## Theorie magneto-optischer Effekte im Röntgenbereich und Anwendung auf niedrigdimensionale magnetische Systeme

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

### CLAUDE EDERER

geboren in Stuttgart

Hauptberichter:Prof. Dr. M. FÄHNLEMitberichter:Prof. Dr. G. MAHLERTag der mündlichen Prüfung:17.07.2003

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

2003

## Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	S	7
	1.1	Motiva	ation	7
	1.2	Ziel u	nd Gliederung der Arbeit	8
Ι	Th	neoret	sische Grundlagen	11
<b>2</b>	Rela	ativisti	ische Dichtefunktionaltheorie	13
	2.1	Einleit	tung	13
	2.2	Relati	vistische Stromdichtefunktionaltheorie	14
		2.2.1	Anmerkung	14
		2.2.2	Nichtrelativistische Dichtefunktionaltheorie	14
		2.2.3	Warum relativistische Dichtefunktionaltheorie?	15
		2.2.4	Startpunkt und zentrale Größen der Theorie	16
		2.2.5	Relativistische Verallgemeinerung der Theoreme von Hohenberg und	
			Kohn	20
		2.2.6	Relativistische Kohn-Sham Gleichungen	21
		2.2.7	Spin-only Näherung	24
		2.2.8	Zusammenfassung	25
	2.3	Die sp	inpolarisierte Dirac-Gleichung	26
		2.3.1	Einleitung	26
		2.3.2	Nicht-spinpolarisierte Dirac-Gleichung	26
		2.3.3	Spinpolarisierte Dirac-Gleichung	28
		2.3.4	Die skalarrelativistische Näherung	29
		2.3.5	Hamilton- und Überlappmatrix	32
		2.3.6	Skalarrelativistische Näherung mit Spin	33

#### INHALTSVERZEICHNIS

		2.3.7	Zusammenfassung	34		
3	Theorie magneto-optischer Effekte					
	3.1	Einleit	ung	37		
	3.2	Fresne	l-Gleichung	40		
	3.3	Der W	echselwirkungsoperator	43		
	3.4	Kubo-	Formel für den Leitfähigkeitstensor	45		
	3.5	Berech	nung des Röntgenabsorptionskoeffizienten	46		
	3.6	Die Di	polmatrixelemente	48		
	3.7	XMCI	O und Summenregeln	50		
	3.8	Der m	agnetische Dipolterm	54		
4	Erw	eiteru	ngen der LDA	57		
	4.1	Einleit	ung	57		
	4.2	Bedeu	tung für die vorliegende Arbeit	58		
	4.3	Verall	gemeinerte Gradienten-Näherung	59		
	4.4	Orbita	l Polarization	60		
		4.4.1	Einleitung	60		
		4.4.2	Ein kurzer Abriss der atomaren Theorie	61		
		4.4.3	Vergleich verschiedener Implementationen	63		
		4.4.4	Zusammenfassung und Diskussion	65		
	4.5	LDA+	$\cdot \mathbf{U}$	66		
		4.5.1	Einleitung	66		
		4.5.2	Die Elektron-Elektron Wechselwirkung	66		
		4.5.3	Die LDA+U Gesamtenergie	68		
		4.5.4	Das LDA+U Potential (Teil 1)	70		
		4.5.5	Berechnung der Gesamtenergie	71		
тт	Б		oibung den Implementetionen	79		
11	D	eschr	eibung der Implementationen	13		
<b>5</b>	Die LMTO Methode					
	5.1	Einleit	ung	75		
	5.2	Die Fo	orm der LMTO Basisfunktionen	76		
	5.3	Hamil	ton- und Überlappmatrix	80		
	5.4	Erwart	tungswerte	81		

#### INHALTSVERZEICHNIS

	5.5	Orbitale Dichtematrix	82
6	Imp	lementation der Spin-Bahn Kopplung	85
	6.1	Berechnung von Hamilton- und Überlappmatrix	85
	6.2	Die Matrixelemente des Spin-Bahn Operators	88
	6.3	Testrechnungen	90
	6.4	Berechnung der orbitalen Momente	90
7	XM	CD Implementation	93
	7.1	Die Röntgenabsorptionskoeffizienten	93
	7.2	Vergleich mit experimentellen Spektren	96
	7.3	Der magnetische Dipolterm	98
8	Imp	lementation der Erweiterungen der LDA 1	01
	8.1	Orbital Polarization	01
		8.1.1 Implementation	01
		8.1.2 Testrechnungen	03
	8.2	2 LDA+U	
		8.2.1 Das LDA+U Potential (Teil 2) $\ldots \ldots \ldots$	04
		8.2.2 Die LDA+U Beiträge zur Hamilton-Matrix	06
		8.2.3 Übersicht über die Implementation	08
		8.2.4 Testrechnungen $\ldots \ldots 1$	09

## III Untersuchung niedrigdimensionaler magnetischer Systeme 113

9	Das Co/Pt Multilagensystem		
	9.1	Motivation	115
	9.2	Testrechnungen	117
		9.2.1 Variation der Schichtdicken	118
		9.2.2 $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz	121
	9.3	Das Magnetisierungsprofil	123
	9.4	Summenregeln	127
	9.5	Zusammenfassung	132

#### INHALTSVERZEICHNIS

10	Mag	gnetismus in reduzierter Dimension	135	
	10.1	Einleitung		
	10.2	Testrechnungen		
		10.2.1 Freistehende monoatomare Ketten	137	
		10.2.2Monoatomare Ketten an den Stufen einer vizinalen P t Oberfläche $% 10.2.2$	139	
		10.2.3 Freie Monolagen und Monolagen auf einer P t $(111)$ Oberfläche $\hdots$	144	
	10.3	3 Ergebnisse $\ldots$		
		10.3.1 Bandstruktur und Zustandsdichte	147	
		10.3.2 Magnetische Momente und XMCD Summenregeln	147	
		10.3.3 LDA+U Rechnungen	158	
		10.3.4 Zur Bestimmung von $\langle T_z \rangle$ mittels winkelabhängiger XMCD Messungen	160	
	10.4	Zusammenfassung	162	
11	1 Zusammenfassung			
12	12 English summary			
	12.1	X-ray magnetic circular dichroism	169	
	12.2	Implementations done in this work	170	
	12.3	The multilayer system Co/Pt $\ldots$	172	
	12.4	Co and Fe systems with various dimensionalities	174	
A	Ene	rgieabhängigkeit der Matrixelemente	179	
В	Kon	struktion der vizinalen Superzelle	181	
	B.1	Verschiedene Beschreibungsmöglichkeiten des fcc Gitters	181	
	B.2	Die vizinale Superzelle	183	
	B.3	Millersche Indizes	188	

## Kapitel 1

## Einleitung

## 1.1 Motivation

Die Erforschung des Phänomens Magnetismus ist eines der ältesten Teilgebiete der Physik. Nichtsdestotrotz hat dieses Gebiet in den letzten Jahren eine regelrechte Renaissance erfahren. Durch die Entwicklung neuer Verfahren, die es ermöglichen, die Struktur und Zusammensetzung eines Materials schon auf atomarer Ebene zu kontrollieren, ist es möglich geworden, eine ganz neue Klasse magnetischer Materialien herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Dazu gehören Multilagensysteme ebenso wie dünne Filme oder sonstige Nanostrukturen aus magnetischen Materialien auf unmagnetischen Oberflächen. Bei der Untersuchung dieser neuartigen Materialien wurden zum Teil ganz neuartige Eigenschaften entdeckt, wie z. B. die senkrechte Anisotropie in dünnen Filmen [1] oder der Riesen-Magnetwiderstand [2] in Schichtsystemen, bestehend aus magnetischen und unmagnetischen Materialien. Diese Materialien mit ihren neuartigen Eigenschaften besitzen ein nahezu unermessliches Potential technologischer Anwendungsmöglichkeiten. Diese reichen von Anwendungen in der magnetischen oder magneto-optischen Datenspeicherung über die Entwicklung hochempfindlicher magnetischer Sensoren bis hin zu der möglichen Entwicklung einer neuartigen Spintronik, bei der zusätzlich zur Ladung der Elektronen auch deren Spin als zusätzlicher Freiheitsgrad ausgenutzt werden soll [3].

Zur Erforschung dieser neuen Materialien mit ihren neuartigen magnetischen Eigenschaften bedarf es allerdings auch der Entwicklung von neuartigen experimentellen Untersuchungsmethoden, die den speziellen Herausforderungen solch komplexer Materialien gerecht werden. Eine Untersuchungmethode, die es ermöglicht, die magnetischen Momente solcher Systeme elementspezifisch und getrennt nach Spin- und Bahnanteil zu bestimmen, ist die Messung des sogenannten magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (engl.: "x-ray magnetic circular dichroism", kurz XMCD) [4]. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich das Absorptionsvermögen eines magnetischen Materials unterscheidet, je nachdem ob die Magnetisierung parallel oder antiparallel zum Photonenspin ausgerichtet ist. Dieser Effekt tritt im Wesentlichen im Wellenlängenbereich der Röntgenabsorptionskanten auf. Unter gewissen Näherungen können die Flächen unter dem in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessenen Absorptionsprofil für die verschiedenen zu einer bestimmten Schale gehörenden Kanten mit dem magnetischen Moment des zugehörigen Elements in Verbindung gebracht werden, und zwar getrennt nach Spin- und Bahnanteil [5, 6]. Während die Gültigkeit dieser Summenregeln im Falle von "bulk" Materialien gut untersucht ist [7], ist es bisher unklar, inwieweit sie sich auch auf nanostrukturierte Materialien mit reduzierter Dimensionalität anwenden lassen. Deswegen ist es von großem Interesse, die Gültigkeit der XMCD Summenregeln für verschiedene Materialien mit Hilfe theoretischer Modellrechnungen zu untersuchen.

Doch die neuen magnetischen Materialien sind nicht nur aufgrund der vielen technologischen Anwendungsmöglichkeiten interessant, sondern auch wegen der vielen faszinierenden physikalischen Fragestellungen, die sich aus der reduzierten Dimensionalität dieser Systeme ergeben. So ist es z.B. vor kurzem gelungen, monoatomare Ketten von magnetischen Kobalt-Atomen auf einer gestuften unmagnetischen Platin-Oberfläche zu präparieren [8] und die magnetischen Eigenschaften dieser eindimensionalen Ketten mit Hilfe der XMCD Technik zu untersuchen [9]. Die Physik solch eindimensionaler magnetischer Systeme bietet eine Vielzahl interessanter Fragestellungen, wie z.B. die Frage der Existenz von Fernordnung oder die Natur der magnetischen Anregungen.

Durch die neuen Möglichkeiten, die Struktur und Zusammensetzung realer Systeme fast beliebig zu bestimmen, entsteht auch ein großes Interesse an der theoretischen Behandlung von Systemen und Problemstellungen, die bis vor kurzem noch rein akademischen Charakter hatten. Es ist daher zu erwarten, dass das "alte" Gebiet des Magnetismus auch in Zukunft noch eine ganze Reihe interessanter Entwicklungen hervorbringen wird und zur Zeit moderner und aktueller ist als je zuvor.

## 1.2 Ziel und Gliederung der Arbeit

Im Jahr 2000 wurde Prof. Gisela Schütz zur Direktorin am Max-Planck Institut für Metallforschung in Stuttgart berufen, an dem diese Arbeit erstellt wurde. Durch diese Berufung

#### 1.2. ZIEL UND GLIEDERUNG DER ARBEIT

enstand in der ehemaligen Abteilung Kronmüller ein großes Interesse an theoretischer Unterstützung auf dem Gebiet des zirkularen Röntgendichroismus, dem Hauptarbeitsgebiet von Frau Schütz. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit damit begonnen, sich in die Theorie, die diesem Effekt zugrundeliegt, einzuarbeiten und die Werkzeuge, die zur Berechnung der in diesem Zusammenhang interessanten Größen benötigt werden, in das in der Eletronentheoriegruppe von Prof. Manfred Fähnle vorhandene *linear muffin-tin-orbital* (LMTO) Programm zu implementieren. Außerdem wurden die neu implementierten theoretischen Werkzeuge dazu verwendet, einige interessante Fragestellungen aus dem Bereich des niedrigdimensionalen Magnetismus zu untersuchen. Zum Einen das Phänomen des induzierten Magnetismus in den Platin-Atomen an einer Co/Pt Grenzfläche, und zum Anderen der Einfluss der Dimensionalität auf den Magnetismus der 3*d* Übergangsmetalle beim Übergang von dreidimensionalen "bulk" Systemen über zweidimensionale Schichtsysteme bis hin zu eindimensionalen monoatomaren Ketten. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei immer darauf, die Möglichkeiten der Bestimmung der magnetischen Momente in diesen Systemen mit Hilfe der XMCD Summenregeln zu diskutieren.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die notwendigen theoretischen Grundlagen geschildert, im zweiten Teil werden die in dieser Arbeit vorgenommenen Implementationen in das LMTO Programm beschrieben, und im dritten und letzten Teil werden dann die Ergebnisse der Untersuchungen der niedrigdimensionalen magnetischen Systeme vorgestellt.

Die theoretischen Grundlagen beginnen mit dem Kapitel über *Relativistische Dichtefunktionaltheorie*, in dem die Grundlagen der *ab initio* Elektronentheorie beschrieben werden. Diese Theorie erlaubt es, die Grundzustandseigenschaften eines wechselwirkenden Vielteilchensystems allein aus den quantenmechanischen Grundgleichungen ohne die Notwendigkeit von Modellannahmen oder der Einführung empirischer Parameter zu berechnen. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten magneto-optischen Effekten um relativistische, durch die Spin-Bahn Kopplung hervorgerufene Effekte handelt, wird der Schwerpunkt in diesem Kapitel hauptsächlich auf den Besonderheiten einer relativistischen Behandlung solcher Vielteilchensysteme liegen.

Im Kapitel über die *Theorie magneto-optischer Effekte* wird die zum Verständnis der magneto-optischen Effekte, insbesondere des XMCD Effektes, benötigte Theorie dargelegt. Es wird beschrieben, wie die Röntgenabsorptionsspektren berechnet werden können, und es wird ausführlich auf die Ursache des Dichroismus und die Gültigkeit der Summenregeln eingegangen.

#### KAPITEL 1. EINLEITUNG

Daran schließt sich das Kapitel über Erweiterungen der lokalen Dichtenäherung an. Die Dichtefunktionaltheorie ist zwar prinzipiell exakt, jedoch ist eine zentrale Größe der Theorie, das sogenannte Austausch-Korrelations-Energiefunktional, nicht explizit bekannt. Für praktische Rechnungen muss daher ein Näherungsansatz für dieses Funktional gemacht werden. Der mit Abstand am meisten benutzte Ansatz ist die *lokale Dichtenäherung* (LDA). Für eine zufriedenstellende Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten niedrigdimensionalen magnetischen Systeme ist diese Näherung jedoch nicht mehr ausreichend. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch einige vielversprechende Erweiterungen der LDA implementiert und auf die hier untersuchten Systeme angewandt. Die zugrundeliegende Theorie wird in diesem Kapitel vorgestellt.

Der zweite Teil beginnt mit einer kurzen Beschreibung der im verwendeten Programm benutzten LMTO-Methode. Danach wird die Implementation der Spin-Bahn Kopplung und der orbitalen Momente, die Implementation der Röntgenabsorptionskoeffizienten und des magnetischen Dipolterms sowie die Implementation der Erweiterungen der LDA beschrieben.

In den beiden Kapiteln des letzten Teils wird dann die Anwendung der zuvor geschilderten Theorie auf die Untersuchung des Co/Pt Multilagensystems sowie des Magnetismus in reduzierter Dimension geschildert und die dabei erhaltenen Resultate diskutiert. Die in diesen beiden Kapiteln geschilderten Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen dem Inhalt der Veröffentlichungen [10–13].

Die Arbeit ist so angelegt, dass ein Leser, der nur an der allgemeineren Theorie sowie an den erhaltenen Resultaten interessiert ist, den zweiten Teil, in dem die in dieser Arbeit vorgenommenen Implementationen beschrieben werden, beim Lesen auslassen kann.

# Teil I

# Theoretische Grundlagen

## Kapitel 2

# Relativistische Dichtefunktionaltheorie

## 2.1 Einleitung

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Effekte untersucht, die durch die Spin-Bahn Kopplung verursacht werden. Da es sich bei der Spin-Bahn Kopplung um einen relativistischen Effekt handelt, ist eine relativistische Behandlung der Elektronenstruktur für eine korrekte theoretische Beschreibung dieser Effekte natürlich unverzichtbar. In diesem Kapitel wird daher gezeigt, wie eine solch relativistische Behandlung aussieht. Dazu wird in Abschnitt 2.2 zuerst beschreiben, wie man mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie das zugrundeliegende Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abbilden kann. Im Gegensatz zur sonst üblichen nichtrelativistischen Dichtefunktionaltheorie wird dabei jedoch die relativistische *Strom*dichtefunktionaltheorie vorgestellt. Die Behandlung des Vielteilchenproblems im Rahmen der Stromdichtefunktionaltheorie führt letztendlich zur Formulierung einer Einteilchen-Dirac-Gleichung mit einem effektiven Potential und einem effektiven Magnetfeld, welches nur an den Spin der Elektronen ankoppelt. Effekte der orbitalen Stromdichte werden vernachlässigt. In Abschnitt 2.3 werden dann verschiedene Ansätze zur Lösung dieser effektiven Einteilchen-Dirac-Gleichung diskutiert.

### 2.2 Relativistische Stromdichtefunktionaltheorie

#### 2.2.1 Anmerkung

Die nichtrelativistische Formulierung der Dichtefunktionaltheorie wurde in den sechziger Jahren von Hohenberg und Kohn [14] bzw. Kohn und Sham [15] entwickelt. 1972 wurde sie von von Barth und Hedin [16] auf die Behandlung spinpolarisierter Systeme verallgemeinert. Da es bereits zahlreiche Darstellungen der nichtrelativistischen Dichtefunktionaltheorie gibt (siehe z.B. [17–19]), werde ich an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung dieser Theorie verzichten und in Abschnitt 2.2.2 lediglich die Grundideen dieser Theorie kurz skizzieren. Statt dessen werde ich die relativistische Verallgemeinerung der Dichtefunktionaltheorie, die sogenannte Stromdichtefunktionaltheorie (engl.: "currentdensity-functional-theory") beschreiben, die im Wesentlichen in den Veröffentlichungen von Rajagopal und Callaway 1973 [20], Rajagopal 1978 [21] und MacDonald und Vosko 1979 [22] entwickelt wurde. Einen schönen Überblick über diese Theorie findet man auch in [19]. Da ich im Rahmen dieser Arbeit nur auf die wesentlichen Aspekte der Theorie und die Unterschiede bzw. Schwierigkeiten im Vergleich mit der nichtrelativistischen Theorie eingehen kann, muss insbesondere eine Kenntnis der relativistischen Einelektronentheorie (Dirac-Theorie) und der Grundzüge der Feldquantisierung (2. Quantisierung) als bekannt vorausgesetzt werden. Einen Einblick in diese Thematiken bietet z.B. [23, 24].

#### 2.2.2 Nichtrelativistische Dichtefunktionaltheorie

Die Vielteilchenwellenfunktion eines Systems von N Elektronen in einem Festkörper ist eine Funktion von 3N Koordinaten (plus Spinfreiheitsgraden). Es scheint daher unmöglich, das zugehörige Vielteilchenproblem, ausgehend von der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung, zu lösen. Mit Hilfe der auf Hohenberg und Kohn [14] sowie Kohn und Sham [15] zurückgehenden Dichtefunktionaltheorie ist es allerdings möglich, zumindest für den Grundzustand und mit Einschränkungen auch für einige angeregte Zustände eines solchen Systems Aussagen treffen zu können. Die grundlegende Vereinfachung besteht darin, dass nicht die Vielteilchenwellenfunktion bestimmt wird, sondern die Teilchendichte  $n(\vec{r})$  im Grundzustand. Nach dem ersten Theorem von Hohenberg und Kohn [14] ist diese eindeutig mit dem äußeren Potential verknüpft und legt daher alle Grundzustandseigenschaften fest. Zur Bestimmung von  $n(\vec{r})$  dient das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn, welches besagt, dass das Energiefunktional E[n] bezüglich der zum äußeren Potential gehörenden

Grundzustandsdichte minimal ist. Die praktische Vorgehensweise lieferten Kohn und Sham [15]. Man löst das Problem (hypothetischer) nicht wechselwirkender Elektronen, die sich in einem effektiven Potential bewegen, welches die gleiche Grundzustandsdichte liefert wie das wechselwirkende System im äußeren Potential. Das effektive Potential kann durch Minimieren der Energiefunktionale für beide Systeme konstruiert werden. Zur Bestimmung der Grundzustandsdichte des Systems nicht wechselwirkender Elektronen ist lediglich das Lösen von Einteilchengleichungen notwendig, was mit den modernen Bandstrukturmethoden kein großes Problem darstellt. Der Formalismus der Dichtefunktionaltheorie ist prinzipiell exakt, jedoch ist die explizite Form des Energiefunktionals nicht vollständig bekannt. Teilt man die Energie auf in kinetische Energie, elektrostatische Energie, die Wechselwirkungsenergie mit dem äußeren Feld und den Rest, die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\rm xc}$ , so lassen sich für alle Anteile mit Ausnahme der Austausch-Korrelations-Energie exakte Ausdrücke angeben. Für  $E_{\rm xc}$  müssen Näherungen gemacht werden. Die bei Weitem am häufigsten benutzte und überaus erfolgreiche Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA) [15]. Dabei wird die Austausch-Korrelations-Energie berechnet als Integral über eine Energiedichte, die nur abhängig ist von der lokalen Teilchendichte  $n(\vec{r})$ . Diese Energiedichte wird gleich der Austausch-Korrelations-Energiedichte eines homogenen Elektronengases entsprechender Teilchendichte n gesetzt, welche genau berechnet werden kann. Die lokale Dichtenäherung wird daher exakt im Grenzfall schwach variierender Teilchendichte.

In den letzten Jahren hat sich jedoch gezeigt, dass die lokale Dichtenäherung für viele Systeme, die mittlerweile in den Brennpunkt des Interesses gerückt sind, wie z.B. stark korrelierte Systeme oder die in dieser Arbeit untersuchten niedrigdimensionalen Systeme, nicht mehr ausreichend ist, so dass ein großer Bedarf nach Erweiterungen der lokalen Dichtenäherung oder alternativen Zugängen besteht. Einige der bisher vorgeschlagenen Erweiterungen werden in Kapitel 4 vorgestellt.

#### 2.2.3 Warum relativistische Dichtefunktionaltheorie?

In der ursprünglichen Formulierung der Dichtefunktionaltheorie [14] war der Spinfreiheitsgrad der Elektronen nicht enthalten. Eine Verallgemeinerung der Theorie, die diese Spinabhängigkeit mitberücksichtigt, wurde 1972 von von Barth und Hedin [16] vorgestellt. Dabei wurde die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung durch die zweikomponentige Pauli-Gleichung ersetzt. Da der Spin der Elektronen eine relativistische Eigenschaft ist, wäre es allerdings wünschenswert, die eher phänomenologische Einführung des Spins durch von Barth und Hedin aus einer allgemeineren, streng relativistischen Theorie herzuleiten. Genauso wie man die spinabhängige Pauli-Gleichung als Grenzfall aus der allgemeineren Dirac-Gleichung ableiten kann.

Außerdem ist man natürlich ebenfalls an Systemen interessiert, in denen auch andere relativistische Effekte (z.B. Spin-Bahn Kopplung, relativistische Massenzunahme, etc.) nicht mehr vernachlässigt werden können. Dies trifft insbesondere für die schweren Elemente wie z.B. die Seltenerdmetalle oder die Aktiniden zu. Für eine quantitativ richtige Beschreibung dieser Elemente ist eine vollrelativistische Behandlung unabdingbar.

Doch auch in leichteren Elementen können Effekte auftreten, die sich nur im Rahmen einer relativistischen Theorie erklären lassen. Beispiele hierfür sind die magneto-kristalline Anisotropie-Energie, magneto-elastische Effekte und natürlich eines der Hauptthemen dieser Arbeit, der magnetische Röntgenzirkulardichroismus. Diese Effekte, die durch das Zusammenwirken von Magnetismus (Spinpolarisation) und Relativistik (Spin-Bahn Kopplung) entstehen, sind sowohl von grundlegendem physikalischen Interesse, haben jedoch außerdem auch eine Vielzahl technologisch relevanter Anwendungsmöglichkeiten.

Aufgrund all dieser Faktoren ist es daher angebracht, eine konsistente relativistische Theorie zu entwickeln, die die Beschreibung dieser Effekte auf eine solide Basis stellt.

#### 2.2.4 Startpunkt und zentrale Größen der Theorie

#### Viererstromdichte

Die Theorie, welche eine vollrelativistische Behandlung eines Systems miteinander wechselwirkender Elektronen erlaubt, ist die relativistische Quantenfeldtheorie des gekoppelten Dirac-Photonen-Feldes (siehe z.B. [24]). An die Stelle des Operators der Teilchendichte  $n(\vec{r},t) = \psi^+(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)$  als zentrale Variable tritt dabei der Operator der Viererstromdichte

$$j^{\mu}(x^{\mu}) = c\bar{\psi}(x^{\mu})\gamma^{\mu}\psi(x^{\mu}) = (cn(x^{\mu}), \vec{j}(x^{\mu})) \quad .$$
(2.1)

Mit  $\gamma^{\mu} = (\beta, \beta \vec{\alpha})$  werden dabei die üblichen Dirac-Matrizen bezeichnet (siehe z.B. [23]).  $\psi(x^{\mu})$  ist der Feldoperator für Elektronen,  $\bar{\psi}(x^{\mu}) = \psi^{+}(x^{\mu})\gamma^{0}$ .  $x^{\mu} = (ct, \vec{r})$  bezeichnet einen vierdimensionalen Raum-Zeit Vektor, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Wie man sieht, ist die Teilchendichte als zeitartiger Anteil in der Viererstromdichte enthalten. Der räumliche Anteil der Viererstromdichte  $\vec{j}(x^{\mu}) = c\psi^{+}\vec{\alpha}\psi$  enthält neben der orbitalen Stromdichte auch noch "innere" Beiträge aufgrund des Spins der Elektronen. Dies wird weiter unten in diesem Abschnitt im Rahmen der Gordon-Zerlegung der Stromdichte noch näher ausgeführt.

#### Coulomb-Eichung

Das elektromagnetische Feld wird durch das Vierer-Vektorpotential  $A^{\mu}(x^{\mu}) = (\phi(x^{\mu}), \vec{A}(x^{\mu}))$ beschrieben. Bei der Wahl des Vektor-Potentials besteht ja bekanntlich Eichfreiheit. Für das Folgende ist es am Einfachsten, in der sogenannten *Coulomb-Eichung* (auch Strahlungseichung oder transversale Eichung genannt) zu arbeiten. Im Rahmen der Coulomb-Eichung wird  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  zusätzlich zu der Beziehung  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  noch durch die Bedingung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r},t) = 0 \tag{2.2}$$

festgelegt. Dies führt dazu, dass sich wegen  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\Delta \phi = 4\pi e n$  für das skalare elektrostatische Potential

$$\phi(\vec{r},t) = \int \frac{en(\vec{r'},t)}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3r'$$
(2.3)

wieder das bekannte unretardierte Coulomb-Potential ergibt<sup>1</sup>. Das Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r},t)$ ist andererseits allein durch den transversalen, d.h. quellenfreien Teil der Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r},t)$ bestimmt. Durch die Coulomb-Eichung ist die entstehende Theorie nicht mehr manifest kovariant, dafür allerdings leichter anschaulich zu interpretieren.

#### Hamilton-Operator

Die Hamilton-Dichte des freien elektromagnetischen Feldes lautet:

$$\mathcal{H}_{\rm em,0} = \frac{1}{8\pi} \left( E^2 + B^2 \right) + \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \phi \quad .$$
 (2.4)

Für das freie elektromagnetische Feld gilt in der Coulomb-Eichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ . Bei der Berechnung der Hamilton-Funktion nach  $H = \int \mathcal{H} d^3 r$  verschwindet daher der letzte Term in Gleichung (2.4) nach einer partiellen Integration.

Die Hamilton-Dichte des freien Dirac-Feldes ist:

$$\mathcal{H}_{\text{Dirac},0} = \psi^+ \left( c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 \right) \psi \quad . \tag{2.5}$$

Die Kopplung zwischen den beiden Feldern wird wie in der klassischen Theorie durch die sogenannte *Minimalkopplung* 

$$p^{\mu} \to p^{\mu} - \frac{e}{c} A^{\mu} \tag{2.6}$$

 $<sup>^{1}</sup>e$  steht hier für die Elementarladung.

vollzogen. Damit ergibt sich die Hamilton-Dichte der gekoppelten Felder zu:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{em},0} + \mathcal{H}_{\text{Dirac},0} + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad .$$
(2.7)

Mit dem Wechselwirkungsterm<sup>2</sup>:

$$\mathcal{H}_{\rm int} = \frac{e}{c} j^{\mu} A_{\mu} \quad . \tag{2.8}$$

Allerdings verschwindet jetzt die Divergenz des elektrischen Feldes nicht mehr, sondern es gilt:  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi en = 4\pi e\psi^+\psi = \frac{4\pi e}{c}j^0$ . Bei der Berechnung der Hamilton-Funktion hebt sich daher nun der letzte Term aus Gleichung (2.4) mit dem zeitartigen Anteil des Skalarproduktes im Wechselwirkungsterm  $\mathcal{H}_{int}$  weg, und man erhält folgenden Hamilton-Operator für das gekoppelte Dirac-Photonen-Feld:

$$H = \int \left[\psi^+ \left(c\vec{\alpha} \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) + \beta mc^2\right)\psi + \frac{1}{8\pi}\left(E^2 + B^2\right)\right]d^3r \quad .$$
 (2.9)

Die elektrostatische Wechselwirkung ist dabei in der elektrischen Feldenergie versteckt. Zerlegt man das elektrische Feld in einen longitudinalen (rotationsfreien) und einen transversalen (divergenzfreien) Anteil

$$\vec{E} = \underbrace{-\vec{\nabla}\phi}_{\vec{E}_{\text{long}}} \underbrace{-\frac{1}{c}}_{\vec{E}_{\text{trans}}} , \qquad (2.10)$$

so spaltet die elektrische Feldenergie ebenfalls in zwei Anteile auf (der Mischterm zwischen longitudinalem und transversalen Anteil verschwindet nach partieller Integration), und der longitudinale Anteil ergibt (wiederum nach partieller Integration) gerade die elektrostatische Wechselwirkungenergie:

$$H_{\rm Coulomb} = \frac{1}{8\pi} \int E_{\rm long}^2 d^3 r \tag{2.11}$$

$$=\frac{1}{8\pi}\int (\vec{\nabla}\phi)\cdot(\vec{\nabla}\phi)d^3r \tag{2.12}$$

$$= -\frac{1}{8\pi} \int \phi \Delta \phi d^3 r \tag{2.13}$$

$$= \frac{e^2}{2} \int \frac{\psi^+(x^\mu)\psi(x^\mu)\psi^+(x^{\mu\prime})\psi(x^{\mu\prime})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3r d^3r' \quad . \tag{2.14}$$

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Um dies zu sehen, muss man allerdings von der Lagrange-Dichte  $\mathcal{L} = \bar{\psi} \left( c \gamma^{\mu} p_{\mu} - mc^2 \right) \psi$  ausgehen. Da der durch die Minimalkopplung enstehende zusätzliche Term in der Lagrange-Dichte keine Zeitableitung der Felder enthält, verändern sich die kanonischen Impulse nicht, und der zusätzliche Term erscheint unverändert, jedoch wegen  $\mathcal{H} = \pi \dot{\phi} - \mathcal{L}$  mit umgekehrtem Vorzeichen auch in der Hamilton-Dichte ( $\pi$  ist das zu  $\phi$  kanonisch konjugierte Feld).

Damit hat der Hamilton-Operator des gekoppelten Dirac-Photonen-Feldes bei Verwendung der Coulomb-Eichung letztendlich folgende Struktur:

$$H = H_{\text{Dirac},0} + H_{\text{em},0,\text{trans}} + H_{\text{int},\text{trans}} + H_{\text{Coulomb}} + H_{\text{ext}} \quad . \tag{2.15}$$

Dabei sind:

$$H_{\rm em,0,trans} = \frac{1}{8\pi} \int \left(\vec{E}_{\rm trans}^2 + \vec{B}^2\right) d^3r$$
 (2.16)

der Hamilton-Operator des freien transversalen Photonenfeldes,

$$H_{\rm int,trans} = -\frac{e}{c} \int \vec{j} \cdot \vec{A} d^3 r \qquad (2.17)$$

die Wechselwirkung der Elektronen mit dem transversalen Photonenfeld, sowie

$$H_{\rm ext} = \frac{e}{c} \int j_{\mu} A^{\mu}_{\rm ext} d^3 r \qquad (2.18)$$

der Hamilton-Operator der Wechselwirkung der Elektronen mit einem eventuell vorhandenen äußeren Feld, welches durch das Vierer-Vektorpotential  $A^{\mu}_{\text{ext}}(x^{\mu})$  beschrieben wird. Dieses Feld wird als fest vorgegeben betrachtet und ist keine dynamische Variable der Theorie. In der Praxis handelt es sich bei  $A^{\mu}_{\text{ext}}(x^{\mu})$  meist um das Coulomb-Potential des im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung als starr angenommenen Kerngerüstes.

Durch die Coulomb-Eichung taucht die Coulomb-Wechselwirkung also in der gleichen Form wie in der nichtrelativistischen Theorie auf. Alle magnetischen Wechselwirkungseffekte sowie die Retardierungseffekte der Coulomb-Wechselwirkung wie z.B. die Breit-Wechselwirkung (siehe z.B. [25]) sind im Term  $H_{int,trans}$  enthalten.

#### Die Gordon-Zerlegung der Stromdichte

Mit Hilfe der sogenanten Gordon-Zerlegung der Stromdichte kann diese etwas unanschauliche Größe in eine leichter zu interpretierende Form gebracht werden. Dazu drückt man den Feldoperator  $\psi$  mit Hilfe der zugehörigen Feldgleichung (Dirac-Gleichung) wie folgt aus:

$$\psi = \frac{1}{mc^2} \left[ \beta i \hbar \frac{\partial}{\partial t} + i \hbar c \beta \vec{\alpha} \vec{\nabla} - \beta e \phi - e \beta \vec{\alpha} \vec{A} \right] \psi \quad . \tag{2.19}$$

Mit Hilfe der entsprechenden adjungierten Gleichung für  $\psi^+$  und unter Verwendung der Relation<sup>3</sup>  $\alpha_i \alpha_j = i \epsilon_{ijk} \Sigma_k + \delta_{ij}$  kann damit folgender Ausdruck für den räumlichen Anteil der Stromdichte abgeleitet werden (siehe z.B. [26]):

$$\underline{\vec{j}} = \vec{I} + \frac{1}{m}\vec{\nabla} \times \vec{S} + \frac{\partial \vec{G}}{\partial t} \quad . \tag{2.20}$$

 $<sup>{}^{3}\</sup>vec{\Sigma}$  bezeichnet die vierdimensionale Erweiterung der Pauli-Matrizen:  $\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$ .

