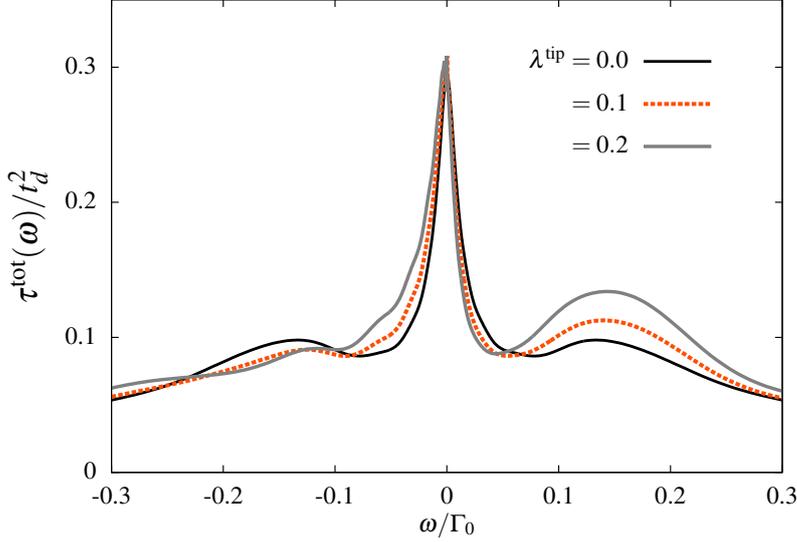


Abbildung 3.19: Kombination der drei Beiträge aus Abbildung 3.18 für $\lambda_d/\Gamma_0 = 2.27$ und zwei unterschiedliche Werte von λ^{tip} . Alle anderen NRG-Parameter sind wie in Abbildung 3.16. Die Abbildung wurde aus Ref. [113] entnommen.

nige konzeptionelle Vorteile:

(1) In die Herleitung der Stromformel gehen nur die exakten Lösungen aller relevanten Spektralfunktionen des physikalischen Systems \hat{H}_S in Abwesenheit der STM-Spitze ein, was darauf beruht, dass die Kopplung des Restertunnelmikroskops an das physikalische System als schwach angenommen wird. Eine Anwendung des Wickschen Theorems ist dabei nicht notwendig. Aus diesem Grund kann die Stromformel auf beliebige Systeme \hat{H}_S mit beliebig starken Kopplungen zwischen beliebig vielen Freiheitsgraden angewandt werden, es werden ausschließlich die intrinsischen Greenschen Funktionen dieses Systems als Input benötigt. Als ein mögliches Beispiel wurde die Theorie auf das Einstörstellen-Anderson-Modell mit zusätzlichen Holstein-Kopplungen angewandt, wobei alle relevanten Spektralfunktionen unter Verwendung der Numerischen Renormalisierungsgruppen-Methode berechnet wurden.

(2) Nicht nur das physikalische System \hat{H}_S , sondern auch der Hamiltonoperator \hat{H}_T , der die Tunnelmatrixelemente beinhaltet, kann frei gewählt werden. Die Theorie basiert auf der systematischen Ableitung des Stromoperators aus der Ladungserhaltung des gesamten Systems, welches sowohl die STM-Spitze als auch die Probe beinhaltet. Die spezifische analytische Struktur des Stromoperators wird ausschließlich durch den Tunnel-Hamiltonoperator \hat{H}_T bestimmt, welcher die beiden Subsysteme verbindet und frei wählbar ist. Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Fall wurden die Tunnelmatrixelemente als Funktion der Auslenkung durch Vibrationsmoden entwickelt, so dass es möglich ist, inelastische Tunnelprozesse, bei denen die Vibrationsmoden angeregt werden, zu untersuchen. Alternativ können die Tunnelmatrixelemente aber auch als

3. TUNNELTHEORIE FÜR DIE ANALYSE STARK KORRELIERTER VIELTEILCHENSYSTEME MITTELS EINES RASTERTUNNELMIKROSKOPS

Funktion anderer Parameter, wie der Elektronendichte oder der Magnetisierungsdichte, entwickelt werden.

(3) Die separate Behandlung der physikalischen Probe \hat{H}_S und der des Tunnel-Hamiltonoperators \hat{H}_T besitzt neben den genannten Vorteilen den Nachteil, dass die Kopplung zwischen STM-Spitze und Probe klein sein muss. In dieser Arbeit wurden die Tunnelmatrixelemente bis zur zweiten Ordnung entwickelt, im Prinzip ist die Ableitung von Termen höherer Ordnung aber konzeptionell möglich.

Als Anwendung der Theorie wurde eine molekulare, Kondo-artige Störstelle auf einer metallischen Oberfläche betrachtet und die inelastischen Beiträge zu dem Tunnelstrom, welche durch die Anregung von Vibrationsmoden entstehen, untersucht.

Weil alle Tunnelprozesse, sowohl elastische als auch inelastische, gleichberechtigt behandelt werden, ist eine systematische und modellunabhängige Zuordnung der spektralen Beiträge bezüglich elastischer und inelastischer Anteile möglich.

Eine unkonventionelle Holstein-Kopplung der Vibrationsmoden an das Substrat führt zu einer Reduktion der Kondo-Temperatur und damit zu einer schmaleren Kondo-Resonanz. Dieser Mechanismus, welcher auf einer durch Polaronen reduzierten Hybridisierung des Moleküls und dem Metall beruht, kann auch auftreten ohne dass inelastische Beiträge in den Spektren der Rastertunnelspektroskopie zu sehen sind. Verantwortlich ist die Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb der Probe, die Vibrationsmoden müssen für diesen Effekt nicht an die STM-Spitze koppeln.

Als Test für die Anwendbarkeit der vorgestellten Theorie wurde die differentielle Leitfähigkeit der Probe NTCDA/Ag(111) mittels Rastertunnelspektroskopie aufgenommen. Atomistische DFT+MBPT-Rechnungen wurden als Ab-initio-Input für NRG-Simulationen verwendet, so dass alle Eigenschaften der Spektren für unterschiedliche Adsorptionsstellen der Moleküle auf dem Substrat und verschiedene Positionen der STM-Spitze oberhalb des Moleküls mittels der abgeleiteten Tunneltheorie verstanden und reproduziert werden konnten.

4. Das Zweistörstellenproblem

4.1 Einführung

In dem vorherigen Kapitel 3 wurden die physikalischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls, das ein ausgeprägtes magnetisches Moment besitzt, in einer metallischen Umgebung untersucht.

Koppeln mehrere solcher lokalen Momente an dieselben Zustände eines Leitungsbandes, so müssen neben den Substrat-Molekül Korrelationen auch Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen lokalen Momenten berücksichtigt werden, welche durch die sogenannte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Kopplung [36,46,47] hervorgerufen werden. Das Zweistörstellen-Anderson-Modell (TIAM von engl.: two-impurity Anderson model) beschreibt eines der einfachsten Systeme mit zwei unabhängigen, lokalen Momenten, welche indirekt über die Leitungsbandelektronen des Substrats gekoppelt sind. Besonders interessant ist dabei die Konkurrenz zwischen zwei verschiedenen Mechanismen [138–153], die Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes haben. Für eine ferromagnetische (FM) RKKY-Kopplung J_{RKKY} richten sich beide Störstellenspins parallel aus und werden durch die Leitungsbandelektronen mittels des Kondo-Effektes abgeschirmt, wohingegen eine starke antiferromagnetische (AF) Kopplung zu der Bildung eines Singulett zwischen den Störstellen führt, welches von dem Leitungsband entkoppelt.

Der Übergang zwischen diesen beiden Singulett-Phasen in dem TIAM wird durch das Verhältnis der SIAM Kondo-Temperatur T_K und J_{RKKY} getrieben [154–163]. Während ein quantenkritischer Punkt (QCP von engl.: quantum critical point) beide Phasen trennt falls eine spezielle Art der Teilchen-Loch (TL) Symmetrie erhalten ist [140, 160, 164], so entsteht ein kontinuierlicher Übergang, wenn diese Symmetrie gebrochen ist [165]. Da diese Symmetrie in dem vollständigen Modell in der Regel immer gebrochen ist, stellte sich der ursprüngliche QCP von Varma und Jones [140, 157, 164] nur als ein Artefakt der verwendeten Näherungen heraus [166].

In diesem Kapitel wird die Existenz eines weiteren quantenkritischen Punktes in dem 1d TIAM demonstriert [167]. Dieser QCP trennt zwei orthogonale Grundzustände mit einer unterschiedlichen Entartung und ist daher von anderer Natur als der QCP nach Varma und Jones, welcher sich zwischen zwei Singulett-Grundzuständen befindet.

Aufgrund der unterschiedlichen Entartung der Grundzustände ist dieser QCP stabil gegenüber jeglichen Symmetrie-Brechungen, solange sich das System in dem Regime mit ausgeprägten lokalen Momenten befindet. Für den Spezialfall eines verschwindenden Abstandes zwischen den beiden Störstellen wurde dieser QCP bereits experimentell in einem PTCDA-Au-Komplex auf einer Au-Oberfläche beobachtet [21], wobei der Phasenübergang durch ein direktes Tunnelmatrixelement zwischen den molekularen Orbitalen, aufgrund überlappender Wellenfunktionen, getrieben wird.

In diesem Kapitel wird darüber hinaus gezeigt, dass ein derartiges Tunnelmatrixelement in dem TIAM auch dynamisch, mittels der Kopplung an das Substrat, erzeugt wird. Es wird ein analytischer Formalismus, basierend auf einer Analyse der TL-Symmetrie, abgeleitet, welcher es erlaubt die aufgrund der TL-Asymmetrie entstehenden Potentialstreuterme auf ein effektives Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen abzubilden. Es werden vollständige NRG-Rechnungen [38, 41, 42, 52] präsentiert, um die Äquivalenz des effektiven und des ursprünglichen Modells zu zeigen.

Die Konstruktion des effektiven Tunnelmatrixelementes t^{eff} ermöglicht eine neue Sichtweise auf den AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung, welcher in dem Weitbandlimites durch $(t^{\text{eff}})^2/U$ gegeben ist, wobei U die Coulomb-Wechselwirkung der Störstellen bezeichnet. Dieses Ergebnis ist konträr bezüglich eines zweistufigen Verfahrens, bei dem das TIAM zunächst mittels einer Schrieffer-Wolff-Transformation [43] auf das Zweistörstellen-Kondo-Modell (TIKM) abbildet und die RKKY-Wechselwirkung anschließend durch eine zweite-Ordnung Störungstheorie berechnet wird, was einen $1/U^2$ Zusammenhang vorhersagt. Die Abstandsabhängigkeit des effektiven Tunnelmatrixelementes erklärt den numerischen Befund, dass die Störstellen Spin-Spin-Korrelation deutlich langsamer abfallen kann als die Lehrbuch-RKKY-Wechselwirkung, selbst wenn die Störstellen einfach besetzt sind und ein lokales Moment besitzen. Die räumliche Anisotropie des effektiven Tunnelmatrixelementes auf einem einfach kubischen Gitter wird analysiert und es zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen langsamen (schnellen) räumlichen Oszillationen und Teilchen (Loch) Dotierung, welche über die üblichen $2k_F$ Oszillationen hinausgeht.

Unter Verwendung des effektiven Tunnelmatrixelementes ist es möglich, den quantenkritischen Punkt nach Varma und Jones in dem vollständigen TIAM für beliebige Abstände, für die sich im Allgemeinen ein kontinuierlicher Übergang ergibt, wieder herzustellen. Das gelingt selbst dann, wenn die Störstellen selbst keine TL-symmetrischen Parameter besitzen, so dass immer Potentialstreuterme in dem Leitungsband generiert werden.

Das Kapitel ist folgendermaßen strukturiert: Zunächst wird in Abschnitt 5.2 das Modell definiert, in die energieabhängige Eigenbasis des Paritätsoperators transformiert und die Tieftemperaturfixpunkte rekapituliert. In Abschnitt 4.3 werden die verschiedenen Arten der TL-Asymmetrie wiederholt, woraus sich dann das effektive Modell, basierend auf dem räumlich abhängigem Tunnelmatrixelement $t^{\text{eff}}(\vec{R})$, ableiten lässt. Die Abbildung wird in Abschnitt 4.4 verwendet, um die TL-Symmetrie sowie den QCP

nach Varma und Jones in dem vollständigen Modell wieder herzustellen. Außerdem wird das effektive Tunnelmatrixelement in Abschnitt 4.4.3 benutzt, um den antiferromagnetischen Anteil der RKKY-Wechselwirkung in dem Weitbandlimit abzuleiten und Korrekturen für endliche Bandbreiten werden diskutiert. In Abschnitt 4.4.4 wird das effektive Tunnelmatrixelement und die damit in Verbindung stehende Spin-Spin-Korrelation zwischen den lokalen Momenten auf einem einfach kubischen Gitter als Funktion des chemischen Potentials untersucht. Anschließend wird in Abschnitt 4.5 der Fokus auf eine eindimensionale Tight-Binding-Kette, auf der die beiden Störstellen platziert werden, gelegt. Es wird die Existenz eines unvollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunktes mit Dublett-Grundzustand abgeleitet und der Dublett-Singulett-Phasenübergang in dem Modell untersucht. In Abschnitt 4.6 wird das Kapitel mit einer kurzen Zusammenfassung abgeschlossen.

Die meisten der folgenden Ergebnisse und Abbildungen dieses Kapitels wurden bereits in [168] und [167] veröffentlicht. Diese Ergebnisse werden im Folgenden wiederholt und teilweise erweitert.

4.2 Theoretische Grundlagen

Der Hamiltonoperator des TIAMs kann in drei Anteile unterteilt werden,

$$H_{\text{TIAM}} = H_{\text{imp}} + H_{\text{host}} + H_{\text{hyb}}. \quad (4.1)$$

Der Anteil der Störstellen wird durch

$$H_{\text{imp}} = \sum_{l \in \{1,2\}, \sigma} \epsilon_l^f f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} + \frac{t}{2} \sum_{l,\sigma} f_{l,\sigma}^\dagger f_{\bar{l},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{l \in \{1,2\}, \sigma} U_l f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} f_{l,\bar{\sigma}}^\dagger f_{l,\bar{\sigma}} \quad (4.2)$$

beschrieben, der Operator $f_{l,\sigma}^{(\dagger)}$ vernichtet (erzeugt) dabei ein Elektron mit Spin $\sigma = \pm$ auf der Störstelle l , deren Einteilchenenergie mit ϵ_l^f bezeichnet wird. U bezeichnet die intraorbitale Coulomb-Wechselwirkung und es wird außerdem ein Tunneln zwischen den beiden Störstellen berücksichtigt. Ein derartiges Tunneln ist beispielsweise dann relevant, wenn die lokalen Orbitale durch die niedrigsten unbesetzten molekularen Orbitale benachbarter Molekül-Komplexe realisiert werden und bei geringem Abstand anfangen zu überlappen [21].

Das metallische Substrat (host von engl.: metallic host) wird durch ein freies Leitungsband modelliert

$$H_{\text{host}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}}^c c_{\vec{k},\sigma}^\dagger c_{\vec{k},\sigma}, \quad (4.3)$$

wobei $c_{\vec{k}}^{(\dagger)}$ den Vernichtungsoperator (Erzeugungsoperator) eines Elektrons des Leitungsbandes mit Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}^c$ bezeichnet. Die Wechselwirkung zwischen den Störstellen und dem metallischen Substrat ist in

$$H_{\text{hyb}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{l \in \{1,2\} \\ \vec{k}, \sigma}} \left(V_{l\vec{k}} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger e^{i\vec{k}\vec{R}_l} f_{l,\sigma} + \text{h.c.} \right) \quad (4.4)$$

enthalten. Hier beschreibt $V_{l\vec{k}}$ die Hybridisierung der Störstelle an dem Ort \vec{R}_l mit dem Leitungsbandzustand \vec{k} und N entspricht der Anzahl an k -Punkten.

Falls nicht anders angegeben, wird im Folgenden zunächst der paritätssymmetrische Fall $V_{1\vec{k}} = V_{2\vec{k}} = V_{\vec{k}}$; $\epsilon_0^f = \epsilon_1^f = \epsilon_2^f$; $U_1 = U_2$ betrachtet. Wenn die Störstellen jeweils mit einem Elektron besetzt werden, so entsteht ein lokales Moment [43], welches für $T \rightarrow 0$ abgeschirmt wird [41, 138, 139]. Das ist der Fall für $\epsilon_0^f \approx -U/2 < 0$, worauf im Folgenden der Fokus gelegt wird.

4.2.1 Energieabhängige Darstellung des Hamiltonoperators

Durch Lösen der Bewegungsgleichung der Greenschen Funktion, siehe Anhang B, ergibt sich die komplexe Hybridisierungsmatrix des Problems zu

$$\Delta_{ij}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}}|^2 e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{z - \epsilon_{\vec{k}}^c}. \quad (4.5)$$

Sowohl die Diagonal- als auch die Nichtdiagonalelemente besitzen im Allgemeinen eine Energieabhängigkeit. Werden die Nichtdiagonalelemente vernachlässigt, so wird durch Gleichung (4.5) ein Problem beschrieben, bei dem die Störstellen jeweils an ein eigenes, unabhängiges Leitungsband koppeln, so dass keine RKKY-Wechselwirkung zwischen den Störstellen möglich ist. Damit der Imaginärteil der vollständigen, nichtdiagonalen Hybridisierungsmatrix dennoch, wie in Gleichung (2.10), die energieabhängige Kopplung an orthogonale Leitungsbander beschreibt, muss zunächst ein Basiswechsel vorgenommen werden, der die komplexe Hybridisierungsmatrix diagonalisiert.

Dafür werden die Orts- und energieabhängigen Operatoren

$$c_{l,\sigma}(\epsilon) = \sqrt{\frac{\pi}{\Gamma(\epsilon)}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) e^{i\vec{k}\vec{R}_l} c_{\vec{k},\sigma} \quad (4.6)$$

definiert [38, 165], wobei die Hybridisierungsfunktion

$$\Gamma(\epsilon) = \Im \Delta_{ii}(\epsilon - i0^+) = \frac{\pi}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \quad (4.7)$$

durch die Antikommutatorrelation $\{c_{l,\sigma}(\epsilon), c_{l,\sigma'}^\dagger(\epsilon')\} = \delta_{\sigma\sigma'}\delta(\epsilon - \epsilon')$ festgelegt ist. Die Hybridisierung nimmt für den Kontinuumslikes die Form

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{l \in \{1,2\}} \int_{-D}^D d\epsilon \sqrt{\frac{\Gamma(\epsilon)}{\pi}} f_{l,\sigma}^\dagger c_{l,\sigma}(\epsilon) + h.c. \quad (4.8)$$

an, mit der Bandbreite $2D$ des metallischen Substrates. Unter Verwendung des effektiven Hybridisierungsmatrixelementes V , welches durch

$$\int_{-D}^D d\epsilon \Gamma(\epsilon) = V^2 \pi \quad (4.9)$$

gegeben ist, kann eine effektive Leitungsbandzustandsdichte $\rho(\epsilon) = \Gamma(\epsilon)/(\pi V^2)$ definiert werden.

Die Operatoren $c_{l,\sigma}(\epsilon)$ stammen von dem selben Leitungsband ab und sind daher nicht linear unabhängig. Aus diesem Grund werden sie zu Paritäts-Eigenzuständen [21,138,140,164,165,169,170] mit gerader (e von engl.: even) und ungerader (o von engl.: odd) Parität kombiniert, welche die Antikommutatorrelationen aufgrund der Paritäts-Symmetrie des Leitungsbandes erfüllen. Die räumliche Abhängigkeit in dieser Basis ist in den neuen, orthogonalen und energieabhängigen Feldoperatoren

$$c_{\mu,\sigma}(\epsilon) = \sqrt{\frac{\pi}{\Gamma_\mu(\epsilon)}} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \left(e^{i\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}} + s_\mu e^{-i\frac{\vec{k}\vec{R}}{2}} \right) c_{\vec{k},\sigma} \quad (4.10)$$

enthalten, mit $\mu \in \{e,o\}$, $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$ und $s_e = 1$, $s_o = -1$. Die effektiven Hybridisierungsfunktionen

$$\Gamma_e(\epsilon, \vec{R}) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \cos^2(\vec{k}\vec{R}/2), \quad (4.11)$$

$$\Gamma_o(\epsilon, \vec{R}) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \sin^2(\vec{k}\vec{R}/2), \quad (4.12)$$

sind abermals über die Standard-Antikommutatorrelationen $\{c_{\mu,\sigma}(\epsilon), c_{\mu',\sigma'}^\dagger(\epsilon')\}(\epsilon') = \delta(\epsilon - \epsilon')\delta_{\mu,\mu'}\delta_{\sigma,\sigma'}$ definiert und entsprechen den energieabhängigen Eigenwerten des Imaginärteils von $\underline{\Delta}(z)$ aus Gleichung (4.5). Sie bestimmen die effektive Kopplung der geraden und ungeraden Leitungsbandzustände an die Störstellen und erfüllen

$$\Gamma(\epsilon) = \frac{1}{2} \left[\Gamma_e(\epsilon, \vec{R}) + \Gamma_o(\epsilon, \vec{R}) \right]. \quad (4.13)$$

Wenn nun auch noch die Operatoren der Störstellen in Anteile mit gerader und ungerader Parität aufgeteilt werden,

$$f_{\mu,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{1,\sigma} + s_\mu f_{2,\sigma}), \quad (4.14)$$

so ergibt sich eine Hybridisierung, die diagonal bezüglich der Paritätsquantenzahl ist

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\mu \in \{\epsilon, o\}, \sigma} \int_{-D}^D d\epsilon \sqrt{\frac{\Gamma_{\mu}(\epsilon, \vec{R})}{2\pi}} c_{\mu, \sigma}^{\dagger}(\epsilon) f_{\mu, \sigma} + \text{h.c.} \quad (4.15)$$

Mithilfe der effektiven Kopplungskonstanten V_{μ}

$$V_{\mu}^2(\vec{R})\pi = \int_{-D}^D d\epsilon \Gamma_{\mu}(\epsilon, \vec{R}), \quad (4.16)$$

kann für beide Leitungsbandanteile eine effektive Zustandsdichte durch Normalisierung definiert werden [52, 54]

$$\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R}) = \frac{1}{V_{\mu}^2(\vec{R})\pi} \Gamma_{\mu}(\epsilon, \vec{R}). \quad (4.17)$$

Es ist immer möglich eine normalisierte Zustandsdichte $\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R})$ für den Grenzfall $\vec{R} \rightarrow 0$ zu definieren, da das Entkoppeln des ungeraden Leitungsbandes durch $V_o \rightarrow 0$ berücksichtigt wird. Unter Verwendung dieser Definitionen lautet die Hybridisierung nun

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\mu\sigma} V_{\mu}(\vec{R}) \int_{-D}^D d\epsilon \sqrt{\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R})} c_{\mu, \sigma}^{\dagger}(\epsilon) f_{\mu, \sigma} + \text{h.c.}$$

und trennt die Kopplungsstärke an die Störstellen von der Energieabhängigkeit eines normalisierten Leitungsbandes, welches verwendet wird, um die halbunendliche Wilson-Kette zu berechnen [52, 138, 140, 164, 165, 169, 170]. Die RKKY-Wechselwirkung, welche sich aus den Nichtdiagonalelementen der komplexen Hybridisierungsmatrix in Gleichung (4.5) ergibt, ist vollständig in der Energieabhängigkeit von $\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon)$ enthalten. Diese Energieabhängigkeit der effektiven Zustandsdichten zerstört im Allgemeinen die TL-Symmetrie.

4.2.1.1 Benchmarkrechnungen für die Lösung des TIAMs unter Verwendung der NRG

Um zu überprüfen, ob die NRG für das TIAM korrekt implementiert wurde und die richtigen Ergebnisse liefert, wird in dem folgenden Abschnitt ein analytischer Ausdruck mit dem Ergebnis einer NRG-Rechnung verglichen. Für diesen Zweck wird die Spin-Spin-Korrelationsfunktion $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ für den nichtwechselwirkenden Grenzfall $\epsilon_l^f = U_l = 0$ betrachtet. Diese Größe wird maßgeblich von der RKKY beeinflusst und ergibt sich daher aus der vollständigen Energieabhängigkeit der effektiven Zustandsdichten $\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon)$ in der NRG. Aus diesem Grund ist $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ besonders gut für eine Benchmarkrechnung des TIAMs geeignet.

Für den Fall eines isotropen Problems gilt $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle = 3 \langle \vec{S}_1^z \vec{S}_2^z \rangle$, mit $S_i^z = \frac{1}{2}(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$ und den spinabhängigen Besetzungszahloperatoren $n_{i\sigma} = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$. Da der Hamiltonoperator für $U = 0$ nur bilineare Terme besitzt, kann das Wick'sche Theorem verwendet werden, um die Spin-Spin-Korrelationsfunktion zu

$$\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle^{U=0} = -\frac{3}{8} \left[\langle n_o \rangle(\vec{R}) - \langle n_e \rangle(\vec{R}) \right]^2 \leq 0 \quad (4.18)$$

zu vereinfachen, wobei $n_{o(e)} = \frac{1}{2}(n_{o(e)\uparrow} + n_{o(e)\downarrow})$ gilt. An dem absoluten Temperaturnullpunkt, $T = 0$, sind die Besetzungszahlen der Orbitale durch das Integral über deren lokale Zustandsdichte gegeben, welche sich aus dem Imaginärteil der Greenschen Funktion ergibt

$$\langle n_{\mu\sigma} \rangle(\vec{R}) = - \int_{-\infty}^0 d\omega \frac{1}{\pi} \Im \left\{ G_{f_{\mu\sigma} f_{\mu\sigma}^\dagger}(\omega - i0^+) \right\}. \quad (4.19)$$

Auswerten der Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion der lokalen Orbitale, $G_{f_{\mu\sigma} f_{\mu\sigma}^\dagger}(z) = (z - \epsilon_\mu^f - \Delta_\mu(z))^{-1}$, liefert für die Eigenwerte der komplexen Hybridisierungsmatrix

$$\Delta_\mu(z) = \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{\Gamma_\mu(\omega)}{z - \omega}, \quad (4.20)$$

mit $\Gamma_\mu(\omega)$ aus Gleichung (4.11). Um einen Vergleich durchzuführen, wird ein konstantes Hybridisierungsmatrixelement $V_{\vec{k}} = V$ und eine konstante Zustandsdichte $\rho(\epsilon) = \rho_0 = 1/2D$ mit einer linearen, isotropen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}^c = v_F (|\vec{k}| - k_F)$ in zwei Dimensionen angenommen, wobei v_F die Fermi-Geschwindigkeit und k_F den Fermi-Wellenvektor bezeichnet. Damit kann Gleichung (4.11) analytisch ausgewertet werden [140, 164, 169, 170] und ergibt

$$\Gamma_\mu(\omega) = \pi V^2 \rho_0 \left\{ 1 + s_\mu J_0 \left[R k_F \left(1 + \frac{\omega}{D} \right) \right] \right\}, \quad (4.21)$$

wobei J_0 die nullte Besselfunktion der ersten Art bezeichnet. Die auftretenden Integrale in den Gleichungen (4.19) und (4.20) können nun numerisch ausgeführt werden, so dass $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ durch Auswerten von Gleichung (4.18) berechnet werden kann. Für den Vergleich zwischen dem analytischen Ergebnis und der NRG-Rechnungen in Abbildung 4.1 wurde $D/V = 5$ gewählt und der Diskretisierungsparameter der NRG auf $\lambda = 2$ gesetzt. In der Abbildung ist die Spin-Spin-Korrelation als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F/π aufgetragen und um dem Zerfall der Amplituden entgegenzuwirken, wurden alle Daten mit R^2 skaliert. Abbildung 4.1 demonstriert eine hervorragende Übereinstimmung der exakten Lösung und den NRG-Rechnungen für alle betrachteten Abstände R zwischen den Störstellen.

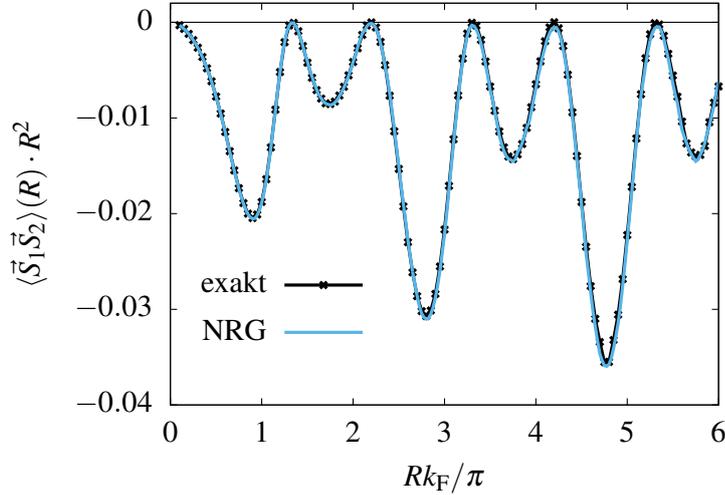


Abbildung 4.1: Spin-Spin-Korrelationsfunktion des nichtwechselwirkenden TI-AMs unter Verwendung eines Leitungsbandes mit einer 2d linearen Dispersion und $D/V = 5$. Vergleich zwischen der analytisch exakten Lösung in Gl. (4.18) und der NRG-Lösung für $\lambda = 2$.

4.2.2 Tieftemperaturfixpunkte

In diesem Abschnitt wird die bereits etablierte Struktur der Tieftemperaturfixpunkte [52, 138, 140, 164, 165] kurz zusammengefasst. Da der Fokus auf die Konkurrenz zwischen Kondo-Effekt und der Bildung eines Singulett aufgrund der RKKY-Wechselwirkung gelegt wird, ist das Regime in dem die Störstellen jeweils einfach besetzt sind von besonderem Interesse.

Ausgehend von dem SIAM, in dem Parameterregime in dem die Schrieffer-Wolff-Transformation [43] angewandt werden kann, ist der Tieftemperaturfixpunkt durch den sogenannten strong-coupling (SC) Fixpunkt gegeben, welcher auf dem Kondo-Effekt beruht. Der Übergang zu diesem Fixpunkt geschieht auf der nichtanalytischen Energieskala T_K , die exponentiell mit kleiner werdender Kopplung abnimmt. Das magnetische Moment der Störstelle wird dynamisch durch die Leitungsbandelektronen abgeschirmt, und die verbleibenden Freiheitsgrade des Leitungsbandes entkoppeln von der Störstelle. Aus diesem Grund entspricht der SC-Fixpunkt dem eines freien Elektronengases, bei dem ein Elektron entfernt wurde und das Kondo-Singulett bildet. Die Leitungsbandzustände nahe der Fermi-Energie erfahren einen Phasenshift δ , in Übereinstimmung mit der Friedelschen Summenregel [132, 134].

Während TL-Symmetrie diesen Phasenshift auf $\delta = \pi/2$ festlegt, führt TL-Asymmetrie zu Potentialstreutermen innerhalb des Leitungsbandes, welche den Phasenshift kontinuierlich ändern. Nach [41, 42] kann der SC-Fixpunkt durch einen TL-symmetrischen Term H_{PH}^{SC} zusammen mit einem zusätzlichen marginalen Operator beschrieben werden

$$H^{SC}(K) = H_{PH}^{SC} + K \sum_{\sigma} \left(\bar{c}_{0\sigma}^{\dagger} \bar{c}_{0\sigma} - 1 \right). \quad (4.22)$$

Dieser Operator bricht die TL-Symmetrie und ist durch die Konstante K parametrisiert. Die Operatoren $\bar{c}_{0\sigma}$ vernichten dabei ein Elektron mit Spin σ auf dem ersten Glied der Wilson-Kette, alle anderen Streuterme sind irrelevant.

Um die Tieftemperaturfixpunkte des TIAMs zu verstehen, wird zunächst die Näherung von Varma und Jones verwendet, welche die energieabhängigen, effektiven Zustandsdichten durch eine Konstante approximierten $\bar{\rho}_\mu(\epsilon) \rightarrow \rho_0$ und dadurch die TL-Symmetrie wieder herstellten. Weil durch diese Näherung ausschließlich eine FM RKKY-Wechselwirkung erzeugt wird, wurde eine künstliche Heisenberg-Wechselwirkung $J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$ hinzugefügt. Für eine starke ferromagnetische Kopplung ($-J_{12}) \gg 0$ bildet sich ein lokales Triplet, welches durch beide Leitungsbandkanäle in einem zweistufigen Kondo-Effekt abgeschirmt wird. Der Fixpunkt wird durch H_{PH}^{SC} beschrieben und es gilt $\delta_\mu = \pi/2$. Für eine starke antiferromagnetische Kopplung wird ein lokales Singulett zwischen den Spins der Störstellen bevorzugt und der Fixpunkt entspricht dem eines freien Elektronengases H_{PH}^{FEG} , mit $\delta_\mu = 0$. Da aufgrund der TL-Symmetrie nur diese beiden Streuphasen erlaubt sind, gibt es eine kritische AF Kopplungsstärke, bei der der SC-Fixpunkt durch die Bildung eines lokalen Singuletts ersetzt wird [165]. Dieser quantenkritische Punkt (QCP) tritt bei $J_{12}/T_K \approx 2.2$ auf [140, 164]. Sobald die vollständige Energieabhängigkeit von $\bar{\rho}_\mu(\epsilon)$, welche für die korrekte Beschreibung der RKKY-Wechselwirkung notwendig ist, berücksichtigt wird, so wird der Varma-Jones QCP durch einen kontinuierlichen Übergang ersetzt [154].

4.3 Potentialstreuterme und das effektive Tunnelmatrixelement

In dem folgenden Abschnitt wird ein analytischer Ausdruck für einen zusätzlichen Term in dem Hamiltonoperator des TIAMs hergeleitet, der den Varma-Jones QCP für beliebige Abstände zwischen den Störstellen wiederherstellt. Die naive Strategie würde darin bestehen, einen geeigneten Potentialstreuterme innerhalb des Leitungsbandes vom Typ wie in Gl. (4.22) hinzuzufügen, so dass die TL-Symmetrie in dem Fixpunkt wieder hergestellt wird [171]. Die Anwendungsmöglichkeiten, welche durch das numerische extrahieren solcher Potentialstreuterme ermöglicht werden, sind jedoch begrenzt. Wie sich zeigen wird, kann durch ein modifiziertes Tunnelmatrixelement in H_{imp} aus Gl. (4.2) der gleiche Effekt erzeugt werden, und das benötigte Matrixelement t^{eff} lässt sich analytisch aus den energieabhängigen Kopplungsfunktionen $\Gamma_\mu(\epsilon, \vec{R})$ berechnen.

Es gibt im Wesentlichen zwei Szenarien. (i) Wenn die beiden Störstellen selbst TL-symmetrisch ($\epsilon_l = -U/2$) sind, so ist aus Symmetriegründen nur eine bestimmte Art an Potentialstreutermen erlaubt. In diesem Fall führt das Hinzufügen des geeigneten Tunnelmatrixelementes zu einem TL-symmetrischen Tieftemperaturfixpunkt und daher zu $\delta_e = \delta_o = \pi/2$. (ii) Lokale TL-Asymmetrie der Störstellen führt, auch unter Verwen-

derung des Tunnelmatrixelementes, immer zu Potentialstreutermen in mindestens einem der beiden Kanäle. Auch wenn diese Streuterme so modifiziert werden können, dass $\delta_e = \delta_o$ gilt und damit der Varma-Jones QCP wieder hergestellt wird [165, 172], weicht die Streuphase dennoch von $\pi/2$ ab.

Weil das effektive Tunnelmatrixelement, welches nötig ist, um den QCP wieder herzustellen, nur für das erste Szenario analytisch berechnet werden kann, wird zunächst $\epsilon_l = -U/2$ betrachtet und anschließend der TL-asymmetrische Fall behandelt.

4.3.1 Teilchen-Loch-Symmetrie und Potentialstreuterme

Affleck et al. dekten in [165] den Zusammenhang zwischen TL-Symmetrie und den auftretenden Potentialstreutermen auf, welcher im Folgenden dargestellt wird.

Das TIAM mit TL-symmetrischen Störstellen kann zwei unterschiedliche Arten von TL-Symmetrie besitzen. Die erste Art der TL-Transformation lautet

$$c_{\mu,\sigma}(\epsilon) \rightarrow c_{\mu,\sigma}^\dagger(-\epsilon), \quad (4.23)$$

und ist eine Symmetrietransformation, falls die effektiven Zustandsdichten der beiden Kanäle die Relation

$$\bar{\rho}_\mu(-\epsilon, \vec{R}) = \bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R}) \quad (4.24)$$

erfüllen. Das System kann aber genauso gut invariant unter der zweiten Art der TL-Transformation

$$c_{e/o,\sigma}(\epsilon) \rightarrow c_{o/e,\sigma}^\dagger(-\epsilon) \quad (4.25)$$

sein, dazu muss $V_\mu^2(\vec{R})\bar{\rho}_\mu(-\epsilon, \vec{R})$ die Beziehung

$$V_e^2(\vec{R})\bar{\rho}_e(-\epsilon, \vec{R}) = V_o^2(\vec{R})\bar{\rho}_o(\epsilon, \vec{R}) \quad (4.26)$$

erfüllen. Grundsätzlich besitzen die Potentialstreuterme, die in höherer Ordnung einer Störungstheorie auftreten, die Form

$$H_s = \sum_{\mu \in \{e,o\}} \int_{-D}^D d\epsilon d\epsilon' [S_\mu(\epsilon, \epsilon') c_\mu^\dagger(\epsilon) c_\mu(\epsilon')]. \quad (4.27)$$

Wenn das ursprüngliche Problem TL-symmetrisch ist, so müssen die effektiven Potentialstreuterme ebenfalls die spezifischen Symmetrietransformationen erfüllen. Abhängig von der Art der TL-Symmetrie ergibt sich daher

$$\begin{aligned} \text{erste Art} &\longrightarrow S_{e/o}(\epsilon, \epsilon') = -S_{e/o}(-\epsilon, -\epsilon'), \\ \text{zweite Art} &\longrightarrow S_{e/o}(\epsilon, \epsilon') = -S_{o/e}(-\epsilon, -\epsilon'), \end{aligned} \quad (4.28)$$

so dass die Streufunktion $S_{e/o}(\epsilon, \epsilon')$ an der Stelle $\epsilon = \epsilon' = 0$ verschwinden muss, falls die TL-Symmetrie der ersten Art vorliegt. Im Gegensatz dazu erzwingt die zweite Art der TL-Symmetrie lediglich einen Zusammenhang zwischen dem geraden und dem ungeraden Kanal:

$$\text{erste Art} \longrightarrow S_{e/o}(0,0) = 0, \quad (4.29)$$

$$\text{zweite Art} \longrightarrow S_{e/o}(0,0) = -S_{o/e}(0,0). \quad (4.30)$$

Weil die Null-Energie-Streuterme in dem geraden und dem ungeraden Kanal im Allgemeinen zu unterschiedlichen Phasen $\delta_{e/o}$ führen und daher den QCP zerstören, sichert nur die erste Art der TL-Symmetrie die Existenz des Varma-Jones QCPs in dem TIAM automatisch.

4.3.2 Niedrigenergie-Hamiltonoperator und effektives Tunneln

Selbst für eine TL-symmetrische Dispersion ϵ_k^c des ursprünglichen Problems sind die effektiven Zustandsdichten $\bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R})$ aus Gl. (4.17) im Allgemeinen mit keiner der beiden Arten an TL-Symmetrien verträglich. Es ist aber immer möglich $\bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R})$ in zwei Anteile zu zerlegen

$$\bar{\rho}_\mu^{(\pm)}(\epsilon, \vec{R}) = \frac{1}{2} \left[\bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R}) \pm \bar{\rho}_\mu(-\epsilon, \vec{R}) \right], \quad (4.31)$$

von denen $\bar{\rho}_\mu^{(+)}(\epsilon, \vec{R})$ die Gleichung (4.24) erfüllt und normalisiert ist.

$\bar{\rho}_\mu^{(-)}(\epsilon, \vec{R})$ besitzt ein verschwindendes, integrales spektrales Gewicht und kann daher nicht als effektive Zustandsdichte interpretiert werden. Dieser Term bricht die TL-Symmetrie der ersten Art und trägt zu den Streutermen bei.

Der Hamiltonoperator für beide effektiven Leitungsbänder kann in

$$H_{\text{host},\mu} = H_{\text{host},\mu}^+ + \Delta H_{\text{host},\mu}^- \quad (4.32)$$

unterteilt werden, wobei $H_{\text{host},\mu}^+$ ein fiktives Leitungsband mit TL-Symmetrie der ersten Art bezeichnet, während $\Delta H_{\text{host},\mu}^-$ die Umverteilung des spektralen Gewichtes aufgrund von $\bar{\rho}_\mu^{(-)}(\epsilon, \vec{R})$ beinhaltet und durch eine geeignete Streufunktion $S_\mu(\epsilon, \epsilon')$ in Gl. (4.27) berücksichtigt werden kann.

Da das Brechen der TL-Symmetrie grundsätzlich zu einer Modifikation des Fixpunkt-Hamiltonoperators führt, welche durch einen einzigen Streuterm K_μ in jedem Leitungsband parametrisiert werden kann [41, 42, 171], ist es möglich, Gleichung (4.32) durch

$$H_{\text{host},\mu} \approx H_{\text{host},\mu}^+ + K_\mu \sum_{\sigma} \left(\bar{c}_{0\mu\sigma}^\dagger \bar{c}_{0\mu\sigma} - 1 \right) \quad (4.33)$$

zu approximieren.

Falls $\Gamma(\epsilon)$ aus Gleichung (4.7) invariant unter einer Inversion der Energie ist, also $\Gamma(\epsilon) = \Gamma(-\epsilon)$ erfüllt, so gilt auch die Beziehung $V_e^2(\vec{R})\bar{\rho}_e^{(-)}(-\epsilon, \vec{R}) = -V_o^2(\vec{R})\bar{\rho}_o^{(-)}(\epsilon, \vec{R})$ und als Konsequenz $K_e = -K_o$ oder $K_\mu = s_\mu K$. Das Problem reduziert sich dann also auf einen einzigen freien Parameter, der den Tieftemperatureffekt von $\bar{\rho}_e^{(-)}(\epsilon, \vec{R})$ beschreibt.

Der vollständige Hamiltonoperator des TIAMs enthält zusätzlich zu dem metallischen Substrat auch noch die lokalen Freiheitsgrade der Störstellen und die Kopplung beider Subsysteme. Eine Wechselwirkung auf Ebene der Störstellen, die invariant unter der Transformation

$$\begin{aligned} f_{e/o,\sigma} &\rightarrow f_{o/e,\sigma}^\dagger \\ \Leftrightarrow f_{1,\sigma} &\rightarrow f_{1,\sigma}^\dagger; \quad f_{2,\sigma} \rightarrow -f_{2,\sigma}^\dagger, \end{aligned} \quad (4.34)$$

aber nicht unter der Transformation

$$\begin{aligned} f_{e/o,\sigma} &\rightarrow f_{e/o,\sigma}^\dagger \\ \Leftrightarrow f_{1/2,\sigma} &\rightarrow f_{1/2,\sigma}^\dagger \end{aligned} \quad (4.35)$$

ist, ist ausschließlich mit der zweiten Art der TL-Symmetrie verträglich und führt daher zwangsläufig zu Potentialstreuern der Form $K_e = -K_o \neq 0$ in dem Tieftemperaturfixpunkt. Daher können die Streuterme in Gl. (4.33) durch eine derartige Wechselwirkung $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ ersetzt werden, ohne den Tieftemperaturfixpunkt des gesamten Hamiltonoperators zu verändern. Es ist anzumerken, dass die Invarianz von $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ unter der Transformation in Gleichung (4.35) eine TL-Asymmetrie des vollständigen Hamiltonoperators in Gl. (4.33) weiterhin sicherstellt, falls das ursprüngliche Problem ebenfalls TL-asyymmetrisch ist.

Der einzige paritätserhaltende Einteilchenterm, der nur Freiheitsgrade der Störstellen beinhaltet und invariant unter der lokalen TL-Transformation der zweiten Art (4.34) ist, nicht aber unter der Transformation (4.35), lautet

$$\begin{aligned} H_{\text{imp}}^{\text{eff}} &= \frac{t^{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} (f_{e,\sigma}^\dagger f_{e,\sigma} - f_{o,\sigma}^\dagger f_{o,\sigma}) \\ &= \frac{t^{\text{eff}}}{2} \sum_{\sigma} (f_{1,\sigma}^\dagger f_{2,\sigma} + f_{2,\sigma}^\dagger f_{1,\sigma}). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Dieser Term wird durch ein einziges Matrixelement t^{eff} parametrisiert, das eine einfache physikalische Interpretation besitzt: Es beschreibt ein zusätzliches Tunneln der Elektronen zwischen den Störstellen und kann vollständig in H_{imp} integriert werden.

4.3.3 Ableitung des effektiven Tunnelmatrixelementes

Ein Hauptergebnis dieses Kapitels ist, dass es immer möglich ist, den Varma-Jones QCP des TIAMs wieder herzustellen, wenn ein geeigneter, lokaler Störstellenterm $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ von dem vollständigen Hamiltonoperator abgezogen wird. Es ist bekannt [154, 165], dass der QCP nur durch Streuterme zerstört wird, welche kompatibel mit der zweiten Art an TL-Symmetrie sind und zu unterschiedlichen Streuphasen in dem geraden und ungeraden Kanal führen. Das Ziel des zusätzlichen Terms $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ ist es daher, identische Streuphasen $\delta_e = \delta_o$ für $T, \omega \rightarrow 0$ zu erzeugen.

Um $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ beziehungsweise t^{eff} zu berechnen, wird im Folgenden angenommen, dass der Tieftemperaturfixpunkt des vollständigen Modells zusammen mit dem zusätzlichen Term $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$,

$$H_{\text{TIAM}}^{\text{eff}} = H_{\text{TIAM}} - H_{\text{imp}}^{\text{eff}}, \quad (4.37)$$

identisch zu dem des effektiven Modells $H_{\text{TIAM}}^+ \stackrel{!}{=} H_{\text{TIAM}}^{\text{eff}}$ ist, bei dem die vollständige Zustandsdichte $\bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R})$ durch $\bar{\rho}_\mu^{(+)}(\epsilon, \vec{R})$ aus Gl. (4.18) ersetzt wurde. Falls die Parameter der Störstellen TL-symmetrisch sind, $\epsilon_l^f + U_l/2 = 0$, so ist die Streuphase von H_{TIAM}^+ unabhängig von dem Abstand auf $\delta_e = \delta_o = \pi/2$ festgelegt, was daher als Bedingung an $H_{\text{TIAM}}^{\text{eff}}$ gestellt wird, um die freien Parameter zu fixieren.

Der Phasenshift an der Fermi-Energie kann aus der lokalen Einteilchen Greenschen Funktion extrahiert werden. Für den Hamiltonoperator $H_{\text{TIAM}}^{\text{eff}}$ nimmt die Greensche Funktion die folgende Form an

$$G_\mu(z, \vec{R}) = \left(z - \epsilon_0^f - \Delta_\mu(z, \vec{R}) - \Sigma_\mu^U(z) + s_\mu \frac{t^{\text{eff}}}{2} \right)^{-1}, \quad (4.38)$$

wobei $\Sigma_\mu^U(z) = \Sigma_\mu^U[G]$ die Korrelationsselfstenergie bezeichnet, die durch ein Funktional von der Greenschen Funktion gegeben ist [135] und

$$\Delta_\mu^\pm(z, \vec{R}) = V_\mu^2(\vec{R}) \int_{-D}^D d\omega \frac{\bar{\rho}_\mu^{(\pm)}(\omega, \vec{R})}{z - \omega} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \Delta_\mu(z, \vec{R}) &= \int_{-D}^D \frac{d\omega}{\pi} \frac{\Gamma_\mu(\omega, \vec{R})}{z - \omega} \\ &= \Delta_\mu^{(+)}(z, \vec{R}) + \Delta_\mu^{(-)}(z, \vec{R}), \end{aligned} \quad (4.40)$$

gilt. Für $T \rightarrow 0$ lässt sich die Spektralfunktion bei $\omega = 0$ immer in der Form

$$\begin{aligned} \rho_\mu^f(0, \vec{R}) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Im G_\mu(0 - i\delta, \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\pi \Gamma_\mu(0)} \sin^2 \delta_\mu \end{aligned} \quad (4.41)$$

ausdrücken [132, 134], so dass die Streuphase δ_μ durch das Verhältnis des Real- und des Imaginärteils der Greenschen Funktion gegeben ist

$$\cot(\delta_\mu) = \frac{\epsilon_0^f + \Re\Delta_\mu(0) + \Re\Sigma_\mu^U(0) - s_\mu \frac{t^{\text{eff}}}{2}}{\Gamma_\mu(0)}. \quad (4.42)$$

An dieser Stelle ist sowohl die Fermi-Flüssigkeitseigenschaft $\Im\Sigma^U(0 \pm i\delta) = 0$ für $T = 0$ als auch die Annahme einer endlichen Kopplung an der Fermi-Energie $\Gamma_\mu(0) > 0$ eingegangen.

Grundsätzlich führt Gl. (4.42) auf ein kompliziertes Problem, indem t^{eff} durch die Bedingung $\delta_e = \delta_o$ bestimmt werden muss. Aus diesem Grund werden zunächst TL-symmetrische Störstellen ($\epsilon_l^f + U_l/2 = 0$) betrachtet, was einen Hartree-Term $\Re\Sigma^U(0) = U/2$ impliziert. Da $\delta_\mu = \pi/2$ unabhängig von $\Gamma_\mu(0)$ gilt, muss der Zähler verschwinden, was auf die Bedingung

$$\begin{aligned} t^{\text{eff}}(\vec{R}) &= 2s_\mu V_\mu^2(\vec{R}) \int_{-D}^D d\omega \frac{\bar{\rho}_\mu(\omega, \vec{R})}{\omega} \\ &= 2s_\mu \Re\left(\Delta_\mu(0, \vec{R})\right) = 2s_\mu \Re\left(\Delta_\mu^{(-)}(0, \vec{R})\right) \\ &= 2\Re\left(\Delta_{12}(0, \vec{R})\right) \end{aligned} \quad (4.43)$$

führt, wobei $\Delta_{12}(z)$ die Nichtdiagonalelemente der komplexen Hybridisierungsmatrix in dem Realraum aus Gleichung (4.5) bezeichnet. Der Effekt des Realteils der Nichtdiagonalelemente der komplexen Hybridisierungsmatrix $\underline{\Delta}(z)$, ausgewertet an der Fermi-Energie $z = -i0^+$, entspricht demnach also dem eines Tunnelmatrixelementes zwischen den beiden Störstellen: Die Hybridisierung der beiden Störstellen mit dem selben Leitungsband generiert ein effektives Tunnelmatrixelement $t_{12}^\Delta = -t^{\text{eff}}$ zwischen den Orbitalen der Störstellen. Ein derartiges Tunnelmatrixelement führt zu Potentialstreutermen der Form von Gl. (4.30), welche durch Hinzufügen von t^{eff} ausgeglichen werden können, da das resultierende Gesamttunnelement, $t_{12}^{\text{ges}} = t_{12}^\Delta + t^{\text{eff}} = 0$, in diesem Fall verschwindet.

Um im nächsten Abschnitt vollständige NRG-Rechnungen durchzuführen, wird ein konstantes Hybridisierungsmatrixelement $V_{\vec{k}} = V$ und eine konstante Zustandsdichte $\rho(\epsilon) = \rho_0 = 1/2D$, mit einer linearen, isotropen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}^c = v_F \left(|\vec{k}| - k_F\right)$ angenommen, wobei v_F die Fermi-Geschwindigkeit und k_F den Fermi-Wellenvektor bezeichnet. Das Auswerten von Gleichung (4.11) kann in diesem Fall analytisch durchgeführt

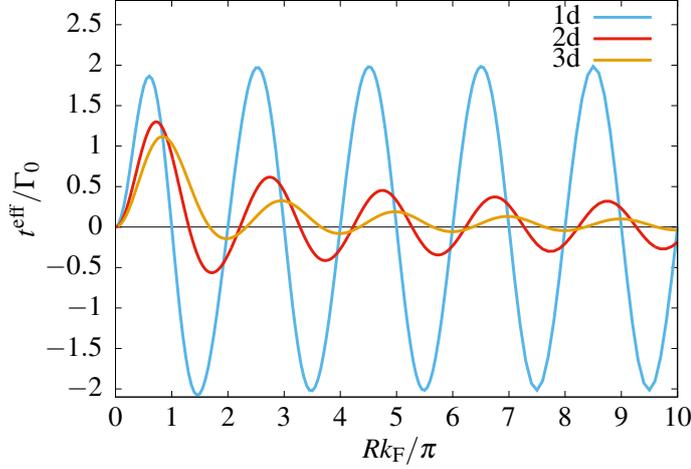


Abbildung 4.2: Effektives Tunnelmatrixelement t^{eff} für verschiedene räumliche Dimensionen d als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_{F}/π unter Verwendung einer isotropen linearen Dispersion ϵ_k^c . Die Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

werden [140, 164, 169, 170] und ergibt für die unterschiedlichen räumlichen Dimensionen

$$1\text{d} : V_{\mu}^2(\vec{R})\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R}) = 2V^2\rho_0 \left\{ 1 + s_{\mu}\cos \left[Rk_{\text{F}} \left(1 + \frac{\epsilon}{D} \right) \right] \right\}, \quad (4.44)$$

$$2\text{d} : V_{\mu}^2(\vec{R})\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R}) = 2V^2\rho_0 \left\{ 1 + s_{\mu}J_0 \left[Rk_{\text{F}} \left(1 + \frac{\epsilon}{D} \right) \right] \right\}, \quad (4.45)$$

$$3\text{d} : V_{\mu}^2(\vec{R})\bar{\rho}_{\mu}(\epsilon, \vec{R}) = 2V^2\rho_0 \left\{ 1 + s_{\mu} \frac{\sin \left[Rk_{\text{F}} \left(1 + \frac{\epsilon}{D} \right) \right]}{Rk_{\text{F}} \left(1 + \frac{\epsilon}{D} \right)} \right\}, \quad (4.46)$$

wobei $R = |\vec{R}|$ den absoluten Abstand zwischen den Störstellen bezeichnet und $J_0(x)$ ist die nullte Besselfunktion der ersten Art.

In Abbildung 4.2 ist das effektive Tunnelmatrixelement als Funktion des dimensionslosen Abstandes $x = Rk_{\text{F}}/\pi$ in verschiedenen räumlichen Dimensionen abgebildet. Dabei wurde die Definition $\Gamma_0 = V^2\pi\rho_0$ verwendet.

4.4 Anwendungen für das effektive Tunnelmatrixelement

4.4.1 Analyse des Tieftemperaturfixpunktes

Die effektiven Streuterme, welche durch den TL-asymmetrischen Anteil der Zustandsdichte $\bar{\rho}_{\mu}^{-}(\epsilon, \vec{R})$ erzeugt werden, beeinflussen das Fixpunktspektrum des vollständigen Hamiltonoperators H_{TIAM} aus Gl. (4.1). Für die Analyse der Abstandsabhängigkeit

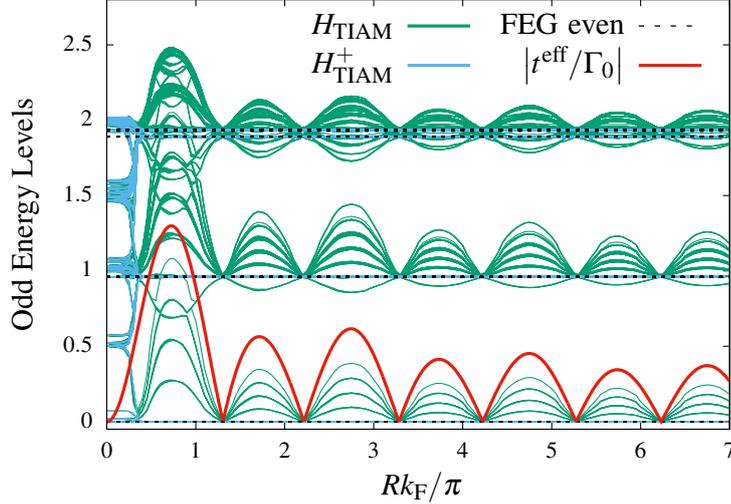


Abbildung 4.3: Tieftemperaturfixpunktspektrum für eine ungerade Anzahl an NRG-Iterationen als Funktion des dimensionslosen Abstandes $x = Rk_F/\pi$ unter Verwendung einer isotropen linearen Dispersion ϵ_k^e in zwei Dimensionen. Vergleich zwischen dem vollständigen Hamiltonoperator H_{TIAM} (grüne Linien), des symmetrischen Anteils H_{TIAM}^+ (blaue Linien) und des freien Elektronengases (gestrichelte Linien). In dem Kondo-Fixpunkt sind die Energielevel nach einer ungeraden Anzahl an NRG-Iterationen vergleichbar mit denen eines freien Elektronengases nach einer geraden Anzahl, da ein Leitungsbandzustand einen Singulett-Zustand mit dem Elektron der Störstelle bildet [140, 164]. Für einen Vergleich ist zusätzlich der Betrag des effektiven Tunnelmatrixelementes abgebildet (rote Linien). Die verwendeten Parameter der NRG lauten: Diskretisierung $\Lambda = 1.5$, Anzahl behaltener Zustände nach jeder Iteration $N_s = 4000$, $U/\Gamma_0 = 10$, $\epsilon^f/\Gamma_0 = -5$, $t/\Gamma_0 = 0$, $D/\Gamma_0 = 10$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

dieser Streuterme werden die Eigenschaften des Fixpunktes des vollen Hamiltonoperators H_{TIAM} aus Gl. (4.1), des TL-symmetrischen Anteils H_{TIAM}^+ aus Gl. (4.37) und des freien Elektronengases (FEG) H_{host} aus Gl. (4.3) mithilfe der NRG [38, 41, 42, 52] für den lokal TL-symmetrischen Fall $\epsilon_l^f + U_l/2 = 0$ untersucht.

Abbildung 4.3 zeigt das Tieftemperaturfixpunktspektrum der NRG für ein zweidimensionales Substrat als Funktion des dimensionslosen Abstandes $x = Rk_F/\pi$ und einer ungeraden Anzahl an Iterationen für die wechselwirkenden Hamiltonoperatoren und einer geraden Anzahl für das FEG. Weil das ungerade Leitungsband für $R \rightarrow 0$ entkoppelt [21, 143, 156], stimmen die Energielevel von H_{TIAM} mit denen von H_{TIAM}^+ überein aber unterscheiden sich deutlich von dem FEG. In diesem Fixpunkt wird nur eine Hälfte des lokalen Triplett-Zustands durch Leitungselektronen abgeschirmt und das System verbleibt in einem unvollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunkt [21, 143, 156, 167].

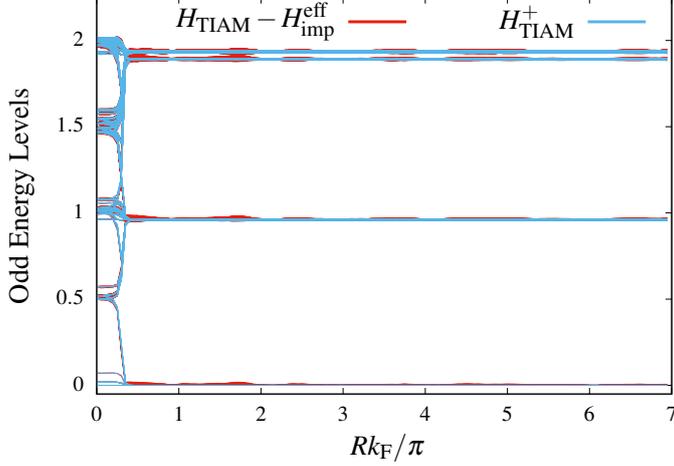


Abbildung 4.4: Tiefemperatur-FP der NRG als Funktion des dimensionslosen Abstandes $x = Rk_F/\pi$ unter Verwendung einer isotropen linearen Dispersion ϵ_k^c in zwei Dimensionen. Vergleich zwischen dem vollständigen Hamiltonoperator abzüglich des effektiven Tunnelmatrixelementes (rote Linien) und dem symmetrischen Anteil (blaue Linien). Die NRG Parameter entsprechen denen von Abb. 4.3. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

In dieser Arbeit wird der Fokus jedoch auf endliche Abstände zwischen den Störstellen gelegt. Das Tiefemperaturfixpunktspektrum von H_{TIAM}^+ nach einer ungeraden Anzahl an Iterationen stimmt mit dem des freien Elektronengases nach einer geraden Anzahl an Iterationen überein, im Gegensatz zu dem vollständigen Hamiltonoperator, bei dem der Einfluss der effektiven Potentialstreuterme die Entartung der Energielevel aufhebt.

Die periodische Struktur des Fixpunktspektrums des vollen Hamiltonoperators folgt den Oszillationen von $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ aus Gl. (4.43), das ebenfalls in Abbildung 4.3 abgebildet ist. Besonders auffällig ist, dass genau an den Abständen an denen $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ verschwindet, das FP-Spektrum des vollen Hamiltonoperators mit dem des TL-symmetrischen, freien Elektronengases übereinstimmt.