Dabei sind

$$\vec{I} = \frac{i\hbar}{2m} \left\{ (\vec{\nabla}\bar{\psi})\psi - \bar{\psi}(\vec{\nabla}\psi) - 2\frac{e}{c}\vec{A}\bar{\psi}\psi \right\}$$
(2.21)

die orbitale Stromdichte,

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \bar{\psi} \vec{\Sigma} \psi \tag{2.22}$$

die Spindichte und

$$\vec{G} = -\frac{i\hbar}{2mc}\bar{\psi}\vec{\alpha}\psi \tag{2.23}$$

eine weitere relativistische Korrektur.

Im stationären Fall verschwindet die Zeitableitung der Größe  $\vec{G}$ , und es gilt außerdem aufgrund der Kontinuitätsgleichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ . Daher kann formal auch  $\vec{I}$  als Rotation eines Vektorfeldes geschrieben werden, und man erhält:

$$e\vec{j} = -c\vec{\nabla} \times \vec{m} \tag{2.24}$$

 $mit^4$ 

$$\vec{m} = \vec{m}_L + \vec{m}_S$$
 ,  $\vec{m}_S = -\frac{e}{mc}\vec{S} = -2\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{S}$  (2.25)

Damit erhält man für den Wechselwirkungsterm (2.18) im Hamilton-Operator folgende Form (nach partieller Integration):

$$\frac{e}{c} \int j_{\mu} A^{\mu} d^3 r = \int e n(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d^3 r - \int \vec{m}(\vec{r}) \vec{B}(\vec{r}) d^3 r \quad .$$
(2.26)

Man erkennt, dass  $\vec{m}$  die Bedeutung einer magnetischen Momentendichte hat, die mit dem Magnetfeld  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  wechselwirkt. Formal kann man für den orbitalen Anteil  $\vec{m}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L}$  schreiben, allerdings ist  $\vec{L}$  dadurch aufgrund von Gleichung (2.24) nur bis auf einen Gradiententerm definiert und kann nur unter gewissen Näherungen als "Bahndrehimpulsdichte" interpretiert werden [27].

## 2.2.5 Relativistische Verallgemeinerung der Theoreme von Hohenberg und Kohn

#### Theorem 1

Rajagopal und Callaway [20] konnten 1973 zeigen, dass das äußere Potential und damit alle Grundzustandseigenschaften eindeutige Funktionale der Stromdichte  $J_{\mu}(\vec{r}) = \langle G|j_{\mu}|G\rangle$ ,

20

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Es ist zu beachten, dass das Bohr'sche Magneton im SI-System definiert ist als  $\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m}$ , im hier verwendeten CGS-System jedoch als  $\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2mc}$ .

d.h. des Erwartungswertes der Viererstromdichte im Grundzustand sind.  $|G\rangle$  ist dabei der Vielteilchengrundzustand des Systems. Der Beweis erfolgt völlig analog zum Vorgehen von Hohenberg und Kohn [14] im nichtrelativistischen Fall. Damit ist es, wie in der nichtrelativistischen Dichtefunktionaltheorie, möglich, sich auf die Bestimmung der Stromdichte zu beschränken. Eine Bestimmung der Vielteilchenwellenfunktion ist nicht nötig. Hat man die richtige Grundzustandsdichte gefunden, so können daraus alle Grundzustandsobservablen bestimmt werden (wenn die entsprechenden Funktionale bekannt sind).

#### **Das Energiefunktional**

Man kann also ein Energiefunktional definieren als Erwartungswert der Energie im Grundzustand:

$$E[J_{\mu}] = \langle G|H|G \rangle$$
  
=  $\langle G|H_{\text{Dirac},0} + H_{\text{em},0,\text{trans}} + H_{\text{int},\text{trans}} + H_{\text{Coulomb}}|G \rangle + \frac{e}{c} \int d^3r J_{\mu}(\vec{r}) A^{\mu}_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (2.27)$   
=  $F[J_{\mu}] + \frac{e}{c} \int d^3r J_{\mu}(\vec{r}) A^{\mu}_{ext}(\vec{r}) \quad .$ 

Wie in der nichtrelativistischen Theorie ist es dabei sinnvoll, das Energiefunktional zu zerlegen in ein universelles, d.h. inneres Funktional  $F[J_{\mu}]$ , welches nur von der Art der Teilchen und deren Wechselwirkung abhängt, und in die Wechselwirkungsenergie mit dem (nicht quantisierten) äußeren Feld.

#### Theorem 2

In der Arbeit von Rajagopal und Callaway [20] wurde ebenfalls gezeigt, dass das Energiefunktional  $E[J_{\mu}]$  für die korrekte Grundzustandsstromdichte  $J_{\mu}$  minimal wird bezüglich aller Stromdichten, welche die *Kontinuitätsgleichung*  $\partial_{\mu}J^{\mu} = 0$  erfüllen und deren Teilchenzahlen konstant und gleich sind. Dieses Theorem bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Grundzustandsstromdichte als Lösung eines Minimierungsproblems. Die praktische Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt dargelegt.

#### 2.2.6 Relativistische Kohn-Sham Gleichungen

Das universelle Funktional  $F[J_{\mu}] = \langle G | H_{\text{Dirac},0} + H_{\text{em},0,\text{trans}} + H_{\text{int},\text{trans}} + H_{\text{Coulomb}} | G \rangle$  wird, wieder völlig analog zum nichtrelativistischen Fall, in die kinetische Energie  $T[J_{\mu}]$ , die Hartree-Energie  $E_{\rm H}[J_{\mu}]$  und den "Rest", die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\rm xc}[J_{\mu}]$ , zerlegt:

$$F[J_{\mu}] = T[J_{\mu}] + E_{\rm H}[J_{\mu}] + E_{\rm xc}[J_{\mu}] \quad , \qquad (2.28)$$

mit

$$T[J_{\mu}] = \langle G|H_{\text{Dirac},0}|G\rangle \quad , \tag{2.29}$$

$$E_{\rm H}[J_{\mu}] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r d^3r' \quad , \qquad (2.30)$$

$$E_{\rm xc}[J_{\mu}] = F[J_{\mu}] - T[J_{\mu}] - E_{\rm H}[J_{\mu}] \quad . \tag{2.31}$$

Es ist jedoch zu beachten, dass das Funktional  $E_{xc}$  neben dem üblichen Austausch- und Korrelationsanteil der Coulomb-Wechselwirkung im relativistischen Fall auch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem transversalen Photonenfeld, d.h. alle magnetischen und Retardierungseffekte, sowie die Energie des transversalen Photonenfeldes selbst enthält.

Mit denselben Uberlegungen wie sie Kohn und Sham [15] anstellten, gelangt man nun zu einem System aus Einteilchengleichungen in einem effektiven Potential. Dazu betrachtet man zusätzlich zum ursprünglichen wechselwirkenden Elektronensystem noch ein System aus (hypothetischen) nicht wechselwirkenden Elektronen, die sich in einem effektiven (äußeren) Potential  $A_{\text{eff}}^{\mu}$  bewegen und die die gleiche Viererstromdichte  $J_{\mu}(\vec{r})$  wie das wechselwirkende Elektronensystem haben sollen. Bei diesem Elektronensystem besteht das universelle Funktional  $F_{\text{s}}[J_{\mu}]$  nur aus der kinetischen Energie  $T_{\text{s}}[J_{\mu}]^5$ . Variiert man nun beide Energiefunktionale und setzt die Variation der kinetischen Energie nach der Stromdichte bei beiden Systemen gleich, wobei der kleine Unterschied zwischen T und  $T_{\text{s}}$  dem Austausch-Korrelations-Energiefunktional zugeschlagen wird, so erhält man einen Ausdruck für das effektive Potential, und es ergibt sich damit folgende Einteilchen-Dirac-Gleichung für das nicht wechselwirkende Elektronensystem:

$$\left(-i\hbar c\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla} + \beta mc^2 + V_{\text{eff}}[J_{\mu}(\vec{r})] + e\vec{\alpha}\cdot\vec{A}_{\text{eff}}[J_{\mu}(\vec{r})]\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad , \qquad (2.32)$$

mit

$$V_{\rm eff}[J_{\mu}(\vec{r})] = V_{\rm ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\rm xc}[J_{\mu}(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad , \tag{2.33}$$

$$\vec{A}_{\rm eff}[J_{\mu}(\vec{r})] = \vec{A}_{\rm ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\rm xc}[J_{\mu}(\vec{r})]}{\delta \vec{J}(\vec{r})} \quad .$$
(2.34)

 $<sup>^5\</sup>mathrm{Der}$ Index "s" symbolisiert dabei das nicht wechselwirkende System.

#### 2.2. RELATIVISTISCHE STROMDICHTEFUNKTIONALTHEORIE

In manchen Fällen wird auch, analog zur Abspaltung der Hartree-Energie aus der Wechselwirkungsenergie, die quasistatische Strom-Strom Wechselwirkung aus der Austausch-Korrelations-Energie herausgenommen (Hartree-Näherung der Strom-Strom Wechselwirkung [27]):

$$E_{\rm xc}[J_{\mu}(\vec{r})] = \tilde{E}_{\rm xc}[J_{\mu}(\vec{r})] - \frac{e^2}{2c^2} \iint \frac{\vec{J}(\vec{r})\vec{J}(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r d^3r' \quad .$$
(2.35)

In diesem Fall ergibt sich für das effektive Vektorpotential folgender Ausdruck:

$$\tilde{\vec{A}}_{\text{eff}}[J_{\mu}(\vec{r})] = \vec{A}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{e}{c} \int \frac{\vec{J}(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r' + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{xc}}[J_{\mu}(\vec{r})]}{\delta \vec{J}(\vec{r})} \quad .$$
(2.36)

Damit steht ein Verfahren zur Verfügung, mit dem die Viererstromdichte eines wechselwirkenden Elektronensystems bestimmt werden kann. Man löst einfach das entsprechende Problem nicht wechselwirkender Elektronen im effektiven Potential, welches nach den Gleichungen (2.33) und (2.34) bzw. (2.36) berechnet werden kann. Hierfür ist lediglich das Lösen der Einteilchen-Dirac-Gleichung (2.32) nötig. Die Viererstromdichte erhält man dann aus:

$$J_{\mu}(\vec{r}) = c \sum_{i}^{\text{occ.}} \bar{\psi}_{i}(\vec{r}) \gamma_{\mu} \psi_{i}(\vec{r}) \quad , \qquad (2.37)$$

durch Summation über alle besetzten Einteilchen-Spinoren  $\psi_i(\vec{r})$ . Diese werden nach aufsteigender Energie entsprechend dem Pauli-Prinzip besetzt bis zur Fermi-Energie  $E_{\rm F}$ , welche durch die Bedingung  $\int J_0 d^3r = cN$  festgelegt ist. Da das effektive Potential wiederum von der Stromdichte abhängt, muss die selbstkonsistente Lösung der Gleichungen (2.32)– (2.37) im Rahmen eines iterativen Prozesses gefunden werden.

Was zu einer vollständigen Theorie jetzt noch fehlt, ist ein Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\rm xc}[J_{\mu}]$ . Wie in Abschnitt 2.2.2 geschildert, wird in der nichtrelativistischen Theorie meist die lokale Dichtenäherung [15] verwendet, bei der die Austausch-Korrelations-Energie lokal durch die Austausch-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases angenähert wird. Ein entsprechendes Funktional für das relativistische Elektronengas zu finden, ist jedoch ungleich schwieriger. Deshalb gibt es bis heute noch keine allgemein akzeptierte und überall gebräuchliche Form für ein solches Funktional. Es existieren zwar Ausdrücke für die Austausch-Energie eines homogenen spinpolarisierten Elektronengases in der im nächsten Abschnitt geschilderten Spin-only Näherung [28, 29], die damit erzielten Ergebnisse sind allerdings eher dürftig [30]. Einen Überblick über verschiedene Ansätze bietet [30].

#### 2.2.7 Spin-only Näherung

Die relativistische Stromdichtefunktionaltheorie ist zwar prinzipiell exakt, jedoch aufgrund der komplizierten Struktur der Dirac-Kohn-Sham-Gleichung (2.32) sowie der großen Schwierigkeiten bei der Suche nach einem geeigneten Funktional für die relativistische Austausch-Korrelations-Energie in der vorliegenden Form in der Praxis nur sehr schwer anwendbar. Deshalb wurden schon in der Arbeit von MacDonald und Vosko 1979 [22] zwei mögliche Vereinfachungen diskutiert.

#### Skalares äußeres Feld

Ein einfacher Fall ist der, bei dem das äußere Feld in dem zur Beschreibung verwendeten System nur eine zeitliche Komponente besitzt. Man kann zeigen, dass dann das System schon allein durch die Teilchendichte  $n(\vec{r})$  beschrieben werden kann. Das effektive Potential ist dann skalar, und der einzige Unterschied zum nichtrelativistischen Fall ist die Bedeutung des Austausch-Korrelations-Funktionals und der Operator der kinetischen Energie in den zugehörigen Einteilchengleichungen (Schrödinger-Gleichung geht über in Dirac-Gleichung). In der Arbeit [22] wurde versucht, ein relativistisches Funktional  $E_{xc}[n]$  für diesen Fall zu konstruieren.

#### Spin-only Näherung

Will man jedoch magnetische Effekte untersuchen, so reicht ein skalares Potential zur Beschreibung nicht aus. MacDonald und Vosko [22] machten daher den Vorschlag, von einer Überlagerung aus zwei Feldern auszugehen, einem rein skalaren Feld und einem hypothetischen Feld, welches nur an das magnetische Spinmoment des Elektrons ankoppelt. Dies entspricht der Vernachlässigung der orbitalen Stromdichte  $\vec{I}$  (Gleichung (2.21)) aus der Gordon-Zerlegung der Stromdichte und damit auch der Vernachlässigung aller diamagnetischen Effekte. Die Wechselwirkung des Dirac-Feldes mit einem solchen äußeren Feld lautet dann (vgl. (2.26)):

$$\int d^3r \left( n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) - \vec{m}_S(\vec{r}) \vec{B}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \quad . \tag{2.38}$$

Das bedeutet, dass das System allein durch die Teilchendichte  $n(\vec{r})$  und die Spin-Momentendichte  $\vec{m}_S(\vec{r})$  beschrieben werden kann, die orbitale Stromdichte wird vernachlässigt. Die Einteilchen-Dirac-Gleichung nimmt dann folgende Form an<sup>6</sup>

$$\left(-i\hbar c\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla} + \beta mc^2 + V_{\text{eff}}[n(\vec{r}), \vec{m_S}(\vec{r})] + \mu_B \beta \vec{\Sigma}\cdot\vec{B}_{\text{eff}}[n(\vec{r}), \vec{m_S}(\vec{r})]\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.39)$$

 $\operatorname{mit}$ 

$$V_{\text{eff}}[n(\vec{r}), \vec{m}_S(\vec{r})] = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r'}|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\vec{r}), \vec{m}_S(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$
(2.40)

und

$$\vec{B}_{\rm eff}[n(\vec{r}), \vec{m}_S(\vec{r})] = \vec{B}_{\rm ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\rm xc}[n(\vec{r}), \vec{m}_S(\vec{r})]}{\delta \vec{m}_S(\vec{r})} \quad .$$
(2.41)

Da in dieser Näherung das magnetische Feld nur an den Spin der Elektronen koppelt und alle anderen Anteile zur Stromdichte  $\vec{J}$  vernachlässigt werden, nennt man dies die "Spin-only" Näherung der Stromdichtefunktionaltheorie. Geht man nun, ausgehend von Gleichung (2.39), zum nichtrelativistischen Grenzfall über, so erhält man gerade die von von Barth und Hedin [16] vorgeschlagene spinpolarisierte Kohn-Sham-Gleichung. In der Arbeit [16] wurde diese ja eher durch Analogie-Betrachtungen "hergeleitet". Mit der Herleitung als nichtrelativistischer Grenzfall von Gleichung (2.39) ist damit auch ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Axiome und Näherungen gefunden.

#### 2.2.8 Zusammenfassung

Rein formal besteht der Unterschied zwischen der relativistischen Stromdichtefunktionaltheorie und der nichtrelativistischen Theorie lediglich in der Verwendung der Stromdichte als zentraler Variable und in der Dirac-Form der Einteilchengleichungen. In der Praxis bilden jedoch die Konstruktion eines geeigneten Austausch-Korrelations-Funktionals und die Kompliziertheit der Dirac-Gleichung bei Berücksichtigung des vollen Vektorpotentials entscheidende Hindernisse bei der exakten Anwendung der Theorie. Zur Durchführung von relativistischen spinpolarisierten Rechnungen ist die Spin-only Näherung der Stromdichtefunktionaltheorie der geeignetste Ausgangspunkt. In der Praxis wird dabei in der Regel einfach die übliche nichtrelativistische Parametrisierung des Austausch-Korrelations Funktionals verwendet, so dass der einzige Unterschied zur herkömmlichen spinpolarisierten Dichtefunktionaltheorie nach von Barth und Hedin [16] in der relativistischen Form des Operators der kinetischen Energie und in der verbesserten theoretischen Fundierung der Gleichungen liegt.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Es ist zu beachten, dass in manchen Veröffentlichungen die Vierermatrix  $\vec{\Sigma}$  definiert ist als  $\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & -\vec{\sigma} \end{pmatrix}$ , und deswegen dort der Faktor  $\beta$  in dem entsprechenden Term wegfällt.

### 2.3 Die spinpolarisierte Dirac-Gleichung

#### 2.3.1 Einleitung

Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, wie das quantenmechanische Vielteilchenproblem wechselwirkender relativistischer Elektronen in einem äußeren Potential letztendlich auf das Lösen der spinpolarisierten Einteilchen-Dirac-Gleichung (2.39) zurückgeführt werden kann. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die allgemeine Lösungsstruktur dieser Gleichung aussieht. Im Folgenden wollen wir dabei annehmen, dass das effektive Potential sowie das effektive Magnetfeld radialsymmetrisch bezüglich eines geeignet gewählten Zentrums sind. Wie sich später zeigen wird, ist dies der einzige im Rahmen dieser Arbeit relevante Fall. Außerdem wird angenommen, dass das effektive Magnetfeld kollinear ist und in z-Richtung zeigt. Auch diesbezüglich wird sich zeigen, dass dies der einzige hier relevante Fall ist. Hier noch einmal die zu lösende Gleichung:

$$\underbrace{\left(c\vec{\alpha}\cdot\vec{p}+(\beta-1)\,mc^2+V(r)+\mu_B\beta\Sigma_z B(r)\right)}_{H_{\rm D}}\psi(\vec{r})=\epsilon\psi(\vec{r}) \quad . \tag{2.42}$$

Im Gegensatz zu Gleichung (2.39) wurde hier anstelle des Gradienten der Impulsoperator  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  verwendet. Von der Energie *E* wurde die Ruheenergie der Elektronen abgezogen ( $E = mc^2 + \epsilon$ ). Da die in diesem Abschnitt geschilderten Ergebnisse für jede Gleichung der Form (2.42) gültig sind, wird der Index "eff" an Potential und Magnetfeld weggelassen.

Wir wollen nun Gleichung (2.42) in zwei Gleichungen zerlegen, jeweils eine für die große Komponente  $\phi$  und eine für die kleine Komponente  $\chi$  des Vierer-Spinors  $\psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}$ . Außerdem schreiben wir das Produkt  $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$  mittels der Operatoridentität:

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{p} = c\sigma_r \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\vec{\sigma} \cdot \vec{L}\right) \quad , \quad \sigma_r = \frac{1}{r}\vec{r}\vec{\sigma} \tag{2.43}$$

um. Man erhält folgendes Gleichungssystem:

$$\epsilon\phi = c\sigma_r \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\vec{\sigma}\cdot\vec{L}\right)\chi + V(r)\phi + \mu_B B(r)\sigma_z\phi \tag{2.44a}$$

$$\epsilon \chi = c\sigma_r \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{r}\vec{\sigma}\cdot\vec{L}\right)\phi + \left(V(r) - 2mc^2\right)\chi - \mu_B B(r)\sigma_z\chi \quad . \tag{2.44b}$$

#### 2.3.2 Nicht-spinpolarisierte Dirac-Gleichung

Wir wollen zuerst den Fall B(r) = 0 untersuchen. Wie sich leicht zeigen läßt, ist der Dirac-Hamilton-Operator  $H_D$  in diesem Fall mit dem Operator des Gesamtdrehimpulses  $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$  sowie dessen z-Komponente  $J_z$  und dem Spin  $\vec{S}^2$  vertauschbar, jedoch nicht mit dem Operator des Bahndrehimpulses  $\vec{L}^2$ . Löst man allerdings Gleichung (2.44b) nach  $\chi$  auf und setzt dies in (2.44a) ein, so ergibt sich eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für  $\phi$ . Man kann dann schreiben  $H_{\phi}\phi = \epsilon\phi$ , wobei der Operator  $H_{\phi}$  zusätzlich zu den Operatoren  $\vec{J}^2$ ,  $J_z$  und  $\vec{S}^2$  auch mit dem Bahndrehimpuls  $\vec{L}^2$  vertauscht. Die 2er-Spinoren  $\phi$  und  $\chi$  können daher als Eigenfunktionen  $|l, s, j, m_j\rangle$  zu den Operatoren  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  und  $J_z$  angesetzt werden.

Im Rahmen der *skalarrelativistischen Näherung* (siehe Abschnitt 2.3.4) wird man dagegen versuchen, Eigenfunktionen  $|l, m_l, s, m_s\rangle$  zu den Operatoren  $\vec{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\vec{S}^2$  und  $S_z$  zu verwenden, um die z-Komponente des Spins als gute Quantenzahl zu erhalten.

Da für die betrachteten Einelektronensysteme immer gilt:  $s = 1/2, j = l \pm 1/2$ , verwendet man in der relativistischen Dirac-Theorie anstatt der Quantenzahlen l, s, j und  $m_j$  die Quantenzahlen  $\kappa$  und  $\mu$  mit:

$$\kappa = \begin{cases} l = j + 1/2 & \text{für } \kappa > 0\\ -l - 1; \ l = j - 1/2 & \text{für } \kappa < 0 \end{cases}$$
(2.45a)

$$\mu = m_j \quad . \tag{2.45b}$$

Dadurch entsprechen die Quantenzahlen  $\pm \kappa$  gerade den beiden Situationen mit gleichem *j* aber unterschiedlicher Kopplung zwischen *l* und *s*.

Die Drehimpuls-Eigenfunktionen  $|l, 1/2, j, m_j\rangle$  zu den Operatoren  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  und  $J_z$  können daher im Rahmen der relativistischen Dirac-Theorie auch durch die Quantenzahlen  $\kappa$  und  $\mu$  indiziert werden:

$$\chi^{\mu}_{\kappa} \widehat{=} | l, 1/2, j, m_j \rangle \quad . \tag{2.46}$$

Zur Lösung der radialsymmetrischen Dirac-Gleichung macht man nun den Ansatz:

$$\psi_{\kappa\mu} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f_{\kappa}(r)\chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r}) \\ ig_{\kappa}(r)\chi^{\mu}_{-\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix} \qquad (2.47)$$

und verwendet die Beziehungen:

$$\sigma_r \ \chi^{\mu}_{\kappa} = - \ \chi^{\mu}_{-\kappa} \tag{2.48a}$$

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{L} \ \chi^{\mu}_{\kappa} = -\hbar(\kappa+1) \ \chi^{\mu}_{\kappa} \quad . \tag{2.48b}$$

Wie man aus Gleichung (2.48b) sieht, hat die Quantenzahl  $\kappa$  auch die Bedeutung eines

Eigenwertes des Spin-Bahn-Operators  $\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$ . Man erhält:

$$c\hbar \frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa}(r) = c\hbar \frac{\kappa}{r} g_{\kappa}(r) - (\epsilon - V(r)) f_{\kappa}(r)$$
(2.49a)

$$c\hbar\frac{\partial}{\partial r}f_{\kappa}(r) = -c\hbar\frac{\kappa}{r}f_{\kappa}(r) + \left(\epsilon - V(r) + 2mc^2\right)g_{\kappa}(r) \quad . \tag{2.49b}$$

Dieses Gleichungssystem kann man noch in eine einzige Differentialgleichung zweiter Ordung umwandeln, die man mit den gleichen Methoden wie die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung numerisch lösen kann.

#### 2.3.3 Spinpolarisierte Dirac-Gleichung

Während die Dirac-Gleichung mit skalarem radialsymmetrischen Potential leicht zu lösen ist, stößt man bei der spinpolarisierten radialsymmetrischen Dirac-Gleichung auf Probleme. Diese werden dadurch verursacht, dass man keine Drehimpulsfunktionen angeben kann, die zugleich Eigenfunktionen des Spin-Bahn Operators  $\vec{\sigma} \cdot \vec{L}$  und der z-Komponente des Spins  $\sigma_z$  sind. Man kann daher nur versuchen, die Lösung als Linearkombination von Eigenfunktionen der einen oder der anderen Art darzustellen. In den als *vollrelativistisch* bezeichneten Rechnungen wird dazu folgender Ansatz gemacht:

$$\psi = \sum_{\kappa',\mu'} \frac{1}{r} \left( \begin{array}{c} f_{\kappa'}(r)\chi_{\kappa'}^{\mu'}(\hat{r}) \\ ig_{\kappa'}(r)\chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\hat{r}) \end{array} \right) \quad .$$
(2.50)

Setzt man diesen Ansatz in Gleichung (2.44) ein und bildet das Skalarprodukt mit dem Zustand  $\chi^{\mu}_{\kappa}$ , so erhält man:

$$c\hbar\frac{\partial}{\partial r}g_{\kappa}(r) = c\hbar\frac{\kappa}{r}g_{\kappa}(r) - (\epsilon - V(r))f_{\kappa}(r) + \mu_{B}B(r)\left\{\langle\chi_{\kappa}^{\mu}|\sigma_{z}|\chi_{\kappa}^{\mu}\rangle f_{\kappa}(r) + \langle\chi_{\kappa}^{\mu}|\sigma_{z}|\chi_{-\kappa-1}^{\mu}\rangle f_{-\kappa-1}(r)\right\}$$

$$(2.51a)$$

$$c\hbar \frac{\partial}{\partial r} f_{\kappa}(r) = -c\hbar \frac{\kappa}{r} f_{\kappa}(r) + \left(\epsilon - V(r) + 2mc^{2}\right) g_{\kappa}(r) + \mu_{B} B(r) \left\{ \langle \chi^{\mu}_{-\kappa} | \sigma_{z} | \chi^{\mu}_{-\kappa} \rangle g_{\kappa}(r) + \langle \chi^{\mu}_{-\kappa} | \sigma_{z} | \chi^{\mu}_{\kappa-1} \rangle g_{-\kappa+1}(r) \right\}$$
(2.51b)

Wie man sieht, kommt es im spinpolarisierten Fall zu einer Kopplung der Radialfunktionen mit verschiedenem  $\kappa$ . Durch den letzten Term in Gleichung (2.51a) kommt es zu einer Kopplung der Radialfunktionen mit gleichem l aber jeweils paralleler bzw. antiparalleler Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin. Dieser Term verknüpft also immer zwei Paare f und g miteinander (Beachte:  $-(-\kappa - 1) - 1 = \kappa$ ).

#### 2.3. DIE SPINPOLARISIERTE DIRAC-GLEICHUNG

Der letzte Term in Gleichung (2.51b) führt dagegen zu einer Kopplung zwischen allen Funktionen f und q mit gleicher Parität (d.h. entweder mit geradem oder mit ungeradem l). Mit dem Ansatz (2.50) erhält man also für jeden Wert der magnetischen Quantenzahl  $\mu$ zwei unendlichdimensionale lineare Differentialgleichungssysteme erster Ordnung. Eins für die Radialfunktionen mit gerader Parität und eins für die Radialfunktionen mit ungerader Parität. Da solch ein unendlichdimensionales Gleichungssystem nur sehr schwer handhabbar ist, wird dieser Term in den meisten Fällen vernachlässigt. In [31] wird dies dadurch begründet, dass bei einer Foldy-Wouthuysen-Transformation des Dirac-Hamilton-Operators bis zur Ordnung  $1/c^2$  ein Term ~  $\sigma_z B$  entsteht, der für die Kopplung zwischen  $l = j \pm 1/2$ verantwortlich ist, sowie ein Term ~  $1/c^2(\nabla B \times \vec{p})$ , der die  $l \pm 2$ -Kopplung verursacht. Für "nicht zu stark variierende" Magnetfelder ist dieser Term aufgrund des Faktors  $1/c^2$ gegenüber dem ersten Term vernachlässigbar. Wenn man den Magnetfeldterm im Rahmen einer Störungtheorie diskutieren kann und die Energieunterschiede zwischen Zuständen mit verschiedenem Bahndrehimpuls deutlich größer sind als die Spin-Bahn Aufspaltung, kann aufgrund der in den Störtermen auftretenden Energie-Nenner ebenfalls die Kopplung zwischen  $l \pm 2$  gegenüber der Kopplung zwischen  $j = l \pm 1$  vernachlässigt werden. In [31, 32] werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie eine vollständige Behandlung aller Kopplungen in Gleichung (2.51) möglich ist.

#### 2.3.4 Die skalarrelativistische Näherung

Die skalarrelativistische Näherung [33–36] stellt in gewisser Weise den umgekehrten Weg wie in Abschnitt 2.3.3 dar. Es wird versucht, die Dirac-Gleichung unter Verwendung der Drehimpuls-Eigenfunktionen  $|l, m_l, s, m_s\rangle$  näherungsweise zu lösen. In vielen Anwendungen ist diese Vorgehensweise vorteilhaft, da dadurch mit Eigenfunktionen von  $\sigma_z$  bzw.  $L_z$ gearbeitet werden kann und so der Bezug zum nichtrelativistischen Fall leichter herzustellen ist. Dadurch ist es leichter, die bestehenden nichtrelativistischen Programme auf die Behandlung relativistischer Effekte zu erweitern. Außerdem läßt sich so bei kollinear magnetisierten Systemen sowie bei Systemen, bei denen Spin-Bahn Kopplungs-Effekte vernachlässigt werden können, die Dimension des zur Lösung von Gleichung (2.42) verwendeten Basissatzes halbieren. Da die benötigte Rechenzeit mit der dritten Potenz der Dimension des Basissatzes ansteigt, bedeutet dies unter Umständen eine erhebliche Erleichterung. Um dies zu ermöglichen, "mittelt" man sozusagen über alle möglichen Quantenzahlen j zum selben Bahndrehimpuls l. Auch hier betrachten wir zunächst den Fall eines skalaren spinunabhängigen Potentials (B(r) = 0). Man kann Mittel- und Differenzfunktionen definieren, gemäß:

$$\bar{f}_{l} = \frac{1}{2l+1} \left\{ lf_{l} + (l+1)f_{-l-1} \right\}$$
(2.52a)

$$\delta f_l = f_{-l-1} - f_l \tag{2.52b}$$

und analog für g. Gleichung (2.52a) entspricht einer Mittelung über die verschiedenen Werte von j bei konstantem l unter Berücksichtigung des Entartungsgrades. Die Rücktransformation lautet:

$$f_{\kappa} = \bar{f}_l - \frac{\kappa + 1}{2l + 1} \delta f_l \tag{2.53}$$

Mit Hilfe der Definitionen aus Gleichung (2.52) und mit den Gleichungen (2.49) erhält man leicht Gleichungen für die Funktionen  $\bar{f}_l$  und  $\delta f_l$  bzw.  $\bar{g}_l$  und  $\delta g_l$ . Unter der Annahme  $\delta f_l \approx$ 0 sowie  $\frac{\partial}{\partial r} \delta f_l \approx 0$  erhält man ein Gleichungssystem nur für die gemittelten Funktionen:

$$\frac{\partial}{\partial r}\bar{f}_l - \frac{1}{r}\bar{f}_l = \frac{2Mc}{\hbar}\bar{g}_l \tag{2.54a}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\bar{g}_l + \frac{1}{r}\bar{g}_l = \left\{\frac{V-\epsilon}{c\hbar} + \frac{\hbar l(l+1)}{2Mcr^2}\right\}\bar{f}_l \quad , \tag{2.54b}$$

sowie für die Funktion  $\delta g_l$ :

$$\delta g_l \approx -\frac{\hbar}{2Mc} \frac{2l+1}{r} \bar{f}_l \quad . \tag{2.55}$$

 $M = m + \frac{1}{2c^2}(\epsilon - V)$  bezeichnet die verallgemeinerte relativistische Masse. Die exakte Lösung der Dirac-Gleichung lautete ((2.47) mit (2.48a)):

$$\psi_{\kappa\mu} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f_{\kappa}(r)\chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r}) \\ -i\sigma_{r}g_{\kappa}(r)\chi^{\mu}_{\kappa}(\hat{r}) \end{pmatrix} \qquad (2.56)$$

Mit den oben eingeführten Näherungen ( $\delta f_l \approx 0$  und  $\frac{\partial}{\partial r} \delta f_l \approx 0$ ) ergibt sich für die Radialfunktionen:

$$f_{\kappa} \approx \bar{f}_l$$
 (2.57a)

$$g_{\kappa} \approx \bar{g}_l + \frac{\hbar}{2Mc} \frac{\kappa + 1}{r} \bar{f}_l$$
 (2.57b)

Man kann zeigen, dass für die kleine Komponente  $g_{\kappa}$  der gemittelte Anteil  $\bar{g}_l$  von der gleichen Größenordnung ist wie die Differenzfunktion  $\delta g_l$ . Daher ist es sinnvoll, die Differenzfunktion  $\delta f_l$  der großen Komponente  $f_{\kappa}$  zu vernachlässigen, wohingegen bei der kleinen Komponente  $g_{\kappa}$  beide Anteile berücksichtigt werden. Würde man die kleine Komponente

komplett vernachlässigen, so wären die relativistischen Korrekturen in der großen Komponente von der gleichen Größenordnung wie die vernachlässigte kleine Komponente. Dies wäre also nicht sehr sinnvoll.

In den frühen Arbeiten zur skalarrelativistischen Näherung wurden zum Teil etwas andere Näherungen verwendet als hier dargestellt. In [34] wird zwar die kleine Komponente  $g_{\kappa}$  wie oben geschildert zur Konstruktion der großen Komponente  $f_{\kappa}$  benutzt, bei der Berechnung der Ladungsdichte wird der Anteil der kleinen Komponente jedoch komplett vernachlässigt. In [35] wird die Differenzfunktion  $\delta g_l$  der kleinen Komponente ebenfalls vernachlässigt. Die hier geschilderte Form der skalarrelativistischen Näherung entspricht der in den Arbeiten [33, 36] geschilderten Form der skalarrelativistischen Näherung, die mittlerweile wohl die allgemein übliche Formulierung ist (siehe z.B. [18]).

Die komplette skalarrelativistische Wellenfunktion erhält man, indem man die Radialfunktionen aus (2.57) in (2.56) verwendet und statt der Drehimpulsfunktionen  $\chi^{\mu}_{\kappa}$  die Funktionen

$$Y_{lm}(\hat{r})\chi_{s} = |l, m, 1/2, s/2\rangle$$
 (2.58)

verwendet.  $\chi_s$  ist eine Eigenfunktion zu  $\sigma_z$  mit Eigenwert *s*, und  $Y_{lm}(\hat{r})$  bezeichnet eine sphärische Kugelflächenfunktion<sup>7</sup> zum Drehimpuls *l* mit *z*-Komponente *m*. Um multiple Indizes zu vermeiden, und angesichts der Tatsache, dass die Spinquantenzahl in der hier ausschließlich diskutierten Einteilchen-Theorie immer gleich 1/2 ist, wird im Folgenden die Quantenzahl der *z*-Komponente des Bahndrehimpulses mit *m* und die des Spins mit *s* bezeichnet, im Gegensatz zur bisherigen Notation. Ersetzt man den Eigenwert ( $\kappa + 1$ ) in (2.56) noch durch den zugehörigen Operator (2.48b), so ergibt sich<sup>8</sup>:

$$\psi_{lms} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f_l(r) Y_{lm}(\hat{r}) \chi_s \\ i\sigma_r \left( -g_l(r) + \frac{f_l(r)}{2Mcr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) Y_{lm}(\hat{r}) \chi_s \end{pmatrix} \quad .$$
(2.59)

Es ist zu bemerken, dass die kleine Komponente der obigen Wellenfunktion keine Eigenfunktion zu  $L_z$  und  $\sigma_z$  ist.

Man kann die soeben dargestellte Rechnung auch lediglich als Motivation für einen bestimmten Ansatz zur Lösung der Dirac-Gleichung ansehen, wobei die verwendeten Ra-

<sup>8</sup>Hier und im Folgenden wird der Mittelungsbalken über den Funktionen f und g wieder weggelassen.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Für ein sphärisch symmetrisches Potential können hier auch die kubischen Kugelflächenfunktionen verwendet werden. Diese sind relle Varianten der sphärischen Kugelflächenfunktionen, die allerdings keine Eigenfunktionen zu  $L_z$  sind. In dem in dieser Arbeit verwendeten LMTO Programm (siehe Kapitel 5) werden die kubischen Kugelflächenfunktionen verwendet. Zum Zusammenhang zwischen kubischen und sphärischen Kugelflächenfunktionen siehe [37].

dialfunktionen den Gleichungen (2.54) genügen sollen. Setzt man den Ansatz (2.59) in die Dirac-Gleichung (2.42) (mit B(r) = 0) ein, so ergibt sich:

$$H_{\rm D}\psi_{lms} = \epsilon\psi_{lms} + \left(\begin{array}{c} \frac{\hbar}{4M^2c^2} \frac{f_l(r)}{r^2} \frac{dV(r)}{dr} \ \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \ Y_{lm}(\hat{r})\chi_s \\ 0 \end{array}\right) \quad . \tag{2.60}$$

Wie man sieht, wird die kleine Komponente der Dirac-Gleichung exakt erfüllt, wohingegen die große Komponente einen zusätzlichen Term enthält, dessen Betrag ein Maß dafür ist, "wie falsch" die skalarrelativistische Wellenfunktion ist, bzw. wie stark die skalarrelativistische Wellenfunktion von der exakten Eigenfunktion des Dirac-Hamilton-Operators abweicht. Bei diesem Term handelt es sich gerade um den Spin-Bahn Kopplungs Term. In der skalarrelativistischen Näherung werden also alle relativistischen Effekte bis auf die Spin-Bahn Kopplung richtig berücksichtigt.

### 2.3.5 Hamilton- und Überlappmatrix

Oft werden die skalarrelativistischen Wellenfunktionen aus Gleichung (2.59) auch als Basisfunktionen verwendet, nach denen die wahren Kristallwellenfunktionen entwickelt werden. Dies wird in der vorliegenden Arbeit z.B. für die Valenzzustände der Kristallelektronen der Fall sein. Von großem Interesse sind daher die Überlapp- und die Hamilton-Matrixelemente dieser Wellenfunktionen. Für die Überlappmatrix ergibt sich:

$$\langle \psi_{l'm's'} | \psi_{lms} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - \langle l'm's' | \vec{\sigma} \cdot \vec{L} | lms \rangle S_{l'l} \quad , \tag{2.61}$$

mit

$$N_{l} = \int dr \left[ f_{l}^{2} \left( 1 + \frac{\hbar^{2} l(l+1)}{4M^{2}(\epsilon_{l})c^{2}} \frac{1}{r^{2}} \right) + g_{l}^{2} \right]$$
(2.62)

und

$$S_{l'l} = \int dr \left[ \frac{\hbar}{4M(\epsilon_l)M(\epsilon_{l'})c^2} \frac{f_l f_{l'}}{r^2} + \frac{1}{2M(\epsilon_l)c} g_{l'} \frac{f_l}{r} + \frac{1}{2M(\epsilon_{l'})c} g_l \frac{f_{l'}}{r} \right] \quad .$$
(2.63)

Die Hamilton-Matrix lautet unter Benutzung von Gleichung (2.60):

$$\langle \psi_{l'm's'} | H_D | \psi_{lms} \rangle = \epsilon_l \langle \psi_{l'm's'} | \psi_{lms} \rangle + \langle l'm's' | \vec{\sigma} \cdot \vec{L} | lms \rangle \xi_{l'l}$$
(2.64)

mit

$$\xi_{l'l} = \int dr \frac{\hbar}{4M^2(\epsilon_l)c^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{f_l f_{l'}}{r} \quad . \tag{2.65}$$

In der üblichen skalarrelativistischen Näherung werden die Terme in Hamilton- und Uberlappmatrix, die den Spin-Bahn Operator enthalten, vernachlässigt. Sollen, wie in der vorliegenden Arbeit, die Effekte der Spin-Bahn Kopplung untersucht werden, so müssen diese Terme natürlich mitberücksichtigt werden. Prinzipiell könnte die nicht spinpolarisierte Dirac-Gleichung also bei Verwendung eines vollständigen Basissatzes skalarrelativistischer Wellenfunktionen und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Terme in den Gleichungen (2.61) und (2.64) exakt gelöst werden. Allerdings ist nicht klar, ob es tatsächlich möglich ist, durch eine skalarrelativistische Basis den kompletten Vierer-Spinor Hilbertraum abzudecken. In der Praxis werden jedoch ohnehin nur annähernd vollständige Basissätze verwendet.

#### 2.3.6 Skalarrelativistische Näherung mit Spin

Bis jetzt wurde ein spinunabhängiges Potential verwendet. In der Originalarbeit von Koelling und Harmon [33] heißt es, dass bei Vorliegen eines spinabhängigen Potentials die verwendeten Größen und Gleichungen einfach durch einen zusätzlichen Spin-Index zu ergänzen sind. Ganz so einfach ist es allerdings nicht, wie im Folgenden gezeigt wird.

Man verwendet eine dem Ansatz (2.59) analoge Wellenfunktion, wobei alle radialen Größen jetzt noch von der Spineinstellung abhängen

$$\psi_{lms} = \frac{1}{r} \left( \begin{array}{c} f_{ls}(r)Y_{lm}(\hat{r})\chi_s \\ i\sigma_r \left( -g_{ls}(r) + \frac{f_{ls}(r)}{2M(\epsilon_{ls})cr}\vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) Y_{lm}(\hat{r})\chi_s \end{array} \right) \quad .$$
(2.66)

Die Radialfunktionen sollen folgenden Gleichungen genügen:

$$\frac{\partial}{\partial r}f_{ls} - \frac{1}{r}f_{ls} = \frac{2M(\epsilon_{ls})c}{\hbar}g_{ls}$$
(2.67a)

$$\frac{\partial}{\partial r}g_{ls} + \frac{1}{r}g_{ls} = \left\{\frac{V_s - \epsilon_{ls}}{c\hbar} + \frac{\hbar l(l+1)}{2M(\epsilon_{ls})cr^2}\right\}f_{ls} \quad .$$
(2.67b)

Die relativistische Masse  $M(\epsilon_{ls}) = \frac{1}{2c^2} (\epsilon_{ls} - V_s) + m$  ist dabei ebenfalls von der Spineinstellung abhängig. Das Potential  $V_s = V(r) + s\mu_{\rm B}B(r)$  beinhaltet das effektive Magnetfeld. Setzt man (2.66) in die spinpolarisierte Dirac-Gleichung (2.44) ein, so erhält man:

$$H_{\rm D}\psi_{lms} = \epsilon_{ls}\psi_{lms} + \left(\begin{array}{c} \frac{\hbar}{4M^2(\epsilon_{ls})c^2}\frac{f_{ls}(r)}{r^2}\frac{dV_s(r)}{dr} \ \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \ Y_{lm}(\hat{r})\chi_s \\ -\mu_B B(r)(\sigma_z + s)\chi \end{array}\right)$$
(2.68)

Wie man sieht, erhält man für die große Komponente das gleiche Ergebniss wie im nicht spinpolarisierten Fall. In der kleinen Komponente entsteht aber ein neuer Term, da die kleine Komponente keine Eigenfunktion zur z-Komponente des Spins ist. Dieser Term ist umso größer, je größer der Anteil proportional  $\chi_s$  in der kleinen Komponente  $\chi$  der Wellenfunktion ist. In der Praxis wird dieser Term vernachlässigt, obwohl in der Literatur keinerlei Diskussion dieses Terms zu finden ist.

Für die Überlappmatrix erhält man das gleiche Ergebnis wie im Fall B(r) = 0, allerdings erhalten die radialen Integrale einen zusätzlichen Spinindex:

$$\langle \psi_{l'm's'} | \psi_{lms} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_{ls} - \langle l'm's' | \vec{\sigma} \cdot \vec{L} | lms \rangle S_{l's',ls} \quad , \tag{2.69}$$

mit

$$N_{ls} = \int dr \left[ f_{ls}^2 \left( 1 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{4M^2(\epsilon_{ls})c^2} \frac{1}{r^2} \right) + g_{ls}^2 \right]$$
(2.70)

und

$$S_{l's',ls} = \int dr \left[ \frac{\hbar}{4M(\epsilon_{ls})M(\epsilon_{l's'})c^2} \frac{f_{ls}f_{l's'}}{r^2} + \frac{1}{2M(\epsilon_{ls})c}g_{l's'}\frac{f_{ls}}{r} + \frac{1}{2M(\epsilon_{l's'})c}g_{ls}\frac{f_{l's'}}{r} \right]$$
(2.71)

Bei Vernachlässigung des Terms ~ B(r) in der kleinen Komponente von  $H_D \psi_{lms}$  erhält man für die Hamilton-Matrix:

$$\langle \psi_{l'm's'} | H_{\rm D} | \psi_{lms} \rangle = \epsilon_{ls} \langle \psi_{l'm's'} | \psi_{lms} \rangle + \langle l'm's' | \vec{\sigma} \cdot \vec{L} | lms \rangle \xi_{l's',ls}$$
(2.72)

mit

$$\xi_{l's'ls} = \int dr \frac{\hbar}{4M^2(\epsilon_{ls})c^2} \frac{dV_s(r)}{dr} \frac{f_{ls}f_{l's'}}{r} \quad .$$
(2.73)

Der Spin-Bahn-Term ist in dieser Form nicht hermitesch. Deshalb geht man noch zu einer hermiteschen Form über, mit:

$$\xi_{l's'ls} = \int dr \frac{\hbar}{4\bar{M}_{ls,l's'}^2 c^2} \frac{d\bar{V}_{ss'}(r)}{dr} \frac{f_{ls}f_{l's'}}{r} \quad , \tag{2.74}$$

wobei  $\bar{V}'_{ss'} = 1/2(V'_s + V'_{s'})$  und  $\bar{M}_{ls,l's'} = 1/2(M(\epsilon_{ls}) + M(\epsilon_{l's'}))$ . Dies entspricht der in [38] angegebenen Form des Spin-Bahn Hamilton-Operators.

#### 2.3.7 Zusammenfassung

Im Falle eines skalaren effektiven Potentials ist die zugehörige Einteilchen-Dirac-Gleichung relativ einfach zu lösen. Die große und kleine Komponente der Lösungsfunktion sind jeweils Eigenfunktionen zu den Beträgen von Bahndrehimpuls, Spin und Gesamtdrehimpuls, sowie zur z-Komponente des Gesamtdrehimpulses.

#### 2.3. DIE SPINPOLARISIERTE DIRAC-GLEICHUNG

Die skalarrelativistische Näherung ermöglicht es, zur Lösung der Dirac-Gleichung Eigenfunktionen der z-Komponente von Spin und Bahndrehimpuls zu verwenden. Dies entspricht einer Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung, d.h. ein Gesamtdrehimpuls ist nicht definiert. Die anderen relativistischen Effekte, wie Massenzunahme und Darwin-Term, werden korrekt berücksichtigt. In der Praxis führt diese Behandlung zu einer Halbierung der Dimension des zur Lösung der Dirac-Gleichung verwendeten Basissatzes und damit zu einer erheblichen Reduktion der benötigten Rechenzeit.

Enthält das Potential ein effektives Magnetfeld, so ist der resultierende Spin-only Dirac-Hamilton-Operator weder mit der z-Komponente des Spins, noch mit dem Betrag des Gesamtdrehimpulses vertauschbar. Entwickelt man die Lösung nach Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses, so entstehen zwei verschiedene Kopplungen zwischen den Radialfunktionen. Eine Kopplung zwischen allen Funktionen gleicher Parität, die meist vernachlässigt wird, und eine Kopplung zwischen Funktionen mit gleichem Bahndrehimpuls aber unterschiedlicher Spin-Bahn Kopplung.

Versucht man, die spinpolarisierte Dirac-Gleichung mit spinabhängigen skalarrelativistischen Wellenfunktionen zu lösen, so entsteht in der kleinen Komponente ein weiterer Term, da diese keine Eigenfunktion zur z-Komponente des Spins ist. Ich kabe keine einzige Literaturstelle gefunden, in der dieser Term diskutiert wird. Ich nehme daher an, daß dieser Term in der Regel vernachlässigt wird.

Will man in einem skalarrelativistischen Formalismus die Spin-Bahn Kopplung mitberücksichtigen, so könnnen bei der Verwendung einer Variationsmethode zur Lösung der Dirac-Gleichung einfach die entsprechenden Terme in der Hamilton- und Überlappmatrix wieder mitgenommen werden. Würde ein möglichst vollständiger Basissatz aus skalarrelativistischen Wellenfunktion zur Lösung der Dirac-Gleichung verwendet werden, so entspräche dies zumindest im nichtspinpolarisierten Fall, bei dem kein Term  $\sim B(r)$  in der kleinen Komponente auftritt, einer vollrelativistischen Behandlung der Dirac-Gleichung. In der Praxis zeigt sich, dass die Unterschiede, die sich bei einer "vollrelativistischen" Behandlung der spinpolarisierten Dirac-Gleichung, wie in Abschnitt 2.3.3 geschildert, im Gegensatz zu einer Behandlung mit skalarrelativistischen Wellenfunktion im Rahmen eines Variationsansatzes unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung ergeben, vernachlässigbar klein sind.
# Kapitel 3

# Theorie magneto-optischer Effekte

# 3.1 Einleitung

Ein magneto-optischer Effekt liegt vor, wenn der Brechungsindex von Licht in einem magnetischen Material in irgendeiner Weise von der Magnetisierung des Materials abhängig ist. Je nach Art der Beobachtung und Detektion, der Verwendung von linearem oder zirkular polarisiertem Licht oder dem vorliegenden Wellenlängenbereich unterscheidet man eine Vielzahl verschiedener Effekte, wie z.B. den polaren, transversalen oder longitudinalen Kerr-Effekt, den Faraday-Effekt, linearen oder zirkularen Dichroismus, den Voigt-Effekt, etc. Einen Überblick über die verschiedenen Effekte findet man in [39]. Trotz der Vielzahl an Bezeichnungen für diese Effekte ist der Grund für das Auftreten magneto-optischer Effekte immer derselbe: Spinpolarisation in Verbindung mit Spin-Bahn Kopplung. Die spontane Magnetisierung stellt einen Symmetriebruch dar, an den das Licht bei Vorhandensein von Spin-Bahn Kopplung ankoppelt, wodurch die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Magnetisierung zustande kommt.

In dieser Arbeit wird lediglich der sogenannte *magnetische Röntgenzirkulardichroismus* (engl.: "x-ray magnetic circular dichroism", kurz: XMCD) ausführlich behandelt. Vieles was in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels dargelegt wird, gilt jedoch ebenso für all die anderen magneto-optischen Effekte oder stellt zumindest die Grundlage für deren Verständnis dar.

Der XMCD Effekt besteht darin, dass das Absorptionsvermögen im Bereich der Röntgenabsorptionskanten von der Polarisation des absorbierten Lichts relativ zur Magnetisierung des absorbierenden Materials abhängt. Dieser Effekt wurde bereits 1975 von Erskine und Stern [40] theoretisch vorhergesagt und 1987 erstmals von Schütz und Mitarbeitern [4] experimentell bestätigt. Bei der Absorption von Röntgenlicht im Bereich der Absorptionskanten werden Elektronen aus den tiefliegenden atomartigen Rumpfniveaus in den unbesetzten Teil des Valenzbandes oberhalb der Fermi-Energie  $E_{\rm F}$  angeregt. Je nachdem zu welcher Schale (charakterisiert durch die Hauptquantenzahl n) der Ausgangszustand gehört, spricht man von K, L, M, etc. Kanten. Innerhalb einer Schale unterscheidet man noch die Unterschalen (z.B.  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ), je nach Drehimpulscharakter des beteiligten Rumpfzustandes (siehe Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Absorption aus den verschiedenen Rumpfniveaus am Beispiel der K und L Kanten. Die Energiedifferenzen der eingezeichneten Niveaus sind nicht maßstabsgetreu dargestellt.

Die Ursache für den XMCD Effekt lässt sich zumindest im Falle der  $L_{2/3}$  Kanten leicht im Rahmen eines einfachen Zwei-Stufen Modells verstehen. Dabei wird der Anregungsprozess in zwei Schritte unterteilt:

- 1. Anregung eines Photoelektrons aus den 2p Rumpfzuständen.
- 2. Einfügen des Photoelektrons in den unbesetzten Teil der Valenzband-Zustandsdichte.

Das Zwei-Stufen Modell ist schematisch in Abbildung 3.2 für den Fall der  $L_2$  Kante dargestellt. Aufgrund der Spin-Bahn Kopplung trägt das Photoelektron bei Anregung mit



Abbildung 3.2: Je nach Helizität des anregenden Lichtes werden hauptsächlich Elektronen in das Majoritäts- bzw. Minoritätsband angeregt. Aufgrund der unterschiedlichen Zustandsdichten für die beiden Spinprojektionen ergibt sich der XMCD Effekt.

zirkular polarisiertem Licht eine effektive Spinpolarisation. Diese effektive Spinpolarisation ändert das Vorzeichen, wenn die Helizität des Lichts umgekehrt wird. Dieser Effekt ist auch als *Fano-Effekt* [41] bekannt. Da jedoch in einem spinpolarisierten Festkörper die Zustandsdichten  $n_{\uparrow}$  bzw.  $n_{\downarrow}$  für die zwei unterschiedlichen Spinprojektionen verschieden sind, ist die Zahl der erreichbaren Endzustände bei Anregung mit rechts-zirkular polarisiertem Licht (RCP) bzw. links-zirkular polarisiertem Licht (LCP) und damit das Absorptionsvermögen für die beiden Polarisationsrichtungen ebenfalls unterschiedlich. Das Zwei-Stufen Modell vereinfacht den Absorptionsprozess natürlich etwas zu stark, allerdings sind die wesentlichen Elemente, auf denen der XMCD Effekt beruht, bereits enthalten. Eine etwas exaktere Behandlung findet sich in Abschnitt 3.7. Einen Überblick über die zugrundeliegende Theorie bietet auch [42].

Die große Bedeutung der XMCD Spektroskopie liegt in der Existenz von Summenregeln begründet, die es erlauben, aus den gemessenen XMCD Spektren die magnetischen Momente getrennt nach Spin- und Bahnanteil zu bestimmen. Zusammen mit der Elementselektivität dieser Methode steht damit ein äußerst mächtiges Werkzeug zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften der unterschiedlichsten Materialien zur Verfügung. Die Anwendung der Summenregeln unterliegt allerdings gewissen Beschränkungen, die in Abschnitt 3.7 genauer geschildert werden.

In den folgenden Abschnitten soll die den magneto-optischen Effekten zugrunde liegende Theorie erläutert werden. In Abschnitt 3.2 wird dazu zuerst die makroskopische, auf den Maxwell-Gleichungen beruhende Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung in Materie vorgestellt, in der die Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie durch verschiedene *Materialtensoren* beschrieben wird. In den anschließenden Abschnitten wird dann die mikroskopische Theorie zur Berechnung dieser Materialtensoren entwickelt. In Abschnitt 3.7 wird dann ausführlich auf den XMCD Effekt und die bereits erwähnten Summenregeln eingegangen.

# 3.2 Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung in Materie: Die Fresnel-Gleichung

Die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung, beschrieben durch das elektrische Feld  $\vec{E}$ , die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$ , das magnetische Feld  $\vec{H}$  und die magnetische Induktion  $\vec{B}$ , wird durch die Maxwell-Gleichungen bestimmt (siehe z. B. [25]):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad , \tag{3.1a}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad , \tag{3.1b}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t}$$
, (3.1c)

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}$$
 (3.1d)

Der Zusammenhang zwischen den Feldern  $\vec{E}$  und  $\vec{D}$  sowie  $\vec{B}$  und  $\vec{H}$  ist in linearer Näherug gegeben durch die *Materialgleichungen*:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad , \tag{3.2a}$$

$$\vec{B} = \vec{H} - 4\pi \vec{M} = \mu \vec{H}$$
 . (3.2b)

Zu den Materialgleichungen zählt auch das Ohmsche Gesetz:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad . \tag{3.3}$$

Die Tensoren  $\epsilon$ ,  $\mu$  und  $\sigma$  beinhalten alle Wechselwirkungseffekte zwischen Licht und Materie.  $\vec{j}$  und  $\rho$  bezeichnen die *makroskopische* Strom- bzw. Ladungsdichte. Diese Größen

sollen im Folgenden verschwinden, d.h. es werden in dieser Arbeit keine stromdurchflossenen oder geladenen Materialen betrachtet. Die *mikroskopischen* Ladungen und Ströme verschwinden natürlich nicht. Diese sind allerdings über die Polarisation  $\vec{P}$  und die Magnetisierung  $\vec{M}$  bereits in den Feldern  $\vec{D}$  bzw.  $\vec{B}$  enthalten. Daraus ist ersichtlich, dass die Bestimmung der optischen bzw. magneto-optischen Eigenschaften eines Materials gleichbedeutend ist mit der Bestimmung der zugehörigen (Frequenz- und Wellenzahl-abhängigen) Materialtensoren  $\epsilon$ ,  $\mu$  und  $\sigma$ .

Für alle hier relevanten Fälle kann  $\mu = 1$  angenommen werden [39]. Unter Vernachlässigung der makroskopischen Ladungen und Ströme kann dann die folgende Wellengleichung aus den Maxwell-Gleichungen (3.1) abgeleitet werden:

$$\Delta \vec{E} - \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \vec{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad . \tag{3.4}$$

Macht man für das elektrische Feld einen Ansatz in Form einer ebenen Welle mit Frequenz  $\omega$  und Wellenvektor  $\vec{k} = \omega \vec{n}/c$ :

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 e^{i\frac{\omega}{c}\vec{n}\vec{r} - i\omega t} \quad , \tag{3.5}$$

so erhält man unter Verwendung der Materialgleichung (3.2a) die sogenannte Fresnel-Gleichung<sup>1</sup>:

$$\left[n^{2}1 - \vec{n} : \vec{n} - \epsilon\right] \vec{E}_{0} = 0 \quad . \tag{3.6}$$

Aus der Fresnel-Gleichung können die Eigenmoden  $\vec{E}_0$  des elektrischen Feldes sowie der zugehörige *Brechungsindex*  $\vec{n}$  berechnet werden, falls der *dielektrische Tensor*  $\epsilon$  des Materials bekannt ist. Besitzt ein Material eine mindestens dreizählige Rotationsachse<sup>2</sup> (diese Achse wird im Folgenden als z-Achse bezeichnet), so hat der dielektrische Tensor  $\epsilon$ folgende Form:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0\\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad . \tag{3.7}$$

Interessiert man sich für die Lichtausbreitung entlang der z-Achse, d.h.  $\vec{n} = (0 \ 0 \ n)$ , so ergibt sich aus der Lösung der zugehörigen Säkulargleichung:

$$n^2 = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} \quad . \tag{3.8}$$

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Mit}$ dem Symbol ":" wird hier das dyadische Produkt zweier Vektoren bezeichnet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Bei Vorliegen von Spin-Bahn Kopplung hängt die Symmetriegruppe eines Kristalls auch von der Magnetisierungsrichtung ab. Eine dreizählige Rotationsachse liegt also tatsächlich nur dann vor, wenn die Magnetisierungsrichtung mit einer entsprechenden Rotationsachse des Ortsraumgitters zusammenfällt. Zur Theorie der magnetischen Gruppen siehe z.B. [43].

Der zugehörige Eigenvektor lautet:

$$\vec{E}_0 = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \left( \hat{e}_x \pm i \hat{e}_y \right) \quad .$$
 (3.9)

Dies entspricht einer zirkularen Polarisation des elektrischen Feldes, und zwar links-zirkular (positive Helizität) für das Pluszeichen in den Gleichungen (3.8) und (3.9) bzw. rechtszirkular (negative Helizität) für das entsprechende Minuszeichen.

Aus Gleichung (3.8) ist ersichtlich, dass der Brechungsindex für die zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen nur dann verschieden ist, wenn das Nichtdiagonalelement des Dielektrizitätstensors  $\epsilon_{xy}$  nicht verschwindet. Dies ist aber nur bei gleichzeitigem Auftreten von Spin-Bahn Kopplung und Spinpolarisation der Fall. Für den Spezialfall eines kubischen Systems mit Magnetisierung in z-Richtung kann man dies sehr leicht einsehen. Ohne die Spin-Bahn Kopplung wären in diesem Fall alle drei kartesischen Raumrichtungen auch bei Vorliegen einer Spinpolarisation äquivalent, und in (3.7) wären daher alle Diagonalelemente gleich, und die Nichtdiagonalelemente würden verschwinden. Gleiches gilt natürlich auch, wenn gar keine Spinpolarisation vorliegt, unabhängig von der Spin-Bahn Kopplung. Obwohl diese einfachen Argumente lediglich auf ein kubisches System anwendbar sind, ist daraus bereits die allgemeingültige Bedingung für das Auftreten magneto-optischer Effekte zu erkennen, nämlich dass sowohl der Symmetriebruch aufgrund der spontanen Magnetisierung als auch das Wirken der Spin-Bahn Kopplung, ohne die der Symmetriebruch im Spinraum gar keine Auswirkung auf die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld hätte, vorliegen muss.

Ist die Symmetrie des untersuchten Systems niedriger, so wird die Lösung der Fresnel-Gleichung komplizierter<sup>3</sup>. Im Allgemeinen ergibt sich eine elliptische Polarisation der Lichtwelle. Besitzt ein System z.B. lediglich eine zweizählige Rotationsachse, so lautet die allgemeine Form des Dielektrizitätstensors:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0\\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad . \tag{3.10}$$

Für Lichtausbreitung entlang der z-Achse ergibt die Lösung der Fresnel-Gleichung in diesem Fall:

$$n_{\pm}^{2} = \frac{1}{2} \left( \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} \pm \sqrt{(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^{2} + 4\epsilon_{xy}\epsilon_{yx}} \right) \quad . \tag{3.11}$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Gleiches gilt selbstverständlich auch für die Lichtausbreitung entlang einer allgemeinen Richtung, die keine besondere Symmetrie aufweist

#### 3.3. DER WECHSELWIRKUNGSOPERATOR

Wie man sieht, ergibt sich für  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$  und  $\epsilon_{yx} = -\epsilon_{xy}$  wieder das Ergebnis aus (3.8). Damit nun ein solches System zumindest näherungsweise durch (3.8) beschrieben werden kann, müssen die Abweichungen  $\delta_1 = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$  und  $\delta_2 = \epsilon_{xy} + \epsilon_{yx}$ , die durch die reduzierte Symmetrie des Systems verursacht werden, klein sein im Vergleich zu  $\epsilon_{xy}$ . Wie aus (3.11) ersichtlich, kann in diesem Fall ein Dichroismus auch allein durch  $\delta_1$  verursacht werden. Über die Größenverhältnisse von  $\delta_{1/2}$  im Vergleich zu  $\epsilon_{xy}$  lassen sich allerdings keine allgemeingültigen Aussagen treffen. Will man ein System ohne dreizählige Rotationsachse mit der in diesem Kapitel geschilderten Theorie beschreiben, so muss die Gültigkeit der Form (3.8) gegebenenfalls durch explizite Berechnung der einzelnen Tensorkomponenten von  $\epsilon$ überprüft werden.

Anstatt des dielektrischen Tensors  $\epsilon$  wird auch oft der *optische Leitfähigkeitstensor*  $\sigma$  benutzt. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist gegeben durch [39]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma(\omega) \quad . \tag{3.12}$$

## **3.3** Der Wechselwirkungsoperator

Wie in Abschnitt 2.2.4 gezeigt wurde, hat der vollrelativistische Wechselwirkungsoperator zwischen dem transversalen Feld einer elektromagnetischen Welle und dem Elektronensystem eines Festkörpers folgende Gestalt (vgl.  $(2.17)^4$ ):

$$\hat{H}_{\rm int} = -e\,\vec{\alpha}\cdot\vec{A} \quad . \tag{3.13}$$

Den entsprechenden nichtrelativistischen Ausdruck erhält man, indem man die Minimalkopplung  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$  (vgl.(2.6)) in die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung einsetzt und nur die Beiträge, die das Vektorpotential in linearer Ordnung enthalten, berücksichtigt. Man erhält:

$$\hat{H}_{\rm int} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad . \tag{3.14}$$

Obwohl, wie bereits mehrfach erwähnt, die magneto-optischen Effekte relativistischen Ursprungs sind, ist die Verwendung des nichtrelativistischen Wechselwirkungsoperators aus Gleichung (3.14) ausreichend zur korrekten Beschreibung dieser Effekte, da diese hauptsächlich durch die relativistischen Korrekturen in den zur Beschreibung der Elektronen verwendeten Wellenfunktionen bestimmt werden [44].

 $<sup>^{4}</sup>$ Im Gegensatz zu Gleichung (2.17) wird hier allerdings aufgrund des verwendeten Einteilchenfomalismus der entsprechende Ausdruck im Rahmen der 1. Quantisierung benutzt.

Das Vektorpotential einer zirkular polarisierten Welle hat die Form:

$$\vec{A} = \frac{A_0}{\sqrt{2}} \left( \hat{e}_x \pm i \hat{e}_y \right) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad . \tag{3.15}$$

Für Wellenlängen, die groß sind im Vergleich mit den atomaren Abmessungen, kann der Exponentialfaktor  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  entwickelt werden:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}\vec{r})^2 + \cdots$$
 (3.16)

Im Rahmen der *Dipolnäherung* wird bei dieser Entwicklung lediglich der erste (konstante) Term berücksichtigt. Der Wechselwirkungsoperator hat damit folgende Form:

$$\hat{H}_{\rm int} = -\frac{eA_0}{mc} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \hat{p}_x \pm i \hat{p}_y \right) e^{-i\omega t} \quad .$$
(3.17)

Behandelt man den Wechselwirkungsterm im Rahmen einer Störungstheorie, so muss man die Matrixelemente mit den Wellenfunktionen des ungestörten Systems berechnen. Aus dem Winkelanteil der Matrixelemente des Operators aus Gleichung (3.17) ergeben sich dabei die bekannten Dipol-Auswahlregeln (siehe z.B. [42]):

$$\Delta l = \pm 1 \tag{3.18a}$$

$$\Delta j = 0 \text{ oder } \pm 1 \tag{3.18b}$$

$$\Delta m_j = \pm 1 \quad . \tag{3.18c}$$

Dabei gilt das Plus- und Minuszeichen in den Auswahlregeln (3.18a) und (3.18b) sowohl für links-zirkular als auch für rechts-zirkular polarisiertes Licht, wohingegen in (3.18c) das Pluszeichen für links-zirkular und das Minuszeichen für rechts-zirkular polarisiertes Licht gilt.

Die Dipolnäherung ist für den optischen Frequenzbereich extrem gut, kann jedoch im harten Röntgenbereich kritisch werden. Die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung bei einer Energie von 1keV beträgt circa 12.5Å. Die  $L_{2/3}$  Kanten der 3*d* Übergangsmetalle liegen bei etwa 700-800eV. Bei dieser Energie sollte die Dipolnäherung also noch recht zuverlässig sein. Für sehr schwere Elemente wie z.B. Platin liegen die 2*p* Rumpfzustände aufgrund der hohen Kernladungszahl energetisch jedoch so tief, dass die entsprechenden Kantenenergien über 10keV betragen, was einer Wellenlänge von etwa 1Å entspricht. In diesem Energiebereich ist die Dipolnäherung nicht mehr ausreichend, so dass eventuell höhere Multipolbeiträge mitberücksichtigt werden müssen. Dies ist insbesondere für die Untersuchung der Seltenen Erden von Bedeutung, da aufgrund der halbgefüllten 4*f* Schale, die im selben Energiebereich wie die ebenfalls unbesetzten 5*d* Zustände liegen, eine Uberlagerung von dipolaren  $(2p \rightarrow 5d)$  und quadrupolaren  $(2p \rightarrow 4f)$  Beiträgen zum Spektrum auftritt, was die experimentelle Analyse erheblich verkompliziert [45].