Um die Genauigkeit des effektiven Tunnelmatrixelementes zu überprüfen, muss gezeigt werden, dass $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ in der Lage ist die Streuterme aufgrund des TL antisymmetrischen Anteils $\bar{\rho}_\mu(\epsilon, \vec{R})$ zu kompensieren, so dass das FP-Spektrum von $H_{\text{TIAM}} - H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ und H_{TIAM}^+ übereinstimmt. Diese beiden FP-Spektren sind in Abbildung 4.4 abgebildet. Die Oszillationen der Energielevel verschwinden in $H_{\text{TIAM}} - H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ aufgrund des zusätzlichen Terms $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ und beide FP-Spektren stimmen, bis auf numerische Fehler, überein. Durch die Diskretisierung der NRG wäre eine kleine Korrektur des analytisch berechneten t^{eff} nötig, um eine perfekte Aufhebung der Streuterme zu erzeugen.

Die Einteilchenspektralfunktion der Störstellen ist in Abbildung 4.5 zu sehen und bestätigt die wiederhergestellte TL-Symmetrie an der Fermi-Energie, wenn das effektive Tunnelmatrixelement berücksichtigt wird. Die Spektralfunktion des vollen Hamiltonoperators ohne dem zusätzlichen Term (schwarze Linien) ist asymmetrisch und die Kondo-Resonanz ist gespalten [141, 156, 173], wie in dem Inset von Abbildung 4.5

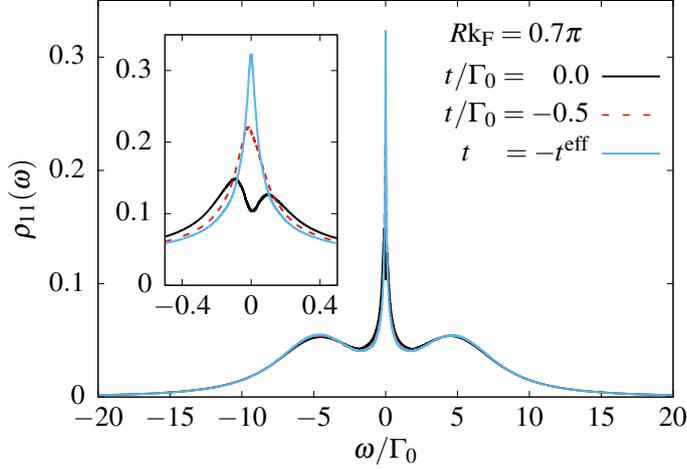


Abbildung 4.5: Spektralfunktion der Störstellen für verschiedene Tunnelparameter und einen räumlichen Abstand von $Rk_F/\pi = 0.7$ unter Verwendung einer 2d linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$. Das effektive Tunnelmatrixelement $t^{\text{eff}}(Rk_F/\pi = 0.7) = -1.2954\Gamma_0$ führt zu einem TL-asymmetrischen Spektrum um $\omega = 0$, welches durch ein zusätzliches Hüpfen $t = -t^{\text{eff}}$ ausgelöscht werden kann. NRG-Parameter: wie in Abb. 4.3 aber mit $\Lambda = 2$ und $D/\Gamma_0 = 30$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

zu sehen ist. Durch Kompensieren des intrinsischen, effektiven Tunnelmatrixelementes verschwindet diese Aufspaltung der Kondo-Resonanz (blaue Linie).

4.4.2 Wiederherstellung des quantenkritischen Punktes nach Varma und Jones

4.4.2.1 Lokal TL-symmetrische Störstellen

Falls die TL-Symmetrie der ersten Art vorliegt, ist der quantenkritische Punkt nach Varma und Jones (VJ) stabil. Das wird offensichtlich, wenn die Phase der Fermi-Flüssigkeit durch die Phasenshifts in dem geraden und dem ungeraden Kanal an der Fermi-Energie beschrieben wird [165]. Unter Verwendung der Symmetrietransformation (4.23) in Kombination mit den Randbedingungen für die eingehenden und ausgehenden Leitungsbandelektronen

$$c_{e/o}^{(\dagger)\text{out}}(\epsilon) = e^{(-)2i\delta_{e/o}} c_{e/o}^{(\dagger)\text{in}}(-\epsilon), \quad (4.47)$$

ergeben sich zwei Möglichkeiten für den Phasenshift $\delta_{e/o} = 0 \vee \pi/2$. Daraus resultiert ein QCP, der die Kondo-Phase ($\delta_{e/o} = \pi/2$) von der Phase in der die lokalen Momente der Störstellen selbst zu einem Singulett koppeln ($\delta_{e/o} = 0$), trennt. Falls keine TL-Symmetrie der ersten Art vorliegt, so ist der Phasenshift nicht auf diskrete Werte beschränkt $\delta_{e/o} \in [0, \pi/2]$ und ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Phasen ist möglich.

In dem vorangegangenen Abschnitt 4.4.1 wurde demonstriert, dass ein zusätzliches Tunneln in $H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ verwendet werden kann, um die TL-Symmetrie der ersten Art wieder

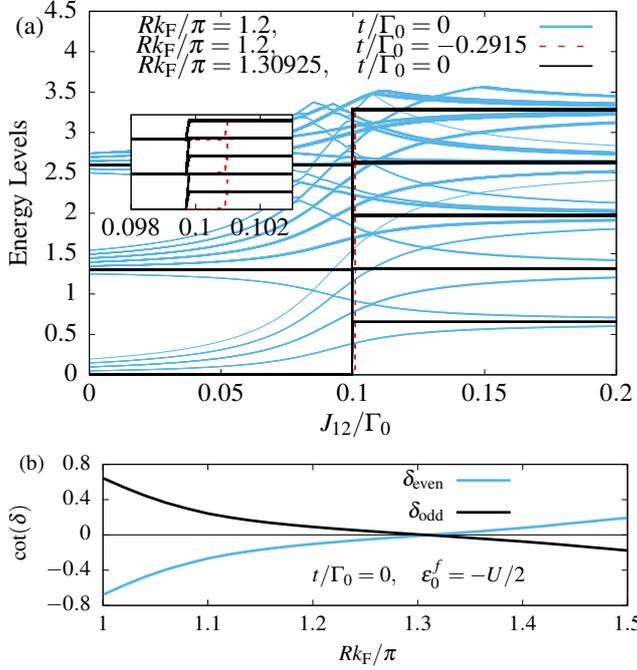


Abbildung 4.6: (a) Entwicklung des Tieftemperatur-FPs mit ansteigender AF Kopplung J_{12}/Γ_0 zwischen den Störstellen unter Verwendung einer 2d linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$. Ein kontinuierlicher Übergang ergibt sich für den allgemeinen Fall eines TL-*asymmetrischen* Hamiltonoperators mit $t = 0$ und $t^{\text{eff}}(R) \neq 0$ (blaue Linien) im Gegensatz zu einem QCP für den Spezialfall $t^* + t^{\text{eff}}(R) = 0$ (rote Linien) oder $t = 0$ und $t^{\text{eff}}(R^*) = 0$ (schwarze Linien). (b) Streuphase in dem geraden und ungeraden Kanal für TL-symmetrische Störstellen als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F/π . Der QCP existiert für $\delta_e = \delta_o = \pi/2$ at $R \approx 1.30925$. NRG-Parameter: wie in Abb. 4.3 aber mit $\Lambda = 2$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

herzustellen. Darüber hinaus gibt es spezielle Abstände zwischen den Störstellen, für die dieses effektive Tunnelmatrizelement t^{eff} verschwindet, und der vollständige Hamiltonoperator daher bereits ein TL-symmetrisches Spektrum der ersten Art besitzt.

Um die Existenz des QCPs zu prüfen, wird eine zusätzliche, direkte Heisenberg-Wechselwirkung $J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$ zu dem Störstellenanteil des vollständigen Hamiltonoperators addiert,

$$H'_{\text{TIAM}}(J_{12}) = H_{\text{TIAM}} + J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2. \quad (4.48)$$

Abbildung 4.6(a) beinhaltet drei verschiedene FP-Spektren als Funktion von J_{12} : Für $Rk_F/\pi = 1.2$ mit (rote gestrichelte Linie) und ohne (blaue Linie) dem zusätzlichen Tunnelmatrizelement t^{eff} und für den speziellen Abstand $Rk_F/\pi = 1.30925$ (schwarze Linie).

In Übereinstimmung mit der Literatur ist der Übergang von der Kondo-Phase ($J_{12} \rightarrow 0$) zu der Störstellen-Singulett-Phase ($J_{12} \rightarrow \infty$) kontinuierlich für einen generischen Abstand wie $Rk_F/\pi = 1.2$ und ohne ein zusätzliches Tunnelmatrizelement (blaue Linien in Abb. 4.6(a)).

Wie das FP-Spektrum demonstriert, kann der VJ QCP durch die Verwendung des zusätzlichen Tunnelmatrizelementes $t^* = -t^{\text{eff}}(R)$ wieder hergestellt werden. Das Spektrum springt diskontinuierlich von einem zu dem anderen FP-Spektrum an einer kri-

tischen Kopplung J_{12}^c und offenbart den QCP deutlich. Auswerten von Gl. (4.43) für diesen Abstand ergibt $t^*(Rk_F/\pi = 1.2)/\Gamma_0 = -0.2915$.

Alternativ kann auch der Abstand zwischen den Störstellen zu R^* derart verändert werden, dass $t^{\text{eff}}(R^*)$ verschwindet und daher $\cot \delta_e = \cot \delta_o$ gilt. Abb. 4.6(b) zeigt die Abstandsabhängigkeit der Streuphasen unter Verwendung der Modellparameter von Abb. 4.3(a). Der kleinste, endliche Abstand, für den die Bedingung erfüllt ist, ergibt sich zu $R^*k_F/\pi \approx 1.30925$. Für diesen Abstand R^* ist das FP-Spektrum als Funktion von J_{12} ebenfalls in Abb. 4.6(a) zu sehen (schwarze Linie) und zeigt einen kritischen Punkt an nahezu derselben Kopplungsstärke J_{12} . Der Inset in Abb. 4.6(a) zeigt einen kleineren Ausschnitt der FP-Spektren, so dass ein kleiner Unterschied zwischen den kritischen Kopplungsstärken ersichtlich wird.

4.4.2.2 Lokal TL-asymmetrische Störstellen

In diesem Abschnitt wird nun der generische Fall von lokal TL-asymmetrischen Störstellen besprochen, die Parität ist dagegen weiterhin erhalten. Für ein festes U ist die Einteilchenenergie der Störstellen durch $\epsilon^f = -U/2 + \Delta\epsilon$ gegeben, wobei $\Delta\epsilon$ die Abweichung von dem TL-symmetrischen Punkt parametrisiert, so dass sich der zusätzliche Term

$$H_{\Delta\epsilon} = \Delta\epsilon \sum_{\sigma} (f_{e,\sigma}^{\dagger} f_{e,\sigma} + f_{o,\sigma}^{\dagger} f_{o,\sigma}) \quad (4.49)$$

in dem vollständigen Hamiltonoperator ergibt und im Allgemeinen zu Streutermen der Form $K_e \neq -K_o$ führt. Da der Betrag der Streuterme im geraden und ungeraden Kanal nicht übereinstimmt, ist es nicht möglich, beide gleichzeitig durch ein zusätzliches Tunnelmatrixelement oder einen speziellen Abstand auszulöschen.

Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es dennoch möglich, den VJ QCP wieder herzustellen, indem die effektiven Streuterme derart verändert werden, dass sie zu identischen Streuphasen in den jeweiligen Kanälen führen $\delta_e = \delta_o$. Zhu und Varma [172] zeigten bereits, dass die Streuphasen einen zusätzlichen Beitrag $\Delta\delta_{\mu} = \tan^{-1}(\pi\rho_0 K_{\mu})$ in dem SC-FP erfahren, der durch die TL-Asymmetrie erzeugt wird.

Da weder $\Delta\delta_{\mu}$ noch K_{μ} direkt, mittels der NRG, berechnet werden können, wird ein alternatives Vorgehen gewählt, welches auf dem NRG-FP-Spektrum beruht. Nahe an dem TL-symmetrischen Punkt ist die Differenz zwischen den niedrigsten Einteilchenanregungen E_{μ}^1 relativ zu dem NRG-Grundzustand mit einer geraden ($\mu = e$) und einer ungeraden Parität ($\mu = o$),

$$\Delta\omega_0 = E_e^1 - E_o^1, \quad (4.50)$$

proportional zu der Differenz der Phasenshifts der jeweiligen Kanäle.

Wenn die direkte Heisenberg-Wechselwirkung J_{12} zwischen den Störstellen variiert wird, findet im Allgemeinen ein kontinuierlicher Übergang von der Kondo-Phase in

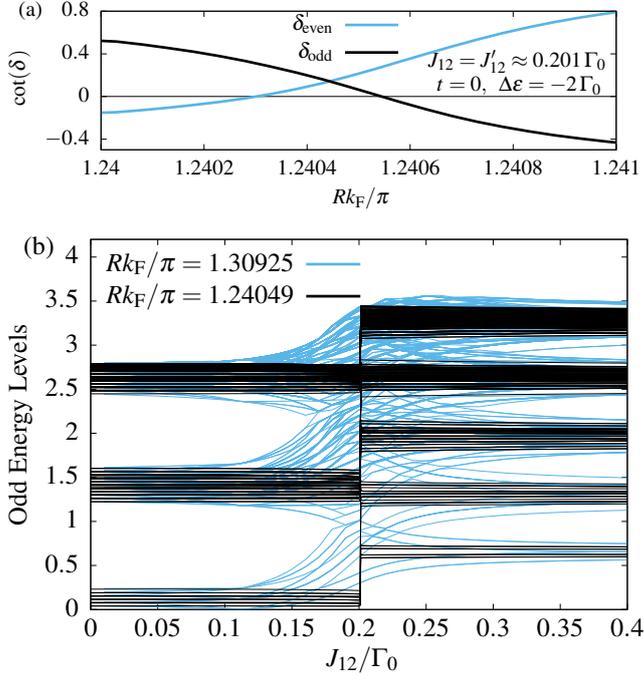


Abbildung 4.7: (a) Streuphase in dem geraden und ungeraden Kanal für TL-asymmetrische Störstellen als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F/π . (b) Tieftemperatur-FP als Funktion der AF Kopplung J_{12}/Γ_0 zwischen den TL-asymmetrischen Störstellen mit $\Delta\epsilon/\Gamma_0 = -2$ für die räumlichen Abstände $R^*(\Delta\epsilon = 0)k_F = 1.30925\pi$ (blaue Linien) und $R_4^*(\Delta\epsilon = -2)k_F = 1.24049\pi$ (schwarze Linien). Die NRG-Parameter entsprechen denen aus Abb. 4.6. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

die Störstellen-Singulett-Phase statt und $\Delta\omega_0$ ändert sich ebenfalls kontinuierlich. Für einen scharfen Übergang muss $\Delta\omega_0$ genau an dem kritischen Punkt J_{12}^c verschwinden

$$J'_{12} = \lim_{\delta \rightarrow 0} (J_{12}^c + \delta). \quad (4.51)$$

Es ist zu beachten, dass die Phasenshifts für $J_{12} = J_{12}^c$ nicht definiert sind. Weil die kritische Kopplungsstärke J_{12}^c im Vorhinein nicht bekannt ist, führt das zu der Selbstkonsistenzgleichung

$$\Delta\omega_0(\Delta\epsilon, R^*, t^*, U, J'_{12}) = 0, \quad (4.52)$$

welche iterativ gelöst werden kann.

Für den Start wird die kritische Kopplungsstärke J_{12}^c für den lokal TL-symmetrischen Fall, $\Delta\epsilon = 0$, verwendet, $\Delta\omega_0$ als Funktion von R (beziehungsweise t) berechnet und anschließend die Nullstelle $\Delta\omega_0(J_{12}^c, R_1^*) = 0$ ($\Delta\omega_0(J_{12}^c, t_1^*) = 0$) bestimmt. In dem nächsten Schritt wird dann R_1^* (t_1^*) verwendet und J_{12}^c an dem Mittelpunkt des Übergangsbereiches abgelesen. Durch Einsetzen von J_{12}^c in Gl. (4.52) ergibt sich ein neues R_2^* (t_2^*) und damit ein neuer Wert für J_{12}^c . Diese Schritte werden dann wiederholt, bis Konvergenz erreicht ist.

Unter Verwendung des kritischen Abstandes $R_0^* = 1.30925\pi/k_F$, welcher sich für $\Delta\epsilon = 0, U/\Gamma_0 = 10, t/\Gamma_0 = 0$ in Abschnitt 4.4.2.1 ergibt, konvergiert diese Prozedur

nach vier Iterationen zu $R_4^*k_F = 1.24049\pi$ mit einer Genauigkeit von fünf Nachkommastellen.

Abbildung 4.7(a) zeigt die Streuphasen des geraden und ungeraden Kanals für die kritische Kopplungsstärke J_{12}^c als Funktion des Abstandes und demonstriert die Konsistenz des Verfahrens. Der Punkt, an dem die Streuphasen identisch sind, stimmt mit dem kritischen Abstand $R^*(\Delta\epsilon/\Gamma_0 = -2)k_F = 1.24049\pi$ überein, der durch das Iterative Verfahren ermittelt wurde.

Um die Existenz des QCPs für diese Wahl an Parametern zu überprüfen, ist in Abb. 4.7(b) das FP-Spektrum als Funktion der Kopplung J_{12} zu sehen. Während unter Verwendung des Start-Abstandes $R_0^*k_F = 1.30925\pi$ (blaue Linien) ein kontinuierlicher Übergang existiert, ergibt sich für den finalen Abstand R_4^* (schwarze Linien) ein sehr scharfer Übergang, was die Wiederherstellung des QCPs demonstriert.

4.4.3 Aufteilung der RKKY-Wechselwirkung in zwei Anteile

Die RKKY-Wechselwirkung zwischen zwei lokalen Momenten, welche durch den Abstand R getrennt sind, wird durch das metallische Substrat vermittelt. Diese effektive Kopplung J_{RKKY} ist abhängig von dem Abstand und besitzt ein charakteristisch alternierendes Vorzeichen mit $2k_F$ Oszillationen, zumindest für eine vereinfachte, isotrope Dispersion der Leitungsbandelektronen.

Folglich ist es möglich, die RKKY-Wechselwirkung in zwei Anteile mit unterschiedlichem Vorzeichen zu unterteilen. Wie in [139, 169] gezeigt, kann durch die Approximation der effektiven Zustandsdichten durch einen konstanten Wert nur eine ferromagnetische RKKY-Wechselwirkung generiert werden. Diese Eigenschaft lässt sich auf Zustandsdichten, die kompatibel mit der ersten Art der TL-Symmetrie sind, erweitern. Der antiferromagnetische Beitrag entsteht durch die Brechung der TL-Symmetrie der ersten Art und kann durch ein lokales t^{eff} parametrisiert werden.

Durch ein Entkoppeln der Störstellen von den Leitungsbandelektronen kann das resultierende, effektive Zweistörstellenproblem exakt gelöst werden. Für $t^{\text{eff}} = 0$ sind das lokale Triplett und das Singulett energetisch entartet. Ein endliches t^{eff} hebt diese Entartung auf und führt zu einem Energiegewinn von $J_{\text{ex}} = 4(t^{\text{eff}})^2/U > 0$ durch die Bildung des Singulett-Zustandes, welcher als effektive Wechselwirkung zwischen den lokalen Momenten interpretiert werden kann. Es ist klar, dass ein derartiger Mechanismus immer zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung führt.

Der analytische Ausdruck in Gl. (4.43) ergibt $t^{\text{eff}} \propto \rho_0 V^2$ und die Schrieffer-Wolff-Transformation [43] erzeugt eine lokale Kondo-Kopplung $J_K \propto V^2/U$, so dass der lokale Austauschterm

$$J_{\text{ex}} = \frac{4(t^{\text{eff}})^2}{U} \propto U(\rho(0)J_K)^2 \quad (4.53)$$

durch J_K ausgedrückt werden kann. Das ist eine Verallgemeinerung der Analyse der

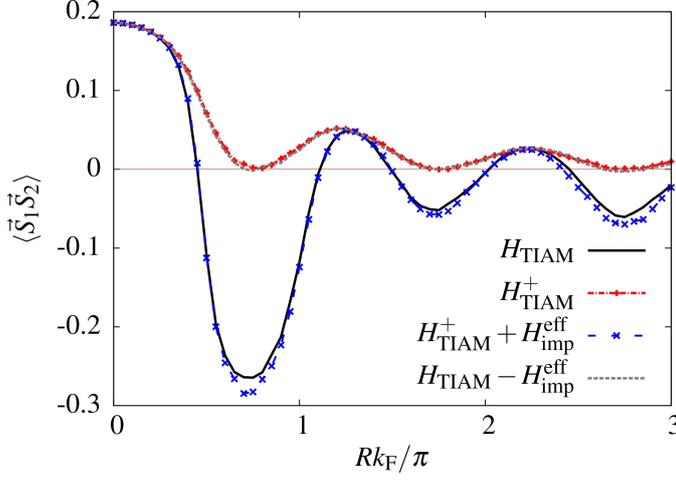


Abbildung 4.8: Störstellen Spin-Spin-Korrelation als Funktion des Abstandes. Vergleich zwischen dem vollständigen Hamiltonoperator des TIAMs, der effektiven Modelle und den symmetrischen Anteil H_{TIAM}^+ unter Verwendung einer 2d linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$ und TL-symmetrischen Parametern der Störstellen. Parameter: $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 100$, $N_s = 4000$, $\Lambda = 2$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

FM RKKY-Wechselwirkung für ein Modell mit mehreren Störstellen und den Grenzfall $R \rightarrow 0$ [174]. Die Abschätzung $J_{\text{ex}} \propto 1/U$ stimmt perfekt mit einer mühsamen Auswertung einer Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie in vierter Ordnung überein [174].

Die gesamte RKKY-Wechselwirkung ergibt sich demnach aus der Summe des AF und FM Anteils $J_{\text{RKKY}} = J_{\text{RKKY}}^{\text{FM}} + J_{\text{ex}}$. Interessanterweise ist es demnach möglich, das Vorzeichen der gesamten Kopplung J_{RKKY} in beide Richtungen zu ändern, wenn ein zusätzliches Tunneln t zwischen den Störstellen berücksichtigt wird. Typischerweise führt ein Tunnelmatrixelement ausschließlich zu einer AF Wechselwirkung. Wird jedoch ein Tunnelmatrixelement t zu dem intrinsischen t^{eff} addiert, so kann der Betrag der Summe $\bar{t}^{\text{eff}} = t^{\text{eff}} + t$ abnehmen, falls t und t^{eff} unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Falls der FM Anteil $J_{\text{RKKY}}^{\text{FM}}$ endlich ist, kann ein zusätzliches Tunnelmatrixelement so einen Vorzeichenwechsel verursachen, hin zu einer FM RKKY-Wechselwirkung. Auf der anderen Seite, wenn von $t^{\text{eff}} = 0$ und einem rein FM J_{RKKY} ausgegangen wird, so führt das Erhöhen von t zu einer beliebig starken AF Kopplung und damit zu einem Vorzeichenwechsel der resultierenden Spin-Spin-Wechselwirkung.

Um zu illustrieren, dass der vollständige Hamiltonoperator tatsächlich auf ein effektives Niedrigenergiemodell abgebildet werden kann, indem der FM Anteil der RKKY-Wechselwirkung durch TL-symmetrische Leitungsbänder und der AF Anteil durch ein lokales Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen erzeugt wird, ist in Abbildung 4.8 die Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion für beide Modelle abgebildet.

Die Korrelationsfunktion $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ für H_{TIAM}^+ ist ausschließlich positiv und demonstriert, dass die RKKY-Wechselwirkung für TL-symmetrische, effektive Leitungsbänder nur ferromagnetisch sein kann [139].

Die Korrelationsfunktion des effektiven Modells $H_{\text{TIAM}}^+ + H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ stimmt für kleine Abstände hervorragend mit dem des vollständigen Hamiltonoperators überein. An den

Abständen, an denen $t^{\text{eff}} = 0$ und daher $J_{\text{RKKY}} = J_{\text{RKKY}}^{\text{FM}}$ gilt, stimmen die Korrelationsfunktionen aller Modelle überein, und das vollständige Modell mit einer zusätzlichen Spin-Spin-Wechselwirkung beinhaltet den VJ QCP.

Für größere Abstände ergeben sich Korrekturen aufgrund einer endlichen Bandbreite, welche in dem nächsten Abschnitt genauer diskutiert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass das effektive Tunnelmatrixelement t^{eff} , welches den TL-symmetrischen FP in $H_{\text{TIAM}}^+ = H_{\text{TIAM}} - H(t^{\text{eff}})$ wiederherstellt, nicht exakt identisch zu dem ist welches den FP des vollständigen Hamiltonoperators aus dem symmetrischen Anteil $H_{\text{TIAM}} = H_{\text{TIAM}} + H(t^{\text{eff}})$ erzeugt. Während für einen TL-symmetrischen FP nur der Wert an der Fermi-Energie $\omega = 0$ relevant ist, so dass Gl. (4.43) gilt, sind Korrekturen notwendig, welche von der Energieabhängigkeit von $\bar{\rho}^{(-)}_{\mu}(\epsilon)$ stammen.

4.4.3.1 Korrekturen durch eine endliche Bandbreite

Wenn ein Leitungsband mit einer eindimensionalen, linearen Dispersion ϵ_k betrachtet wird, so fällt auf, dass die Amplitude der Korrelationsfunktion des effektiven Modells $H_{\text{TIAM}}^+ + H_{\text{imp}}^{\text{eff}}$ nicht abfällt: Für die Abstände $R_n k_{\text{F}} = (2n + 1)\pi/2$ besitzt der vollständige Hamiltonoperator die TL-Symmetrie der zweiten Art, weshalb der symmetrische Anteil $\bar{\rho}_{\mu}^+(R_n, \epsilon)$, unabhängig von dem Abstand, konstant ist. Außerdem ist das effektive Tunnelmatrixelement durch den analytischen Ausdruck

$$t_{1d}^{\text{eff}}(R_n) \propto \int_{-1}^1 \frac{\sin(R_n k_{\text{F}} x)}{x} dx = 2\text{Si}(R_n k_{\text{F}}), \quad (4.54)$$

gegeben, wobei $\text{Si}(R_n k_{\text{F}})$ den Integralsinus bezeichnet, welcher für große Abstände konstant ist, $\text{Si}(\infty) = \pi/2$. Offensichtlich kann das effektive Modell den Abfall der Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion für große Abstände nicht beschreiben, und Korrekturen zu dem effektiven Tunnelmatrixelement werden relevant.

Wie an Gleichung (4.43) zu sehen ist, besteht die Näherung bei der Abbildung auf einen effektiven Niedrigenergie-Hamiltonoperator im Wesentlichen aus der Approximation

$$\Re\Delta_{12}(z) \approx \Re\Delta_{12}(0). \quad (4.55)$$

Es ist bereits zu erwarten, dass diese Abbildung nur in dem Weitbandlimes, $\Gamma_0/D \rightarrow 0$, exakt wird. In diesem Grenzfall kann die Energieabhängigkeit der komplexen Hybridisierungsmatrix vernachlässigt werden. Je größer der Abstand, desto größer die Oszillationen in $\Delta_{12}(z)$ in der Nähe der Fermi-Energie und desto größere Abweichungen für endliche Γ_0/D sind zu erwarten.

Da diese Argumentation unabhängig von der Coulomb-Wechselwirkung U der Störstellen ist und daher genauso für den nichtwechselwirkenden Grenzfall $U = 0$ gilt, kann die Größenordnung der Korrekturen durch eine Betrachtung dieses Limes abgeschätzt

werden. Für diesen Grenzfall ist die Spin-Spin-Korrelationsfunktion durch den analytischen Ausdruck in Gl. 4.18 gegeben und hängt ausschließlich von der Energieabhängigkeit der komplexen Hybridisierungsfunktion $\Delta_\mu(z) = \Delta_\mu^+(z) + \Delta_\mu^-(z)$ ab. In dem effektiven Modell wird der Anteil $\Delta_\mu^+(z)$ vollständig berücksichtigt, während $\Delta_\mu^-(z)$ nur bis zur nullten Ordnung enthalten ist. In einer Taylorreihe werden die führenden Korrekturen daher durch die Ableitung dieses Anteils erzeugt. Da die Ableitung des Realteils bei der Fermi-Energie verschwindet,

$$\frac{d}{d\omega} \Re(\Delta_\mu^-(z))|_{\omega=0} \propto P \int_{-1}^1 \frac{\Gamma^-(x)}{x^2} dx = 0, \quad (4.56)$$

mit $x = \omega/D$, sind die führenden Korrekturen proportional zu $\frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega)|_{\omega=0}$, zumindest für kleine Kopplungsstärken U/Γ_0 . In führender Ordnung muss also nicht das Tunnelmatrixelement selbst angepasst werden, sondern die Renormalisierung durch die Energieabhängigkeit von $\Gamma_\mu^-(\omega)$ ist entscheidend und sorgt für eine schwächere RKKY-Wechselwirkung J_{ex} .

Die Abstandsabhängigkeit geht unterschiedlich in $\frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega)|_{\omega=0}$ für verschiedene räumliche Dimensionen ein, ist aber immer proportional zu Γ_0/D . Für eine lineare Dispersion ergibt sich analytisch

$$1\text{d} : \quad \frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega) \Big|_{\omega=0} \propto \frac{Rk_{\text{F}}\Gamma_0}{D}, \quad (4.57)$$

$$2\text{d} : \quad \frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega) \Big|_{\omega=0} \propto \frac{\sqrt{Rk_{\text{F}}}\Gamma_0}{D}, \quad (4.58)$$

$$3\text{d} : \quad \frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega) \Big|_{\omega=0} \propto \frac{\Gamma_0}{D}. \quad (4.59)$$

Für den Limes einer unendlichen Bandbreite $\Gamma_0/D \rightarrow 0$ bestimmt das effektive Tunnelmatrixelement den AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung auf allen Längenskalen in allen Dimensionen.

Diese theoretischen Betrachtungen werden durch einen Vergleich der analytischen Rechnungen für den nichtwechselwirkenden Grenzfall ($U = 0$) in Abb. 4.9(a) und einer NRG-Rechnung für $U/\Gamma_0 = 10$ in Abb. 4.9(b) unterstützt. Abb. 4.9 zeigt die Spin-Spin-Korrelation als Funktion von $x = (R_n k_{\text{F}} \Gamma_0)/(\pi D) \propto d\Gamma_{1\text{d},\mu}^-/d\omega(\omega = 0)$. Um das Potenzgesetz der universellen Korrekturen zu extrahieren, ist die antiferromagnetische Korrelationsfunktion logarithmisch geplottet und auf den maximal möglichen Wert von -0.75 normalisiert. Einzelbild (a) beinhaltet die Auswertung von Gl. (4.18) für den nichtwechselwirkenden Grenzfall, wohingegen Einzelbild (b) die Resultate für das TIAM mit $U/\Gamma_0 = 10$ zeigt, welche mittels der NRG berechnet wurden. Obwohl das effektive Tunnelmatrixelement nahezu konstant ist, ist die Universalität bezüglich der Variablen x deutlich sichtbar. Während die Korrelationsfunktion für kleine x konstant ist, sind die Korrekturen deutlich erkennbar für $0.1 < x$ und es ergibt sich ein phänomenologischer Exponent von $\frac{1}{4}$ für den Abfall der Korrelationen mit wachsendem x . Weil

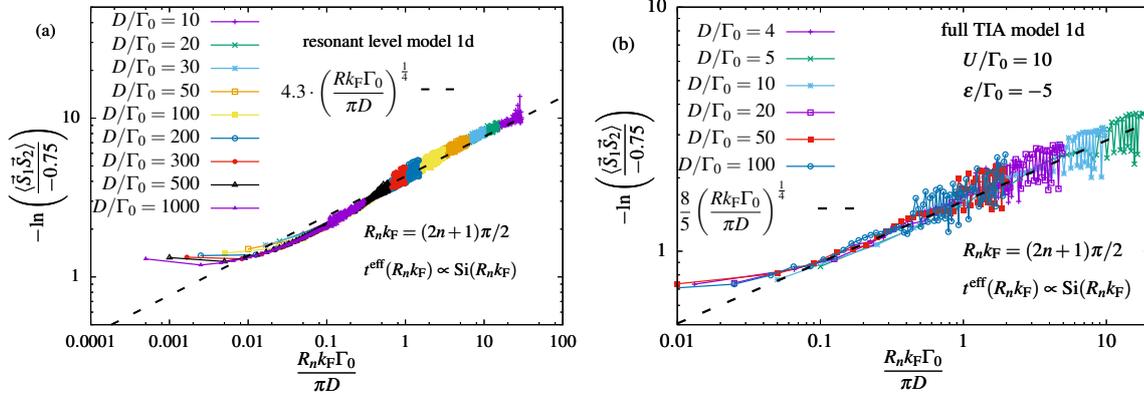


Abbildung 4.9: Störstellen Spin-Spin-Korrelation als Funktion des dimensionslosen Abstandes $x = (R_n k_F \Gamma_0) / (\pi D)$ mit $R_n k_F = (2n + 1)\pi/2$ unter Verwendung einer 1d linearen Dispersion und lokal TL-symmetrischen Störstellen. (a) Korrelationsfunktion für den nichtwechselwirkenden Grenzfall $U = 0$, berechnet mit der analytischen Gleichung (4.18). (b) Korrelationsfunktion für das TIAM mit $U/\Gamma_0 = 10, \epsilon/\Gamma_0 = -5$, berechnet mithilfe der NRG mit $N_s = 4000$ und $\Lambda = 3$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

das effektive Tunnelmatrixelement nahezu konstant ist, führen nur die Korrekturen zu einem Abfall und die Korrelation ist eine universelle Funktion von dem Parameter, der die Stärke dieser Korrektur charakterisiert.

4.4.3.2 U -Abhängigkeit der RKKY-Wechselwirkung

Für $\frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega)|_{\omega=0} \ll 1$ sind die Korrekturen für größere Abstände klein und das effektive Modell ist eine gute Approximation. Die Analyse $J_{\text{RKKY}}^{\text{AF}} \propto [t^{\text{eff}}]^2/U$ suggeriert, dass die RKKY-Wechselwirkung proportional zu $1/U$ ist, anstelle von einer $1/U^2$ Abhängigkeit, welche durch eine Schrieffer-Wolff-Transformation auf das Zweistörstellen-Kondo-Modell und einer anschließenden, störungstheoretischen Berechnung von J_{RKKY} vorhergesagt wird.

Abbildung 4.10(a) zeigt die lokale Entropie der Störstellen für eine eindimensionale Dispersion als Funktion von der dimensionslosen Temperatur $t = T \cdot U / (t^{\text{eff}})^2$ und für verschiedene Abstände R_n , aber feste Verhältnisse $R_n k_F \Gamma_0 / D$, so dass immer eine rein AF RKKY-Wechselwirkung generiert wird. Die unterschiedlichen Linien repräsentieren verschiedene Kopplungsstärken U/Γ_0 in dem Bereich von $1 < U/\Gamma_0 < 60$. Anhand des NRG-FP-Spektrums können die Regime $J_{\text{RKKY}} > T_K$ (schwarze Linien) und $J_{\text{RKKY}} < T_K$ (blaue Linien) unterschieden werden. In dem oberen Einzelbild von Abb. 4.10(a) können die Korrekturen für $R k_F \Gamma_0 / D \pi = 0.0075$ vernachlässigt werden und der universelle Übergang der Entropie bestätigt den Zusammenhang $J_{\text{RKKY}} \propto (t^{\text{eff}})^2/U$.

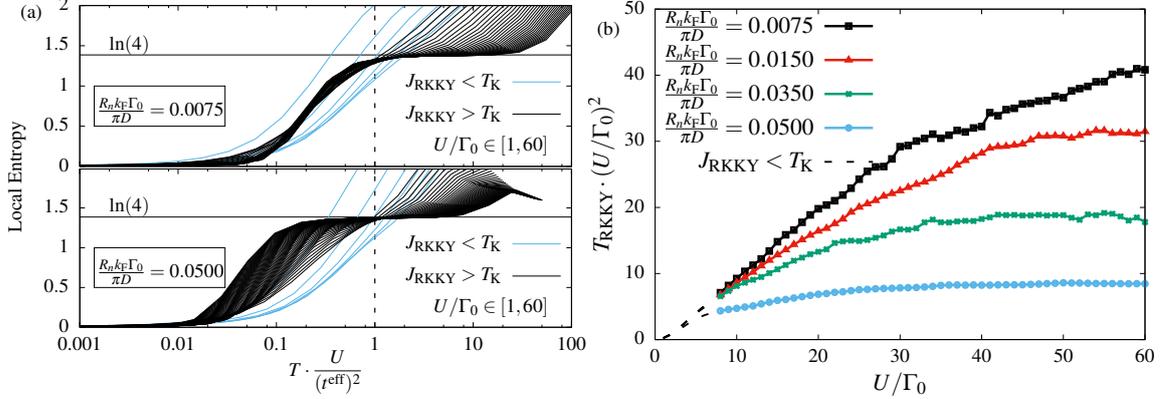


Abbildung 4.10: (a) Lokale Entropie der Störstellen als Funktion der dimensionslosen Temperatur $t = TU/t_{\text{eff}}^2$ für zwei verschiedene effektive Abstände $R_n k_F \Gamma_0/D$ unter Verwendung einer 1d linearen Dispersion ϵ_k^- . Die unterschiedlichen Linien entsprechen unterschiedlichen Kopplungsstärken U/Γ_0 aus dem Bereich $1 < U/\Gamma_0 < 60$. Die Übergangstemperatur von dem vierfach entarteten LM-Regime zu einem Singulett-Zustand mit Entropie $\ln(1)$ entspricht der Energieskala T_{RKKY} der RKKY-Wechselwirkung. (b) Energieskala T_{RKKY} reskaliert mit dem Quadrat der Kopplung U/Γ_0 , aufgetragen als Funktion dieser Kopplung für eine 1d lineare Dispersion ϵ_k^- . Die unterschiedlichen Linien kennzeichnen verschiedene Werte für $\frac{d}{d\omega} \Gamma_\mu^-(\omega)|_{\omega=0} \propto \frac{R_n k_F \Gamma_0}{\pi D}$, welche die Anwendbarkeit des effektiven Hamiltonoperators quantifizieren. NRG-Parameter: $N_s = 4000$ und $\Lambda = 3$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

Für größere Werte wie $Rk_F \Gamma_0/D\pi = 0.05$ stimmt diese einfache Skalierung nicht mehr, wie in dem unteren Einzelbild aus Abbildung 4.10(a) zu sehen ist. Weil der Übergang zu einem lokalen Störstellen-Singulett dennoch auf der Skala von J_{RKKY} auftritt, ist eine Modifikation von dem $1/U$ Verhalten zu erwarten.

Um die U -Abhängigkeit von J_{RKKY} genauer zu analysieren, wird die Übergangstemperatur T_{RKKY} als Funktion von U/Γ_0 berechnet. T_{RKKY} ist als die Temperatur definiert, bei der die Entropie S_{imp} den Wert $S_{\text{imp}}(T_{\text{RKKY}}) = \frac{1}{2} \ln(4) = \ln(2)$ erreicht hat. Dieser Wert entspricht dem Entropie-Mittelwert aus dem LM-Fixpunkt, der zwei unabhängige lokale Momente beinhaltet, und dem Grundzustand mit $S_{\text{imp}} = 0$. Abbildung 4.10(b) zeigt $T_{\text{RKKY}} \cdot (U/\Gamma_0)^2$ als Funktion der Kopplungsstärke U/Γ_0 , für verschiedene Werte von $\frac{R_n k_F \Gamma_0}{\pi D}$. Der lineare Anstieg der Kurven für kleine Werte von U bestätigt die $1/U$ -Abhängigkeit. Für große Werte von U nähern die Kurven sich einer Konstanten. In diesem Regime gilt demnach $J_{\text{RKKY}} \propto 1/U^2$, in Übereinstimmung mit der Schrieffer-Wolff-Transformation auf das Zweistörstellen-Kondo-Modell. Der Übergang von einer durch Ladungsfluktuationen getriebenen RKKY-Wechselwirkung $J_{\text{RKKY}} \propto 1/U$ zu einer durch die Kondo-Kopplung getriebenen $J_{\text{RKKY}} \propto J^2 \propto 1/U^2$, hängt nicht nur

4. DAS ZWEISTÖRSTELLENPROBLEM

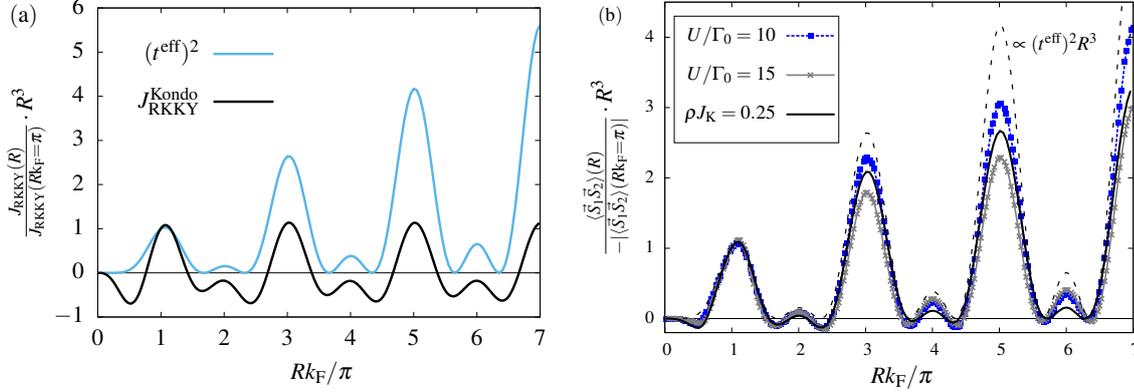


Abbildung 4.11: (a) Vergleich der üblichen RKKY-Wechselwirkung für das Zweistörstellen-Kondo-Modell und dem Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F/π unter Verwendung einer 3d linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$. (b) Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion für das TIKM (schwarze durchgezogene Linie) und das TIAM (Linien mit Punkten) als Funktion des Abstandes für eine 3d lineare Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$. NRG-Parameter: $D/\Gamma_0 = 10, N_s = 4000, \Lambda = 2$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

von U ab, sondern auch von dem Verhältnis $Rk_F\Gamma_0/D\pi$. Ein mögliches Ersetzen des Anderson-Modells durch das Kondo-Modell ist also abhängig von dem Abstand und es kann nicht nur das lokale Regime der jeweiligen Störstellen betrachtet werden.

Für den Fall einer linearen Dispersion in drei Dimensionen sind die Korrekturen (4.59) unabhängig von dem Abstand und die Amplitude von t^{eff} fällt als Funktion von R ab. Abbildung 4.11(a) zeigt einen Vergleich zwischen $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$ (schwarze Linie), berechnet mittels des Standardausdruckes, welcher in dem Appendix von Referenz [169] gefunden werden kann, und $(t^{\text{eff}})^2$ (blaue Linie). Während die einhüllende Funktion von $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$ mit R^{-3} abnimmt, steigt $(t^{\text{eff}})^2 \times R^3$ mit zunehmenden Abstand linear an. Das bedeutet demnach, dass $J_{\text{RKKY}}^{\text{AF}} \propto (t^{\text{eff}})^2$ für große Bandbreiten und $U/D \ll 1$ mit R^{-2} abnimmt, im Gegensatz zu der erwarteten R -Abhängigkeit von $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$.

Während J_{RKKY} eine effektive Spin-Spin-Wechselwirkung in einem effektiven Hamiltonoperator beschreibt, ist die Abstandsabhängigkeit der Spin-Spin-Korrelationsfunktion eine andere Eigenschaft, die durch die Konkurrenz zwischen RKKY-Wechselwirkung und dem Kondo-Effekt bestimmt ist. Abbildung 4.11(b) zeigt $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle R^3$ für das TIAM und moderate Werte für U/Γ_0 (blaue und graue Kurve mit Punkten). Für einen besseren Vergleich des Abfalls der einhüllenden Funktionen sind alle Kurven an der Stelle $Rk_F = \pi$ auf den Wert 1 normiert, wo die Korrelationen AF sind, so dass positive Werte zu AF Korrelationen gehören.

Die Abstandsabhängigkeit von t^{eff} beschreibt die Physik für große Bandbreiten und

kleine U/Γ_0 (gestrichelte Linie in Abb. 4.11(b)). Für $U \rightarrow 0$ zeigt die analytische Gleichung (4.18), dass die Spin-Spin-Korrelationsfunktion rein AF ist, wohingegen das Vorzeichen von $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$ immer als Funktion des Abstandes oszilliert. Mit ansteigendem U/Γ_0 entstehen die FM Korrelationen kontinuierlich und das Potenzgesetz des Abfalls der Korrelationsfunktionen geht von dem von $(t^{\text{eff}})^2$ zu dem von $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$, für $U/\Gamma_0 \rightarrow \infty$, über. Neben den Korrelationsfunktionen für das Anderson-Modell ist in Abbildung 4.11(b) auch $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle^{\text{Kondo}}$, berechnet für das Zweistörstellen-Kondo-Modell mit einer Kondo-Kopplung von $\rho J_K = 0.25$, abgebildet (schwarze Linie). Genau wie für kleine Werte von U/Γ_0 in dem Anderson-Modell, führen große Kopplungen $\rho J_K = 0.25$ in dem Kondo-Modell zu einer Unterdrückung der FM Korrelationen aufgrund des Kondo-Effekts [175] und einem langsameren Abfall als $J_{\text{RKKY}}^{\text{Kondo}}$, zumindest für kleine Abstände.

4.4.4 Einfach kubisches Gitter

Die RKKY-Wechselwirkung wird seit über 60 Jahren untersucht und es ist klar, dass die Anisotropie des Kristallgitters einen starken Einfluss auf die RKKY-Kopplungen hat [176–181]. Für eine große Kondo-Kopplung J_K hat der Kondo-Effekt jedoch einen starken Einfluss auf die Spin-Spin-Korrelationsfunktionen und der Standardausdruck für die RKKY-Wechselwirkung ist nicht ausreichend, um die magnetische Ordnung zu beschreiben [175]. Aus diesem Grund ist eine Analyse des effektiven Tunnelmatrixelementes für eine nichtsphärische Dispersion des Leitungsbandes im Zusammenspiel mit vollständigen NRG-Rechnungen sinnvoll und liefert Erkenntnisse die über das etablierte Verständnis der RKKY-Wechselwirkung hinausgehen.

In diesem Abschnitt wird das häufig verwendete einfach kubische (sc von engl.: simple cubic) Gitter mit Gitterabstand a bei Halbfüllung untersucht. Die Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$, unter Betrachtung von Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn, besitzt in d Dimensionen die Form

$$\epsilon_{\vec{k}} = -\frac{D}{d} \sum_{\alpha=1}^d \cos(k_{\alpha} a). \quad (4.60)$$

Mithilfe der Vektoren \vec{Q} und \vec{G}_{α} des reziproken Gitters

$$\vec{Q} = \frac{\pi}{a} \sum_{\alpha=1}^d \vec{e}_{\alpha}, \quad \vec{G}_{\alpha} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_{\alpha}, \quad (4.61)$$

welche die Relationen $\epsilon_{\vec{k} \pm \vec{Q}} = -\epsilon_{\vec{k}}$ und $\epsilon_{\vec{k} \pm \vec{G}_{\alpha}} = \epsilon_{\vec{k}}$ erfüllen, ist es immer möglich, eine bijektive Abbildung $f : 1.\text{Bz.} \rightarrow 1.\text{Bz.}$, $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ zu finden, welche $\epsilon_{\vec{k}'} = -\epsilon_{\vec{k}}$ erfüllt:

$$f(\vec{k}) = \vec{k}' = \vec{k} + \vec{Q} + \sum_{\alpha=1}^d z_{\vec{k},\alpha} \vec{G}_{\alpha}, \quad z_{\vec{k},\alpha} \in \{\pm 1, 0\}. \quad (4.62)$$

Unter Verwendung dieser Abbildung können die effektiven Zustandsdichten in Bezug auf Inversionssymmetrie beziehungsweise der TL-Symmetrie untersucht werden:

$$\begin{aligned}\Gamma_e(-\epsilon, \vec{R}) &= \frac{\pi V^2}{N} \sum_{\vec{k}'} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}'}) \cos^2 \left\{ \vec{k}' \vec{R} / 2 - \Phi / 2 \right\}, \\ \Gamma_o(-\epsilon, \vec{R}) &= \frac{\pi V^2}{N} \sum_{\vec{k}'} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}'}) \sin^2 \left\{ \vec{k}' \vec{R} / 2 - \Phi / 2 \right\}.\end{aligned}\quad (4.63)$$

Aufgrund der zusätzlichen Phase $\Phi/2$,

$$\Phi = (\vec{Q} + \sum_{\alpha=1}^d z_{\vec{k},\alpha} \vec{G}_\alpha) \vec{R}, \quad (4.64)$$

ist das System nur für $R_\alpha/a \in \mathbb{Z}$ TL-symmetrisch ($\phi = n\pi$) und es kann folgendermaßen zwischen der ersten und zweiten Art an TL-Symmetrie unterschieden werden [165]:

$$\sum_{\alpha=1}^d R_\alpha = 2na \quad \longrightarrow \quad \text{erste Art} \quad (4.65)$$

$$\sum_{\alpha=1}^d R_\alpha = (2n+1)a \quad \longrightarrow \quad \text{zweite Art} \quad (4.66)$$

Da die beiden unterschiedlichen Arten der TL-Symmetrie zu einem unterschiedlichen Vorzeichen der RKKY-Wechselwirkung führen, ist dieses Ergebnis äquivalent zu der allgemeinen Oszillation der RKKY-Wechselwirkung auf einem bipartiten Gitter bei halber Füllung [182]. Außerdem existiert ein endliches effektives Tunnelmatrixelement nur für die zweite Art an TL-Symmetrie, so dass es verschwindet, wenn beide Störstellen auf demselben Untergitter platziert werden.

4.4.4.1 Zweidimensionales Gitter bei halber Füllung

Abbildung 4.12(a) zeigt das effektive Tunnelmatrixelement in zwei Dimensionen, farb-codiert als Funktion des Abstandes $\vec{R} = (R_x, R_y)$ zwischen den Störstellen. Die periodische Struktur in der zweidimensionalen Ebene deutet auf einzelne k -Punkte in dem Impulsraum hin, welche die RKKY-Wechselwirkung in dem Realraum generieren.

Um die anisotrope Struktur genauer zu analysieren, wird das effektive Tunnelmatrixelement aus Gleichung (4.43) als Summe über die Brillouin-Zone ausgedrückt

$$t^{\text{eff}}(\vec{R}) = \gamma \cdot \sum_{\vec{k} \notin \text{FS}} \frac{\cos(\vec{k} \vec{R})}{\epsilon_{\vec{k}}}, \quad (4.67)$$

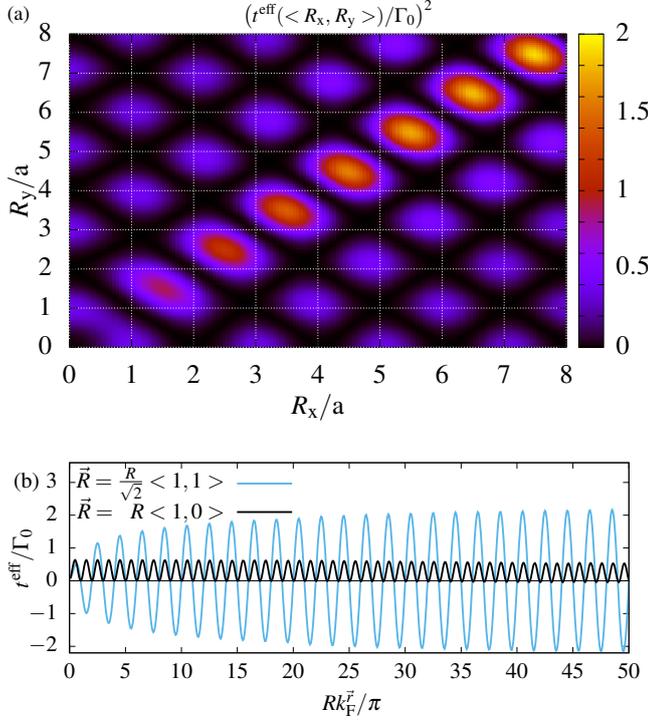


Abbildung 4.12: (a) Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes in 2d, farbcodiert als Funktion des Abstandes $\vec{R} = (R_x, R_y)$ zwischen den Störstellen. Die Schnittpunkte des eingezeichneten Gitters entsprechen den Positionen der Substratome. (b) Effektives Tunnelmatrixelement entlang der Richtung der Basisvektoren und der diagonalen Richtung als Funktion des absoluten Abstandes. Der Betrag $|\vec{R}|$ wurde entlang der Basisvektoren mit $k_F^r a/\pi = 1/2$ und entlang der Diagonalen mit $k_F^r a/\pi = \sqrt{2}/2$ reskaliert. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

wobei die Fermi-Fläche (FS von engl.: Fermi surface) ausgeschlossen ist, da diese nicht zu dem Hauptwertintegral beiträgt. Alle abstandsunabhängigen Konstanten wurden in γ zusammengefasst.

Nun kann eine Fourier-Transformation in den k -Raum durchgeführt werden

$$\begin{aligned}
 t^{\text{eff}}(\vec{q}) &= \gamma \int d^2 R \sum_{\vec{k} \notin \text{FS}} \frac{e^{i\vec{q}\vec{R}} \cos(\vec{k}\vec{R})}{\epsilon_{\vec{k}}} \\
 &= \begin{cases} \frac{\tilde{\gamma}}{\epsilon_{\vec{q}}}, & \vec{q} \notin \text{FS} \\ 0, & \vec{q} \in \text{FS} \end{cases} .
 \end{aligned} \tag{4.68}$$

Für eine inversionssymmetrische Dispersion, $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_{-\vec{k}}$, erfüllt $t^{\text{eff}}(\vec{q})$ die Relation

$$t^{\text{eff}}(\vec{q}) = t^{\text{eff}}(-\vec{q}) \tag{4.69}$$

und für ein TL-symmetrisches Leitungsband muss die Bedingung

$$t^{\text{eff}}(\vec{R} = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} t^{\text{eff}}(\vec{q}) d\vec{q} = 0 \tag{4.70}$$

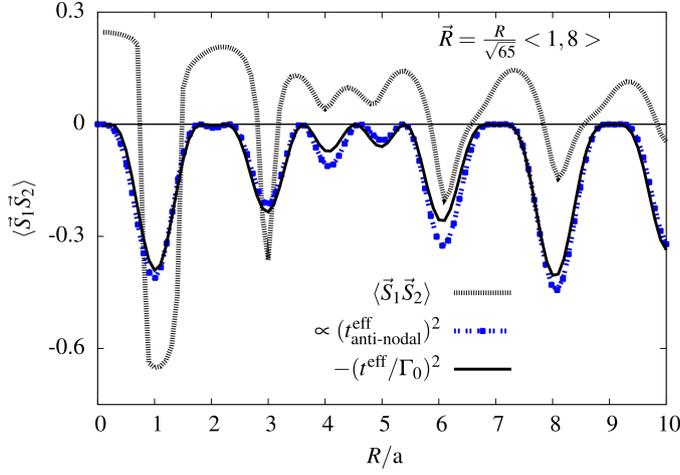


Abbildung 4.13: Spin-Spin-Korrelationsfunktion der Störstellen im Vergleich mit dem vollständigen effektiven Tunnelmatrixelement t^{eff} und den Beiträgen von den Antinodalpunkten zu $t^{\text{eff}}_{\text{anti-nodal}}$ in 2d, aufgetragen als Funktion des Abstandes entlang der Richtung $\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{65}}(\vec{e}_1 + 8\vec{e}_2)$ mit $D/\Gamma_0 = 10$ und $U/\Gamma_0 = 30$. NRG Parameter: $N_s = 3000$, $\Lambda = 4$. Dies Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

erfüllt werden.

Die größten Beiträge zu Gleichung (4.68) stammen von den Punkten $\vec{p}_{1/2} = \pm(0, \pi/a)$ und $\vec{l}_{1/2} = \pm(\pi/a, 0)$, welche in der Literatur häufig als 'anti-nodal' bezeichnet werden, so dass die Fourier-Transformation $t^{\text{eff}}(\vec{q})$ durch eine Summe an δ -Funktionen mit einem geeigneten, \vec{q} -unabhängigen Vorfaktor approximiert werden kann

$$t^{\text{eff}}_{\text{anti-nodal}}(\vec{q}) \propto \sum_{i \in \{1,2\}} \left[\delta(\vec{q} + \vec{p}_i) - \delta(\vec{q} + \vec{l}_i) \right]. \quad (4.71)$$

Dieser vereinfachte Ausdruck kann nun zurück in den Realraum transformiert werden. Entlang der Richtung $\vec{n} = \vec{R}/R$, $R = |\vec{R}|$, ist $t^{\text{eff}}_{\text{anti-nodal}}(\vec{R})$ durch ein Produkt an Modulationen

$$t^{\text{eff}}_{\text{anti-nodal}}(\vec{R}) \propto \sin(Rk_{\text{F},+}^{\vec{r}}) \sin(Rk_{\text{F},-}^{\vec{r}}) \quad (4.72)$$

mit den beiden charakteristischen räumlichen Frequenzen

$$k_{\text{F},\pm}^{\vec{r}} = \frac{\pi}{2a} |n_x \pm n_y| \quad (4.73)$$

gegeben. Entlang der Basisvektoren $\vec{n} = \vec{e}_\alpha$ sind beide Frequenzen gleich, und das Vorzeichen des effektiven Tunnelmatrixelementes ist rein positiv.

Innerhalb der Näherung durch die Antinodalpunkte \vec{l} und \vec{p} bleibt die Amplitude des oszillierenden Hüfelementes konstant und erklärt, warum das vollständige $t^{\text{eff}}(\vec{R})$, welches in Abb. 4.12(b) geplottet ist, nicht als Funktion des Abstandes R abnimmt.

Um die Qualität dieser Näherung zu illustrieren, ist in Abbildung 4.13 ein Vergleich zwischen dem vollständigen $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ und der approximierten Größe $t^{\text{eff}}_{\text{anti-nodal}}(\vec{R})$

aus Gleichung (4.72) für eine etwas allgemeinere Richtung, $\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{65}}(\vec{e}_1 + 8\vec{e}_2)$, abgebildet. Der Plot demonstriert, dass die Oszillationen der AF Beiträge zu der RKKY-Wechselwirkung durch $k_{\text{F},\pm}^{\vec{r}}$ bestimmt werden. Zusätzlich ist in Abbildung 4.13 auch die Spin-Spin-Korrelationsfunktion der Störstellen entlang derselben Richtung als grau gestrichelte Kurve zu sehen. Die Vorzeichenwechsel und das oszillatorische Verhalten der Korrelationsfunktion stimmt mit der räumlichen Abhängigkeit von t^{eff} überein.