# 3.4 Kubo-Formel für den Leitfähigkeitstensor

Mit Hilfe der linearen Störungstheorie lässt sich ein Ausdruck für den Leitfähigkeitstensor, ausgehend von den mikroskopischen Grundgleichungen, herleiten. Dabei wird der Wechselwirkungsoperator aus Gleichung (2.17) als Störoperator betrachtet und im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie ein Ausdruck für den Erwartungwert der Stromdichte  $j(\vec{k}, \omega)$  abgeleitet, der linear vom elektrischen Feld abhängt (siehe z.B. [46]). Das Resultat ist die sogenannte *Kubo-Formel* für den Leitfähigkeitstensor. Im Rahmen einer Einteilchentheorie hat diese die Form [39]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{ie^2}{m^2\hbar V} \sum_{n,n'} \frac{f(\epsilon_n) - f(\epsilon_{n'})}{\omega_{nn'}} \frac{\prod_{n'n}^{\alpha} \prod_{nn'}^{\beta}}{\omega^+ - \omega_{nn'}} \quad . \tag{3.19}$$

Dabei ist e die Elementarladung, m die Elektronenmasse,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum und V das Kristallvolumen. Die Doppelsumme geht über alle Kombinationen der Einteilchenzustände, die mit dem Index n bzw. n' indiziert werden.  $\epsilon_n$  ist die zugehörige Einteilchenenergie und  $f(\epsilon_n)$  das Besetzungsgewicht;  $\omega_{nn'} = (\epsilon_n - \epsilon_{n'})/\hbar$ . Zur Frequenz  $\omega$ wird dabei ein kleiner Imaginärteil  $i\delta$  hinzuaddiert,  $\omega^+ = \omega + i\delta$ , um Konvergenzprobleme zu vermeiden.  $\Pi^{\alpha}_{nn'}$  sind die Matrixelemente der Komponente  $\alpha$  des Impulsoperators mit den Einteilchenzuständen n und n'.

In der Praxis wird zur Berechnung von  $\sigma$  die Basis der Kohn-Sham Eigenzustände (siehe Abschnitt 2.2.6) verwendet. Streng genommen gilt die Dichtefunktionaltheorie jedoch nur für den Grundzustand, und es ist nicht klar, wie die Kohn-Sham Eigenwerte mit den tatsächlichen Anregungsenergien des zugrundeliegenden Kristalls zusammenhängen. Die Quasiteilchen-Anregungen erhält man korrekterweise als Lösung der *Dyson-Gleichung* (siehe z. B. [47]):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) + \int d^3r'\Sigma(\vec{r},\vec{r}',\epsilon)\psi(\vec{r}') = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad , \tag{3.20}$$

mit dem nichtlokalen und nichthermiteschen Selbstenergie-Operator  $\Sigma(\vec{r}, \vec{r'}, \epsilon)$ . Die Verwendung der Kohn-Sham Eigenwerte als Einteilchen-Anregungsenergien entspricht folgender

Näherung für die Selbstenergie<sup>5</sup>:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) \approx \delta(\vec{r} - \vec{r}') V_{\rm xc}(\vec{r}) \quad . \tag{3.21}$$

Es hat sich gezeigt, dass diese Näherung zumindest für schwach korrelierte Systeme und nicht zu hohe Anregungsenergien durchaus zu vernünftigen Resultaten führt [48]. Es werden dabei allerdings keinerlei Relaxationseffekte oder Elektron-Loch Wechselwirkungseffekte berücksichtigt.

Die zum Leitfähigkeitstensor  $\sigma(\omega)$  gehörende Antwortfunktion

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sigma_{\alpha\beta}(\omega) e^{-i\omega t}$$
(3.22)

muss aufgrund des Kausalitätsprinzips für t < 0 identisch verschwinden. Dies bedeutet, dass  $\sigma(\omega)$  eine in der oberen komplexen Halbebene analytische Funktion ist. Damit lassen sich die folgenden *Kramers-Kronig Relationen* ableiten (siehe z.B. [25]), die den Real- und Imaginärteil von  $\sigma = \sigma^{(1)} + i\sigma^{(2)}$  miteinander verknüpfen<sup>6</sup>:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \sigma_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}$$
(3.23a)

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega \sigma_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad . \tag{3.23b}$$

# 3.5 Berechnung des Röntgenabsorptionskoeffizienten

Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  ist definiert durch das *Beersche Gesetz*:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad , \tag{3.24}$$

wobei  $I(x) \sim |\vec{E}|^2$  die Intensität der elektromagnetischen Strahlung nach Durchlaufen der Wegstrecke x in dem betreffenden Material ist. Mit dem Ansatz aus Gleichung (3.5) für das elektrische Feld und Wellenausbreitung in z-Richtung, d.h.  $\vec{n} = (0 \ 0 \ n)$ , ergibt sich:

$$|\vec{E}|^2 = |E_0|^2 e^{-2\frac{\omega}{c}n^{(2)}z} \tag{3.25}$$

und damit für den Absorptionskoeffizienten:

$$\mu = \frac{2\omega}{c} n^{(2)} \quad . \tag{3.26}$$

 $<sup>{}^{5}</sup>V_{\rm xc}$  ist der Austausch-Korrelations Anteil des effektiven Potentials (siehe dazu Abschnitt 2.2.6).

 $<sup>{}^{6}\</sup>mathcal{P}$  bezeichnet den sogenannten Hauptwert des Integrals.

 $n^{(2)}$  ist dabei der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $n = n^{(1)} + in^{(2)}$ . Der Zusammenhang zwischen n und  $\epsilon$  bzw.  $\sigma$  ist durch die Fresnel-Gleichung (3.6) gegeben und hängt von der Polarisation und der relativen Lage der Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls in Bezug auf die Symmetrieachsen des Mediums ab (siehe Abschnitt 3.2). Für zirkular polarisiertes Licht mit Wellenvektor entlang der z-Achse gilt (vgl. (3.8)):

$$n_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy}} \quad . \tag{3.27}$$

Da im Röntgenbereich  $n \approx 1$  ist, kann man die Wurzel entwickeln, und man erhält unter Verwendung der Beziehung aus Gleichung (3.12):

$$n_{\pm}^{(2)} = \frac{2\pi}{\omega} \left( \sigma_{xx}^{(1)} \mp \sigma_{xy}^{(2)} \right) \quad . \tag{3.28}$$

Für die in Gleichung (3.28) vorkommenden absorptiven Elemente des Leitfähigkeitstensors kann man mit Hilfe der Kubo-Formel (3.19) leicht ableiten (Grenzfall  $\omega^+ \to \omega$ ):

$$\sigma_{xx}^{(1)} = \frac{\pi e^2}{m^2 \hbar V \omega} \sum_{\substack{\text{i,occ.}\\\text{f.unocc.}}} |\Pi_{\text{fi}}^x|^2 \delta(\omega - \omega_{\text{fi}})$$
(3.29a)

$$\sigma_{xy}^{(2)} = \frac{\pi e^2}{m^2 \hbar V \omega} \sum_{\substack{\text{i,occ.}\\\text{f,unocc.}}} \Im(\Pi_{\text{if}}^x \Pi_{\text{fi}}^y) \delta(\omega - \omega_{\text{fi}}) \quad .$$
(3.29b)

Die Summation geht dabei über alle besetzten Ausgangszustände i ("initial") und alle unbesetzten Endzustände f ("final"). Mit  $\Im(\Pi_{if}^{x}\Pi_{fi}^{y})$  wird der Imaginärteil des Produktes der entsprechenden Matrixelemente bezeichnet.

Die Formeln (3.29) lassen sich auch recht einfach aus "Fermi's Goldener Regel" für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- und Endzuständen im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie herleiten [49]. Die Verbindung zum Leitfähigkeitstensor ergibt sich dabei aus dem Zusammenhang mit der absorbierten Leistung. Die zugehörigen dispersiven Elemente von  $\sigma$  können dann mit Hilfe der Kramers-Kronig Relationen (3.23) berechnet werden.

Für den Absorptionskoeffizienten erhält man mit (3.26), (3.28) und (3.29):

$$\mu_{\pm} = \frac{4\pi^2 e^2}{c\hbar\omega m^2 V} \sum_{\substack{\text{i,occ.}\\\text{f,unocc.}}} |\Pi_{\text{fi}}^{\pm}|^2 \delta(\omega - \omega_{\text{fi}}) \quad .$$
(3.30)

Dabei ist  $\Pi_{\text{fi}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Pi_{\text{fi}}^{x} \pm i \Pi_{\text{fi}}^{y})$ . Beim Übergang zu Gleichung (3.30) wurde noch  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  verwendet.

In Gleichung (3.30) kann man (bis auf den entsprechenden Vorfaktor) wieder "Fermi's Goldene Regel" der zeitabhängigen Störungstheorie mit dem Störoperator aus Gleichung (3.17) erkennen. Diese Übereinstimmung ist allerdings nicht besonders überaschend, da die (allgemeinere) Kubo-Formel ja ebenfalls im Rahmen einer zeitabhängigen Störungstheorie abgeleitet wurde.

Gleichung (3.30) ist gültig für beliebige Anfangs- und Endzustände. Während im optischen Frequenzbereich Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Valenzzuständen stattfinden, sind die Ausgangszustände in dem in dieser Arbeit untersuchten Frequenzbereich der Röntenabsorptionskanten die tiefliegenden Rumpfzustände. Für die magnetooptischen Effekte wichtig sind dabei insbesondere die Übergänge aus den durch die Spin-Bahn Kopplung aufgespaltenen p Zuständen ( $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$ ) in die spinpolarisierten dZustände des Valenzbandes.

Es ist zu bemerken, dass Gleichung (3.30) streng genommen nur für Lichtausbreitung entlang einer mindestens dreizähligen Symmetrieachse gültig ist. Ansonsten ergibt die Lösung der Fresnel-Gleichung (3.6) elliptisch polarisiertes Licht. Ist die Elliptizität klein, was eventuell durch explizites Berechnen der einzelnen Tensorkomponenten von  $\epsilon$ bzw.  $\sigma$  überprüft werden kann, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, so sollte Gleichung (3.30) zumindest näherungsweise gültig sein. Ist dies nicht der Fall, so muss anstatt (3.27) der Brechungsindex aus der entsprechenden Lösung der Fresnel-Gleichung (z.B. (3.11)) bestimmt werden.

# 3.6 Die Dipolmatrixelemente

Bei der Berechnung der Matrixelemente  $\Pi_{\rm fi}^{\alpha} = \langle f | \hat{p}_{\alpha} | i \rangle$  in den Gleichungen (3.30) bzw. (3.29) ist es ein großer Unterschied, ob man sich für den optischen Frequenzbereich oder für den Röntgenbereich interessiert. Im ersten Fall sind sowohl Ausgangs- als auch Endzustände Valenzbandzustände, d.h. ausgedehnte Blochwellen. Für den Röntgenbereich sind die Ausgangszustände dagegen die lokalisierten Rumpfzustände. Die Rumpfzustände sind oft energetisch sehr gut voneinander getrennt, so dass es meist ausreichend ist, in der Summe in Gleichung (3.30) nur einige wenige Ausgangszustände zu berücksichtigen, je nachdem für welchen Energiebereich bzw. welche Absorptionskante man sich interessiert. Im Gegensatz dazu muss man bei der Berechnung des Leitfähigkeitstensors im optischen Spektralbereich sowohl bei der Summe über alle Ausgangszustände, als auch bei der Summe über alle Endzustände jeweils alle Valenzbandzustände berücksichtigen.

#### 3.6. DIE DIPOLMATRIXELEMENTE

Im Rahmen eines Variationsansatzes für die Valenzband-Wellenfunktionen  $\psi_{n\vec{k}}$  (siehe z.B. Gleichung (5.1)) werden zwar die Energieeigenwerte  $\epsilon_{n\vec{k}}$  recht genau bestimmt, die zugehörigen Wellenfunktionen allerdings weniger genau<sup>7</sup>. In der im Rahmen dieser Arbeit benutzten ASA Näherung (vgl. Kapitel 5) entsteht durch die Vernachlässigung des Zwischenbereichs darüberhinaus noch ein zusätzlicher Fehler. Für die im optischen Spektralbereich benötigten Matrixelemente zwischen zwei Valenzfunktionen ist es daher nötig, auch den Zwischenbereich in geigneter Weise zu berücksichtigen [50]. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Röntgenspektren benötigt man allerdings lediglich Matrixelemente zwischen den Valenzfunktionen und den entsprechenden Rumpfzuständen. Da die Rumpfzustände sehr stark im Zentrum der Atomkugeln lokalisiert sind, spielt die Form der Valenzwellenfunktion im Zwischenbereich für diesen Fall keine große Rolle, so dass die ASA Näherung weniger problematisch ist.

Mit Hilfe der Kommutatorrelation

$$\hat{p}_{\alpha} = \frac{im}{\hbar} \left( \hat{H}\hat{r}_{\alpha} - \hat{r}_{\alpha}\hat{H} \right)$$
(3.31)

kann das Matrixelement des Impulsoperators in ein Matrixelement des Ortsoperators umgeschrieben werden

$$\langle \mathbf{f} | \hat{p}_{\alpha} | \mathbf{i} \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_{\mathbf{f}} - E_{\mathbf{i}}) \langle \mathbf{f} | \hat{r}_{\alpha} | \mathbf{i} \rangle \quad , \tag{3.32}$$

falls sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand Eigenzustände des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  mit den Eigenwerten  $E_i$  bzw.  $E_f$  sind. Für  $|\Pi_{fi}^{\alpha}|^2$  erhält man damit:

$$|\langle \mathbf{f} | \hat{p}_{\alpha} | \mathbf{i} \rangle|^{2} = \frac{4\pi m^{2}}{3\hbar^{2}} (E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})^{2} |\langle \mathbf{f} | r Z_{1\tilde{\alpha}} | \mathbf{i} \rangle|^{2} \quad , \tag{3.33}$$

mit

$$Z_{1\tilde{\alpha}} = \begin{cases} Z_{11} & \text{für } \alpha = x \\ Z_{1,-1} & \text{für } \alpha = y \\ Z_{10} & \text{für } \alpha = z \end{cases}$$
(3.34)

und den kubischen Kugelflächenfunktionen  $Z_{lm}$  zum Drehimpuls l = 1 (siehe [37]). Für das Matrixelement aus (3.30) ergibt sich wegen  $Y_{1,\pm 1} = \mp (Z_{11} \pm i Z_{1,-1})/\sqrt{2}$ :

$$|\Pi_{\rm fi}^{\pm}|^2 = \left|\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Pi_{\rm fi}^x \pm i\Pi_{\rm fi}^y\right)\right|^2 \tag{3.35}$$

$$= \frac{4\pi m^2}{3\hbar^2} (E_{\rm f} - E_{\rm i})^2 |\langle {\rm f} | r Y_{1,\pm 1} | {\rm i} \rangle|^2 \quad . \tag{3.36}$$

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Dies folgt aus der Tatsache, dass das Energiefunktional  $E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$  für die Eigenzustände von H stationär ist.

# 3.7 XMCD und Summenregeln

Die erste theoretische Vorhersage eines messbaren magneto-optischen Effektes im Röntgenbereich an den  $M_{2/3}$  Kanten von Nickel wurde 1975 von Erskine und Stern erbracht [40]. Dabei wurde gezeigt, dass die Hauptursache für die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht die Spin-Bahn Aufspaltung der 3pRumpfzustände in Verbindung mit der Spinpolarisation der d Valenzbänder ist.

Schreibt man in Gleichung (3.30) für den Ausgangszustand  $|i\rangle = |\kappa\mu\rangle$  und für den Endzustannd  $|f\rangle = |\psi_{n\vec{k}}\rangle$ , wobei  $|\kappa\mu\rangle$  einen Rumpfzustand mit den relativistischen Quantenzahlen  $\kappa$  und  $\mu$  (für den  $2p_{3/2}$  Rumpfzustand mit magnetischer Quantenzahl  $m_j$  gilt z.B.  $\kappa = -2$  und  $\mu = m_j$ , siehe (2.45)) und  $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$  einen Valenzbandzustand mit dem Bandindex n und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  bezeichnet, so ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (3.36) für den Absorptionskoeffizienten an der entsprechenden Absorptionskante:

$$\mu_{\pm}^{\kappa}(E) \sim E \sum_{\mu} \sum_{n} \int d^{3}k \,\Theta(E_{n\vec{k}} - E_{\rm F}) |\langle \psi_{n\vec{k}} | rY_{1,\pm 1} | \kappa \mu \rangle|^{2} \delta(E - E_{n\vec{k}} + E_{\kappa}) \quad . \tag{3.37}$$

Dabei wurde eine eventuelle Aufspaltung der Rumpfzustände bezüglich der magnetischen Quantenzahl  $\mu$  vernachlässigt, und die Summe über alle möglichen Endzustände erstreckt sich über den gesamten unbesetzten Teil des Valenzbandes, was durch die Verwendung der Stufenfunktion  $\Theta(\epsilon)$  mit  $\Theta(\epsilon) = 1$  für  $\epsilon > 0$  und  $\Theta(\epsilon) = 0$  für  $\epsilon < 0$  zum Ausdruck kommt. Die Valenzband-Wellenfunktion kann im Lokalisierungsbereich von  $|\kappa\mu\rangle$  nach den Drehimpuls- und Spin-Eigenfunktionen  $|lms\rangle$  entwickelt werden.

$$|\psi_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{lms} R_{lms}^{n\vec{k}}(r)|lms\rangle \quad . \tag{3.38}$$

Vernachlässigt man die Spin-Bahn Kopplung im Valenzband, und sind die Hybridisierungseffekte klein, so können die Valenzbandwellenfunktion anstatt durch den Bandindex n nach den Quantenzahlen l, m und s klassifiziert werden<sup>8</sup>, und in der Entwicklung (3.38) tritt nur der entsprechende Term auf. Das Matrixelement zerfällt dann in ein Produkt aus Radialund Winkel- bzw. Spin-Anteil<sup>9</sup>:

$$\frac{\langle \psi_{n\vec{k}} | rY_{1,\pm 1} | \kappa \mu \rangle \approx \int dr r^2 R_{lms}^{n\vec{k}*}(r) f_{\kappa}(r) \cdot \langle lms | Y_{1,\pm 1} | \kappa \mu \rangle \quad .$$
(3.39)

 $<sup>^{8}</sup>$ Dabei steht die Quantenzahl m nicht unbedingt für die übliche Drehimpulsquantenzahl, sondern bezeichnet allgemein den Symmetriecharakter des entsprechenden Zustandes im vorliegenden Kristallfeld.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Bei der Berechnung der Dipolmatrixelemente wird nur die große Komponente der Wellenfunktion berücksichtigt.

Dabei wird das Verhalten des Matrixelementes (3.39) hauptsächlich durch den Winkelbzw. Spin-Anteil bestimmt, wohingegen das Radialintegral nur schwach variiert. Nimmt man das Radialintegral als konstant an (siehe dazu auch Anhang A), so ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten<sup>10</sup>:

$$\mu_{\pm}^{\kappa} \sim \sum_{\mu} \sum_{lms} |\langle lms | Y_{1,\pm 1} | \kappa \mu \rangle|^2 \rho_{lms}^{\text{unocc.}} (E + E_{\kappa}) \quad , \tag{3.40}$$

mit der Zustandsdichte der unbesetzten Valenzbandzustände:

$$\rho_{lms}^{\text{unocc.}}(E+E_{\kappa}) = \int d^3k \,\Theta(E_{lms\vec{k}}-E_{\rm F})\,\delta(E-E_{lms\vec{k}}+E_{\kappa}) \quad . \tag{3.41}$$

Die Summation über den Bandindex n in (3.37) ist dabei in (3.40) in eine Summation über l, m und s übergegangen. Der Absorptionskoeffizient in ein bestimmtes lms Band ist nach Gleichung (3.40) also proportional zum Produkt aus dem Winkel- bzw. Spin-Anteil des entsprechenden Dipolübergangsmatrixelementes mit der entprechenden Zustandsdichte. Berechnet man die Übergangsmatrixelemente aus Gleichung (3.40) explizit z.B. für den Übergang aus einem  $p_{1/2}$  Rumpfzustand in das d Valenzband bei Anregung mit linkszirkular polarisiertem Licht, so sieht man, dass dabei ein Spincharakter im Valenzband bevorzugt wird. Bei Anregung mit rechts-zirkular polarisiertem Licht wird hingegen der andere Spincharakter bevorzugt. Da jedoch in einem spinpolarisierten Festkörper die Zustandsdichten für Minoritäts- und Majoritätsspins unterschiedlich sind, ist damit auch der Absorptionskoeffizient für beide Polarisationsarten unterschiedlich. Den gleichen Effekt hat eine orbitale Polarisation der Zustandsdichte, da für eine bestimmte Polarisationsrichtung des Lichtes auch bevorzugt Übergänge in bestimmte *m* Niveaus stattfinden. Das bedeutet, dass man bei einer Absorptionsmessung mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung in gewisser Weise die Spin- und Bahn-aufgelöste unbesetzte Zustandsdichte des Valenzbandes "abtastet". Dies führte schon sehr bald zur Formulierung von sogenannten Summenregeln, die Integrale über die gemessenen Absorptionskoeffizienten mit den Erwartungswerten des Spin- und Bahnmomentes im Grundzustand verknüpfen. Dies geschah zuerst Anfang der 90er Jahre im Rahmen eines einfachen Zwei-Stufen Modells durch Schütz und Ebert [51, 52] und wurde etwas später dann von Thole, Carra und Mitarbeitern im Rahmen eines atomaren Modells auf eine solidere mathematische Basis gestellt [5, 6, 53]. Die ursprünglich im Rahmen eines atomaren Modells vorgestellte Ableitung der Summenregeln konnte 1995

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Um Gleichung (3.40) auf die wesentlichen Größen zu beschränken, wurde hier die lineare Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Energie im Vorfaktor der Summe in Gleichung (3.37) vernachlässigt.

von Ankudinov und Rehr [54] auch auf den Fall eines ausgedehnten Festkörpers übertragen werden.

Die Summenregeln, angewandt auf die  $L_{2/3}$  Kanten, lauten:

$$\langle \sigma_{\alpha} \rangle = \frac{3N_{\rm h}}{N} \left( \Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2} \right) - 7 \langle T_{\alpha} \rangle \tag{3.42a}$$

$$\langle L_{\alpha} \rangle = \frac{2N_{\rm h}}{N} \left( \Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2} \right) \quad .$$
 (3.42b)

Mit  $\Delta A_{L_i} = \int_{L_i} (\mu_+ - \mu_-) dE$  wird dabei das Integral des XMCD Signals über den zur  $L_i$ Kante gehörenden Energiebereich bezeichnet. Wenn man die Energie des entsprechenden Rumpfniveaus als Energienullpunkt festlegt, erstreckt sich dieser Bereich von der Fermi-Energie bis zur oberen Grenze des betrachteten d Valenzbandes.  $N_{\rm h}$  bezeichnet die Anzahl der d Löcher im Valenzband, d.h. das Integral über die unbesetzte Zustandsdichte mit Drehimpulscharakter l = 2.  $N = \int_{L_2+L_3} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) dE$  ist die gesamte Absorption, summiert über alle Polarisationsrichtungen ( $\mu_0$  ist dabei der Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht mit dem Polarisationsvektor senkrecht zur Polarisationsebene der beiden zirkular polarisierten Lichtwellen).  $\langle \sigma_{\alpha} \rangle$  und  $\langle L_{\alpha} \rangle$  sind die Erwartungswerte der Projektion des Spin- bzw. Bahnmomentes auf die Ausbreitungsrichtung des Lichts.  $\langle T_{\alpha} \rangle$ ist der Erwartungwert der entsprechenden Projektion des sogenannten magnetischen Dipoloperators:

$$\vec{T} = \frac{1}{2} \left( \vec{\sigma} - 3\hat{r}(\hat{r}\vec{\sigma}) \right) \quad .$$
 (3.43)

Die Summenregeln stellen ein äußerst mächtiges Werkzeug zur elementspezifischen Bestimmung der magnetischen Momente, getrennt nach Spin- und Bahnanteil, dar. Allerdings ist die Anwendung der Summenregeln oft problematisch. Die Schwierigkeiten sind sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur. Zum Beispiel sind die Größen  $N_{\rm h}$  bzw.  $\langle T_{\alpha} \rangle$ aus dem Experiment i.a. nicht bekannt. Daher wird für die Anzahl der *d* Löcher oft der sich aus der entsprechenden atomaren Konfiguration ergebende Wert verwendet, oder es wird auf Werte aus *ab initio* Rechnungen zurückgegriffen. Der magnetische Dipolterm  $\langle T_{\alpha} \rangle$  kann für manche Systeme vernachlässigt werden oder eventuell durch winkelabhängige Messungen bestimmt werden (Für eine detaillierte Diskussion dieses Terms siehe Abschnitt 3.8). Andere experimentelle Schwierigkeiten bestehen darin, dass ein Absolutwert für die totale Absorption N nur sehr schwer zu messen ist. Ausserdem werden bei der Ableitung der Summenregeln nur die Beiträge der Übergänge in ein bestimmtes d Band berücksichtigt, wohingegen in das experimentell gemessene Spektrum alle möglichen Beiträge eingehen. Auch ist die Energieobergrenze für die Integrale der Absorptionskoeffizienten in (3.42) nicht bekannt. Dies ist insbesondere für das Integral N problematisch, da die totale Absorption nicht wie das XMCD Signal für höhere Energien auf Null zurückgeht. Die Prozedur, bei der versucht wird, die entsprechenden Anteile aus den gemessenen Spektren herauszufiltern, wird als "background subtraction" bezeichnet. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, die zur  $L_3$  Kante gehörenden Anteile des Spektrums von denen der  $L_2$  Kante zu trennen, falls die Breite des unbesetzten d Bandes kleiner ist als die Spin-Bahn Aufspaltung der p Rumpfzustände. Dies ist besonders bei den Elementen am Anfang der 3d Übergangsmetallreihe problematisch, da bei diesen Elementen die Spin-Bahn Aufspaltung der p Rumpfzustände klein ist und die beiden Kanten daher energetisch sehr nah beieinander liegen. Auf eventuell vorhandene apperative oder messtechnische Schwierigkeiten soll hier nicht eingegangen werden.

Während die Trennung des  $L_2$  und  $L_3$  Anteils der Spektren und die Beschränkung auf die Übergänge in den d Teil des Valenzbandes aus theoretischer Sicht keine Schwierigkeiten bereitet, ist die Tatsache, dass bei der Herleitung der Summenregeln einige Näherungen gemacht werden müssen, von denen nicht klar ist, inwieweit sie auf die verschiedenen untersuchten Systeme anwendbar sind, eher problematisch. Die verwendeten Nährungen unterscheiden sich etwas, je nachdem ob von einem Bild magnetischer Ionen im Kristallfeld [5, 6, 53] oder von einem Bandstrukturbild [54] ausgegangen wird. Trotzdem sind die wichtigsten Näherungen in beiden Fällen vergleichbar. Diese sind:

- Dipolnäherung in Verbindung mit der störungstheoretischen Behandlung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Dies ist sicherlich die unkritischste Näherung. Selbst wenn die Wellenlängen so klein sind, dass die Dipolnäherung nicht mehr anwendbar ist, so ergibt sich die Absorption lediglich als Überlagerung der verschiedenen Multipolbeiträge. Die Summenregeln bleiben gültig für den dipolaren Anteil des Spektrums. Die Trennung der verschiedenen Anteile stellt dann allerdings eine praktische Schwierigkeit bei der experimentellen Auswertung der Summenregeln dar. Die störungstheoretische Behandlung ist bei den üblichen Feldstärken ausreichend.
- Bei der Ableitung der Summenregeln in einem atomaren Bild werden die Endzustände als reine d Konfigurationen betrachtet, was in einem Festkörper natürlich nicht der Fall ist. Bei der Herleitung der Summenregeln in einem Bandstrukturbild [54] werden die Endzustände durch eine Dichtematrix bezüglich einer |lms> Basis dargestellt. Zur Herleitung der Summenregeln müssen alle Nichtdiagonalelemente dieser Dichtematrix bezüglich l vernachlässigt werden, was in [54] durch das Größenverhältnis der entsprechenden radialen Dipolmatrixelemente für Δl = ±1 gerechtfertigt wird.

- Die Elektron-Loch Wechselwirkung in den Endzuständen wird vernachlässigt. Bei der Herleitung im Bandstrukturbild wird zusätzlich anstatt eines Quasiteilchenbildes ein reines Einteilchenbild verwendet, und zusätzlich werden in diesem Einteilchenbild noch die Relaxationseffekte aufgrund des fehlenden Rumpfelektrons vernachlässigt. In jedem Fall wird eine Mischung der 2p Zustände, die z.B. auch durch eine Spinpolarisation oder allgemein durch eine Asphärizität der Rumpfzustände hervorgerufen werden kann, vernachlässigt.
- Bei der Ableitung im atomaren Bild wird bei der Berechnung der Dipolmatrixelemente die Abhängigkeit vom Radialanteil komplett vernachlässigt, und dieser wird für alle beteiligten Matrixelemente als konstant angenommen. Oft wird in diesem Zusammenhang von der Vernachlässigung der "Energieabhängigkeit der Matrixelemente" gesprochen (siehe dazu Anhang A). Bei der Herleitung der Summeneregeln im Bandstrukturbild muss allerdings lediglich der Unterschied zwischen dem  $2p_{1/2}$ und  $2p_{3/2}$  Zustand im Radialteil der Dipolmatrixelemente vernachlässigt werden.
- Es werden lediglich Übergänge in eine bestimmte *nl* Schale berücksichtigt. Dies führt allerdings lediglich zu dem oben beschriebenen praktischen Problem der "background subtraction" und ist daher keine Näherung im strengeren Sinne.

Trotz all dieser theoretischen und praktischen Unwägbarkeiten sind die Möglichkeiten der elementspezifischen Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten, die die Summenregeln bieten, so einzigartig, dass viel Arbeit darauf verwendet wird, den Gültigkeitsbereich der Summenregeln genauer zu bestimmen und die zugrundeliegenden Schwierigkeiten besser zu verstehen. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die Gültigkeit der Summenregeln, insbesondere in Systemen reduzierter Dimensionalität und reduzierter Symmetrie, untersucht.

# 3.8 Der magnetische Dipolterm

In der Summenregel für das Spinmoment (3.42a) tritt ein zusätzlicher Term auf, der den Erwartungswert der Projektion des magnetischen Dipoloperators  $\vec{T}$  auf die Ausbreitungsrichtung des Lichtes enthält. Dieser Operator misst das Quadrupolmoment der Spindichte-Verteilung und damit die Asphärizität der Spindichte. Aus der Definition (3.43) folgt:

$$\vec{T} = \frac{1}{2} \left( \vec{\sigma} - 3\hat{r}(\hat{r}\vec{\sigma}) \right) = \frac{1}{2} Q \cdot \vec{\sigma}$$
(3.44)

#### 3.8. DER MAGNETISCHE DIPOLTERM

mit dem Quadrupol-Operator  $Q_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - 3r_{\alpha}r_{\beta}/r^2$ . Der Quadrupol-Operator ist ein spurloser Tensor<sup>11</sup>, d.h. es gilt  $\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0$  und damit:

$$\langle Q_{xx} \rangle + \langle Q_{yy} \rangle + \langle Q_{zz} \rangle = 0$$
 . (3.45)

Falls Spin-Bahn Kopplungs Effekte vernachlässigbar sind, faktorisiert der Erwartungswert von  $\vec{T}$  in einen Orts- und einen Spin-Anteil:

$$\langle \vec{T} \rangle = \frac{1}{2} \langle Q \rangle \cdot \langle \vec{\sigma} \rangle \quad .$$
 (3.46)

Außerdem ist in diesem Fall der Erwartungwert des Spinoperators in Magnetisierungsrichtung unabhängig von der Orientierung der Magnetisierung in Bezug auf die kartesischen Raumrichtungen:

$$\langle \sigma_x \rangle_{\vec{M}\parallel x} = \langle \sigma_y \rangle_{\vec{M}\parallel y} = \langle \sigma_z \rangle_{\vec{M}\parallel z} = \langle \sigma \rangle \quad . \tag{3.47}$$

Aus den Gleichungen (3.45) bis (3.47) ergibt sich also bei Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung folgende Beziehung zwischen den Erwartungwerten der Projektion des Dipoloperators auf die Magnetisierungsrichtung bei Magnetisierung entlang der drei kartesichen Raumrichtungen<sup>12</sup>:

$$\langle T_x \rangle_{\vec{M}\parallel x} + \langle T_y \rangle_{\vec{M}\parallel y} + \langle T_z \rangle_{\vec{M}\parallel z} = 0 \quad . \tag{3.48}$$

Bei kubischer Symmetrie verschwindet der Erwartungwert aller Komponenten des Quadrupoltensors, und damit verschwindet (bei vernachlässigbarer Spin-Bahn Kopplung) auch der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $\langle \vec{T} \rangle$ . Deswegen kann der magnetische Dipolterm in der Spin-Summenregel (3.42a) für die kubischen Übergangsmetalle, bei denen die Spin-Bahn Kopplung schwach ist, vernachlässigt werden.

Bei Systemen mit uniaxialer Symmetrie, wobei die Symmetrieachse (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) die z-Achse sein soll, hat der Erwartungswert des Quadrupoltensors die Form:

$$\langle Q \rangle = \begin{pmatrix} \langle Q \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle Q \rangle & 0 \\ 0 & 0 & -2\langle Q \rangle \end{pmatrix} \quad . \tag{3.49}$$

In diesem Fall verschwindet der magnetische Dipolterm auch bei Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung nicht, und Gleichung (3.48) geht über in:

$$\langle T_z \rangle_{\vec{M}\parallel z} = -2 \langle T_x \rangle_{\vec{M}\parallel x} \quad . \tag{3.50}$$

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Dies folgt aus seiner Definition.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Die Erwartungswerte der Komponenten des Quadrupoltensors sind bei Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung natürlich ebenfalls unabhängig von der Magnetisierungsrichtung, und die Komponenten von  $\langle \vec{\sigma} \rangle$  senkrecht zur Magnetisierungsrichtung sind gleich Null.

Aus obiger Diskussion ist ersichtlich, dass zwei Faktoren zu einem nichtverschwindenden Erwartungswert von  $\vec{T}$  führen können: nichtkubische Symmetrie und Spin-Bahn Kopplung. In [55] wurden Erwartungwerte des Dipoloperators für d Elektronenkonfigurationen  $d^n$  mit n = 1...9 sowohl in einem kubischen Kristallfeld als auch für eine uniaxiale Kristallfeldaufspaltung im Rahmen eines semiempirischen Cluster Verfahrens temperaturabhängig berechnet. Dabei wurde gezeigt, dass auch bei 3d Übergangsmetallkationen in einem kubischen Kristallfeld der Erwartungswert des Dipoloperators große Werte annehmen kann, was in diesem Fall allein durch die Spin-Bahn Kopplung verursacht wird. Wegen der betragsmäßig kleinen Spin-Bahn Aufspaltung verschwinden diese Erwartungswerte jedoch bei Erhöhung der Temperatur recht schnell aufgrund thermischer Effekte. Für eine uniaxiale Kristallfeldaufspaltung ergeben sich ebenfalls sehr große Werte für  $\langle T_{\alpha} \rangle$ , die wegen der im Vergleich zur Spin-Bahn Aufspaltung in 3d Systemen sehr viel größeren Kristallfeldaufspaltung allerdings auch bei höheren Temperaturen stabil bleiben.

Wie bereits erwähnt, ist der Erwartungswert  $\langle T_{\alpha} \rangle$  aus dem Experiment i.a. nicht bekannt, was die Bestimmung des reinen Spin-Momentes  $\langle \sigma_{\alpha} \rangle$  allein aus den gemessenen XM-CD Spektren für Fälle, in denen der magnetische Dipolterm nicht vernachlässigt werden kann, unmöglich macht. Stöhr und König [56] haben deswegen ein Verfahren vorgeschlagen, das die getrennte Bestimmung von  $\langle \sigma_{\alpha} \rangle$  und  $\langle T_{\alpha} \rangle$  zumindest für Systeme, bei denen die Spin-Bahn Kopplung vernachlässigt werden kann, möglich macht. Dabei werden drei XMCD Spektren gemessen, wobei die Magnetisierung jeweils in eine der drei kartesischen Raumrichtungen zeigt <sup>13</sup>. Summiert man die integrierten Intensitäten ( $\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}$ ) $_{\vec{M}\parallel\alpha}$ , so erhält man aus der Spin-Summenregel (3.42a) unter Verwendung der Relation (3.48):

$$\sum_{\alpha = \{x, y, z\}} \left( \Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2} \right)_{\vec{M} \parallel \alpha} = \frac{N}{N_{\rm h}} \langle \sigma \rangle \quad . \tag{3.51}$$

Mit dieser winkelgemittelten Spin-Summenregel kann das Spinmoment  $\langle \sigma \rangle$  und danach aus der herkömmlichen Spin-Summenregel 3.42a auch der Wert von  $\langle T_{\alpha} \rangle$  bestimmt werden. Allerdings ist Gleichung (3.51) nur gültig unter Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung. In [56] wurde gezeigt, dass Gleichung (3.48) für den Fall eines Co Ions in einem tetragonal verzerrten Kristallfeld recht gut erfüllt und daher die winkelgemittelte Spin-Summenregel (3.51) für dieses System anwendbar ist. In Kapitel 10 wird gezeigt, dass dies für Systeme mit stark reduzierter Dimensionalität, bei denen das orbitale Moment aufgrund der niedrigen Symmetrie nicht mehr "gequencht" ist und daher die Effekte der Spin-Bahn Kopplung sehr viel stärker sind, nicht der Fall ist.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Dies wird durch das Anlegen eines ausreichend starken Magnetfeldes in die jeweilige Richtung erreicht.

# Kapitel 4

# Erweiterungen der lokalen Dichtenäherung

# 4.1 Einleitung

In der *lokalen Dichtenäherung* (LDA)<sup>1</sup> wird die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  lokal mit Hilfe der Austausch-Korrelations-Energiedichte pro Elektron  $\epsilon_{xc}$  des homogenen spinpolarisierten Elektronengases angenähert:

$$E_{\rm xc}^{\rm LDA} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{\rm xc}(n(\vec{r}), |\vec{m}_S(\vec{r})|) d^3r \quad . \tag{4.1}$$

Die Austausch-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases der Dichte n und mit der Spinpolarisation  $|\vec{m}_S|$  kann numerisch exakt mit Hilfe von Quanten-Monte-Carlo Methoden bestimmt werden. An die für verschiedene Dichten berechneten Resultate werden dann Kurven angepasst, deren funktionale Form aus theoretischen Überlegungen gewonnen wird. Es existieren verschiedene Parametrisierungen von  $\epsilon_{xc}$ , die eventuell auch leicht unterschiedliche Resultate liefern. In dem in dieser Arbeit benutzten LMTO Programm sind z.B. folgende Parametrisierungen implementiert: [16, 47, 57–60]. Die konzeptionell recht einfache LDA ist überaus erfolgreich bei der Beschreibung einer Vielzahl verschiedener Materialien [61], insbesondere der einfachen Metalle. Doch auch für die komplizierteren Übergangsmetalle mit ihren stärker lokalisierten d Elektronen liefert die LDA viele wich-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Oft bezeichnet man mit LDA lediglich die nicht spinpolarisierte Version der lokalen Dichtenäherung, wohingegen die spinpolarisierte Fassung als lokale *Spin*-Dichtenäherung (LSDA) bezeichnet wird. In dieser Arbeit wird diese Unterscheidung nicht gemacht. LDA bezeichnet hier also sowohl die spinpolarisierte als auch die nicht spinpolarisierte Version.

tige Resultate. Doch wie schon in Kapitel 2.2.2 angedeutet, gibt es auch eine Reihe von Materialien bzw. Fragestellungen, bei denen die LDA falsche Ergebnisse liefert. Prominente Beispiele hierfür sind die falsche Vorhersage eines nichtmagnetischen Grundzustandes für Eisen [62] oder das Versagen bei der Beschreibung stark korrelierter Systeme wie den oxidischen Hochtemperatur-Supraleitern [63]. Auch werden die orbitalen magnetischen Momente zum Teil deutlich unterschätzt [64], was allerdings wegen der Vernachlässigung der orbitalen Stromdichte auch mit der in Kapitel 2.2.7 geschilderten Spin-only Näherung zusammenhängt. Doch trotz dieser Defizite ist der große Erfolg der LDA bei so vielen unterschiedlichen Systemen fast schon verbüffend. Dieser große Erfolg wird meist auf eine bestimmte Eigenschaft der LDA zurückgeführt. In [47] wurde gezeigt, dass  $E_{\rm xc}$  geschrieben werden kann als:

$$E_{\rm xc} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})\rho_{\rm xc}(\vec{r},\vec{r}+\vec{R})}{R} d^3r d^3R \quad , \tag{4.2}$$

d.h. als elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  und der Dichte des Austausch-Korrelations-Loches  $\rho_{\rm xc}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{R})$ . Die exakte Austausch-Korrelations-Lochdichte muss dabei folgende Summenregel erfüllen:

$$\int \rho_{\rm xc}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{R}) d^3 R = -1 \quad . \tag{4.3}$$

Der große Erfolg der LDA wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass das zugehörige Austausch-Korrelations-Loch die Summenregel (4.3) erfüllt.

## 4.2 Bedeutung für die vorliegende Arbeit

Die elektronischen Zustände in niedrigdimensionalen Systemen sind im Vergleich zu denen in "bulk" Materialien stärker lokalisiert. Dies führt dazu, dass orbitale Korrelationen der Elektronen bei Reduktion der Dimensionalität immer wichtiger werden. Zur Beschreibung dieser Korrelationen ist die LDA nicht mehr ausreichend. Außerdem ist aufgrund der reduzierten Symmetrie in niedrigdimensionalen Systemen das Bahnmoment in der Regel nicht mehr "gequencht". In der in Abschnitt 2.2.7 beschriebenen Spin-only Näherung der Dichtefunktionaltheorie wird jedoch aufgrund der Vernachlässigung der Effekte der orbitalen Stromdichte das damit verbundene orbitale Moment nicht korrekt beschrieben und in der Regel deutlich unterschätzt [42]. Zur Beschreibung solch niedrigdimensionaler Systeme ist es daher notwendig, Ansätze zu verwenden, die über die herkömmliche LDA hinausgehen. Zwei solche Ansätze, die speziell in Bezug auf eine bessere Beschreibung der orbitalen Momente eine deutliche Verbesserung gegenüber der LDA erwarten lassen, sind der sogenannte *orbital-polarization-term* (OP) [65] bzw. die LDA+U Methode [66].

Die OP Methode zielt hauptsächlich auf den Aspekt ab, dass in der LDA keinerlei Wechselwirkung enthalten ist, die zu einer Erfüllung der zweiten Hundschen Regel (Maximierung des Bahndrehimpulses) führt. Deswegen wird in der OP Methode ein zusätzlicher, an die atomare Theorie angelehnter Energieterm eingeführt, der zu einer Art zweiten Hundschen Regel für Festkörper führt. Die Verwendung des OP Terms im Hamilton-Operator führt bei den 3*d* Übergangsmetallen zu Werten für die Bahnmomente, die deutlich besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen als die reinen LDA Werte [64].

Die LDA+U Methode wurde ursprünglich entwickelt, um eine bessere Beschreibung der stark korrelierten Übergangsmetall-Monoxide zu erreichen. Dabei wird versucht, die LDA Wechselwirkung der stark korrelierten Elektronen durch die Behandlung mit einem "Mean-field" Hubbard-Operator zu ersetzten.

In dieser Arbeit wurden sowohl die OP Methode als auch die LDA+U Methode in das verwendete Bandstrukturprogramm implementiert und zur Behandlung der niedrigdimensionalen Systeme in Kapitel 10 eingesetzt.

Außerdem wurde noch eine weitere Erweiterung der LDA, die sogenannte *verallgemeinerte Gradienten-Näherung* (GGA), implementiert, die jedoch für die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen nicht verwendet wurde. Deswegen wird auf die GGA im folgenden Abschnitt nur sehr kurz eingegangen.

# 4.3 Verallgemeinerte Gradienten-Näherung

Die LDA ist umso besser, je schwächer die Elektronendichte  $n(\vec{r})$  räumlich variiert. Ein natürlicher Schritt über die LDA hinaus wäre es daher, eine Art Taylorentwicklung der Austausch-Korrelations-Energie des inhomogenen Elektronengases um die Austausch-Korrelations-Energie des homogenen Elektronengases zu versuchen. Der nächsthöhere Term im Vergleich zu (4.1) würde dabei die Gradienten der Dichte enthalten<sup>2</sup>:

$$E_{\rm xc} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{\rm xc}(n(\vec{r})) d^3r + \int |\vec{\nabla}n(\vec{r})| \epsilon_{\rm xc}^{(2)}(n(\vec{r})) d^3r + \cdots \qquad (4.4)$$

Eine solche *Gradientenentwicklung* würde allerdings nicht mehr die Summenregel (4.3) erfüllen, was eine deutliche Verschlechterung gegenüber der reinen LDA bewirken würde.

 $<sup>^2{\</sup>rm Zur}$ Vereinfachung wird hier nur die nicht spinpolarisierte Form angegeben.

Daher wurde eine sogenannte *verallgemeinerte Gradienten-Näherung* (GGA) [67, 68] vorgeschlagen. Dazu wird folgender Ansatz für die Austausch-Korrelations-Energie gemacht:

$$E_{\rm xc}^{\rm GGA} = \int f(n, |\vec{m}_S|, \vec{\nabla} n, \vec{\nabla} |\vec{m}_S|) d^3r \quad . \tag{4.5}$$

Einen geeigneten Ausdruck für  $f(n, |\vec{m}_S|, \vec{\nabla}n, \vec{\nabla}|\vec{m}_S|)$  zu finden ist dabei allerdings deutlich schwieriger als im Falle von  $\epsilon_{\rm xc}$ . Die Austausch-Korrelations-Energie des homogenen Elektronengases ist ja im Prinzip eine eindeutig festgelegte Größe, während im Falle der verallgemeinerten Gradienten-Näherung ein solches eindeutig festgelegtes Referenzsystem fehlt. Um diese Schwierigkeit in den Griff zu bekommen, wird versucht, die Gradientenentwicklung aus Gleichung (4.4) so abzuändern, dass möglichst viele Bedingungen des exakten Funktionals erfüllt werden. Die so erhaltenen GGA Funktionale korrigieren in der Tat einige der bekannten Fehler der LDA, wie z.B. die falsche Vorhersage eines nichtmagnetischen Grundzustandes für Fe [69]. Allerdings werden quantitative Fehler der LDA auch oft "überkorrigiert", und es gibt auch Systeme, die durch die LDA richtig beschrieben werden, bei denen die GGA jedoch qualitativ falsche Ergebnisse liefert [70]. Auch wenn in diesen Fällen die scheinbare Überlegenheit der LDA eher zufällig sein mag, zeigt dies doch, dass die GGA nicht uneingeschränkt als prinzipielle Verbesserung der LDA angesehen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende GGA Funktionale in das benutzte LMTO Programm implementiert: [71, 72].

# 4.4 Orbital Polarization

#### 4.4.1 Einleitung

Die als orbital-polarization correction (OP) bekannte Korrektur der LDA wurde 1989 von Eriksson, Johansson und Brooks eingeführt [65], um die orbitalen Korrelationen in stark lokalisierten 5f Systemen besser beschreiben zu können. Diese Korrektur wurde allerdings auch mit einigem Erfolg auf 3d Übergangsmetall-Oxide [73] sowie 4f [74] und 3dMetalle [64] angewandt. Die Grundidee geht zurück auf Brooks [75], der versuchte, eine Abhängigkeit von der orbitalen Quantenzahl m in die Theorie einzubauen, um damit die zweite Hundsche Regel (maximaler mit dem Gesamtspin verträglicher Bahndrehimpuls) zu erfüllen. Dazu wird ein zusätzlicher Term zur Gesamtenergie addiert:

$$E_{\rm OP} = -\frac{1}{2} E^3 \langle L_z \rangle_{5f}^2 \quad . \tag{4.6}$$

 $E^3$  ist dabei einer der Racah-Parameter [76] für f Elektronen. Im Falle von d Elektronen ist dieser durch den Racah-Parameter B zu ersetzen (siehe dazu den nächsten Abschnitt 4.4.2).  $\langle L_z \rangle_{5f}$  ist der 5f Beitrag zum orbitalen Moment. Für 4f bzw. 3d Systeme muss hier natürlich der entsprechende Beitrag der 4f bzw. 3d Elektronen stehen.

Die OP Methode wird meist verwendet, um auf relativ einfache Weise realistische Werte für die orbitalen Momente zu erhalten. Doch auch für die Berechnung der magnetokristallinen Anisotropie-Energie scheint sich eine Verbesserung gegenüber der LDA zu ergeben [77, 78].

Ein Energiebeitrag der Form (4.6) führt zu folgendem Term im effektiven Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{\rm OP} = -E^3 \langle L_z \rangle_{5f} \hat{P}_{5f}^+ \hat{L}_z \hat{P}_{5f} \quad . \tag{4.7}$$

 $\hat{P}_{5f}$  ist dabei ein Projektionsoperator, der den 5*f* Anteil aus der Wellenfunktion herausprojeziert. Einen solchen zusätzlichen Term in ein bestehendes Bandstrukturprogramm zu implementieren, erscheint recht einfach und "straight-forward", es ergeben sich allerdings zwei Fragen, die in den Originalarbeiten nicht beantwortet werden:

- 1. Wie berechnet man den Racah-Parameter für Elektronen im Festkörper?
- 2. Gibt es eine Spinabhängigkeit des OP Termes?

Im Folgenden sollen diese beiden Fragen kurz erörtert werden.

#### 4.4.2 Ein kurzer Abriss der atomaren Theorie

Um die Form des OP Termes zu verstehen, muss ein wenig auf die Theorie des Mehrelektronenatoms eingegangen werden. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nur in sehr groben Zügen erfolgen kann, muss für ein tiefergehendes Verständnis auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (siehe z.B. [79]).

Würde man die Elektron-Elektron Wechselwirkung gänzlich vernachlässigen oder nur im Rahmen eines effektiven Potentials näherungsweise berücksichtigen (Einelektronennäherung), wären die Eigenfunktionen des Mehrelektronenatoms Slater-Determinanten, die aus Produkten von Einelektroneigenfunktionen aufgebaut werden. Da in der Einelektronennäherung die Eigenwerte des entsprechenden Hamilton-Operators nur von den Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl) und l (Bahndrehimpuls-Quantenzahl) abhängen, sind alle Slater-Determinanten, die zu einer gegebenen Elektronenkonfiguration<sup>3</sup>

$$(n_1 l_1)^{a_1} (n_2 l_2)^{a_2} \dots (n_r l_r)^{a_r}$$
(4.8)

gehören, die sich aber in den magnetischen und Spin-Quantenzahlen der beteiligten atomaren Funktionen voneinander unterscheiden, miteinander entartet. Da der nichtrelativistische Mehrelektronen-Hamilton-Operator mit dem Operator des Gesamt-Bahndrehimpulses und (trivialerweise) mit dem Operator des Gesamt-Spins vertauscht, können die Eigenfunktionen des Mehrelektronenatoms andererseits aber auch nach den Quantenzahlen dieser Operatoren klassifiziert werden. Die zu einer bestimmten Elektronenkonfiguration gehörenden Slater-Determinanten können daher in verschiedene Terme <sup>2S+1</sup>L unterteilt werden (S ist die Quantenzahl des Gesamt-Spins, L die des Gesamt-Bahndrehimpulses). Die Entartung zwischen diesen Termen wird dann durch die Elektron-Elektron Wechselwirkung aufgehoben. Man kann zeigen [79], dass alle Matrixelemente der Elektron-Elektron Wechselwirkung mit diesen Slater-Determinanten durch die sogenannten Slater-Condon-Parameter  $F^k$  und  $G^k$  ausgedrückt werden können. Im Falle einer Konfiguration äquivalenter Elektronen (z.B.  $d^n$  oder  $f^n$ ) sind sogar schon die Parameter  $F^k$  ausreichend. Diese sind wie folgt definiert:

$$F^{k} = e^{2} \int dr_{1} r_{1}^{2} R_{l}(r_{1})^{2} \int dr_{2} r_{2}^{2} R_{l}(r_{2})^{2} \frac{r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} \quad .$$

$$(4.9)$$

Dabei ist  $R_l(r)$  der Radialteil der zur betrachteten Konfiguration gehörenden atomaren Einelektronwellenfunktion. Diese kann aufgrund des Zentralpotentials geschrieben werden als

$$\psi_{lms}(\vec{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\hat{r})\chi_s$$
 (4.10)

Der Radialteil hängt nicht von m ab und ist daher für alle atomaren Wellenfunktionen einer Konfiguration identisch.  $r_{</>}$  steht für den jeweils kleineren/größeren Wert von  $r_1$  und  $r_2$ .

Racah [76] konnte zeigen, dass die Energien aller Terme auf sehr einfache Art und Weise durch gewisse Linearkombinationen der  $F^k$  ausgedrückt werden können. Diese neuen Parameter werden *Racah-Parameter* genannt. Für eine *d* Elektronenkonfiguration ist der Energieunterschied zwischen verschiedenen Termen mit gleichem maximalen Spin gerade gegeben durch Vielfache des Racah-Parameters

$$\underline{B} = \frac{1}{441} (9F^2 - 5F^4) \quad . \tag{4.11}$$

 $a_i$ gibt dabei die Anzahl der beteiligten Elektronen mit den Quantenzahlen  $n_i$  und  $l_i$  an.

#### 4.4. ORBITAL POLARIZATION

In f Elektronenkonfigurationen ist der entsprechende Racah-Parameter

$$E^{3} = \frac{1}{3} \left( \frac{5}{225} F^{2} + \frac{6}{1089} F^{4} - \frac{91}{7361.64} F^{6} \right) \quad .$$
 (4.12)

Die Energiedifferenz zwischen dem energetisch tiefsten Term in einer bestimmten  $d^n$  oder  $f^n$  Konfiguration mit maximalem S aber unterschiedlichem L kann näherungsweise durch die einfache Formel  $\Delta E(L) = -1/2BL^2$  ausgedrückt werden<sup>4</sup> (siehe [77]). Dies entspricht gerade dem Ansatz (4.6) des OP Termes in der Gesamtenergie.

#### 4.4.3 Vergleich verschiedener Implementationen

Da im Festkörper die Wellenfunktionen der Kristallelektronen nicht in der einfachen Form (4.10) ausgedrückt werden können, stellt sich natürlich die Frage, wie die Berechnung der Slater-Integrale nach Gleichung (4.9) auf diesen Fall verallgemeinert werden soll. Da in den grundlegenden Arbeiten zur OP auf diesen Punkt nicht eingegangen wird, werden an dieser Stelle verschiedene Ansätze gegenübergestellt und diskutiert.

#### Die Formulierung von Guo

In einer Arbeit von Guo [80] wird der OP Term im effektiven Hamilton-Operator (ohne Ableitung) angegeben in der Form:

$$\hat{H}_{\rm OP} = -B_L \delta_{l,2} \hat{L}_z \beta \Sigma_z \quad . \tag{4.13}$$

Da ein vollrelativistischer Dirac-Formalismus benutzt wird, ist  $B_L$  eine 2×2-Matrix:

$$B_L = \begin{pmatrix} B_s m_o^d(s = \frac{1}{2}) & 0\\ 0 & -B_s m_o^d(s = -\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \quad .$$
(4.14)

 $m_o^d(s)$  ist dabei das orbitale Moment der *d* Elektronen mit Spin *s* und  $\beta$  die übliche Dirac-Matrix.  $\delta_{l,2}$  soll andeuten, dass dieser Term nur auf den l = 2 Anteil der Wellenfunktion wirkt, was den Projektionsoperatoren aus Gleichung (4.7) entspricht. Betrachtet man nur die große Komponente der Wellenfunktion, dann ist Gleichung (4.13) äquivalent zu:

$$\hat{H}_{\rm OP} = \sum_{s} -B_s \langle L_z \rangle_{3d,s} \hat{P}^+_{3d,s} \hat{L}_z \hat{P}_{3d,s} \quad .$$
(4.15)

Der (spinabhängige) Racah-Parameter ist bei Guo definiert als:

$$B_s = \frac{e^2}{n_d^2(s)} \frac{1}{441} \int dr_1 r_1^2 \rho_s(r_1) \int dr_2 r_2^2 \rho_s(r_2) \left[9\frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} - 5\frac{r_{<}^4}{r_{>}^5}\right] \quad . \tag{4.16}$$

<sup>4</sup>Im Falle von f Elektronen ist dabei natürlich wieder  $E^3$  anstatt B zu verwenden.

Dabei ist  $\rho_s(r)$  die radiale Dichte der d Elektronen mit Spin s und  $n_d(s)$  die Gesamt-Ladung der d Elektronen mit Spin s. Die Form des Racah-Parameters in Gleichung (4.16) bedeutet, dass die Quadrate der Radialteile der atomaren Wellenfunktionen aus Gleichung (4.9) ersetzt werden durch die auf die Gesamtladung der d Elektronen normierte radiale Teilchendichte der entsprechenden Elektronen. Außerdem werden sowohl bei der Berechnung des Racah-Parameters als auch beim Erwartungswert des orbitalen Momentes im Hamilton-Operator (4.15) die beiden Spinprojektionen getrennt behandelt.

#### Die Formulierung von Ebert und Battocletti

Bei Ebert und Battocletti [81] wird eine der Gleichung (4.15) entsprechende Form des OP Termes verwendet, allerdings mit einem r-abhängigen Racah-Parameter:

$$B_s(r) = 4\pi e^2 \frac{1}{441} \int dr' r'^2 \bar{\rho}_s(r') \left[9\frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} - 5\frac{r_{<}^4}{r_{>}^5}\right] \quad . \tag{4.17}$$

Die zweite Integration (über r) entsteht bei der Berechnung der Matrixelemente des zugehörigen Operators. Diese Form ist nur äquivalent zu der von Guo, wenn der zusätzliche Faktor, der aus dem Radialteil der Basisfunktion bei der Berechnung der Matrixelemente entsteht, gleich der mittleren radialen Dichte der d Elektronen mit Spin s,  $\bar{\rho}_s(r)$ , ist. In der in [81] verwendeten KKR Methode dürfte dies in der Tat der Fall sein. Wie bei Guo werden auch hier beide Spinprojektionen separat behandelt.

#### **Die WIEN Implementation**

Im sehr weit verbreiteten WIEN Programm [82] ist die OP wie folgt implementiert [83]. Wie bei Ebert und Battocletti wird ein r-abhängiger Racah-Parameter verwendet. Dieser ist ebenfalls spinabhängig, jedoch wird im OP Term für beide Spinprojektionen das gesamte orbitale Moment (d-Anteil) verwendet. Die Form des OP Hamilton-Operators lautet daher:

$$\hat{H}_{\rm OP} = \sum_{s} -B_s \langle L_z \rangle_{3d,\text{total}} \hat{P}^+_{3d,s} \hat{L}_z \hat{P}_{3d,s} \quad . \tag{4.18}$$

Die Formel für den Racah-Parameter lautet:

$$B_s(r) = 4\pi e^2 \frac{1}{441} \int dr' r'^2 \phi_{d,s}^2(r') \left[9\frac{r_{<}^2}{r_{>}^3} - 5\frac{r_{<}^4}{r_{>}^5}\right] \quad . \tag{4.19}$$

Dabei ist  $\phi_{d,s}$  der Radialteil der LAPW Augmentierfunktion [82] mit den Quantenzahlen l = 2 und s. Bei der Bildung der Matrixelemente entsteht ein zweiter Faktor, der auch die Energieableitung der Augmentierfunktion enthält. Der Zusammenhang mit der d Elektronendichte ist in diesem Fall nur näherungsweise gegeben.

#### 4.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Ein spinabhängiger OP Term wie in Gleichung (4.15) würde einem Energieterm der Form

$$E_{\rm OP} = -\frac{1}{2} \sum_{s} B_s \langle L_z \rangle_{d,s}^2 \tag{4.20}$$

entsprechen. Der Ausgangspunkt der atomaren Theorie war eine Menge von entarteten Orbitalen, die auch bezüglich der Spin-Quantenzahl entartet sind. Diese Entartung wird dann in erster Ordnung Störungstheorie durch die Elektron-Elektron Wechselwirkung aufgehoben, und die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Termen werden mit Hilfe der Racah-Parameter ausgedrückt. Diese Racah-Parameter werden aus dem Radialteil der Wellenfunktionen berechnet, der für alle entarteten Zustände identisch ist. Um dies auf die Behandlung eines spinpolarisierten Festkörpers zu verallgemeinern, wäre es vielleicht eher angebracht, von der Theorie eines Vielelektronenatoms in einem äußeren Magnetfeld auszugehen. In diesem Fall wäre die Entartung der Einelektronzustände bereits in der Näherung unabhängiger Elektronen teilweise aufgehoben, und die störungstheoretische Behandlung der Elektron-Elektron Wechselwirkung würde getrennt auf Spin-auf und Spinab Elektronen angewandt. Zumindest in dem Fall, bei dem die Aufspaltung aufgrund des Austauschfeldes größer ist als die Aufspaltungen zwischen den verschiedenen  ${}^{2S+1}L$  Termen aufgrund der Elektron-Elektron Wechselwirkung, scheint also die Verwendung eines spinabhängigen OP Termes sinnvoll zu sein.

Die andere offene Frage war die richtige Definition des Racah-Parameters für Elektronen in einem Festkörper. In der atomaren Theorie kann der Faktor  $R(r)^2$  auch als radiale Elektronendichte der betrachteten Elektronenkonfiguration interpretiert werden. Daher erscheint mir die Definition des Racah-Parameters in der Arbeit von Guo [80] als die sinnvollste Verallgemeinerung, da in diesem Fall der Racah-Parameter ebenfalls durch die tatsächlich vorliegende *d*-projizierte Ladungsdichte bestimmt wird und nicht durch den Radialteil einer (innerhalb gewisser Grenzen) willkürlichen Basisfunktion.

Da die Einführung des OP Termes für Festkörper mehr oder weniger phänomenologisch begründet ist und nicht aus einer fundamentaleren Theorie abgeleitet wird, gibt es allerdings keine definitive Vorschrift, wie diese Details der Implementation zu lösen sind. Glücklicherweise hängen die mit dem OP Term erzielten Resultate nicht sehr stark von der genauen Definition des Racah-Parameters ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Variante von Guo als auch die in der WIEN Implementation verwirklichte Variante der OP in das bestehende LMTO Programm implementiert und die mit den verschiedenen Formulierungen gewonnenen Resultate miteinander verglichen (siehe Abschnitt 8.1.2).

## 4.5 LDA+U

#### 4.5.1 Einleitung

Eines der Hauptdefizite der LDA ist die Tatsache, dass die starken Korrelationen aufgrund der Elektron-Elektron Wechselwirkung bei stark lokalisierten d bzw. f Elektronensystemen nicht korrekt beschrieben werden. Andererseits können diese Materialien recht gut mit Hilfe von Modell-Hamilton-Operatoren, wie dem Multiband-Hubbard-Modell oder dem "Anderson-Impurity-Model" beschrieben werden. Daher schlugen 1991 Anisimov und Mitarbeiter [84] eine Form des Energiefunktionals vor, bei dem die LDA Elektron-Elektron Wechselwirkung für die stark lokalisierten d bzw. f Elektronen durch den entsprechenden Ausdruck eines "Mean-field" Hubbard-Modells ersetzt wird. Diese sogenannte LDA + UMethode wurde dann von Anisimov et al. [85], Solovyev et al. [86] und Liechtenstein et al. [87] weiterentwickelt und verfeinert. Einen Überblick gibt [66]. Die LDA+U Methode erlaubt eine deutliche Verbesserung bei der Beschreibung von Systemen, bei denen die Annahme einer starken Lokalisierung der Elektronen gerechtfertigt ist, wie z.B. den Ubergangsmetall-Oxiden oder den 4f Materialien. In letzter Zeit wurde diese Methode jedoch auch zur Untersuchung der magneto-kristallinen Anisotropie in Übergangsmetallen [88] und Übergangsmetallverbindungen [89] sowie zur Untersuchung von Grundzustandseigenschaften in Ubergangsmetallverbindungen [90] angewendet, obwohl in diesen Materialien nur eine mittelstarke Lokalisierung der Elektronen vorliegt.

Die LDA+U Methode führt, ähnlich wie die in Abschnitt 4.4 beschriebene OP Methode, eine Abhängigkeit von der orbitalen Quantenzahl m in die Theorie ein. Solovyev [91] konnte zeigen, dass die OP Methode als Spezialfall in dem allgemeineren LDA+U Konzept enthalten ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nur eine formale Beschreibung der LDA+U Methode sowie der Implementation in das verwendete LMTO Programm gegeben werden. Eine Diskussion der theoretischen Hintergründe sowie der Unterschiede zur reinen LDA findet man unter den oben angegebenen Zitaten sowie in [92].

#### 4.5.2 Die Elektron-Elektron Wechselwirkung

Der Operator der Elektron-Elektron Wechselwirkung in zweiter Quantisierung lautet (siehe auch Abschnitt 2.2.4):

$$\hat{H}_{\rm ee} = \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \hat{\psi}^+(\vec{r_1}) \hat{\psi}^+(\vec{r_2}) \frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \hat{\psi}(\vec{r_2}) \hat{\psi}(\vec{r_1}) \quad .$$
(4.21)

#### 4.5. LDA+U

Entwickelt man die Feldoperatoren  $\hat{\psi}$  und  $\hat{\psi}^+$  mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nach atomaren Funktionen

$$\hat{\psi}(\vec{x}) = \sum_{k} \hat{a}_{k} \phi_{k}(\vec{x}) \quad , \quad \hat{\psi}^{+}(\vec{x}) = \sum_{k} \hat{a}_{k}^{+} \phi_{k}^{*}(\vec{x}) \quad , \quad \left[\hat{a}_{k}^{+}, \hat{a}_{l}\right]_{+} = \delta_{kl} \quad , \tag{4.22}$$

so ergibt sich:

$$\hat{H}_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{k,l,m,n} \langle kl | \frac{1}{r_{12}} | mn \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \hat{a}_m \hat{a}_n \quad .$$
(4.23)

Der Index k steht hier für einen multiplen Index bestehend aus einem Atom-Index R, einem orbitalen Band-Index m und einem Spin-Index s.  $\langle kl | \frac{1}{r_{12}} | mn \rangle$  steht für das zugehörige Matrixelement der atomaren Funktionen.

Im Rahmen des *Hubbard-Modells* wird nur die Elektron-Elektron Wechselwirkung zwischen Orbitalen am selben Atom betrachtet. Für den einfachsten Fall des sogenannten Einband-Hubbard-Modells ergibt sich:

$$\hat{H}_{ee} = U \sum_{R} \hat{n}_{R,s} \hat{n}_{R,-s} \quad .$$
 (4.24)

Dabei wurde das spin- und ortsunabhängige Matrixelement  $e^2 \langle RR | \frac{1}{r_{12}} | RR \rangle$  mit U abgekürzt und die Besetzungszahloperatoren  $\hat{n}_{R,s} = \hat{a}^+_{R,s} \hat{a}_{R,s}$  eingeführt. Der Parameter Uwird Hubbard U genannt und beschreibt die Stärke der Coulomb-Abstoßung zwischen den (lokalisierten) Elektronen.

In der LDA+U Methode wird eine "Mean-field" Näherung des Multiband-Hubbard-Operators verwendet, um die Elektron-Elektron Wechselwirkung der stark lokalisierten dbzw. f Elektronen zu beschreiben. Dabei wird das Produkt der Besetzungszahloperatoren in Gleichung (4.24) durch das Produkt der zugehörigen Erwartungswerte ersetzt. Der allgemeinste in diesem Zusammenhang verwendete Ausdruck wird in [91] angegeben. Er lautet<sup>5</sup>:

$$E_{\rm ee} = \frac{1}{2} \sum_{\{\gamma\}} \left( U_{\gamma_1 \gamma_3 \gamma_2 \gamma_4} - U_{\gamma_1 \gamma_3 \gamma_4 \gamma_2} \right) n_{\gamma_1 \gamma_2} n_{\gamma_3 \gamma_4} \quad . \tag{4.25}$$

Dabei ist  $\gamma$  ein kombinierter Index  $\gamma = (m, s)$  für die magnetische und Spin-Quantenzahl.  $n_{\gamma_1\gamma_2}$  sind die Elemente der verallgemeinerten orbitalen Dichtematrix  $n_{\gamma_1\gamma_2} = \langle \hat{a}_{\gamma_1}^+ \hat{a}_{\gamma_2} \rangle$ . Leider ist nicht klar, ob und wie der Ausdruck (4.25) aus der allgemeinen Form der Elektron-Elektron Wechselwirkung (4.23) abgeleitet werden kann oder ob es sich dabei einfach um

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Hier und im Folgenden wird die Summation über den Atomindex R unterdrückt. Alle Größen in Gleichung 4.25  $(U_{\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4} \text{ und } n_{\gamma_1\gamma_2})$  sind im Allgemeinen abhängig von R.

eine Verallgemeinerung der in den früheren Arbeiten zur LDA+U verwendeten Ausdrücke handelt, die nur Diagonalelemente der orbitalen Dichtematrix enthielten. Analog zum üblichen Hartree-Fock Ausdruck beschreibt der erste Term in (4.25) die elektrostatische Coulomb Abstoßung und der zweite Term die Austauschenergie. Die Matrixelemente  $U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_2\gamma_4}$ lauten, getrennt in Spin- und Bahn-Anteil:

$$U_{\gamma_1\gamma_3\gamma_2\gamma_4} = \langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_2 m_4 \rangle \delta_{s_1 s_2} \delta_{s_3 s_4} \quad , \tag{4.26}$$

wobei der orbitale Anteil der Matrixelemente gegeben ist durch:

$$\langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_2 m_4 \rangle = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{m_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{m_3}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{m_2}(\vec{r}_1) \phi_{m_4}(\vec{r}_2) \quad .$$
(4.27)

Führt man eine Multipolentwicklung des Faktors  $1/|\vec{r_1} - \vec{r_2}|$  in (4.27) durch, so lassen sich diese Matrixelemente durch die Slater-Parameter  $F^k$  (siehe Abschnitt 4.4.2) ausdrücken [66]:

$$\langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_2 m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) F^k \quad ,$$
 (4.28)

mit

$$a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm_1 | Y_{kq} | lm_2 \rangle \langle lm_3 | Y_{kq}^* | lm_4 \rangle \quad .$$
(4.29)

Die Gleichungen (4.28) und (4.29) gelten unabhängig davon, ob man bei der Multipolentwicklung der Coulomb-Wechselwirkung in (4.27) kubische oder sphärische Kugelflächenfunktionen verwendet, d.h.  $Y_{kq}$  in (4.29) kann sowohl für die sphärischen als auch für die kubischen Kugelflächenfunktionen stehen.