Da $k_{\text{F},-}^{\vec{r}}$ entlang der Diagonalen $|r_x| = |r_y|$ verschwindet, kann der AF Beitrag in diesem Fall nicht von den Antinodalpunkten stammen. Aus diesem Grund wird der vollständige Ausdruck nochmals betrachtet. Die wesentlichen Beiträge zu der Summe in Gl. (4.67) stammen von k -Punkten in der Nähe der Fermi-Fläche

$$\vec{k}'_{\pm} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \vec{k}_{\in \text{FS}} \pm \delta \vec{n}_k^{\text{FS}}, \quad (4.74)$$

wobei \vec{n}_k^{FS} den lokalen Normalenvektor der FS bezeichnet. Wenn die Oszillationen des Zählers, $\cos(\vec{k}\vec{R})$, in der Umgebung der FS klein sind, in der Regel also für kleine Abstände, so sollte die grundsätzliche räumliche Struktur reproduziert werden, wenn nur eine kleine k -Schale um der FS berücksichtigt wird. Das effektive Tunnelmatrixelement in dieser Näherung lautet

$$t^{\text{eff}}(\vec{R}) \approx \tilde{t}^{\text{eff}}(\vec{R}) \propto \sum_{\vec{k}'_+} \frac{\cos(\vec{k}'_+ \vec{R})}{\epsilon_{\vec{k}'_+}} + \sum_{\vec{k}'_-} \frac{\cos(\vec{k}'_- \vec{R})}{\epsilon_{\vec{k}'_-}}. \quad (4.75)$$

Durch Einsetzen von $\epsilon_{\vec{k}'_{\pm}} = \pm \delta \nabla_{\vec{n}_k^{\text{FS}}} \epsilon_{\vec{k}}$ kann Gleichung (4.75) in eine Summe über die FS und eine Richtungsableitung entlang \vec{n}_k^{FS} umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \tilde{t}^{\text{eff}}(\vec{R}) &\propto \sum_{\vec{k} \in \text{FS}} \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\cos((\vec{k} + \delta \vec{n}_k^{\text{FS}})\vec{R}) - \cos((\vec{k} - \delta \vec{n}_k^{\text{FS}})\vec{R})}{\delta \nabla_{\vec{n}_k^{\text{FS}}} \epsilon_{\vec{k}}} \\ &= \sum_{\vec{k} \in \text{FS}} \frac{\nabla_{\vec{n}_k^{\text{FS}}} \cos(\vec{k}\vec{R})}{\nabla_{\vec{n}_k^{\text{FS}}} \epsilon_{\vec{k}}}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Die FS des zweidimensionalen einfach kubischen Gitters ist durch ein Quadrat in der ersten Brillouin-Zone gegeben, welches durch $k_x \pm k_y = \pm\pi/a$ parametrisiert werden kann, wobei die Eckpunkte den vier Antinodalpunkten entsprechen. Da, wie bereits gezeigt wurde, diese Antinodalpunkte, an denen der Zähler und der Nenner von Gl. (4.76) verschwindet, nicht zu $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ entlang der Diagonalen beitragen, werden im Folgenden die Punkte zwischen den Antinodalpunkten ($\pm\pi/2a, \pm\pi/2a$) betrachtet, welche in der Literatur häufig als 'nodal' Punkte bezeichnet werden. Die Dispersion ist linear um diese Punkte und es gilt $\nabla_{\vec{n}_k^{\text{FS}}} \epsilon_{\vec{k}} \approx 2$ in geeigneten Einheiten. Aus diesem Grund

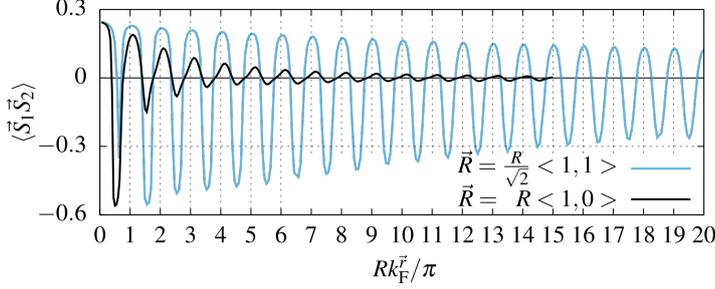


Abbildung 4.14: Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion in 2d entlang der Richtung der Basisvektoren und der Diagonalen mit $D/\Gamma_0 = 10$ und $U/\Gamma_0 = 30$. NR-G-Parameter: $N_s = 3000$, $\Lambda = 4$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

wird der Nenner in Gleichung (4.76) durch eine Konstante ersetzt und über einen kleinen Bereich um die Nodalpunkte integriert, was durch ein 1d Integral parametrisiert werden kann

$$\tilde{t}_{\text{nodal}}^{\text{eff}}(\vec{R}) \propto \left(\int_{\frac{\pi}{2a}-\tau}^{\frac{\pi}{2a}+\tau} dk_x + \int_{-\frac{\pi}{2a}-\tau}^{-\frac{\pi}{2a}+\tau} dk_x \right) \left[(\vec{n}_{k_x}^{\text{FS}} \vec{R}) \sin \left\{ (R_x k_x - R_y |k_x|) + R_y \frac{\pi}{a} \right\} \right]. \quad (4.77)$$

Der Bereich um die Nodalpunkte, der hier berücksichtigt wird, ist durch τ parametrisiert und die explizite Form der FS $|k_y| = \pi/a - |k_x|$ wurde eingesetzt.

Für eine allgemeine Richtung führen die Oszillationen des Integranden zu einem kleinen Beitrag, welcher nur entlang der Diagonalen verschwindet. Darüber hinaus gilt $R_y \pi/a = Rk_{F,+}^{\vec{r}}$, und es ergibt sich ein linearer Anstieg mit dem Abstand R

$$\tilde{t}_{\text{nodal}}^{\text{eff}} \left(\frac{R}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right) \propto R \sin(Rk_{F,+}^{\vec{r}}). \quad (4.78)$$

Dieses Ergebnis liefert ein tieferes Verständnis für den überraschenden Anstieg der Amplitude des vollständigen Tunnelmatrixelementes $t^{\text{eff}}(\vec{R})$, welches in Abb. 4.12(b) gezeigt ist. Die analytische Rechnung führt diese Beobachtung auf die Eigenschaften der Dispersion an den Nodalpunkten der TL-symmetrischen FS zurück. Es ist zu beachten, dass die Oszillationen des Zählers von Gl. (4.75) in der Nähe der FS für große Abstände zunehmen und somit die Näherungen, welche in Gl. (4.76) eingingen, nicht mehr gelten. Diese Abweichungen für große R führen zu einer Dämpfung des linearen Anstiegs des vollständigen Tunnelmatrixelementes.

Für größere Abstände R ist die Amplitude des Tunnelmatrixelementes, als Folge der perfekt parallelen Fermi-Flächen (FS-nesting), in allen Richtungen konstant. Der lineare Anstieg entlang der Diagonalen hängt zwar stark von der Struktur der FS ab, ist aber keine Konsequenz der parallelen FS, beziehungsweise der Divergenz der Lindhard-Funktion in dem Impulsraum.

Die Korrekturen aufgrund eines endlichen Verhältnisses V/D , welche in Abschnitt 4.4.3 diskutiert wurden, verursachen einen Zerfall der Korrelationsfunktion, selbst wenn t^{eff} konstant ist.

Abb. 4.14 beinhaltet die Störstellen Spin-Spin-Korrelation als Funktion des Abstandes entlang der Basisvektoren und der diagonalen Richtung. Wie von dem anfänglich linear ansteigenden und dann konstantem t^{eff} entlang der diagonalen Richtung zu erwarten war, dominiert die Korrelationsfunktion in diese Richtung. Die Amplitude zeigt einen leichten Abfall als Funktion des Abstandes, welcher durch die endliche Bandbreite verursacht wird.

4.4.4.2 Teilchen- und Loch-Dotierung in zwei Dimensionen

Der starke Einfluss der expliziten Form der FS auf das effektive Tunnelmatrixelement beziehungsweise die RKKY-Wechselwirkung, kann durch das Hinzufügen eines chemischen Potentials μ , welches die Einteilchenenergien der Leitungsbandelektronen und der Störstellen beeinflusst

$$\epsilon_{\vec{k}} \rightarrow \epsilon_{\vec{k}} + \mu; \quad \epsilon^f \rightarrow \epsilon^f + \mu, \quad (4.79)$$

demonstriert werden. Offensichtlich bricht das chemische Potential die TL-Symmetrie des ursprünglichen Leitungsbandes, aber erhält die Parität. Die analytische Struktur des effektiven Tunnelmatrixelementes bleibt dabei ebenfalls erhalten

$$\begin{aligned} t^{\text{eff}}(\vec{R}) &= \Re(\Delta_e^-(0, \vec{R})) - \Re(\Delta_o^-(0, \vec{R})) \\ &= \gamma \cdot \sum_{\vec{k} \notin \text{FS}} \frac{\cos(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\epsilon_{\vec{k}} + \mu}. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Bei einem zweidimensionalen, einfach kubischen Gitter, mit Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn, entscheidet das Vorzeichen des chemischen Potentials über die Topologie der FS: Ein negativer Wert von μ führt zu einer sphärischen Struktur der FS, wohingegen ein positives Potential vier einzelne, nicht zusammenhängende Fermi-Flächen erzeugt.

In Abschnitt 4.4.4.1 wurde gezeigt, dass entweder die Antinodal- oder die Nodalpunkte der FS die wesentlichen Beiträge zu dem effektiven Tunnelmatrixelement erzeugen, abhängig von der räumlichen Anordnung der beiden Störstellen. Da eine kleine Dotierung, ausgehend von Halbfüllung, nur die FS in der Nähe der Antinodalpunkte verformt, ist ein starker Einfluss auf das effektive Tunnelmatrixelement nur in die Richtung der Basisvektoren zu erwarten. Abbildung 4.15(a) beinhaltet das farb-codierte effektive Tunnelmatrixelement für Teilchen und Loch Dotierung, das heißt sphärische und nicht zusammenhängende FS. Während die grundsätzliche Struktur entlang der diagonalen Richtung mit dem TL-symmetrischen Fall übereinstimmt, ändert sich die räumliche Frequenz entlang der Richtung der Basisvektoren signifikant.

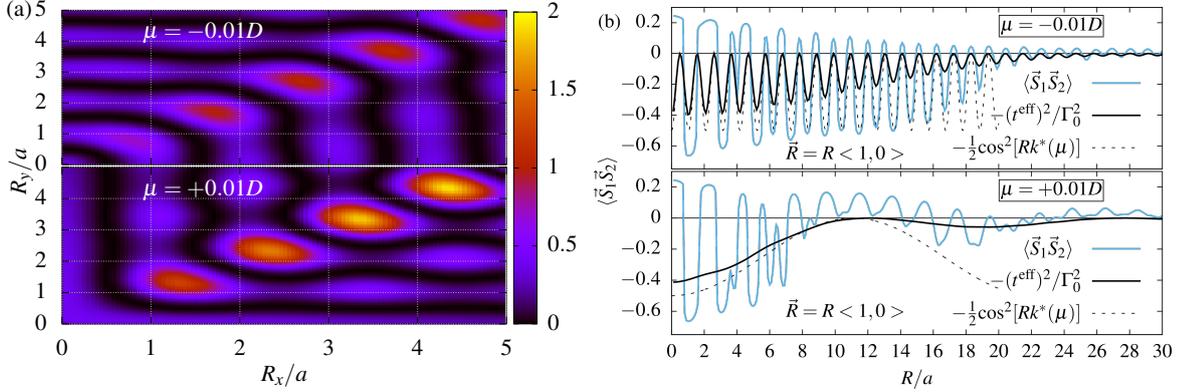


Abbildung 4.15: (a) Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes in zwei Dimensionen als Funktion des Abstandes zwischen den Störstellen $\vec{R} = \langle R_x/a, R_y/a \rangle$. Die räumliche Frequenz entlang der Richtung der Basisvektoren hängt stark von dem Vorzeichen des chemischen Potentials beziehungsweise der Topologie der Fermi-Fläche ab. Die Schnittpunkte des eingezeichneten Gitters entsprechen den Positionen der Substratorbitale. (b) NRG-Rechnungen für die Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion (blaue Linie) im Vergleich mit dem Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes (schwarze Linie), aufgetragen als Funktion des Abstandes in der Richtung entlang der Basisvektoren. Der analytisch extrahierte Beitrag $\cos^2(k_x^*(\mu)R)$ von den k_x^* -Punkten wurde als gestrichelte Linie hinzugefügt. Parameter: $D/\Gamma_0 = 10$, $U/\Gamma_0 = 30$, $N_s = 3000$, $\Lambda = 4$. Die Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

Um diese Änderung der Frequenz in der Richtung der Basisvektoren zu verstehen, wird $t_x^{\text{eff}}(R) = t^{\text{eff}}(R\vec{e}_x)$ betrachtet und eine eindimensionale Fourier-Transformation von Gl. (4.80) durchgeführt

$$\begin{aligned}
 t^{\text{eff}}(q) &= \gamma \int_{-\infty}^{\infty} dR \sum_{\vec{k} \notin \text{FS}} \frac{e^{iqR} \cos(k_x R)}{\epsilon_{\vec{k}}} \\
 &= -\frac{2\pi\gamma}{D} \sum_{\vec{k} \notin \text{FS}} \frac{\delta(q - k_x) + \delta(q + k_x)}{\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - \mu/D}. \quad (4.81)
 \end{aligned}$$

Es muss eine k_y Summation für jedes q durchgeführt werden, während k_x durch die δ -Funktionen fest ist. $t^{\text{eff}}(q)$ besitzt die größten Beiträge für die q -Werte, für die viele k -Vektoren $(\pm q, k_y)$ nahe an der FS liegen. Es müssen also die Bereiche der FS ermittelt werden, die, abhängig von dem Vorzeichen des chemischen Potentials, parallel zu der k_y -Achse verlaufen.

Für ein negatives μ entsteht eine sphärische FS und die Antinodalpunkte werden zu kleineren Werten k_x (k_y) für $k_y = 0$ ($k_x = 0$) verschoben. Der Bereich der FS, der parallel zu der k_y -Achse verläuft, entspricht den Schnittpunkten der FS mit der

k_x -Achse. Durch Lösen der Gleichung $\epsilon_{k_y=0} = 0$ für $k_x^*(\mu)$ ergibt sich

$$k_x^*(\mu)a = \arccos(|\mu| - 1). \quad (4.82)$$

Die wesentlichen Beiträge stammen daher von den großen $k_x^*(\mu)$, welche sich adiabatisch aus $k_x = \pi$ entwickeln. Der Beitrag des zweiten Paares an Antinodalpunkten $(0, \pm \pi/a)$ verschwindet schnell mit zunehmendem $|\mu|$ und $\mu < 0$. Schlussendlich ergibt sich für die Näherung des effektiven Tunnelmatrixelementes entlang der Richtung der Basisvektoren demnach

$$t^{\text{eff}}(q, \mu) \approx \delta(q + k_x^*(\mu)) + \delta(q - k_x^*(\mu)) \quad (4.83)$$

$$\Leftrightarrow t^{\text{eff}}(R, \mu) \propto \cos[Rk_x^*(\mu)]. \quad (4.84)$$

Der fehlende Beitrag von $k_x = 0$ führt zu einer Verdopplung der räumlichen Frequenz, wie in Abbildung 4.15(a) entlang der x (y)-Achse zu sehen ist, im Vergleich zu Halbfüllung in Abb. 4.12(a).

Die Situation ist qualitativ ähnlich, wenn ein positives chemisches Potential und damit eine nicht zusammenhängende FS betrachtet wird. Die FS schneidet die k_x -Achse zwar nicht, jedoch verläuft sie an dem Rand der Brillouin-Zone, für kleine Werte $k_x^*(\mu)$,

$$k_x^*(\mu) = \arccos(1 - \mu), \quad (4.85)$$

entlang der k_y -Achse. $k_x^*(\mu)$ entsteht aus $k_x = 0$ bei Halbfüllung, während die Beiträge von $k_x = \pi/a$ schnell mit zunehmendem $|\mu|$ und $\mu > 0$ abnehmen. Folglich ergeben sich sehr langsame räumliche Oszillationen entlang der x oder y -Achse, wie in Abbildung 4.15(a) für $\mu = 0.01D$ zu sehen ist.

Eine sphärische Deformation der Fermi-Fläche führt in der Richtung entlang der Basisvektoren zu schnellen Oszillationen des effektiven Tunnelmatrixelementes mit $k_x^*(\mu) \approx 2 \cdot k_{\text{F}, \pm}^{\vec{r}}$, im Gegensatz zu langsamen Oszillationen für eine nicht zusammenhängende FS. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 4.15(b) für die beiden verschiedenen Fälle illustriert, wo das vollständige $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ (schwarze durchgezogene Linie) mit den Beiträgen von $k_x^*(\mu)$ (gestrichelte Linie) verglichen wird.

Diese Analyse von $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ wird durch NRG-Rechnungen ergänzt. Die blauen Linien in Abbildung 4.15(b) entsprechen der Störstellen Spin-Spin-Korrelation als Funktion des Abstandes entlang der Richtung der Basisvektoren für einen positiven (unteres Einzelbild) und einen negativen Wert (oberes Einzelbild) des chemischen Potentials μ .

Für ein negatives chemisches Potential und eine sphärische FS zeigt der antiferromagnetische Anteil der Korrelationsfunktion nahezu dieselben Oszillationen wie das Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes, wie in dem oberen Einzelbild von Abb. 4.15(b) zu sehen ist. Die kleinen Abweichungen der Korrelationsfunktion von dem Verhalten von $(t^{\text{eff}})^2(\vec{R})$ entstehen durch den FM Anteil der RKKY-Wechselwirkung, der

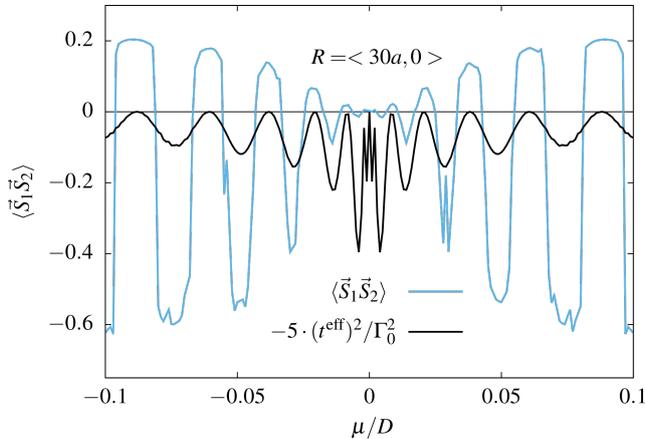


Abbildung 4.16: Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion für TL-symmetrische Störstellen mit einer Kopplung von $U/\Gamma_0 = 30$ und das Quadrat des effektiven Tunnelmatrixelementes, aufgetragen als Funktion des dimensionslosen chemischen Potentials μ/D . Die RKKY-Wechselwirkung oszilliert als Funktion von μ/D . Parameter: $D/\Gamma_0 = 10$, $U/\Gamma_0 = 30$, $N_s = 3000$, $\Lambda = 4$. Diese Abbildung wurde aus Ref. [168] entnommen.

nicht mit dem effektiven Tunnelmatrixelement erfasst wird und für endliche U/Γ_0 entsteht.

Bei einem positiven chemischen Potential, wie in dem unteren Einzelbild von Abbildung 4.15(b), können die grundsätzlichen Charakteristiken der langsamen Oszillationen des effektiven Tunnelmatrixelementes ebenfalls identifiziert werden. In der Nähe eines verschwindenden effektiven Tunnelmatrixelementes sind nur ferromagnetische Korrelationen zu beobachten. Das Vorzeichen der Korrelationsfunktion oszilliert nur für einen antiferromagnetischen Beitrag zu der RKKY-Wechselwirkung, welcher durch $t^{\text{eff}}(\vec{R})$ erzeugt wird.

Abbildung 4.16 zeigt die Spin-Spin-Korrelationsfunktion (blaue Kurve) sowie $[t^{\text{eff}}]^2$ (schwarze Kurve) als Funktion von μ für einen konstanten Abstand \vec{R} zwischen den Störstellen. Die Abbildung demonstriert die nichtlineare Abhängigkeit der Frequenz der Spin-Spin-Korrelationsfunktion von dem chemischen Potential.

4.5 Zwei Störstellen auf einer Tight-Binding-Kette

Das Zweistörstellenproblem wurde lange Zeit als Paradigma für die Realisierung von zwei verschiedenen Singulett-Phasen angesehen, welche durch einen quantenkritischen Punkt voneinander getrennt sind. Auf der einen Seite ein Singulett-Zustand zwischen den Störstellen, der durch die antiferromagnetische RKKY-Wechselwirkung stabilisiert wird und auf der anderen Seite ein Kondo-Singulett aufgrund des Kondo-Effekts der lokalen Momente mit den Leitungsbandelektronen [158]. Wie in Abschnitt 4.4.2 bereits geprüft wurde, ist der QCP nach Varma und Jones [183–185] jedoch instabil gegenüber einer Brechung der ersten Art der Teilchen-Loch-Symmetrie [165] und die beiden

Phasen sind im Allgemeinen adiabatisch miteinander verknüpft. Diese Tatsache führte zu dem Schluss, dass das TIAM mit einem endlichen Abstand zwischen den lokalen Momenten keinen QCP beinhaltet und der ursprüngliche Fund von Varma und Jones nur eine Folge der unphysikalischen Näherungen ist [166], die Energieabhängigkeit der effektiven Hybridisierungsfunktionen zu vernachlässigen.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass das TIAM einen weiteren QCP beinhaltet, wenn eine eindimensionale und inversionssymmetrische Dispersion für die Leitungsbandelektronen betrachtet wird. Für eine unendliche Anzahl an diskreten Abständen zwischen den Störstellen verschwindet die Hybridisierungsfunktion des geraden oder des ungeraden Anteils der Störstellen quadratisch, was zu einem entkoppeln von den Leitungsbandelektronen und zu einem unvollständigen Kondo-Effekt führt. Dieser unvollständige Kondo-Fixpunkt (USK FP von engl.: underscreened Kondo fixed point) besitzt einen Dublett-Grundzustand und somit eine andere Spinquantenzahl als der Singulett-Zustand für eine große antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den lokalen Momenten. Aufgrund dieser orthogonalen Grundzustände, mit unterschiedlicher Entartung, ist der QCP gegenüber jeglicher lokaler Symmetriebrechungen geschützt und ein kontinuierlicher Übergang ist ausgeschlossen.

Der QCP existiert trivialerweise für den Grenzfall $R \rightarrow 0$ in allen Dimensionen [143, 186] und wurde bereits für molekulare Dimere experimentell mithilfe der Rastertunnelspektroskopie nachgewiesen [21].

In diesem Abschnitt wird der QCP für eine eindimensionale Dispersion auf endliche Abstände verallgemeinert und die Stabilität gegenüber der Brechung der Parität sowie TL-Symmetrie demonstriert.

Eine experimentelle Realisierung des QCPs sollte in pseudo-1d Nanostrukturen [187–191] oder optischen Gittern [192–194] möglich sein.

4.5.1 Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktionen

Da die Eigenschaften der energieabhängigen Hybridisierungsfunktionen essenziell für die folgende Argumentation ist, werden diese, welche bereits in den Gleichungen (4.11) und (4.12) angegeben wurden, hier nochmals explizit angegeben

$$\begin{aligned}\Gamma_{\epsilon}(\epsilon, \vec{R}) &= \frac{2\pi}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \cos^2(\vec{k}\vec{R}/2), \\ \Gamma_o(\epsilon, \vec{R}) &= \frac{2\pi}{N} \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^c) \sin^2(\vec{k}\vec{R}/2).\end{aligned}\tag{4.86}$$

Eine vollständige Berücksichtigung der Energieabhängigkeit dieser Hybridisierungsfunktionen bricht im Allgemeinen die TL-Symmetrie [165, 166] und zerstört daher den etablierten QCP nach Varma und Jones [139, 183, 184].

Eine detaillierte Analyse der Energieabhängigkeit offenbart jedoch eine fundamentale Eigenschaft: Wenn alle Wellenvektoren innerhalb der Fermi-Fläche k_F mit $\epsilon(\vec{k}_F) = 0$ ebenfalls die Bedingung $\vec{k}_F \vec{R}_n = \pi n$ erfüllen, wobei n eine ganze Zahl ist, so besitzt eine der beiden Hybridisierungsfunktionen $\Gamma_{e/o}(\epsilon, \vec{R})$ ein Pseudogap $\propto |\epsilon|^2$, da entweder der Sinus oder der Kosinus für $\epsilon \rightarrow 0$ linear in ϵ verschwindet. Während diese Bedingung für das TIAM, mit einer beliebigen Dispersion der Leitungsbandelektronen, im Allgemeinen nicht erfüllt wird, so gibt es für den Spezialfall einer 1d inversionssymmetrischen Dispersion unendlich viele äquidistante Abstände R_n , welche diese Bedingung erfüllen¹.

Für diese spezifischen Abstände und TL-Symmetrie ist die RKKY-Wechselwirkung zwischen den beiden Störstellen immer ferromagnetisch: Die effektiven Zustandsdichten sind inversionssymmetrisch, $\bar{\rho}_{e/o}(\epsilon) = \bar{\rho}_{e/o}(-\epsilon)$, sodass das effektive Tunnelmatrixelement t^{eff} , welches in dem vorangegangenen Abschnitt 4.3 diskutiert wurde, verschwindet. Die unterschiedlichen Ankopplungen $\Gamma_e(0) \neq \Gamma_o(0)$ generieren eine FM Kopplung $\propto (\Gamma_e(0) - \Gamma_o(0))^2$ [140] so dass die Bildung eines Singulett zwischen den lokalen Momenten der beiden Störstellen nicht möglich ist, ohne dass eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Momenten berücksichtigt wird. Da das Abschirmen dieser lokalen Momente durch Elektronen des Leitungsbandes für eine Hybridisierungsfunktion $\Gamma(\omega) \propto |\epsilon|^r$ und $r > 1/2$ bei kleinen Temperaturen und TL-Symmetrie immer abbricht [54, 195–205], verschwindet der Kondo-Effekt in dem geraden oder ungeraden Kanal für die spezifischen Abstände $k_F R_n = \pi n$ und führt zu einem USK FP mit einem effektiven Spin-1/2 Freiheitsgrad.

Für $R \rightarrow 0$ verschwindet die ungerade Hybridisierungsfunktion vollständig auf allen Energieskalen $\Gamma_o(\epsilon) = 0$, so dass ein Einbandmodell entsteht, was somit, trivialerweise, zu einem USK FP führt [143, 186].

Für eine 1d Tight-Binding-Kette mit der Zustandsdichte $\rho_{1d}^0(\epsilon)$ und Dispersion $\epsilon_k = -D \cos(ka)$, wobei D die Bandbreite und a den Gitterabstand bezeichnet, kann Gleichung (4.86) ausgewertet werden und ergibt

$$\Gamma_{e/o}^{1d}(\epsilon, R) = \pi V^2 \rho_{1d}^0(\epsilon) \left(1 \pm \cos \left[\frac{R}{a} \cos^{-1} \left\{ \frac{\epsilon}{D} \right\} \right] \right). \quad (4.87)$$

Für die Abstände $R_n = 2na$, wobei n eine ganze Zahl bezeichnet, verschwindet eine der beiden Hybridisierungsfunktionen quadratisch für $\epsilon \rightarrow 0$. Es ist zu beachten, dass das Gap mit zunehmendem R_n schmaler wird. Das Entkoppeln der Leitungsbandelektronen beziehungsweise das Abbrechen des Abschirmen des lokalen Momentes findet mit anwachsendem R_n auf immer kleineren Energieskalen statt, so dass der stabile Fixpunkt bei immer kleineren Temperaturen erreicht wird. Der residuelle Spin-1/2 Freiheitsgrad, bei $T = 0$, besitzt für $R_n \rightarrow \infty$ daher ausschließlich Leitungsbandcharakter und

¹In dem nachfolgenden Kapitel wird eine äquivalente Eigenschaft auch in höheren Dimensionen abgeleitet, dazu müssen allerdings mehr als zwei Störstellen berücksichtigt werden.

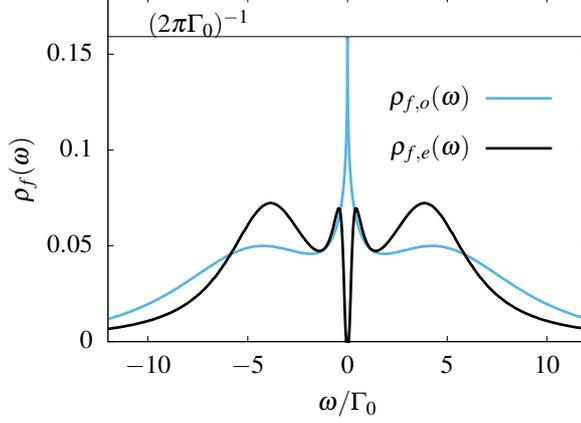


Abbildung 4.17: Einteilchenspektralfunktion der geraden (*e*) und ungeraden (*o*) Kombination der TL-symmetrischen *f*-Orbitale mit Paritätssymmetrie für einen Abstand von $R = 2a$ und unter Verwendung von $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$.

ist daher räumlich ausgedehnt. Im Allgemeinen, für endliche Abstände R_n , besitzt das magnetische Moment des Grundzustandes für $V/D \rightarrow 0$ ausschließlich *f*-Charakter, während es für endliche V/D sowohl *f*- als auch *c*-Charakter besitzt, wie im Folgenden gezeigt wird.

4.5.2 Der unvollständig abgeschirmte Kondo-Fixpunkt

Für die Behandlung des 1d Zweistörstellenproblems mittels der NRG, wird die vollständige Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktionen aus Gleichung (4.87) berücksichtigt, um die Wilson-Ketten des geraden und ungeraden Kanals zu konstruieren [52, 138, 140, 164, 165, 169, 170]. Für die Rechnungen wird eine Diskretisierung von $\Lambda_{\text{NRG}} = 2$ gewählt und es werden $N_S = 4000$ Zustände nach jedem Schritt der iterativen Diagonalisierung behalten.

Die NRG bestätigt das Auftreten des USK-Fixpunktes in dem Grundzustand für die Abstände $R_n = 2na$ und jede Wahl von $-\epsilon^f = U_l/2 > 0$ und $|V_l| > 0$. In Abbildung 4.17 sind die Spektralfunktionen

$$\rho_{f,e/o}(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Im \{ \langle \langle f_{e/o}, f_{e/o}^\dagger \rangle \rangle (\omega - i\delta) \} \quad (4.88)$$

der geraden (*e*) und ungeraden (*o*) Kombination der Störstellenoperatoren, für $R = 2a$ abgebildet. Für die Berechnung wurde die vollständige Basis [122, 123] der Wilson-Ketten verwendet und die Genauigkeit unter Verwendung der Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion erhöht [58], siehe Anhang B.

Die gerade (*e*) Kombination der *f*-Orbitale koppelt über die Hybridisierungsfunktion $\Gamma_e(\epsilon) \propto \epsilon^2$ an den geraden Anteil der Leitungsbandelektronen: Das anfängliche Einsetzen des Kondo-Effektes bei endlichen Temperaturen stoppt in dem RG-Fluss zu

keinen Frequenzen, so dass ein Pseudogap an der Fermi-Energie entsteht. Das Abschirmen der korrelierten Störstellen durch den geraden Anteil der Leitungsbandelektronen bricht ab und es verbleibt ein räumlich ausgedehntes, lokales Moment in dem Grundzustand.

Im Gegensatz dazu besitzt die ungerade Kombination der f -Orbitale eine ausgeprägte Kondo-Resonanz an der Fermi-Energie, welche jedoch eine andere Form besitzt als die eines gewöhnlichen Einstörstellenproblems. Die Resonanz ist signifikant schmaler aufgrund der residuellen magnetischen Streuprozesse, die auf allen Energieskalen verbleiben. Das ist typisch für die singuläre Fermi-Flüssigkeit in dem unvollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunkt [206]. Zusätzlich ist die Höhe der Kondo-Resonanz als Konsequenz von $V_o^2/V^2 = 2$ reduziert und auf $1/(\pi\Gamma_{0,o}) = 1/(2\pi\Gamma_0)$ festgelegt.

Obwohl beide Spektralfunktionen die typischen Hubbard-Peaks bei etwa $\omega \approx \pm U/2$ aufzeigen, so ist eine leichte Verschiebung zwischen den Positionen beider Spektralfunktionen zu sehen. Die Hubbard-Peaks von $\rho_{f,o}(\omega)$ befinden sich bei größeren Energien als die von $\rho_{f,e}(\omega)$. Das ist eine Konsequenz des Realteils $\Re\Delta_{e/o}(w \approx \pm U/2)$, welcher sich aus einer Hilbert-Transformation der energieabhängigen Hybridisierungsfunktionen ergibt und somit zu einer unterschiedlichen Verschiebung bei endlichen Frequenzen führt.

4.5.2.1 Räumliche Verteilung des residuellen magnetischen Momentes für paritätssymmetrische Störstellen

Da der Grundzustand bei TL-Symmetrie immer ein lokales Moment besitzt, stellt sich die Frage, wie sich dieses lokale Moment auf die f - und c -Freiheitsgrade aufteilt. Im Allgemeinen hängt das von den Einteilcheneigenschaften sowie der Stärke der lokalen Coulomb-Wechselwirkung ab. Durch Erhöhen des lokalen Hybridisierungsmatrixelementes wird das freie Moment immer mehr c -Charakter bekommen, da ein größerer Anteil der f -Momente abgeschirmt werden kann, bevor der Abschirmprozess abbricht.

Um diese Erwartung zu quantifizieren, ist in Abbildung 4.18 das lokale Moment der f -Orbitale der Störstellen $\mu_{\text{loc}}^2 = T\chi_{\text{loc}}$ sowie das durch die Störstellen induzierte, magnetische Moment des gesamten Hamiltonoperators $\mu_{\text{H}}^2 = T\chi_{\text{H}}$ als Funktion der dimensionslosen Hybridisierungsstärke $\Gamma'/\Gamma_0 = (V'/V)^2$ für $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$ und $R = 2a$ bei einer konstanten Temperatur von $T/\Gamma_0 = 10^{-9}$ abgebildet. Um χ_{loc} zu berechnen, wurde ein sehr kleines magnetisches Feld $2H_z/\Gamma_0 = 10^{-10}$ an den f -Orbitalen angelegt, $H_{\text{TIAM}} \rightarrow H_{\text{TIAM}} + H_{\text{mag}}$ mit

$$H_{\text{mag}} = \frac{H_z}{2} \sum_l \left(n_{l,\uparrow}^f - n_{l,\downarrow}^f \right), \quad (4.89)$$

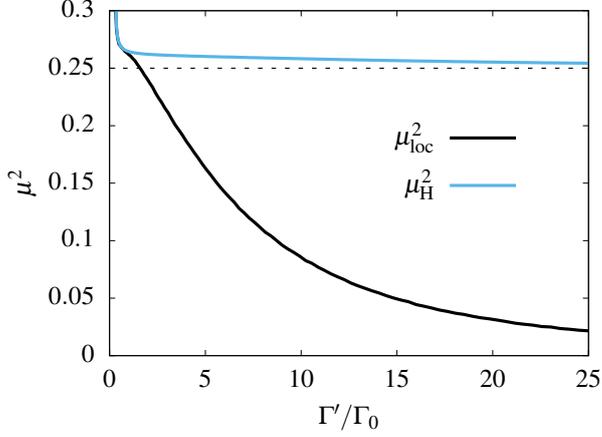


Abbildung 4.18: Lokales magnetisches Moment der TL- und paritäts-symmetrischen f -Orbitale (schwarze Linie) sowie das durch die Störstellen induzierte magnetische Moment des gesamten Systems (blaue Linie) als Funktion von der Hybridisierungsstärke Γ'/Γ_0 . Der Abstand zwischen den Störstellen beträgt $R = 2a$ und die Bandbreite D sowie die Coulomb-Wechselwirkung U sind konstant: $D/\Gamma_0 = 10$, $U/\Gamma_0 = 10$.

wobei $n_{l,\sigma}^f = f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma}$ gilt, so dass χ_{loc} über

$$\chi_{\text{loc}} = \frac{1}{2H_z} \sum_l \left(\langle n_{l,\uparrow}^f \rangle - \langle n_{l,\downarrow}^f \rangle \right) \quad (4.90)$$

berechnet werden kann, solange die Temperatur größer ist als das angelegte Feld ($T > 2H_z$). Das magnetische Moment μ_{H}^2 des gesamten Hamiltonoperators wird mithilfe der Definition von Wilson [38, 41] über die Differenz von $\langle [S_z^{\text{tot}}]^2 \rangle$ bezüglich des Systems mit und ohne der Störstellen berechnet.

Beide effektiven Momente sind in Abbildung 4.18 zu sehen. Das effektive Moment μ_{H}^2 des Systems, welches aus der Anwesenheit der korrelierten Störstellen resultiert, ist auf dem gesamten Intervall Γ'/Γ_0 nahezu konstant und beträgt $T\chi_{\text{H}} \approx 1/4$. Es ist zu beachten, dass die Kondo-Temperatur für kleine Kopplungen $\Gamma'/U \rightarrow 0$ exponentiell unterdrückt wird, so dass sich das System für eine feste Temperatur $T > 2H_z$ und kleine Kopplungen dem instabilen Fixpunkt annähert, der noch beide Spinmomente der f -Orbitale enthält.

Gleichzeitig ist zu sehen, dass das effektive Moment für kleine Hybridisierungen Γ'/Γ_0 nahezu vollständig durch μ_{loc}^2 gegeben ist und in diesem Regime daher größtenteils f -Charakter besitzt. Aufgrund der Paritätssymmetrie teilt sich das magnetische Moment zusätzlich gleichermaßen auf beide Störstellen auf. Eine große Kopplung hingegen führt zu einer starken Hybridisierung der lokalen f - und c -Orbitale, welche die Bildung eines Singulettts bevorzugt. Das freie lokale Moment des Grundzustandes verschiebt sich mit zunehmender Kopplung mehr und mehr auf die c -Orbitale in dem Bereich zwischen den Störstellen, da die Itineranz dieser Zustände zunehmend reduziert wird. Für die betrachteten Abstände $R_n = 2na$ befindet sich eine ungerade Anzahl an c -Orbitalen zwischen den Plätzen, an denen sich die Störstellen befinden und jedes dieser Orbitale

ist aufgrund der Halbfüllung mit einem Elektron besetzt. Die angrenzenden c -Orbitale sind in die Bildung des Singulettts mit den lokalen Momenten involviert. Der Transfer von c -Elektronen innerhalb des Bereiches zwischen den Störstellen nach außerhalb wird unterdrückt, weil dafür das lokale Singulett aufgebrochen werden muss.

Der gleiche Effekt ergibt sich, wenn anstelle der Hybridisierung $V \rightarrow V'$ der Abstand $R_n \rightarrow R'_n$ vergrößert wird: Das Pseudogap in einer der effektiven Zustandsdichten wird schmaler, so dass die Entkopplung des lokalen Momentes erst auf kleineren Energieskalen auftritt und somit ein größerer Anteil des f -Spins abgeschirmt werden kann, bevor das System in den Dublett-Grundzustand fließt.

4.5.2.2 Räumliche Verteilung des residuellen magnetischen Momentes für paritätsasymmetrische Störstellen

Der USK-Fixpunkt und der damit verbundene freie Spin-1/2 des Grundzustandes ist eine Folge der Energieabhängigkeit der geraden und ungeraden Hybridisierungsfunktionen, von denen eine quadratisch an der Fermi-Energie verschwindet. Diese Eigenschaft wiederum wird ausschließlich durch das Leitungsband H_{host} und die Hybridisierung H_{hyb} bestimmt und ist vollkommen unabhängig von den Modellparametern der Störstellen.

Solange die TL-Symmetrie erhalten bleibt, tritt der USK-Fixpunkt aus diesem Grund auch auf, wenn die beiden Störstellen unterschiedlich sind und die Paritätssymmetrie damit gebrochen wird. Entscheidend für den Fixpunkt ist alleine die Tatsache, dass es weniger Kanäle zum Abschirmen gibt, als lokale Momente: Der stabile Fixpunkt ist eine Konsequenz von einfacher Bandstrukturphysik und unabhängig von den Details der Störstellen. Aus diesem Grund ist es möglich die relevanten Energieskalen der beiden f -Orbitale adiabatisch zu separieren, so dass der USK-Fixpunkt durch eine Hintereinanderreihung an effektiven Einstörstellenproblemen rekonstruiert werden kann. Auch wenn für diese Art des USK-Fixpunktes mindestens zwei Störstellen nötig sind, so ist er keine Folge von Korrelationen zwischen den Störstellen und kann daher auch im Rahmen der DMFT erfasst werden.

Die Kondo-Temperatur T_K bestimmt die Niedrigenergieskala des Einstörstellenproblems und ist für kleine Kopplungen Γ_0/U durch $T_K/D = \sqrt{\frac{\pi U}{8\Gamma_0}} \exp(-\frac{8\Gamma_0}{\pi U})$ gegeben. Für große Kopplungen nähert sich T_K hingegen Γ_0 an.

Im Folgenden werden die Kopplungen $\Gamma_{0,i}/U_i$ der jeweiligen Störstellen derart separiert, dass die Kondo-Temperatur $T_{K,1}$ der ersten Störstelle sehr viel größer ist als die Hybridisierungsstärke der zweiten Störstelle $T_{K,1} \gg \Gamma_{0,2}$. Für Temperaturen $T \gg \Gamma_{0,2}$ 'spürt' die erste Störstelle die Anwesenheit der zweiten Störstelle nicht, der Hamiltonoperator beschreibt in diesem Temperaturregime ein 'einfaches' Einstörstellenproblem. Für $T_{K,1} \gg T > \Gamma_{0,2}$ wird das lokale Moment der ersten Störstelle durch den Kondo-Effekt abgeschirmt, bevor Ladungsfluktuationen zwischen der zweiten Störstelle und

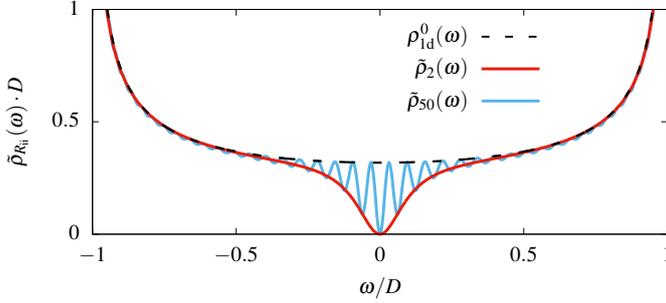


Abbildung 4.19: Lokale DOS der Leitungsbandedelektren: (i) DOS $\rho_{1d}^0(\omega)$ ohne Störstelle und (ii) $\tilde{\rho}_{R_i}(\omega)$ für ein nichtwechselwirkendes Orbital bei $R = 0$ und zwei verschiedene Abstände $R_i = 2a, 50a$, mit $D/\Gamma_0 = 10$, $V_0/\Gamma_0 = \sqrt{D/\Gamma_0}$.

dem Rest des Systems relevant werden. Der Kondo-Effekt der ersten Störstelle modifiziert jedoch die Eigenschaften der Leitungsbandedelektren, so dass die zweite Störstelle eine modifizierte, lokale Zustandsdichte der Leitungsbandedelektren wahrnimmt. Diese lokale Zustandsdichte, an dem Ort R_i relativ zu der ersten Störstelle, ist durch

$$\rho_{R_2}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im \{G_{ii}(z)\} \quad (4.91)$$

gegeben, wobei die Diagonalkomponente der Greenschen Funktion der Leitungsbandedelektren im Realraum,

$$G_{ii}(z) = G_{ii}^0(z) + G_{i0}^0(z)V_0^2 G_{1,\text{imp}}^U(z)G_{0i}^0(z), \quad (4.92)$$

durch die exakte Bewegungsgleichung berechnet werden kann. $G_{ij}^0(z)$ bezeichnet dabei den freien Propagator von R_i nach R_j ,

$$G_{ij}^0(z) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{z - \epsilon_k} = \int_{-D}^D \frac{\rho_{1d}^0(\omega) \cos \left\{ (R_i - R_j) \frac{1}{a} \cos^{-1} \left[\frac{\omega}{D} \right] \right\}}{z - \epsilon} d\omega, \quad (4.93)$$

und $V_0^2 G_{1,\text{imp}}^U(z)$ die T-Matrix der ersten Störstelle an dem Ort $R = 0$. Für ein TL-symmetrisches Band und $R_i - R_j = 2na$ verschwindet der Realteil von $G_{ij}^0(z)$ für kleine Frequenzen aus Symmetriegründen. Wenn die Lorentz-Kurve als Lösung für $\Im \{G_{\text{imp}}^{U=0}(z)\}$ eingesetzt wird, so ergibt sich

$$\rho_{R_i}(\omega) \approx \tilde{\rho}_{R_i}(\omega) = \rho_{1d}^0(\omega) - \left[\rho_{1d}^0(\omega) \cos \left\{ \frac{R_i}{a} \cos^{-1} \left[\frac{\omega}{D} \right] \right\} \right]^2 \frac{\pi^2 V_0^4 \rho_{1d}^0(0)}{\omega^2 + [\pi V_0^2 \rho_{1d}^0(0)]^2} \quad (4.94)$$

für die lokale Zustandsdichte des Leitungsbandorbitals i an der Stelle R_i , welche in Abbildung 4.19 für zwei unterschiedliche Orbitale $R_i = 2a$ und $R_i = 50a$ geplottet ist.

Für den wechselwirkenden Fall wird der Lorentz-Peak zu einer Kondo-Resonanz, der Wert der T-Matrix an der Stelle $\omega = 0$ ist bei TL-Symmetrie jedoch durch die Friedelsche Summenregel festgelegt und ändert sich gegenüber des nichtwechselwirkenden Falls daher nicht.

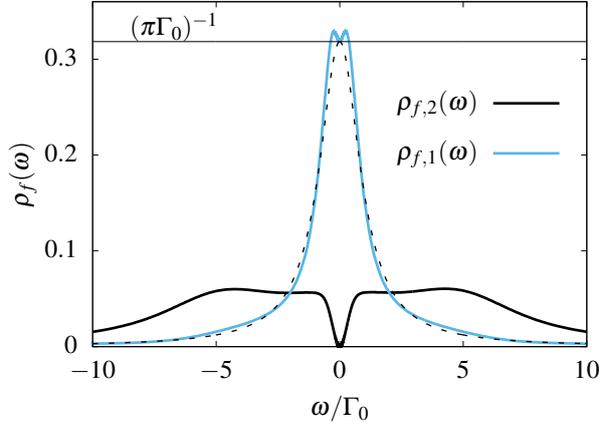


Abbildung 4.20: Spektralfunktion der individuellen, TL-symmetrischen f -Orbitale, für $R = 2a$, $D/\Gamma_0 = 10$, $U_1/\Gamma_0 = 0$ (blaue Linie) und $U_2/\Gamma_0 = 10$ (schwarze Linie). Für einen Vergleich wurde die Lösung für das nichtwechselwirkende SIAM mit $D/\Gamma_0 = 10$ hinzugefügt (gestrichelte Linie).

Der Kondo-Effekt der ersten Störstelle erzeugt bei allen unkorrelierten Gitterorbitalen des gleichen Untergitters eine lokale Zustandsdichte, welche um $\omega = 0$ durch $\bar{\rho}_l(\omega) \propto (\omega)^\alpha$ mit $\alpha > 1$ approximiert werden kann und daher für $\omega \rightarrow 0$ verschwindet. Die Kopplung V der zweiten Störstelle an diese lokale Zustandsdichte ist im Sinne einer RG irrelevant für den resultierenden Fixpunkt [198–200], so dass sich der USK-Fixpunkt mit einem Dublett-Grundzustand ergibt.

Um die Verteilung des freien magnetischen Momentes für $R = 2a$ und den allgemeinen Fall gebrochener Parität zu berechnen, wird im Folgenden $\Gamma_{0,1} = \Gamma_{0,2} = \Gamma_0$ sowie $U_2/\Gamma_0 = 10$ gewählt und konstant gehalten, während die Coulomb-Wechselwirkung U_1 des ersten Orbitals variiert wird. In der Abbildung 4.20 sind die Spektralfunktionen des f_1 - und des f_2 -Orbitals für den Fall maximaler Asymmetrie, $U_1 = 0$, abgebildet. Die Spektralfunktion $\rho_{f_1}(\omega)$ (blaue Linie) ergibt nahezu eine Lorentz-Kurve mit Breite Γ_0 , was der exakten Lösung für $V_2 = 0$ entsprechen würde und in Abbildung 4.20 als schwarze, gestrichelte Linie hinzugefügt wurde. Obwohl die Höhe der Resonanz an der Fermi-Energie, wie für den Fall $V_2 = 0$, genau $1/\pi\Gamma_0$ entspricht, so sind zwei kleine Erhebungen um $\omega = 0$ zu sehen, welche den Effekt der endlichen Kopplung V_2 und des freien Spins der zweiten Störstelle widerspiegeln. Das Spektrum $\rho_{f_2}(\omega)$ der zweiten, korrelierten Störstelle besitzt ein deutlich ausgeprägtes Pseudogap für $\omega \rightarrow 0$. Die beiden Hubbard-Peaks sind zu erkennen, doch die Kondo-Resonanz ist abwesend: Das Pseudogap in der effektiven, lokalen Zustandsdichte $\tilde{\rho}(\epsilon)$ aus Gleichung (4.94), welches die zweite Störstelle wahrnimmt, unterdrückt das Spektrum an der Fermi-Energie und bestätigt das Abbrechen des Kondo-Effektes.

Der freie Spin besitzt für den Fall $U_1 = 0$ demnach nahezu ausschließlich f_2 -Charakter. Wird U_1 nun eingeschaltet und erhöht, so sollte sich der freie Spin kontinuierlich umverteilen, bis er für $U_1 \gg U_2$ nahezu ausschließlich f_1 -Charakter besitzt.

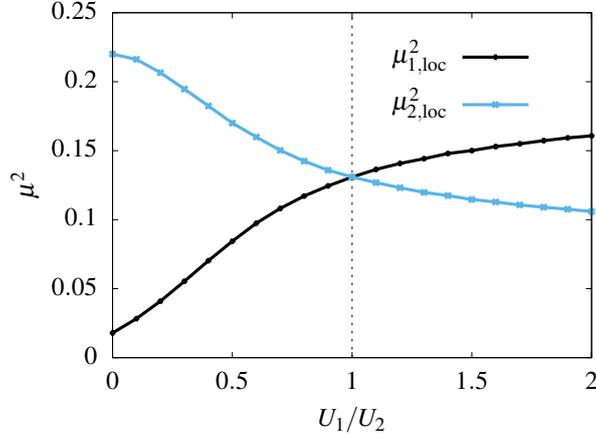


Abbildung 4.21: Lokales magnetisches Moment der individuellen, TL-symmetrischen f -Orbitale als Funktion von U_1/U_2 und unter Verwendung von $D/\Gamma_0 = 10$, $U_2/\Gamma_0 = 10$, $R = 2a$. Für $U_1 = U_2$ ist das System paritäts-symmetrisch, ansonsten ist die Parität gebrochen.

In Abbildung 4.21 sind die lokalen Momente $\mu_{i,loc}^2$

$$\mu_{i,loc}^2(T=0) = \lim_{T \rightarrow 0} T \chi_{i,loc}(T), \quad (4.95)$$

welche mittels der NRG berechnet wurden, als Funktion von U_1/U_2 abgebildet (Es gilt $U_2/\Gamma_0 = 10$ und $D/\Gamma_0 = 10$). Für $U_1 = 0$ ergibt sich das Problem aus Abbildung 4.20 und das freie Moment ist, wie bereits diskutiert, nahezu vollständig auf dem f_2 -Orbital lokalisiert. Durch Erhöhen von U_1 verschiebt sich das lokale Moment kontinuierlich auf das f_1 -Orbital, bis beide Orbitale für den symmetrischen Fall, $U_1 = U_2$, den gleichen Anteil zu dem freien Moment beitragen. Für $U_1 \gg U_2$ wird die Kondo-Temperatur $T_{K,1}$ des ersten Orbitals unterdrückt und das lokale Moment der zweiten Störstelle wird abgeschirmt, bevor das Abschirmen der ersten Störstelle begonnen hat.

4.5.3 Phasenübergang

Ausgehend von dem unvollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunkt mit einem zweifach entarteten Grundzustand, welcher in dem vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, kann das System nun mittels verschiedener Kontrollparameter in einen einfach entarteten Singulett-Grundzustand getrieben werden. Der kritische Punkt, welcher diese beiden orthogonalen Grundzustände voneinander trennt, wird im Folgenden analysiert. Analog zu dem Dublett-Singulett-Übergang für den Fall eines verschwindenden Abstandes $R = 0$ zwischen den Störstellen [143, 186], wobei das ungerade Leitungsband vollständig entkoppelt $\Gamma_o(\epsilon) = 0$, wird zunächst zwischen einem paritäts-symmetrischen und einem paritäts-asymmetrischen Setting unterschieden und anschließend gezeigt, dass der Phasenübergang durch experimentell leicht zugängliche Kontrollparameter getrieben werden kann.

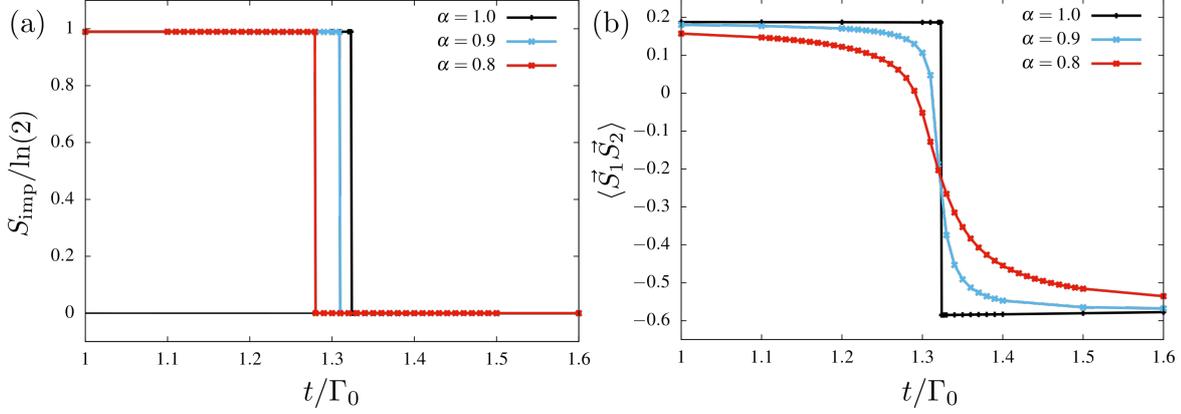


Abbildung 4.22: Entropie (a) und Spin-Spin-Korrelation (b) als Funktion von der Stärke des Tunnelmatrixelementes t/Γ_0 für verschiedene Grade der Paritätsbrechung α . Der Abstand zwischen den TL-symmetrischen f -Orbitalen beträgt $R = 2a$ und außerdem wurde $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$ verwendet.

4.5.3.1 Phasenübergang bei erhaltener und gebrochener Parität

Während die ferromagnetische RKKY-Wechselwirkung J_{RKKY} einen lokalen Triplett-Zustand begünstigt, welcher bei kleinen Temperaturen unvollständig von Leitungsbandedelektren abgeschirmt wird, so führt ein zusätzlicher, antiferromagnetischer Austauschterm $J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$ zu einer energetischen Absenkung des Singulett-Zustandes zwischen den Störstellen. Ein derartiger Austauschterm kann unter anderem durch ein Tunnelmatrixelement zwischen den beiden f -Orbitalen erzeugt werden, wie in Abschnitt 4.3 bereits demonstriert wurde. Auch wenn für die spezifischen Abstände R_n kein effektives Tunnelmatrixelement t^{eff} durch die Ankopplung an das Leitungsband generiert wird, so entstehen derartige Hüfelemente automatisch, falls die Wellenfunktionen der korrelierten Orbitale überlappen, wie es beispielsweise bei molekularen Dimeren der Fall ist [21].

Für die spezifischen Abstände R_n ist demnach zu erwarten, dass es eine kritische Kopplungsstärke t^c gibt, an der der Grundzustand des Systems von einem Dublett zu einem Singulett wechselt. Um die Rolle der Paritätssymmetrie zu untersuchen, wird die Kopplung der zweiten Störstelle im Folgenden durch $V_2 = \alpha V_1 = \alpha V$ parametrisiert und weiterhin $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho(0)$ als natürliche Einheit gewählt. Für $\alpha = 1$ ist der Hamiltonoperator demnach paritäts-symmetrisch, für $\alpha \neq 1$ ist die Paritätssymmetrie gebrochen.

In Abbildung 4.22 (a) ist die Entropie S_{imp} für einen Abstand von $R_1 = 2a$ als Funktion von der Stärke des Tunnelmatrixelementes zwischen den Störstellen aufgetragen. Unabhängig von der Paritätssymmetrie ist immer ein diskontinuierlicher Sprung zwi-

schen einem zweifach entartetem Grundzustand mit $S_{\text{imp}} = \ln(2)$ und einem Singulett mit $S_{\text{imp}} = \ln(1) = 0$ zu sehen. Die kritische Kopplung t^c hängt leicht von dem Grad der Paritätsverletzung α ab: Je kleiner α ist desto kleiner ist auch t^c . Dieser Effekt ist durch eine Reduktion der ferromagnetischen RKKY-Wechselwirkung zu erklären, welche in dem Kondo-Regime proportional zu $V_1^2 V_2^2$ ist und daher quadratisch mit α abnimmt. Für eine kleinere RKKY-Wechselwirkung wird ein kleinerer antiferromagnetischer Austauschterm benötigt, um den lokalen Singulett-Zustand gegenüber des Triplets zu begünstigen.

Im Vergleich zu der Entropie ändert sich bei der Spin-Spin-Korrelation in Abbildung 4.22 (b) auch der qualitative Verlauf der Kurve, wenn die Parität gebrochen wird. Ist die Parität erhalten, so besitzt die Korrelationsfunktion bei t^c einen diskontinuierlichen Sprung zwischen einer ferromagnetischen (positiv) und einer antiferromagnetischen (negativ) Korrelation. Dieser wird zu einem kontinuierlichen Übergang sobald die Symmetrie gebrochen wird. Je stärker die Paritätsbrechung (kleineres α), desto größer wird der Übergangsbereich. Um dieses Verhalten zu erklären, wird der effektive Tieftemperatur-Hamiltonoperator für den Limes einer großen Coulomb-Wechselwirkung U betrachtet. Mittels einer Schrieffer-Wolff-Transformation [43, 174], für den Fall erhaltener Parität, ergibt sich das Zweistörstellen-Kondo-Modell [139, 140, 164, 165] (TIKM von engl.: two impurity Kondo model)

$$\begin{aligned}
 H_{\text{TIKM}} = & K \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \frac{J}{8} \int \int d\epsilon d\epsilon' \sqrt{\rho_c(\epsilon)\rho_c(\epsilon')} \sum_{\alpha, \sigma\sigma'} \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} \\
 & \times \left[(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) (N_\alpha(\epsilon, R) N_\alpha(\epsilon', R) c_{\epsilon\sigma, \alpha}^\dagger c_{\epsilon'\sigma', \alpha}) \right. \\
 & \left. + (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) N_e(\epsilon, R) N_o(\epsilon', R) (c_{\epsilon\sigma, e}^\dagger c_{\epsilon'\sigma', o} + \text{h.c.}) \right]. \quad (4.96)
 \end{aligned}$$

Dabei ergeben sich $J = \frac{8V^2}{U}$ und $K = \frac{t^2}{U}$ aus den Parametern des Anderson-Modells und es gilt $N_\alpha(\epsilon, R) = 2\Gamma_\alpha(\epsilon, R)/[\pi V^2 \rho_0(\epsilon)]$. Bei tiefen Temperaturen verschwindet der letzte Term in Gl. (4.96) proportional zu $(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)$ immer, da entweder $N_e(\epsilon, R) \rightarrow 0$ oder $N_o(\epsilon, R) \rightarrow 0$ für $\epsilon \rightarrow 0$ gilt. Dieser Term transferiert ‘‘Parität’’ von den Störstellen in das Leitungsband, so dass sich $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ kontinuierlich von einem Triplett mit Parität +1 zu einem Singulett mit Parität -1 entwickeln kann, solange dieser Term existiert. Weil dieser Term jedoch auf kleinen Energieskalen verschwindet, muss sich die Korrelationsfunktion für den Fall einer erhaltenen Parität diskontinuierlich ändern. Die Diskontinuität ist demnach eine Folge der Paritätserhaltung wie in Abbildung 4.22 (b) zu erkennen ist.

Ebenso wie die Änderung der Spin-Spin-Korrelationsfunktion in der Nähe des kritischen Punktes, hängt auch die Art des QCPs selbst stark davon ab, ob die Parität erhalten ist oder nicht. In [143] wird für den Fall $R = 0$ (vollständiges Entkoppeln des ungeraden Leitungsbandes auf allen Energieskalen) gezeigt, dass es sich bei dem

Dublett-Singulett-Übergang um einen kontinuierlichen Übergang erster Ordnung handelt, solange die Parität erhalten ist und um einen Kosterlitz-Thouless Übergang, falls diese gebrochen wird: Ist die Parität erhalten, so ist der Singulett-Zustand ein exakter Eigenzustand von dem Hamiltonoperator und ein Dublett-Singulett-Übergang ist nur in Form eines sogenannten level-crossings möglich.

Wird hingegen der Fall maximaler Paritätsbrechung $\alpha = 0$ betrachtet, so entkoppelt das zweite lokale Moment vollständig von dem Problem. Werden die beiden Störstellen nun mittels eines kleinen AF Austauschterms t^2/U gekoppelt, so findet immer ein zweistufiger Abschirmungsprozess statt. Zunächst wird das erste Moment, auf der Energieskala der Kondo-Temperatur $T_{K,1}$, von den Leitungsbandelektronen abgeschirmt, was eine lokale Fermi-Flüssigkeit erzeugt. Das zweite freie Moment koppelt an diese Fermi-Flüssigkeit, dessen effektive Bandbreite durch T_K abgeschätzt werden kann. Aus diesem Grund findet der zweite Abschirmungsprozess auf der exponentiell kleinen Energieskala $\tilde{T} \propto \exp(-T_{K,1}U/t^2)$ statt. Für kleine aber endliche Werte von α ist eine analoge Ableitung der Energieskala \tilde{T} möglich, jedoch muss aufgrund der FM RKKY-Wechselwirkung, $J_{\text{RKKY}} \propto \alpha^2$, zunächst eine kritische Kopplungsstärke t^c überschritten werden, damit eine effektiv AF Kopplung des freien Moments an die Fermi-Flüssigkeit entsteht. Für $t < t^c$ ist die resultierende Kopplung, bestehend aus RKKY-Wechselwirkung und Tunnelmatrixelement t , ferromagnetisch und wird im Sinne einer RG für kleine Temperaturen zu Null renormalisiert. Die Energieskala $\tilde{T} \propto \exp(-T_{K,1}U/(t - t^c)^2)$ verschwindet demnach exponentiell an dem QCP, wie üblich für einen KT-Übergang.