In der LDA+U Methode wird nur die Elektron-Elektron Wechselwirkung der stärker lokalisierten d oder f Elektronen durch (4.25) beschrieben. Der Einfluss der s und p Elektronen muss dann durch Verwendung eines abgeschirmten ("screened") Coulomb-Potentials in (4.27) berücksichtigt werden. Gleichungen (4.28) und (4.29) bleiben gültig, solange das abgeschirmte Coulomb-Potential sphärisch symmetrisch ist, d.h. ebenfalls nur von  $|\vec{r_1} - \vec{r_2}|$ abhängt. In (4.28) müssen dann allerdings "gescreente" Slater-Parameter verwendet werden.

#### 4.5.3 Die LDA+U Gesamtenergie

Wie bereits mehrfach erwähnt, besteht die Grundidee der LDA+U Methode darin, die LDA Elektron-Elektron Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen durch einen verbesserten Ausdruck zu ersetzen. Die Gesamtenergie des Elektronensystems wird dazu geschrieben als:

$$E = E_{\rm LDA} + \underbrace{E_{\rm ee} - E_{\rm dc}}_{E_{\rm LDA+U}} \quad . \tag{4.30}$$

Dabei ist  $E_{ee}$  der Ausdruck aus Gleichung (4.25), und  $E_{dc}$  ist der sogenannte *Doppelzählungs*term<sup>6</sup>, der die sowohl in  $E_{LDA}$  als auch in  $E_{ee}$  enthaltenen und damit doppelt gezählten Anteile der Elektron-Elektron Wechselwirkung wieder einmal von der Gesamtenergie abziehen soll. Es ist zu beachten, dass im Allgemeinen nur die Elektron-Elektron Wechselwirkung der stark lokalisierten d oder f Elektronen gesondert behandelt wird. Die itineranten s und p Elektronen werden auch weiterhin nur durch  $E_{LDA}$  beschrieben.

Ein Problem der LDA+U Methode ist es, einen geeigneten Ausdruck für  $E_{dc}$  zu finden. Es existieren zwei verschiedene Ausdrücke für diesen Doppelzählungsterm. Zum einen der sogenannte "fully localized limit" oder "atomic limit" und zum anderen der Ausdruck "around mean field". Während sich bei Letzterem im Falle gleicher Besetzung aller Orbitale die Terme  $E_{ee}$  und  $E_{dc}$  gerade gegeneinander wegheben und sich daher wieder genau die LDA Energie ergibt, besteht beim sogenannten "fully localized limit" die stärkere Tendenz zur ganzzahligen Besetzung der Orbitale. Die beiden unterschiedlichen Ansätze werden in [93] gegenübergestellt und diskutiert. Allerdings wird dabei nicht so sehr klar, warum der Doppelzählungsterm z.B. in der Form (4.31) geeignet ist, die in den Energieausdrücken  $E_{ee}$ und  $E_{\text{LDA}}$  doppelt gezählten Anteile zu korrigieren. Er wird eher dadurch motiviert, dass das sich ergebende Energiefunktional verschiedene, in der reinen LDA vermisste Eigenschaften erfüllt. Man muss sich daher wohl bewusst machen, dass es sich bei der LDA+U Methode um keine Theorie handelt, die in aller Strenge oder unter Verwendung genau definierter Näherungen aus einer komplexeren Theorie abgeleitet werden kann, sondern einen eher phänomenologischen Ansatz darstellt, so dass eine gewisse Inkonsistenz und Beliebigkeit in den verwendeten Gleichungen unvermeidbar ist. In den neueren Arbeiten mit LDA+U wird meist nur noch der "fully localized limit" verwendet. Der entsprechende Ausdruck für  $E_{dc}$  lautet:

$$E_{\rm dc} = \frac{U}{2}n(n-1) - \frac{J}{2}\sum_{s}n^{s}(n^{s}-1) \quad .$$
(4.31)

 $n = \sum_{m,s} n_{mm}^{ss}$ ist die Spur der von den orbitalen und Spinquantenzahlen abhängigen

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Im Ausdruck für die Gesamtenergie in LDA taucht ebenfalls ein Term auf, der oft als Doppelzählungsterm bezeichnet wird. Es ist darauf zu achten, dass diese verschiedenen Terme nicht miteinander verwechselt werden.

Dichtematrix und  $n^s = \sum_m n_{mm}^{ss}$  ist die entsprechende Spur nur bezüglich der orbitalen Indizes (Hinweis zur Notation: es sei  $n_{\gamma_1\gamma_2} = n_{m_1m_2}^{s_1s_2}$ ). Der Doppelzählungsterm (4.31) ist mit  $E_{ee}$  identisch für den Fall, dass alle Nichtdiagionalelemente der Dichtematrix verschwinden und die Diagonalelemente entweder gleich 0 oder gleich 1 sind. In diesem Fall heben sich die beiden Terme  $E_{ee}$  und  $E_{dc}$  wieder gegenseitig auf und die Gesamtenergie aus (4.30) ist mit der reinen LDA Energie identisch. U und J sind das sogenannte Hubbard U bzw. der zugehörige Austausch-Parameter. Diese Parameter können im Prinzip durch eine *ab initio* Rechnung bestimmt werden. Allerdings erhält man für einige Systeme deutlich zu große Werte, da die Abschirmung der Elektron-Elektron Wechselwirkung zwischen den dElektronen aufgrund der s und p Elektronen im Rahmen der LDA nicht vollständig beschrieben wird. Deswegen werden für diese Parameter meist aus Experimenten abgeleitete Werte verwendet, und es wird überprüft, wie stark die Ergebnisse variieren, wenn diese Parameter innerhalb vernünftiger Grenzen verändert werden. Durch U und J werden auch die Matrixelemente aus Gleichung (4.28) festgelegt. Es gilt nämlich für d Elektronen [66]:

$$U = F^0$$
 ,  $J = \frac{F^2 + F^4}{14}$  ,  $\frac{F^4}{F^2} \approx 0.625$  , (4.32)

und damit werden durch U und J auch die zur Berechnung der Matrixelemente  $\langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_2 m_4 \rangle$  nach Gleichung (4.28) benötigten Slater-Parameter festgelegt. Die entsprechenden Formeln für f Elektronen lauten [66, 94]:

$$U = F^{0} \quad , \quad J = \frac{286F^{2} + 195F^{4} + 250F^{6}}{6435} \quad , \quad \frac{F^{4}}{F^{2}} \approx 0.625 \quad , \quad \frac{F^{6}}{F^{2}} \approx 0.45 \quad . \quad (4.33)$$

#### 4.5.4 Das LDA+U Potential (Teil 1)

Um die LDA+U Methode in ein LDA Bandstrukturprogramm einzubauen, müssen noch die aus den zusätzlichen Termen  $E_{ee}$  und  $E_{dc}$  in der Gesamtenergie folgenden Potentialterme berechnet werden. Dabei folge ich der Darstellung von Shick *et al.* [95], der die Implementation der LDA+U Methode in ein FLAPW Programm beschrieben hat.

Wie in [59] gezeigt, kann in der Dichtefunktionaltheorie die Kohn-Sham Gleichung auch mit Hilfe der folgenden Beziehung aus dem verwendeten Energiefunktional abgeleitet werden:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_{j\vec{k}}^*(\vec{r})} - \frac{\delta \left( \sum_{j'\vec{k}'} \epsilon_{j'\vec{k}'} f_{j'\vec{k}'} \int d^3 r' \psi_{j'\vec{k}'}^*(\vec{r}') \psi_{j'\vec{k}'}(\vec{r}') \right)}{\delta \psi_{j\vec{k}}^*(\vec{r})} = 0 \quad .$$
(4.34)

#### 4.5. LDA + U

 $\psi_{j\vec{k}}$  ist dabei eine Kohn-Sham Eigenfunktion mit dem Band-Index j und dem Wellenvektor  $\vec{k}$ .  $\epsilon_{j\vec{k}}$  ist der zugehörige Eigenwert und  $f_{j\vec{k}}$  die Besetzungszahl. Der durch die zusätzlichen Beiträge zur Gesamtenergie im Rahmen der LDA+U Methode entstehende Potentialterm  $V_{\text{LDA+U}}$  ergibt sich damit aus:

$$f_{j\vec{k}}V_{\rm LDA+U}|\psi_{j\vec{k}}\rangle = \frac{\delta E_{\rm LDA+U}}{\delta\psi_{j\vec{k}}^*(\vec{r})} = \sum_{\gamma\gamma'} \underbrace{\frac{\delta E_{\rm LDA+U}}{\delta n_{\gamma\gamma'}}}_{=:V_{\gamma\gamma'}} \frac{\delta n_{\gamma\gamma'}}{\delta\psi_{j\vec{k}}^*(\vec{r})} \quad .$$
(4.35)

Die Dichtematrix wird in der Regel durch einen geeignet gewählten Projektionsoperator definiert:

$$n_{\gamma\gamma'} = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \langle \psi_{j\vec{k}} | \hat{P}_{\gamma\gamma'} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \quad . \tag{4.36}$$

Der Projektionsoperator  $\dot{P}_{\gamma\gamma'}$  hängt vom Basissatz ab, der zur Darstellung der Dichtematrix  $n_{\gamma\gamma'}$  verwendet wird. Er wird daher erst in Abschnitt 8.2 nach der Vorstellung der LMTO Methode berechnet. Für den Faktor  $\frac{\delta n_{\gamma\gamma'}}{\delta\psi_{i\vec{k}}^*(\vec{r})}$  aus Gleichung (4.35) ergibt sich mit (4.36):

$$\frac{\delta n_{\gamma\gamma'}}{\delta\psi^*_{j\vec{k}}(\vec{r})} = f_{j\vec{k}}\hat{P}_{\gamma\gamma'}|\psi_{j\vec{k}}\rangle \quad . \tag{4.37}$$

Für den Potentialanteil  $V_{\gamma\gamma'} = \frac{\delta E_{ee}}{\delta n_{\gamma\gamma'}} - \frac{\delta E_{dc}}{\delta n_{\gamma\gamma'}}$  lässt sich aus Gleichung (4.25) leicht ableiten:

$$\frac{\delta E_{\rm ee}}{\delta n_{\gamma\gamma'}} = \sum_{\gamma''\gamma''} \left( U_{\gamma\gamma''\gamma'\gamma''} - U_{\gamma\gamma''\gamma''\gamma'} \right) n_{\gamma''\gamma''}$$
(4.38)

$$=\delta_{ss'}\sum_{m''m'''s''}\langle mm''|\frac{1}{r_{12}}|m'm'''\rangle n_{m''m'''}^{s''s''} - \sum_{m''m'''}\langle mm''|\frac{1}{r_{12}}|m'''m'\rangle n_{m''m'''}^{s's} \quad .$$
(4.39)

Wie man sieht, enthält der zweite Term in (4.39) auch Nichtdiagonalbeiträge bezüglich der Spin-Indizes der orbitalen Dichtematrix. Diese Beiträge sind ungleich Null, falls die Spin-Bahn Kopplung nicht vernachlässigt wird.

Als Beitrag des Doppelzählungsterms erhält man für den "fully localized limit":

$$\frac{\delta E_{\rm dc}}{\delta n_{\gamma\gamma'}} = \delta_{mm'} \delta_{ss'} \left( U(n - \frac{1}{2}) - J(n^s - \frac{1}{2}) \right) \quad . \tag{4.40}$$

### 4.5.5 Berechnung der Gesamtenergie

Die Gesamtenergie in LDA+U kann geschrieben werden als (siehe (2.27), (2.28), (4.30)):

$$E = T_{\rm s} + E_{\rm H} + E_{\rm xc} + E_{\rm ext} + E_{\rm ee} - E_{\rm dc}$$
 (4.41)

Für die kinetische Energie $T_{\rm s}$ des nicht wechselwirkenden Elektronensystems gilt:

$$T_{\rm s} = \sum_{i}^{\rm occ.} \epsilon_i - \sum_{i}^{\rm occ.} \langle \psi_i | V_{\rm eff} | \psi_i \rangle \tag{4.42}$$

$$=\sum_{i}^{\text{occ.}} \epsilon_{i} - \sum_{i}^{\text{occ.}} \langle \psi_{i} | V_{\text{LDA}} | \psi_{i} \rangle - \sum_{i}^{\text{occ.}} \langle \psi_{i} | V_{\text{LDA+U}} | \psi_{i} \rangle \quad .$$
(4.43)

Einsetzen von Gleichung (4.43) in Gleichung (4.41) ergibt:

$$E = \underbrace{\sum_{i}^{\text{occ.}} \epsilon_{i} - \sum_{i}^{\text{occ.}} \langle \psi_{i} | V_{\text{LDA}} | \psi_{i} \rangle + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{ext}}}_{\tilde{E}_{\text{LDA}}} + \underbrace{E_{\text{ee}} - E_{\text{dc}} - \sum_{i}^{\text{occ.}} \langle \psi_{i} | V_{\text{LDA+U}} | \psi_{i} \rangle}_{\tilde{E}_{\text{LDA+U}}} - \underbrace{\frac{1}{\tilde{E}_{\text{LDA+U}}}}_{\tilde{E}_{\text{LDA+U}}}$$
(4.44)

Im Vergleich zur reinen LDA Formel gibt es also drei zusätzliche Beiträge zur Gesamt-Energie. Diese lauten im "fully localized limit":

$$E_{\rm ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 m_4 \\ s_1 s_2}} \left( \langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_2 m_4 \rangle n_{m_1 m_2}^{s_1 s_1} n_{m_3 m_4}^{s_2 s_2} - \langle m_1 m_3 | \frac{1}{r_{12}} | m_4 m_2 \rangle n_{m_1 m_2}^{s_1 s_2} n_{m_3 m_4}^{s_2 s_1} \right) ,$$

$$(4.45)$$

$$E_{\rm dc} = \frac{U}{2}n(n-1) - \frac{J}{2}\sum_{s}n^{s}(n^{s}-1) \quad , \tag{4.46}$$

$$\sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \langle \psi_{j\vec{k}} | V_{\text{LDA}+U} | \psi_{j\vec{k}} \rangle = \sum_{mm'ss'} V_{mm'}^{ss'} \underbrace{\sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \langle \psi_{j\vec{k}} | \hat{P}_{mm'}^{ss'} | \psi_{j\vec{k}} \rangle}_{\substack{j\vec{k} \\ mm'}} = 2E_{\text{ee}} - 2E_{\text{dc}} - \sum_{R} \frac{n}{2} (U - J) \quad .$$
(4.47)

Für die Summe all dieser zusätzlichen Energiebeiträge erhält man:

$$\tilde{E}_{\text{LDA+U}} = -E_{\text{ee}} + E_{\text{dc}} + \frac{1}{2}n(U-J)$$
(4.48)
# Teil II

Beschreibung der Implementationen

# Kapitel 5

## Die LMTO Methode

## 5.1 Einleitung

Das in dieser Arbeit verwendete LMTO Programm wurde bereits ausführlich in [17, 96, 97] beschrieben. Daher möchte ich es in dieser Arbeit vermeiden, das dort Beschriebene hier nochmals zu wiederholen. Allerdings ist es nötig, zumindest die Form der verwendeten Basisfunktionen sowie die Fomeln für die wichtigsten Matrixelemente in einer einheitlichen Notation anzugeben, um die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Erweiterungen an diesem Programm detailliert beschreiben zu können. Für eine Diskussion der zugrundeliegenden Theorie möchte ich allerdings auf die oben angegebenen Zitate verweisen. Eine ausführliche Beschreibung der LMTO Methode im Allgemeinen findet man auch in [98].

Die LMTO Methode wurde 1975 zusammen mit der eng verwandten *linearized augmented*plane-wave (LAPW) Methode von Andersen [99] eingeführt. Es handelt sich bei den LMTO Basisfunktionen um einen sogenannten *Minimal-Basissatz*. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten der Vorgehensweise zur Lösung der Kohn-Sham Gleichung (2.42). In jedem Fall wird die zu bestimmende Kristallwellenfunktion  $\psi_{j\vec{k}}$  nach einem Satz von Basisfunktionen  $\chi_{\alpha}$ entwickelt:

$$\psi_{j\vec{k}} = \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{j\vec{k}} \chi_{\alpha} \quad . \tag{5.1}$$

Dadurch wird die Lösung der Differentialgleichung (2.42) auf die Lösung eines verallgemeinerten algebraischen Eigenwertproblems zurückgeführt:

$$\hat{H}\psi_{j\vec{k}} = \epsilon_{j\vec{k}}\psi_{j\vec{k}} \quad \to \quad \sum_{\alpha} \left( \langle \chi_{\beta} | \hat{H} | \chi_{\alpha} \rangle - \epsilon_{j\vec{k}} \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle \right) b_{\alpha}^{j\vec{k}} = 0 \quad . \tag{5.2}$$

Bei der Wahl der Basis gibt es zwei unterschiedliche Vorgehensweisen. Zum Einen gibt es

Methoden, die einen möglichst vollständigen Basissatz einfacher analytischer Funktionen, meist ebene Wellen, verwenden. Um die starken Oszillationen der Kristallwellenfunktionen aufgrund der tiefen Potentialtöpfe in Kernnähe gut beschreiben zu können, müssen allerdings sehr viele ebene Wellen verwendet werden. Dies vergrößert die Dimension des Eigenwertproblems (5.2) und damit die Komplexität der Rechnung allerdings erheblich. Einen Ausweg bietet die Verwendung von *Pseudopotentialen*, bei denen das Potential in Kernnähe durch ein glatteres Potential (das sogenannte Pseudopotential) ersetzt wird. Dieses Pseudopotential ist so zu konstruieren, dass sich die Form der Kristallwellenfunktionen im für die chemische Bindung relevanten Bereich zwischen den Atomkernen nicht verändert.

Die alternative Vorgehensweise, die der LMTO Methode zugrunde liegt, besteht darin, Basisfunktionen zu verwenden, die bereits möglichst gute Approximationen der Kristallwellenfunktionen sind. Dadurch ist es möglich, mit einer relativ geringen Anzahl von Basisfunktionen auszukommen, was diese Methoden äußerst effizient macht. Erkauft wird diese Effizienz allerdings durch die komplizierte Form der Basisfunktionen und somit auch aller damit verbundenen Matrixelemente.

Da bekannt ist, dass es sich bei den Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit periodischem Potential um Bloch-Funktionen handelt, die als Bloch-Summe lokalisierter Funktionen darstellbar sind:

$$\psi_{j\vec{k}} = \sum e^{i\vec{k}\vec{T}}\chi(\vec{r}-\vec{T}) \quad , \tag{5.3}$$

mit den Gittervektoren  $\vec{T}$ , werden in der LMTO Methode die Basisfunktionen bereits in der Form einer solchen Bloch-Summe lokalisierter "Linear Muffin-Tin" Orbitale angesetzt, d.h. die Basisfunktionen in (5.1) sind in diesem Fall ebenfalls von  $\vec{k}$  abhängig.

## 5.2 Die Form der LMTO Basisfunktionen

In der LMTO Methode wird ein sogenanntes *Muffin-Tin* Potential verwendet. Dabei wird das Kristallvolumen aufgeteilt in Kugeln um die Positionen der Atomkerne und den Zwischenbereich. Innerhalb der *Muffin-Tin Kugeln* wird das Potential dann sphärisch genähert und im Zwischenbereich als konstant angenommen. Im Innern eines ausgedehnten Kristalls (*bulk*) ist dies eine äußerst gute Näherung des tatsächlichen Kristallpotentials. An Oberflächen ist diese Näherung unter Umständen kritisch, jedoch in den meisten Fällen ausreichend zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften [100].

#### 5.2. DIE FORM DER LMTO BASISFUNKTIONEN

Die LMTO Basisfunktionen werden nun auf folgende Weise konstruiert. Im Zwischenbereich mit konstantem Potential sind die analytischen Lösungen von Gleichung (2.42) bekannt. Es sind die ebenen bzw. sphärischen Wellen. Die Verwendung von ebenen Wellen als Zwischenbereichslösung führt auf die LAPW Methode, die Verwendung sphärischer Wellen auf die LMTO Methode. In den Muffin-Tin Kugeln können die Lösungen aufgrund der sphärischen Symmetrie als Produkt aus Radial-, Winkel- und Spinanteil geschrieben werden<sup>1</sup>:

$$\Phi_{Rlms}(\vec{r}) = \phi_{Rls}(r_R) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s \quad . \tag{5.4}$$

Dabei bezeichnet der Index R den Ort  $\vec{R}$  der Muffin-Tin Kugel.  $r_R = |\vec{r} - \vec{R}|, \hat{r}_R = (\vec{r} - \vec{R})/r_R$ .  $Z_{lm}$  ist eine kubische Kugelflächenfunktion zum Drehimpuls l mit magnetischer Quatenzahl m. Die kubischen Kugelflächenfunktionen sind reelle Varianten der sphärischen Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  (siehe z.B. [37]). Jede kubische Kugelflächenfunktion  $Z_{lm}$  besteht aus einer Kombination von zwei sphärischen Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,\pm m}$ .  $\chi_s$  ist eine Spin-Eigenfunktion mit Spinprojektion s/2. Die Radialfunktion  $\phi_{Rls}$  kann durch numerische Integration der radialen Schrödinger-Gleichung bestimmt werden. Die Kristallwellenfunktion kann dann durch stetig und stetig differenzierbares Anschließen der Zwischenbereichslösung an die Lösungen innerhalb der Muffin-Tin Kugeln konstruiert werden. Dabei werden die in einer bestimmten Muffin-Tin Kugel R zentrierten sphärischen Wellen in den anderen Kugeln R' in dort zentrierte sphärische Wellen entwickelt. Allerdings ist dieser stetige und stetig differenzierbare Anschluss nur für bestimmte Energien möglich. Diese Energien ergeben dann die diskreten Bandenergien im Festkörper. Dieses Vorgehen führt allerdings zu einer nichtlinearen Säkulargleichung, die nur mit großem Aufwand numerisch gelöst werden kann.

Einen Ausweg bieten die *linearen Methoden* [99]. Dabei wird die Funktion  $\Phi_{Rlms}(\vec{r})$  zu einer geeignet gewählten Energie  $\epsilon_{Rls}$  bestimmt. Um den stetig und stetig differenzierbaren Anschluss an die Zwischenbereichslösung zu ermöglichen, muss noch eine zweite Funktion

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bei einer skalarrelativistischen Rechnung wird hier natürlich die skalarrelativistische Wellenfunktion aus Gleichung (2.66) verwendet. Aus Gründen der einfacheren Darstellung wird in diesem Kapitel die nichtrelativistische Formulierung verwendet. Alle Formeln bleiben allerdings auch im skalarrelativistischen Fall gültig. Man muss lediglich die entsprechenden skalarrelativistischen Matrixelemente verwenden.

überlagert werden. Dazu verwendet man die Energieableitung

$$\dot{\Phi}_{Rlms}(\vec{r}) = \frac{\partial \Phi_{Rlms}(E,\vec{r})}{\partial E}\Big|_{E=\epsilon_{Rls}}$$
(5.5)

$$= \frac{\partial \phi_{Rls}(E, r_R)}{\partial E} \Big|_{E=\epsilon_{Rls}} Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s$$
(5.6)

$$= \dot{\phi}_{Rls}(r_R) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s \quad . \tag{5.7}$$

Die Linearkombination aus  $\Phi_{Rlms}$  und  $\dot{\Phi}_{Rlms}$ , die dann an die Zwischenbereichslösung angeschlossen wird, kann damit auch als Anfang einer Taylorentwicklung bis zur linearen Ordnung der Funktion  $\Phi_{Rlms}(E)$  um  $E = \epsilon_{Rls}$  interpretiert werden. Die Energie  $\epsilon_{Rls}$  wird daher auch als *Entwicklungsenergie* bezeichnet. Die Funktionen  $\Phi_{Rlms}$  sind zueinander orthogonal<sup>2</sup> und normiert:

$$\langle \Phi_{Rlms} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \quad . \tag{5.8}$$

Leitet man Gleichung (5.8) nach der Energie ab, so sieht man, dass  $\Phi$  und  $\dot{\Phi}$  ebenfalls orthogonal zueinander sind<sup>3</sup>:

$$\left\langle \Phi_{Rlms} \middle| \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \right\rangle = 0 \quad . \tag{5.9}$$

Für das Matrixelement zweier Energieableitungen gilt:

$$\langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \int dr r^2 \dot{\phi}_{Rls}^2(r) \quad . \tag{5.10}$$

Ableiten der Gleichung  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  nach der Energie ergibt  $\hat{H}\dot{\Phi} = E\dot{\Phi} + \Phi$ . Damit können die Matrixelemente der Atomfunktionen mit dem Hamilton-Operator in der Muffin-Tin Kugel auf die entsprechenden Überlappmatrixelemente zurückgeführt werden, und man erhält:

$$\Phi_{Rlms}|H|\Phi_{R'l'm's'}\rangle = \epsilon_{Rls}\delta_{RR'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta_{ss'}$$
(5.11a)

$$\langle \Phi_{Rlms} | \hat{H} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'}$$
(5.11b)

$$\langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{H} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = 0 \tag{5.11c}$$

$$\langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{H} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle = \epsilon_{Rls} \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \int dr r^2 \dot{\phi}_{Rls}^2(r) \quad . \tag{5.11d}$$

<sup>2</sup>Die Orthogonalität bezüglich des Indexes R kommt dadurch zustande, dass die Funktionen  $\Phi_{Rlms}$  so definiert sind, dass sie nur innerhalb der Muffin-Tin Kugel um  $\vec{R}$  ungleich Null sind. Außerhalb ihrer Muffin-Tin Kugel sollen sie identisch verschwinden.

<sup>3</sup>Bei Verwendung skalarrelativistischer Funktionen wird bei der Bildung der Energieableitung die Energieabhängigkeit der verallgemeinerten relativistischen Masse vernachlässigt. Dadurch gilt Gleichung (5.9) streng genommen nicht mehr exakt. Die Abweichung ist allerdings i.a. geringer als die numerischen Fehler bei der Bestimmung von  $\Phi$  und  $\dot{\Phi}$  und kann daher sicher vernachlässigt werden.

#### 5.2. DIE FORM DER LMTO BASISFUNKTIONEN

In der LMTO Methode wird meist noch eine zusätzliche Näherung gemacht, die sogenannte Atomkugelnäherung (ASA) [101]. Dabei wird zum Einen die kinetische Energie der Zwischenbereichslösung gleich Null gesetzt und diese damit ebenfalls energieunabhängig gemacht. Zum Anderen wird der Radius der Muffin-Tin Kugeln so weit vergrößert, bis die Summe ihrer Volumina gleich dem gesamten Kristallvolumen ist. Die Kugeln überlappen dann, und der Zwischenbereich wird vernachlässigt. Dadurch können alle Matrixelemente auf radiale Einzentrenintegrale in den Atomkugeln zurückgeführt werden. Die ASA ist besonders gut bei dichtgepackten Strukturen.

Die LMTO Basisfunktionen können wie folgt dargestellt werden<sup>4</sup>:

$$\chi^{\vec{k}}_{Rlms}(\vec{r}) = \Phi^{\rm H}_{Rlms}(\vec{r}) - \sum_{R'l'm's'} \Phi^{\rm T}_{R'l'm's'}(\vec{r}) S^{\vec{k}}_{R'l'm's',Rlms} \quad .$$
(5.12)

 $\Phi^{\rm H}_{Rlms}$  bezeichnet den sogenannten Kopf-Anteil (engl.: head) und  $\Phi^{\rm T}_{Rlms}$  den sogenannten Schwanz-Anteil (engl.: tail) des LMTO's.  $S_{R'l'm's',Rlms}^{\vec{k}}$  sind die (komplexen) TB-KKR-Strukturkonstanten (siehe [98, 102]), die bei der Entwicklung der am Ort  $\hat{R}$  zentrierten sphärischen Welle mit den Drehimpulsindizes l und m in der Atomkugel am Ort R' in dort zentrierte sphärische Wellen mit den Drehimpulsindizes l' und m' entstehen. In der tightbinding (TB) Darstellung [102] wird mit einer Überlagerung von sphärischen Wellen gearbeitet, um eine möglichst starke Lokalisation der LMTO Basisfunktionen zu erreichen. Der zusätzliche Spin-Index der Strukturkonstanten ensteht dadurch, dass es in dem vorliegenden LMTO Programm möglich ist, nichtkollineare Spinstrukturen zu untersuchen, wobei jeder Atomkugel eine lokale Magnetisierungsrichtung zugewiesen wird und sich daher die lokalen Spinkoordinatensysteme in verschiedenen Atomkugeln voneinander unterscheiden können. Die Transformation zwischen den verschiedenen Spinkoordinatensystemen führt zu einer Spinabhängigkeit der Strukturkonstanten (siehe [17, 103]). Die Abhängigkeit der LM-TO Basisfunktion (5.12) vom Wellenvektor  $\vec{k}$  kommt durch die Bildung der Bloch-Summe (5.3) zustande, was lediglich zu einer  $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Strukturkonstanten führt (siehe [17]).

Für den Kopf- und Schwanzanteil der LMTOs gilt:

$$\Phi_{Rlms}^{\rm H}(\vec{r}) = \mathcal{A}_{Rls}\Phi_{Rlms}(\vec{r}) + \mathcal{B}_{Rls}\Phi_{Rlms}(\vec{r})$$
(5.13a)

$$\Phi_{Rlms}^{\rm T}(\vec{r}) = \mathcal{D}_{Rls}\Phi_{Rlms}(\vec{r}) + \mathcal{C}_{Rls}\Phi_{Rlms}(\vec{r}) \quad . \tag{5.13b}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Streng genommen gilt diese Form nur in der Elementarzelle am Ursprung des Koordinatensystems. Da man sich jedoch aufgrund der Translationssymmetrie bei allen Matrixelementen auf diese Elementarzelle beschränken kann, ist dies für das Folgende ausreichend. Siehe auch [17].

Die Koeffizienten  $\mathcal{A}_{Rls}$ ,  $\mathcal{B}_{Rls}$ ,  $\mathcal{C}_{Rls}$  und  $\mathcal{D}_{Rls}$  sind durch den stetig und stetig differenzierbaren Anschluss der sogenannten Augmentier-Funktionen  $\Phi_{Rlms}^{\mathrm{H}}$  und  $\Phi_{Rlms}^{\mathrm{T}}$  an die Zwischenbereichslösung festgelegt (siehe [17]). Sie sind nicht von der magnetischen Quantenzahl mabhängig. Die Atomfunktionen sind nur innerhalb der zugehörigen Atomkugel definiert, außerhalb werden sie gleich Null gesetzt.

## 5.3 Hamilton- und Überlappmatrix

Zur Lösung des Eigenwertproblems (5.2) müssen die Matrixelemente der LMTO Basisfunktionen mit dem Hamilton-Operator sowie die Überlappmatrix berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere zusätzliche Terme der Hamilton-Matrix in das bestehende Programm implementiert. Dies waren die zusätzlichen Matrixelemente aufgrund der Spin-Bahn Kopplung nach Gleichung (2.68), der OP Term nach Gleichung (8.1) sowie die LDA+U Terme (siehe Abschnitt 8.2). Im Rahmen der Spin-Bahn Kopplung wurden auch zusätzliche Terme zur Überlappmatrix nach Gleichung (2.69) implementiert.

Die allgemeinste Form der Matrixelemente eines beliebigen Operators  $\hat{\Omega}$  mit den LMTO Basisfunktionen lautet (vergleiche [17]):

$$\Omega_{Rlms,R'l'm's'}^{\vec{k}} = \langle \chi_{Rlms}^{\vec{k}} | \hat{\Omega} | \chi_{R'l'm's'}^{\vec{k}} \rangle 
= \langle \Phi_{Rlms}^{H} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'}^{H} \rangle 
- \sum_{R''l''m''s''} \langle \Phi_{Rlms}^{H} | \hat{\Omega} | \Phi_{R''l''m''s''}^{T} \rangle S_{R''l''m''s'',R'l'm's'}^{\vec{k}} 
- \sum_{R''l''m''s''} S_{Rlms,R''l''m''s''}^{\vec{k}} \langle \Phi_{R''l''m''s''}^{T} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'}^{H} \rangle 
+ \sum_{\substack{R''l''m''s''\\R'''l'''m''s''}} S_{Rlms,R''l''m''s''}^{\vec{k}} \langle \Phi_{R''l''m''s''}^{T} | \hat{\Omega} | \Phi_{R''l''m''s''}^{T} \rangle S_{R''l''m''s''}^{\vec{k}} \rangle$$
(5.14)

Die Matrixelemente der Augmentierfunktionen lauten:

$$\langle \Phi_{Rlms}^{\mathrm{H}} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'}^{\mathrm{H}} \rangle = \mathcal{A}_{Rls} \mathcal{A}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{A}_{Rls} \mathcal{B}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$+ \mathcal{B}_{Rls} \mathcal{A}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{B}_{Rls} \mathcal{B}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$(5.15a)$$

#### 5.4. ERWARTUNGSWERTE

$$\langle \Phi_{Rlms}^{\mathrm{H}} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'}^{\mathrm{T}} \rangle = \mathcal{A}_{Rls} \mathcal{D}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{A}_{Rls} \mathcal{C}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$+ \mathcal{B}_{Rls} \mathcal{D}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{B}_{Rls} \mathcal{C}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$(5.15b)$$

$$\langle \Phi_{Rlms}^{\mathrm{T}} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'}^{\mathrm{H}} \rangle = \mathcal{D}_{Rls} \mathcal{A}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{D}_{Rls} \mathcal{B}_{R'l's'} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$+ \mathcal{C}_{Rls} \mathcal{A}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + \mathcal{C}_{Rls} \mathcal{B}_{R'l's'} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle$$

$$(5.15c)$$

Damit können also alle Matrixelemente der LMTO Basisfunktionen durch Linearkombinationen der entsprechenden Matrixelemente der Atomfunktionen  $\Phi_{Rlms}$  und  $\dot{\Phi}_{Rlms}$  ausgedrückt werden. In [17] werden ausschließlich Matrixelemente diskutiert, die diagonal bezüglich der Indizes R, l und m sind. In dieser Arbeit werden Matrixelemente benötigt, die sowohl nichtdiagonal bezüglich s als auch nichtdiagonal bezüglich m und l sind.