Diese Überlegungen werden auch für endliche Abstände R_n durch NRG-Rechnungen bestätigt. In Abbildung 4.23 ist die Temperatur T_0 , welche über die Entropie mit $S_{\text{imp}}(T_0) = 1/2 \ln(2)$ definiert ist und am QCP verschwindet ($T_0(t^c) = 0$), als Funktion von $(t - t^c)$ aufgetragen. Wie zu erwarten, ist für den Fall erhaltener Parität ein linearer Zusammenhang $T_0 \propto (t - t^c)$ zu erkennen, während sich eine exponentielle Krümmung für $\alpha < 1$ ergibt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Energieskala T_0 nur für $t > t^c$ existiert. Für $t < t^c$ ist der Grundzustand zweifach entartet, so dass die Entropie den Wert $S_{\text{imp}} = \ln(2)$ nicht unterschreiten kann.

Für den Fall erhaltener Parität, $\alpha = 1$, ist in Abbildung 4.24 das Spektrum der geraden (a) und ungeraden (b) Orbitale, für beide Phasen und $R = 2a$, abgebildet. Bei diesem Abstand entkoppelt das gerade Orbital auf kleinen Energieskalen von dem Leitungsband, so dass die beiden Spektren die gleichen Eigenschaften wie für den Fall $R = 0$ [21, 186] besitzen, wobei die Rollen der geraden und ungeraden Spektren vertauscht sind. Das Spektrum des ungeraden Orbitals in Abb. 4.24 (a) zeigt eine unvollständig abgeschirmte Kondo-Resonanz [207] um $\omega = 0$ für $t < t_c$, welche zusammenbricht, sobald das Tunnelmatrixelement die kritische Größe $t > t_c$ überschreitet. In dieser Phase bilden die Spins der Störstellen ein lokales Singulett. Im Gegensatz dazu besitzt $\rho_e(\omega)$ in Abb. 4.24 (b) für alle $t \neq t_c$ immer ein Gap an der Fermi Energie: Das

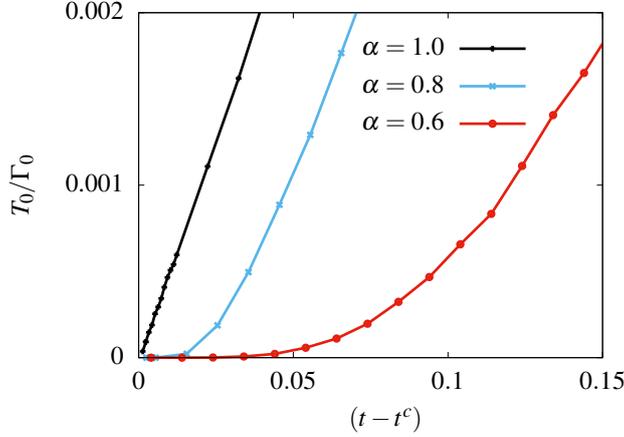


Abbildung 4.23: Energieskala T_0 auf der das System für $t > t^c$ in den Singulett-Grundzustand übergeht, für verschiedene Grade der Paritätsbrechung α in der Nähe des QCPs. Der Abstand zwischen den TL-symmetrischen f -Orbitalen beträgt $R = 2a$ und außerdem wurde $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$ verwendet.

Pseudogap in der geraden Hybridisierungsfunktion unterdrückt den Kondo-Effekt des Spins in dem geraden Orbital. Die Resonanzen bei endlichen Frequenzen, in der Nähe der Fermi Energie, entsprechen Anregungen, die einen Übergang von dem Dublett- in den Singulett-Zustand für $t < t_c$ hervorrufen und einen Übergang von dem Singulett- in den Dublett-Zustand für $t > t_c$. Folglich ist die Breite des Gaps durch die Differenz der Energien des Dubletts und des Singuletts gegeben und verschwindet an dem kritischen Punkt $t = t_c$.

4.5.3.2 Phasenübergang durch experimentell zugängliche Kontrollparameter

Da das Tunnelmatrixelement t durch den Überlapp der orbitalen Wellenfunktionen der Adsorptionsatome, oder der Moleküle, im Experiment für eine gegebene Probe festliegt [21], ist eine Variation des Tunnelmatrixelementes experimentell schwierig zu realisieren.

Der Fall verschiedener, diskreter t , welche durch unterschiedliche Geometrien der Störstellen auf dem Substrat eingestellt werden können, wurde für den Extremfall $R \approx 0$ bereits experimentell nachgewiesen [21]. Dieses Vorgehen ist jedoch nicht geeignet, wenn die Spinkonfiguration ein und derselben Probe mittels äußerer Kontrollparameter eingestellt werden soll.

Der Phasenübergang kann allerdings auch für ein festes t mittels einer Gatespannung, welche die Einteilchenenergie ϵ^f der beiden korrelierten Orbitale verändert, getrieben werden. In Abbildung 4.25 ist das Phasendiagramm des 1d Zweistörstellenproblems für einen Abstand von $R = 2a$ und unter Verwendung einer linearen Dispersion für die Leitungsbandelektronen, abgebildet. Abb. 4.25 (a) zeigt die Entropie und Abb. 4.25 (b) die Spin-Spin-Korrelation als Funktion von ϵ^f und t , bei konstantem

4. DAS ZWEISTÖRSTELLENPROBLEM

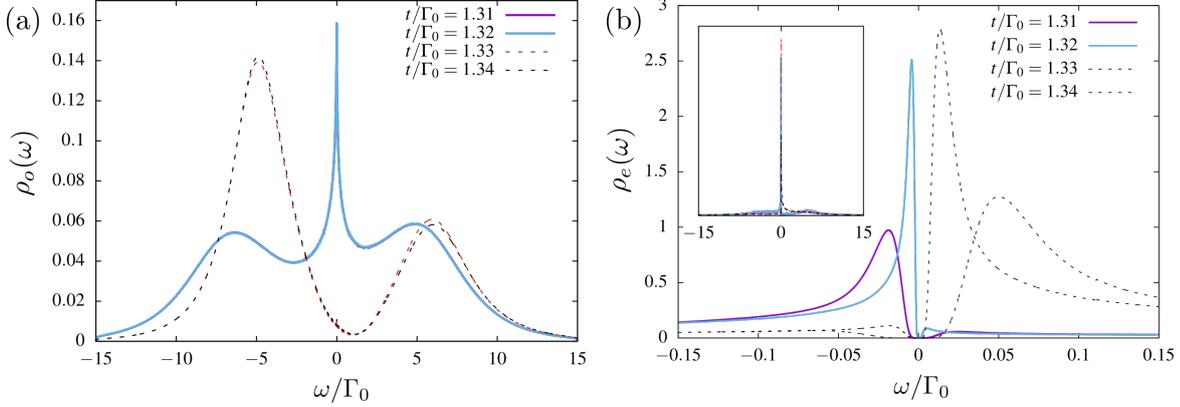


Abbildung 4.24: Einteilchenspektralfunktion der (a) ungeraden und (b) geraden Kombination der Störstellen, bei erhaltener Parität als Funktion des Tunnelmatrixelementes t und unter Verwendung von $U/\Gamma_0 = 10$, $\epsilon^f/\Gamma_0 = -5$ und $D/\Gamma_0 = 10$. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Dublett-Phase, wohingegen die gestrichelten Spektren zu der Singulett-Phase gehören. Einzelbild (b) zeigt das Spektrum des geraden Orbitals auf einem kleinen Frequenzbereich um der Fermi-Energie. Der gesamte Frequenzbereich ist in dem kleinen Einschub ebenfalls dargestellt.

$U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$. Im Inneren der Röhre [rot in Abb. 4.25 (a) bzw. rot und gelb in Abb. 4.25 (b)] befindet sich das System in dem Dublett-Grundzustand mit einer Entropie von $S_{\text{imp}} = \ln(2)$ und es ergeben sich ferromagnetische Korrelationen zwischen den lokalen Momenten der Störstellen. Wenn entweder das Tunnelmatrixelement t oder die Einteilchenenergie ϵ^f ausreichend erhöht oder verringert wird, so befindet sich das System in der Singulett-Phase. Für sehr große, positive oder negative, Einteilchenenergien ϵ^f nimmt die Spin-Spin-Korrelation kontinuierlich ab ($|\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle| \rightarrow 0$), da die Orbitale entweder leer oder doppelt besetzt sind. Es ist zu beachten, dass in diesem Fall der Kondo-Effekt auch in der Dublett-Phase unterdrückt wird, da sich kein lokales Moment ausbildet, welches von den Leitungsbandelektronen abgeschirmt werden kann.

Um die Asymmetrie des Phasendiagramms bezüglich ϵ^f und t zu verstehen, ist es sinnvoll die Einteilchenenergien in der geraden/ungeraden (e/o) Paritäts-Basis zu betrachten. In dieser Basis werden die beiden Energien $\epsilon_{e/o}^f$ durch ein endliches t aufgespalten $\epsilon_{e/o}^f = \epsilon^f \pm t/2$, so dass die gerade/ungerade Einteilchenenergie mit zunehmenden t zunimmt/abnimmt. Befindet sich das System in der Singulett-Phase, so muss die Einteilchenenergie des entkoppelten Orbitals in Richtung ϵ^f verschoben werden, damit es einfach besetzt wird und ein Übergang in die Dublett-Phase stattfindet. Wird der Abstand $R = 2a$, welcher in Abbildung 4.25 verwendet wird, zu einem Abstand verändert bei dem das ungerade anstelle des geraden Orbitals entkoppelt, so wird das Phasendiagramm an der $t = 0$ Achse gespiegelt.

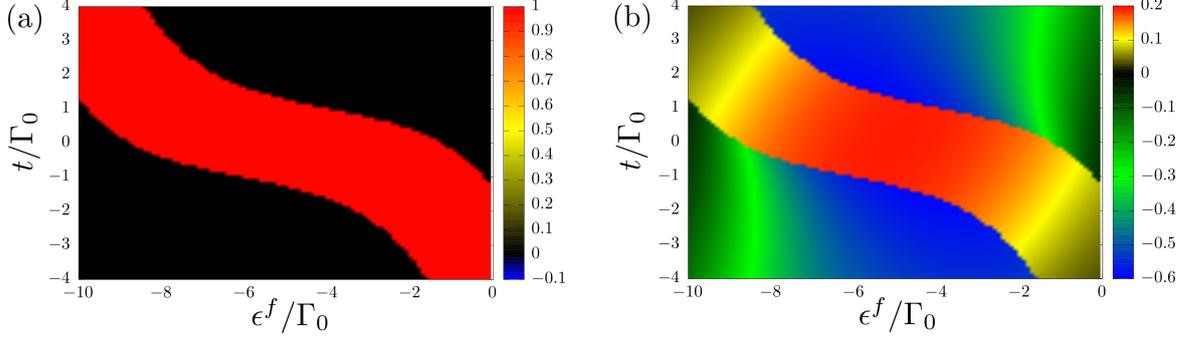


Abbildung 4.25: (a) Entropie- und (b) Spin-Korrelations-Phasendiagramm für $R = 2a$ und den Fall erhaltener Parität ($\alpha = 1$), aufgetragen als Funktion des Tunnelmatrixelementes t und der Einteilchenenergie ϵ^f . Es wurde eine lineare Dispersion für das Leitungsband sowie $U/\Gamma_0 = 10$, $D/\Gamma_0 = 10$ verwendet. Diese Abbildung wurde aus Ref. [167] entnommen.

Da ausschließlich die Besetzung des entkoppelten Orbitals darüber entscheidet, in welcher Phase sich das System befindet, können alle Modellparameter, die zu einer Modifikation dieser Besetzung führen, verwendet werden, um den Dublett-Singulett-Phasenübergang zu treiben. Besitzen die beiden Störstellen eine lokale TL-Asymmetrie, so kann anstelle der Gatespannung beispielsweise auch hydrostatischer Druck, welcher die Kopplung zwischen Störstellen und Leitungsbandelektronen beeinflusst, verwendet werden. Für den realistischen Fall, $U/2 \gg -\epsilon^f$ und $\epsilon^f < 0$, sind die Störstellen für $V \rightarrow 0$ nahezu halb besetzt und werden mit zunehmender Kopplungsstärke V entvölkert, so dass ein Dublett-Singulett-Übergang realisiert werden kann. In Abbildung 4.26 (a) ist die Entropie als Funktion von der Kopplung $V'/V = \sqrt{\Gamma'/\Gamma_0}$, unter Verwendung von $U/\Gamma_0 = 50$, $\epsilon^f/\Gamma_0 = -3$, $D/\Gamma_0 = 10$ und $t/\Gamma_0 = 0$ aufgetragen und demonstriert die Existenz eines Dublett-Singulett-Phasenübergangs für unterschiedliche Grade der Paritätsbrechung α . Für den Fall erhaltener Parität zeigt Abbildung 4.26 (b), dass auch in diesem Fall ein Sprung in der Spin-Spin-Korrelationsfunktion entsteht, welcher zu einem kontinuierlichen Verlauf bei gebrochener Parität wird. Für den Parametersatz aus Abb. 4.26 bei erhaltener Parität ($\alpha = 1$), ist in Abbildung 4.27 die Besetzung der geraden und ungeraden Kombinationen $n_{e/o} = n_{e/o,\uparrow} + n_{e/o,\downarrow}$ sowie der Orbitale im Realraum $n_{\text{tot}} = n_{1/2}$ abgebildet. Da für den Abstand $R = 2a$ die gerade Kombination von dem Leitungsband entkoppelt, ist dieses Orbital in der Dublett-Phase nahezu halb besetzt und wird am kritischen Punkt abrupt entvölkert.

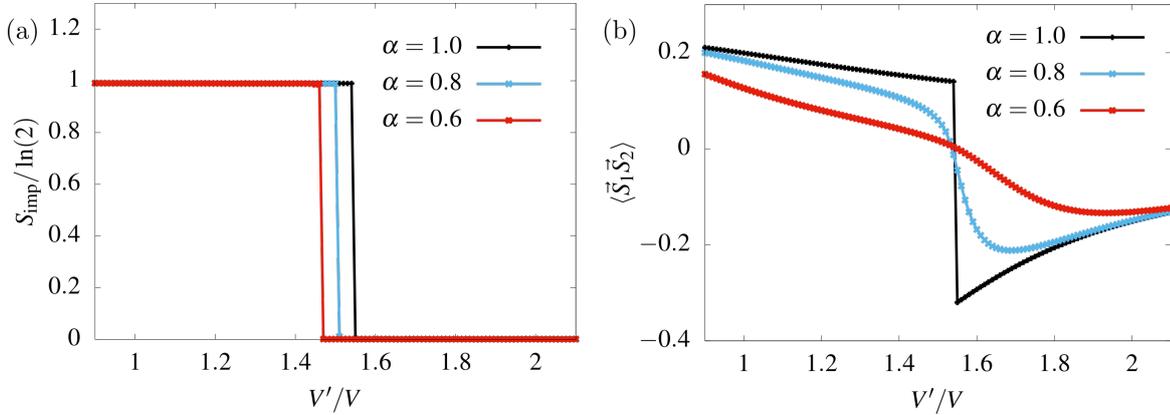


Abbildung 4.26: Entropie (a) und Spin-Spin-Korrelation (b) als Funktion von der Stärke der Hybridisierung V'/V für verschiedene Grade der Paritätsbrechung α . Der Abstand zwischen den TL-asymmetrischen f -Orbitalen beträgt $R = 2a$ und es wurde $U/\Gamma_0 = 50$, $\epsilon^f/\Gamma_0 = -3$, $D/\Gamma_0 = 10$, $t/\Gamma_0 = 0$ für die NRG-Rechnungen verwendet.

4.6 Zusammenfassung

Wenn das Zweistörstellen-Anderson-Modell auf die Freiheitsgrade mit gerader und ungerader Parität abgebildet wird, entstehen zwei, im Allgemeinen TL-asymmetrische, Hybridisierungsfunktionen. Beide dieser Hybridisierungsfunktionen können, bezüglich der Frequenz, in einen symmetrischen/geraden und einen asymmetrischen/ungeraden Anteil zerlegt werden. Während der gerade Anteil mittels einer normierten Zustandsdichte ausgerückt werden kann, besitzt der ungerade Anteil ein verschwindendes spektrales Gewicht. Unter Vernachlässigung des ungeraden Anteils ergibt sich ausschließlich eine ferromagnetische RKKY-Wechselwirkung zwischen den Störstellen und der quantenkritische Punkt nach Varma und Jones existiert, wenn zusätzlich eine direkte Heisenberg-Austauschwechselwirkung betrachtet wird. Der asymmetrische Anteil erzeugt jedoch relevante Streuterme in dem Niedrigenergiesektor des Hamiltonoperators und zerstört daher den QCP nach Varma und Jones in dem vollständige Modell.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass der Effekt des ungeraden Anteils der Hybridisierungsfunktionen äquivalent zu einem effektiven Tunnelmatrixelement t^{eff} zwischen den beiden Störstellen ist. Das NRG-Fixpunktspektrum des vollständigen Modells kann reproduziert werden, wenn anstelle der vollen Hybridisierungsfunktion nur der gerade Anteil in Kombination mit einem entsprechenden Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen verwendet wird. Der QCP nach Varma und Jones in dem *vollständigen und TL-asymmetrischen* Modell kann wieder hergestellt werden, wenn das durch den ungeraden Anteil dynamisch generierte Tunnelmatrixelement durch ein zusätzliches, direktes

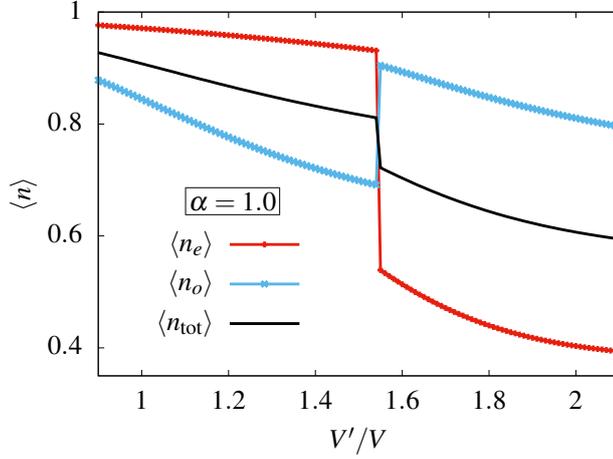


Abbildung 4.27: Besetzungszahl $\langle n_{e/o} \rangle$ der geraden (rote Linie mit Punkten) und der ungeraden (blaue Linie mit Punkten) Kombination sowie die Besetzung $\langle n_{\text{tot}} \rangle = \langle n_{1/2} \rangle$ (schwarze Linie) als Funktion von der Stärke der Hybridisierung V'/V , für die Parameter aus Abbildung 4.26 mit $\alpha = 1$.

Tunnelmatrixelement $t = -t^{\text{eff}}$ kompensiert oder der Abstand zwischen den Störstellen derart angepasst wird, dass das dynamisch generierte Tunnelmatrixelement verschwindet ($t^{\text{eff}} = 0$). Während das Tunnelmatrixelement, welches benötigt wird um den QCP wider herzustellen, für TL-symmetrische Störstellen analytisch vorhersagbar ist, muss es für den TL-asymmetrischen Fall mittels einer numerischen Iteration bestimmt werden. Erst wenn die niedrigsten Einteilchenanregungen in den beiden Kanälen mit unterschiedlicher Parität identisch sind, stimmt die Streuphase in diesen Kanälen überein und der QCP kann realisiert werden.

Unter Verwendung des dynamisch generierten Tunnelmatrixelementes ist die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell möglich, welches nur den geraden Anteil der Hybridisierungsfunktionen berücksichtigt. Der ungerade Anteil in dem effektiven Modell wird dann durch ein entsprechendes Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen approximiert. Da dieses Tunnelmatrixelement aus dem Realteil der komplexen Hybridisierungsmatrix bei Frequenz $\omega = 0$ resultiert, wird die Näherung für den Weitbandlimes $V/D \rightarrow 0$ exakt. Das Niedrigenergiemodell des Zweistörstellen-Anderson-Modells ermöglicht eine neue Sichtweise auf den antiferromagnetischen Anteil der RKKY-Wechselwirkung in dem Weitbandlimes, unabhängig von der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung U auf den Störstellen. Im Gegensatz zu der Lehrbuch-RKKY-Wechselwirkung des Zweistörstellen-Kondo-Modells, welches aus einer Schrieffer-Wolff-Transformation des TIAMs resultiert, ergibt sich $J_{\text{RKKY}}^{\text{AF}} \propto (t^{\text{eff}})^2/U$. Dieses Ergebnis ergibt sich für kleine bis mittlere U/D in dem vollständigen Modell und erst für große Werte von U/D ergibt sich ein Übergang zum etablierten Verhalten $J_{\text{RKKY}}^{\text{AF}} \propto 1/U^2$. Darüber hinaus fällt der Wert von $J_{\text{RKKY}}^{\text{AF}}$ langsamer mit dem Abstand R zwischen den Störstellen ab, als von dem Lehrbuch-Ausdruck erwartet wird. Die Abstandsabhängigkeit der resultierenden Spin-Spin-Korrelationsfunktion stimmt

für kleine bis mittlere U/D jedoch mit $(t^{\text{eff}})^2$, so dass signifikante Korrekturen zum Lehrbuch-Ausdruck notwendig sind.

Die räumliche Anisotropie der RKKY-Wechselwirkung sowie die Störstellen Spin-Spin-Korrelationsfunktion wurden für ein einfach kubisches Gitter in zwei Dimensionen untersucht. Mittels einer Analyse des effektiven Tunnelmatrixelementes konnten die entscheidenden Frequenzen bestimmt werden, die die räumlichen Oszillationen als Funktion des chemischen Potentials bestimmen. Es wurde gezeigt, dass die Topologie der Fermi-Fläche darüber entscheidet, ob schnelle oder langsame Oszillationen beobachtet werden.

Für eine eindimensionale Dispersion ϵ_k für die Leitungsbandelektronen wurde außerdem gezeigt, dass das TIAM, für eine unendliche Anzahl an diskreten Abständen R_n , einen stabilen Fixpunkt mit einem lokalen Moment, den unvollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunkt (USK FP), besitzt. Eine der beiden Hybridisierungsfunktionen in der Eigenbasis der Parität besitzt dann ein quadratisches Pseudogap an der Fermi-Energie, so dass in diesem Kanal kein Kondo-Effekt möglich ist. Das lokale Moment des Grundzustandes besitzt f -Charakter für kleine Kopplungen $V/D \rightarrow 0$ und wird zu einer reinen Eigenschaft der Leitungsbandelektronen für den entgegengesetzten Grenzfall $V/D \rightarrow \infty$. Für paritätssymmetrische Störstellen teilt sich das lokale Moment des Grundzustandes gleichermaßen auf die Störstellen auf, wohingegen es bei Paritätsasymmetrie vorwiegend auf der Störstelle mit der kleineren Kondo-Temperatur lokalisiert ist.

Wie für die diskreten Abstände R_n demonstriert wurde, besitzt das TIAM einen weiteren QCP, der die Singulett- von der Dublett-Phase trennt. Der Phasenübergang kann mittels verschiedener Modellparameter, wie einem Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen oder deren Einteilchenenergie, getrieben werden. Für paritätssymmetrische Störstellen handelt es sich dabei um einen Phasenübergang erster Ordnung, wohingegen sich ein Kosterlitz-Thouless artiger QCP für ein paritätsasymmetrisches Setting ergibt.

5. Multistörstellenprobleme

5.1 Einführung

Eine verdünnte Konzentration an magnetischen Störstellen in Metallen führt üblicherweise zu dem Kondo-Effekt [13], welcher im Rahmen des SIAMs verstanden werden kann. Wie in Kapitel 4 für das TIAM bereits gezeigt wurde, führt die RKKY-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Störstellen an verschiedenen Orten zu einem weitaus komplexeren Problem, mit einem komplizierteren Phasendiagramm.

Werden solche magnetischen Störstellen nun regelmäßig in jeder Einheitszelle eines Gitters platziert, so wird aus dem SIAM das periodische-Anderson-Modell (PAM). Der Hamiltonoperator wird translationsinvariant und die Streuprozesse müssen kohärent werden. Mithilfe des PAMs werden metallische Verbindungen mit Seltenen Erden, die partiell gefüllte f Schalen besitzen, modelliert. Diese Materialien gehören zu der allgemeinen Klasse der Schwere-Fermionen-Verbindungen (HF von engl.: Heavy Fermions) [34, 35] und zeigen eine große Vielfalt an unterschiedlichen Phasen bei tiefen Temperaturen.

Diese verschiedenen und konkurrierenden Phasen in Systemen mit stark korrelierten Elektronen verursachten ein großes Interesse und bekamen in den letzten 50 Jahren eine große Aufmerksamkeit. HFs sind bekannt für die Bildung einer schweren Fermi-Flüssigkeit (FL) und der Existenz von unkonventioneller Supraleitung [208]. Magnetisch geordnete Phasen [209] können entweder aus einer schweren Fermi-Flüssigkeit, mit einem deutlich reduzierten magnetischen Moment pro Elementarzelle, entstehen, oder aus einer Phase in der die Momente stark lokalisiert sind [34]. Weitere bedeutende Beispiele sind die Hochtemperatursupraleiter, bei denen die supraleitende Phase häufig in Verbindung mit einem antiferromagnetischen QCP mit Mott-Hubbard Isolator artigem Übergang beobachtet wird [210]. Externe Kontrollparameter wie hydrostatischer oder chemischer Druck können verwendet werden, um die verschiedenen Phasen in Systemen mit stark korrelierten Elektronen zu realisieren. Seltsame Metalle, sogenannte "strange-metals", mit Nicht-Fermi-Flüssigkeits (NFL) Eigenschaften werden häufig in der Nähe eines quantenkritischen Punktes (QCP) detektiert [35, 209, 211, 212]. Solche seltsamen Metalle sind aus theoretischer Sicht immer noch nicht ausreichend verstanden und Gegenstand intensiver Forschung.

Die Materialien der Schwere-Fermionen-Verbindungen werden vor allem durch die Konkurrenz zwischen der Bildung einer schweren Fermi-Flüssigkeit aufgrund des Kondo-Effekts [14] und einer magnetischen Ordnung der lokalisierten Spins durch die RKKY-Wechselwirkung beeinflusst [209]. Da diese beiden Phasen orthogonal zueinander sind, lässt das Doniach-Szenario [158] vermuten, dass zwischen den Phasen ein quantenkritischer Punkt existiert.

Dieses Szenario hat eine intensive Analyse des TIAMs [183] getriggert, um ein mikroskopisches Verständnis bezüglich eines derartigen QCPs zwischen einer Kondo- und einer magnetischen Phase zu erlangen. Ferromagnetische Kopplungen sind in diesem Fall jedoch irrelevant für den spinkompensierten Grundzustand und der antiferromagnetische QCP ist instabil gegenüber der Brechung einer speziellen Symmetrie [154, 213].

Das Doniach-Szenario für das PAM und das Kondo-Gitter wurde bereits sehr früh infrage gestellt. Grewe [214] zeigte auf, dass dieses lokale Bild die Rolle der indirekten, über die Leitungsbandelektronen übermittelten Wechselwirkungen zwischen den lokalen Momenten vernachlässigt. Diese beeinflussen sowohl die FL Phase als auch die Bildung von magnetischer Ordnung aus einer schweren Fermi-Flüssigkeit heraus. Die Theorie des Magnetismus in derartigen Materialien muss sowohl itinerante als auch lokalisierte magnetische Ordnung beinhalten. Darüber hinaus widerspricht auch das Nozieres' Erschöpfungsszenario (engl.: exhaustion scenario) [215, 216] der Vorstellung, dass die Bildung der schweren Fermi-Flüssigkeit mit einem individuellen Kondo-Effekt der jeweiligen lokalen Momente in einem periodischen System erklärt werden kann, wo der Kondo-Effekt durch die lokale Zustandsdichte der Leitungsbandelektronen getrieben wird. Trotz all dieser Kritik ist das Doniach-Szenario auch heute noch ein Paradigma [209] und dient zur Veranschaulichung des Ursprungs komplexer Phasendiagramme [217] in HF Materialien.

Während die meisten HF Materialien eine antiferromagnetisch geordnete Phase besitzen, wurden in den letzten Jahren immer mehr ferromagnetische HFs entdeckt [218–231]. Jüngste Experimente an solchen HF Ferromagneten offenbarten die Eigenschaften seltsamer Metalle, wenn die Curie Temperatur kontinuierlich mittels hydrostatischem Druck [224, 230] oder chemischem Druck [231] unterdrückt wird. Während Quanten Phasenübergänge in itineranten Ferromagneten, im Rahmen der Hertz-Millis-Moriya Theorie [211, 212], immer von erster Ordnung sind, so demonstrierten die Experimente [224, 230, 231] die Existenz von quantenkritischen Punkten mit NFL Verhalten und der Zerstörung des Kondo-Effektes in HF Ferromagneten. Dieses Ergebnis beweist, dass die Unterdrückung von Antiferromagnetismus nicht essentiell für die vielen Eigenschaften seltsamer Metalle sind. Neue Theorien für derartige ferromagnetische QCPs, welche über das erste Ordnung Spindichtewellen Szenario hinausgehen, werden daher dringend benötigt und könnten einen neuen Zugang in dem Kontext der seltsamen Metalle liefern. Störstellencluster mit einer endlichen Größe, bei denen die Bildung einer Spindichtewelle unterdrückt wird, sind daher vielversprechende Kandidaten um

zu verstehen, warum ferromagnetische Korrelationen mit dem Kondo-Effekt konkurrieren, obwohl eine derartige Konkurrenz in dem Zwei- und Dreistörstellen-Anderson-Modell [139, 168, 232, 233] bis heute nicht bekannt ist.

Dass das Zweistörstellenproblem der Komplexität der Phasen in echten HF Materialien nicht gerecht werden konnte, triggerte die Suche nach einem lösbaaren Multistörstellenproblem mit echten QCPs und NFL Verhalten in frustrierten Drei-Spin-Kondo-Modellen [232–237]. Die Verbindung derartiger Modelle zu realen Materialien ist zwar unklar, jedoch ist es hilfreich zu verstehen, unter welchen Umständen derartig komplexe Phasen entstehen können. Eine Schlüsselbeobachtung dieser Arbeiten ist die zentrale Rolle von magnetischer Frustration, welche in der Lage ist exotische Phasen in korrelierten Systemen zu stabilisieren.

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus Kapitel 4 für das TIAM und speziell die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell, auf das konventionelle Multistörstellen-Anderson-Modell (MIAM von engl.: multi impurity Anderson model) übertragen, bei dem N_f korrelierte Störstellen mit den Wannier Orbitalen eines einzigen Leitungsbandes hybridisieren. Das MIAM beinhaltet zwei etablierte Grenzfälle, das SIAM für $N_f = 1$ und das PAM, bei dem N_f mit der Anzahl an Gitterplätzen N_G übereinstimmt. Modelle mit endlichem $N_f > 1$ zwischen diesen beiden Grenzfällen sind relevant für Experimente mit Rastertunnelspektroskopie und werden bereits als vereinfachte Systeme für die Analyse von magnetischer Frustration in Systemen mit stark korrelierten Elektronen verwendet. Unabhängig von der Anzahl N_f wird eine Abbildung des ursprünglichen Modells auf ein effektives Niedrigenergiemodell für den Weitbandlimes vorgestellt. Das effektive Modell berücksichtigt die indirekt über die Leitungsbandelektronen übermittelte RKKY-Wechselwirkung, die damit zusammenhängenden Potentialstreuterme in dem Leitungsband sowie die Delokalisierung der korrelierten Orbitale durch effektive Tunnelmatrixelemente zwischen allen Störstellen. Außerdem ermöglicht die Konstruktion effektiver Leitungsbandkanäle den Kondo-Effekt innerhalb des Systems. Magnetische Frustration tritt in dem abgebildeten Modell dann auf, wenn die effektiven Tunnelmatrixelemente, welche die AF RKKY generieren, zwischen den nächsten Nachbarn und den übernächsten Nachbarn gleich groß werden.

Das Kapitel ist folgendermaßen gegliedert. Nachdem das Modell in Abschnitt 5.2.1 eingeführt wird, werden die Hauptergebnisse in Abschnitt 5.2.2 vorab kurz vorgestellt. Während die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell in Abschnitt 5.2.3 vorgestellt wird, wird der Rang der Ladungsfluktuationsmatrix in Abschnitt 5.2.4 dazu verwendet um das Modell in Klassen erster und zweiter Art zu unterteilen, wobei einige explizite Konfigurationen der Störstellen in unterschiedlichen Dimensionen des zugrundeliegenden Gitters untersucht werden. Die Potentielle Stärke und die Gültigkeit des effektiven Modells wird in Abschnitt 5.2.6 anhand von drei Ergebnissen aus der Literatur demonstriert: (i) Der ferromagnetische Grundzustand in dem verdünnten PAM [151, 238] bei Halbfüllung, (ii) der ferromagnetische Grundzustand in dem 1d Kondo-Gitter für den Grenzfall eines einzigen Leitungsbandelektrons und (iii) die

Skalierung der kritischen Coulomb-Wechselwirkungsstärke U_c des Mott Übergangs in dem PAM mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung [239]. Die NRG Ergebnisse für drei, vier und fünf Störstellen werden in Abschnitt 5.3 präsentiert. In Abschnitt 5.3.1 wird ein Störstellen-Trimer mit C_3 Symmetrie betrachtet und das durch magnetische Frustration erzeugte NFL Regime [232, 233] rekapituliert. Als eine weitere Anwendung der Abbildung wird in Abschnitt 5.3.2 das MIAM mit bis zu $N_f = 5$ Störstellen auf einer 1d Tight-Binding-Kette betrachtet und einige Kosterlitz–Thouless artigen QCPs als Funktion der Leitungsbandfüllung diskutiert. In Abschnitt 5.4 wird das Kapitel anschließend mit einer Zusammenfassung beendet.

Die meisten der folgenden Ergebnisse und Abbildungen dieses Kapitels wurden bereits in Referenz [240] veröffentlicht. Diese Ergebnisse werden im Folgenden wiederholt und teilweise erweitert.

5.2 Theorie

5.2.1 Modell

Der Hamiltonoperator des TIAMs aus Kapitel 4 wird auf eine beliebige Anzahl N_f an korrelierten Störstellen erweitert. Diese befinden sich in einem metallischen Substrat, welches durch ein nichtwechselwirkendes Elektronengas in Tight-Binding-Näherung modelliert wird

$$H_{\text{host}} = - \sum_{i,j\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (5.1)$$

und für ein periodisches Gitter in dem Impulsraum (k -Raum) Diagonalgestalt bekommt. i, j bezeichnen alle Gitterplätze an denen sich unkorrelierte Gitterorbitale befinden, $\vec{R}_i \in G$, wobei G die Menge aller Gitterplätze mit Dimension N_G bezeichnet. $\epsilon_{\vec{k},\sigma}$ ist die Dispersionsrelation, welche sich durch eine Fourier-Transformation der Matrixelemente t_{ij} ergibt und in dem thermodynamischen Limes, $N_G \rightarrow \infty$, zu einer kontinuierlichen Funktion von \vec{k} wird. Eine spinabhängige Zeeman-Aufspaltung, welche beispielsweise von einem äußeren Magnetfeld erzeugt wird, kann in der Banddispersion $\epsilon_{\vec{k}} \rightarrow \epsilon_{\vec{k},\sigma}$ absorbiert werden, wird im Folgenden jedoch nicht verwendet, weshalb der Spinindex der Dispersion vernachlässigt wird. Die Diagonalelemente t_{ii} entsprechen der lokalen Einteilchenenergie der einzelnen Gitterorbitale und verschieben den Bandmittelpunkt von $\epsilon_{\vec{k}}$, was zu einer Veränderung der Füllung des Leitungsbandes führt.

Die N_f Störstellen befinden sich an den Positionen $\vec{R}_l \in I$, mit $I \subset G$ und werden, wie üblich, durch einen atomaren Hubbard Hamiltonoperator modelliert

$$H_{\text{imp}} = \sum_{l,\sigma} \epsilon_{l\sigma}^f f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{l,\sigma} U_l f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} f_{l,\bar{\sigma}}^\dagger f_{l,\bar{\sigma}}, \quad (5.2)$$

wobei $f_{l\sigma}^{(\dagger)}$ ein Elektron mit Spin σ in dem Orbital der Störstelle an dem Platz \vec{R}_l vernichtet (erzeugt). Die Einteilchenenergien der Störstellen sind durch ϵ_l^f gegeben und U_l bezeichnet die intraorbitale Coulomb-Wechselwirkung. Im Allgemeinen besitzen korrelierte $3d$ oder $4f$ -Schalen noch weitaus mehr Freiheitsgrade, hier werden jedoch nur die essentiellen Eigenschaften berücksichtigt, um den Parameterraum klein zu halten. Die wesentlichen Ergebnisse, wie die Klassifizierung des MIAMs und die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell, welche im Folgenden abgeleitet werden, können jedoch ohne weiteres auf beliebig komplizierte Systeme, mit beliebig vielen Freiheitsgraden, übertragen werden.

Da im Folgenden nur das thermodynamische Gleichgewicht betrachtet wird, kann das chemische Potential μ in die Definition von t_{ii} und ϵ_l^f absorbiert werden, so dass $\mu = 0$ die Fermi-Energie in dem System bezeichnet, bezüglich dessen die Füllung des Leitungsbandes durch Verschieben des Bandmittelpunktes $\epsilon_c = t_{ii}$ eingestellt werden kann. $\epsilon_c = 0$ entspricht demnach einem halb gefülltem Leitungsband.

Eine allgemeine Kopplung zwischen diesen beiden orthogonalen Subsystemen ist durch die spindigonale Hybridisierung

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{l,m\sigma} V_{m,l} c_{m\sigma}^\dagger f_{l\sigma} + \text{h.c.} = \frac{1}{\sqrt{N_G}} \sum_{\vec{k},l\sigma} V_{\vec{k},l} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{l\sigma} + \text{h.c.} \quad (5.3)$$

gegeben, wobei $V_{\vec{k},l}$ durch die Fourier-Transformation der Leitungsbandzustände aus $V_{m,l}$ entsteht,

$$V_{\vec{k},l} = \sum_m V_{m,l} e^{-i\vec{k}\vec{R}_m}. \quad (5.4)$$

In diesem Kapitel wird lediglich eine lokale, $V_{m,l} = \delta_{ml}V_l$, $V_{\vec{k},l} = V_l \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l)$ und eine Nächste-Nachbar-Hybridisierung $V_{m,l} = V_l$ für die nächsten Nachbarn \vec{R}_m und \vec{R}_l und $V_{m,l} = 0$ andernfalls, was zu $V_{\vec{k},l} = -(V_l/t)(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_c) \exp(-i\vec{k}\vec{R}_l)$ führt [239]. Die Stärke der Kopplung wird, wie in den vorangegangenen Kapiteln, durch $\Gamma_{0,l} = \pi V_l^2 \rho(0)$ gemessen, was die effektive Hybridisierung einer einzelnen Störstelle mit der Zustandsdichte (DOS von engl.: density of states) $\rho(\epsilon)$ beschreibt.

Der gesamte Hamiltonoperator des Systems ist letztendlich durch

$$H = H_{\text{host}} + H_{\text{imp}} + H_{\text{hyb}} \quad (5.5)$$

gegeben. Diese Beschreibung beinhaltet zwei etablierte Grenzfälle. Für $I = G$ und $N_f = N_G \rightarrow \infty$, ergibt sich das PAM wohingegen das SIAM entsteht, falls I nur einen einzigen Gitterplatz erfasst. Das PAM kann auch heute nur für einige Spezialfälle exakt gelöst werden. Wenn die Anzahl der Störstellen $1 < N_f \ll N_G$ endlich und klein ist, so wird das Modell als Multistörstellen-Anderson-Modell (MIAM) bezeichnet, dessen einfachste Realisierung das TIAM [139, 168] darstellt.

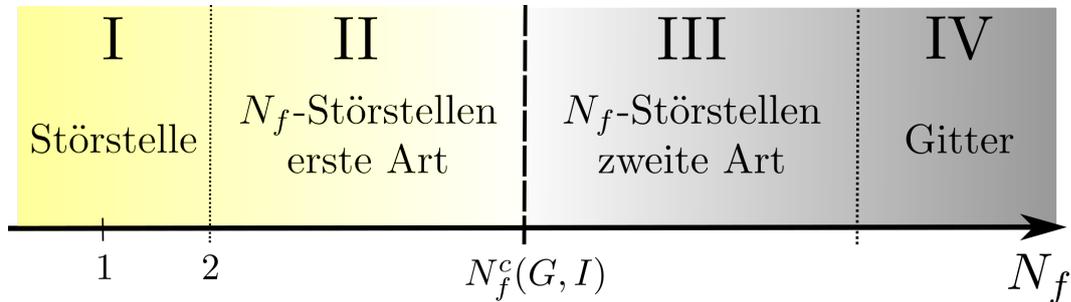


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Unterteilung des MIAMs in vier Bereiche: Die Grenzfälle I, einer einzelnen Störstelle (SIAM) und des periodischen Gitters (PAM) in Bereich IV werden durch zwei unterschiedliche Arten an MIAMs in den Bereichen II und III miteinander verknüpft.

5.2.2 Die Hauptergebnisse des Kapitels

Die Hauptergebnisse dieses Kapitels ergeben sich aus einer Erweiterung der Niedrigenergieabbildung für das TIAM auf ein Modell mit beliebig vielen ($N_f > 2$) Störstellen.

In Abbildung 5.1 sind die vier Kategorien des MIAMs, welche mittels der Abbildung mathematisch streng unterschieden werden können, abgebildet. Die zwei etablierten Grenzfälle des MIAMs, das SIAM ($N_f = 1$) und das PAM ($N_f = N_G$) befinden sich an dem linken beziehungsweise rechten Ende der Abbildung, bei der die horizontale Achse die Anzahl N_f der Störstellen qualitativ angibt. Die beiden unterschiedlichen Farben in der Abbildung bedeuten, dass die jeweiligen Modelle zu unterschiedlichen Kategorien gehören.

Das MIAM der ersten Art enthält alle Modelle, die auf ein effektives Niedrigenergiemodell abgebildet werden können, in dem der Störstellencluster, bestehend aus N_f lokalisierten Orbitalen, an $N_b = N_f$ effektive Leitungsbänder koppelt. Die Anzahl der effektiven Leitungsbänder N_b entspricht exakt der Anzahl an korrelierten Störstellen, was die Entstehung eines Singulett durch einen vollständig kompensierenden Multikanal-Kondo-Effekt ermöglicht [206]. Das einfachste Beispiel für ein derartiges MIAM der ersten Art ist das etablierte TIAM [138, 139, 183, 213, 241, 242] mit $N_f = 2$. Weitere Beispiele für ein MIAM der ersten Art sind Trimer-Modelle [232, 234] mit drei unabhängigen Leitungsbändern.

Abhängig von den Details der Topologie des Gitters und der geometrischen Anordnung der N_f Störstellen gibt es einen kritischen Wert $N_f^c(G, I)$ oberhalb dessen das MIAM auf ein effektives Niedrigenergiemodell abgebildet wird, bei dem der Störstellencluster an eine reduzierte Anzahl an effektiven Leitungsbändern koppelt $N_b < N_f$. Diese Modelle werden im Folgenden als MIAMs zweiter Art bezeichnet und gehören zu der Kategorie III in Abbildung 5.1. Die reduzierte Anzahl an effektiven Leitungsbändern

hat bedeutende Konsequenzen für die magnetischen Eigenschaften des Systems: Ein großes lokales Moment, welches sich bei tiefen Temperaturen ergibt, kann nicht vollständig mittels eines mehrstufigen Abschirmungsprozesses durch die Leitungsbänder abgeschirmt werden. Es zeigt sich, dass das PAM ist ein Beispiel für ein solches MIAM der zweiten Art ist: Das Abschirmen der lokalen Momente muss eine Folge der antiferromagnetischen RKKY-Wechselwirkung sein, welche mit der Bildung großer Momente durch die ferromagnetische RKKY-Wechselwirkung konkurriert. Wie im Folgenden gezeigt wird, führt diese Konkurrenz zu einer Reihe an QCPs in Multistörstellenmodellen der zweiten Art.

Nozieres [215, 216] und andere [243] haben schon vor Jahren vermutet, dass nur ein kleiner Teil $T_K\rho(0)$ der Leitungsbändelektronen zu dem Kondo-Effekt in dem PAM beitragen können, wobei T_K die Kondo-Temperatur und $\rho(0)$ die Zustandsdichte des Leitungsbandes an dem chemischen Potential bezeichnet. Aus diesem Grund gibt es nicht genug Leitungsbändelektronen, um alle lokalen f -Momente separat abzuschirmen. Der Singulett-Grundzustand in einer schweren Fermiflüssigkeit muss auf einem anderen Mechanismus beruhen, welcher den Kondo-Effekt auf periodische Strukturen erweitert. Obwohl das PAM im Rahmen der dynamischen Molekularfeldtheorie (DMFT) [244] selbstkonsistent auf ein effektives SIAM abgebildet wird [245–247], was einen einfachen Zusammenhang beider Modell vermuten lässt, so interpretierten Pruschke, Bulla und Jarrell [247] die auftretende Reduzierung der Zustandsdichte des effektiven Leitungsbandes an dem chemischen Potential als Folge von Nozieres' Erschöpfungsszenario.

Basierend auf der Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell, welche im Folgenden vorgestellt wird, ist eine andere Sichtweise auf die Entstehung einer schweren Fermiflüssigkeit in dem PAM und dem Kondo-Gitter (KL) möglich. Das phänomenologische Erschöpfungsszenario wird durch ein strenges mathematisches Kriterium ersetzt und der lokale Kondo-Effekt sowie das Entstehen magnetischer Ordnung innerhalb der DMFT wird durch den Mechanismus [248], welcher aus dem Hubbard-Modell bekannt ist, ersetzt.

5.2.3 Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell

Da eine exakte Lösung solcher stark korrelierter Systeme in den meisten Fällen für $N_f > 2$ nicht bekannt ist, besteht die Aufgabe darin, eine geeignete Näherung zu finden mittels derer es möglich ist die relevante Physik zu extrahieren. In periodischen Systemen werden die Einteilcheneigenschaften in dem Impulsraum besonders einfach, jedoch entsteht durch diese Transformation eine nicht lokale Coulomb-Wechselwirkung welche das Problem wieder verkompliziert. Aus diesem Grund wird die dynamische Molekularfeldtheorie (DMFT) verwendet [244, 245, 249], um ein effektives SIAM zu konstruieren, welches die lokale Coulomb-Wechselwirkung korrekt beinhaltet und eine lokale Näherung für die Selbstenergie verwendet um eine genäherte Lösung für die Einteilchen Greensche Funktion des Gitterproblems zu erhalten. In dieser Näherung

werden nicht lokale Korrelationen vernachlässigt und magnetische Ordnung kann daher nur auf dem Level einer Molekularfeldtheorie erfasst werden.

In diesem Abschnitt wird die Abbildung des TIAMs auf ein effektives Niedrigenergiemodell aus Abschnitt 4.3, auf N_f -Störstellen für das MIAM verallgemeinert.

Der Effekt des Leitungsbandes auf die Dynamik der korrelierten Störstellen ist vollständig durch die komplexe Hybridisierungsmatrix $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ bestimmt [52, 173]. Diese ergibt sich durch Auswerten der Bewegungsgleichung der Greenschen Funktion (siehe Anhang B) mit $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ zu

$$\Delta_{ij}(z) = \frac{1}{N_G} \sum_{\vec{k}} \frac{V_{i,\vec{k}} V_{j,\vec{k}}^* e^{i\vec{k}\vec{R}_{ij}}}{z - \epsilon_{\vec{k}}}. \quad (5.6)$$

Für den nichtwechselwirkenden Grenzfall, $U = 0$, ist die exakte Greensche Funktion im Realraum durch

$$\underline{\underline{G}} = [z - \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{\Delta}}(z)]^{-1} \quad (5.7)$$

gegeben, wobei die Matrix $\underline{\underline{E}}$ die Einteilchenenergien der lokalisierten Orbitale beinhaltet. In dem Limes des translationsinvarianten PAMs kann diese Greensche Funktion durch eine Fourier-Transformation mit

$$\Delta_{\vec{k}}(z) = \frac{V_{i,\vec{k}} V_{j,\vec{k}}^*}{z - \epsilon_{\vec{k}}} \quad (5.8)$$

diagonalisiert werden.

In dem Weitbandlimes, $V_i/D \rightarrow 0$, kann die Energieabhängigkeit von $\Delta_{ij}(z)$ vernachlässigt werden und der Effekt der Leitungsbandelektronen auf die Dynamik der lokalen Störstellen wird vollständig durch $\Delta_{lm}(-i0^+)$ bestimmt.

Es ist zu beachten, dass die Korrekturen, welche für eine endliche Bandbreite auftreten, im Sinne einer Taylorreihe in der ersten Ordnung durch die Ableitung $d/d\omega \Delta_{ij}(z)|_{\omega=0}$ gegeben sind. Wie in Abschnitt 4.4.3 gezeigt, können diese Ableitungen proportional zu R_{ij} sein, so dass der Grenzfall $N_f \rightarrow \infty$ im Allgemeinen nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann. Für jede endliche Anzahl N_f an Störstellen verschwinden diese Terme jedoch für den Limes $V_i/D \rightarrow 0$ und ebenso die Korrekturen. Die Approximation gilt demnach in dem Regime $d/d\omega \Delta_{lm}(\omega + i\delta)|_{\omega=0} \rightarrow 0$. Wie später jedoch noch gezeigt wird, ist der Fixpunkt des effektiven Modells im Allgemeinen auch für große V_i/D korrekt in dem effektiven Niedrigenergiemodell enthalten.

Um den Hamiltonoperator in dieser Näherung auf ein effektives Modell abzubilden, wird $\Delta_{lm}(-i0^+)$ in Real- und Imaginärteil aufgeteilt $\Delta_{lm}(-i0^+) = \Re \Delta_{lm}(-i0^+) + i\Gamma_{lm}$ und der Realteil in der Energiematrix $\underline{\underline{E}} \rightarrow \underline{\underline{\tilde{E}}} = \underline{\underline{E}} + \Re \underline{\underline{\Delta}}(-i0^+)$ absorbiert. Wenn nur die Dynamik der Störstellen betrachtet wird, dann kann das Problem auf

ein effektives Modell abgebildet werden, in dem die Ladungsfluktationsmatrix Γ_{lm} durch einen fiktiven Satz an Leitungsbändern erzeugt wird. Dazu wird die symmetrische Matrix Γ_{lm} zunächst diagonalisiert

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \underline{\underline{U}}^h \underline{\underline{\Gamma}}^d \underline{\underline{U}}, \quad (5.9)$$

so dass die N_f Eigenwerte $\Gamma_n^d = \pi(V_n')^2 \rho_0(0)$ als Kopplung eines neuen Orbitals n an ein effektives Leitungsband mit der Zustandsdichte $\rho_0(\epsilon)$ des ursprünglichen Leitungsbandes und $\epsilon_c = 0$ interpretiert werden können. Die Greensche Funktion lautet dann

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{U}}[z - \underline{\underline{E}}' - i\underline{\underline{\Gamma}}^d]^{-1} \underline{\underline{U}}^h = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{G}}' \underline{\underline{U}}^h, \quad (5.10)$$

wobei die Energiematrix $\underline{\underline{E}}'$

$$\underline{\underline{E}}' = \underline{\underline{U}}[\underline{\underline{E}} + \Re \underline{\underline{\Delta}}(-i0^+)] \underline{\underline{U}}^h \quad (5.11)$$

die Einteilchenenergien und die effektiven Tunnelmatrixelemente zwischen allen korrelierten Orbitalen in der neuen Basis, welche $\underline{\underline{\Gamma}}$ diagonalisiert, enthält. In dem Weitbandlimites, $V_l/D \rightarrow 0$, wird dieselbe Greensche Funktion $\underline{\underline{G}}'$ demnach durch den effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator

$$H' = H_{cl} + H_b \quad (5.12)$$

in der neuen Eigenbasis von $\underline{\underline{\Gamma}}$ erzeugt,

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[\epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \sum_l \frac{V_l}{\sqrt{N_G}} e^{i\vec{k}\vec{R}_l} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{l\sigma} + \text{h.c.} \right] + \sum_{l\sigma} E_l f_{l\sigma}^\dagger f_{l\sigma} \\ \stackrel{V_l/D \rightarrow 0}{\approx} & \underbrace{\sum_{\vec{k}, l, \sigma} \left[(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_c) c_{\vec{k}l\sigma}^\dagger c_{\vec{k}l\sigma} + \frac{V_l'}{\sqrt{N_G}} c_{\vec{k}l\sigma}^\dagger f'_{l\sigma} \right]}_{H_b} + \underbrace{\sum_{m, l, \sigma} E'_{lm} f'_{l\sigma} f'_{m\sigma}}_{H_{cl}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Hier ist die Kopplung V_l' über den korrespondierenden Eigenwert von $\underline{\underline{\Gamma}}$ definiert: $\pi(V_l')^2 \rho_0(0) = \Gamma_l^d$, wobei $\rho_0(\epsilon)$ der Leitungsbandzustandsdichte für $\epsilon_c = 0$ entspricht.

Der Anteil H_{cl} entspricht dem Einteilchen-Hamiltonoperator der korrelierten Orbitale in der neuen Basis, welcher zusätzliche Tunnelmatrixelemente zwischen den Störstellen enthält. Diese Tunnelmatrixelemente werden in dem ursprünglichem Hamiltonoperator durch die Kopplung an dasselbe Leitungsband generiert und entsprechen dem effektiven Tunnelmatrixelement t^{eff} aus Abschnitt 4.3.

Der zweite Anteil, H_b , beinhaltet die neuen N_f orthogonalen Leitungsbänder und deren Kopplung an den Störstellencluster. Es ist zu beachten, dass die Teilchenzahl in

jedem der N_f effektiven Kanäle keine Erhaltungsgröße ist, da dieser Operator nicht mit dem Anteil H_{cl} kommutiert.

Es sei darauf hingewiesen, dass ein spinpolarisiertes Leitungsband, $\epsilon_{\vec{k}} \rightarrow \epsilon_{\vec{k}\sigma}$, dazu führt, dass sowohl die Kopplungen und die Einteilchenmatrixelemente als auch die Basistransformationen selbst spinabhängig werden: $\Gamma_n^d \rightarrow \Gamma_{n,\sigma}^d$, $E'_{lm} \rightarrow E'_{lm,\sigma}$, $\underline{U} \rightarrow \underline{U}^\sigma$.

Während die Kopplungen V'_n in dem abgebildeten Modell ausschließlich durch die Fermi-Fläche bestimmt werden, so tragen alle Hochenergie-Leitungsbandelektronen zu der lokalen Dynamik in dem Störstellencluster H_{cl} bei. Der Realteil der komplexen Hybridisierungsfunktion, beziehungsweise die effektiven Tunnelmatrixelemente t_{lm}^{eff} , ergeben sich aus einer Hilbert-Transformation

$$t_{lm}^{\text{eff}} = \Re \Delta_{lm}(0) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\Gamma_{lm}(\epsilon)}{\epsilon} \quad (5.14)$$

welche die *gesamte* Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktionen berücksichtigt. Diese Hüpfelemente erzeugen den AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung und zerstören gleichzeitig den QCP in dem TIAM [168, 213, 242] da sie eine relevante Störung des Fixpunktes darstellen [213].

Für den relevanten Fall wechselwirkender Störstellen müssen die ursprünglichen Matrixelemente der Coulomb-Wechselwirkung ebenfalls in die neue Basis transformiert werden, was zu einem komplizierten und gekoppelten Multistörstellenproblem führt, in dem jedoch alle räumlichen Korrelationen des ursprünglichen Hamiltonoperators enthalten sind, im Gegensatz zu der lokalen Näherung bei der DMFT.

Die Abbildung erzeugt N_f fiktive Leitungsbander und die dazugehörigen, orthogonalen Orbitale, welche durch Tunnelmatrixelemente miteinander verknüpft sind. Als Nebenprodukt der Abbildung wurde der antiferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung, welcher durch die Tunnelmatrixelemente in H_{cl} entsteht, von den Kondo Abschirmkanälen getrennt. Da die Hybridisierungsstärken Γ_n in der Regel alle unterschiedlich sind, entsteht ein mehrstufiger Abschirmungsprozess der lokalen Momente. Die Unterschiedlichen Kopplungen erzeugen darüber hinaus den ferromagnetischen Anteil der RKKY-Wechselwirkung [139, 168]. Für eine große Anzahl N_f an Störstellen wird im Folgenden außerdem gezeigt, dass nur eine geringe Anzahl an Kopplungen Γ_n ungleich Null ist, weshalb die Anzahl an verfügbaren Leitungsbandern typischer Weise viel kleiner als N_f ist.

Diese Abbildung wurde in Kapitel 4 für das TIAM mit $N_f = 2$ bereits untersucht, wobei die beiden effektiven Leitungsbander den Zuständen mit gerader und ungerader Parität entsprechen. Da in diesem Fall die komplexe Hybridisierungsmatrix mittels einer unitären Transformation für alle Frequenzen gleichzeitig diagonalisiert werden kann, können NRG-Rechnungen für den Hamiltonoperator mit vollständiger Energieabhängigkeit der geraden und ungeraden Kopplungsfunktionen [169, 175, 213, 242] mit denen für das effektive Niedrigenergiemodell mit TL-symmetrischen Leitungsbandern verglichen werden. Beide Hamiltonoperatoren, der ursprüngliche und dessen Ab-

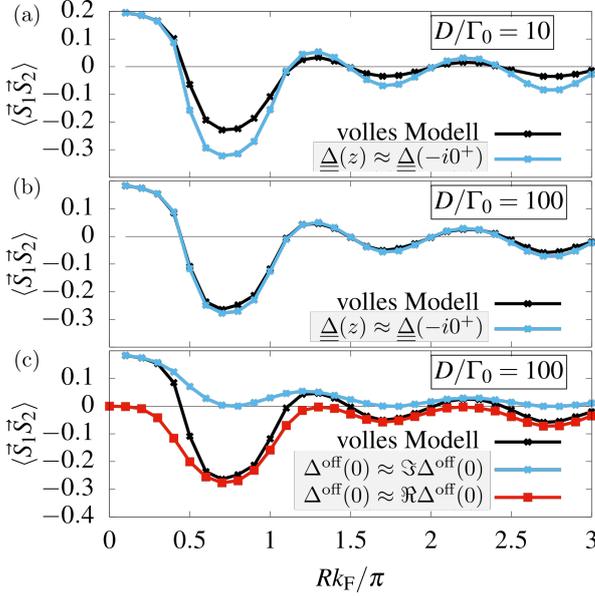


Abbildung 5.2: Vergleich der Spin-Spin-Korrelationsfunktion des vollständigen TIAMs (schwarz) und verschiedenen Näherungen. Es wurde eine isotrope, lineare Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$ in 2d und $U_l/\Gamma_0 = 10$, $\epsilon_l^f = -U/2$ verwendet. Einzelbilder (a) und (b) zeigen das Ergebnis für die Näherung $\underline{\Delta}(z) \approx \underline{\Delta}(-i0^+)$ mit (a) $D/\Gamma_0 = 10$ und (b) $D/\Gamma_0 = 100$ (hellblau). In Einzelbild (c) sind die Ergebnisse für $D/\Gamma_0 = 100$ mit $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Im \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (hellblau) und $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Re \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (rot) zu sehen.

bildung, führen zu dem gleichen RG-Fixpunkt unter Verwendung eines ursprünglich konstanten $\rho(\omega)$ und zu den gleichen Korrelationsfunktionen in dem Weitbandlimes. In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse für die Spin-Spin-Korrelation als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F/π für zwei verschiedene Werte von D/Γ_0 und zwei Arten an Näherungen, mit $U_l/\Gamma_0 = 10$ und $\epsilon_l^f = -U/2$ und unter Verwendung einer 2d linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$, dargestellt. Die Einzelbilder (a) und (b) vergleichen die Ergebnisse des vollständigen Modells (schwarz) mit der Näherung $\underline{\Delta}(z) \approx \underline{\Delta}(-i0^+)$ für (a) $D/\Gamma_0 = 10$ und (b) $D/\Gamma_0 = 100$. Der qualitative Verlauf der Spin-Spin-Korrelationsfunktion wird in beiden Fällen erfasst und zeigt die typischen Oszillationen zwischen FM (positiv) und AF (negativ) Korrelationen. Während jedoch Abweichungen zwischen der vollständigen Lösung (schwarz) und der Näherung (hellblau) für $D/\Gamma_0 = 10$ zu sehen sind, so stimmen diese auf dem betrachteten Intervall für $D/\Gamma_0 = 100$ nahezu überein. In Abbildung 5.2 (c) wird für $D/\Gamma_0 = 100$ zwischen den Anteilen $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Im \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (hellblau) und $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Re \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (rot) unterschieden. Während für $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Im \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ nur FM Korrelationen auftreten, ergeben sich für $\Delta^{\text{off}}(-i0^+) \approx \Re \Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ ausschließlich AF Korrelationen. Dieses Ergebnis demonstriert die Qualität des effektiven Modells für den Fall $N_f = 2$ und zeigt, dass der antiferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung durch die effektiven Tunnelmatrixelemente ($\Re \underline{\Delta}$) und der ferromagnetische Anteil durch die unterschiedlichen Kopplungen Γ_n ($\Im \underline{\Delta}$) generiert wird.

5.2.4 Klassifizierung des Multistörstellenproblems durch den Rang der Ladungsfluktuationsmatrix

Die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell kann nun dazu verwendet werden zwischen verschiedenen Klassen des MIAMs zu unterscheiden und vor allem die Unterteilung von Multistörstellenproblemen der ersten und zweiten Art vorzunehmen.

Die Ladungsfluktuationsmatrix $\underline{\Gamma}$ besitzt genau dann N_f Eigenwerte, wenn ihr Rang der Anzahl an Störstellen entspricht, also $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = N_f$. Da in dem ursprünglichen Modell jedoch alle korrelierten Orbitale an das gleiche Leitungsband koppeln, sorgt die Phase zwischen unterschiedlichen Störstellen, welche in Gleichung (5.6) enthalten ist, dafür, dass der Rang der Ladungsfluktuationsmatrix häufig geringer ist als die Anzahl der Störstellen: $\text{rang}(\underline{\Gamma}) < N_f$. Aus diesem Grund wird $\text{rang}(\underline{\Gamma})$ im Folgenden dazu verwendet, um das MIAM in zwei Kategorien zu unterteilen: Ein MIAM der ersten Art besitzt einen vollen Rang der Ladungsfluktuationsmatrix $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = N_f$, während $\text{rang}(\underline{\Gamma}) < N_f$ ein MIAM der zweiten Art definiert.

Das MIAM der ersten Art ist ein Beispiel für ein vollständig kompensiertes Multikanal Kondo-Problem [206]: In diesen Modellen existieren immer ausreichend Leitungsbandkanäle um alle lokalen Momente vollständig mittels eines mehrstufigen Kondo-Effekts abzuschirmen. Mit abnehmender Temperatur definieren die Details der Eigenwerte Γ_n^d von $\underline{\Gamma}$ eine Kaskade an Tieftemperaturskalen, bei denen ein effektiver Spin-1/2 Freiheitsgrad kompensiert wird, bis der Singulett-Grundzustand erreicht ist. Obwohl die Matrix E'_{lm} , welche Tunnelmatrixelemente zwischen den Störstellen enthält, zu antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den lokalen Momenten führt, ist eine gegenseitige Kompensation der lokalen Momente nicht nötig um einen Singulett-Zustand zu erreichen. Aus diesem Grund sind ferromagnetische Austauschsterme zwischen den Störstellen in Modellen der ersten Art irrelevant im Bezug auf den Singulett-Grundzustand. Dennoch können interessante Effekte in derartigen Modellen beobachtet werden, wenn Systeme mit magnetischer Frustration betrachtet werden, was mindestens drei korrelierte Orbitale verlangt [232, 234]. Die Abbildung auf das effektive Modell bietet ein ideales Werkzeug, um zu untersuchen, welche physikalischen Umstände das ursprüngliche Problem erfüllen muss, damit die kritischen Regime in Störstellen-Trimern erreicht werden können.

Das TIAM ist ein typischer Repräsentant für ein MIAM der ersten Art, welches immer einen Singulett-Grundzustand besitzt, mit der Ausnahme von Spezialfällen [21, 167, 168] für die $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ gilt. Das TIAM besitzt einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden Singulett-Phasen [213, 242], welcher auch in dem effektiven Niedrigenergiemodell enthalten ist. Wie in Abschnitt 4.4.2 gezeigt wurde, ist das von den Leitungsbandelektronen induzierte Tunnelmatrixelement zwischen den Störstellen eine relevante Störung und zerstört damit den QCP [168, 213, 242].

Das TIAM ist ein ideales Modell um den Ursprung der Reduzierung des Rangs der Ladungsfluktuationsmatrix explizit zu verstehen. Für eine paritätssymmetrische An-

ordnung der beiden Störstellen kann die komplexe Hybridisierungsmatrix mittels einer einzigen unitären Transformation für alle Frequenzen diagonalisiert werden, so dass zwei unabhängige Kopplungsfunktionen entstehen. Wie in Abschnitt 4.5 für bestimmte Dispersionen $\epsilon_{\vec{k}}$ und relative Abstände $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ demonstriert wurde, verschwindet eine der beiden resultierenden, energieabhängigen Hybridisierungsfunktionen mit $|\epsilon|^\alpha$, wobei $\alpha > 1$ gilt. Für einen derartigen Exponent eines Pseudogaps in den Kopplungsfunktionen, ist kein Kondo-Effekt möglich und das lokale Moment existiert daher auch in dem Grundzustand noch [152, 250, 251]. Aus diesem Grund ist die Näherung, die Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktionen in dem effektiven Niedrigenergiemodell zu vernachlässigen, gerechtfertigt, da der Tieftemperaturfixpunkt unverändert bleibt. Der Rang der Ladungsfluktuationmatrix $\underline{\Gamma}$ bietet eine einfache Möglichkeit, die Anzahl der möglichen, unabhängigen effektiven Leitungsbänder zu identifizieren, welche zum Abschirmen eines lokalen Momentes durch den Kondo-Effekt führen können.

Eine interessante Konsequenz ergibt sich für große N_f , zum Beispiel in dem periodischen Anderson-Modell mit $N_f = N_G$. Wird ein sehr großes aber endliches System mit periodischen Randbedingungen betrachtet, so kann das Problem in dem Impulsraum diagonalisiert werden: Die neuen Operatoren der Störstellen werden ebenfalls durch die Quantenzahl \vec{k} unterschieden und es entsteht eine sehr komplizierte, nicht-lokale Coulomb-Matrix. Die Einteilchenmatrix $\underline{\Delta}(z)$ bekommt jedoch Diagonalgestalt bezüglich \vec{k} und die einzelnen Matrixelemente lauten

$$\Delta_{\vec{k}}(z) = \frac{|V_{\vec{k}}|^2}{z - \epsilon_{\vec{k}}}, \quad (5.15)$$

was der etablierten Selbstenergie der f -Greenschen Funktion in dem PAM entspricht. Wie anhand von Gleichung (5.15) ersichtlich ist, führen nur die \vec{k} -Werte mit $\epsilon_{\vec{k}} = 0$ zu einem endlichen $\Gamma_{\vec{k}}$ im effektiven Modell. Daher gilt $\text{rang}(\underline{\Gamma}) \ll N_f$ für das PAM und die Anzahl der effektiven Leitungsbänder entspricht der Menge an \vec{k} -Punkten auf der Fermi-Fläche und nicht der Anzahl an korrelierten Orbitalen. Da die Fermi-Fläche in einer Dimension nur aus zwei diskreten Punkten besteht, kann an dieser Stelle bereits $\text{rang}(\underline{\Gamma}^{1d}) \leq 2$ gefolgert werden.

Das Vorgehen, das MIAM und das PAM mittels $\text{rang}(\underline{\Gamma})$ zu klassifizieren, erlaubt eine weitaus präzisere Definition des phänomenologischen Erschöpfungsprinzips der Leitungsbändelektroden: Für ein Abschirmen der lokalen Momente stehen nur $\text{rang}(\underline{\Gamma})$ Leitungsbandkanäle zur Verfügung. Offensichtlich hängt diese Definition ausschließlich von den Einteilcheneigenschaften und von der geometrischen Anordnung der Störstellen ab. Diese mathematisch präzise Definition ersetzt die phänomenologische Vorstellung, dass ein Anteil $\rho(0)T_K$ an Elektronen zu dem Kondo-Effekt beitragen, was die Definition von T_K erfordert obwohl T_K im PAM nicht klar definiert ist.

Die Eigenschaft $\text{rang}(\underline{\Gamma}) \ll N_f$ ist ein starker Hinweis darauf, dass der Singulett-Grundzustand in dem PAM durch einen anderen Mechanismus verursacht wird: Ver-

antwortlich sind die Tunnelmatrixelemente $\Re\Delta_{lm}$ zwischen den Störstellen, welche zu einer Delokalisierung der f -Elektronen führen und nicht N_f unabhängige Leitungsbänder, wie bereits von Grewe [214] vor mehr als 30 Jahren vermutet wurde. Für diese zweite Art an Multistörstellenmodellen, konkurriert die Bildung von großen Momenten, aufgrund von ferromagnetischer RKKY-Kopplungen, mit dem Selbstabschirmen durch die effektiven Tunnelmatrixelemente. Wie im Verlauf dieses Kapitels noch gezeigt wird, führt diese Konkurrenz zu der Existenz von einigen QCPs in dem Phasenraum von MIAMs der zweiten Art. Interessante Physik entsteht ebenfalls aus der Konkurrenz zwischen dem Selbstabschirmen der lokalen Momente in dem Störstellencluster und magnetischer Frustration aufgrund von langreichweitigen Tunnelmatrixelementen $\Re\Delta_{lm}$. Für den Grenzfall $d \rightarrow \infty$ fallen diese Tunnelmatrixelemente sehr schnell ab, wie anhand von Gleichung (5.6) ersichtlich wird, so dass in Übereinstimmung mit Metzner, Vollhardt [252], Brandt und Mielsch [253] sowie Müller-Hartmann [254], keine magnetische Frustration zu erwarten ist.

5.2.4.1 Der Rang der Ladungsfluktuationsmatrix für endliche Störstellencluster in verschiedenen räumlichen Dimensionen

In dem PAM stellt die Anzahl der \vec{k} -Punkte auf der Fermi-Fläche die obere Grenze für die Anzahl an unabhängigen Leitungsbändern dar, welche für einen Kondo-Effekt zur Verfügung stehen, unabhängig von der Struktur und der Dimension des zugrundeliegenden Gitters. Die Anzahl der entkoppelten f -Orbitale in dem PAM muss sich kontinuierlich aus dem MIAM mit einer endlichen Anzahl an N_f korrelierten Orbitalen entwickeln. In diesem Abschnitt wird daher die Reduktion des Ranges der Ladungsfluktuationsmatrix, $\text{rang}(\underline{\Gamma})$, für endliche Störstellencluster mit unterschiedlichen Geometrien und in unterschiedlichen Dimensionen untersucht. Dafür wird ein einfach kubisches Gitter mit Nächstem-Nachbar-Hüpfen t berücksichtigt, so dass die Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$ in d Dimensionen durch $\epsilon_{\vec{k}} = -2t \sum_i^d \cos(k_i a) + \epsilon_c$ gegeben ist.

Im Folgenden werden nur dichte Störstellencluster betrachtet, bei denen die korrelierten Orbitale direkt nebeneinander platziert werden, ohne dass zwischen ihnen ein freier Gitterplatz entsteht. Verdünnte Konfigurationen ergeben sich aus den dichten, indem die Einteilchenenergie ϵ_l^f des freien Platzes l nach unendlich geschoben wird $\epsilon_l^f \rightarrow \infty$, was die Eigenschaften der Hybridisierungsmatrix nicht beeinflusst. Der Rang der Ladungsfluktuationsmatrix des dichten Systems definiert daher eine obere Grenze für alle Modelle, die durch Entfernen von Störstellen aus dem dichten Modell konstruiert werden können.

In einer Dimension besteht die Fermi-Fläche aus einer diskreten Anzahl an zwei Punkten, welche den Rang von $\underline{\Gamma}$ für das PAM festlegen: $\text{rang}(\underline{\Gamma}^{1d}) = 2$. Folglich kann für jede endliche Anzahl an N_f Störstellen $\text{rang}(\underline{\Gamma}) \leq 2$ und $N_f^c = 3$ geschlussfolgert werden. Jedes MIAM in 1d mit $N_f \geq N_f^c$ gehört zu einem MIAM der zweiten Art und besitzt daher QCPs aufgrund ferromagnetischer Korrelationen in dem Parameterraum.

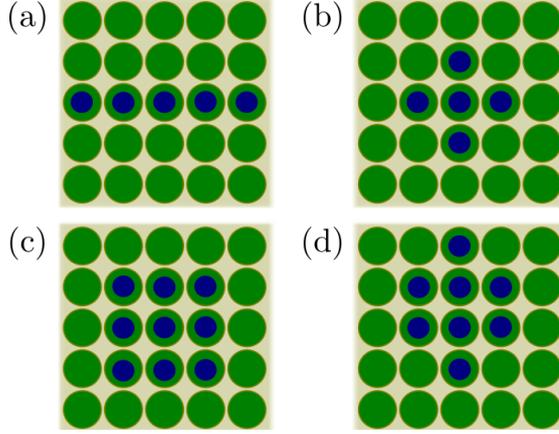


Abbildung 5.3: MIAM auf einem 2d einfach kubischen Gitter, welches unkorrelierte Gitterorbitale (grün) und korrelierte Störstellen (blau) enthält. Die jeweiligen Einzelbilder entsprechen verschiedenen Geometrien des Störstellenclusters und führen zu einer unterschiedlichen Anzahl an entkoppelten Orbitalen $N_{\text{frei}} = N_f - \text{rang}(\underline{\Gamma})$ in dem abgebildeten Modell. (a) $N_{\text{frei}} = 0$, (b) $N_{\text{frei}} = 1$, (c) $N_{\text{frei}} = 1$ und (d) $N_{\text{frei}} = 2$. Entnommen aus Ref. [240].

In höheren Dimensionen wird die Fermi-Fläche in dem thermodynamischen Grenzfall $N_G \rightarrow \infty$ selbst zu einem Kontinuum, so dass eine Argumentation analog zu dem 1d Fall nicht möglich ist. Aus diesem Grund werden einige explizite Konfigurationen in 2d betrachtet, welche in Abbildung 5.3 schematisch abgebildet sind.

Wenn die Störstellen in einer Reihe entlang der x -Achse angeordnet werden, wie in Abbildung 5.3 (a) zu sehen ist, kann die Ladungsfluktuationsmatrix für den Grenzfall $N_f \rightarrow \infty$ mithilfe einer 1d Fourier-Transformation diagonalisiert werden

$$\Gamma_{k_x} \propto \sum_{k_y} |V_{\vec{k}}|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}}). \quad (5.16)$$

Für ein halb gefülltes Leitungsband, $\epsilon_c = 0$, kann immer ein k_y gefunden werden, so dass $\vec{k} = (k_x, k_y)^T$ auf der Fermi-Fläche liegt und folglich $\Gamma_{k_x} \neq 0$ gilt. Es ergibt sich demnach ein MIAM der ersten Art mit $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = N_f$. Abweichungen von Halbfüllung, $\epsilon_c \neq 0$, führen zu einer kleiner Menge an k_x -Punkten, für die kein derartiges k_y gefunden werden kann. Für $N_f \rightarrow \infty$ ergibt sich daher ein MIAM der zweiten Art. Dennoch ist die Anzahl der entkoppelten Orbitale $N_{\text{frei}} = N_f - \text{rang}(\underline{\Gamma})$ klein, und für eine endliche Anzahl $N_f \leq 50$ ergibt eine numerische Auswertung $\text{rank}(\underline{\Gamma}) = N_f$ für verschiedene Werte von $\epsilon_c \neq 0$.

Für eine kleine Anzahl von $N_f = 5$ Störstellen, welche wie in Abbildung 5.3 (b) angeordnet sind, kann der Rang von $\underline{\Gamma}$ unter Verwendung der irreduziblen Darstellung der C_4 Punktgruppe analytisch berechnet werden. In dieser Basis ergeben sich drei eindimensionale Unterräume mit $\Gamma_n \neq 0$ und ein zweidimensionaler Unterraum. Der 2d Unterraum beinhaltet das korrelierte Orbital in dem Zentrum des Störstellenclusters f_c und die gerade Kombination $f_e = \frac{1}{2} \sum_i f_{i,a}$, wobei $f_{i,a}$ die Vernichtungsoperatoren der vier äußeren Störstellen bezeichnet. Die Ladungsfluktuationsmatrix von diesem 2d

Unterraum lautet (in Anhang C befindet sich eine ausführliche Rechnung)

$$\underline{\Gamma}^e = \begin{pmatrix} \Gamma_a^e & \Gamma_{a/c}^e \\ \Gamma_{a/c}^e & \Gamma_c^e \end{pmatrix} = \Gamma_0 \begin{pmatrix} (\epsilon_c/2t)^2 & \epsilon_c/2t \\ \epsilon_c/2t & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

und besitzt einen unvollständigen Rang für jedes beliebige ϵ_c aufgrund von $\det(\underline{\Gamma}^e) = 0$. Die Konfiguration in Abbildung 5.3 (b) besitzt also den Rang $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 4 = N_f - 1$ und gehört damit zu dem MIAM der zweiten Art mit QCPs, aufgrund ferromagnetischer Korrelationen, in dem Parameterraum.

Für eine beliebige Anordnung der N_f Störstellen auf einem einfach kubischen Gitter, kann die Ladungsfluktuationsmatrix $\underline{\Gamma}$ unter Verwendung von Gleichung (5.6) numerisch berechnet werden. Zum Beispiel ergibt sich für eine Anordnung wie in Einzelbild (c) $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 8 = N_f - 1$, wohingegen das Auswerten von $\text{rang}(\underline{\Gamma})$ für eine Konfiguration wie in Einzelbild (d) zu $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 6 = N_f - 2$ führt. Die analytischen und numerischen Ergebnisse für den Rang der Ladungsfluktuationsmatrix $\underline{\Gamma}$ unter Verwendung eines einfach kubischen Gitters mit Nächstem-Nachbar-Hüpfen in 2d und 3d deuten an, dass die Anzahl der zur Verfügung stehenden Leitungsbänder proportional zu der Anzahl der äußersten Störstellen (Rand des Störstellenclusters) einer bestimmten Anordnung sind. Dieser Fund ist im Einklang mit der Tatsache, dass $\text{rang}(\underline{\Gamma})$ für das PAM auf die Anzahl der Zustände auf der Fermi-Fläche limitiert ist, welche üblicherweise proportional zu N_G^{d-1} ist.

Für STM Experimente sind Störstellencluster auf einer 2d Oberfläche eines 3d Kristalls von besonderem Interesse. Um derartige Situationen qualitativ zu untersuchen, wird die exakte Greensche Funktion $G_{2d}^0(\vec{k}_{||}, \omega)$, wobei $\vec{k}_{||} = (k_x, k_y)^T$ gilt, eines halbunendlichen 3d einfach kubischen Gitters, welche in den Referenzen [255, 256] hergeleitet wird, verwendet, um die komplexe Hybridisierungsmatrix $\underline{\Delta}(z)$ zu konstruieren. Wenn die Anzahl N_f der Störstellen klein ist, so ergibt sich im Allgemeinen ein MIAM der ersten Art. Konfigurationen, die in dem reinen 2d Gitter jedoch zu einem MIAM der zweiten Art führen besitzen eine klare Hierarchie bezüglich der N_f Eigenwerte Γ_n in dem abgebildeten Modell. Aus diesem Grund und wegen der endlichen Temperaturen, wird der vollständig durch den Kondo-Effekt spinkompensierte Zustand im Experiment eventuell nicht erreicht, da die kleinste Kondo-Temperatur exponentiell unterdrückt ist. Für eine große Anzahl an Störstellen, welche in einem dichten Cluster angeordnet sind, nähert sich die Verteilung der Eigenwerte von Γ_n kontinuierlich dem Grenzfall einer vollständig bedeckten 2d Oberfläche für $N_f \rightarrow \infty$ an. In diesem Fall kann die Ladungsfluktuationsmatrix erneut mittels einer 2d Fourier-Transformation diagonalisiert werden, was nach [255, 256] zu

$$\Gamma_{\vec{k}_{||}} \propto \begin{cases} \sqrt{1 - \left(\epsilon_{\vec{k}_{||}}^{2d}/2t\right)^2} & \text{für } \left|\epsilon_{\vec{k}_{||}}^{2d}/2t\right| \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.18)$$

führt und offensichtlich einem MIAM der zweiten Art entspricht.

5.2.5 Konstruktion effektiver Clustermodelle in dem Regime lokaler Momente

Neben der Unterteilung in MIAMs der ersten und der zweiten Art kann die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell auch dafür verwendet werden, einen zweistufigen Prozess zu extrahieren, um einige Eigenschaften des ursprünglichen Hamiltonoperators in bestimmten Parameterregimen besser zu verstehen. In einem ersten Schritt werden die Kopplungen an die effektiven Leitungsbänder alle auf Null gesetzt und lediglich die entkoppelte Dynamik des Störstellenclusters betrachtet, welche durch die Einteilchenmatrix \underline{E}' in Gleichung (5.13) generiert wird. Nachdem der Grundzustand und die elementaren Anregungen verstanden sind, werden die vernachlässigten Leitungsbänder angekoppelt. Ein derartiges Vorgehen verlangt eine gewisse Hierarchie an Energieskalen: die Coulomb-Wechselwirkung definiert die größte Energieskala und verursacht die Bildung lokaler Momente, so dass der Hilbertraum in irreduzible Unterräume bezüglich des Gesamtspins zerfällt. Die effektiven Tunnelmatrixelemente stellen die mittlere Energieskala da und führen anschließend zu einem Grundzustand-Multiplet des Störstellenclusters. In dem letzten Schritt werden nun die effektiven Leitungsbänder angekoppelt und destabilisieren den Fixpunkt mit den lokalen Momenten des Cluster auf der kleinsten Energieskala, der Kondo-Temperatur.

Für eine derartige Hierarchie an Energieskalen kann eine zweistufige, Schrieffer-Wolff artige [43] Transformation angewandt werden. In einem ersten Schritt wird dies auf den entkoppelten Cluster angewandt und führt zu einem endlich dimensionalen t-J Modell für große N_f , welches im Rahmen der Hochtemperatursupraleiter untersucht wurde [210]. Abhängig vom Grad der TL-Asymmetrie entsteht eventuell ein reines Spinmodell mit lokal antiferromagnetisch geordneten Spins, welche für $N_f \rightarrow \infty$ möglicherweise magnetisch ordnen, oder ein komplizierteres Modell mit Zwei- und Dreiteilchen-Wechselwirkungen. Durch eine zweite Schrieffer-Wolff artige Transformation werden anschließend effektive Kondo-Kopplungen zwischen dem Grundzustands-Multiplet und den effektiven Leitungsbändern generiert, welche diesen möglicherweise destabilisieren.

In dem SIAM [41, 42, 52] fließt dass System unabhängig davon ob die Kopplung an die Leitungsbändelektroden dominieren oder nicht zu dem selben SC-Fixpunkt. Für eine dominierende Kopplung ist lediglich der instabile Fixpunkt, an dem sich lokale Momente ausbilden, abwesend. Daher ist die in diesem Abschnitt beschriebene Hierarchie der Energieskalen nicht essentiell in einer vollständigen NRG-Rechnung und dient nur einem besseren Verständnis. Die Abbildung auf das effektive Niedrigenergiemodell beinhaltet die korrekte Physik auch für den Fall, dass die Kopplungen $\bar{\Gamma}_n$ über die Austauschsterme dominieren, welche durch die erste Schrieffer-Wolff artige Transformation generiert werden würden. In diesem Fall werden die lokalen Momente teilweise von den Leitungsbändelektroden abgeschirmt, bevor die Wechselwirkungen zwischen den lokalen Momenten relevant werden.

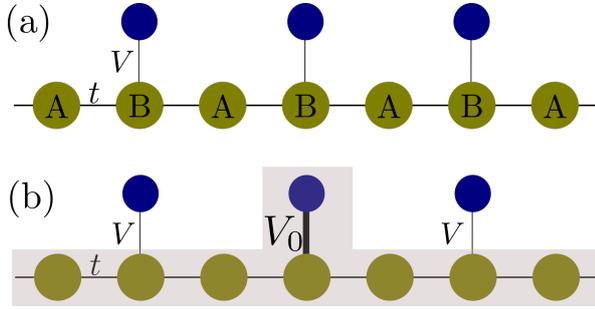


Abbildung 5.4: Das verdünnte PAM in 1d. Die korrelierten Orbitale (blau) koppeln ausschließlich an das B Untergitter. (a) symmetrische Kopplungen $V_l = V$ und (b) asymmetrische Kopplungen: Für $V_0 \gg V_l$ mit $l \neq 0$, "spüren" die Störstellen an den Plätzen $l \neq 0$ ein effektives Medium (grau hinterlegt).

5.2.6 Anwenden der Abbildung auf einige Fälle, die in der Literatur bereits diskutiert wurden

5.2.6.1 Das verdünnte periodische Anderson-Modell in 1d

Eine interessante Variante eines verdünnten PAMs in einer Dimension wurde von M. Potthoff und dessen Mitarbeitern [151, 238, 257, 258] bei halber Füllung untersucht. Die korrelierten Orbitale koppeln lediglich an eines von zwei Untergittern, wie in Abbildung 5.4(a) schematisch dargestellt ist. Die Autoren berechneten unter Verwendung der Dichtematrix-Renormierungsgruppe, dass der Grundzustand unvollständig ferromagnetisch ist und der Gesamtspin $S = (N_f - 1)/2$ beinhaltet ein lokales Moment weniger als die Anzahl N_f an Störstellen.

Dieses überraschende Ergebnis kann sehr einfach durch Anwenden der Abbildung auf das effektive Niedrigenergiemodell verstanden werden. In den Referenzen [151, 238, 257, 258] wurde eine 1d Kette in Tight-Binding-Näherung mit Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn betrachtet, so dass die Bandstruktur des halb gefüllten metallischen Substrates durch $\epsilon_k = -2t \cos(ka)$ gegeben ist. Der Fermi-Wellenvektor des Leitungsbandes ist bei Halbfüllung durch $k_F = \pm\pi/2a$ gegeben und der Real- und Imaginärteil von $\Delta_{lm}(0)$ lautet

$$\Im \Delta_{lm}(-i\delta) = \pi V_l V_m \rho_{1d}(0) \cos\left(\frac{\pi R_{lm}}{2a}\right), \quad (5.19a)$$

$$\Re \Delta_{lm}(-i\delta) = V_l V_m P \int_{-D}^D d\epsilon \rho_{1d}(\epsilon) \frac{\cos\left(\cos^{-1}\left(\frac{\epsilon}{D}\right) \frac{R_{lm}}{a}\right)}{\epsilon}. \quad (5.19b)$$

Wenn die Störstellen auf dem selben (unterschiedlichen) Untergitter platziert sind, also $R_{lm} = 2na$ ($R_{lm} = [2n+1]a$) mit $n \in \mathbb{Z}$, dann verschwindet der Realteil (Imaginärteil) von $\Delta_{lm}(0)$. Für $V_l = V$ ergibt sich

$$\Delta_{lm}(-i\delta) = \begin{cases} \pm i\Gamma_0 & \text{gleiches Untergitter} \\ \Re \Delta_{lm}(0) & \text{unterschiedliches Untergitter} \end{cases} \quad (5.20)$$

mit $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho_{1d}(0)$. Die Hybridisierungsmatrix der korrelierten Orbitale auf dem B Untergitter ist bei der Frequenz $\omega = 0$ rein imaginär,

$$\Delta(0) = i\Gamma_0 \begin{pmatrix} +1 & -1 & +1 & \cdots \\ -1 & +1 & -1 & \cdots \\ +1 & -1 & +1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (5.21)$$

Die Matrix ist für endliche N_f ebenfalls endlich dimensional und besitzt einen Rang von $\text{rang}(-i\underline{\Delta}) = 1$, so dass nur ein einziger Eigenwert $\bar{\Gamma}_0 = N_f \Gamma_0$ ungleich Null ist. Nur eines der N_f neuen Orbitale koppelt an ein effektives Leitungsband und im Realraum wird ein Anteil von $1/N_f$ des lokalen Momentes von jedem korrelierten Orbital durch den Kondo-Effekt abgeschirmt. Die übrigen $N_f - 1$ orthogonalen Orbitale entkoppeln vollständig von dem Leitungsband und aufgrund von $\Re[\underline{\Delta}] = 0$ verschwindet auch der antiferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung. Da die Asymmetrie der verbleibenden Kopplungskonstanten für den ferromagnetischen Anteil der RKKY verantwortlich sind [139, 168], werden die verbleibenden $N_f - 1$ Momente bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch gekoppelt, wie die DMRG Rechnungen und Störungstheorie in [151, 238, 257, 258] bestätigen. Aus diesem Grund bietet das effektive Modell eine einfache und intuitive Erklärung für ein derartiges komplexes System wie das verdünnte PAM in 1d.

Da der unvollständig ferromagnetische Grundzustand im Rahmen des effektiven Modells aufgrund von $\Re\Delta_{lm}(0) = 0$ und $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ verstanden werden kann, stellt sich die Frage ob der Grundzustand die Translationsinvarianz erfordert oder ob er eine reine Konsequenz der Phasen-Beziehung in Gleichung (5.6) ist. Um dies Frage zu klären, kann der Grenzfall betrachtet werden, in dem die Kopplung der Störstelle an dem Ursprung sehr viel größer ist als die der anderen, $V_0 \gg V_l, l \neq 0$, wie in Abbildung 5.4(b) schematisch dargestellt ist. Dieses Problem kann in zwei Schritten gelöst werden: Zunächst muss ein SIAM mit $V_l = 0$ für $l \neq 0$ gelöst werden und sobald der stabile SC-Fixpunkt erreicht ist werden alle anderen Kopplungen V_l eingeschaltet. Diese Störstellen spüren dann ein effektives Medium, welches sowohl aus dem Leitungsband als auch aus der Störstelle am Ursprung besteht (grau hinterlegt in Abbildung 5.4(b)). Die Kopplung V_0 des Orbitals $l = 0$ modifiziert die lokale Zustandsdichte des Leitungsbandorbitals $l \neq 0$, welches das korrelierte Orbital l dann als effektives Medium wahrnimmt. Diese lokale Zustandsdichte an dem Ort R_l ist durch

$$\rho_{R_l}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im \{G_{ll}(z)\} \quad (5.22)$$

gegeben, wobei die Diagonalkomponente der Greenschen Funktion der Leitungsbandelektronen im Realraum,

$$G_{ll}(z) = G_{ll}^0(z) + G_{l0}^0(z) V_0^2 G_{\text{imp}}^U(z) G_{0l}^0(z), \quad (5.23)$$

durch die exakte Bewegungsgleichung berechnet werden kann. $G_{ij}^0(z)$ bezeichnet dabei den freien Propagator von R_i nach R_j . Diese Gleichung wurde in Abschnitt 4.5.2.2 bereits im Rahmen des TIAMs auf einer 1d Kette betrachtet und für den Grenzfall $U_0 = \epsilon_0^f = 0$ näherungsweise gelöst (exakt für $\omega = 0$, siehe Abschnitt 4.5.2.2). Für die lokale Zustandsdichte an dem Ort R_l ergibt sich der Ausdruck

$$\rho_{R_l}(\omega) \approx \rho_{1d}^0(\omega) - \left[\rho_{1d}^0(\omega) \cos \left\{ \frac{R_l}{a} \cos^{-1} \left[\frac{\omega}{D} \right] \right\} \right]^2 \frac{\pi^2 V_0^4 \rho_{1d}^0(0)}{\omega^2 + [\pi V_0^2 \rho_{1d}^0(0)]^2}. \quad (5.24)$$

Eine genau Analyse dieser Zustandsdichte offenbart ein Pseudogap an der Fermi-Kante in dem Spektrum bei allen unkorrelierten B-Orbitalen: Je größer die Distanz R_l desto schneller die Oszillationen in der Zustandsdichte und desto schmaler das Energieintervall des Pseudogaps. Da das Pseudogap jedoch immer quadratisch innerhalb dieses Intervalls verschwindet, $\rho_{R_l}(\omega) \propto |\omega|^2$, kann ein lokales Moment, welches an diese Zustandsdichte koppelt, nicht durch den Kondo-Effekt abgeschirmt werden [152, 250, 251] und existiert demnach auch für den Grenzfall $T \rightarrow 0$.

Das Deformieren der Kopplungskonstanten V_l zugunsten von einer einzigen dominierenden Hybridisierung erlaubt somit eine Interpretation der Eigenschaft $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ für das verdünnte PAM in 1d in dem Realraum. Das delokalisierte Orbital, welches für $V_l = V_0$ an das einzige Leitungsband in dem effektiven Modell koppelt, wird adiabatisch deformiert bis es für $V_l \ll V_0$ ($l \neq 0$) schließlich am Ursprung lokalisiert. Diese Deformation ändert jedoch den Rang der Ladungsfluktuationsmatrix nicht. In dem effektiven Modell ist die Ausdehnung dieses Orbitals im Realraum in dem Eigenvektor von $\underline{\Gamma}$, der zu dem einzigen endlichen Eigenwert gehört, verschlüsselt.

In einer Näherung, die die vollständige Energieabhängigkeit der Leitungsbänder in einem effektiven N_f -Bänder Modell berücksichtigt, ergeben sich $N_f - 1$ Kanäle, die quadratisch an dem chemischen Potential entkoppeln und daher kein lokales Moment abschirmen können [152, 250, 251]. Der Rang von $\underline{\Gamma}$ ist unabhängig von Kopplungssymmetrien und ausschließlich durch die Dispersion ϵ_k und die Topologie der Geometrie der Störstellen bestimmt. Der Fixpunkt des vollständigen Modells ist demnach selbst für große Werte von V/D , jenseits des Weitbandlimes, korrekt in dem effektiven Niedrigenergiemodell enthalten. Für lokale Eigenschaften gilt das nicht: Wie die DMRG Rechnungen [151, 238] zeigen, ist die Größe des Spins des Grundzustandes unabhängig von V/D . Dennoch besitzt jenes freie Moment für $V/D \rightarrow 0$ ausschließlich f -Charakter, während es für große V/D zunehmend eine Eigenschaft der Leitungsbändelektroden wird. Dieses Verschieben des freien Momentes, von f - nach c -Charakter, ist in dem effektiven Modell für den Weitbandlimes, $V/D \rightarrow 0$, nicht enthalten. Hier besitzt das freie Moment immer ausschließlich f -Charakter.

5.2.6.2 Das PAM mit einem einzigen Elektron im Leitungsband

Das effektive Niedrigenergiemodell des vollständigen PAMs enthält zusätzliche Hüfelemente, welche in Gleichung (5.19b) definiert sind. Bei Halbfüllung koppeln diese Tunnelmatrixelemente die Störstellen auf den jeweiligen Untergittern miteinander und erzeugen somit sowohl ein schweres Band innerhalb des korrelierten Subsystems, als auch den antiferromagnetischen Anteil der RKKY-Wechselwirkung.

Sigrist u.a. [259] leiteten vor fast 30 Jahren ein exaktes Resultat für den Grundzustand des Kondo-Gitters mit einem Elektron im Leitungsband her. Die Autoren zeigten, dass der Grundzustand für eine antiferromagnetische Kondo-Kopplung eine unvollständige ferromagnetische Ordnung mit einem Gesamtspin $S = (N_f - 1)/2$ besitzt.

Dieses Ergebnis kann in einer Dimension, mit $\epsilon_k = -D \cos(ka) + \epsilon_c$ auch aus dem effektiven Niedrigenergiemodell geschlossen werden. Um den Grenzfall eines einzigen Elektrons im Leitungsband zu erreichen, muss das chemische Potential an die Bandkante geschoben werden, also $\mu \rightarrow -D$ oder $\epsilon_c \rightarrow D$, wobei die Störstellen gleichzeitig einfach besetzt bleiben. Der Fermi-Wellenvektor verschwindet in diesem Fall, $k_F \rightarrow 0$. Die Gleichung (5.19) ergibt $\Gamma_{lm} = \Gamma_0$ und als Konsequenz $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$, was auch für $k_F \rightarrow \pi$ gilt. Aufgrund der Van Hove Singularität in der Zustandsdichte des Leitungsbandes an der Bandkante gilt für $\epsilon_c \rightarrow \pm D$ außerdem $\Re \Delta_{lm}(0)/\Gamma_0 \rightarrow 0$, so dass die Hüfelemente in dem effektiven Modell verschwinden. Damit besitzt der Grenzfall des vollständigen PAMs mit einem Elektron in dem Leitungsband das gleiche effektive Niedrigenergiemodell wie das verdünnte PAM bei halber Füllung aus dem Abschnitt 5.2.6.1. Da die Tunnelmatrixelemente verschwinden, ist die RKKY-Wechselwirkung ferromagnetisch, und aufgrund von $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ wird ein Spin-1/2 Freiheitsgrad durch den Kondo-Effekt abgeschirmt. Es resultiert demnach ein Gesamtspin von $S = (N_f - 1)/2$ in dem Grundzustand, wie von Sigrist u.a. [259] gezeigt.

Es ist leicht abzulesen, dass $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ für $\epsilon_c \rightarrow \pm D$ auch in beliebig höheren Dimensionen gilt. Dennoch verschwinden die Tunnelmatrixelemente nicht zwangsläufig, so dass weitere Rechnungen nötig sind, um den unvollständig ferromagnetischen Grundzustand mittels des effektiven Modells zu zeigen.

5.2.6.3 Mott-Übergang in dem periodischen Anderson-Modell mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung

Als drittes und letztes Beispiel wird das periodische Anderson-Modell mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung [239] betrachtet. Die Hybridisierungsmatrix $\underline{\Delta}(z)$ in dem Impulsraum lautet

$$\Delta_{\vec{k}}(z) = \frac{V^2 (\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_c)^2}{t^2 (z - \epsilon_{\vec{k}})}, \quad (5.25)$$

und der Imaginärteil $\Delta_{\vec{k}}(-i0^+)$ verschwindet für ein halb gefülltes Leitungsband mit $\epsilon_c = 0$, so dass für alle \vec{k} $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 0$ gilt: Kein einziges effektives Leitungsband koppelt

an die korrelierten Orbitale, und es verbleibt ein entkoppelter, unendlich dimensionaler Störstellencluster.

Der Realteil von $\Delta_{\vec{k}}(z)$ besitzt die Form

$$\tilde{t}_{\vec{k}} = -\frac{V^2}{t^2}\epsilon_{\vec{k}}, \quad (5.26)$$

und führt für $U = 0$ zu folgender effektiver Banddispersion der Störstellen im \vec{k} -Raum:

$$\epsilon_{\vec{k}}^f = \epsilon^f - \frac{|V|^2}{t^2}\epsilon_{\vec{k}}. \quad (5.27)$$

Das effektive Niedrigenergiemodell des PAMs mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung entspricht demnach einem effektiven Einband-Hubbard-Modell. Die Banddispersion von dem entkoppelten f -Elektron System entspricht der des ursprünglichen Leitungsbandes, wobei die effektive Bandbreite mit $(V/t)^2$ reskaliert ist.

Ohne weitere Rechnungen vorzunehmen, kann an dieser Stelle bereits gefolgert werden, dass dieses Modell einen Mott-Hubbard Metall-Isolator-Übergang besitzt, mit den beiden kritischen Werten U_{c1}^f, U_{c2}^f für $T \rightarrow 0$, je nachdem in welcher Phase sich das System am Startpunkt befindet [244,260]. Die Werte für U_c^f können mittels der etablierten Ergebnisse für das Einband-Hubbard-Modell und dem Skalierungsfaktor V^2/t^2 berechnet werden. Diese Vorhersage stimmt perfekt mit einer aufwändigen DMFT Rechnung von Held und Bulla überein [239]. Sie zeigten, dass das PAM mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung einen Mott-Hubbard Metall-Isolator-Übergang besitzt und dass die Relation $U_c^f = (V/t)^2 U_c^{\text{Hub}}$ für kleine Kopplungsstärken V/t erfüllt wird. Wie zu erwarten muss der Skalierungsfaktor für größere Werte V/t modifiziert werden. Wie in Abschnitt 5.2.3 diskutiert, wird die Abbildung nur in dem Weitbandlimes $V/t \rightarrow 0$ exakt und Korrekturen für Abweichungen von diesem Grenzfall treten auf. Dieser Vergleich liefert eine weitere Bestätigung dafür, dass die Näherung $\underline{\Delta}(z) \approx \underline{\Delta}(\epsilon_c + i\delta)$ für $V/D \rightarrow 0$ auch für eine große Anzahl an Störstellen $N_f \rightarrow \infty$ die relevante Physik beinhaltet und demonstriert das Potential der Abbildung, ein qualitatives Verständnis komplexer korrelierter Gittermodelle zu erlangen.

5.3 Ergebnisse der Numerischen Renormalisierungsgruppe für Multistörstellenprobleme

5.3.1 Trimer in dreieckiger Geometrie

In den letzten Jahrzehnten wurde die Rolle von magnetischer Frustration für Materialien der Schwere-Fermionen-Verbindungen im Rahmen von stark korrelierten Multistörstellenmodellen diskutiert [209,232–237]. Es hat sich herausgestellt, dass das TIAM die

komplexen physikalischen Eigenschaften der HF Materialien nicht erklären kann. Selbst der vorerst entdeckte QCP entpuppte sich als ein Artefakt der verwendeten Näherungen [154, 213]. Der Fokus liegt heutzutage auf Modellen mit mindestens drei lokalen Momenten, die an eine beliebige Anzahl an Leitungsbänder koppeln [232–235, 235–237]. Von besonderem Interesse sind die NFL-Fixpunkte, welche durch das Zusammenspiel von magnetischer Frustration und dem Kondo-Effekt entstehen und möglicherweise in einem Zusammenhang mit den QCPs in reellen Materialien stehen. In diesem Abschnitt werden diese Eigenschaften mittels des effektiven Niedrigenergiemodells für das Dreistörstellenproblem untersucht.

Wenn die lokalen Eigenschaften der drei korrelierten Orbitale identisch sind reduziert sich die Struktur des effektiven Niedrigenergiemodells auf vier freie Parameter: Die Diagonalelemente $\Delta_l(-i0^+)$ mit $\Im\Delta_l(-i0^+) = \Gamma_0$ und $\Re\Delta_l(-i0^+) = 0$ sind für alle drei Störstellen l identisch, wohingegen die Nichtdiagonalelemente $\Delta_{lm}^{\text{off}}(-i0^+)$ von der Anordnung der drei Störstellen sowie der Struktur und Füllung des zugrundeliegenden Kristallgitters abhängen. Für $\Gamma_{lm}^{\text{off}} = \Im\Delta_{lm}^{\text{off}}(-i0^+) = 0$ koppelt jede der Störstellen an ihr eigenes unabhängiges Leitungsband, wie es Beispielsweise in Referenz [234] angenommen wurde. Im Allgemeinen koppeln die Störstellen jedoch an das selbe Leitungsband, was $\Gamma_{lm}^{\text{off}} \neq 0$ impliziert, so dass zunächst eine Diagonalisierung von $\underline{\Gamma}$ notwendig ist, um ein effektives Modell mit unabhängigen Leitungsbändern zu erhalten.

In Allgemeinen erhält der Hamiltonoperator nicht die Symmetrie der C_3 Punktgruppe, so dass zumindest entweder $\Gamma_{12}^{\text{off}} \neq \Gamma_{23}^{\text{off}}$ oder $\Re\Delta_{12}^{\text{off}}(-i0^+) = t_{12}^{\text{eff}} \neq t_{23}^{\text{eff}}$ gilt. In einer derartigen Situation ist es unwahrscheinlich eine stabile Phase mit magnetischer Frustration zu finden, da entweder die Kondo- oder die RKKY-Skala eine Inbalance induziert, welche eine mögliche Frustration verhindert.

In speziellen Situation jedoch kann der Hamiltonoperator die Symmetrie der C_3 Punktgruppe erhalten, wie es zum Beispiel in den Referenzen [232, 233] betrachtet wurde, wo die drei lokalen Momente auf den Eckpunkten eines gleichschenkligen Dreiecks mit Seitenlänge ΔR platziert wurden. In diesem Fall finden die Autoren drei unterschiedliche Tieftemperaturfixpunkte.

Wenn der ferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung dominiert wird das große lokale Moment, welches sich bei mittleren Temperaturen bildet, von den drei unabhängigen Leitungsbändern abgeschirmt, was zu einem Singulett-Grundzustand mit einem FL FP führt. Dieser Fixpunkt entspricht dem trivialen Fall individueller Kondo-Singulets für $\Delta R \rightarrow \infty$ und wird daher auch als unabhängiger Kondo-Fixpunkt bezeichnet. Für den Fall einer dominierenden antiferromagnetischen RKKY-Wechselwirkung konnten die Autoren von [232, 233] immer noch zwischen zwei frustrierten Szenarien unterscheiden, welche Sie als "frustrated Kondo regime" (FK-Regime) und "isospin Kondo-regime" (IK-Regime) bezeichneten. In beiden Fällen handelt es sich um NFL-Fixpunkte, wobei das IK-Regime instabil und das FK-Regime stabil unter einer Abweichung von der TL-Symmetrie ist. Für weitere Details sei an dieser Stelle jedoch auf die Referenzen [232, 233] verwiesen.

Um das Modell mit der C_3 Symmetrie im Rahmen des effektiven Niedrigenergiemodells zu untersuchen, wird die NRG mit einer Diskretisierung von $\lambda = 4$ und unter Verwendung von $N_s = 3000$ Zuständen auf das Problem angewandt. Auch wenn es zunächst bedenklich erscheint, thermodynamische Größen in einem Dreikanalmodell unter Verwendung von nur 3000 Zuständen zu berechnen, so konnten die Autoren von [232] zu dem damaligen Zeitpunkt lediglich 1200 Zustände in ihren NRG-Rechnungen behandeln, was bereits ausreichte, um das Ergebnis einer Beschreibung mittels der "conformal field theory" [233] zu reproduzieren.

Aufgrund der C_3 Symmetrie beschreiben lediglich zwei Parameter den Einfluss des ursprünglichen Leitungsbandes auf die Dynamik der korrelierten Orbitale in dem effektiven Niedrigenergiemodell, $\Gamma^{\text{off}} = \Gamma_{12}^{\text{off}} = \Gamma_{23}^{\text{off}}$ und $t^{\text{eff}} = t_{12}^{\text{eff}} = t_{23}^{\text{eff}}$. In diesem Abschnitt wird ausschließlich das Parameterregime $-0.5 < \Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 < 1$ betrachtet, so dass immer $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 3$ gilt, und es sich damit um ein MIAM der ersten Art handelt.

Der Fall einer dominierenden ferromagnetischen RKKY-Wechselwirkung beziehungsweise $\Delta R \rightarrow \infty$ entspricht einem kleinen $t^{\text{eff}} \rightarrow 0$ und resultiert in dem vollständig abgeschirmten Kondo-Fixpunkt, unabhängig von der Wahl von Γ^{off} .

Für eine dominierende antiferromagnetische RKKY-Wechselwirkung, was einem angemessenen Wert von t^{eff} entspricht, so kann immer noch zwischen zwei unterschiedlichen Fällen unterschieden werden: Aufgrund der Eigenschaften der C_3 Symmetrie sind zwei der drei Eigenwerte von $\underline{\Gamma}$ identisch. Diese Eigenwerte können mit den beiden Helizitätszuständen, welche zueinander komplex konjugiert sind, identifiziert werden. Für $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 < 0$ definieren diese beiden Eigenwerte die größeren Kopplungen, wohingegen für $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 > 0$ der einzelne Eigenwert dominiert. $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0$ impliziert unabhängige Leitungsbänder für jede Störstelle in dem Realraum und daher offensichtlich drei gleiche Kopplungen $\Gamma_n = \Gamma_0$.

Um künstlich die TL-Symmetrie wieder herzustellen, was notwendig ist, um beide NFL-Fixpunkte aus [232,233] zu reproduzieren, wird das effektive Tunnelmatrizelement t^{eff} durch eine effektive Heisenberg-Austauschwechselwirkung $J = 4(t^{\text{eff}})^2/U$ zwischen den korrelierten Orbitalen ersetzt.

$$\sum_{\sigma} \sum_{ij, i \neq j} t^{\text{eff}} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{j\sigma} \rightarrow \sum_{ij, i \neq j} J \vec{S}_i \vec{S}_j. \quad (5.28)$$

Auf diese Art wird der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung korrekt berücksichtigt, der die TL-Symmetrie brechende Term jedoch per Hand entfernt. Für dieses TL-symmetrische Modell und $J/T_K \gg 1$ kann das IK-Regime für $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 \leq 0$ und das FK-Regime für $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 > 0$ identifiziert werden. Wohingegen das IK-Regime instabil gegenüber einer kleinen Abweichung von dem TL-symmetrischen Punkt $\epsilon^f \rightarrow \epsilon^f \pm \delta\epsilon$ ist, so bleibt das FK-Regime stabil, in Übereinstimmung mit den Referenzen [232,233]. Dennoch zeigen die NRG-Rechnungen, dass selbst das FK-Regime instabil wird, sobald ein Tunnelmatrizelement t zwischen den Störstellen oberhalb einer kritischen Größe $t > t_c$ hinzugefügt wird.

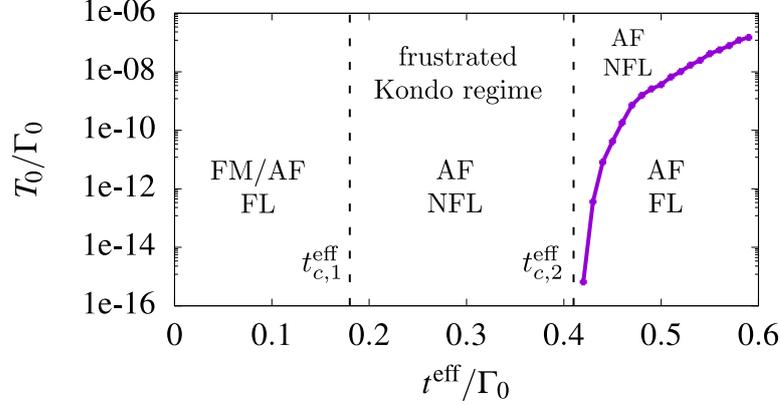


Abbildung 5.5: Phasendiagramm des effektiven Niedrigenergiemodells mit C_3 Symmetrie als Funktion von t^{eff} und mit $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0.2$, $U/\Gamma_0 = 20$, $\epsilon^f/\Gamma_0 = -10$, $D/\Gamma_0 = 10$. Kleine Werte für t^{eff} führen zu einer FM oder schwach AF Wechselwirkung zwischen den Störstellen und zu einem FL FP. Mittlere $t_{c,1}^{\text{eff}} < t^{\text{eff}} < t_{c,2}^{\text{eff}}$ führen zu einer dominierenden AF Wechselwirkung und zu dem NFL FP. Für große $t^{\text{eff}} > t_{c,2}^{\text{eff}}$ zerstört die TL-Asymmetrie den NFL FP auf einer Skala (lila Linie mit Punkten), die exponentiell für $(t^{\text{eff}} - t_{c,2}^{\text{eff}}) \rightarrow 0^+$ verschwindet. Diese Abbildung wurde aus Ref. [240] entnommen.

Dieser Fund hat weitreichende Konsequenzen für den FK-NFL-Fixpunkt, da ein derartiges Tunnelmatrixelement immer dynamisch generiert wird, sobald die Störstellen an das gleiche Leitungsband koppeln [168]. Die Stärke der RKKY-Wechselwirkung und die Stärke der Potentialstreuterme in den Leitungsbändern kann nicht durch unabhängige Parameter behandelt werden, wie es in den Referenzen [232, 233] der Fall ist. In dem hier verwendeten effektiven Niedrigenergiemodell werden der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung und die Potentialstreuterme durch den gleichen Parameter t^{eff} generiert.

Um das Phasendiagramm des effektiven Niedrigenergiemodells mit einer C_3 Symmetrie zu untersuchen, werden die beiden freien Parameter Γ^{off} und t^{eff} betrachtet, welche von dem Real- und dem Imaginärteil der Selbstenergiematrix $\underline{\Delta}(z)$ stammen. Die Verhältnisse U/Γ_0 und $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 > 0$ werden festgelegt, so dass das FK-Regime für eine AF Wechselwirkung zwischen den Störstellen erreicht werden kann. Die Tieftemperaturfixpunkte, welche sich für $U/\Gamma_0 = 20$ und $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0.2$ als Funktion des letzten freien Parameters t^{eff} ergeben, sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

Da ein endliches Γ^{off} für eine FM RKKY-Wechselwirkung verantwortlich ist, ergibt sich für kleine t^{eff} der unabhängige Kondo-Fixpunkt mit einem Singulett-Grundzustand. Die Spin-Spin-Korrelationsfunktion startet mit FM ausgerichteten Spins für $t^{\text{eff}} = 0$ und wird mit anwachsendem t^{eff} reduziert. Kurz bevor der kritische Wert $t_{c,1}^{\text{eff}}$ erreicht wird, ändert diese Korrelationsfunktion ihr Vorzeichen und leichte AF Korrelationen

entstehen. Ab dem kritischen Wert von $t_{c,1}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.18$ dominiert der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung und stabilisiert das FK-Regime mit einer irrationalen Entartung des Grundzustandes, $g = [1/2(5+\sqrt{5})]^{0.5}$, in Übereinstimmung mit Referenz [233]. Nach weiterem Erhöhen von t^{eff} ergibt sich ein zweiter kritischer Wert $t_{c,2}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.41$ an dem der NFL-Fixpunkt instabil wird: Für $t^{\text{eff}} > t_{c,2}^{\text{eff}}$ fließt das System bei mittleren Temperaturen zunächst zu dem instabilen NFL-Fixpunkt, geht aber auf der Tieftemperaturskala T_0 (lila Linie mit Punkten in Abb. 5.5) in einen stabilen FL-Fixpunkt über. Diese Skala T_0 ist über den Punkt definiert, an dem die Entropie den Mittelwert zwischen beiden Fixpunkten erreicht, $S_{\text{imp}}(T_0) = 1/2(S_{\text{imp}}^{\text{FL}} + S_{\text{imp}}^{\text{NFL}})$, und wird in der Nähe des QCPs für $(t^{\text{eff}} - t_{c,2}^{\text{eff}}) \rightarrow 0^+$ exponentiell unterdrückt.

Um ein endliches Intervall für t^{eff} zu finden, in dem das FK-Regime stabil ist, muss die gesamte RKKY-Kopplung, welche sich aus dem FM und AF Anteil zusammensetzt, $K_{\text{RKKY}} = K_{\text{RKKY}}^{\text{FM}} + K_{\text{RKKY}}^{\text{AF}}$, zwei Bedingungen erfüllen: (i) Der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung muss über den FM Anteil dominieren, $K_{\text{RKKY}}^{\text{AF}} > K_{\text{RKKY}}^{\text{FM}}$, und (ii) K_{RKKY} muss größer als die Kondo-Temperatur sein aber darf einen oberen kritischen Wert nicht überschreiten

$$T_K < K_{\text{RKKY}} < K_{\text{RKKY}}^c. \quad (5.29)$$

Ein anwachsender Anteil von $K_{\text{RKKY}}^{\text{AF}}$ ist mit anwachsenden Potentialstreutermen in den Leitungsbändern verbunden, welche das FK-Regime zerstören. Als Konsequenz der oberen Schranke in Gleichung (5.29) ist das FK-Regime mit dem NFL-Fixpunkt vollständig abwesend sobald die Kondo-Temperatur diese Grenze überschreitet, $T_K > K_{\text{RKKY}}^c$.

Die NRG-Rechnungen wurden für zwei weitere Verhältnisse von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 > 0$ durchgeführt und ergeben die gleiche Abfolge an Tieftemperaturfixpunkten. Die zwei kritischen Werte $t_{c,1/2}^{\text{eff}}$ sind in Tabelle 5.1 für alle drei Werte von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0$ und zwei verschiedene Coulomb-Wechselwirkungsstärken U/Γ_0 , mit $\epsilon^f = -U/2$, zusammengefasst. Je größer der Wert von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0$ desto größer ist auch das Intervall $(t_{c,2}^{\text{eff}} - t_{c,1}^{\text{eff}})$ des FK-Regimes, wie anhand von $U/\Gamma_0 = 20$ ersichtlich wird. Da große Werte für Γ^{off} die FM

	$\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0.2$	$\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0.4$	$\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 = 0.6$
$U/\Gamma_0 = 20$	$t_{c,1}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.18$ $t_{c,2}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.41$	$t_{c,1}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.29$ $t_{c,2}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.96$	$t_{c,1}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 0.61$ $t_{c,2}^{\text{eff}}/\Gamma_0 \approx 1.94$
$U/\Gamma_0 = 10$	-	-	-

Tabelle 5.1: Kritische Werte $t_{c,1}^{\text{eff}}$ und $t_{c,2}^{\text{eff}}$ des effektiven Niedrigenergiemodells mit C_3 Symmetrie und TL-symmetrischen Störstellen, für drei verschiedene Werte von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0$ und zwei verschiedene Coulomb-Wechselwirkungen U/Γ_0 . Für $U/\Gamma_0 = 10$ ist das KF Regime mit dem NFL-Fixpunkt für alle betrachteten Verhältnisse von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0$ abwesend.

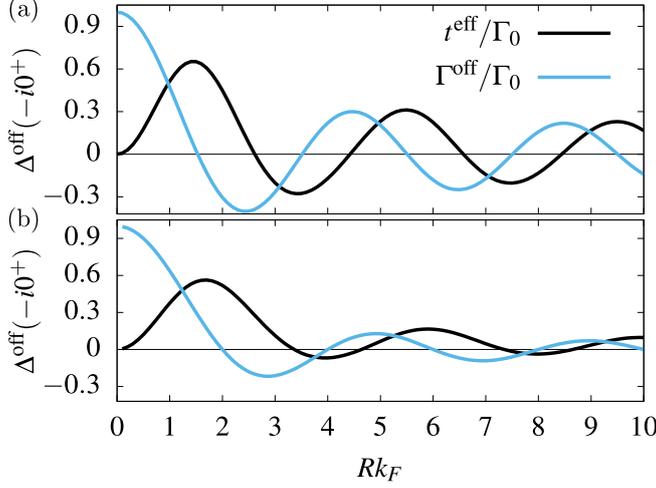


Abbildung 5.6: Effektives Tunnelmatrixelement $t^{\text{eff}} = \text{Re}\Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (schwarze Linie) und $\Gamma^{\text{off}} = \text{Im}\Delta^{\text{off}}(-i0^+)$ (hellblaue Linie) als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F für eine isotrope lineare Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$ in (a) 2d und (b) 3d. Es ist eine deutliche Phasendifferenz zwischen den beiden Größen zu erkennen. Entnommen aus Ref. [240].

RKKY-Wechselwirkung erhöhen, wird ein größeres $t^{\text{eff}} > t_{c,1}^{\text{eff}}$ benötigt, um das stabile FK-Regime zu erreichen.

Für den Fall $U/\Gamma_0 = 10$ ist die Kondo-Temperatur bereits zu groß um Gleichung (5.29) zu erfüllen und das FK-Regime verschwindet für alle Werte von $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0$ aus Tabelle 5.1. Folglich stabilisiert eine kleine Kondo-Temperatur in Kombination mit einem großen Γ^{off} und t^{eff} das FK-Regime über eine große Region in dem Parameterraum.

Allerdings können selbst Γ^{off} und t^{eff} in realen Materialien nicht unabhängig voneinander gewählt werden, da sie aus dem Real- und Imaginärteil der selben komplexen Hybridisierungsmatrix $\underline{\Delta}(-i0^+)$ resultieren. In Abb. 5.6 ist sowohl Γ^{off} (hellblaue Linie) als auch t^{eff} (schwarze Linie) in (a) 2d und in (b) 3d als Funktion des dimensionslosen Abstandes Rk_F und unter Verwendung einer isotropen, linearen Dispersion $\epsilon_{\vec{k}}$ für das Leitungsband abgebildet. Aufgrund der typischen Phasenverschiebung zwischen Γ^{off} und t^{eff} gehören große Werte von t^{eff} in der Regel zu kleinen Werten von Γ^{off} , welche das FK-Regime destabilisieren.

Es ist demnach möglich das KF Regime aus den Referenzen [232,233] mittels des effektiven Niedrigenergiemodells zu realisieren. Dazu wird neben dem C_3 symmetrischen Modell jedoch auch eine kleine Kondo-Temperatur und ein kleiner Abstand $Rk_F \approx 1$ zwischen den Störstellen benötigt, um eine geeignete Kombination an $\Gamma^{\text{off}}/\Gamma_0 > 0$ und $t_{c,1}^{\text{eff}} < t^{\text{eff}} < t_{c,2}^{\text{eff}}$ zu erreichen.