### 5.4 Erwartungswerte

Die Entwicklung der Kristallwellenfunktion nach Gleichung (5.1) lautet, ausgedrückt in LMTOs:

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{Rlms} b_{Rlms}^{j\vec{k}} \chi_{Rlms}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad .$$
 (5.16)

Die Koeffizienten  $b_{Rlms}^{j\vec{k}}$  werden durch Lösen des Eigenwertproblems (Gleichung (5.2)) bestimmt. Die Eigenfunktionen  $\psi_{j\vec{k}}$  können durch Einsetzen von Gleichung (5.12) in Gleichung (5.16) auch als Linearkombinationen der Atomfunktionen ausgedrückt werden:

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{Rlms} \left( c_{Rlms}^{j\vec{k}} \Phi_{Rlms}(\vec{r}) + d_{Rlms}^{j\vec{k}} \dot{\Phi}_{Rlms}(\vec{r}) \right) \quad , \tag{5.17}$$

mit den komplexen Koeffizienten:

$$c_{Rlms}^{j\vec{k}} = \mathcal{A}_{Rls} b_{Rlms}^{j\vec{k}} - \sum_{R'l'm's'} \mathcal{D}_{Rls} S_{Rlms,R'l'm's'}^{\vec{k}} b_{R'l'm's'}^{j\vec{k}}$$
(5.18a)

$$d_{Rlms}^{j\vec{k}} = \mathcal{B}_{Rls} b_{Rlms}^{j\vec{k}} - \sum_{R'l'm's'} \mathcal{C}_{Rls} S_{Rlms,R'l'm's'}^{\vec{k}} b_{R'l'm's'}^{j\vec{k}} \quad .$$
(5.18b)

Den Erwartungswert eines beliebigen Operators  $\hat{\Omega}$  mit den Kristallwellenfunktionen kann man daher ebenfalls als Linearkombination der entsprechenden Matrixelemente der Atomfunktionen schreiben:

$$\langle \psi_{j\vec{k}} | \hat{\Omega} | \psi_{j\vec{k}} \rangle = \sum_{\substack{Rlms \\ R'l'm's'}} (c_{Rlms}^{j\vec{k}*} c_{R'l'm's'}^{j\vec{k}} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + c_{Rlms}^{j\vec{k}*} d_{R'l'm's'}^{j\vec{k}} \langle \Phi_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + d_{Rlms}^{j\vec{k}*} c_{R'l'm's'}^{j\vec{k}} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle + d_{Rlms}^{j\vec{k}*} d_{R'l'm's'}^{j\vec{k}} \langle \dot{\Phi}_{Rlms} | \hat{\Omega} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle ) .$$
(5.19)

Aufgrund der Form (5.19) kann der Erwartungswert eines Operators, dessen atomare Matrixelemente z.B. diagonal in R und l sind, in die Beiträge der verschiedenen Atome und Drehimpulscharaktere zerlegt werden. Für Operatoren, deren Matrixelemente diagonal in s sind, kann der entsprechende Erwartungswert in "Spin-auf" und "Spin-ab" Beiträge zerlegt werden. Diese Zerlegung eines Erwartungswertes ist oft hilfreich für die physikalische Interpretation der berechneten Resultate.

### 5.5 Orbitale Dichtematrix

Die Teilchendichte  $n(\vec{r})$  erhält man aus<sup>5</sup>:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \psi_{j\vec{k}}^{+}(\vec{r})$$

$$= \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \sum_{j\vec{k}} \left( c_{Rlms}^{j\vec{k}} \Phi_{Rlms}(\vec{r}) + d_{Rlms}^{j\vec{k}} \dot{\Phi}_{Rlms}(\vec{r}) \right)$$
(5.20)

$$\sum_{j\vec{k}} \sum_{\substack{R'l'm's'\\R'l'm's'}} \left( c_{R'l'm's'}^{\vec{k}*} \Phi_{R'l'm's'}^{+}(\vec{r}) + d_{R'l'm's'}^{j\vec{k}*} \dot{\Phi}_{R'l'm's'}^{+}(\vec{r}) \right)$$
(5.21)

$$= \sum_{j\vec{k}} J_{j\vec{k}} \sum_{\substack{Rlms \\ l'm's'}} Z_{lm}(r_R) Z_{l'm'}(r_R) \chi_{Rs} \chi_{\dot{R}s'} \times \left( c_{Rlms}^{j\vec{k}} \phi_{Rls}(r_R) + d_{Rlms}^{j\vec{k}} \dot{\phi}_{Rls}(r_R) \right) \times \left( c_{Rl'm's'}^{j\vec{k}*} \phi_{Rl's'}(r_R) + d_{Rl'm's'}^{j\vec{k}*} \dot{\phi}_{Rl's'}(r_R) \right)$$
(5.22)

$$=\sum_{j\vec{k}}f_{j\vec{k}}\sum_{\substack{Rlms\\l'm's'}}Z_{lm}(\hat{r}_R)Z_{l'm'}(\hat{r}_R)\chi_{Rs}\chi^+_{Rs'}n^{R,j\vec{k}}_{lms,l'm's'}(r_R)$$
(5.23)

Wegen der abschnittsweisen Definition der Atomfunktionen fällt dabei beim Schritt von Gleichung (5.21) nach (5.22) die Summation über R' weg. Mit Hilfe von Gleichung (5.23)

 $<sup>{}^5</sup>f_{j\vec{k}}$ ist das Besetzungsgewicht des Zustandes  $\psi_{j\vec{k}}$ . Für T=0ist dies einfach gegeben durch die Stufenfuntion  $\Theta(\epsilon_{j\vec{k}}-E_{\rm F})$  (vgl. Abschnitt 3.7).

### 5.5. ORBITALE DICHTEMATRIX

kann man die verallgemeinerte orbitale Dichtematrix definieren:

$$n_{lms,l'm's'}^{R} = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \int_{V_{R}} dr r^{2} n_{lms,l'm's'}^{R,j\vec{k}}(r) \quad .$$
(5.24)

Die Integration erfolgt dabei über das zur Atomkugel um  $\vec{R}$  gehörende Volumen. Die orbitale Dichtematrix ist für die in Abschnitt 4.5 vorgestellte LDA+U Methode von großer Bedeutung. Ihre Diagonalelemente  $n_{lms,lms}^R$  geben die Besetzung der Augmentierfunktionen mit den Quantenzahlen l, m und s in der Atomkugel um R an.

KAPITEL 5. DIE LMTO METHODE

## Kapitel 6

# Implementation der Spin-Bahn Kopplung und der Berechnung der orbitalen Momente

## 6.1 Berechnung von Hamilton- und Überlappmatrix

Zur Implementation der Spin-Bahn Kopplung in das bestehende LMTO Program müssen die im Rahmen der skalarrelativistischen Näherung vernachlässigten Matrixelemente des Spin-Bahn Operators berechnet und zur Hamilton- bzw. Überlappmatrix hinzuaddiert werden (siehe Abschnitt 2.3.6). Die skalarrelativistischen Wellenfuktionen in den Gleichungen (2.69) bzw. (2.72) sind dabei die LMTO Atomfunktionen

$$\Phi_{Rlms} = \begin{pmatrix} \phi_{Rls}(r_R) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s^R \\ i\sigma_{r_R} \left( -\gamma_{Rls}(r_R) + \frac{\phi_{Rls}(r_R)}{2M_{Rls}(r_R)cr_R} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s^R \end{pmatrix}$$
(6.1)

bzw.

$$\dot{\Phi}_{Rlms} = \begin{pmatrix} \dot{\phi}_{Rls}(r_R) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s^R \\ i\sigma_{r_R} \left( -\dot{\gamma}_{Rls}(r_R) + \frac{\dot{\phi}_{Rls}(r_R)}{2M_{Rls}(r_R)cr_R} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \right) Z_{lm}(\hat{r}_R) \chi_s^R \end{pmatrix} \quad . \tag{6.2}$$

Um mit der nichtrelativistischen Darstellung in Kapitel 5 und in [17] kompatibel zu sein, wurde die Radialfunktion der großen Komponente in (2.66),  $f_{ls}(r)/r$ , in (6.1) mit  $\phi_{Rls}$ bezeichnet.  $\gamma_{Rls}(r)$  in (6.1) entspricht der Radialfunktion  $g_{ls}/r$  in der kleinen Komponente von (2.66). In (6.2) wurde bei der Bildung der Energieableitung die Energieabhängigkeit der verallgemeinerten relativistischen Masse  $M_{Rls}(r_R) = m + \frac{1}{2c^2}(\epsilon_{Rls} - V_s(r_R))$  vernachlässigt. Die Aufgabe besteht nun darin, die Matrixelemente (5.14) für  $\hat{\Omega} = \hat{H}_{\rm D}$  sowie  $\hat{\Omega} = 1$  zu berechnen. Nach (5.14) und (5.15) können die Matrixelemente der LMTO Basisfunktionen als Linearkombination der entsprechenden Matrixelemente der Atomfunktionen geschrieben werden. Für die Wirkung des Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\rm D}$  auf die Atomfunktionen  $\Phi_{Rlms}$ gilt nach Gleichung (2.68)<sup>1</sup>:

$$\hat{H}_{\rm D}\Phi_{Rlms} = \epsilon_{Rls}\Phi_{Rlms} + \hat{H}_{\rm D}^{\rm SOC}\Phi_{Rlms} \quad , \tag{6.3}$$

mit dem Spin-Bahn Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\rm D}^{\rm SOC} = \frac{\hbar}{4M_{Rls}(r)^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$  (vgl. (2.60)).

Für die Energie<br/>ableitung erhält man damit analog zu Abschnitt 5.2:

$$\hat{H}_{\rm D}\dot{\Phi}_{Rlms} = \epsilon_{Rls}\dot{\Phi}_{Rlms} + \Phi_{Rlms} + \hat{H}_{\rm D}^{\rm SOC}\dot{\Phi}_{Rlms} \quad . \tag{6.4}$$

Damit ergeben sich folgende Matrixelemente der Atomfunktionen mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\rm D}$ :

$$\langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \Phi_{\beta} \rangle = \epsilon_{\beta} \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle + \langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{SOC}} | \Phi_{\beta} \rangle$$
(6.5a)

$$\langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = \epsilon_{\beta} \langle \Phi_{\alpha} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle + \langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle + \langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{SOC}} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle$$
(6.5b)

$$\dot{\Phi}_{\alpha}|\hat{H}_{\rm D}|\Phi_{\beta}\rangle = \epsilon_{\beta}\langle\dot{\Phi}_{\alpha}|\Phi_{\beta}\rangle + \langle\dot{\Phi}_{\alpha}|\hat{H}_{\rm D}^{\rm SOC}|\Phi_{\beta}\rangle$$

$$(6.5c)$$

$$\langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = \epsilon_{\beta} \langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle + \langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle + \langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{SOC}} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle \quad .$$
(6.5d)

Dabei wurde, um die Formeln nicht unnötig zu überfrachten, ein kombinierter Index  $\alpha = \{R, l, m, s\}$  verwendet<sup>2</sup>. Für die Überlappmatrixelemente der Atomfunktionen gilt nach Gleichung (2.69)<sup>3</sup>:

$$\langle \Phi_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} - S^{(0)}_{\alpha\beta} \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta}$$
 (6.6a)

$$\langle \Phi_{\alpha} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = -S^{(1)}_{\alpha\beta} \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta}$$
 (6.6b)

$$\langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \Phi_{\beta} \rangle = -S^{(1)}_{\beta\alpha} \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta}$$
(6.6c)

$$\langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} N_{\beta} - S^{(2)}_{\alpha\beta} \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} \quad , \tag{6.6d}$$

mit den radialen Integralen:

$$N_{Rls} = \int dr r^2 \left[ \dot{\phi}_{Rls}^2 \left( 1 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{4M_{Rls}^2 c^2} \frac{1}{r^2} \right) + \dot{\gamma}_{Rls}^2 \right]$$
(6.7)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Der Term ~ B(r) in der kleinen Komponente wird vernachlässigt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Obwohl die Entwicklungsenergie  $\epsilon_{Rls}$  von m unabhängig ist, kann man sie gedanklich aber natürlich trotzdem durch einem Index m ergänzen ( $\epsilon_{Rlms} = \epsilon_{Rls}$  für alle m).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Dabei wurde bereits ausgenutzt (siehe Abschnitt 5.2), dass die Funktionen  $\Phi_{\alpha}$  im skalarrelativistischen Fall normiert und orthogonal zu  $\dot{\Phi}_{\beta}$  sind.

und

$$S_{Rlss'}^{(0)} = \int dr r^2 \left[ \frac{\hbar \phi_{Rls} \phi_{Rls'}}{4M_{Rls} M_{Rls'} c^2 r^2} + \frac{\phi_{Rls} \gamma_{Rls'}}{2M_{Rls} cr} + \frac{\gamma_{Rls} \phi_{Rls'}}{2M_{Rls'} cr} \right]$$
(6.8a)

$$S_{Rlss'}^{(1)} = \int dr r^2 \left[ \frac{\hbar \phi_{Rls} \dot{\phi}_{Rls'}}{4M_{Rls} M_{Rls'} c^2 r^2} + \frac{\phi_{Rls} \dot{\gamma}_{Rls'}}{2M_{Rls} cr} + \frac{\gamma_{Rls} \dot{\phi}_{Rls'}}{2M_{Rls'} cr} \right]$$
(6.8b)

$$S_{Rlss'}^{(2)} = \int dr r^2 \left[ \frac{\hbar \dot{\phi}_{Rls} \dot{\phi}_{Rls'}}{4M_{Rls} M_{Rls'} c^2 r^2} + \frac{\dot{\phi}_{Rls} \dot{\gamma}_{Rls'}}{2M_{Rls} cr} + \frac{\dot{\gamma}_{Rls} \dot{\phi}_{Rls'}}{2M_{Rls'} cr} \right]$$
(6.8c)

sowie dem Winkel- und Spinanteil der Matrixelemente des Spin-Bahn Operators:

$$\langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} = \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{Rlms, R'l'm's'} = \langle Z_{lm} \chi_s^R | \vec{\sigma} \cdot \vec{L} | Z_{l'm'} \chi_{s'}^{R'} \rangle \quad . \tag{6.9}$$

Wie sich später zeigen wird, sind die Matrixelemente  $\langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta}$  diagonal in l. Deswegen werden auch nur die entsprechenden Matrixelemente  $S_{\alpha\beta}^{(n)} = S_{Rlms,R'l'm's'}^{(n)} = S_{Rlss'}^{(n)}$  benötigt. Außerdem sind aufgrund der abschnittsweisen Definition der Atomfunktionen natürlich alle Matrixelemente diagonal in R.

Für die Matrixelemente (6.5) ergibt sich damit unter Beachtung von (2.72):

$$\langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \Phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\beta} + \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} \left( \xi^{(0)}_{\alpha\beta} - \epsilon_{\beta} S^{(0)}_{\alpha\beta} \right)$$
(6.10a)

$$\langle \Phi_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} + \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} \left( \xi^{(1)}_{\alpha\beta} - \epsilon_{\beta} S^{(1)}_{\alpha\beta} - S^{(0)}_{\alpha\beta} \right)$$
(6.10b)

$$\langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \hat{H}_{\mathrm{D}} | \Phi_{\beta} \rangle = \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} \left( \xi^{(1)}_{\beta\alpha} - \epsilon_{\beta} S^{(1)}_{\beta\alpha} \right)$$
(6.10c)

$$\langle \dot{\Phi}_{\alpha} | \hat{H}_{\rm D} | \dot{\Phi}_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\beta} N_{\beta} + \langle \vec{\sigma} \vec{L} \rangle_{\alpha\beta} \left( \xi_{\alpha\beta}^{(2)} - \epsilon_{\beta} S_{\alpha\beta}^{(2)} - S_{\beta\alpha}^{(1)} \right) \quad , \tag{6.10d}$$

mit den Spin-Bahn Parametern (vgl. (2.74)):

$$\xi_{Rlss'}^{(0)} = \int dr r^2 \frac{\hbar}{4\bar{M}_{Rlss'}^2(r)c^2} \frac{d\bar{V}_{ss'}(r)}{dr} \frac{\phi_{Rls}(r)\phi_{Rls'}(r)}{r} \quad , \tag{6.11a}$$

$$\xi_{Rlss'}^{(1)} = \int dr r^2 \frac{\hbar}{4\bar{M}_{Rlss'}^2(r)c^2} \frac{d\bar{V}_{ss'}(r)}{dr} \frac{\phi_{Rls}(r)\dot{\phi}_{Rls'}(r)}{r} \quad , \tag{6.11b}$$

$$\xi_{Rlss'}^{(2)} = \int dr r^2 \frac{\hbar}{4\bar{M}_{Rlss'}^2(r)c^2} \frac{d\bar{V}_{ss'}(r)}{dr} \frac{\dot{\phi}_{Rls}(r)\dot{\phi}_{Rls'}(r)}{r} \quad . \tag{6.11c}$$

Wie in Abschnitt 2.3.6 gezeigt, trägt die kleine Komponente der Wellenfuktion nicht zur Spin-Bahn Kopplung bei. Vernachlässigt man in (6.10) bzw. (6.6) alle Terme proportional zum Spin-Bahn Operator  $\vec{\sigma}\vec{L}$ , so ergeben sich wieder die entsprechenden Relationen aus Abschnitt 5.2.

Setzt man nun allerdings (6.10) in (5.15) bzw. (5.14) ein, so erkennt man, dass die Hamilton-Matrix nicht hermitesch ist. Die Nichthermitezität wird durch die Spin-Bahn Korrekturen zur Überlappmatrix verursacht. Explizite Rechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen jedoch, dass die Matrixelemente  $S_{\alpha\beta}^{(n)}$  zumindest für die 3d Übergangsmetalle etwa zwei Größenordnungen kleiner sind als die Spin-Bahn Matrixelemente  $\xi_{\alpha\beta}^{(n)}$ . Deswegen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Matrixelemente  $S_{\alpha\beta}^{(n)}$ und damit alle Spin-Bahn Korrekturen der Überlappmatrixelemente vernachlässigt, um die Hermitezität der Hamilton-Matrix zu gewährleisten. Weitere Testrechnungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass sich die mit und ohne Korrekturen zur Überlappmatrix erzielten Ergebnisse nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden. Bei der Berechnung von Ladungs- und Spindichte werden die Spin-Bahn Terme ebenfalls vernachlässigt. Bei der Berechnung von Erwartungswerten wird im vorliegenden Programm in den meisten Fällen sogar lediglich die große Komponente der Wellenfunktion berücksichtigt, weil der Beitrag der kleinen Komponente ohnehin sehr klein ist, aber dafür außerordentlich schwierig zu implementieren.

### 6.2 Die Matrixelemente des Spin-Bahn Operators

Bei der Berechnung des Winkel- und Spin-Anteils der Matrixelemente des Spin-Bahn Operators  $\vec{\sigma}\vec{L}$  in (6.6) und (6.10) muss man beachten, dass der Winkelanteil der Atomfunktionen (6.1) und (6.2) im globalen Koordinatensystem definiert ist, die Spinfunktionen im vorliegenden Programm jedoch aufgrund der Möglichkeit zur Behandlung nichtkollinearer Spinstrukturen bezüglich der lokalen Spinquantisierungsachse [17]. Im Skalarprodukt  $\vec{\sigma}\vec{L}$ müssen jedoch beide Vektoren bezüglich des gleichen Koordinatensystems definiert sein, oder man muss eine entsprechende Transformation berücksichtigen:

$$\vec{\sigma}\vec{L} = \sum_{i} \sigma_i^R L_i^R = \sum_{ij} \sigma_i^R A_{ij}^R L_j \quad .$$
(6.12)

Die Matrix  $A^R$  transformiert dabei den Vektor  $\vec{L}$  vom globalen ins lokale Koordinatensystem der Atomkugel um  $\vec{R}$ . Für die Transformationsmatrix gilt [17]:

$$A^{R} = \begin{pmatrix} \cos \phi_{R} \cos \theta_{R} & \sin \phi_{R} \cos \theta_{R} & -\sin \theta_{R} \\ -\sin \phi_{R} & \cos \phi_{R} & 0 \\ \cos \phi_{R} \sin \theta_{R} & \sin \phi_{R} \sin \theta_{R} & \cos \theta_{R} \end{pmatrix}$$
(6.13)

 $\theta_R$  ist dabei der Polar-Winkel zwischen der globalen und der lokalen z-Achse, und  $\phi_R$  ist der Azimuth-Winkel zwischen der globalen und lokalen y-Achse (siehe [17]).

#### 6.2. DIE MATRIXELEMENTE DES SPIN-BAHN OPERATORS

Für den Winkel-/Spin-Anteil der Spin-Bahn Matrixelemente ergibt sich also:

$$\langle Z_{lm}\chi_s^R | \vec{\sigma} \vec{L} | Z_{l'm'}\chi_{s'}^R \rangle = \sum_{ij} \langle \chi_s^R | \sigma_i^R | \chi_{s'}^R \rangle A_{ij}^R \langle Z_{lm} | L_j | Z_{l'm'} \rangle \quad .$$
(6.14)

Für die Spin-Matrixelemente gilt:

$$\langle \chi_s | \sigma_x | \chi_{s'} \rangle = \delta_{-ss'}$$
 (6.15a)

$$\langle \chi_s | \sigma_y | \chi_{s'} \rangle = -is \ \delta_{-ss'}$$
 (6.15b)

$$\langle \chi_s | \sigma_z | \chi_{s'} \rangle = s \quad \delta_{ss'} \quad .$$
 (6.15c)

Damit ergibt sich für die Matrixelemente (6.14):

$$\langle Z_{lm}\chi_s^R | \vec{\sigma}\vec{L} | Z_{l'm'}\chi_{s'}^R \rangle = s \delta_{ss'} \delta_{ll'} \left[ \frac{\sin\theta_R}{2} (\langle Z_{lm} | \tilde{L}_+^R | Z_{lm'} \rangle + \langle Z_{lm} | \tilde{L}_-^R | Z_{lm'} \rangle) + \cos\theta_R \langle Z_{lm} | L_z | Z_{lm'} \rangle \right]$$

$$+ \delta_{-ss'} \delta_{ll'} \left[ \frac{\cos\theta_R - s}{2} \langle Z_{lm} | \tilde{L}_+^R | Z_{lm'} \rangle + \frac{\cos\theta_R + s}{2} \langle Z_{lm} | \tilde{L}_-^R | Z_{lm'} | \rangle - \sin\theta_R \langle Z_{lm} | L_z | Z_{lm'} \rangle \right] ,$$

$$(6.16)$$

mit  $\tilde{L}_{\pm}^{R} = e^{\pm i\phi_{R}}(L_{x} \pm iL_{y})$ . Die Operatoren  $\tilde{L}_{\pm}$  sind bis auf den Phasenfaktor  $e^{\pm i\phi_{R}}$  mit den üblichen Bahndrehimpuls-Leiteroperatoren identisch. Um die Matrixelemente der kubischen Kugelflächenfunktionen mit den Bahndrehimpulsoperatoren berechnen zu können, muss man diese noch durch sphärische Kugelflächenfunktionen ausdrücken:

$$\langle Z_{lm} | L_{z,\pm} | Z_{lm'} \rangle = \sum_{m''m'''} K_{mm''}^{l*} \langle Y_{lm''} | L_{z,\pm} | Y_{lm'''} \rangle K_{m'm'''}^{l} \quad , \tag{6.17}$$

mit  $K_{mm'}^l = \langle Y_{lm'} | Z_{lm} \rangle$ . Die kubische Kugelflächenfunktion  $Z_{lm}$  ist eine Linearkombination aus den spärischen Kugelflächenfunktionen  $Y_{l\pm m}$  (siehe z.B. [37]), und die Bahndrehimpulsoperatoren  $L_{z,\pm}$  mischen ebenfalls nur Winkelfunktionen mit gleichem l. Deswegen ist das gesamte Matrixelement diagonal in l, wie bereits in Gleichung (6.16) angedeutet.

Die Matrixelemente der Bahndrehimpulsoperatoren mit den sphärischen Kugelflächenfunktion lauten:

$$\langle Y_{lm}|L_z|Y_{l'm'}\rangle = \hbar m \delta_{mm'} \delta_{ll'} \tag{6.18a}$$

$$\langle Y_{lm} | \tilde{L}^R_{\pm} | Y_{l'm'} \rangle = e^{\mp i\phi_R} \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} \delta_{m,m'\pm 1} \delta_{ll'} \quad .$$
 (6.18b)

Damit sind alle Matrixelemente zur Berechnung des Spin-Bahn Anteils der Hamilton-Matrix bekannt. Die Matrixelemente der Atomfunktionen (6.5) in (5.14) bzw. (5.15) sind diagonal in R und l und können mit Hilfe von (6.16), (6.17) und (6.18) berechnet werden. Für die genaue Form der Koeffizienten  $K_{mm'}^l$  siehe [37].

89

### 6.3 Testrechnungen

Um die Implementation der Spin-Bahn Kopplung zu testen, wurde zuerst der Einfluss der Spin-Bahn Kopplung auf die Bandstruktur von Blei untersucht. Da es sich bei Blei um ein sehr schweres Element handelt (Kernladungszahl 82), sind bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung deutliche Effekte auf die Bandstruktur zu erwarten. Außerdem existieren in der Literatur zahlreiche Veröffentlichungen zur Bandstruktur von Blei (z.B. [104, 105]), mit denen die vorliegende Implementation verglichen werden kann. Blei kristallisiert in der fcc Struktur und besitzt eine Gitterkonstante von 4.95 Å[106].

Abbildung 6.1 zeigt die Bandstruktur von Blei, berechnet mit und ohne Spin-Bahn Kopplung. Die s und p Bänder sind in beiden Fällen deutlich voneinander getrennt. Man erkennt, dass das tiefliegende s Band wegen seines nicht vorhandenen Bahndrehimpulses kaum durch die Spin-Bahn Kopplung beeinflusst wird. Durch die Änderung im effektiven Potential, die sich aufgrund der veränderten Ladungsdichte bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung ergibt, ergeben sich jedoch auch hier kleine Veränderungen. Außerdem handelt es sich nicht wirklich um ein reines s Band, sondern es sind auch kleine Anteile höherer Drehimpulsquantenzahlen enthalten. Wie aus Abbildung 6.1 ersichtlich, sind diese beiden Effekte jedoch nahezu vernachlässigbar.

Im energetisch höher liegenden p Band-Komplex zeigen sich jedoch deutliche Aufspaltungen aufgrund der Spin-Bahn Kopplung. Man erkennt auch, dass der Effekt der Spin-Bahn Kopplung hauptsächlich in der Aufhebung von Entartungen besteht. Der grobe Verlauf der einzelnen Bänder und insbesondere die Bandschwerpunkte werden selbst für das sehr schwere Blei bereits in der skalarrelativistischen Näherung sehr gut beschrieben.

Die in dieser Arbeit mit der neuen Implementation der Spin-Bahn Kopplung berechnete Bandstruktur stimmt sehr gut mit älteren Berechnungen [104, 105] überein. Ähnliche Vergleichsrechnungen wurden auch für die ferromagnetischen 3*d* Übergangsmetalle Co und Ni durchgeführt. Auch dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung der mit der neuen Implementation der Spin-Bahn Kopplung berechneten Bandstruktur mit älteren Rechnungen, was auf eine korrekte Implementation der Spin-Bahn Kopplung schließen läßt.

## 6.4 Berechnung der orbitalen Momente

Durch den Einfluss der Spin-Bahn Kopplung entstehen selbst in "bulk" Materialien, in denen das orbitale Moment ohne Spin-Bahn Kopplung aus Symmetriegründen "gequencht"



Abbildung 6.1: Bandstruktur von Blei entlang einiger hochsymmetrischer Linien der fcc Brillouin-Zone, berechnet ohne Spin-Bahn Kopplung (oben) und mit Spin-Bahn Kopplung (unten). s Band: gestrichelt, p Bänder: durchgezogen.

wäre, nichtverschwindende Erwartungswerte des Bahndrehimpulses. Deswegen wurde in Verbindung mit der Implementation der Spin-Bahn Kopplung in das LMTO Programm auch die Berechnung des Erwartungswertes der einzelnen Komponenten des Bahndrehimpulsoperators implementiert. Dazu müssen die Matrixelemente der Atomfunktionen  $\Phi_{Rlms}$ und  $\dot{\Phi}_{Rlms}$  mit den Operatoren  $L_z$  und  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$  berechnet werden. Dabei wird die Tatsache vernachlässigt, dass die kleine Komponente der Wellenfunktion keine Eigenfunktion zu  $L_z$  ist (d.h. es wird so getan, also ob die Vorfaktoren vor  $Z_{lm}$  in den kleinen Komponenten von (6.1) und (6.2) mit  $L_z$  vertauschen würden), so dass geschrieben werden kann:

$$\langle \Phi_{Rlms} | L_{z,\pm} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ss'} \delta_{ll'} \langle Z_{lm} | L_{z,\pm} | Z_{l'm'} \rangle$$
(6.19a)

$$\langle \Phi_{Rlms} | L_{z,\pm} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = 0 \tag{6.19b}$$

$$\langle \dot{\Phi}_{Rlms} | L_{z,\pm} | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = 0 \tag{6.19c}$$

$$\langle \dot{\Phi}_{Rlms} | L_{z,\pm} | \dot{\Phi}_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ss'} \delta_{ll'} \langle Z_{lm} | L_{z,\pm} | Z_{l'm'} \rangle N_{Rls} \quad , \tag{6.19d}$$

mit dem Überlappmatrixelement  $N_{Rls}$  der Energieableitung aus (6.7). Die Spin-Bahn Anteile der Überlappmatrixelemente werden ebenfalls vernachlässigt. Aufgrund der Diagonalität bezüglich der Atom-, Spin-, und Bahndrehimpuls-Indizes zerfällt der Erwartungswert (5.19) in die verschiedenen *Rls*-Anteile. Die Erwartungswerte der Komponenten von  $\vec{L}$ können daher für jedes Atom separat und zerlegt in die verschiedenen *l* und *s* Beiträge angegeben werden. Für die Matrixelemente der kubischen Kugelflächenfunktionen mit  $L_z$ gilt:

$$\langle Z_{lm}|L_z|Z_{l'm'}\rangle = im'\delta_{ll'}\delta_{-mm'} \quad . \tag{6.20}$$

Die entsprechenden Matrixelemente von  $L_{\pm}$  können mit (6.17) und (6.18b) berechnet werden.

Die hier geschilderte Implementation gilt für beliebige Orientierungen der Magnetisierung. Die Komponenten des Bahndrehimpulses beziehen sich in jedem Fall auf das globale Koordinatensystem. Zum Test der Implementation wurden die orbitalen Momente der 3dÜbergangsmetalle Fe, Co und Ni berechnet und mit verschiedenen Literaturwerten verglichen (siehe Tabelle 8.1 in Abschnitt 8.1.2).

## Kapitel 7

# Implementation der Röntgenabsorptionskoeffizienten und des magnetischen Dipolterms

## 7.1 Implementation der Röntgenabsorptionskoeffizienten

Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, muss man zur Berechnung der Röntgenabsorptionskoeffizienten die Dipolübergangsmatrixelemente zwischen den lokalisierten Rumpfzuständen und den Valenzbandwellenfunktionen berechnen. Die Valenzbandwellenfunktionen können geschrieben werden als (siehe Gleichung (5.17)):

$$\psi_{i\vec{k}} = \sum_{Rlms} \left( c_{Rlms}^{i\vec{k}} \Phi_{Rlms} + d_{Rlms}^{i\vec{k}} \dot{\Phi}_{Rlms} \right) \quad . \tag{7.1}$$

Die Rumpfzustände erhält man aus der Lösung der Dirac-Gleichung (2.39) im effektiven Potential, wobei der Einfluss des effektiven Magnetfeldes  $\vec{B}_{\text{eff}}$  vernachlässigt wird (keine Spinpolarisation der Rumpfzustände). Sie können daher mit den Quantenzahlen j, l und  $\mu$ gekennzeichnet werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Zur Berechnung der Dipolmatrixelemente wird nur die große Komponente der Vierer-Spinoren verwendet. Die Rumpfzustände können daher wie folgt geschrieben werden:

$$|Rjl\mu\rangle = \frac{1}{r_R} f_{jl}^R(r_R) \chi_{jl}^{R\mu}(\hat{r}_R)$$
 (7.2)

 $\chi_{jl}^{R\mu}$  ist eine Eigenfunktion des Gesamtdrehimpulses bezüglich  $\vec{R}$  und kann mit Hilfe der *Clebsch-Gordan-Koeffizienten* (siehe z.B. [26]) in Eigenfunktionen des Bahn- und Spin-Drehimpulses entwickelt werden:

$$\chi_{jl}^{R\mu} = \sum_{s} C_{jl}^{s\mu} Y_{l,\mu-\frac{s}{2}} \chi_s \quad .$$
(7.3)

Das Dipolmatrix element  $\langle \Phi_{R'l'm's'} | rY_{1,\pm 1} | Rjl\mu \rangle$  zerfällt damit in einen Radial-, Winkelund Spin-Anteil:

$$\langle \Phi_{R'l'm's'} | rY_{1,\pm 1} | Rjl\mu \rangle = \delta_{RR'} \underbrace{\int r^2 \phi_{Rl's'}(r) f_{jl}^R(r) dr}_{R_{jl}^{l's'}} \sum_{s} C_{jl}^{s\mu} \langle Z_{l'm'} | Y_{1,\pm 1} | Y_{l,\mu-\frac{s}{2}} \rangle \langle \chi_{s'}^R | \chi_s \rangle \quad , \quad (7.4)$$

wobei sich der Faktor  $1/r_R$  aus der Rumpfwellenfunktion (7.2) mit dem Faktor r des Dipoloperators weghebt.

Die radialen Matrixelemente  $R_{jl}^{l's'}$  (bzw.  $\dot{R}_{jl}^{l's'}$  für das entsprechende Matrixelement mit  $\dot{\Phi}_{R'l'm's'}$ ) müssen jeweils für beide Spinprojektionen und aufgrund der Dipolauswahlregeln für  $l' = l \pm 1$  berechnet werden<sup>1</sup>. Für jede betrachtete Absorptionskante müssen also im Allgemeinen 4 radiale Matrixelemente berechnet werden.