5.3.2 Multistörstellenmodelle auf einer 1d Kette

In diesem Abschnitt werden verschiedene Multistörstellenmodelle diskutiert, indem die NRG auf das effektive Niedrigenergiemodell angewandt wird. Untersucht werden die Tieftemperaturfixpunkte, die Übergangstemperaturen zwischen verschiedenen Fix-

punkten und die Spin-Spin-Korrelationsfunktion für $N_f = 3,4$ und $N_f = 5$ Störstellen. Als Funktion der Füllung des Leitungsbandes und der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung ergeben sich einige Kosterlitz-Thouless artige QCPs, die mit einer Änderung in der Grundzustandsentartung einhergehen. Da die RKKY-Wechselwirkung beziehungsweise die effektiven Tunnelmatrixelemente in einer Dimension am langsamsten mit zunehmender Störstellen-Störstellen Entfernung abfällt, wird ein 1d Substrat betrachtet, so dass magnetische Frustration möglich ist. Es ist zu beachten, dass eines der Hauptergebnisse, nämlich die Existenz von QCPs aufgrund ferromagnetischer Korrelationen zwischen den Störstellen *nicht* auf 1d beschränkt ist. Diese QCPs entstehen aufgrund der Tatsache, dass MIAMs der zweiten Art mit $\text{rang}(\underline{\Gamma}) \leq 2 < N_f$ betrachtet werden, welche in höheren räumlichen Dimensionen ebenfalls existieren, wie in Abschnitt 5.2.4.1 diskutiert wurde. Es wird eine einfache Tight-Binding-Näherung mit Hüpfen zwischen nächsten Nachbarn verwendet, die Dispersion für das metallische 1d Substrat lautet dann $\epsilon_k = -2t \cos(ka) + \epsilon_c$. Für eine ungerade Anzahl an Störstellen wird die Bildung eines Singulett-Zustandes innerhalb des Störstellenclusters vermieden und die Kopplung an die effektiven Leitungsbänder ist immer relevant.

Die Einteilcheneigenschaften sowie die Coulomb-Wechselwirkung der Störstellen werden so gewählt, dass die lokalen Orbitale bei tiefen Temperaturen nahezu einfach besetzt sind, und das induzierte lokale Moment ist den verbleibenden Wechselwirkungen ausgesetzt.

Durch Verschieben des Bandmittelpunktes ϵ_c von $\epsilon_c = 0$ nach $\epsilon_c \rightarrow D = 2t$ nimmt die Füllung des Leitungsbandes ab und der Fermi-Wellenvektor k_f wird reduziert. Dies ändert die Matrixelemente $\Delta_{lm}(-i0^+)$, so dass die Spin-Spin-Korrelationen mit längeren Wellenlängen verbunden sind. Während $\epsilon_c = 0$ einem halb gefüllten Leitungsband entspricht, ergibt sich der Grenzfall eines einzigen Elektrons für $|\epsilon_c| \rightarrow 2t$, welcher von Sigrist u.a. [259] betrachtet und in Abschnitt 5.2.6.2 bereits qualitativ diskutiert wurde. Für diese 1d Multistörstellenprobleme gilt im Allgemeinen $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 2$, bis auf wenige diskrete Werte von ϵ_c , für die $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ gilt.

Drei Punkte sind besonders anzumerken: (i) Derartige Probleme können aufgrund von $\text{rang}(\underline{\Gamma}) \leq 2$ immer mittels einer Zweiband NRG-Rechnung behandelt werden und sind lediglich durch die maximal handhabbare Dimension des Hilbertraums des Störstellenclusters begrenzt. (ii) Der Beitrag des Störstellenclusters [38] zu der Entropie S_{imp} in dem Tieftemperaturfixpunkt ist für den Grenzfall $|\epsilon_c| \rightarrow 2t$ durch $S_{\text{imp}} = k_B \ln(N_f)$ gegeben, in Übereinstimmung mit Sigrist u.a. [259]. (iii) Für $N_f > 2$ entspricht das Modell immer einem MIAM der zweiten Art, welches zu dem Regime II in Abbildung 5.1 gehört.

In diesem Abschnitt werden zunächst dichte Störstellen-Arrays betrachtet, bei denen die korrelierten Orbitale direkt nebeneinander platziert sind, ohne dass ein freies Gitterorbital zwischen ihnen liegt. Für ein nahezu halb gefülltes Leitungsband dominiert in diesem Fall der antiferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung über den ferromagnetischen. Es wird der Effekt von magnetischer Frustration bei mittleren

Bandfüllungen untersucht und QCPs aufgrund ferromagnetischer Korrelationen treten als Funktion der Bandfüllung auf.

Solange nicht anders angemerkt, wird eine Diskretisierung von $\lambda = 3$ gewählt und es werden $N_S = 5000$ Zustände nach jeder Iteration in der NRG-Prozedur behalten.

5.3.2.1 Kosterlitz-Thouless artige quantenkritische Punkte und das Phasendiagramm in dichten Störstellen-Arrays

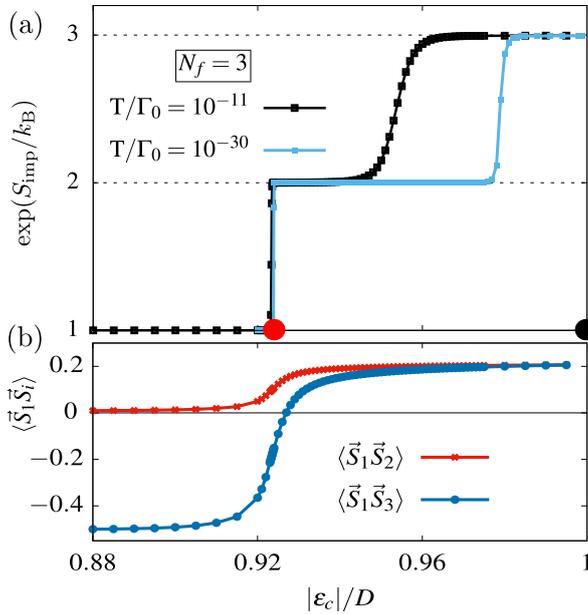


Abbildung 5.7: (a) Beitrag der Störstellen zu der Entropie für $T \rightarrow 0$ als Funktion des Bandmittelpunktes ϵ_c für $N_f = 3$ TL-symmetrische Störstellen und $U/\Gamma_0 = 10$, $\epsilon_i^f = -U/2$ und $D/\Gamma_0 = 10$. Die Punkte auf der x-Achse kennzeichnen die Position eines Kosterlitz-Thouless artigen QCPs. (b) Die zwei Spin-Spin-Korrelationsfunktionen für das gleiche Parameterregime. Die mittlere Störstelle besitzt den Index $i = 2$, die linke und rechte die Indizes $i = 1, 3$. Aufgrund der Paritätssymmetrie gilt $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle = \langle \vec{S}_3 \vec{S}_2 \rangle$. Entnommen aus Ref. [240].

Der Beitrag der Störstellen zu der Entropie S_{imp} ist ein Maß für die Eigenschaften des Fixpunktes und steht für einfache Tieftemperaturfixpunkte im Zusammenhang mit der Entartung g des Grundzustandes, $S_{\text{imp}} = k_B \ln(g)$. Diese effektive Entartung $g = \exp(S_{\text{imp}}/k_B)$ ist in Abbildung 5.7 (a) für $N_f = 3$ TL-symmetrische Störstellen als Funktion von $|\epsilon_c|$ geplottet und zeigt das typische Verhalten für die Modelle, die in diesem Abschnitt untersucht werden. Ausgehend von einem Singulett-Grundzustand mit $g = 1$ erhöht sich die Entartung in ganzzahligen Schritten zu dem maximalen Wert $g = N_f$, welcher für $|\epsilon_c|/D \rightarrow 1$ immer erreicht wird. Die Änderung der Entartung geht mit einem Kosterlitz-Thouless artigen quantenkritischen Punkt einher, wie später noch gezeigt wird.

In Abbildung 5.7 ist nur das Parameterregime nahe der Bandkanten, für die bei diesem Modell die Änderungen in der Entropie auftreten, abgebildet. Um die Physik der verschiedenen Quantenphasen in diesem Regime zu verstehen, sind in Abbildung

5.7 (b) die beiden unterschiedlichen Spin-Spin-Korrelationsfunktionen geplottet (alle anderen Spin-Spin-Korrelationsfunktionen ergeben sich aus der Paritätssymmetrie des Modells).

In der Phase mit einem Singulett-Grundzustand, $g = 1$, sind die Spins der beiden äußeren Störstellen antiparallel ausgerichtet und bilden ein Singulett, welches von dem restlichen System entkoppelt. Der zentrale Spin ist mit den beiden äußeren unkorreliert und wird mittels des Kondo-Effektes von den Leitungsbandelektronen abgeschirmt. Die Bildung eines Singuletts des gesamten Hamiltonoperators beinhaltet zwei Komponenten, die AF RKKY-Wechselwirkung zwischen den beiden äußeren Störstellen in Form der effektiven Tunnelmatrixelemente sowie den Kondo-Effekt des zentralen korrelierten Orbitals mit dem Leitungsband in dem geraden Unterraum.

Der QCP befindet sich an dem roten Punkt, der auf die horizontale Achse in Abbildung 5.7(a) hinzugefügt wurde: An diesem Punkt springt die Entropie $S_{\text{imp}}(T \rightarrow 0)$ auf $k_B \ln(2)$ und kennzeichnet damit einen zweifach entarteten Grundzustand in der Phase rechts von dem roten Punkt. Die Spin-Spin-Korrelationsfunktion, welche die Physik des neuen Grundzustandes veranschaulicht, besitzt an dieser Stelle einen kontinuierlichen Übergang. Die Spin-Spin-Korrelation zwischen nächsten Nachbarn (rot in Abb. 5.7(b)) steigt von unkorreliert zu einer endlichen ferromagnetischen Korrelation an. Gleichzeitig ändert sich die Korrelation zwischen den übernächsten Nachbarn in der gleichen Größenordnung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Vorstellung, dass die Reduktion von k_F zu einer veränderten RKKY-Wechselwirkung führt und so eventuell das Vorzeichen von AF nach FM wechselt. In dieser Phase sind demnach alle drei lokalen Momente des korrelierten Störstellenclusters ferromagnetisch gekoppelt und bilden gemeinsam einen großen $I = 3/2$ Gesamtspin an dem instabilen LM-Fixpunkt. Da aufgrund von $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 2$ lediglich zwei Leitungsbänder zur Verfügung stehen, ergibt sich ein unvollständig abgeschirmter Kondo-Fixpunkt. Es ist ein zweistufiger Abschirmprozess zu beobachten, welcher den $I = 3/2$ lokalen Spin auf $I = 1/2$ abschirmt. Das ist konsistent mit der residuellen Entropie eines entkoppelten Dubletts in dem stabilen Tieftemperaturfixpunkt.

An der Stelle $|\epsilon_c|/D = 1$ ändert sich der Rang der Γ -Matrix auf $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$, so dass nur noch ein effektives Leitungsband an den großen $I = 3/2$ -Spin, der sich aufgrund der ferromagnetischen Kopplung in dem instabilen LM-Fixpunkt ergibt, ankoppelt. Es kann nur noch ein Spin-1/2 Freiheitsgrad durch den Kondo-Effekt kompensiert werden, was zu einer residuellen Entropie von $S_{\text{imp}}(T \rightarrow 0)/k_B = \ln(3)$ führt.

Die schwarze Kurve in Abbildung 5.7 (a) lässt vermuten, dass dieser Übergang bei einem Wert $|\epsilon_c|/D < 1$ stattfindet, was jedoch ein Artefakt der endlichen Temperatur von $T/\Gamma_0 = 10^{-10}$ in den NRG-Rechnungen ist. Wird die Anzahl der NRG Iterationen erhöht, was einer niedrigen Temperatur für das Endergebnis entspricht, so verschiebt sich der Übergang in Richtung von $|\epsilon_c|/D = 1$, wie die hellblaue Kurve in Abbildung 5.7 (a) demonstriert. In der unmittelbaren Nähe des Punktes $|\epsilon_c|/D = 1$, an dem $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ gilt, ist einer der beiden Eigenwerte der Ladungsfluktuationmatrix

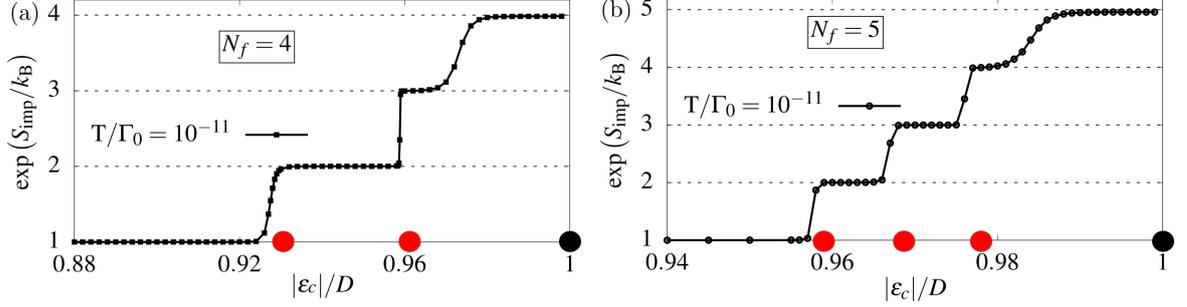


Abbildung 5.8: S_{imp} als Funktion von $|\epsilon_c|/D$ für (a) $N_f = 4$ und (b) $N_f = 5$ TL-symmetrische Störstellen mit $U/\Gamma_0 = 10$ und eine Temperatur von $T/\Gamma_0 = 10^{-11}$. Für $N_f = 4$ ergeben sich drei Regionen und drei quantenkritische Punkte, für $N_f = 5$ sind vier Regionen, die durch einen Kosterlitz-Thouless artigen QCP getrennt sind, zu sehen. Entnommen aus Ref. [240]

sehr klein. Da dieser Eigenwert der Kopplung an eines der effektiven Leitungsbänder entspricht, führt das zu einer exponentiell unterdrückten Kondo-Skala $T_L(\epsilon_c)$, welche den Übergang von dem instabilen Fixpunkt mit $I = 1$ zu dem stabilen Fixpunkt mit $I = 1/2$ bestimmt. Um die Entropie des stabilen Tieftemperaturfixpunktes mit $I = 1/2$ und $S_{\text{imp}} = k_B \ln(2)$ zu erreichen muss $T \ll T_L(\epsilon_c)$ gelten. Aufgrund dieser Argumentation und der NRG-Ergebnisse kann geschlossen werden, dass

$$\lim_{|\epsilon_c| \rightarrow D} T_L(\epsilon_c) = 0 \quad (5.30)$$

gilt. Der kritische Punkt liegt daher (i) an der Stelle $|\epsilon_c|/D = 1$ und (ii) ist vom Kosterlitz-Thouless Typ, weil die entsprechende Energieskala exponentiell wie $T_L(\epsilon_c) \propto \exp(A/\sqrt{D - |\epsilon_c|})$, mit dem anzupassenden Parameter A , verschwindet.

Die Analyse der Tieftemperaturfixpunkte für die 1d Multistörstellenmodelle mit $N_f = 4$ und $N_f = 5$ ergeben ein ähnliches Bild, wie in Abbildung 5.8 gezeigt wird. Für ein halb gefülltes Leitungsband verschwindet die Entropie $S_{\text{imp}}(T \rightarrow 0)$ in dem stabilen Fixpunkt immer, was als Singulett-Zustand interpretiert werden kann. Für den Grenzfall $|\epsilon_c| \rightarrow D$ wird die Vorhersage von Sigrist u.a. [259, 261] selbst für eine endliche Anzahl an Störstellen erfüllt. Ein instabiler LM-Fixpunkt mit $I = N_f/2$ -Spin entsteht durch die FM RKKY-Wechselwirkung, welcher anschließend mittels des Kondo-Effekts auf einen $I = (N_f - 1)/2$ -Spin in dem stabilen Tieftemperaturfixpunkt reduziert wird. Aufgrund von $\text{rank}(\underline{\Gamma}) = 1$ für $|\epsilon_c|/D = 1$ koppelt nur ein effektives Leitungsband an den Störstellencluster und führt damit zu einer Entropie von $S_{\text{imp}} = k_B \ln(N_f)$, unabhängig von N_f . Die Entartung g des Grundzustandes steigt in ganzzahligen Schritten von $g = 1$ nach $g = N_f$ und die korrespondierenden QCPs sind vom KT Typ.

In jeder der Phasen richtet sich ein weiterer effektiver Spin, der sich aus einer Linearkombination der lokalen Momente im Realraum ergibt, ferromagnetisch mit den

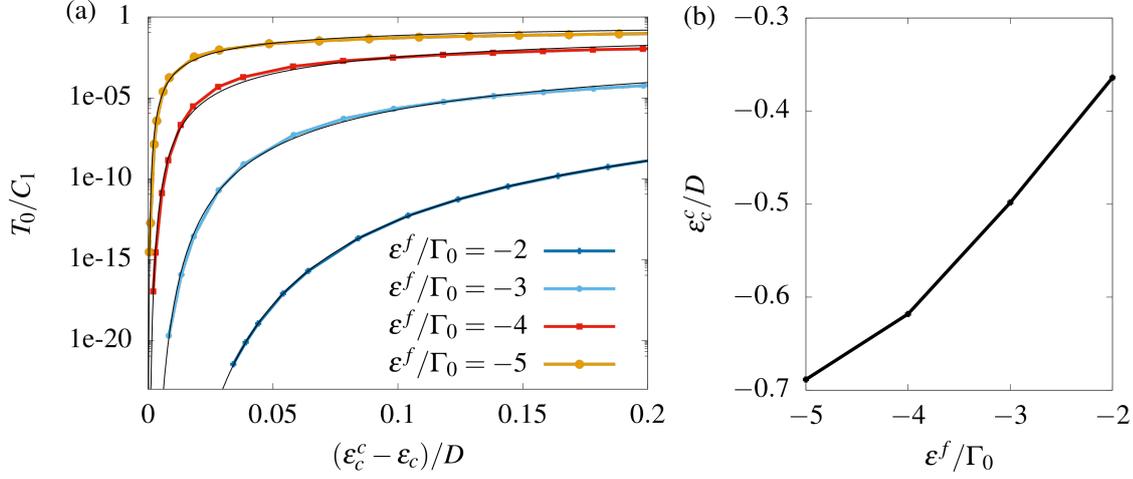


Abbildung 5.9: (a) Tieftemperaturskala T_0 , auf der das System in den Singulett-Grundzustand übergeht als Funktion des Bandmittelpunktes ϵ_c , für $N_f = 3$ TL-asymmetrisch Störstellen mit $U/\Gamma_0 = 50, D/\Gamma_0 = 10$ und verschiedene Werte für ϵ^f . (b) Der kritische Wert ϵ_c^c , mit $T_0(\epsilon_c^c) = 0$, als Funktion von ϵ^f . Entnommen aus Ref. [240]

übrigen aus. Das Selbstabschirmen der Störstellenspins mittels der RKKY vermittelten Wechselwirkung wird immer weniger effektiv, da der ferromagnetische Anteil dieser Wechselwirkung für geringe Bandfüllungen zu dominieren beginnt. Die effektiven Tunnelmatrixelemente $\Re\Delta_{lm}(\epsilon_c)$ erreichen an den Bandkanten zwar selbst ihren maximalen Wert, gleichzeitig divergiert in 1d jedoch die Zustandsdichte an den Bandkanten, so dass die relative Stärke der Tunnelmatrixelemente gegen Null geht, $\Re\Delta_{lm}(\epsilon_c)/\Gamma_0 \rightarrow 0$ für $|\epsilon_c| \rightarrow D$. Da der ferromagnetische Anteil der RKKY-Wechselwirkung durch die Asymmetrie der Eigenwerte der Ladungsfluktuationsmatrix getrieben wird [139, 168] und somit unabhängig von dem Wert von Γ_0 ist, verbleibt lediglich dieser Anteil.

Es gilt immer noch zu zeigen, dass es sich bei den Übergängen zwischen den verschiedenen Phasen in den Abb. 5.7(a) und Abb. 5.8 tatsächlich um Kosterlitz-Thouless artige QCPs handelt, welche als rote Punkte auf der x-Achse gekennzeichnet sind.

Stellvertretend für alle Modelle wird dazu das MIAM mit $N_f = 3$ Störstellen untersucht. Die Energieskala $T_0(\epsilon_c)$, auf der das System in den Singulett-Grundzustand übergeht, wurde für verschiedene Werte von ϵ^f und festes $U/\Gamma_0 = 50$, unter Verwendung der NRG berechnet. Diese Parameter wurden gewählt, um zu demonstrieren, dass der Phasenübergang nicht von der TL-Symmetrie abhängig ist, und dass der kritische Wert ϵ_c^c stark von dem Grad der TL-Asymmetrie des Störstellenclusters abhängt. In Ce zum Beispiel, fluktuiert die Besetzung der 4f-Schale zwischen null und eins, so dass der Limes $U \rightarrow \infty$ erfolgreich angewandt werden konnte [262–264], um die grundlegenden Eigenschaften derartiger Systeme zu verstehen.

Die Energieskala $T_0(\epsilon_c)$ wird anhand des Übergangs von dem letzten instabilen LM-Fixpunkt zu dem stabilen Singulett-Grundzustand definiert, wenn $S_{\text{imp}}(T)$ genau den Mittelpunkt zwischen beiden Werten der Entropie erreicht:

$$S_{\text{imp}}(T_0) = \frac{1}{2}(S_{\text{imp}}^{\text{LM}} + S_{\text{imp}}(T = 0)). \quad (5.31)$$

Die auf diese Weise erhaltene Kurve für $T_0(\epsilon_c)$ wurde, nahe an dem Phasenübergang, an die exponentielle Funktion

$$T_0(\epsilon_c) = C_1 e^{\frac{C_2}{\sqrt{\epsilon_c^c - \epsilon_c}}} \quad (5.32)$$

angepasst, so dass der kritische Punkt ϵ_c^c extrahiert werden konnte. Die NRG-Daten für $T_0(\epsilon_c)/C_1$ sind in Abbildung 5.9 (a) als Funktion von $(\epsilon_c^c - \epsilon_c)/D$ zusammen mit den angepassten Kurven aus Gleichung (5.32) (schwarze dünne Linien) dargestellt. Die hervorragende Übereinstimmung der NRG-Daten mit der analytischen Funktion für einen KT QCP demonstriert, dass es sich bei den Punkten auf der horizontalen Achse in den Abbildungen 5.7 (a) und 5.8 tatsächlich um QCPs der KT Universalitätsklasse handelt.

Die Abhängigkeit des kritischen Wertes ϵ_c^c von dem Grad der TL-Asymmetrie ist in Abbildung 5.9 (b) veranschaulicht. Mit zunehmendem ϵ^f , von $\epsilon^f/\Gamma_0 = -5$ nach $\epsilon^f/\Gamma_0 = -2$, wird ϵ_c^c signifikant reduziert. In Systemen mit starker TL-Asymmetrie und großen N_f kann ein derartiger QCP daher eine mögliche Ursache für die Realisierung verschiedener Phasen darstellen.

5.3.2.2 Die Rolle von magnetischer Frustration in der Phase mit Singulett-Grundzustand

Nachdem eine schrittweise Erhöhung der Entartung g des Grundzustandes für geringe Elektronen- oder Loch-Füllungen $|\epsilon_c|/D \rightarrow 1$ untersucht wurde, wird nun der Fokus auf das größte Intervall in dem ϵ_c Parameterraum gerichtet. Dieses Regime ist durch eine verschwindende Entropie $S_{\text{imp}}(T \rightarrow 0) = 0$ gekennzeichnet, was einem Singulett-Grundzustand entspricht.

Die Vorstellung einer Konkurrenz zwischen dem Abschirmen aufgrund von der AF RKKY-Wechselwirkung und dem Kondo-Effekt wurde für das TIAM etabliert [139]. In diesem MIAM der ersten Art gibt es immer ausreichend Leitungsbandkanäle, um alle lokalen Momente vollständig mittels des Kondo-Effektes abzuschirmen. Für $N_f > 2$ und $\text{rang}(\underline{\Gamma}) < N_f$ ändert sich die Topologie des Modells und ein derartiges Szenario ist nicht mehr möglich. Aufgrund der reduzierten Anzahl an effektiven Leitungsbandern, wird die Konkurrenz zwischen dem Kondo-Effekt und der RKKY-Kopplung weniger wichtig, da ohnehin nicht alle lokalen Momente mittels des Kondo-Effektes kompensiert werden können. Für periodische Systeme zeigt Gleichung (5.15), dass der Rang der

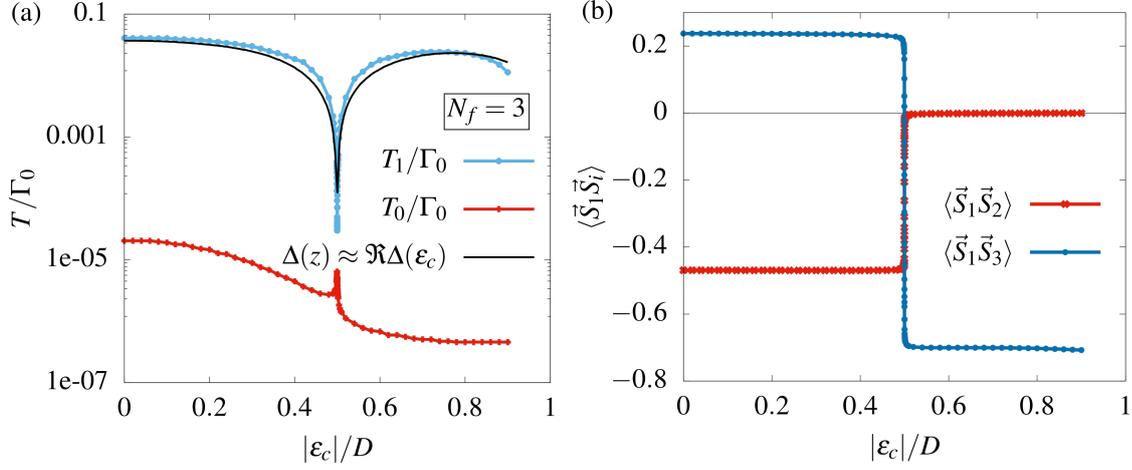


Abbildung 5.10: (a) Die zwei Energieskalen T_0 und T_1 als Funktion von ϵ_c für $N_f = 3$ Störstellen. T_1 (blau) kennzeichnet die Übergangstemperatur, auf der der letzte instabile LM-Fixpunkt mit Gesamtspin $S = 1/2$ erreicht wird. T_0 (rot) beschreibt die Übergangstemperatur von dem letzten instabilen LM-Fixpunkt zu dem stabilen Singulett-Grundzustand. Die Übergangstemperatur T_1 für das effektive Modell ohne Kopplungen an die effektiven Bäder ist als schwarze Linie dargestellt. (b) Die Spin-Spin-Korrelationsfunktionen $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_2 \rangle$ und $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_3 \rangle$ aufgetragen gegen ϵ_c für eine Temperatur $T < T_0$. Die Parameter der Störstellen sind TL-symmetrisch gewählt, mit $U/\Gamma_0 = 30, \epsilon_i^f = -U/2$ und $D/\Gamma_0 = 10$. Entnommen aus Ref. [240]

Ladungsfluktuationenmatrix $\underline{\Gamma}$ von der Ordnung der \vec{k} -Punkte auf der Fermi-Fläche ist und demnach viel kleiner als die Anzahl N_f an Störstellen.

Zunächst wird das MIAM mit $N_f = 3$ betrachtet und die beiden Tieftemperaturskalene, welche den Übergang von den instabilen Fixpunkten zu dem stabilen $S_{\text{imp}} = 0$ beschreiben, mittels der NRG berechnet. $T_1(\epsilon_c)$ bezeichnet die Übergangstemperatur zu dem letzten instabilen $S = 1/2$ LM-Fixpunkt und $T_0(\epsilon_c)$ charakterisiert den Übergang in den stabilen Tieftemperaturfixpunkt. Die Temperatur T_0 ersetzt die Kondo-Temperatur T_K in dem SIAM, weil sie mit dem Kondo-Effekt assoziiert werden kann.

Die Ergebnisse für T_1 und T_0 sind in Abbildung 5.10(a) als Funktion von $|\epsilon_c|/D$ und unter Verwendung von TL-symmetrischen Störstellen mit $U/\Gamma_0 = 30$ und $D/\Gamma_0 = 10$ dargestellt. Beide Übergangstemperaturen ändern sich kontinuierlich mit ϵ_c , doch es entsteht eine Spitze bei $|\epsilon_c|/D = 0.5$. T_0 bleibt über das gesamte Parameterregime bis ungefähr $|\epsilon_c|/D \approx 0.945$ endlich, wo der KT artige Phasenübergang zu einem stabilen Fixpunkt mit $S_{\text{imp}}/k_B = \ln(2)$ stattfindet, welcher in dem vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Die grundsätzliche Abnahme von $T_0(\epsilon_c)$ mit anwachsendem $|\epsilon_c|$ ist auf die Änderungen der effektiven Kopplungen Γ_n zurückzuführen: Die Kopplung an das relevante Orbital, welches an dem Kondo-Effekt beteiligt ist, nimmt mit anwachsendem

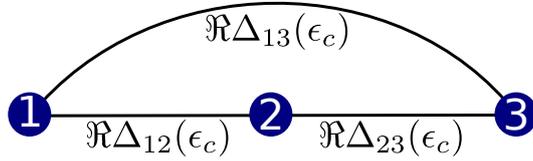


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des effektiven Modells ohne Ankopplung an die effektiven Leitungsbänder. Entnommen aus Ref. [240]

$|\epsilon_c|$ ab.

Die Spin-Spin-Korrelationsfunktion in Abb. 5.10(b), welche für den stabilen Tieftemperaturfixpunkt berechnet wurde, zeigt, dass sich zwei verschiedene Regionen ergeben. Für kleine Werte $|\epsilon_c|/D$ sind die Spins nächster Nachbarn antiferromagnetisch korreliert, während die beiden äußeren lokalen Momente FM ausgerichtet sind. Die Spin-Spin-Korrelationsfunktion deutet an, dass die drei lokalen Momente aufgrund der RKKY-Wechselwirkung zusammen immer einen Spin $S = 1/2$ Zustand bilden. Dieses wird auf der Skala T_1 erreicht. Eines der beiden effektiven Leitungsbänder ist ausreichend, um den verbleibenden Spin $S = 1/2$, welcher über alle Störstellen verteilt ist, abzuschirmen. Das geschieht auf der Skala T_0 , wo die von den Störstellen induzierte Entropie verschwindet. Für $0.5 < |\epsilon_c|/D$ bilden die beiden äußeren Spins ein Singulett, während das mittlere lokale Moment durch den Kondo-Effekt kompensiert wird.

Um die Spitzen der Energieskalen $T_{0/1}$ bei etwa $|\epsilon_c|/D \approx 0.5$ zu verstehen, wurde der effektive, lokale Dreistörstellencluster, welcher sich durch Entkoppeln von den Leitungsbändern $\Gamma_n = 0$ ergibt, mittels exakter Diagonalisierung gelöst. Die Übergangstemperatur die sich auf diese Weise aus der temperaturabhängigen Entropie $S_{\text{imp}}(T)$ als Übergang zu dem stabilen Fixpunkt ergibt, ist in Abbildung 5.10 (a) als dünne schwarze Linie hinzugefügt worden und stimmt mit der NRG-Skala T_1 sehr gut überein. An der Spitze verschwindet diese Übergangstemperatur des entkoppelten Clusters jedoch: Ein Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei zweifach entarteten Cluster-Grundzuständen entsteht und die jeweiligen Phasen sind durch unterschiedliche Spin-Spin-Korrelationen charakterisiert. Der kritische Punkt, an dem der Phasenübergang stattfindet, definiert den Punkt maximaler magnetischer Frustration in dem System.

Die Natur dieser lokalen Grundzustände kann unter Betrachtung der effektiven Tunnelmatrixelemente in dem abgebildeten Modell verstanden werden. Der entkoppelte Störstellencluster, welcher sich durch das Vernachlässigen der Kopplungen an die Leitungsbänder ergibt, ist in Abbildung 5.11 schematisch veranschaulicht.

Wenn nur $\Re\Delta_{13}(\epsilon_c)$ berücksichtigt wird, entstehen aus den Orbitalen 1 und 3 zwei neue, molekulare Orbitale mit gerader und ungerader Parität. Das effektive Orbital mit gerader Parität koppelt nun zusätzlich über $\Re\Delta_{12}(\epsilon_c)$ und $\Re\Delta_{23}(\epsilon_c)$ an das Orbital 2, welches ausschließlich in dem Unterraum mit gerader Parität lebt, so dass sich zwei neue Orbitale mit gerader Parität ergeben. Nun werden diese Orbitale mit drei Elek-

tronen befüllt. Für $|\epsilon_c|/D < 0.5$ dominiert die Aufspaltung der geraden Orbitale durch $\Re\Delta_{12}(\epsilon_c)$ und $\Re\Delta_{23}(\epsilon_c)$, woraufhin eines dieser Orbitale doppelt und das andere nicht besetzt wird. Das dritte Elektron befindet sich in dem Orbital mit ungerader Parität, weshalb das lokale Moment in dem Realraum auf den äußeren beiden Störstellen 1 und 3 lokalisiert ist. Für $|\epsilon_c|/D > 0.5$ dominiert $\Re\Delta_{13}(\epsilon_c)$ und das Orbital mit ungerader Parität ist entweder doppelt oder nicht besetzt (abhängig von dem Vorzeichen von $\Re\Delta_{13}(\epsilon_c)$). Dieser Singulett-Zustand entspricht einer starken AF Korrelation $\langle \vec{S}_1 \vec{S}_3 \rangle$ in diesem Regime. Das lokale Moment befindet sich in diesem Fall in den Orbitalen mit gerader Parität und ist daher mehr in der Mitte, auf dem Orbital 2, lokalisiert.

An dem Entartungspunkt sind alle effektiven Tunnelmatrixelemente in Abbildung 5.11 betragsmäßig gleich groß und verursachen eine maximal magnetische Frustration. Ein Phasenübergang zwischen den beiden Dublett-Grundzuständen mit unterschiedlicher Parität entsteht und genau an dem Entartungspunkt bildet sich ein vierfach-entarteter Cluster-Grundzustand. Obwohl die Geometrie des Clusters in dem Realraum einer kurzen Kette aus den drei Störstellen entspricht, verursachen die effektiven Tunnelmatrixelemente, welche die AF RKKY-Wechselwirkung generieren, einen Trimer mit entarteten AF Heisenberg Kopplungen, welche in den Referenzen [232, 234, 265] untersucht werden. Der Unterschied liegt in der Anzahl an Leitungsbändern die an den Störstellencluster koppeln. Während in den Referenzen [232, 234] ein MIAM erster Art behandelt wird, wie in Abschnitt 5.3.1 diskutiert wurde, handelt es sich in diesem Fall um ein MIAM der zweiten Art.

Dieses lokale Bild erklärt auch die Änderung der Spin-Spin-Korrelationsfunktion in Abbildung 5.10 (b) für das vollständige Problem mit den Kopplungen an die effektiven Bänder. Für $|\epsilon_c|/D > 0.5$ wird das zentrale lokale Moment durch den Kondo-Effekt abgeschirmt und die Spin-Spin-Korrelationen mit den nächsten Nachbarn ist unterdrückt.

Da in dem vollen Problem beide Dubletts, das mit gerader und das mit ungerader Parität, an ein effektives Leitungsband koppeln ($\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 2$), können beide lokalen Momente für $T \rightarrow 0$ immer durch den Kondo-Effekt vollständig abgeschirmt werden. Wenn die Kopplungen der beiden entarteten Dubletts an die jeweiligen Bänder exakt gleich groß sind, entsteht für ein TL-symmetrisches System ein zweifach entarteter, spinkompensierter Grundzustand (Grundzustand mit Isospin). In Referenz [232] führt die Ankopplung dieses Isospin-Zustandes an ein weiteres Leitungsband zu dem "Isospin-Kondo-Regime" mit einem NFL-Fixpunkt. Wie in Referenz [232] und in Abschnitt 5.3.1 jedoch bereits diskutiert wurde, ist der Isospin-Zustand instabil gegenüber einer Brechung der TL-Symmetrie, welche in dem hier betrachteten Fall aufgrund von $\Re\Delta_{lm} \neq 0$ nie erhalten ist, so dass sich selbst für den Fall symmetrischer Kopplungen immer ein Singulett-Grundzustand mit FL-Fixpunkt ergibt.

Im Allgemeinen besitzt das effektive Niedrigenergiemodell jedoch nicht mal die C_3 Symmetrie, was zu einer asymmetrischen Ankopplung der Dubletts mit unterschiedlicher Parität an die effektiven Leitungsbänder führt. Die Entartung des Cluster-

Grundzustandes wird durch die asymmetrischen Kopplungen an die beiden Leitungsbänder aufgehoben. Die Aufspaltung der Energieniveaus wird jedoch dynamisch durch den RG-Prozess generiert und ist klein. Aus diesem Grund wird kein zweistufiger Abschirmungsprozess beobachtet: An dem Entartungspunkt $\Re\Delta_{12}(\epsilon_c) = \Re\Delta_{13}(\epsilon_c)$ gibt es nur eine Energieskala T_0 die den Übergang von dem instabilen LM-Fixpunkt mit $S_{\text{imp}} = k_B \ln(4)$ zu dem stabilen Singulett-Fixpunkt mit $S_{\text{imp}} = 0$ beschreibt. Sobald die Temperatur T_0 erreicht wird, wird die größere der beiden Kopplungen an das Leitungsband relevant, die Entartung der Dubletts wird aufgehoben und das energetisch tieferliegende Dublett wird mittels des Kondo-Effektes abgeschirmt. Auch wenn zwei Leitungsbänder an den Störstellencluster ankoppeln, so reicht ein einziges (das mit dem größten Eigenwert Γ_n) aus, um den stabilen Singulett-Grundzustand zu erreichen.

Genau an dem Entartungspunkt ist die Definition der Energieskala T_1 obsolet, da ein direkter Übergang von dem vierfach entarteten LM-Fixpunkt zu dem stabilen Singulett-Fixpunkt beobachtet wird. Aus diesem Grund gibt es keinen weiteren QCP in dem Phasendiagramm des 1d Dreistörstellenproblems.

Während die Skala T_0 aufgrund der sich ändernden Eigenwerte Γ_n mit zunehmenden $|\epsilon_c|/D$ selbst abnimmt, führen die zunehmenden magnetischen Fluktuationen in der Nähe des Entartungspunktes zu einer ansteigenden Skala T_0 . Die Zunahme der magnetischen Fluktuationen ist durch die adiabatische Änderung der Spin-Spin-Korrelation in Abbildung 5.10 (b) gekennzeichnet.

In Abbildung 5.12 sind die die Energieskalen (a) T_1 und (b) T_0 für den bereits diskutierten lokal TL-symmetrischen Fall $\epsilon_f = -U/2$ (schwarze Linien) und für lokal TL-asymmetrische Störstellen $U/\Gamma_0 = 50$, $\epsilon_f\Gamma_0 = -15$ (hellblaue Linien) abgebildet. Während die Skalen $T_{1/0}(\epsilon_c)$ für TL-symmetrische Störstellen ebenfalls symmetrisch bezüglich der Elektronen- und Lochfüllung des Leitungsbandes sind, so verschieben sich diese Energieskalen für TL-asymmetrische Störstellen. Die lokale TL-Asymmetrie generiert zusätzliche Potentialstreuterme in dem Leitungsband, welche die RKKY-Wechselwirkung modifizieren und damit den Punkt der maximalen magnetischen Frustration verschieben.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für $N_f = 5$ Störstellen in dem $S_{\text{imp}} = 0$ Regime, wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist. Für eine gerade Anzahl N_f ist eine Singulett-Bildung innerhalb des Störstellenclusters möglich, ohne dass dieser an die effektiven Leitungsbänder koppelt. Für ungerade N_f hingegen ist das Zusammenspiel von RKKY-Wechselwirkung und Kondo-Effekt immer nötig, um den stabilen Fixpunkt zu erreichen. Die kontinuierliche Änderung in den Energieskalen $T_0(\epsilon_c)$ und $T_1(\epsilon_c)$ ist gut zu erkennen, jetzt allerdings mit vier Spitzen anstelle einer einzigen für $N_f = 3$.

Da der Gesamtspin in dem Modell eine Erhaltungsgröße definiert, können die Eigenzustände des effektiven Störstellenclusters durch den Gesamtdrehimpuls klassifiziert werden. Die Tunnelmatrixelemente $\Re\Delta_{ij}(\epsilon_c)$ erzeugen eine AF Wechselwirkung zwischen den Spins, so dass sich der Cluster-Grundzustand in dem Unterraum mit dem geringsten Gesamtdrehimpuls befindet. Werden die $N_f = 5$ lokalen Spin-1/2 Momente ad-

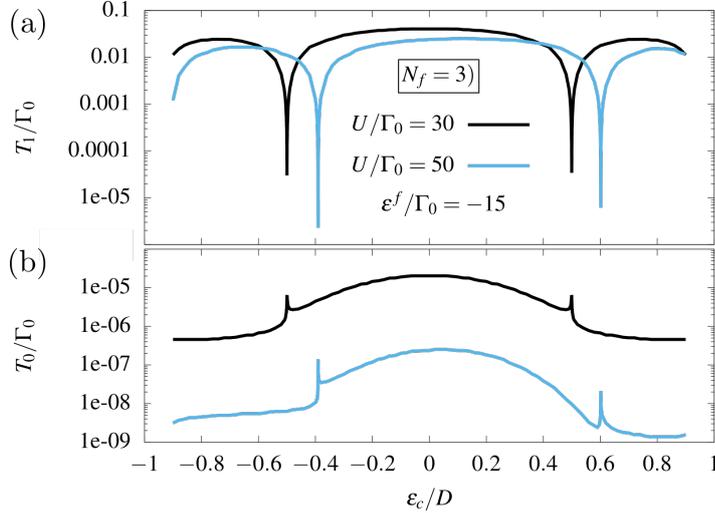


Abbildung 5.12: Tieftemperaturskalen (a) T_1 und (b) T_0 für $N_f = 3$ Störstellen als Funktion von ϵ_c . Die schwarzen Kurven entsprechen der blauen und roten Kurve aus Abb. 5.10 für TL-symmetrische Störstellen mit $U/\Gamma_0 = 30$ und $\epsilon^f/\Gamma_0 = -15$. Die blauen Kurven wurden für TL-asymmetrische Störstellen mit $U/\Gamma_0 = 50$ und $\epsilon^f/\Gamma_0 = -15$ berechnet.

diert, so ergeben sich fünf $J = 1/2$ Multiplets. Durch eine Veränderung der Bandfüllung ϵ_c ändern sich die effektiven Tunnelmatrixelemente und damit das Energiespektrum der fünf $J = 1/2$ Eigenzustände, so dass sich die Natur des Cluster-Grundzustandes innerhalb des $J = 1/2$ Unterraumes ebenfalls ändern kann. Die schwarze Linie für T_1 , welche in Abb. 5.13 ebenfalls zu sehen ist, wurde mittels des effektiven Störstellenclusters berechnet, welcher die Coulomb-Wechselwirkung beinhaltet, die Ankopplung an die effektiven Bänder jedoch vernachlässigt.

Die Berechnung von T_1 für den effektiven Störstellencluster demonstriert, dass die Spitzen in dem vollen Modell mit einer Änderung des Cluster-Grundzustandes in dem instabilen LM-Regime assoziiert werden können. Es ist jedoch zu beachten, dass die Skala T_1 für den Störstellencluster an den Entartungspunkten vollständig verschwindet und ein Phasenübergang erster Ordnung stattfindet. Dieses vollständige Verschwinden der Skala ist in Abbildung 5.13 nicht sichtbar, weil dafür aufgrund der logarithmischen Skalierung eine extrem hohe Auflösung in der Nähe des Entartungspunktes nötig ist.

Durch die fünf unterschiedlichen $J = 1/2$ Multiplets entstehen vier Entartungspunkte innerhalb des effektiven Störstellenclusters. An jedem dieser Entartungspunkte koppeln die zwei Dubletts mit der niedrigsten Energie asymmetrisch an die zwei effektiven Leitungsbänder, was zu einer dynamischen Aufhebung dieser Entartung führt, wie für den Fall $N_f = 3$ bereits diskutiert wurde. Auch in diesem Fall ist ein einziges Leitungsbänder ausreichend, um das Cluster-Multiplet mit Entropie $S_{\text{imp}} = k_B \ln(4)$ auf der Übergangstemperatur T_0 abzuschirmen und die Definition von T_1 exakt an dem Entartungspunkt ist obsolet. Auch in diesem Fall führen Quantenfluktuationen in der Nähe des Entartungspunktes zu einer Erhöhung von T_0 .

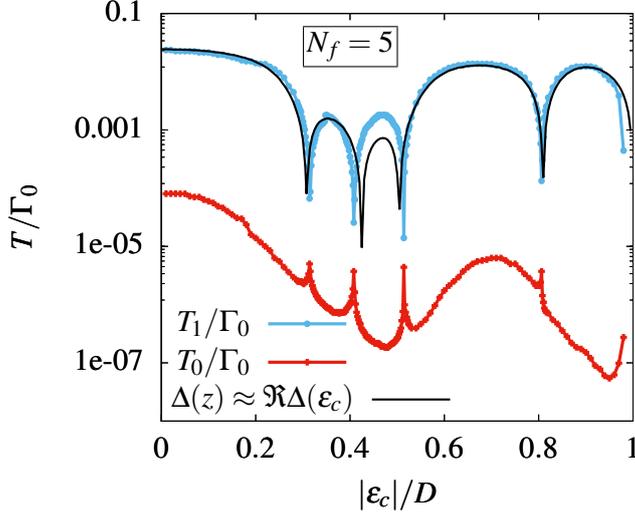


Abbildung 5.13: Die beiden Energieskalen T_0 und T_1 als Funktion von ϵ_c für $N_f = 5$ Störstellen. T_1 (blau) kennzeichnet die Übergangstemperatur auf der der letzte instabile LM-Fixpunkt erreicht wird. T_0 (rot) die Übergangstemperatur von dem letzten instabilen LM-Fixpunkt zu dem stabilen Singulett-Grundzustand. Die Übergangstemperatur T_1 für das Modell ohne Kopplung an die effektiven Bänder ist als schwarze Linie dargestellt. Die Parameter entsprechen denen aus Abb. 5.10. Entnommen aus Ref. [240].

5.3.2.3 Kosterlitz-Thouless artige quantenkritische Punkte und das Phasendiagramm in verdünnten Störstellen-Arrays

In dichten Störstellen-Arrays, bei denen die korrelierten Orbitale direkt nebeneinander platziert sind, dominiert typischerweise der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung zwischen den Störstellen, wenn das Leitungsband nahezu halb gefüllt ist. Um qualitativ das Verhalten von ferromagnetischen HF Materialien [218–226, 230, 231] zu modellieren, werden in diesem Abschnitt daher verdünnte Konfigurationen der Störstellen betrachtet, welche bereits in Abschnitt 5.2.6.2 diskutiert wurden und schematisch in Abbildung 5.4 dargestellt sind. In diesem Fall hybridisieren die korrelierten Orbitale ausschließlich mit den Wannier Orbitalen eines der beiden Untergitter. In Abschnitt 5.2.6.2 wurde der ferromagnetische Grundzustand bei Halbfüllung, $\epsilon_c = 0$, welcher mittels der DMRG berechnet wurde [151, 238, 257, 258], auf die Abwesenheit der effektiven Tunnelmatrixelemente, $\Re\Delta(\epsilon_c = 0) = 0$, und $\text{rang}(\underline{\Gamma}) < N_f$ zurückgeführt.

Im nichtwechselwirkenden Grenzfall, $U = 0$, kann das verdünnte, d -dimensionale PAM exakt diagonalisiert werden und enthält drei Bänder. Für ein TL-symmetrisches Modell, was einer Halbfüllung entspricht, ist eines dieser drei Bänder vollständig flach, liegt bei $\epsilon_{\vec{k}} = 0$ und verursacht daher eine hohe Entartung des Grundzustandes. Mittels einer Störungstheorie erster Ordnung in U [257] kann dann gezeigt werden, dass schwache Korrelationen der Störstellen zu einer vollständigen Polarisierung des flachen Bandes führen. In einer und zwei Dimensionen wurde darüber hinaus gezeigt, dass diese Polarisierung auch für starke Korrelationen beziehungsweise Coulomb-Wechselwirkungen U bestehen bleibt [151, 238, 257, 258]. Der ferromagnetische Grundzustand in dem ver-

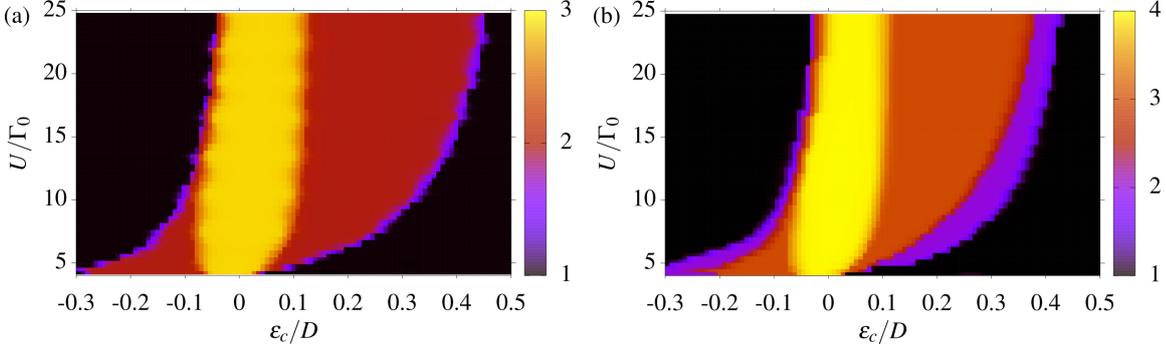


Abbildung 5.14: $\exp(S_{\text{imp}}/k_B)$ Phasendiagramm für (a) $N_f = 3$ und (b) $N_f = 4$ korrelierte Störstellen, welche sich im Abstand von $\Delta R = 2a$ auf einer 1d Tight-Binding-Kette befinden, aufgetragen als Funktion von ϵ_c/D und U/Γ_0 bei einer konstanten Temperatur $T/\Gamma_0 = 10^{-15}$, $\epsilon_f^f/\Gamma_0 = -3$ und $D/\Gamma_0 = 10$. Entnommen aus Ref. [240].

dünnten PAM entsteht also adiabatisch aus dem flachen, nichtwechselwirkenden Band.

Aus der Perspektive des effektiven Niedrigenergiemodells ist dieses flache Band und der Ferromagnetismus eine Folge von der Abwesenheit der effektiven Tunnelmatrixelemente, $\Re\Delta_{ij}(\epsilon_c = 0) = 0$, in Kombination mit einer extremen Reduzierung der verfügbaren Leitungsbänder aufgrund von $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$. Für eine beliebig kleine Abweichung von Halbfüllung, $\epsilon_c \neq 0$, wird das ursprünglich flache Band jedoch dispersiv und in dem effektiven Niedrigenergiemodell entstehen delokalisierende Tunnelmatrixelemente zwischen den korrelierten Orbitalen. Diese delokalisierenden Terme können einen lokalisiert/delokalisiert Mott-Hubbard-Isolator-Übergang in dem stark wechselwirkenden Grenzfall des verdünnten PAMs verursachen, mit einer möglichen Verbindung zu dem NFL Verhalten an dem QCP von HF Ferromagneten [221, 224, 230].

Um diese Konkurrenz zwischen dem (delokalisierenden) AF und (lokalisierenden) FM Anteil der RKKY-Wechselwirkung qualitativ zu untersuchen, wird im Folgenden das verdünnte Anderson-Modell für eine endliche Anzahl an $N_f = 3$ und $N_f = 4$ korrelierten Orbitalen in 1d, den einfachsten Multistörstellenmodellen der zweiten Art, untersucht. Wie jedoch schon häufiger angemerkt treten derartige QCPs grundsätzlich in MIAMs der zweiten Art auf und sind demnach nicht auf eine Dimension beschränkt.

In Abbildung 5.14 befindet sich ein 2d Farbplot der Entartung $g = \exp(S_{\text{imp}}/k_B)$ für das verdünnte MIAM mit (a) $N_f = 3$ und (b) $N_f = 4$ Störstellen, bei einer konstanten Temperatur $T/\Gamma_0 = 10^{-15}$ als Funktion von der Füllung des Leitungsbandes ϵ_c und der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung U . Die Einteilchenenergie beträgt $\epsilon_f/\Gamma_0 = -3$ und die Bandbreite $D/\Gamma_0 = 10$. Das Phasendiagramm für $N_f = 3$ und $N_f = 4$ korrelierte Orbitale ist qualitativ identisch, eine spinkompensierte Singulett-Phase bei endlichem ϵ_c (schwarz) ist von einer Phase mit endlicher Entartung in der Umgebung von $\epsilon_c = 0$ getrennt (gelb rot blau).

Die maximale Entartung in der Nähe von $\epsilon_c = 0$ (gelb) beträgt $\exp(S_{\text{imp}}/k_B) = 3$ für $N_f = 3$ in Abb. 5.14 (a) und $\exp(S_{\text{imp}}/k_B) = 4$ für $N_f = 4$ in Abb. 5.14 (b). Exakt am absoluten Temperaturnullpunkt, $T = 0$, verbleibt dieser Wert, farbcodiert in gelb, jedoch nur bei genau $\epsilon_c = 0$, wo $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 1$ gilt. Für jede kleine aber endliche Abweichung, $|\epsilon_c| > 0$, gilt $\text{rang}(\underline{\Gamma}) = 2$ und damit $g_{\text{max}} = 2$ für $N_f = 3$ und $g_{\text{max}} = 3$ für $N_f = 4$. Da eine der beiden Kopplungen Γ_n für kleine Abweichungen von Halbfüllung, $\epsilon_c \neq 0$, ebenfalls sehr klein ist, wird die mit diesem Kanal assoziierte Kondo-Temperatur exponentiell unterdrückt. Folglich ist die erweiterte gelbe Region der maximalen Entartung eine Folge der endlichen Temperatur in den NRG-Rechnungen und g wird um 1 reduziert sobald die Temperatur unterhalb der exponentiell unterdrückten Kondo-Temperatur liegt. Dennoch verbleiben auch für $T = 0$ zwei/drei Regionen mit einer unterschiedlichen Entartung für $N_f = 3/N_f = 4$ Störstellen.

Wie in Abschnitt 5.3.2.1 bereits diskutiert wurde, sind die Phasen mit einer unterschiedlichen Entartung des Grundzustandes durch einen Kosterlitz-Thouless artigen QCP voneinander getrennt, an dem ein effektiver Spin-1/2 Freiheitsgrad von dem Kontinuum entkoppelt. Ausgehend von der Singulett-Phase ändert die Kopplung zwischen diesem Spin und dem Kontinuum das Vorzeichen von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch, so dass der Abschirmungsprozess abbricht.

Für TL-symmetrische Störstellen ($U = -2\epsilon^f = 6\Gamma_0$ in Abb. 5.14) ist das Phasendiagramm symmetrisch bezüglich ϵ_c . In dem Fall von $U < -2\epsilon^f$ verschiebt sich die entartete Phase in die Seite mit $\epsilon_c/D < 0$ des Phasendiagramms, wohingegen es sich für $U > -2\epsilon^f$ genau andersherum verschiebt.

In dem TIAM wird für jedes endliche ϵ_c immer ein Grundzustand mit Singulett generiert, da genug Leitungsbänder für einen Kondo-Effekt zur Verfügung stehen. Das Auftreten von QCPs aufgrund ferromagnetischer Korrelationen, wie sie in diesem und den vorherigen Abschnitten berichtet wurden, sind jedoch eine grundsätzliche Eigenschaft von Multistörstellenproblemen der zweiten Art. Da das Phasendiagramm für $N_f = 3$ und $N_f = 4$, welches in Abb. 5.14 zu sehen ist, für $N_f = 5$ ebenfalls qualitativ identisch ist (nicht gezeigt) und die physikalische Ursache lediglich auf die Konkurrenz zwischen dem AF und FM Anteil der RKKY-Wechselwirkung zurückzuführen ist, wird das Phasendiagramm für $N_f > 5$ ebenfalls qualitativ identisch aussehen. Die geometrische Anordnung der korrelierten Orbitale auf dem Gitter bestimmt die Hybridisierungsmatrix $\underline{\Delta}(z)$. Während die FM QCPs in dichten Störstellen-Arrays nahe der Bandkanten auftreten, finden diese Phasenübergänge in verdünnten Konfigurationen in Nähe der Halbfüllung statt. Störungstheorie erster Ordnung in U demonstriert, dass der FM Grundzustand in dem verdünnten PAM bei Halbfüllung auch in höheren Dimensionen des Gitters existiert [257] und kein Artefakt der 1d Geometrie ist. Alles zusammen deuten diese Ergebnisse an, dass ein Phasenübergang von einer delokalisierten paramagnetischen zu einer lokalisierten ferromagnetischen Phase, welcher jenseits des Hertz-Millis-Moriya Spindichtewellen-Szenarios ist, möglicherweise in dem verdünnten PAM mit $\epsilon_c \neq 0$ realisiert werden kann.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Abbildung des TIAMs auf ein effektives Niedrigenergiemodell, welches in Kapitel 4 vorgestellt wurde, auf das MIAM mit einer beliebigen Anzahl N_f an Störstellen erweitert. Das MIAM wird auf einen effektiven Störstellencluster abgebildet, welcher an eine bestimmte Anzahl an effektive Leitungsbänder koppelt. Der AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung ist in effektiven Tunnelmatrixelementen zwischen den Störstellen enthalten, wohingegen der FM Anteil und der konkurrierende Kondo-Effekt durch die Ankopplung an die verbleibenden effektiven Leitungsbänder erzeugt wird. Durch diese Aufteilung ist es möglich das kollektive Abschirmen der lokalen Momente untereinander sowie das Entstehen von instabilen LM-Fixpunkten innerhalb des Störstellenclusters mittels exakter Diagonalisierung zu untersuchen, bevor das vollständige Problem mit den Ankopplungen an die Leitungsbänder betrachtet wird.

Eine Analyse der analytischen Struktur des effektiven Niedrigenergiemodells ermöglichte es, die physikalischen Eigenschaften von drei komplexen Systemen, welche in der Literatur bereits untersucht wurden, vorherzusagen: (i) Der unvollständig ferromagnetischer Grundzustand mit Gesamtspin $S = (N_f - 1)/2$ in dem regelmäßig verdünnten 1d PAM bei Halbfüllung [151, 238]. (ii) Der unvollständig ferromagnetischer Grundzustand mit Gesamtspin $S = (N_f - 1)/2$ in dem 1d Kondo-Gitter für den Grenzfall eines einzigen Elektrons in dem Leitungsband [259]. (iii) Der Mott-Übergang und die Skalierung der kritischen Coulomb-Wechselwirkungsstärken in dem PAM mit Nächster-Nachbar-Hybridisierung bei Halbfüllung [239].

Eine der Stärken des effektiven Modells ist, dass die RKKY-Wechselwirkung und die Potentialstreuterme in dem Leitungsband gleichermaßen berücksichtigt werden. Eine künstliche Heisenberg-Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Momenten, welche zu unphysikalischen Fixpunkten führen kann, wie beispielsweise von dem TIAM bekannt ist [154, 168, 213], ist nicht nötig um die konkurrierenden Phasen zu realisieren.

Die Abbildung ermöglicht es effizient zu ermitteln unter welchen Umständen es zu einer magnetischen Frustration im MIAM mit $N_f > 2$ kommen kann. Unter Verwendung der NRG konnte gezeigt werden, dass das durch magnetische Frustration induzierte NFL-Regime in einem Störstellen-Trimer mit C_3 Symmetrie [232, 233] auf ein endliches Regime der RKKY-Energieskala beschränkt ist. Um magnetische Frustration zu ermöglichen muss die RKKY-Kopplung immer über die Kondo-Temperatur dominieren, so dass der NFL-Fixpunkt vollständig aus dem Phasendiagramm verschwindet sobald die Kondo-Temperatur die obere Grenze der RKKY-Energieskala überschreitet.

Mithilfe des effektiven Modells kann das MIAM in zwei verschiedene Kategorien, in MIAMs erster und zweiter Art, unterteilt werden. Für eine große Anzahl N_f an Störstellen gehören die MIAMs typischerweise zu der Klasse der zweiten Art, bei denen die Anzahl an lokalen Momenten die Anzahl an unabhängigen effektiven Leitungsbän-

den überschreitet. Das bekannteste MIAM der zweiten Art ist das PAM. Die Anzahl an k -Punkten auf der Fermi-Fläche definiert eine obere Schranke für die Anzahl an unabhängigen Leitungsbandkanälen die für den Kondo-Effekt infrage kommen. Das widerspricht dem Doniach-Szenario beziehungsweise der Vorstellung, dass alle lokalen Momente in einem periodischen Gitter durch ein einziges Leitungsband mittels des Kondo-Effektes abgeschirmt werden können. Als Konsequenz der Abbildung muss sowohl die magnetische Ordnung, die Bildung der schweren Fermi-Flüssigkeit als auch das Abschirmen der lokalen Momente ein kollektives Phänomen sein, welches eine geringe Anzahl an Kondo-Abschirmkanälen und die über das Leitungsband vermittelten Wechselwirkungen zwischen den lokalen Momenten enthält.

Die physikalischen Eigenschaften der stark korrelierten Multistörstellensysteme hängen sehr stark davon ab ob sie zu der ersten oder der zweiten Art an MIAMs gehören. Zum Beispiel sind FM Korrelationen zwischen den lokalen Momenten irrelevant für den spinkompensierten Grundzustand in MIAMs der ersten Art wie das TIAM, wohingegen sie zu KT artigen QCPs und der Unterdrückung der Abschirmung effektiver Spin-1/2 Freiheitsgrade in Modellen der zweiten Art führen.

Für eine 1d Tight-Binding-Kette wurde gezeigt wie die Matrixelemente des effektiven Modells von der Füllung des zugrundeliegenden Leitungsbandes abhängen. Mit zunehmender TL-Asymmetrie deutet sich ein Vorläufer einer Spindichtewelle in den Spin-Spin-Korrelationen an. Phasenübergänge erster Ordnung innerhalb des Störstellenclusters endlicher Größe entstehen aufgrund von magnetischer Frustration. Durch die Ankopplung des Clusters an die effektiven Bänder wird der Phasenübergang jedoch zerstört und es resultiert immer ein FL-Fixpunkt. Die niedrigste Energieskala des Systems, welche die Rolle der Kondo-Temperatur einnimmt, ist in der Nähe des frustrierten Punktes erhöht, wohingegen die magnetische Energieskala dort ihr Minimum erreicht und verschwindet, falls die Kopplungen an die effektiven Leitungsbander vernachlässigt werden.

An den Bandkanten kann der unvollständig ferromagnetische Grundzustand [259] selbst für eine endliche Anzahl an Störstellen reproduziert werden und das System weist eine Reihe an KT artigen QCPs auf, wenn sich die Entartung des Grundzustandes um eins ändert. Koppeln die lokalen Momente nur an eines der beiden Untergitter so dominiert der FM Anteil der RKKY-Wechselwirkung für ein halb gefülltes Leitungsband und die KT artigen QCPs treten bei kleinen bis mittleren Abweichungen von Halbfüllung auf.

In der Literatur [230, 266] wurde der paramagnetisch-ferromagnetisch Phasenübergang in dem Kondo-Gitter mittels einer Näherung behandelt, in der jedes lokale Moment an sein eigenes, unabhängiges Leitungsband koppelt und zusätzlich mittels einer FM Heisenberg-Wechselwirkung an die nächsten Nachbarn. In diesem Fall kann die Unterdrückung der Kondo-Temperatur mit dem etablierten Effekt der Verschmälerung der Kondo-Resonanz in FM gekoppelten Einstörstellenmodellen [267] in Kombination mit einer unendlichen Anzahl an gekoppelten Momenten erklärt werden. Aufgrund

der Näherung unabhängiger Leitungsbänder ist in derartigen Modellen das Noziersche Erschöpfungsszenario jedoch ausgeschlossen und wird vernachlässigt.

Mittels der in diesem Kapitel vorgestellten Klassifizierung wird ein anderer Mechanismus für kritische Punkte aufgrund FM Korrelationen nahegelegt, welcher direkt auf der reduzierten Anzahl an Kondo-Abschirmkanälen basiert. Aus dem Zwei- und Dreistörstellenproblem [139,168,232,233] ist bekannt, dass FM Korrelationen nicht mit dem Kondo-Effekt konkurrieren und höchstens zu einer Reduktion der Kondo-Temperatur führen. Wenn die Anzahl an lokalen Momenten jedoch groß ist, so dass das Noziersche Erschöpfungsszenario relevant wird, kann ein Singulett-Grundzustand nicht mehr im Rahmen des Kondo-Effektes interpretiert werden und kollektive Abschirmprozesse sind entscheidend. Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, sind es genau diese kollektiven Mechanismen die mit den FM Korrelationen in Konkurrenz stehen.

Sowohl die Delokalisierung als auch das kollektive Abschirmen der individuellen lokalen Momente wird in dem effektiven Modell durch die selben Operatoren realisiert die auch den AF Anteil der RKKY-Wechselwirkung erzeugen. Der FM Anteil führt daher zu einer Konkurrenz zwischen (lokalisierter) magnetischer Ordnung und der (delokalisierten) schweren Fermi-Flüssigkeit. Für das PAM bedeutet das also, dass die Konkurrenz eher zwischen der (delokalisierenden) AF und (lokalisierenden) FM RKKY-Wechselwirkung besteht als zwischen der (delokalisierenden) Kondo und (lokalisierenden) RKKY-Kopplung, wie es üblicherweise angenommen wird [230, 266].

6. Das Kondo-Loch und der RKKY-Kondo-Effekt

Bei den Materialien der Schwere-Fermionen-Verbindungen befinden sich die lokalen Momente regelmäßig in jeder Einheitszelle des Kristallgitters, so dass diese Periodizität zu einer Kohärenz bei tiefen Temperaturen führt: Der Gesamtimpuls des periodischen Anderson-Modells ist eine Erhaltungsgröße. Werden einzelne magnetische Atome in diesen Materialien durch ihr nicht magnetisches Gegenstück ersetzt entstehen sogenannte Kondo-Löcher, was zu neuartigen Eigenschaften der korrelierten Materialien führen kann.

In den letzten Jahren war die Physik von Kondo-Löchern in Schwere-Fermionen-Verbindungen für zahlreiche Experimente von großer Bedeutung [268–275] und wurde daher mittels perturbativer und verschiedener numerischer Techniken wie der DMRG, DFT und selbstkonsistenter Molekularfeldtheorie [276–286] untersucht.

Sollie und Schlottmann [276, 277] betrachteten Kondo-Löcher in dem halb gefüllten PAM unter Verwendung von Störungstheorie zweiter Ordnung in U . Die Analyse der lokalen Zustandsdichte der f -Elektronen demonstrierte die Existenz von scharfen Zuständen in der Nähe der Fermi-Energie, welche auf den Störstellen in der unmittelbaren Umgebung der Kondo-Löcher lokalisiert sind. Darüber hinaus konnten sie zeigen, dass diese Zustände magnetische Eigenschaften besitzen, welche in einer Curie Suszeptibilität resultieren und eine Schottky Anomalie in der spezifischen Wärme hervorrufen.

Clare C. Yu war die erste, die die Eigenschaften eines einzelnen Kondo-Loches in einem eindimensionalen Kondo-Isolator mittels der DMRG untersuchte [278]. Sie bestätigte das Entstehen einer lokalen Spindichte, die für kleine Kondo-Kopplungen, $J_K/D \rightarrow 0$, hauptsächlich auf den nächsten Nachbarn des Kondo-Loches lokalisiert ist, während sie in dem entgegengesetzten Grenzfall $J_K/D \rightarrow \infty$ auf dem unkorrelierten Gitterorbital an der Stelle des Kondo-Loches lokalisiert. Eine Molekularfeldtheorie [279, 280] und neuere DMRG Rechnungen [281] ergaben starke räumliche Oszillationen der lokalen Hybridisierung und der elektronischen sowie magnetischen Struktur in der direkten Umgebung des Kondo-Loches. Diese Oszillationen, aufgrund einzelner Kondo-Löcher, wurden vor wenigen Jahren in Experimenten nachgewiesen [270].

Auch wenn die existierende Theorie in sehr guter Übereinstimmung mit den Ex-

perimenten ist, gibt es immer noch einige ungeklärte Fragen: Was geschieht mit dem Kondo-Effekt der unabgeschirmten lokalen Momente, welche zu der Spindichte und dem Curie Verhalten beitragen? Kann sich diese Spindichte, die durch ein Kondo-Loch erzeugt wird, wie eine magnetische Störstelle in einem Metall verhalten?

CePd₃ ist beispielsweise ein typisches Schwere-Fermionen-Material und besitzt bei tiefen Temperaturen Fermi-Flüssigkeitseigenschaften. Wird jedoch eine sehr geringe Menge an magnetischem Cer in Ce_{1-x}La_xPd₃ durch nicht magnetisches Lanthan ersetzt, so steigt der elektrische Widerstand unterhalb von 50 Kelvin mit abnehmender Temperatur logarithmisch an [268, 269], charakteristisch für den Kondo-Effekt magnetischer Störstellen in Metallen. Die mit dem Anstieg assoziierte Kondo-Temperatur ist darüber hinaus um ein vielfaches kleiner als die von isoliertem Ce in LaPd₃, was einen gewöhnlichen Kondo-Effekt einzelner Ce-Momente ausschließt.

In diesem Kapitel werden einige der offenen Fragen für ein vereinfachtes Kondo-Loch-Modell, bestehend aus einer endlichen Anzahl an Störstellen auf einer 1d Tight-Binding-Kette, beantwortet. Nachdem das Modell in Abschnitt 6.1 definiert wurde, wird in Abschnitt 6.1.1 zunächst der nichtwechselwirkende Grenzfall betrachtet, mittels dessen bereits einige Vorhersagen für das wechselwirkende System möglich sind. Danach wird in Abschnitt 6.1.2 die Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell aus Abschnitt 5.2.3 verwendet, um das stark korrelierte Multistörstellenproblem unter Verwendung der NRG zu lösen. Das Kapitel wird in Abschnitt 6.2 anschließend mit einer kurzen Zusammenfassung und einer Diskussion mit Bezug auf Ce_{1-x}La_xPd₃ abgeschlossen.

6.1 Drei Störstellen auf einer Tight-Binding-Kette

In Experimenten werden Kondo-Löcher in einem dichten Kondo-Gitter typischerweise durch eine Substitution von magnetischen Atomen wie Ce or Yb durch ihr nicht magnetisches Gegenstück Th oder La realisiert. In theoretischen Modellierungen [258, 276–278, 287] solcher Experimente dagegen werden die Kondo-Loch-Orbitale vollständig von dem System entfernt, da die äußerste Schale von Th oder La im wesentlichen nicht besetzt ist. Um zu verstehen, wie sich die Eigenschaften von Modellen mit Kondo-Löchern aus dem jeweiligen Modell ohne derartiger Löcher entwickeln, wird das Loch-Orbital in diesem Abschnitt explizit mitberücksichtigt, so dass beide Modelle, ohne und mit Kondo-Loch, durch die Variation verschiedener Parameter kontinuierlich ineinander überführt werden können.

Die einfachste Modellierung für ein derartiges Kondo-Loch in einem Störstellen-Array besteht aus drei Orbitalen auf einer Tight-Binding-Kette, wie es schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Im Gegensatz zu Abschnitt 5.3.2 unterscheiden sich die Eigenschaften der zentralen Störstelle / des Kondo-Loches (rot in Abbildung 6.1) in diesem Fall von denen der beiden äußeren Orbitale (blau in Abbildung 6.1). Da

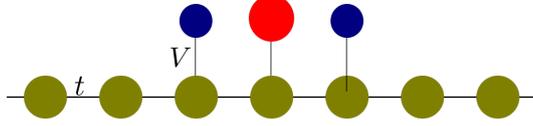


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des vereinfachten Kondo-Loch-Modells. Das nicht magnetische Kondo-Loch (rot) ist von zwei korrelierten Orbitalen (blau) umgeben.

das Kondo-Loch typischerweise keine magnetischen Eigenschaften besitzt wird es im Folgenden als unkorreliert betrachtet und nur dessen Einteilchenenergie und Kopplung an das Substrat berücksichtigt.

Der Hamiltonoperator $H = H_{\text{host}} + H_{\text{imp}} + H_{\text{hyb}}$, des vereinfachten Kondo-Loch-Modells, beinhaltet neben dem freien Leitungsband, $\epsilon_k = -2t \cos(ka) + \epsilon_c$ in H_{host} , die Parameter der Störstellen in H_{imp}

$$H_{\text{imp}} = \sum_{l=1}^2 \sum_{\sigma} \epsilon_l^f f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_h^f f_{h,\sigma}^\dagger f_{h,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 \sum_{\sigma} U_l f_{l,\sigma}^\dagger f_{l,\sigma} f_{l,\bar{\sigma}}^\dagger f_{l,\bar{\sigma}} \quad (6.1)$$

und die Hybridisierung beider Subsysteme

$$H_{\text{hyb}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \left[c_{\vec{k}}^\dagger (V e^{i\vec{k}\vec{R}} f_1 + V e^{-i\vec{k}\vec{R}} f_2 + V_h f_h) + \text{h.c.} \right]. \quad (6.2)$$

Der Index h kennzeichnet dabei das Kondo-Loch (h von engl.: hole) an der Stelle $R_h = 0$, V_h die Kopplung des Kondo-Loches an das Substrat und ϵ_h^f dessen Einteilchenenergie. Die beiden äußeren Störstellen sind aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung U_l korreliert und besitzen für $U_l \gg \Gamma_0$, $\epsilon_l^f \ll 0$ und bei kleinen Temperaturen ein lokales Moment.

6.1.1 Der nichtwechselwirkende Grenzfall

Bevor das wechselwirkende Dreistörstellenmodell mittels des effektiven Niedrigenergiemodells aus Abschnitt 5.2.3 unter Verwendung der NRG behandelt wird, ist es sinnvoll zunächst den analytisch exakt lösbaren Grenzfall des nichtwechselwirkenden Systems, $U_l = 0$, zu betrachten.

Um die Symmetrie des Hamiltonoperators auszunutzen, wird ein Basiswechsel in die Eigenbasis des Paritätsoperators vorgenommen: $f_{\pm} = 1/\sqrt{2}(f_1 \pm f_2)$. Da sich das Kondo-Loch an dem Ursprung befindet, koppelt dieses Orbital ausschließlich an die Leitungsbandzustände mit gerader Parität und die komplexe Hybridisierungsmatrix

$\underline{\underline{\Delta}}(z)$ aus Gleichung 5.6 (siehe auch Anhang B) ist Blockdiagonal in dieser Basis

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Delta}}(z) &= \begin{pmatrix} \Delta_{hh}(z) & \Delta_{h+}(z) & 0 \\ \Delta_{+h}(z) & \Delta_{++}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{--}(z) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{N} \sum_k \begin{pmatrix} \frac{V_h^2}{z-\epsilon_k} & \frac{\sqrt{2}V_h V \cos(ka)}{z-\epsilon_k} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}V_h V \cos(ka)}{z-\epsilon_k} & \frac{2V^2 \cos^2(ka)}{z-\epsilon_k} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2V^2 \sin^2(ka)}{z-\epsilon_k} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6.3)$$

wobei a den Abstand zwischen benachbarten Störstellen bezeichnet und gleichzeitig dem Gitterabstand entspricht. Die Orbitale f_+ und f_h bilden den 2×2 Block des geraden Unterraumes, während das Orbital f_- ausschließlich an den ungeraden Anteil der Leitungsbandzustände koppelt. Die Greenschen Funktionen $G_{hh}(z)$ und $G_{++}(z)$ des Unterraumes mit gerader Parität ergeben sich aus den Diagonalelementen von $(z - \epsilon_i - \underline{\underline{\Delta}}(z))^{-1}$ und lauten

$$G_{hh}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_h^f - \Delta_{hh}(z) - \frac{\Delta_{h+}^2(z)}{z - \epsilon_+^f - \Delta_{++}(z)}}, \quad (6.4a)$$

$$G_{++}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_+^f - \Delta_{++}(z) - \frac{\Delta_{h+}^2(z)}{z - \epsilon_h^f - \Delta_{hh}(z)}}. \quad (6.4b)$$

Für $V_h = 0$ und $V \neq 0$ entkoppelt das Kondo-Loch vollständig, die Nichtdiagonalelemente von $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ aus Gl. (6.3) verschwinden, und es ergibt sich das Zweistörstellenproblem aus Abschnitt 4.5. Bei Halbfüllung, $\epsilon_c = 0$, entkoppelt die gerade (+) Kombination der beiden Störstellen für tiefe Temperaturen von dem Leitungsband, da $\Im \Delta_{++}(\omega) \propto \omega^2$ ein quadratisches Pseudogap an der Fermi-Energie besitzt. In diesem Fall besitzt selbst das nichtwechselwirkende Modell einen vierfach entarteten Grundzustand. Abweichungen von Halbfüllung, $\epsilon_c \neq 0$, führen zu einer endlichen Ankopplung $\Im \Delta_{++}(\omega = 0) \propto \epsilon_c^2$ und ein zweistufiger Kondo-Effekt in dem wechselwirkenden Modell ist möglich, so dass immer ein Singulett-Grundzustand resultiert.

In dem entgegengesetzten Grenzfall, $V_h \neq 0$ und $V = 0$, koppelt nur das Kondo-Loch an das Leitungsband und die resultierende Spektralfunktion in dem Weitbandlimes mit $\Re \Delta_{hh}(0) \rightarrow 0$ lautet

$$\rho_{f_h}^{V=0}(\epsilon_h^f, \omega) = \frac{\Gamma_0^h}{\pi \left([\omega - \epsilon_h^f]^2 + [\Gamma_0^h]^2 \right)}, \quad (6.5)$$

wobei $\Gamma_0^h = \pi V_h^2 \rho(0)$ gilt.

In dem effektiven Niedrigenergiemodell für den Weitbandlimes aus Abschnitt 5.2.3 wird die Energieabhängigkeit der komplexen Hybridisierungsmatrix $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ vernachlässigt. Wird zunächst der Fall eines halb gefüllten Leitungsbandes, $\epsilon_c = 0$, angenommen, so ergibt sich in dem Unterraum mit gerader Parität

$$\underline{\underline{\Delta}}_+(-i0^+) = \begin{pmatrix} i\Gamma_0^h & t_{h+} \\ t_{h+} & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Die Nichtdiagonalelemente sind rein reell, was zu einem effektiven Tunneln zwischen den beiden Orbitalen führt, und nur das Kondo-Loch koppelt an das Leitungsband.

Es ist zu beachten, dass für $\epsilon_c \neq 0$ zusätzlich auch imaginäre Nichtdiagonalelemente, $\Im \Delta_{h+}(-i0^+) \neq 0$, entstehen. In diesem Fall ist ein weiterer Basiswechsel, welcher den Imaginärteil von $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ diagonalisiert, sinnvoll, um eine Beschreibung des Modells mit unabhängigen Leitungsbändern zu ermöglichen (siehe Abschnitt 5.2.3). Ein derartiges Szenario erschwert allerdings die Interpretation, da die Einteilcheneigenschaften des Kondo-Loches in der neuen Basis mit denen der anderen Störstellen vermischen würden. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst $\epsilon_c = 0$ betrachtet und $\epsilon_c \neq 0$ später behandelt.

Der resultierende effektive Einteilchen-Hamiltonoperator,

$$\tilde{H} = \sum_{\vec{k}} \left[\epsilon_k c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + V_h (c_{\vec{k}}^\dagger f_h + f_h^\dagger c_{\vec{k}}) \right] + \sum_{\sigma} \left[t_{h+} (f_h^\dagger f_+ + f_+^\dagger f_h) + \epsilon_+^f n_{+, \sigma} + \epsilon_h^f n_{h, \sigma} \right], \quad (6.7)$$

beinhaltet die Kopplung V_h des Kondo-Loches an das Leitungsband und die Kopplung t_{h+} an ein freies Orbital mit Einteilchenenergie $\epsilon_+^f = 1/2(\epsilon_1^f + \epsilon_2^f)$. Es ist zu beachten, dass die Kopplung t_{h+} von der ursprünglichen Kopplung V der äußeren Orbitale abhängt, so dass diese in führender Ordnung berücksichtigt wird.

Durch Einsetzen von Gl. (6.6) in die Gleichungen (6.4a) und (6.4b) ergibt sich die nichtwechselwirkende Spektralfunktion des Kondo-Loches und der geraden Kombination zu

$$\tilde{\rho}_{f_h}(\epsilon_h^f, \omega) = \frac{\Gamma_0^h}{\pi} \left(\left\{ \omega - \epsilon_h^f - \frac{t_{h+}^2}{\omega - \epsilon_+^f} \right\}^2 + [\Gamma_0^h]^2 \right)^{-1}, \quad (6.8)$$

$$\tilde{\rho}_{f_+}(\epsilon_h^f, \omega) = \frac{\tilde{\Gamma}_0^+(\omega)}{\pi \left(\left\{ \omega - \epsilon_+^f - \Delta\epsilon_+^f(\omega) \right\}^2 + \left\{ \tilde{\Gamma}_0^+(\omega) \right\}^2 \right)}, \quad (6.9)$$

wobei $\Delta\epsilon_+^f(\omega)$ durch

$$\Delta\epsilon_+^f(\omega) = -t_{h+}^2 \frac{\omega - \epsilon_h^f}{(\omega - \epsilon_+^f)^2 + [\Gamma_0^h]^2} \quad (6.10)$$

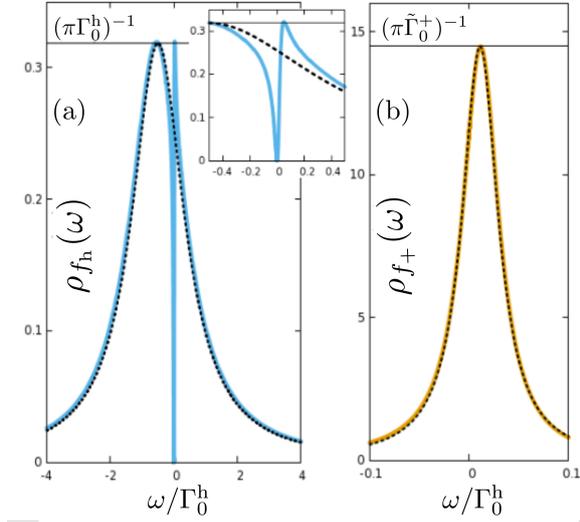


Abbildung 6.2: Nicht wechselwirkende Spektralfunktionen des (a) Kondo-Lochs und (b) der geraden (+) Kombination der äußeren Störstellen für $\epsilon_c = 0$, $D/\Gamma_0^h = 100$, $V_h = 10V$, $V_1 = V_2 = V$, $\epsilon_h^f/\Gamma_0^h = -0.5$ und $\epsilon_l^f = 0$. Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus dem vollständigen Hamiltonoperator und entsprechen den Gleichungen (6.4a) und (6.4b), die gestrichelte Linie in (a) ergibt sich aus Gl. (6.5) für $V = 0$ und die gestrichelte Linie in (b) entspricht Gl. (6.9). Der Inset zeigt einen Ausschnitt aus (a) an der Fermi-Energie.

gegeben ist und die effektive Breite des f_+ -Orbitals lautet

$$\tilde{\Gamma}_0^+(\omega) = t_{h+}^2 \frac{\Gamma_0^h}{(\omega - \epsilon_h^f)^2 + [\Gamma_0^h]^2}. \quad (6.11)$$

$\Delta\epsilon_+^f(\omega)$ und $\tilde{\Gamma}_0^+(\omega)$ entsprechen dem Real- und Imaginärteil der Selbstenergie des freien Orbitals durch Ankopplung an das Kondo-Loch. Diese Terme werden üblicherweise vernachlässigt aber verschwinden vollständig nur in dem Limes $|\epsilon_h^f| \rightarrow \infty$. In diesem Limes entsteht bei Halbfüllung, $\epsilon_c = 0$, dann ein entkoppeltes, lokales Moment für endliche U_l , wie in dem Abschnitt 4.5 diskutiert wurde. Für ein endliches $|\epsilon_h^f| \gg \Gamma_0^h$ kann $\tilde{\Gamma}_0^+(\omega)$ jedoch durch

$$\tilde{\Gamma}_0^+(\omega) \approx \Gamma_0^h \frac{t_{h+}^2}{(\epsilon_h^f)^2} \quad (6.12)$$

approximiert werden und das freie Orbital f_+ koppelt über die von dem Leitungsband mediierte RKKY-Kopplung t_{h+} an das Kondo-Loch, so dass ein Kondo-Effekt mittels der RKKY-Kopplung möglich ist. Dieser Mechanismus wird vernachlässigt wenn das Kondo-Loch durch ein vollständiges Entfernen des Orbitals realisiert wird.

Für jedes endliche effektive Tunnelmatrixelement t_{h+} besitzt $\rho_{f_h}(\omega)$ ein Gap bei ϵ_+^f , wie anhand von Gl. (6.8) ersichtlich wird. In Abbildung 6.2 sind die nichtwechselwirkenden Spektralfunktionen für das Kondo-Loch und das f_+ -Orbital für $\epsilon_h^f/\Gamma_0^h = -0.5$, $D/\Gamma_0^h = 100$ und $\epsilon_c = 0$ abgebildet. Um das Parameterregime des wechselwirkenden

Modells mit $T_K^h \approx \Gamma_{0,h} \gg T_{K,l}$ zu simulieren, wurde die Kopplung $V_h = 10V$ des Kondo-Loches größer gewählt als die der äußeren Orbitale $V_1 = V_2 = V$.

Abbildung 6.2 (a) beinhaltet die vollständige Spektralfunktion $\rho_{f_h}(\omega)$ des Kondo-Loches (hellblaue Linie), welche sich aus Gl. (6.4a) ergibt und die Approximation $\rho_{f_h}^{V=0}(\omega)$ aus Gl. (6.5) für $V = 0$ ist als gestrichelte Linie dargestellt. Das durch das Leitungsband vermittelte, effektive Tunnelmatrixelement t_{h+} erzeugt eine scharfe Anti-Resonanz an der Stelle $\omega = \epsilon_+^f$ in der Spektralfunktion des Kondo-Loches. Diese Anti-Resonanz spiegelt das Abschirmen des freien Orbitals f_+ über das Kondo-Loch wieder.

Abbildung 6.2 (b) zeigt das korrespondierende Spektrum $\rho_{f_+}(\omega)$ (orangene Linie) im Vergleich mit der Lösung für den Weitbandlimes aus Gl. (6.9) (schwarze gestrichelte Linie). Die relevante Energieskala, die das Abschirmen des f_+ -Orbitals beschreibt und daher die Höhe und Breite der Resonanz bestimmt, ist durch $\tilde{\Gamma}_0^+$ gegeben und hängt von der Einteilchenenergie ϵ_h^f des Kondo-Loches ab.

6.1.2 Endliche Coulomb-Wechselwirkungen

Wenn nun die Coulomb-Wechselwirkung $U_l/2 = -\epsilon_l^f > 0$ auf den äußeren Orbitalen $f_{1/2}$, angrenzend an das Kondo-Loch-Orbital mit $U_h = 0$, eingeschaltet wird, entstehen bei tiefen Temperaturen zwei lokale Momente. Wie in Abschnitt 4.5 für das Zweistörstellenproblem gezeigt wurde, sind diese beiden lokalen Momente in einem Abstand von $R = 2a$, für ein halb gefülltes Leitungsband, $\epsilon_c = 0$, ferromagnetisch mittels der RKKY-Wechselwirkung gekoppelt. Für ein entkoppeltes Kondo-Loch $V_h = 0$ beziehungsweise $\epsilon_h^f \rightarrow \pm\infty$, wird nur die ungerade Kombination der lokalen Momente durch das halb gefüllte Leitungsband abgeschirmt und ein Dublett-Grundzustand entsteht, wie in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Für jedes endliche V_h und ϵ_h^f koppelt der freie Spin in dem geraden Unterraum jedoch antiferromagnetisch an ein fiktives Kontinuum, dessen Zustandsdichte durch $\rho_{f_h}(\omega)$ gegeben ist. Das effektive Modell der Tieftemperaturphysik besteht aus einem SIAM für das f_+ -Orbital mit einer reduzierten Hybridisierungsstärke $\tilde{\Gamma}_0^+(0)$, welche letztendlich zu einem Abschirmen des lokalen Momentes führt. Die korrespondierende Tieftemperaturskala \tilde{T}_{K+} kann durch $\tilde{T}_{K+} \propto \exp\left(-\alpha(\epsilon_h^f/\Gamma_0^h)^2\right)$ approximiert werden, wobei die Konstante α auf eine unbekannt Art von dem effektiven Tunnelmatrixelement t_{h+} und der Coulomb-Wechselwirkung U_l abhängt (aufgrund der Basistransformation entstehen in dem effektiven Modell komplizierte Terme durch die Coulomb-Wechselwirkung und das ursprüngliche U_l entspricht nicht U_+). Die Tieftemperaturskala nimmt demnach exponentiell mit $(\epsilon_h^f)^2$ ab und verschwindet in dem Limes $\epsilon_h^f \rightarrow \infty$.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde das vereinfachte Kondo-Loch-Modell mittels der Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell aus Abschnitt 5.2.3 abgebildet und unter Verwendung der NRG, mit einer Diskretisierung $\lambda = 3$ und $N_s = 5000$ Zuständen, gelöst. Für die Parameter gilt fortan: $V_h = V_l = V$, $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho(0)$, $U_h = 0$,

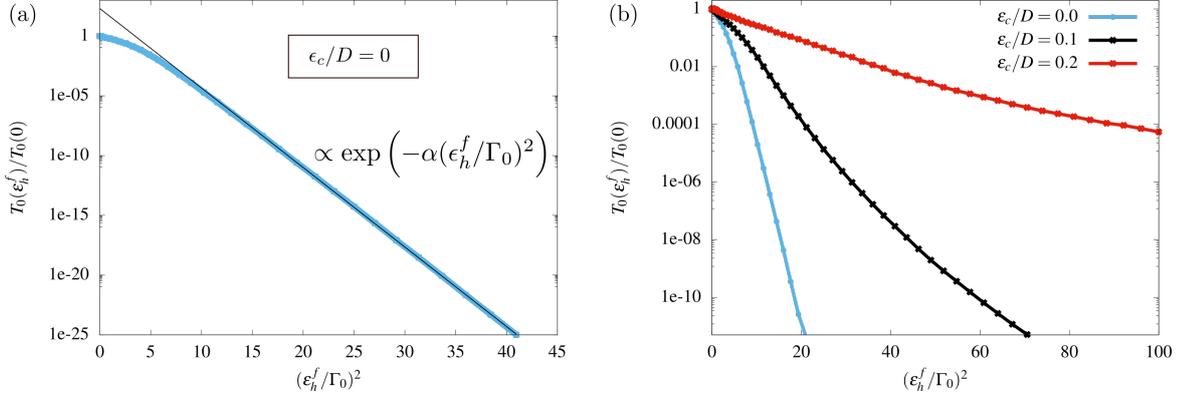


Abbildung 6.3: Dimensionslose Energieskala $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = 0)$, auf der das System in den Singulett-Grundzustand übergeht als Funktion von $(\epsilon_h^f/\Gamma_0)^2$ für $U_h = 0$, $U_l/\Gamma_0 = 10$ und $\epsilon_l^f = -U/2$. Einzelbild (a) zeigt einen Vergleich der NRG Ergebnisse für $\epsilon_c = 0$ mit der exponentiellen Form $\propto \exp(-\alpha(\epsilon_h^f/\Gamma_0)^2)$ und $\alpha = 1.5309$. Einzelbild (b) zeigt drei Kurven für verschiedene ϵ_c , unter anderem $\epsilon_c = 0$ aus (a).

$U_l/\Gamma_0 = 10$ und $\epsilon_l^f = -U/2$. Die Tieftemperaturskala T_0 ist über den Wert der Entropie $k_B S_{\text{imp}}(T_0) = 1/2 \ln(2)$ definiert. Dieser Wert entspricht dem Entropie-Mittelwert des letzten instabilen LM-Fixpunktes und des Singulett-Grundzustandes.

In Abbildung 6.3 ist die dimensionslose Tieftemperaturskala $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = 0)$ gegen das Quadrat der Einteilchenenergie $(\epsilon_h^f/\Gamma_0^h)^2$ des Kondo-Loches aufgetragen.

Für den Fall eines halb gefüllten Leitungsbandes, $\epsilon_c = 0$, in Abbildung 6.3(a), bestätigt sich die Hypothese $\tilde{T}_{K+} \propto \exp(-\alpha(\epsilon_h^f/\Gamma_0^h)^2)$, wie anhand der schwarzen dünnen Linie in Abbildung 6.3 (a), welche der Funktion $F(\epsilon_h^f) = 200 \exp(-1.5309(\epsilon_h^f/\Gamma_0^h)^2)$ entspricht, zu sehen ist. Der Kondo-Effekt des Spins in dem geraden Unterraum wird durch die RKKY artige Kopplung t_{h+} an die lokale Zustandsdichte des Kondo-Loches getrieben. Mit zunehmendem ϵ_h^f verschwindet diese Zustandsdichte an der Fermi-Energie und der RKKY-Kondo-Effekt wird unterdrückt.

In Abbildung 6.3 (b) ist die Tieftemperaturskala T_0 für die Werte $\epsilon_c/D = 0, 0.1$ und $\epsilon_c/D = 0.2$ abgebildet. Im Vergleich zu $\epsilon_c = 0$ (hellblaue Linie mit Punkten) besitzen die Kurven für endliche ϵ_c eine kompliziertere Form und können nicht an eine einfache Exponentialform angepasst werden. Für endliche ϵ_c fällt T_0 mit wachsendem ϵ_h^f zunächst ab, aber strebt in dem Limes $\epsilon_h^f \rightarrow \infty$ gegen einen endlichen und konstanten Wert. Je stärker die Abweichung von Halbfüllung beziehungsweise je größer ϵ_c desto größer ist der Wert von $T_0(\epsilon_h^f \rightarrow \infty)$.

Um dieses Verhalten für endliche ϵ_c zu verstehen, wird der Grenzfall $\epsilon_h^f \rightarrow \infty$ oder

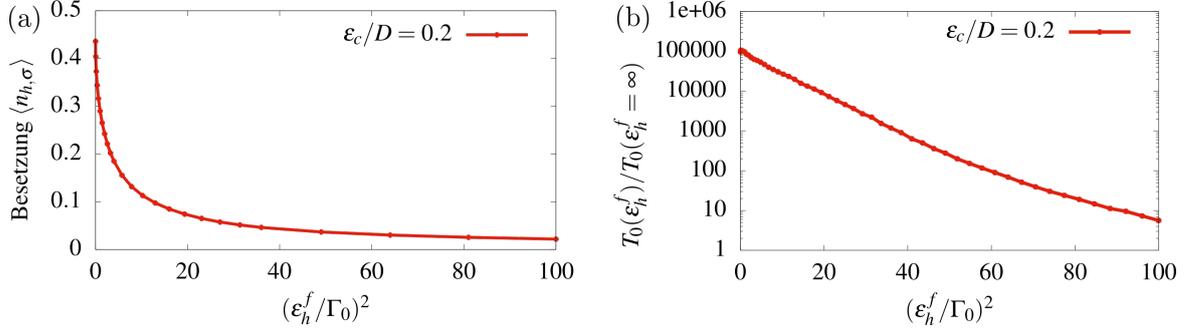


Abbildung 6.4: (a) Besetzung $\langle n_{h,\sigma} \rangle$ des Kondo-Loch-Orbitals für die Parameter aus Abbildung 6.3 (b) mit $\epsilon_c/D = 0.2$ als Funktion von $(\epsilon_h^f/\Gamma_0)^2$. (b) Verhältnis $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = \infty)$ der Tieftemperaturskalen T_0 für die gleichen Parameter und für das gleiche Intervall von ϵ_h^f wie in (a).

alternativ $V_h = 0$ betrachtet, so dass das Kondo-Loch-Orbital vollständig entkoppelt. Die energieabhängige Hybridisierungsfunktion der geraden Kombination der äußeren f -Orbitale lautet

$$\Gamma_e(\epsilon) = \frac{\pi V^2}{N} \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \cos^2(ka) = \frac{\pi V^2}{N} \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \left(\frac{\epsilon_k - \epsilon_c}{D} \right)^2 \quad (6.13)$$

und die Tieftemperaturskala wird für $\epsilon_h^f \rightarrow \infty$ maßgeblich durch $\Gamma_e(0) \propto \epsilon_c^2$ bestimmt. Während das f_+ -Orbital für $\epsilon_c = 0$ auf kleinen Energieskalen entkoppelt, entsteht für endliche ϵ_c eine endliche Hybridisierung und die damit verbundene Kondo-Temperatur. Diese Kondo-Temperatur definiert die untere Grenze für die Energieskala T_0 in dem vereinfachten Kondo-Loch-Modell.

Während der Spin des f_+ -Orbitals für kleine Werte von ϵ_h^f auf der Temperaturskala \tilde{T} durch den RKKY-Kondo-Effekt, mittels der effektiven Hybridisierung $\tilde{\Gamma}_0^+$ mit dem Kondo-Loch-Orbital, abgeschirmt wird, so dominiert für sehr große Werte von ϵ_h^f der konventionelle Kondo-Effekt $T_K > \tilde{T}$ aufgrund einer endlichen Hybridisierung $\Gamma_e(0)$.

Es ist zu beachten, dass der Einfluss des Kondo-Loches auf dem gesamten Intervall $\tilde{T} > T_K$ nicht vernachlässigt werden sollte. In Abbildung 6.4 (a) ist die Besetzung $\langle n_{h,\sigma} \rangle$, des Kondo-Loch-Orbitals, für die Kurve aus Abbildung 6.3 (b) mit $\epsilon_c/D = 0.2$, zu sehen. Für $(\epsilon_h^f/\Gamma_0)^2 > 40$ gilt $\langle n_{h,\sigma} \rangle < 0.05$ und das Kondo-Loch-Orbital ist somit nahezu unbesetzt. Dennoch besitzt dieses Orbital einen immensen Einfluss auf die Tieftemperaturskala T_0 , wie anhand von Abbildung 6.4 (b) deutlich wird. Hier sind erneut die Werte der Kurve aus Abbildung 6.3 (b) mit $\epsilon_c/D = 0.2$ aufgetragen, dieses Mal ist jedoch das Verhältnis $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = \infty)$ als Funktion von ϵ_h^f abgebildet. An diesem Verhältnis ist der Einfluss des Kondo-Loches auf die Tieftemperaturskala

T_0 zu erkennen: Für $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = \infty) \gg 1$ besitzt das Kondo-Loch einen großen Einfluss und das Abschirmen des lokalen Momentes geschieht vorwiegend aufgrund des RKKY-Kondo-Effektes, während das Kondo-Loch für $T_0(\epsilon_h^f)/T_0(\epsilon_h^f = \infty) \approx 1$ vernachlässigt werden kann. Demnach ist das Kondo-Loch für $\epsilon_c/D = 0.2$, $U_h = 0$, $U_l/\Gamma_0 = 10$ und $\epsilon_l^f = -U/2$ auf dem gesamten Intervall $\epsilon_h^f/\Gamma_0 \in \{0,10\}$ relevant und sollte in der Modellierung berücksichtigt werden. Es reicht nicht aus nur die Besetzung zu betrachten, um den Einfluss des Kondo-Loch-Orbitals auf das System abzuschätzen.

6.2 Diskussion mit Bezug auf $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$

Die Auswirkungen eines Kondo-Loches in dem periodischen Anderson-Modell beschränken sich auf die unmittelbare Umgebung des entfernten Orbitals [276–278], so dass eine vereinfachte Modellierung des Systems durch eine kleine Anzahl an Störstellen sinnvoll erscheint. Die Analyse des vereinfachten Kondo-Loch-Modells, basierend auf drei Störstellen auf einer Tight-Binding-Kette, zeigt, dass die Eigenschaften eines Kondo-Loches auch in der stark vereinfachten Modellierung qualitativ erfasst werden können: Wird die zentrale Störstelle in dem 1d Dreistörstellenmodell entkoppelt, so entsteht bei Halbfüllung eine Spindichte um das entfernte Orbital herum, typisch für ein Kondo-Loch.

Das Auftreten dieser Spindichte bei Halbfüllung, $\epsilon_c = 0$, ist mit einer neuen Energieskala \tilde{T} verknüpft, welche das Abschirmen des freien Momentes mittels des RKKY-Kondo-Effektes beschreibt. Die lokalen Momente hybridisieren aufgrund der RKKY-Kopplung mit der lokalen Zustandsdichte des Kondo-Loch-Orbitals, welche in einem effektiven Modell als fiktives Elektronen-Kontinuum betrachtet werden kann. Die Energieskala \tilde{T} verschwindet daher vollständig wenn das Kondo-Loch-Orbital entkoppelt oder die orbitale Einteilchenenergie gegen unendlich geschoben wird.

Ob das Kondo-Loch-Orbital in der theoretischen Modellierung explizit berücksichtigt werden muss hängt von unterschiedlichen Aspekten ab. In Experimenten ist die äußerste Schale der nicht magnetischen Kondo-Löcher nicht besetzt, was eine substantielle Einteilchenenergie $\epsilon_h^f/\Gamma_0 \gg 1$ der Orbitale impliziert. Für ein halb gefülltes Leitungsband, $\epsilon_c = 0$, führt diese Einteilchenenergie zu einer exponentiell unterdrückten Tieftemperaturskala \tilde{T} , jenseits experimentell realisierbarer Temperaturen, so dass das Kondo-Loch-Orbital in diesem Fall vollständig vernachlässigt werden kann.

Abweichungen von $\epsilon_c = 0$ führen dazu, dass die Energieskala des RKKY-Kondo-Effektes langsamer mit anwachsendem ϵ_h^f abfällt, so dass das Kondo-Loch-Orbital auch für größere Werte von ϵ_h^f , für die das Orbital nahezu unbesetzt ist, starken Einfluss besitzen kann. Gleichzeitig entsteht mit einem endlichen ϵ_c eine weitere Energieskala T_K aufgrund einer endlichen Hybridisierung des freien Momentes mit dem Leitungsband, $\Gamma_e(0) \propto \epsilon_c^2$. Für sehr große Werte $\epsilon_c > \epsilon_c'$ dominiert diese Hybridisierung gegenüber der Hybridisierung mit dem Kondo-Loch-Orbital, so dass dieses vernachlässigt wer-

den kann. In dem Rahmen des vereinfachten Kondo-Loch-Modells gibt es demnach ein endliches Regime $0 < \epsilon_c < \epsilon'_c$ in dem das Kondo-Loch-Orbital in einer theoretischen Modellierung nicht vernachlässigt werden kann und für das Abschirmen des freien Momentes auf der Energieskala \tilde{T} verantwortlich ist.

Im Prinzip kann der RKKY-Kondo-Effekt und die damit verknüpfte Energieskala \tilde{T} das Auftreten einer neuen Tieftemperaturskala in $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3$, welche deutlich kleiner ist als die Kondo-Temperatur von Ce in LaPd_3 [268, 269], erklären. CePd_3 besitzt eine sehr geringe Ladungsträgerdichte und wird in der Literatur daher auch als "nahezu Kondo-Isolator" bezeichnet [268, 269]. In der theoretischen Modellierung des PAMs ergibt sich der Kondo-Isolator bei Halbfüllung, also $\epsilon_c \approx 0$. Da CePd_3 für $T \rightarrow 0$ jedoch immer noch metallisch ist, scheint ein kleiner aber endlicher Wert für ϵ_c in einer theoretischen Beschreibung angebracht. Die kleine Energieskala, die entsteht wenn ein kleiner Teil des magnetischen Cers durch nicht magnetisches Lanthan ersetzt wird, wird demnach möglicherweise durch den RKKY-Kondo-Effekt erzeugt.

Auch wenn die Ergebnisse qualitativ vielversprechend sind, so beruhen sie auf einer sehr extremen Vereinfachung des Kondo-Loch-Modells. Um zu überprüfen, ob ein derartiger Effekt auch für das vollständige PAM zu erwarten ist, muss das vereinfachte Modell durch die Berücksichtigung weiterer korrelierter Orbitale erweitert werden.

7. Ausblick

Der in Kapitel 3 hergeleitete Tunnelstrom für die Analyse stark korrelierter Systemen mittels der Rastertunnelspektroskopie kann auf verschiedene Arten erweitert werden. In dieser Arbeit wurden die Tunnelmatrixelemente zwischen STM-Spitze und Probe als Funktion der Auslenkung durch Vibrationsmoden entwickelt. Alternativ können die Tunnelmatrixelemente zum Beispiel aber auch durch die Elektronendichte moduliert werden, so dass die tunnelnden Elektronen an Anregungen wie Plasmonen und Exzitonen koppeln. Der Zerfall derartiger Anregungen führt zu einer Lumineszenz in unterschiedlichen anorganischen und organischen Halbleitern [288–290], welche mithilfe eines entsprechenden Rastertunnelmikroskops detektiert werden können. Für die Modellierung eines Experimentes mit einer spinpolarisierten STM-Spitze können die Tunnelmatrixelemente darüber hinaus auch als Funktion der Magnetisierungsdichte entwickelt werden. Auf diese Weise werden dann auch inelastische Beiträge aufgrund magnetischer Anregungen erfasst.

Auch die Abbildung des MIAMs aus den Kapiteln 4 und 5 kann auf kompliziertere Modelle angewandt werden. Wird beispielsweise ein spinpolarisiertes Leitungsband betrachtet, so werden unter anderem die effektiven Tunnelmatrixelemente des Niedrigenergiemodells selbst spinabhängig und zusätzliche Effekte in dem korrelierten Subsystem sind möglich. Die Abbildung kann außerdem dazu verwendet werden, die Komplexität der theoretischen Modellierung von verdünnten magnetischen Halbleitern zu reduzieren. Aufgrund der Abwesenheit einer Fermi-Fläche verschwinden die effektiven Leitungsbänder in dem Niedrigenergiemodell immer und es ergibt sich ein effektives Hubbard-Modell. Beinhaltet die Einheitszelle eines derartigen Materials N_e korrelierte Orbitale, dann ergibt die Abbildung ein Hubbard-Modell mit N_e Bändern, welches mittels geeigneter Methoden, wie zum Beispiel der DMFT, gelöst werden kann.

Die analytische Struktur des effektiven Niedrigenergiemodells ermöglicht außerdem einen Ausgangspunkt für zukünftige theoretische Konzepte. Bei den Schwere-Fermionen-Verbindungen gibt es eine andauernde Debatte über einen möglichen lokalisiert/delokalisiert Phasenübergang, wobei die magnetische Ordnung die Anzahl an Elektronen auf der Fermi-Fläche reduziert. Bei einer schweren Fermi-Flüssigkeit sind die Elektronen der Störstellen delokalisiert und tragen zu der Fermi-Fläche bei, wohingegen sie bei einem magnetischen Metall mit lokalen Momenten von der Fermi-

Fläche ausgeschlossen sind [209]. Eine derartige Vorstellung einer geteilten Fermi-Flüssigkeit [291] benötigt ein Zweiflüssigkeitenmodell, bei dem die wohldefinierten, leichten Quasiteilchen von einer Spinflüssigkeit entkoppelt sind. Das effektive Niedrigenergiemodell lässt nun vermuten, dass ein derartiges Szenario möglicherweise mittels eines Mott-Hubbard-Übergangs innerhalb des korrelierten Subsystems realisiert werden kann. Die verbleibenden Spin-Spin-Wechselwirkungen erzeugen eine Spinflüssigkeit, welche aufgrund der stark reduzierten Anzahl an Ladungsfluktuationskanälen bei tiefen Temperaturen von den leichten Quasiteilchen entkoppelt.

In Kapitel 6 wurde die Physik eines Kondo-Loches im Rahmen eines sehr stark vereinfachten Modells, bestehend aus drei Störstellen auf einer 1d Tight-Binding-Kette, untersucht. Um zu überprüfen ob die Eigenschaften, welche sich ergeben wenn eine der Störstellen entkoppelt wird, auch für das vollständige PAM zu erwarten sind, muss das vereinfachte Modell durch die Berücksichtigung weiterer korrelierter Orbitale erweitert werden. Mittels der Abbildung auf ein effektives Niedrigenergiemodell können in 1d bis zu $N_f = 7$ Orbitale mittels der NRG behandelt werden. Das vereinfachte Kondo-Loch-Modell mit $N_f = 7$ anstelle von $N_f = 3$ Orbitalen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Zusätzlich zu den $N_f = 7$ korrelierten Störstellen können außerdem noch weitere unkorrelierte Orbitale hinzugefügt werden. Ausgehend von der exakten Lösung des nichtwechselwirkenden Problems mit N_f^0 Störstellen kann die komplexe $N_f \times N_f$ Hybridisierungsmatrix $\underline{\underline{\Delta}}(z)$, die den Unterraum von N_f der Orbitale in dem Realraum beschreibt, berechnet werden. Diese Hybridisierungsmatrix wird dann anschließend für die Konstruktion des effektiven Niedrigenergiemodells, in dem die Korrelationen der N_f Orbitale nun berücksichtigt wird, genutzt und enthält bereits den Einfluss der $N_f^0 - N_f$ restlichen, unkorrelierten Störstellen.

A. Selbstenergie für das modifizierte Anderson-Holstein-Modell

Es wird der Hamiltonoperator H_S des modifizierten Anderson-Holstein-Modells aus Abschnitt 3.2.2 betrachtet

$$\begin{aligned}
H_S = & \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \omega_0 b_0^\dagger b_0 + \sum_{\sigma} \epsilon_{d\sigma} n_{\sigma}^d + U n_{\uparrow}^d n_{\downarrow}^d \\
& + \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma} + d_{\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}) \\
& + \lambda_d \hat{X}_0 (\sum_{\sigma} n_{\sigma}^d - n_{d0}) + \lambda_c \hat{X}_0 (\sum_{\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} - n_{c0})
\end{aligned} \tag{A.1}$$

wobei

$$c_{0\sigma} = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma} \tag{A.2}$$

$$V_0^2 = \sum_{\vec{k}} |V_{\vec{k}}|^2 \tag{A.3}$$

definiert wurde. Zunächst müssen die Kommutatoren ausgewertet werden

$$[d_{\sigma}, H_S] = \epsilon_{d\sigma} d_{\sigma} + U n_{-\sigma}^d d_{\sigma} + V_0 c_{0\sigma} + \lambda_d \hat{X}_0 d_{\sigma} \tag{A.4}$$

$$[c_{k\sigma}, H_S] = \epsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} + \lambda_c \hat{X}_0 \frac{V_{\vec{k}}}{V_0} c_{0\sigma} + V_{\vec{k}} d_{\sigma} \tag{A.5}$$

welche dann in die Bewegungsgleichung (EOM von engl.: equation of motion) eingesetzt werden können, so dass sich

$$(z - \epsilon_d) G_{d_{\sigma}, d_{\sigma}^\dagger}(z) = 1 + U F_{\sigma}(z) + \lambda_d M_{\sigma}(z) + \sum_k V_k G_{c_{\vec{k}\sigma}, d_{\sigma}^\dagger}(z) \tag{A.6}$$

ergibt, wobei die Notation

$$F_{\sigma}(z) = G_{d_{\sigma} n_{-\sigma}, d_{\sigma}^\dagger}(z) \tag{A.7}$$

$$M_{\sigma}(z) = G_{\hat{X}_0 d_{\sigma}, d_{\sigma}^\dagger}(z) \tag{A.8}$$

eingeführt wurde. Während die komplexe Funktion $F_\sigma(z)$ die Informationen über die lokalen Korrelationen zwischen Elektronen mit unterschiedlichem Spin σ enthält, ist der Einfluss der molekularen Vibrationen in $M_\sigma(z)$ enthalten. Um die Bewegungsgleichungen zu schließen, wird der Kommutator aus Gleichung (A.5) verwendet, um

$$(z - \epsilon_{\vec{k}\sigma}^-)G_{c_{\vec{k}\sigma}, d_\sigma^\dagger}(z) = V_k G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z) + \lambda_c \frac{V_k}{V_0} N_\sigma(z) \quad (\text{A.9})$$

zu erhalten. Die nichtdiagonale zusammengesetzte Korrelationsfunktion

$$N_\sigma(z) = G_{\hat{X}_0 c_{0\sigma}, d_\sigma^\dagger}(z) \quad (\text{A.10})$$

beinhaltet die Korrelationen zwischen dem Hybridisierungsprozess und der Auslenkung durch die Vibrationsmode \hat{X}_0 . Der Einfluss dieser Größe wird vor allem in der Renormalisierung der Hybridisierungsstärke, in Gleichung (3.59), sichtbar. Mit der Definition

$$\Delta_\sigma(z) = \sum_k \frac{V_k^2}{z - \epsilon_{\vec{k}\sigma}^-} \quad (\text{A.11})$$

und unter der Verwendung der standardmäßigen Parametrisierung der Greenschen Funktion in Anteilen der Selbstenergiekorrekturen Σ_σ ,

$$G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_d - \Delta_\sigma(z) - \Sigma_\sigma(z)} \quad (\text{A.12})$$

kann Selbstenergie [58] durch

$$\Sigma_\sigma(z) = \frac{UF_\sigma(z) + \lambda_d M_\sigma(z) + \frac{\lambda_c}{V_0} \Delta(z) N_\sigma(z)}{G_{d_\sigma, d_\sigma^\dagger}(z)} \quad (\text{A.13})$$

ausgedrückt werden.

B. Selbstenergie für das MIAM

Die Greensche Funktion des MIAMs besitzt die Gestalt

$$\underline{\underline{G}}(z) = (z\mathbb{1} - \underline{\underline{\Delta}}(z) - \underline{\underline{\Sigma}}(z))^{-1} . \quad (\text{B.1})$$

In diesem Abschnitt wird die komplexe Hybridisierungsmatrix $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ des nichtwechselwirkenden MIAMs sowie ein Ausdruck der Selbstenergie $\underline{\underline{\Sigma}}(z)$, welche aufgrund von echten Vielteilchen-Wechselwirkungen entsteht, hergeleitet. Der Hamiltonoperator eines allgemeinen Multistörstellen-Anderson-Modells lautet

$$H_{\text{MIAM}} = H_0 + H_U$$

$$H_0 = \sum_{\vec{k},\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{l,m,\sigma} E_{lm} f_{l,\sigma}^\dagger f_{m,\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,\vec{k},\sigma} \left(V_l c_{k\sigma}^\dagger e^{i\vec{k}\vec{R}_l} f_{l,\sigma} + \text{h.c.} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$H_U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b,c,d \\ \sigma,\sigma'}} U_{abcd} f_{a,\sigma}^\dagger f_{b,\sigma'}^\dagger f_{c,\sigma'} f_{d,\sigma} . \quad (\text{B.3})$$

Die Bewegungsgleichung für die Greensche Funktion lautet:

$$z G_{ij}^\sigma(z) + \langle\langle [H, f_{i\sigma}], f_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \delta_{ij} . \quad (\text{B.4})$$

Die Aufgabe besteht also in der Berechnung der Kommutatoren. Für H_0 ergibt sich

$$[H_0, f_{i\sigma}] = - \sum_l E_{il} f_{l\sigma} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} V_i e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} c_{k\sigma} . \quad (\text{B.5})$$

Es ist zu sehen, dass nun weitere Korrelationsfunktionen $\langle\langle c_{k\sigma}, f_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ in B.4 entstehen. Diese müssen die Bewegungsgleichung ebenfalls erfüllen, so dass die Kommutatoren

$$[H_0, c_{k\sigma}] = -\epsilon_k c_{k\sigma} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l V_l e^{i\vec{k}\vec{R}_l} f_{l\sigma} \quad (\text{B.6})$$

entstehen. Damit können die zusätzlichen Korrelationsfunktionen wieder durch die ursprüngliche ausgedrückt werden:

$$\langle\langle c_{k\sigma}, f_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \frac{V_l e^{i\vec{k}\vec{R}_l}}{z - \epsilon_k} G_{lj}^{\sigma, U=0}(z). \quad (\text{B.7})$$

Schlussendlich ergibt sich aus der Bewegungsgleichung B.4 für den Hybridisierungsanteil:

$$\sum_l \left(z\delta_{il} - E_{il} - \frac{1}{N} \sum_k \frac{V_l V_i e^{i\vec{k}(\vec{R}_l - \vec{R}_i)}}{z - \epsilon_k} \right) G_{lj}^{\sigma, U=0}(z) = \delta_{ij}. \quad (\text{B.8})$$

Daraus lässt sich die Greensche Funktion des nichtwechselwirkenden Anteils nun ablesen

$$\underline{\underline{G}}^{\sigma, U=0}(z) = (z\mathbb{1} - \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{\Delta}}(z))^{-1}, \quad (\text{B.9})$$

wobei die Matrixelemente der komplexen Hybridisierungsmatrix $\underline{\underline{\Delta}}(z)$ durch

$$\Delta_{ij}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{V_i V_j e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{z - \epsilon_{\vec{k}}} \quad (\text{B.10})$$

gegeben sind. Um den Selbstenergiebeitrag aufgrund von weiteren Wechselwirkungen zu berechnen, muss Gleichung B.4 auch noch für den Anteil H_U ausgewertet werden. Der Kommutator ergibt

$$[H_U, f_{i,\sigma}] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b,c,d \\ \sigma', \sigma''}} \tilde{U}_{abcd} [f_{a\sigma'}^\dagger f_{b\sigma''}^\dagger f_{c,\sigma''} f_{d,\sigma'} f_{i,\sigma}] \quad (\text{B.11})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{b,c,d \\ \sigma''}} \tilde{U}_{ibcd} f_{b,\sigma''}^\dagger f_{c,\sigma''} f_{d,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,c,d \\ \sigma'}} \tilde{U}_{aicd} f_{a,\sigma'}^\dagger f_{c,\sigma} f_{d,\sigma'} \quad (\text{B.12})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b,c \\ \sigma'}} \tilde{U}_{iabc} f_{a,\sigma'}^\dagger f_{b,\sigma'} f_{c,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b,c \\ \sigma'}} \tilde{U}_{aibc} f_{a,\sigma'}^\dagger f_{b,\sigma} f_{c,\sigma'} \quad (\text{B.13})$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{a,b,c \\ \sigma'}} (\tilde{U}_{iabc} + \tilde{U}_{aibc}) f_{a,\sigma'}^\dagger f_{b,\sigma'} f_{c,\sigma}. \quad (\text{B.14})$$

Da die Coulombmatrix Spin unabhängig ist, gilt $\tilde{U}_{iabc} = \tilde{U}_{aibc}$, so dass sich unter Berücksichtigung des vollständigen Hamiltonoperators folgender Ausdruck aus der Bewe-

gungsgleichung ergibt:

$$\sum_l (G^{\sigma,U=0}(z))_{il}^{-1} G_{lj}^\sigma(z) = \delta_{ij} + \sum_{\substack{a,b,c \\ \sigma'}} \tilde{U}_{iabc} \langle \langle f_{a,\sigma'}^\dagger f_{b,\sigma'} f_{c,\sigma'} f_{j,\sigma}^\dagger \rangle \rangle_z \quad (\text{B.15})$$

$$\Leftrightarrow G_{ij}^\sigma(z) = G_{ij}^{\sigma,U=0}(z) + \sum_l G_{il}^{\sigma,U=0}(z) M_{lj}^\sigma(z). \quad (\text{B.16})$$

Mit der Matrix $M_{lj}^\sigma(z)$, welche die Korrelationsfunktionen höherer Ordnung beinhaltet, kann nun durch einen Vergleich mit der Dysonreihe

$$G_{ij}^\sigma(z) = G_{ij}^{\sigma,U=0}(z) + \sum_l G_{il}^{\sigma,U=0}(z) \left(\sum_m \Sigma_{lm}^\sigma(z) G_{mj}^\sigma(z) \right) \quad (\text{B.17})$$

die Selbstenergie $\Sigma_{ij}^\sigma(z)$ abgelesen werden:

$$\Sigma_{ij}^\sigma(z) = \sum_l M_{il}^\sigma(z) (G^\sigma(z))_{lj}^{-1}. \quad (\text{B.18})$$

Die Berechnung der Greenschen Funktion mithilfe der Selbstenergie hat im Fall einer numerischen Behandlung Vorteile. Jede numerisch berechnete Korrelationsfunktion besitzt einen gewissen Fehler. Der Weg über die Selbstenergie sichert nun, dass der Anteil von $G^{\sigma,U=0}(z)$ beziehungsweise die gesamte Greensche Funktion für den Grenzfall $U \rightarrow 0$ exakt berechnet wird.

C. Rang der Ladungsfluktuationenmatrix für ein explizites Modell

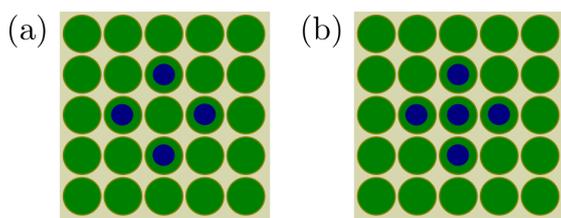


Abbildung C.1: Schematische Abbildung der C_4 -symmetrischen MIAMs die in diesem Abschnitt behandelt werden, mit unkorrelierten Gitterorbitalen (grün) und korrelierten Störstellen (blau). Einzelbild (b) entspricht der Abbildung 5.3(b), bei Einzelbild (a) wurde die zentrale Störstelle entfernt.

In diesem Teil des Anhanges wird der Rang der Ladungsfluktuationenmatrix für das Modell, welches in Abbildung 5.3(b) aus Abschnitt 5.2.4.1 schematisch dargestellt ist, berechnet. Darüber hinaus wird die gesamte Energieabhängigkeit der Hybridisierungsfunktion betrachtet und diskutiert.

Zunächst wird eine etwas vereinfachte Variante des Modells betrachtet, bei dem die zentrale Störstelle entfernt ist. Diese Situation ist in Abbildung C.1(a) schematisch veranschaulicht. Die vier Störstellen befinden sich an den Positionen $\vec{R}_{1/2} = (\pm a, 0)^T$ und $\vec{R}_{3/4} = (0, \pm a)^T$. Der Hamiltonoperator des nichtwechselwirkenden Modells setzt sich aus dem freien Leitungsband in H_{host} und der Hybridisierung H_{hyb} zusammen. Die Dispersion $\epsilon_{\vec{k}} = -2t \sum_i^d \cos(k_i a) + \epsilon_c$ des 2d einfach kubischen Gitters kann durch die Positionen \vec{R}_i der vier Störstellen ausgedrückt werden

$$\epsilon_{\vec{k}} = -t \sum_l e^{i\vec{k}\vec{R}_l} + \epsilon_c = -t\gamma(\vec{k}) + \epsilon_c \quad (\text{C.1})$$

und die Hybridisierung der Störstellen mit diesem Leitungsband lautet

$$H_{\text{hyb}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger \sum_l V e^{-i\vec{k}\vec{R}_l} f_{l,\sigma} + \text{h.c.} \quad (\text{C.2})$$

Aufgrund der C_4 -symmetrischen Anordnung der Störstellen auf einem einfach kubischen Gitter werden die Orbitale nun in die Basis der irreduziblen Darstellung der C_4 -Punktgruppe transformiert

$$f_{l,\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=0}^3 [e^{i\frac{\pi}{2}\nu}]^l f'_{\nu,\sigma}, \quad (\text{C.3})$$

wobei ν die vier 1d Unterräume der irreduziblen Darstellung kennzeichnet. Die Hybridisierung H'_{hyb} in dieser Basis lautet

$$H'_{\text{hyb}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger \sum_{\nu} V_{\vec{k},\nu} f'_{\nu,\sigma} + \text{h.c.}, \quad (\text{C.4})$$

mit den energieabhängigen Kopplungsfunktionen

$$V_{\vec{k},\nu} = \frac{V}{2} \sum_l e^{i\frac{\pi}{2}\nu l} e^{-i\vec{k}\vec{R}_l}, \quad (\text{C.5})$$

wobei die Kopplungsfunktion $V_{\vec{k},0}$ des trivialen Unterraums $\nu = 0$

$$V_{\vec{k},0} = \frac{V}{2} \gamma(\vec{k}) = -\frac{V}{2t} (\epsilon_k - \epsilon_c) \quad (\text{C.6})$$

immer durch die Dispersion ϵ_k und den Bandmittelpunkt ϵ_c ausgedrückt werden kann.

Die komplexe Hybridisierungsmatrix ist diagonal in der Basis der irreduziblen Darstellung und die Diagonalelemente lauten

$$\Delta'_\nu(z) = \frac{1}{N_c} \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k},\nu}|^2}{z - \epsilon_{\vec{k}}^c}, \quad (\text{C.7})$$

so dass die Diagonalelemente der energieabhängigen Ladungsfluktuationmatrix durch

$$\Gamma'_\nu(\epsilon) = \Im \Delta(\epsilon - i0^+) = \frac{\pi}{N_c} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) |V_{\vec{k},\nu}|^2 \quad (\text{C.8})$$

gegeben sind. Im Allgemeinen gilt $V_{k_F,\nu} \neq 0$, so dass $\Gamma'_\nu(0)$ nicht verschwindet und das Modell daher einen vollen Rang besitzt. Für $\nu = 0$ ergibt sich jedoch

$$\Gamma'_0(\epsilon) = \frac{\pi V^2}{4} \frac{1}{N_c} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) \left| \frac{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_c}{t} \right|^2 \quad (\text{C.9})$$

und $\Gamma'_0(\epsilon)$ besitzt für $\epsilon_c = 0$ ein Pseudogap an der Fermi-Kante. Für den Spezialfall $\epsilon_c = 0$ gilt demnach $\text{rang}(\underline{\underline{\Gamma}}) = 3 = N_f - 1$.

Nun wird wieder das vollständige Modell mit einem weiteren Orbital $f_{c,\sigma}$ in dem Zentrum des Störstellen-Arrays, wie in Abbildung C.1(b) und 5.3(b) dargestellt, betrachtet. Das zusätzliche Orbital befindet sich an dem Ursprung und trägt daher nur zu dem trivialen Unterraum der irreduziblen Darstellung, $\nu = 0$, bei. Die Hybridisierung in diesem Unterraum lautet mit $V_{\vec{k},c} = V$ nun

$$H'_{\text{hyb}}(\nu = 0) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k},\sigma}^\dagger \left(V_{\vec{k},0} f'_{0,\sigma} + V_{\vec{k},c} f_{c,\sigma} \right) + \text{h.c.}, \quad (\text{C.10})$$

so dass die Matrixelemente der 2d Ladungsfluktuationsmatrix durch

$$\Gamma'_{\alpha,\beta}(\epsilon) = \frac{\pi}{N_c} \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}) V_{\vec{k},\alpha} V_{\vec{k},\beta} \quad (\text{C.11})$$

gegeben sind, wobei $\alpha, \beta \in \{0, c\}$ gilt. Durch einsetzen der Kopplungsfunktionen $V_{\vec{k},0}$ aus Gleichung (C.6) und $V_{\vec{k},c} = V$ sowie $\Gamma_0 = \pi V^2 \rho(0)$, ergibt $\underline{\underline{\Gamma}}'(\epsilon)$ des 2d Unterraumes ausgewertet an der Fermi-Kante, $\epsilon = 0$,

$$\underline{\underline{\Gamma}}'(\epsilon = 0) = \Gamma_0 \begin{pmatrix} (\epsilon_c/2t)^2 & \epsilon_c/2t \\ \epsilon_c/2t & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.12})$$

Diese Matrix besitzt für ein beliebiges ϵ_c einen unvollständigen Rang aufgrund von $\det(\underline{\underline{\Gamma}}') = 0$. Wohingegen das Modell in Abbildung C.1(a) für ein beliebiges ϵ_c im Allgemeinen ein MIAM der ersten Art, mit vollständigem Rang, ist, handelt es sich bei dem Modell aus Abbildung C.1(b) immer um ein MIAM der zweiten Art.

Quellenverzeichnis

- [1] R.G. Parr and Y. Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, USA, 1989.
- [2] E.K.U. Gross and R.M. Dreizler. *Density Functional Theory*. Nato Science Series B:. Springer US, 2013.
- [3] W. Kohn. *Nobel Lectures in Chemistry 1996-2000*, chapter Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals. World Scientific Publishing Co, Singapore, 2003.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [6] M. Cyrot and D. Pavuna. *Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials*. World Scientific, 1992.
- [7] N. F. MOTT. Metal-Insulator Transition. *Rev. Mod. Phys.*, 40:677–683, 1968.
- [8] F. Gebhard. *The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [9] C. Stephen Hellberg and Steven C. Erwin. Strongly Correlated Electrons on a Silicon Surface: Theory of a Mott Insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1003–1006, 1999.
- [10] Markus Greiner, Olaf Mandel, Tilman Esslinger, Theodor W. Hansch, and Immanuel Bloch. Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms. *Nature*, 415(6867):39–44, 2002.
- [11] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5470, 1995.

- [12] A. C. Hewson. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [13] W.J. de Haas, J. de Boer, and G.J. van den Berg. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica*, 1(7):1115 – 1124, 1934.
- [14] Jun Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 1964.
- [15] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, 2004.
- [16] Maciej Misiorny, Michael Hell, and Maarten R. Wegewijs. Spintronic magnetic anisotropy. *Nat Phys*, 9(12):801–805, 2013.
- [17] Wei Han, Roland K. Kawakami, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian. Graphene spintronics. *Nat Nano*, 9(10):794–807, 2014.
- [18] Harman Johll, Michael Dao Kang Lee, Sean Peng Nam Ng, Hway Chuan Kang, and Eng Soon Tok. Influence of interconfigurational electronic states on Fe, Co, Ni-Silicene materials selection for spintronics. *Scientific Reports*, 4:7594, 2014.
- [19] Oleg V. Yazyev and Lothar Helm. Defect-induced magnetism in graphene. *Phys. Rev. B*, 75:125408, 2007.
- [20] Jakob Bork, Yong-hui Zhang, Lars Diekhoner, Laszlo Borda, Pascal Simon, Johann Kroha, Peter Wahl, and Klaus Kern. A tunable two-impurity kondo system in an atomic point contact. *Nat Phys*, 7(11):901–906, 2011.
- [21] Taner Esat, Benedikt Lechtenberg, Thorsten Deilmann, Christian Wagner, Peter Kruger, Ruslan Temirov, Michael Rohlfing, Frithjof B. Anders, and F. Stefan Tautz. A chemically driven quantum phase transition in a two-molecule Kondo system. *Nat Phys*, 12(9):867–873, 2016.
- [22] Nicolae Atodiresei, Jens Brede, Predrag Lazić, Vasile Caciuc, Germar Hoffmann, Roland Wiesendanger, and Stefan Blügel. Design of the local spin polarization at the organic-ferromagnetic interface. *Phys. Rev. Lett.*, 105:066601, 2010.
- [23] Lapo Bogani and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat Mater*, 7(3):179–186, 2008.
- [24] Stefano Sanvito. Molecular spintronics. *Chem. Soc. Rev.*, 40:3336–3355, 2011.
- [25] W J M Naber, S Faez, and W G van der Wiel. Organic spintronics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(12):R205, 2007.

- [26] V. Alek Dediu, Luis E. Hueso, Ilaria Bergenti, and Carlo Taliani. Spin routes in organic semiconductors. *Nat Mater*, 8(9):707–716, 2009.
- [27] A. J. Drew, J. Hoppler, L. Schulz, F. L. Pratt, P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, A. Suter, N. A. Morley, V. K. Malik, A. Dubroka, K. W. Kim, H. Bouyanfif, F. Bourqui, C. Bernhard, R. Scheuermann, G. J. Nieuwenhuys, T. Prokscha, and E. Morenzoni. Direct measurement of the electronic spin diffusion length in a fully functional organic spin valve by low-energy muon spin rotation. *Nat Mater*, 8(2):109–114, 2009.
- [28] A. Spinelli, M. Gerrits, R. Toskovic, B. Bryant, M. Ternes, and A. F. Otte. Exploring the phase diagram of the two-impurity Kondo problem. *Nature Communications*, 6:10046, 2015.
- [29] Daniel Loss and David P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57:120–126, 1998.
- [30] Guido Burkard, Daniel Loss, and David P. DiVincenzo. Coupled quantum dots as quantum gates. *Phys. Rev. B*, 59:2070–2078, 1999.
- [31] Björn Trauzettel, Denis V. Bulaev, Daniel Loss, and Guido Burkard. Spin qubits in graphene quantum dots. *Nature Physics*, 3:192–196, 2007.
- [32] A. Greilich, D. R. Yakovlev, A. Shabaev, Al. L. Efros, I. A. Yugova, R. Oulton, V. Stavarache, D. Reuter, A. Wieck, and M. Bayer. Mode locking of electron spin coherences in singly charged quantum dots. *Science*, 313(5785):341–345, 2006.
- [33] M. M. Glazov. Coherent spin dynamics in semiconductor quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 113(13):136503, 2013.
- [34] N. Grewe and F. Steglich. Heavy Fermions. In K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, editors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 14, page 343. North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [35] M. B. Maple, M. C. de Andrade, J. Herrmann, Y. Dalichaouch, D. A. Gajewski, C. L. Seaman, R. Chau, R. Movshovich, M. C. Aronson, and R. Osborn. For an overview on Heavy Fermion compounds showing Non-Fermi liquid-behaviour. *J. Low Temp. Phys.*, 99:223, 1995.
- [36] T. Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener’s model. *Progress of Theoretical Physics*, 16:45–57, 1956.
- [37] Wolfgang Nolting. Grundkurs Theoretische Physik 5/2 Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen. *Springer Lehrbuch*, 2006.

- [38] Kenneth G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47:773–840, 1975.
- [39] K. G. Wilson. *Nobel Lectures in Physics 1981-1990*, chapter The Renormalization Group and Critical Phenomena. World Scientific Publishing Co, Singapore, 1993.
- [40] P. W. Anderson. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.*, 124:41–53, 1961.
- [41] H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins, and K. G. Wilson. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. I. Static properties for the symmetric case. *Phys. Rev. B*, 21:1003–1043, 1980.
- [42] H. R. Krishna-murthy, J. W. Wilkins, and K. G. Wilson. Renormalization-group approach to the Anderson model of dilute magnetic alloys. II. Static properties for the asymmetric case. *Phys. Rev. B*, 21:1044–1083, 1980.
- [43] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Phys. Rev.*, 149:491–492, 1966.
- [44] A. C. Hewson and D. Meyer. Numerical renormalization group study of the Anderson-Holstein impurity model. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:427, 2002.
- [45] I. G. Lang and Y. A. Firsov. Kinetic Theory of Semiconductors with Low Mobility. *JETP*, 16:1301, 1962.
- [46] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, 1954.
- [47] Kei Yosida. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.*, 106:893–898, 1957.
- [48] Gerd Czycholl. Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen. *Springer 3. aktualisierte Auflage*, 2008.
- [49] Matthias Vojta. Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, 66(12):2069, 2003.
- [50] M. Vojta. Impurity quantum phase transitions. *Philosophical Magazine*, 86:1807–1846, 2006.
- [51] Kenneth G Wilson. Renormalization group methods. *Advances in Mathematics*, 16(2):170 – 186, 1975.

- [52] Ralf Bulla, Theo A. Costi, and Thomas Pruschke. Numerical renormalization group method for quantum impurity systems. *Rev. Mod. Phys.*, 80:395–450, 2008.
- [53] Frithjof B. Anders. Introduction to the Renormalization Group, 2008. Vorlesungsskript.
- [54] R. Bulla, T. Pruschke, and A. C. Hewson. Anderson impurity in pseudo-gap Fermi systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(47):10463, 1997.
- [55] R. Bulla, H.-J. Lee, N.-H. Tong, and M. Vojta. Numerical renormalization group for quantum impurities in a bosonic bath. *Phys. Rev. B*, 71:045122, 2005.
- [56] Robert Peters, Thomas Pruschke, and Frithjof B. Anders. Numerical renormalization group approach to Green’s functions for quantum impurity models. *Phys. Rev. B*, 74:245114, 2006.
- [57] Andreas Weichselbaum and Jan von Delft. Sum-Rule Conserving Spectral Functions from the Numerical Renormalization Group. *Phys. Rev. Lett.*, 99:076402, 2007.
- [58] R Bulla, A C Hewson, and Th Pruschke. Numerical renormalization group calculations for the self-energy of the impurity Anderson model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(37):8365–8380, 1998.
- [59] R. O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.*, 87:897–923, 2015.
- [60] Axel D. Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18):A301, 2014.
- [61] A. Greuling, M. Rohlfing, R. Temirov, F. S. Tautz, and F. B. Anders. Ab initio study of a mechanically gated molecule: From weak to strong correlation. *Phys. Rev. B*, 84:125413, 2011.
- [62] A Greuling, R. Temirov, B. Lechtenberg, F. B. Anders, M. Rohlfing, and F. S. Tautz. Spectral properties of a molecular wire in the Kondo regime. *physica status solidi (b)*, 250(11):2386–2393, 2013.
- [63] Taner Esat, Thorsten Deilmann, Benedikt Lechtenberg, Christian Wagner, Peter Krüger, Ruslan Temirov, Frithjof B. Anders, Michael Rohlfing, and F. Stefan Tautz. Transferring spin into an extended π orbital of a large molecule. *Phys. Rev. B*, 91:144415, 2015.

- [64] Alexander Ako Khajetoorians, Jens Wiebe, Bruno Chilian, and Roland Wiesendanger. Realizing All-Spin-Based Logic Operations Atom by Atom. *Science*, 332(6033):1062–1064, 2011.
- [65] Susanne Baumann, William Paul, Taeyoung Choi, Christopher P Lutz, Arzhang Ardavan, and Andreas J Heinrich. Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface. *Science*, 350(6259):417–420, 2015.
- [66] F Donati, S Rusponi, S Stepanow, C Wackerlin, A Singha, L Persichetti, R Baltic, K Diller, F Patthey, E Fernandes, J Dreiser, ˆZ Sljivančanin, K Kummer, C Nistor, P Gambardella, and H Brune. Magnetic remanence in single atoms. *Science*, 352(6283):318–321, 2016.
- [67] Fabian D Natterer, Kai Yang, William Paul, Philip Willke, Taeyoung Choi, Thomas Greber, Andreas J Heinrich, and Christopher P Lutz. Reading and writing single-atom magnets. *Nature*, 543:226, 2017.
- [68] Taner Esat, Niklas Friedrich, F. Stefan Tautz, and Ruslan Temirov. A standing molecule as a single-electron field emitter. *Nature*, 558(7711):573–576, 2018.
- [69] Tyler L Cocker, Dominik Peller, Ping Yu, Jascha Repp, and Rupert Huber. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*, 539:263, 2016.
- [70] Benjamin Doppagne, Michael C Chong, Hervé Bulou, Alex Boeglin, Fabrice Scheurer, and Guillaume Schull. Electrofluorochromism at the single-molecule level. *Science*, 361(6399):251–255, 2018.
- [71] Kensuke Kimura, Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Jun Takeya, Maki Kawai, Michael Galperin, and Yousoo Kim. Selective triplet exciton formation in a single molecule. *Nature*, 570(7760):210–213, 2019.
- [72] Christian Wagner, Matthew. F B Green, Michael Maiworm, Philipp Leinen, Taner Esat, Nicola Ferri, Niklas Friedrich, Rolf Findeisen, Alexandre Tkatchenko, Ruslan Temirov, and F Stefan Tautz. Quantitative imaging of electric surface potentials with single-atom sensitivity. *Nature Materials*, 18(8):853–859, 2019.
- [73] B C Stipe, M A Rezaei, and W Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 280(5370):1732–1735, 1998.
- [74] Jing Guo, Jing-Tao Lü, Yexin Feng, Ji Chen, Jinbo Peng, Zeren Lin, Xiangzhi Meng, Zhichang Wang, Xin-Zheng Li, En-Ge Wang, and Ying Jiang. Nuclear quantum effects of hydrogen bonds probed by tip-enhanced inelastic electron tunneling. *Science*, 352(6283):321–325, 2016.

- [75] Daniel Wegner, Ryan Yamachika, Xiaowei Zhang, Yayu Wang, Michael F Crommie, and Nicolás Lorente. Adsorption site determination of a molecular monolayer via inelastic tunneling. *Nano letters*, 13(6):2346–50, 2013.
- [76] Shiri R Burema, Knud Seufert, Willi Auwärter, Johannes V Barth, and Marie-Laure Bocquet. Probing nitrosyl ligation of surface-confined metalloporphyrins by inelastic electron tunneling spectroscopy. *ACS nano*, 7(6):5273–81, 2013.
- [77] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998–2001, 1983.
- [78] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, 1985.
- [79] Ying-Shuang Fu, Qi-Kun Xue, and Roland Wiesendanger. Spin-Resolved Splitting of Kondo Resonances in the Presence of RKKY-Type Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 108:087203, 2012.
- [80] Avraham Schiller and Selman Hershfield. Theory of scanning tunneling spectroscopy of a magnetic adatom on a metallic surface. *Phys. Rev. B*, 61:9036–9046, 2000.
- [81] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866–1878, 1961.
- [82] J. Kondo. Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance of Ferromagnetic Metals. *Prog. Theor. Phys.*, 28:864, 1962.
- [83] Sara M Cronenwett, Tjerk H Oosterkamp, and Leo P Kouwenhoven. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science*, 281(5376):540–544, 1998.
- [84] S Sasaki, S De Franceschi, JM Elzerman, WG Van der Wiel, M Eto, S Tarucha, and LP Kouwenhoven. Kondo effect in an integer-spin quantum dot. *Nature*, 405(6788):764, 2000.
- [85] V Madhavan, W Chen, T Jamneala, MF Crommie, and NS Wingreen. Tunneling into a single magnetic atom: spectroscopic evidence of the Kondo resonance. *Science*, 280(5363):567–569, 1998.
- [86] Jiutao Li, Wolf-Dieter Schneider, Richard Berndt, and Bernard Delley. Kondo Scattering Observed at a Single Magnetic Impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2893, 1998.
- [87] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, 2000.

- [88] Oded Agam and Avraham Schiller. Projecting the Kondo Effect: Theory of the Quantum Mirage. *Phys. Rev. Lett.*, 86(86):484, 2001.
- [89] Aidi Zhao, Qunxiang Li, Lan Chen, Hongjun Xiang, Weihua Wang, Shuan Pan, Bing Wang, Xudong Xiao, Jinlong Yang, JG Hou, et al. Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 309(5740):1542–1544, 2005.
- [90] P Wahl, Lars Diekhöner, G Wittich, L Vitali, M A Schneider, and K Kern. Kondo effect of molecular complexes at surfaces: ligand control of the local spin coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 95(16):166601, 2005.
- [91] R. C. Jaklevic and J. Lambe. Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 17:1139–1140, 1966.
- [92] J. Lambe and R. C. Jaklevic. Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev.*, 165:821–832, 1968.
- [93] A M Duif, A G M Jansen, and P Wyder. Point-contact spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 1, Number 20*, 1:3157, 1989.
- [94] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys. Rev.*, 167:331–344, 1968.
- [95] P. B. Allan and B. Mitrovic. Theory of Superconducting Tc. *Solid State Phys.*, 37:1, 1982.
- [96] P. Entel, N. Grewe, M. Sietz, and K. Kowalski. Theory for the Phonon Dispersion of Mixed-Valent $\text{Sm}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{S}$. *Phys. Rev. Lett.*, 43:2002–2005, 1979.
- [97] Michael Galperin, Abraham Nitzan, and Mark A. Ratner. Molecular Transport Junctions: Current from Electronic Excitations in the Leads. *Phys. Rev. Lett.*, 96(16):166803, 2006.
- [98] Eitan Eidelstein, Dotan Goberman, and Avraham Schiller. Crossover from adiabatic to antiadiabatic phonon-assisted tunneling in single-molecule transistors. *Phys. Rev. B*, 87:075319, 2013.
- [99] Andre Jovchev and Frithjof B. Anders. Influence of vibrational modes on quantum transport through a nanodevice. *Phys. Rev. B*, 87:195112, 2013.
- [100] L H Yu, Zachary K Keane, Jacob W Ciszek, Long Cheng, M P Stewart, J M Tour, and D Natelson. Inelastic electron tunneling via molecular vibrations in single-molecule transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 93(26):266802, 2004.

- [101] David Rakhmievitch and Oren Tal. Vibration-mediated Kondo transport in molecular junctions: conductance evolution during mechanical stretching. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6:2417, 2015.
- [102] D Rakhmievitch, R Korytár, A Bagrets, F Evers, and O Tal. Electron-vibration interaction in the presence of a switchable Kondo resonance realized in a molecular junction. *Phys. Rev. Lett.*, 113(23):236603, 2014.
- [103] J J Parks, A R Champagne, G R Hutchison, S Flores-Torres, H D Abruna, and D C Ralph. Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction. *Phys. Rev. Lett.*, 99(2):026601, 2007.
- [104] I Fernández-Torrente, K J Franke, and J I Pascual. Vibrational Kondo effect in pure organic charge-transfer assemblies. *Phys. Rev. Lett.*, 101(21):217203, 2008.
- [105] Aitor Mugarza, Cornelius Krull, Roberto Robles, Sebastian Stepanow, Gustavo Ceballos, and Pietro Gambardella. Spin coupling and relaxation inside molecule-metal contacts. *Nature communications*, 2:490, 2011.
- [106] Taeyoung Choi, Stéphane Bedwani, Alain Rochefort, Chia-Yi Chen, Arthur J Epstein, and Jay A Gupta. A single molecule Kondo switch: multistability of tetracyanoethylene on Cu(111). *Nano letters*, 10(10):4175–4180, 2010.
- [107] Jens Paaske and Karsten Flensberg. Vibrational Sidebands and the Kondo Effect in Molecular Transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 94:176801, 2005.
- [108] Zuo-Zi Chen, Haizhou Lu, Rong Lü, and Bang-fen Zhu. Phonon-assisted Kondo effect in a single-molecule transistor out of equilibrium. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(23):5435, 2006.
- [109] P Roura-Bas, Leandro Tosi, and A A Aligia. Replicas of the Kondo peak due to electron-vibration interaction in molecular transport properties. *Phys. Rev. B*, 93(11):115139, 2016.
- [110] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74:601–659, 2002.
- [111] R Temirov, A Lassise, FB Anders, and FS Tautz. Kondo effect by controlled cleavage of a single-molecule contact. *Nanotechnology*, 19(6):065401, 2008.
- [112] C Toher, R Temirov, A Greuling, F Pump, M Kaczmarek, M Rohlfing, G Cuniberti, and F S Tautz. Electrical transport through a mechanically gated molecular wire. *Phys. Rev. B*, 83(15):155402, 2011.

- [113] Fabian Eickhoff, Elena Kolodzeiski, Taner Esat, Norman Fournier, Christian Wagner, Thorsten Deilmann, Ruslan Temirov, Michael Rohlfing, F. Stefan Tautz, and Frithjof B. Anders. Inelastic electron tunneling spectroscopy for probing strongly correlated many-body systems by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 101:125405, 2020.
- [114] Ruslan Temirov, Matthew F. B. Green, Niklas Friedrich, Philipp Leinen, Taner Esat, Pawel Chmielniak, Sidra Sarwar, Jeff Rawson, Paul Kogerler, Christian Wagner, Michael Rohlfing, and F. Stefan Tautz. Molecular Model of a Quantum Dot Beyond the Constant Interaction Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 120:206801, 2018.
- [115] Vinay Ambegaokar and Alexis Baratoff. Tunneling Between Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 10:486–489, 1963.
- [116] Gerald Rickayzen. *Green's Functions and Condensed Matter*. London: Academic Press, 1980.
- [117] G. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum Press, New York, 1981.
- [118] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James. A direct calculation of the tunnelling current. II. Free electron description. *J. Phys.*, C 5:21, 1972.
- [119] Mark A. Reed. Inelastic electron tunneling spectroscopy. *Materials Today*, 11(11):46 – 50, 2008.
- [120] B. N. J. Persson and A. Baratoff. Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes. *Phys. Rev. Lett.*, 59:339–342, 1987.
- [121] N. Lorente and M. Persson. Theory of Single Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2997–3000, 2000.
- [122] F. B. Anders and A. Schiller. Time-dependent Numerical Renormalization Group Approach to non-Equilibrium Dynamics of Quantum Impurity Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 95:196801, 2005.
- [123] F. B. Anders and A. Schiller. Spin precession and real-time dynamics in the Kondo model: Time-dependent numerical renormalization-group study. *Phys. Rev. B*, 74:245113, 2006.
- [124] Peng Zhang, Peter Reis, Ka-Ming Tam, Mark Jarrell, Juana Moreno, Fakher Assaad, and A. K. McMahan. Periodic Anderson model with electron-phonon correlated conduction band. *Phys. Rev. B*, 87:121102(R), 2013.

- [125] Michael Galperin, Mark A Ratner, and Abraham Nitzan. Molecular transport junctions: vibrational effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(10):103201, 2007.
- [126] J Ziroff, S Hame, M Kochler, A Bendounan, A Schöll, and F Reinert. Low-energy scale excitations in the spectral function of organic monolayer systems. *Physical Review B*, 85(16):161404(R), 2012.
- [127] U Stahl, D Gador, A Soukopp, R Fink, and E Umbach. Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study. *Surface science*, 414(3):423–434, 1998.
- [128] L Kilian, U Stahl, I Kossev, M Sokolowski, R Fink, and E Umbach. The commensurate-to-incommensurate phase transition of an organic monolayer: A high resolution LEED analysis of the superstructures of NTCDA on Ag (1 1 1). *Surface Science*, 602(14):2427–2434, 2008.
- [129] CR Braatz, T Esat, C Wagner, R Temirov, FS Tautz, and P Jakob. Switching orientation of adsorbed molecules: Reverse domino on a metal surface. *Surface science*, 643:98–107, 2016.
- [130] Ralf Tonner, Phil Rosenow, and Peter Jakob. Molecular structure and vibrations of NTCDA monolayers on Ag(111) from density-functional theory and infrared absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:6316–6328, 2016.
- [131] D. Goldhaber-Gordon, J. Göres, M. A. Kastner, Hadas Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav. From the Kondo Regime to the Mixed-Valence Regime in a Single-Electron Transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5225–5228, 1998.
- [132] David C. Langreth. Friedel Sum Rule for Anderson’s Model of Localized Impurity States. *Phys. Rev.*, 150(2):516–518, 1966.
- [133] A Yoshimori and A Zawadowski. Restricted Friedel sum rules and Korringa relations as consequences of conservation laws. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(25):5241–5253, 1982.
- [134] F. B. Anders, N. Grewe, and A. Lorek. On the validity of sum rules and Fermi-liquid properties in calculations for strongly correlated electrons. *Z. Phys. B Condensed Matter*, 83:75, 1991.
- [135] J. M. Luttinger and J. C. Ward. Ground-State Energy of a Many-Fermion System. II. *Phys. Rev.*, 118(5):1417–1427, 1960.
- [136] Tathagata Chowdhury and Kevin Ingersent. Critical charge fluctuations in a pseudogap Anderson model. *Phys. Rev. B*, 91:035118, 2015.

- [137] C. Kleine and F. B. Anders. Influence of a bosonic environment onto the non-equilibrium dynamics of local electronic states in a quantum impurity system close to a quantum phase transition. *arXiv:1512.06221*, 2015.
- [138] C. Jayaprakash, H. R. Krishna-murthy, and J. W. Wilkins. Two-Impurity Kondo Problem. *Phys. Rev. Lett.*, 47:737–740, 1981.
- [139] B. A. Jones and C. M. Varma. Study of two magnetic impurities in a Fermi gas. *Phys. Rev. Lett.*, 58:843–846, 1987.
- [140] B. A. Jones, C. M. Varma, and J. W. Wilkins. Low-Temperature Properties of the Two-Impurity Kondo Hamiltonian. *Phys. Rev. Lett.*, 61:125–128, 1988.
- [141] O. Sakai, Y. Shimizu, and T. Kasuya. Excitation spectra of two impurity Anderson model. *Solid State Communications*, 75(2):81 – 87, 1990.
- [142] R. M. Fye, J. E. Hirsch, and D. J. Scalapino. Kondo effect versus indirect exchange in the two-impurity Anderson model: A Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, 35:4901–4908, 1987.
- [143] Matthias Vojta, Ralf Bulla, and Walter Hofstetter. Quantum phase transitions in models of coupled magnetic impurities. *Phys. Rev. B*, 65:140405, 2002.
- [144] Osamu Sakai, Yukihiro Shimizu, and Nobuhisa Kaneko. Excitation spectra of two-impurity and multi-channel Kondo systems by the numerical renormalization group method. *Physica B: Condensed Matter*, 186:323 – 327, 1993.
- [145] Andrej Schwabe, Mirek Hänsel, Michael Potthoff, and Andrew K. Mitchell. Screening mechanisms in magnetic nanostructures. *Phys. Rev. B*, 92:155104, 2015.
- [146] Frederic W. Jayatilaka, Martin R. Galpin, and David E. Logan. Two-channel Kondo physics in tunnel-coupled double quantum dots. *Phys. Rev. B*, 84:115111, 2011.
- [147] Eran Sela, Andrew K. Mitchell, and Lars Fritz. Exact Crossover Green Function in the Two-Channel and Two-Impurity Kondo Models. *Phys. Rev. Lett.*, 106:147202, 2011.
- [148] Andrew K. Mitchell, Eran Sela, and David E. Logan. Two-Channel Kondo Physics in Two-Impurity Kondo Models. *Phys. Rev. Lett.*, 108:086405, 2012.
- [149] Andrej Schwabe, Daniel Gütersloh, and Michael Potthoff. Competition between Kondo Screening and Indirect Magnetic Exchange in a Quantum Box. *Phys. Rev. Lett.*, 109:257202, 2012.

- [150] Irakli Titvinidze, Andrej Schwabe, Niklas Rother, and Michael Potthoff. Dynamical mean-field theory of indirect magnetic exchange. *Phys. Rev. B*, 86:075141, 2012.
- [151] Irakli Titvinidze and Michael Potthoff. Boundary and finite-size effects in the competition between indirect magnetic exchange and Kondo screening. *Journal of the Korean Physical Society*, 62(10):1434–1439, 2013.
- [152] Gergely Zaránd, Chung-Hou Chung, Pascal Simon, and Matthias Vojta. Quantum Criticality in a Double-Quantum-Dot System. *Phys. Rev. Lett.*, 97:166802, 2006.
- [153] Oleg M. Yevtushenko and Vladimir I. Yudson. Kondo Impurities Coupled to a Helical Luttinger Liquid: RKKY-Kondo Physics Revisited. *Phys. Rev. Lett.*, 120:147201, 2018.
- [154] J. B. Silva, W. L. C. Lima, W. C. Oliveira, J. L. N. Mello, L. N. Oliveira, and J. W. Wilkins. Particle-Hole Asymmetry in the Two-Impurity Kondo Model. *Phys. Rev. Lett.*, 76:275–278, 1996.
- [155] Lijun Zhu and Jian-Xin Zhu. Coherence scale of coupled Anderson impurities. *Phys. Rev. B*, 83:195103, 2011.
- [156] Satoshi Nishimoto, Thomas Pruschke, and Reinhard M Noack. Spectral density of the two-impurity Anderson model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(3):981, 2006.
- [157] B.A. Jones. Pair correlation effects in heavy fermions. *Physica B: Condensed Matter*, 171(1):53 – 60, 1991.
- [158] S. Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+C*, 91:231 – 234, 1977.
- [159] Aline Ramires and Piers Coleman. Supersymmetric approach to heavy fermion systems. *Phys. Rev. B*, 93:035120, 2016.
- [160] Osamu Sakai and Yukihiro Shimizu. Excitation Spectra of the Two Impurity Anderson Model. I. Critical Transition in the Two Magnetic Impurity Problem and the Roles of the Parity Splitting. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(7):2333–2347, 1992.
- [161] Torben Jabben, Norbert Grewe, and Sebastian Schmitt. Extension of dynamical mean-field theory by inclusion of nonlocal two-site correlations with variable distance. *Phys. Rev. B*, 85:165122, 2012.

- [162] O. Stockert and F. Steglich. Unconventional Quantum Criticality in Heavy-Fermion Compounds. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2(1):79–99, 2011.
- [163] Ammar Nejati, Katinka Ballmann, and Johann Kroha. Kondo Destruction in RKKY-Coupled Kondo Lattice and Multi-Impurity Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 118:117204, 2017.
- [164] B. A. Jones and C. M. Varma. Critical point in the solution of the two magnetic impurity problem. *Phys. Rev. B*, 40:324–329, 1989.
- [165] Ian Affleck, Andreas W. W. Ludwig, and Barbara A. Jones. Conformal-field-theory approach to the two-impurity Kondo problem: Comparison with numerical renormalization-group results. *Phys. Rev. B*, 52:9528–9546, 1995.
- [166] Richard M. Fye. Anomalous fixed point behavior of two Kondo impurities: A reexamination. *Phys. Rev. Lett.*, 72:916–919, 1994.
- [167] Benedikt Lechtenberg, Fabian Eickhoff, and Frithjof B. Anders. Realistic quantum critical point in one-dimensional two-impurity models. *Phys. Rev. B*, 96:041109, 2017.
- [168] Fabian Eickhoff, Benedikt Lechtenberg, and Frithjof B. Anders. Effective low-energy description of the two-impurity Anderson model: RKKY interaction and quantum criticality. *Phys. Rev. B*, 98:115103, 2018.
- [169] Benedikt Lechtenberg and Frithjof B. Anders. Spatial and temporal propagation of Kondo correlations. *Phys. Rev. B*, 90:045117, 2014.
- [170] László Borda. Kondo screening cloud in a one-dimensional wire: Numerical renormalization group study. *Phys. Rev. B*, 75:041307, 2007.
- [171] Benedikt Lechtenberg. *Equilibrium and nonequilibrium dynamics close to impurity quantum phase transitions*. Dissertation, TU Dortmund, 2016.
- [172] L. Zhu and C. M. Varma. Coherence in the Two Kondo Impurity Problem. *eprint arXiv:cond-mat/0607426*, 2006.
- [173] Torben Jabben, Norbert Grewe, and Sebastian Schmitt. Spectral properties of the two-impurity Anderson model with varying distance and various interactions. *Phys. Rev. B*, 85:045133, 2012.
- [174] R. Žitko and J. Bonča. Multiple-impurity Anderson model for quantum dots coupled in parallel. *Phys. Rev. B*, 74:045312, 2006.

- [175] Benedikt Lechtenberg and Frithjof B. Anders. Equilibrium and real-time properties of the spin correlation function in the two-impurity Kondo model. *Phys. Rev. B*, 98:035109, 2018.
- [176] M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of magnetic interactions in correlated systems. *Phys. Rev. B*, 61:8906–8912, 2000.
- [177] Lihua Zhou, Jens Wiebe, Samir Lounis, Elena Vedmedenko, Focko Meier, Stefan Blügel, Peter H. Dederichs, and Roland Wiesendanger. Strength and directionality of surface Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction mapped on the atomic scale. *Nat Phys*, 6:187–191, 2010.
- [178] Andrew Allerdt, C. A. Büsser, G. B. Martins, and A. E. Feiguin. Kondo versus indirect exchange: Role of lattice and actual range of RKKY interactions in real materials. *Phys. Rev. B*, 91:085101, 2015.
- [179] D. N. Aristov and S. V. Maleyev. RKKY interaction in the nearly nested Fermi liquid. *Phys. Rev. B*, 56:8841–8848, 1997.
- [180] R. Masrour, A. Jabar, A. Benyoussef, and M. Hamedoun. Magnetic properties in kagome lattice with RKKY interaction: A Monte Carlo study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:695 – 699, 2016.
- [181] K V Nefedev, V I Belokon, V Yu Kapitan, and O I Dyachenko. Monte Carlo simulation of lattice systems with RKKY interaction. *Journal of Physics: Conference Series*, 490:012163, 2014.
- [182] Saeed Saremi. RKKY in half-filled bipartite lattices: Graphene as an example. *Phys. Rev. B*, 76, 2007.
- [183] B. A. Jones, C. M. Varma, and J. W. Wilkins. Low-Temperature Properties of the Two-Impurity Kondo Hamiltonian. *Phys. Rev. Lett.*, 61:125–128, 1988.
- [184] B. A. Jones and C. M. Varma. Critical point in the solution of the two magnetic impurity problem. *Phys. Rev. B*, 40:324–329, 1989.
- [185] Osamu Sakai and Yukihiko Shimizu. Excitation Spectra of the Two Impurity Anderson Model. I. Critical Transition in the Two Magnetic Impurity Problem and the Roles of the Parity Splitting. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(7):2333–2347, 1992.
- [186] Satoshi Nishimoto, Thomas Pruschke, and Reinhard M Noack. Spectral density of the two-impurity Anderson model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(3):981, 2006.

- [187] M. A. Blachly and N. Giordano. Kondo effect in one-dimensional Au(Fe). *Phys. Rev. B*, 46:2951–2957, 1992.
- [188] J. F. DiTusa, K. Lin, M. Park, M. S. Isaacson, and J. M. Parpia. Finite-size effects in the low-temperature resistivity of CuCr films. *Phys. Rev. Lett.*, 68:678–681, 1992.
- [189] M. A. Blachly and N. Giordano. Kondo effect in systems of reduced dimensionality. *Phys. Rev. B*, 51:12537–12550, 1995.
- [190] P. Mohanty and R. A. Webb. Low Temperature Anomaly in Mesoscopic Kondo Wires. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4481–4484, 2000.
- [191] Hiroshi Masai, Jun Terao, Shu Seki, Shigeto Nakashima, Manabu Kiguchi, Kento Okoshi, Tetsuaki Fujihara, and Yasushi Tsuji. Synthesis of One-Dimensional Metal-Containing Insulated Molecular Wire with Versatile Properties Directed toward Molecular Electronics Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5):1742–1745, 2014.
- [192] A. V. Gorshkov, M. Hermele, V. Gurarie, C. Xu, P. S. Julienne, J. Ye, P. Zoller, E. Demler, M. D. Lukin, and A. M. Rey. Two-orbital SU(N) magnetism with ultracold alkaline-earth atoms. *Nat Phys*, 6(4):289–295, 2010.
- [193] L.-M. Duan. Controlling ultracold atoms in multi-band optical lattices for simulation of Kondo physics. *Europhys. Lett.*, 67(5):721–727, 2004.
- [194] B. Paredes, C. Tejedor, and J. I. Cirac. Fermionic atoms in optical superlattices. *Phys. Rev. A*, 71:063608, 2005.
- [195] Kan Chen and C Jayaprakash. The Kondo effect in pseudo-gap Fermi systems: a renormalization group study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(37):L491, 1995.
- [196] Kevin Ingersent. Behavior of magnetic impurities in gapless Fermi systems. *Phys. Rev. B*, 54:11936–11939, 1996.
- [197] Carlos Gonzalez-Buxton and Kevin Ingersent. Renormalization-group study of Anderson and Kondo impurities in gapless Fermi systems. *Phys. Rev. B*, 57:14254–14293, 1998.
- [198] Lars Fritz and Matthias Vojta. Phase transitions in the pseudogap Anderson and Kondo models: Critical dimensions, renormalization group, and local-moment criticality. *Phys. Rev. B*, 70:214427, 2004.

- [199] Matthias Vojta and Lars Fritz. Upper critical dimension in a quantum impurity model: Critical theory of the asymmetric pseudogap Kondo problem. *Phys. Rev. B*, 70:094502, 2004.
- [200] Serge Florens and Matthias Vojta. Critical points and non-Fermi liquids in the underscreened pseudogap Kondo model. *Phys. Rev. B*, 72:115117, 2005.
- [201] Imke Schneider, Lars Fritz, Frithjof B. Anders, Adel Benlagra, and Matthias Vojta. Two-channel pseudogap Kondo and Anderson models: Quantum phase transitions and non-Fermi liquids. *Phys. Rev. B*, 84:125139, 2011.
- [202] M. Vojta, R. Bulla, and P. Wölfle. Critical quasiparticles in single-impurity and lattice Kondo models. *The European Physical Journal Special Topics*, 224(6):1127–1146, 2015.
- [203] Matthew T. Glossop, Gareth E. Jones, and David E. Logan. Local Quantum Critical Point in the Pseudogap Anderson Model: Finite-T Dynamics and ω/T Scaling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(14):6564–6572, 2005.
- [204] Tathagata Chowdhury and Kevin Ingersent. Critical charge fluctuations in a pseudogap Anderson model. *Phys. Rev. B*, 91:035118, 2015.
- [205] J. H. Pixley, Stefan Kirchner, Kevin Ingersent, and Qimiao Si. Quantum criticality in the pseudogap Bose-Fermi Anderson and Kondo models: Interplay between fermion- and boson-induced Kondo destruction. *Phys. Rev. B*, 88:245111, 2013.
- [206] D. L. Cox and A. Zawadowski. Exotic Kondo effects in metals: Magnetic ions in a crystalline electric field and tunnelling centres. *Advances in Physics*, 47:599, 1998.
- [207] Nicolas Roch, Serge Florens, Theo A. Costi, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Observation of the Underscreened Kondo Effect in a Molecular Transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 103:197202, 2009.
- [208] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1892, 1979.
- [209] Hilbert v. Löhneysen, Achim Rosch, Matthias Vojta, and Peter Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 79:1015–1075, 2007.
- [210] Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, and Xiao-Gang Wen. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17–85, 2006.

- [211] J. A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B*, 14:1165, 1976.
- [212] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Phys. Rev. B*, 48:7183, 1993.
- [213] Ian Affleck, Andreas W. W. Ludwig, and Barbara A. Jones. Conformal-field-theory approach to the two-impurity Kondo problem: Comparison with numerical renormalization-group results. *Phys. Rev. B*, 52(13):9528–9546, 1995.
- [214] N. Grewe. On the competition between magnetic and Fermi liquid phases in Kondo lattices. *Solid State Communications*, 66(10):1053 – 1059, 1988.
- [215] P. Nozières. Impuretés magnétiques et effet Kondo. *Ann. Phys. (Paris)*, 10:19, 1985.
- [216] Nozières. Some comments on Kondo lattices and the Mott transition. *Eur. Phys. J B*, 6:447, 1998.
- [217] P. Coleman and A.H Nevidomskyy. Frustration and the Kondo Effect in Heavy Fermion Materials. *J Low Temp Phys*, 161:182–202, 2010.
- [218] C. Krellner, N. S. Kini, E. M. Brüning, K. Koch, H. Rosner, M. Nicklas, M. Baenitz, and C. Geibel. CeRuPO: A rare example of a ferromagnetic Kondo lattice. *Phys. Rev. B*, 76:104418, 2007.
- [219] Vinh Hung Tran and Zbigniew Bukowski. Ferromagnetism in the Kondo-lattice compound CePd₂P₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(25):255602, 2014.
- [220] Maria Szlawska, Alexander Griбанov, Svetlana Griбанova, and Dariusz Kaczorowski. Ferromagnetic Kondo lattice Ce₂IrGe₃. *Intermetallics*, 93:106 – 112, 2018.
- [221] T. Okano, S. Kitao, M. Seto, T. Atou, M. Itoh, M. Matoba, and Y. Kamihara. A ferromagnetic quantum critical point in heavy-fermion iron oxypnictide CeFe_{1-x}Cr_xPO. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17E123, 2015.
- [222] Yi-Feng Yang. Heavy fermion quantum criticality: The party is just beginning. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 63(117431), 2020.
- [223] T. R. Kirkpatrick and D. Belitz. Ferromagnetic Quantum Critical Point in Non-centrosymmetric Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 124:147201, 2020.
- [224] Hisashi Kotegawa, Eiichi Matsuoka, Toshiaki Uga, Masaki Takemura, Masahiro Manago, Noriyasu Chikuchi, Hitoshi Sugawara, Hideki Tou, and Hisatomo Harima. Indication of Ferromagnetic Quantum Critical Point in Kondo Lattice CeRh₆Ge₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 88(9):093702, 2019.

- [225] J. Larrea J., M. B. Fontes, A. D. Alvarenga, E. M. Baggio-Saitovitch, T. Burghardt, A. Eichler, and M. A. Continentino. Quantum critical behavior in a CePt ferromagnetic Kondo lattice. *Phys. Rev. B*, 72:035129, 2005.
- [226] Rajwali Khan, Jinhua Yang, Hangdong Wang, Qianhui Mao, Jianhua Du, Binjie Xu, Yuxing Zhou, Yannan Zhang, Bin Chen, and Minghu Fang. Ferromagnetic quantum critical behavior in heavy-fermion compounds $\text{CeTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_3$. *Materials Research Express*, 3(10):106101, 2016.
- [227] Yasuhiro Tada, Shintaro Takayoshi, and Satoshi Fujimoto. Magnetism and superconductivity in ferromagnetic heavy-fermion system UCoGe under in-plane magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 93:174512, 2016.
- [228] E. M. Brüning, C. Krellner, M. Baenitz, A. Jesche, F. Steglich, and C. Geibel. CeFePO: A Heavy Fermion Metal with Ferromagnetic Correlations. *Phys. Rev. Lett.*, 101:117206, 2008.
- [229] D.P. Rojas, L. Fernández Barquín, C. Echevarria-Bonet, and J. Rodríguez Fernández. YbNi₂: A heavy fermion ferromagnet. *Solid State Communications*, 152(19):1834 – 1837, 2012.
- [230] Bin Shen, Yongjun Zhang, Yashar Komijani, Michael Nicklas, Robert Borth, An Wang, Ye Chen, Zhiyong Nie, Rui Li, Xin Lu, Hanoh Lee, Michael Smidman, Frank Steglich, Piers Coleman, and Huiqiu Yuan. Strange-metal behaviour in a pure ferromagnetic Kondo lattice. *Nature*, 579(51-55), 2020.
- [231] Alexander Steppke, Robert KÜchler, Stefan Lausberg, Edit Lengyel, Lucia Steinke, Robert Borth, Thomas Lühmann, Cornelius Krellner, Michael Nicklas, Christoph Geibel, Frank Steglich, and Manuel Brando. Ferromagnetic Quantum Critical Point in the Heavy-Fermion Metal $\text{YbNi}_4(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)_2$. *Science*, 339(6122):933–936, 2013.
- [232] Bruce C. Paul and Kevin Ingersent. Frustration-induced non-Fermi-liquid behavior in a three-impurity Kondo model. *arXiv:cond-mat/9607190*, 1996.
- [233] Kevin Ingersent, Andreas W. W. Ludwig, and Ian Affleck. Kondo Screening in a Magnetically Frustrated Nanostructure: Exact Results on a Stable Non-Fermi-Liquid Phase. *Phys. Rev. Lett.*, 95:257204, 2005.
- [234] Elio J. König, Piers Coleman, and Yashar Komijani. Frustrated Kondo impurity triad: A toy model of deconfinement. *arXiv:2002.12338*, 2020.
- [235] Krzysztof P. Wójcik, Ireneusz Weymann, and Johann Kroha. Magnetic Kondo regimes in a frustrated half-filled trimer. *Phys. Rev. B*, 102:045144, 2020.

- [236] Yu. B. Kudasov and V. M. Uzdin. Kondo State for a Compact Cr Trimer on a Metallic Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 89:276802, 2002.
- [237] V. V. Savkin, A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Correlated Adatom Trimer on a Metal Surface: A Continuous-Time Quantum Monte Carlo Study. *Phys. Rev. Lett.*, 94:026402, 2005.
- [238] Irakli Titvinidze, Andrej Schwabe, and Michael Potthoff. Strong-coupling limit of depleted Kondo- and Anderson-lattice models. *The European Physical Journal B*, 88(2):9, 2015.
- [239] K. Held and R. Bulla. Mott transition of the f-electron system in the periodic Anderson model with nearest neighbor hybridization. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 17, 2000.
- [240] Fabian Eickhoff and Frithjof B. Anders. Strongly correlated multi-impurity models: The crossover from a single-impurity problem to lattice models. *Phys. Rev. B*, 102:205132, 2020.
- [241] Kevin Ingersent, Barbara A. Jones, and John W. Wilkins. Study of the two-impurity, two-channel Kondo Hamiltonian. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2594–2597, 1992.
- [242] J. B. Silva, W. L. C. Lima, W. C. Oliveira, J. L. N. Mello, L. N. Oliveira, and J. W. Wilkins. Particle-Hole Asymmetry in the Two-Impurity Kondo Model. *Phys. Rev. Lett.*, 76(2):275–278, 1996.
- [243] A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, Th. Pruschke, and J. K. Freericks. Evidence for exhaustion in the conductivity of the infinite-dimensional periodic Anderson model. *Phys. Rev. B*, 60:10782, 1999.
- [244] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68:13, 1996.
- [245] Y. Kuramoto. *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*. Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [246] C. I. Kim, Y. Kuramoto, and T. Kasuya. Self-Consistent Dynamical Theory for the Anderson Lattice. *J. Phys. Soc. Japan*, 59:2414, 1990.
- [247] Th. Pruschke, R. Bulla, and M. Jarrell. Low-energy scale of the periodic Anderson model. *Phys. Rev. B*, 61:12799–12809, 2000.
- [248] Thomas Pruschke. Perturbational approach to the one particle properties of the Hubbard model. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 81(319), 1990.

- [249] Gabriel Kotliar and Dieter Vollhardt. Strongly Correlated Materials: Insights from Dynamical Mean Field Theory. *Physics Today*, 57:53, 2004.
- [250] David Withoff and Eduardo Fradkin. Phase transitions in gapless Fermi systems with magnetic impurities. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1835–1838, 1990.
- [251] Carlos Gonzalez-Buxton and Kevin Ingersent. Renormalization-group study of Anderson and Kondo impurities in gapless Fermi systems. *Phys. Rev. B*, 57:14254–14293, 1998.
- [252] Walter Metzner and Dieter Vollhardt. Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 62:324–327, 1989.
- [253] U. Brandt and C. Mielsch. Thermodynamics and correlation functions of the Falicov-Kimball model in large dimensions. *Z. Phys. B*, 75:365, 1989.
- [254] E. Müller-Hartmann. The Hubbard model at high dimensions: some exact results and weak coupling theory. *Z. Phys. B*, 76:211, 1989.
- [255] Andrew K. Mitchell, Philip G. Derry, and David E. Logan. Multiple magnetic impurities on surfaces: Scattering and quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 91:235127, 2015.
- [256] Philip G. Derry, Andrew K. Mitchell, and David E. Logan. Quasiparticle interference from magnetic impurities. *Phys. Rev. B*, 92:035126, 2015.
- [257] Irakli Titvinidze, Andrej Schwabe, and Michael Potthoff. Ferromagnetism of magnetic impurities coupled indirectly via conduction electrons: Insights from various theoretical approaches. *Phys. Rev. B*, 90:045112, 2014.
- [258] Maximilian W. Aulbach, Irakli Titvinidze, and Michael Potthoff. Crossover from conventional to inverse indirect magnetic exchange in the depleted Anderson lattice. *Phys. Rev. B*, 91:174420, 2015.
- [259] Manfred Sigrist, Hirokazu Tsunetsuga, and Kazuo Ueda. Rigorous results for the one-electron Kondo-lattice model. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2211–2214, 1991.
- [260] R. Bulla. Zero Temperature Metal-Insulator Transition in the Infinite-Dimensional Hubbard Model. *Phys. Rev. Lett.*, 83:136–139, 1999.
- [261] Yosuke Nagaoka. Ferromagnetism in a Narrow, Almost Half-Filled s Band. *Phys. Rev.*, 147:392–405, 1966.
- [262] N. Grewe. Perturbation expansions for systems with strong local correlation. *Z. Phys. B*, 52:193, 1983.

- [263] Y. Kuramoto. Self-consistent perturbation theory for dynamics of valence fluctuations. *Z. Phys. B*, 53:37, 1983.
- [264] N. Grewe. A theory for the Anderson lattice. *Z. Phys. B*, 67:323, 1987.
- [265] Henning-Timm Langwald and Jürgen Schnack. Magnetization curves of deposited finite spin chains. *The European Physical Journal B*, 92(56), 2019.
- [266] Yashar Komijani and Piers Coleman. Model for a Ferromagnetic Quantum Critical Point in a 1D Kondo Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 120:157206, 2018.
- [267] Andriy H. Nevidomskyy and P. Coleman. Kondo Resonance Narrowing in *d*- and *f*-Electron Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 103:147205, 2009.
- [268] J. M. Lawrence, J. D. Thompson, and Y. Y. Chen. Two Energy Scales in CePd₃. *Phys. Rev. Lett.*, 54:2537–2540, 1985.
- [269] J. M. Lawrence, T. Graf, M. F. Hundley, D. Mandrus, J. D. Thompson, A. Lacerda, M. S. Torikachvili, J. L. Sarrao, and Z. Fisk. Kondo hole behavior in Ce_{0.97}La_{0.03}Pd₃. *Phys. Rev. B*, 53:12559–12562, 1996.
- [270] Mohammad H. Hamidian, Andrew R. Schmidt, Inês A. Firmo, Milan P. Allan, Phelim Bradley, Jim D. Garrett, Travis J. Williams, Graeme M. Luke, Yonatan Dubi, Alexander V. Balatsky, and J. C. Davis. How Kondo-holes create intense nanoscale heavy-fermion hybridization disorder. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(45):18233–18237, 2011.
- [271] P. F. S. Rosa, A. Oostra, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and Z. Fisk. Unusual Kondo-hole effect and crystal-field frustration in Nd-doped CeRhIn₅. *Phys. Rev. B*, 94:045101, 2016.
- [272] M. Shimozawa, T. Watashige, S. Yasumoto, Y. Mizukami, M. Nakamura, H. Shishido, S. K. Goh, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. Strong suppression of superconductivity by divalent ytterbium Kondo holes in CeCoIn₅. *Phys. Rev. B*, 86:144526, 2012.
- [273] T. Pietrus, H. v. Löhneysen, and P. Schlottmann. Kondo-hole conduction in the La-doped Kondo insulator Ce₃Bi₄Pt₃. *Phys. Rev. B*, 77:115134, 2008.
- [274] C. R. Rotundu, B. Andraka, and P. Schlottmann. Exotic Kondo-hole band resistivity and magnetoresistance of Ce_{1-x}La_xOs₄Sb₁₂ alloys. *Phys. Rev. B*, 76:054416, 2007.

- [275] A. Ślebarski, J. Spałek, M. Fijałkowski, J. Goraus, T. Cichorek, and Ł. Bochenek. Kondo-hole conduction and magnetism of the lightly La-doped Kondo insulator CeRhSb. *Phys. Rev. B*, 82:235106, 2010.
- [276] R. Sollie and P. Schlottmann. A simple theory of the Kondo hole. *Journal of Applied Physics*, 69(8):5478–5480, 1991.
- [277] R. Sollie and P. Schlottmann. Local density of states in the vicinity of a Kondo hole. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5803–5805, 1991.
- [278] Clare C. Yu. Numerical renormalization-group study of a Kondo hole in a one-dimensional Kondo insulator. *Phys. Rev. B*, 54:15917–15923, 1996.
- [279] Jeremy Figgins and Dirk K. Morr. Defects in Heavy-Fermion Materials: Unveiling Strong Correlations in Real Space. *Phys. Rev. Lett.*, 107:066401, 2011.
- [280] Pier Paolo Baruselli and Matthias Vojta. Kondo holes in topological Kondo insulators: Spectral properties and surface quasiparticle interference. *Phys. Rev. B*, 89:205105, 2014.
- [281] Neng Xie, Danqing Hu, and Yi-feng Yang. Hybridization oscillation in the one-dimensional Kondo-Heisenberg model with Kondo holes. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [282] Sudeshna Sen, J. Moreno, M. Jarrell, and N. S. Vidhyadhiraja. Spectral changes in layered f -electron systems induced by Kondo hole substitution in the boundary layer. *Phys. Rev. B*, 91:155146, 2015.
- [283] Pramod Kumar and N. S. Vidhyadhiraja. Kondo-hole substitution in heavy fermions: Dynamics and transport. *Phys. Rev. B*, 90:235133, 2014.
- [284] Jian-Xin Zhu, Jean-Pierre Julien, Y. Dubi, and A. V. Balatsky. Local Electronic Structure and Fano Interference in Tunneling into a Kondo Hole System. *Phys. Rev. Lett.*, 108:186401, 2012.
- [285] Isao Maruyama, Naokazu Shibata, and Kazuo Ueda. Kondo hole in one-dimensional Kondo insulators. *Phys. Rev. B*, 65:174421, 2002.
- [286] S. Wernbter, K. Sabel, and G. Czycholl. Electrical resistivity of heavy-fermion systems with nonmagnetic impurities. *Phys. Rev. B*, 53:2528–2536, 1996.
- [287] C. Grenzbach, F. B. Anders, and G. Czycholl. Transport in Heavy Fermion Systems. *Physica B: Condensed Matter*, 378-380:690, 2006.

- [288] Nils Krane, Christian Lotze, Julia M. Lager, Gael Reecht, and Katharina J. Franke. Electronic Structure and Luminescence of Quasi-Freestanding MoS₂ Nanopatches on Au(111). *Nano Letters*, 16(8), 2016.
- [289] Christoph Grosse, Pablo Merino, Anna Roslawska, Olle Gunnarsson, Klaus Kuhnke, and Klaus Kern. Submolecular Electroluminescence Mapping of Organic Semiconductors. *ACS Nano*, 11(2):1230 – 1237, 2017.
- [290] Delphine Pommier, Rémi Bretel, Luis E. Parra López, Florentin Fabre, Andrew Mayne, Elizabeth Boer-Duchemin, Gérald Dujardin, Guillaume Schull, Stéphane Berciaud, and Eric Le Moal. Scanning Tunneling Microscope-Induced Excitonic Luminescence of a Two-Dimensional Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 123:027402, 2019.
- [291] T. Senthil, Subir Sachdev, and Matthias Vojta. Fractionalized Fermi Liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 90:216403, 2003.

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. Frithjof Anders, der es mir ermöglichte diese Arbeit anzufertigen, mir jede meiner Fragen beantwortete und mir zu jedem Problem einen hilfreichen Tipp für die richtige Lösung gab.

Ich möchte mich außerdem bei Prof. Dr. Florian Gebhard bedanken, der sich dazu bereit erklärte als Zweitgutachter für diese Arbeit zu fungieren und mir einige sehr lehrreiche Aufenthalte an der Uni in Marburg ermöglichte.

Ein großer Dank gilt allen meinen Kolleginnen und Kollegen die mich während meiner Promotion begleitet haben. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle meine guten Freunde Daniel May und Benedikt Lechtenberg. Daniel stand mir als langjähriger Bürokollege und allwissender Computerexperte immer zur Seite. Benedikt führte mich als Masterand in die Thematik ein und hat durch seine enorme Unterstützung einen ganz wesentlichen Anteil zu dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonders danke ich meiner Familie, die mich auf meinem gesamten Werdegang immer und überall unterstützt hat. Egal was noch kommt, ich weiß, dass ihr mir zur Seite stehen werdet und ich mich auf euch verlassen kann, Danke!

Zu guter Letzt möchte ich mich auch bei meiner Freundin Mara bedanken. Danke für dein Verständnis und deine Unterstützung in den letzten vier Jahren, ich freue mich sehr auf unsere gemeinsame Zukunft!