Bei der Berechnung des Spin-Anteils in (7.4) muss beachtet werden, dass der Spin-Anteil der Atomfunktionen bezüglich des lokalen Spinkoordinatensystems definiert ist, die Spinfunktionen aus (7.3) dagegen bezüglich der globalen z-Achse<sup>2</sup>. Daher muss man zuerst eine Koordinatentransformation im Spinraum durchführen. Dabei gilt:

$$\chi_s = \sum_{s''} U^R_{ss''} \chi^R_{s''} \quad , \tag{7.5}$$

und damit:

$$\langle \chi_{s'}^R | \chi_s \rangle = U_{ss'}^R \quad . \tag{7.6}$$

Die Spintransformationsmatrix  $U_{ss'}^R$  wird in [17] beschrieben.

Um den Winkelanteil des Matrixelementes auswerten zu können, muss man zuerst die darin enthaltene kubische Kugelflächenfunktion durch sphärische Kugelflächenfunktionen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Falls l = 0 ist, muss natürlich nur das Matrixelement mit l' = l + 1 berechnet werden.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Eigentlich ist die Quantisierungsachse in (7.3) aufgrund der sphärischen Symmetrie der Rumpfzustände beliebig. Würde man die lokale Spinquantisierungsachse wählen, müsste man eine entsprechende Koordinatendrehung im Winkelanteil des Matrixelementes berücksichtigen.

ausdrücken (siehe z.B. [37]):

$$Z_{l'm'} = \sum_{m} K_{m'm}^{l'} Y_{l'm}^* \quad .$$
(7.7)

Insgesamt ergibt sich für das Matrixelement aus (7.4):

$$\langle \Phi_{R'l'm's'} | rY_{1,\pm 1} | Rjl\mu \rangle = \delta_{RR'} R_{jl}^{l's'} \sum_{s,m} C_{jl}^{s\mu} U_{ss'}^R K_{m'm}^{l'} G_{1,\pm 1,l,\mu-\frac{s}{2}}^{l'm} , \qquad (7.8)$$

mit den *Gaunt-Koeffizienten* (siehe z.B. [107])  $G_{l'm'l''m''}^{lm} = \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} Y_{l''m''} d\Omega$ . Die Gaunt-Koeffizienten geben letztendlich die Dipolauswahlregeln vor. Die Koeffizienten  $G_{1,\pm 1,l,\mu-\frac{s}{2}}^{l'm}$  sind nur ungleich Null für:

$$l' = l \pm 1 \tag{7.9}$$

$$m = \mu - \frac{s}{2} \pm 1 \quad . \tag{7.10}$$

Für den Röntgenabsorptionskoeffizienten der zu  $|Rjl\mu\rangle$  gehörenden Kante ergibt sich aus (7.8), (7.1), (3.30) und (3.36):

$$\mu_{\pm}^{Rjl}(E) = \frac{16\pi^3 e^2 E}{3\hbar^2 cV} \sum_{\mu i} \int d^3k |\langle \psi_{i\vec{k}} | rY_{1,\pm 1} | Rjl\mu \rangle|^2 \delta(E - E_{i\vec{k}} + E_{Rjl}) \Theta(E_{i\vec{k}} - E_{\rm F}) \quad , \ (7.11)$$

mit

$$\langle \psi_{i\vec{k}} | rY_{1,\pm 1} | Rjl\mu \rangle = \sum_{\substack{l',m',s'\\s,m'}} \left( c_{Rl'm's'}^{i\vec{k}*} R_{jl}^{l's'} + d_{Rl'm's'}^{i\vec{k}*} \dot{R}_{jl}^{l's'} \right) C_{jl}^{s\mu} U_{ss'}^R K_{m'm}^{l'} G_{1,\pm 1,l,\mu-\frac{s}{2}}^{l'm} \quad . \tag{7.12}$$

Die Stufenfunktion  $\Theta(E_{i\vec{k}} - E_{\rm F})$  sorgt dafür, dass in (7.11) nur über den unbesetzten Teil des Valenzbandes summiert wird. Da die Matrixelemente (7.12) nur innerhalb einer Elementarzelle ausgewertet werden, muss im Vorfaktor von (7.11) auch nur durch das Volumen V der verwendeten Elementarzelle geteilt werden. Falls diese Elementarzelle mehrere Atome enthält, die zu der untersuchten Absorptionskante beitragen, so ist in (7.11) noch über alle diese Atome zu summieren.

Die Berechnung der Röntgenabsorptionskoeffizienten der einzelnen Kanten nach (7.11) und (7.12) wurde im Rahmen dieser Arbeit in das LMTO Programm implementiert. Bei Bedarf können auch die Beiträge der Übergänge nach l' = l + 1 und l' = l - 1 getrennt voneinander berechnet werden. Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  für linear polarisiertes Licht mit Polarisationsvektor  $\hat{e}_z$  muss das Matrixelement mit  $rY_{10}$  berechnet werden, d.h. in (7.12) ist  $\pm 1$  im Gaunt-Koeffizienten durch 0 zu ersetzten. Durch Bildung geeigneter Linearkombinationen der Matrixelemente (7.12) können außerdem auch alle absorptiven Elemente (Realteil der Diagonalelemente und Imaginärteil der Nichtdiagonalelemente) des Leitfähigkeitstensors bestimmt werden (vgl. (3.29) und (3.19)). Die zugehörigen dispersiven Elemente können dann im Prinzip über die Kramers-Kronig Relationen (3.23) aus den absorptiven Elementen bestimmt werden.

Bei der hier geschilderten Implementation der Röntgenabsorptionskoeffizienten wurde immer angenommen, dass die Ausbreitungsrichtung des Lichtes parallel zur z-Achse des Koordinatensystems liegt. Erfolgt die Lichtausbreitung entlang einer anderen kartesischen Achse, so müssen die entsprechenden Linearkombinationen der hier angegebenen Dipolmatrixelemente verwendet werden. Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten für eine beliebige Ausbreitungsrichtung ist mit der gegenwärtigen Implementation nicht möglich. Gegebenenfalls sind die Gittervektoren des untersuchten Systems so zu wählen, dass die zu untersuchende Ausbreitungsrichtung des Lichtes mit einer der kartesischen Achsen zusammenfällt.

## 7.2 Vergleich mit experimentellen Spektren

Um die theoretisch berechneten Spektren besser mit den gemessenen Spektren vergleichen zu können, kann man die theoretischen Spektren noch künstlich verbreitern. Dazu wird die  $\delta$ -Funktion in Gleichung (7.11) einfach durch eine Lorentz-Kurve der gewünschten Breite ersetzt:

$$\delta(E) \to \tilde{\delta}_w(E) = \frac{1}{\pi} \frac{w}{w^2 + E^2} \quad . \tag{7.13}$$

w ist dabei die Halbwertsbreite der Lorentz-Kurve. In der Literatur werden verschiedene Verbreiterungstechniken diskutiert, um das experimentell gemessene Spektrum so gut wie möglich zu reproduzieren [42]. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt jedoch in der Überprüfung der Summenregeln und nicht im Vergleich theoretischer und experimenteller Spektren. Das bedeutet, dass im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die integrierten Spektren von Interesse sind und deswegen lediglich die oben geschilderte Verbreiterungsmethode mittels einer einfachen Lorentz-Funktion implementiert wurde.

Aufgrund der linearen Näherung bei der Konstruktion der LMTO Basisfunktionen wird der unbesetzte Teil des Valenzbandes weit oberhalb der Fermi-Energie nur sehr schlecht durch den verwendeten Basissatz beschrieben. Dies führt dazu, dass der mit der LMTO Methode berechnete Absorptionskoeffizient für hohe Energien relativ schnell wieder auf Null abfällt, im Gegensatz zum Experiment (siehe Abbildung 7.1). Das im experimentellen



Abbildung 7.1: Vergleich von gemessenem (rechts) und berechnetem (links) Absorptionsspektrum für die Pt  $L_3$  Kante in einem Co/Pt Multilagensystem (experimentelles Spektrum aus [108]).

Spektrum erkennbare Plateau des Absorptionskoeffizienten bei Energien weit oberhalb der Kantenenergie wird durch Übergänge in Zustände verursacht, die mit der hier verwendeten linearen Methode nicht oder nur sehr schlecht beschrieben werden.

Für das XMCD Signal an den  $L_{2/3}$  Kanten der Übergangsmetalle sind jedoch hauptsächlich die stark spinpolarisierten und relativ stark lokalisierten d Bänder in der Umgebung der Fermi-Energie ausschlaggebend. Diese Zustände werden trotz der linearen Näherung noch relativ gut beschrieben, und daher kann das gemessene XMCD Signal  $\mu_+ - \mu_-$  mit der verwendeten LMTO Methode recht gut reproduziert werden. Will man andererseits mit dem gemessenen Spektrum die Summenregeln auswerten, so müssen vorher die entsprechenden Beiträge (im Fall der  $L_{2/3}$  Kanten sind das die der Übergänge in die d Zustände) aus dem Spektrum extrahiert werden, da nur diese Beiträge bei der Herleitung der Summenregeln berücksichtigt wurden.

## 7.3 Berechnung des Erwartungswertes des magnetischen Dipoloperators

Der magnetische Dipoloperator ist wie folgt definiert (siehe (3.43)):

$$\vec{T} = \frac{1}{2} \left( \vec{\sigma} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{\sigma}) \right) \quad .$$
 (7.14)

Für den Vektor  $\hat{r}$  gilt:

$$\hat{r} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi\\ \sin\theta\sin\phi\\ \cos\theta \end{pmatrix} \quad . \tag{7.15}$$

Damit ergibt sich für die z-Komponente des magnetischen Dipoloperators:

$$T_z = \frac{1}{2} \left[ -3\cos\theta\sin\theta\cos\phi\,\sigma_x - 3\cos\theta\sin\theta\sin\phi\,\sigma_y + (1 - 3\cos^2\theta)\,\sigma_z \right] \quad , \tag{7.16}$$

oder, ausgedrückt in kubischen Kugelflächenfunktionen:

$$T_z = -\sqrt{\frac{3\pi}{5}} Z_{21} \sigma_x - \sqrt{\frac{3\pi}{5}} Z_{2,-1} \sigma_y - \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Z_{20} \sigma_z \quad . \tag{7.17}$$

Bildet man den Erwartungswert von  $T_z$  mit einer Eigenfunktion von  $\sigma_z$ , so liefert nur der Term in (7.17) proportional zu  $\sigma_z$  einen Beitrag. Bei Berücksichtigung von Spin-Bahn Kopplung tritt jedoch immer eine Mischung der beiden Spinprojektionen auf, so dass alle Terme in (7.17) einen Beitrag zum Erwartungswert liefern. Für den Erwartungswert von  $T_z$  gilt:

$$\langle T_z \rangle = \sum_i \int d^3k \langle \psi_{i\vec{k}} | T_z | \psi_{i\vec{k}} \rangle \Theta(E_{i\vec{k}} - E_{\rm F}) \quad . \tag{7.18}$$

Mit dem vorliegenden Programm ist es möglich, nichtkollineare Spinstrukturen zu behandeln, bei denen die Magnetisierung innerhalb den verschiedenen Atomkugeln in verschiedene Richtungen zeigen kann. In einem solchen Fall weicht die lokale Spinquantisierungsachse und damit die lokale Magnetisierungsrichtung innerhalb einer Atomkugel in der Regel von der globalen z-Richtung ab. Interessant dürfte in den meisten Fällen jedoch die Projektion des magnetischen Dipoloperators auf die lokale Magnetisierungsrichtung sein. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Berechnung von  $\langle T_z \rangle$  im lokalen Koordinatensystem implementiert, d.h. die Kugelfunktionen in (7.17) beziehen sich auf das jeweilige lokale Koordinatensystem. Den Erwartungwert der Kristallwellenfunktion  $\psi_{i\vec{k}}$  in (7.18) kann man nach Gleichung (5.19) durch die Erwartungswerte der Augmentierfunktionen ausdrücken. Berücksichtigt man nur die große Komponente von  $\phi$  und  $\dot{\phi}$ , so erhält man dafür:

$$\langle \Phi_{Rlms} | T_z | \Phi_{R'l'm's'} \rangle = \delta_{RR'} \left( -\sqrt{\frac{4\pi}{5}} \delta_{ss'} R_{ll',ss}^{(0)} \sum_{m''} D_{0m''}^{R2} \tilde{G}_{lm,l'm'}^{2m''} -\sqrt{\frac{3\pi}{5}} \delta_{-s,s'} R_{ll',s-s}^{(0)} \sum_{m''} (D_{1m''}^{R2} \tilde{G}_{lm,l'm'}^{2m''} - is D_{-1m''}^{R2} \tilde{G}_{lm,l'm'}^{2m''}) \right)$$

$$(7.19)$$

mit dem radialen Matrixelement  $R_{ll',ss'}^{(0)} = \int r^2 \phi_{Rls}(r) \phi_{Rl's'}(r) dr$ . Die entsprechenden radialen Matrixelemente zwischen  $\phi_{Rls}$  und  $\dot{\phi}_{Rl's'}$  bzw.  $\dot{\phi}_{Rls}$  und  $\dot{\phi}_{Rl's'}$  werden mit  $R_{ll',ss'}^{(1)}$  bzw.  $R_{ll',ss'}^{(2)}$  bezeichnet.  $\tilde{G}_{l'm',l''m''}^{lm} = \int Z_{lm} Z_{l'm'} Z_{l''m''} d\Omega$  steht für die Gaunt-Koeffizienten der kubischen Kugelflächenfunktionen. Da sich die Kugelfunktionen in den Atomfunktionen auf das globale, die entsprechenden Funktionen in (7.17) wie oben geschildert jedoch auf das lokale Koordinatensystem in der Atomkugel um  $\vec{R}$  beziehen, muss man noch eine Drehung der Kugelflächenfunktionen gemäß

$$Z_{lm}^{R} = \sum_{m'} D_{mm'}^{Rl} Z_{lm'}$$
(7.20)

berücksichtigen. Zur Drehung der Kugelflächenfunktionen und zur genauen Form der Koeffizienten  $D_{mm'}^{Rl}$  siehe z.B. [109].

Die kubischen Gaunt-Koeffizienten  $\tilde{G}_{lm,l'm'}^{2m''}$  sind nur ungleich Null für:

$$l = |l' - 2|, l', l' + 2 \quad . \tag{7.21}$$

Das bedeutet, dass nur Matrixelemente mit l = l' und  $l = l' \pm 2$  vorkommen. Aufgrund der Mischung verschiedener Drehimpulse kann  $\langle T_z \rangle$  streng genommen nicht in Beiträge der einzelnen Drehimpulscharaktere zerlegt werden. Wenn im Folgenden davon gesprochen wird, dass nur *d* Beiträge zum Erwartungswert von  $T_z$  berücksichtigt werden, heißt das, dass nur die Terme mit l = l' = 2 bei der Berechnung von  $\langle T_z \rangle$  mitgenommen werden. Die gemischten *s* und *d* Beiträge werden dann ebenfalls vernachlässigt.

Wie in Abschnitt 3.8 geschildert, misst der magnetische Dipolterm die Asphärizität der Spindichteverteilung. Obwohl das effektive Potential in der LMTO Methode sphärisch gemittelt wird, ist jedoch die berechnete Ladungs- und Spindichte aufgrund der nicht sphärisch symmetrischen Anordnung der Atomkugeln im Raum nicht sphärisch symmetrisch. Deswegen ist es auch im Rahmen der ASA Näherung möglich, einen Erwartungwert von  $\vec{T}$  zu berechnen. Vergleichsrechnungen mit einer FLAPW Methode [83] (siehe Abbildung 9.10 in Abschnitt 9.4), bei der keine sphärische Näherung des Potentials gemacht wird, zeigen, dass die mit der vorliegenden LMTO-ASA Methode berechneten Werte zwar quantitativ leicht unterschiedlich von den entsprechenden FLAPW Werten sind, die qualitativen Trends werden jedoch richtig wiedergegeben.

## Kapitel 8

# Implementation der Erweiterungen der LDA

## 8.1 Orbital Polarization

### 8.1.1 Implementation

Der zusätzliche OP Term im Hamilton-Operator lautet (siehe Gleichung (4.15)):

$$\hat{H}_{\rm OP} = -\sum_{Rls} B_{Rls}(r) \langle L_z \rangle_{Rls} \hat{P}^+_{Rls} \hat{L}_z \hat{P}_{Rls} \quad . \tag{8.1}$$

Die Summation geht dabei über alle Atome<sup>1</sup> R und wahlweise über die Drehimpulse l = 2oder l = 3 oder über beide, sowie über die beiden Spinprojektionen. Zur Vereinfachung wird der Racah-Parameter für f Elektronen ebenfalls mit B bezeichnet. Die Unterscheidung erfolgt mit Hilfe des Index l. Für die Matrixelemente der Atomfunktionen mit dem Operator aus Gleichung (8.1) gilt<sup>2</sup>:

$$\langle \Phi_{Rlms}^{(1)} | \hat{H}_{OP} | \Phi_{R'l'm's'}^{(2)} \rangle = \\ - \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{ss'} \langle L_z \rangle_{Rls} \langle Z_{lm} | \hat{L}_z | Z_{lm'} \rangle \int B_{Rls}(r) \phi_{Rls}^{(1)} \phi_{Rls}^{(2)} r^2 dr \quad , \quad (8.2)$$

wobei *l* wiederum die Werte 2 oder 3 annehmen kann. Das Radialintegral wird im folgenden mit  $B_{Rls}^{(0),(1),(2)}$  abgekürzt, wobei der obere Index bestimmt, ob das Integral mit  $\phi^2$ ,  $\phi \dot{\phi}$  oder

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Diese Summe wurde bisher zur Vereinfachung unterdrückt

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Der hochgestellte Index <sup>(1)</sup> oder <sup>(2)</sup> soll dabei andeuten, dass es sich bei der entsprechenden Funktion entweder um  $\Phi$  oder um die Energieableitung  $\dot{\Phi}$  handeln kann.

 $\phi^2$ gebildet wird. Für die Matrixelemente des Drehimpuls<br/>operators mit den kubischen Harmonischen gilt:

$$\langle Z_{lm} | \hat{L}_z | Z_{lm'} \rangle = im' \delta_{-m,m'} \quad . \tag{8.3}$$

Damit erhält man für die Matrixelemente der LMTO Basisfunktionen mit dem OP Term im effektiven Hamilton-Operator:

$$\langle \chi^{\vec{k}}_{Rlms} | \hat{H}_{OP} | \chi^{\vec{k}}_{R'l'm's'} \rangle = im \langle L_z \rangle_{Rls} \left( \mathcal{A}^2 B^{(0)} + 2\mathcal{A}\mathcal{B}B^{(1)} + \mathcal{B}^2 B^{(2)} \right)_{Rls} \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{-m,m'} - im \langle L_z \rangle_{Rls} \left( \mathcal{A}\mathcal{D}B^{(0)} + [\mathcal{B}\mathcal{D} + \mathcal{A}\mathcal{C}]B^{(1)} + \mathcal{B}\mathcal{C}B^{(2)} \right)_{Rls} S^{\vec{k}}_{Rl-ms;R'l'm's'} + im' \langle L_z \rangle_{Rl's'} \left( \mathcal{A}\mathcal{D}B^{(0)} + [\mathcal{B}\mathcal{D} + \mathcal{A}\mathcal{C}]B^{(1)} + \mathcal{B}\mathcal{C}B^{(2)} \right)_{R'l's'} S^{\vec{k}}_{Rlms;R'l'-m's'} + \sum_{\substack{R''l''\\m''s''}} im'' \langle L_z \rangle_{R''l''s''} \left( \mathcal{D}^2 B^{(0)} + 2\mathcal{C}\mathcal{D}B^{(1)} + \mathcal{C}^2 B^{(2)} \right)_{R''l's''} \cdot S^{\vec{k}}_{Rlms;R''l''m''s''} S^{\vec{k}''l'',-m''s'',R'l'm's'}_{R''l''m's'} (8.4)$$

Gleichung 8.4 gilt für beliebige Werte von l, l' bzw. l'', wenn man vereinbart, dass die Racah-Parameter  $B_{Rls}^{(i)}$  nur für l = 2 oder l = 3 von Null verschieden sind.  $(\cdots)_{Rls}$  soll bedeuten, dass alle Größen in der Klammer die Indizes Rls besitzen.

In der Formulierung von Guo ist der Racah-Parameter nicht r-abhängig, und es ergibt sich:

$$B_{Rls}^{(0)} = B_{Rls} \tag{8.5}$$

$$B_{Rls}^{(1)} = 0 (8.6)$$

$$B_{Rls}^{(2)} = B_{Rls} \langle \dot{\phi}_{Rls} | \dot{\phi}_{Rls} \rangle \quad , \tag{8.7}$$

mit  $B_{Rls}$  berechnet analog zu Gleichung 4.16 oder im Falle von f Elektronen mit der entsprechenden Kombination aus Slater-Integralen für  $E^3$  (siehe 4.12).  $B^{(1)}$  verschwindet aufgrund der Orthogonalität von  $\phi$  und  $\dot{\phi}$ .

Die zusätzlichen Matrixelemente 8.4 wurden im Rahmen dieser Arbeit in das bestehende LMTO Programm implementiert. Dabei sind zwei Punkte noch besonders zu erwähnen.

 Die hier geschilderte Implementation ist nur korrekt, falls alle magnetischen Momente in die im Programm benutzte globale z-Achse zeigen. Ist dies nicht der Fall, müsste im OP Term anstatt der z-Komponente eigentlich die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Magnetisierungsrichtung verwendet werden. Die kubischen Harmonischen in den LMTO Basisfunktionen werden allerdings immer im globalen Koordinatensystem dargestellt. Zeigt die Magnetisierung also nicht in die globale z-Richtung, gilt Gleichung 8.3 nicht mehr, und die Form der Matrixelemente wird deutlich komplizierter,

102

#### 8.1. ORBITAL POLARIZATION

da man noch eine Transformation der Winkelfunktionen in das lokale Koordinatensystem berücksichtigen muss. Will man ein kollinear magnetisiertes System untersuchen, müssen daher die Basisvektoren des zugrundeliegenden Gitters so gewählt werden, dass die Magnetisierung in z-Richtung liegt. Eine Behandlung spinverkippter Systeme ist mit der gegenwärtigen Implementation der OP nicht möglich.

2. Bei einer Berechnung der Gesamtenergie mit OP müsste der zusätzliche Term 4.20 mitberücksichtigt werden. Auch dies ist zur Zeit noch nicht implementiert.

### 8.1.2 Testrechnungen

Um die Implementation der OP in das bestehende LMTO Programm zu testen, wurden die orbitalen Momente der ferromagnetischen Übergangsmetalle Fe, Co und Ni berechnet und mit Literaturwerten aus [64, 78, 80, 83] verglichen. Das Ergebnis ist in Tabelle 8.1 dargestellt. Wie man sieht, zeigen die berechneten Werte geringe Abweichungen voneinander,

	bcc-Fe		hcp-Co		fcc-Ni	
	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP
Eriksson <i>et al.</i> 1990 [64]	0.04	0.06	0.09	0.14	0.05	0.07
Trygg et al. 1995 [78]	0.05	0.08	0.08	0.12	0.05	0.07
Guo 1997 [80]	0.05	0.08	0.08	0.13	0.05	0.07
Komelj 2002 [83]	0.05	0.09	0.09	0.15	0.05	0.08
Diese Arbeit	0.05	0.08	0.08	0.13	0.05	0.07
Exp. (g-Faktor) $[110]$	0.09		0.15		0.05	
Exp. (XMCD) [7]	0.09		0.15			

Tabelle 8.1: Vergleich verschiedener Werte für die orbitalen Momente in bcc-Fe, hcp-Co und fcc-Ni, berechnet mit (Spalten OP) und ohne (Spalten SOC) OP, sowie einige experimentelle Werte.

was durch unterschiedliche Implementationen (siehe Abschnitt 4.4.3) und unterschiedliche Bandstrukturmethoden erklärt werden kann. Während in dieser sowie in der Arbeit von Eriksson *et al.* [64] eine LMTO-ASA Methode verwendet wurde, wurde bei Guo [80] eine vollrelativistische Mehrfachstreumethode, bei Trygg *et al.* eine Full-Potential LMTO und bei Komelj [83] eine *full-potential linearized-augmented-plane-wave* (FLAPW) Methode verwendet. In den "Full-Potential" Methoden wird keine Muffin-Tin bzw. ASA Näherung für das effektive Potential gemacht. Man erkennt, dass diese Full-Potential Behandlung keinen erkennbaren Vorteil für die orbitalen Momente in diesen Systemen ergibt. Die in dieser Arbeit berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den älteren Literaturwerten. Die Verwendung der OP führt im Falle von bcc-Fe und hcp-Co zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als bei einer reinen LDA Rechnung. Für fcc-Ni dagegen scheint der OP Term eher eine Verschlechterung zu bewirken. Die mit den verschiedenen Implementationsvarianten (siehe Abschnitt 4.4.3) berechneten Werte stimmen im Rahmen der hier angegeben Genauigkeit überein. Die Differenz zwischen diesen Werten beträgt einige  $10^{-3}\mu_{\rm B}$ .

### 8.2 LDA+U

### 8.2.1 Das LDA+U Potential (Teil 2)

In Abschnitt 4.5 wurde bei der Beschreibung der LDA+U Methode nicht darauf eingegangen, bezüglich welcher Basis die orbitale Dichtematrix  $n_{\gamma\gamma'}$  definiert ist. Es wurde nur angenommen, dass es sich dabei um lokalisierte atomartige Funktionen handelt. Natürlich kann die Kristallwellenfunktion in den Atomkugeln in verschiedene Basissätze entwickelt werden. Diese relative Willkür bei der Wahl der lokalisierten Basis ist neben der Unkenntnis der genauen Form des Doppelzählungsterms  $E_{dc}$  ein weiteres konzeptionelles Manko der LDA+U Methode. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die mit der LDA+U Methode erzielten Resultate für die relevanten Systeme nicht stark von der Wahl der lokalisierten Basis abhängen.

Im Rahmen einer LMTO Methode würde es sich natürlich anbieten, die Funktionen der TB-LMTO Basis als lokalisierte Funktionen für die LDA+U Methode zu verwenden. Da die im vorliegenden Programm verwendeten LMTO Basisfunktionen allerdings nicht orthogonal zueinander sind, müsste diese Nichtorthogonalität entsprechend berücksichtigt werden. In Rahmen dieser Arbeit erschien es daher einfacher, die Atomfunktionen  $\Phi$  und  $\dot{\Phi}$  als lokalisierte Basis zu verwenden. Die Implementation kann dann in starker Anlehnung an die in [95] beschriebene LDA+U Implementation in ein FLAPW Programm erfolgen. Es wird im Folgenden angenommen, dass nur für die d Elektronen LDA+U Korrekturen vorgenommen werden.

In der LMTO Methode können die Matrixelemente  $n_{mm'}^{Rss'}$  wie folgt geschrieben werden

#### 8.2. LDA + U

(siehe Abschnitt 5.5):

$$n_{mm'}^{Rss'} = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \left( c_{R2ms}^{j\vec{k}} c_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'} + c_{R2ms}^{j\vec{k}} d_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} + d_{R2ms}^{j\vec{k}} c_{R2m's'}^{j\vec{k}} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2ss'} + d_{R2ms}^{j\vec{k}} d_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} \right) \quad . \quad (8.8)$$

Es ist zu bemerken, dass die Summation über alle Atome (bzw. über alle Atome, für die ein U zur Beschreibung der lokalisierten Elektronen verwendet wird) bisher aus Gründen der besseren Lesbarkeit der Formeln unterdrückt wurde.  $\langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'}$  etc. bezeichnet die radialen Integrale der entsprechenden Atomfunktionen. Es ist zu beachten, dass  $\langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} \neq 0$  und  $\langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'} \neq 1$  für  $s \neq s'$ . Die Koeffizienten c und d können auch geschrieben werden als:

$$c_{R2ms}^{j\vec{k}} = \langle \Phi_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \quad , \quad d_{R2ms}^{j\vec{k}} = \frac{\langle \dot{\Phi}_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle}{\langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss}} \quad . \tag{8.9}$$

Die Dichtematrix lautet damit:

$$n_{mm'}^{Rss'} = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \left( \langle \Phi_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \langle \psi_{j\vec{k}} | \Phi_{R2m's'} \rangle \langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'} + \langle \Phi_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \langle \psi_{j\vec{k}} | \dot{\Phi}_{R2m's'} \rangle \frac{\langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'}}{\langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'}} + \langle \dot{\Phi}_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \langle \psi_{j\vec{k}} | \Phi_{R2m's'} \rangle \frac{\langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2ss'}}{\langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss}} + \langle \dot{\Phi}_{R2ms} | \psi_{j\vec{k}} \rangle \langle \psi_{j\vec{k}} | \dot{\Phi}_{R2m's'} \rangle \frac{\langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2ss'}}{\langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'}} \right) \quad . \quad (8.10)$$

Damit erhält man für den zweiten Faktor aus Gleichung (4.35):

$$\frac{\delta n_{mm'}^{Rss'}}{\delta \langle \psi_{j\vec{k}} |} = f_{j\vec{k}} \hat{P}_{mm'}^{R2ss'} |\psi_{j\vec{k}} \rangle \quad , \tag{8.11}$$

mit dem Projektionsoperator:

$$\hat{P}_{mm'}^{R2ss'} = |\Phi_{R2m's'}\rangle\langle\phi|\phi\rangle_{R2ss'}\langle\Phi_{R2ms}| + |\dot{\Phi}_{R2m's'}\rangle\frac{\langle\phi|\dot{\phi}\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss'}}\langle\Phi_{R2ms}| + |\Phi_{R2m's'}\rangle\frac{\langle\dot{\phi}|\phi\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss}}\langle\dot{\Phi}_{R2ms}| + |\dot{\Phi}_{R2m's'}\rangle\frac{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss}}\langle\dot{\Phi}_{R2ms}| \quad . \quad (8.12)$$

### 8.2.2 Die LDA+U Beiträge zur Hamilton-Matrix

Zunächst möchte ich noch einmal alle bislang abgeleiteten Formeln zusammenfassen. Die im Rahmen der LDA+U Methode zusätzlich entstehenden Beiträge zum effektiven Potential lauten:

$$V_{\rm LDA+U} = \sum_{Rmm'ss'} V_{mm'}^{Rss'} \hat{P}_{mm'}^{Rss'}$$
(8.13)

mit

$$V_{mm'}^{Rss'} = \delta_{ss'} \sum_{m''m'''s''} \langle mm'' | \frac{1}{r_{12}} | m'm''' \rangle n_{m''m'''}^{Rs''s''} - \sum_{m''m'''} \langle mm'' | \frac{1}{r_{12}} | m'''m' \rangle n_{m''m'''}^{Rs's} - \delta_{mm'} \delta_{ss'} \left( U(n^R - \frac{1}{2}) - J(n^{Rs} - \frac{1}{2}) \right) \quad . \quad (8.14)$$

$$\hat{P}_{mm'}^{R2ss'} = |\Phi_{R2m's'}\rangle\langle\phi|\phi\rangle_{R2ss'}\langle\Phi_{R2ms}| + |\dot{\Phi}_{R2m's'}\rangle\frac{\langle\phi|\phi\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2s's'}}\langle\Phi_{R2ms}| + |\Phi_{R2m's'}\rangle\frac{\dot{\langle\phi}|\phi\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss}}\langle\dot{\Phi}_{R2ms}| + |\dot{\Phi}_{R2m's'}\rangle\frac{\dot{\langle\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss'}}{\langle\dot{\phi}|\dot{\phi}\rangle_{R2ss}}\langle\dot{\Phi}_{R2ms}| \quad , \quad (8.15)$$

$$n_{mm'}^{Rss'} = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} \left( c_{R2ms}^{j\vec{k}} c_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'} + c_{R2ms}^{j\vec{k}} d_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} + d_{R2ms}^{j\vec{k}} c_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2ss'} + d_{R2ms}^{j\vec{k}} d_{R2m's'}^{j\vec{k}*} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} \right) \quad . \quad (8.16)$$

In (8.13) wurde jetzt die Summation über alle Atome explizit mitberücksichtigt, und es wurde angenommen (wie auch schon in dem vorangehenden Abschnitt), dass die LDA+U Energie nur die *d* Elektronen betrifft. Zur Implementation müssen also die Dichtematrixelemente aus Gleichung (8.16) und damit dann die Potentialmatrix aus Gleichung (8.14) berechnet werden. Dann muss die Wirkung des Projektionsoperators  $\hat{P}_{mm'}^{R2ss'}$  aus Gleichung (8.15) auf die LMTO Basisfunktion bestimmt, und die einzelnen Elemente müssen entsprechend der Summe in Gleichung (8.13) zur Hamilton-Matrix hinzuaddiert werden.

Für die Matrixelemente der Atomfunktionen mit dem Projektionsoperator  $\hat{P}_{mm'}^{R2ss'}$ ergibt sich:

$$\langle \Phi_{R_1 l_1 m_1 s_1} | \hat{P}_{mm'}^{Rss'} | \Phi_{R_2 l_2 m_2 s_2} \rangle = \underbrace{\langle \Phi_{R_1 l_1 m_1 s_1} | \Phi_{R2m's'} \rangle}_{\delta_{R_1 R} \delta_{l_1 2} \delta_{m_1 m'} \delta_{s_1 s'}} \langle \phi | \phi \rangle_{R2ss'} \underbrace{\langle \Phi_{R2ms} | \Phi_{R_2 l_2 m_2 s_2} \rangle}_{\delta_{R_2 R} \delta_{l_2 2} \delta_{m_2 m'} \delta_{s_2 s'}} \tag{8.17}$$

$$=\delta_{R_1R_2}\delta_{R_1R}\delta_{l_1l_2}\delta_{l_12}\delta_{m_1m'}\delta_{m_2m}\delta_{s_1s'}\delta_{s_2s}\langle\phi|\phi\rangle_{R_2s_2s_1}$$
(8.18)

8.2. LDA+U

und damit

$$\langle \Phi_{R_{1}l_{1}m_{1}s_{1}} | V_{\text{LDA}+\text{U}} | \Phi_{R_{2}l_{2}m_{2}s_{2}} \rangle = \sum_{Rmm'ss'} V_{mm'}^{Rss'} \delta_{R_{1}R_{2}} \delta_{R_{1}R} \delta_{l_{1}l_{2}} \delta_{l_{1}2} \delta_{m_{1}m'} \delta_{m_{2}m} \delta_{s_{1}s'} \delta_{s_{2}s} \langle \phi | \phi \rangle_{R_{2}s_{2}s_{1}}$$
(8.19)

$$= \delta_{R_1 R_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{l_1 2} V_{m_2 m_1}^{R_1 s_2 s_1} \langle \phi | \phi \rangle_{R^{2} s_2 s_1} \quad . \tag{8.20}$$

Für die anderen Matrixelemente erhält man in analoger Weise:

$$\langle \Phi_{R_1 l_1 m_1 s_1} | V_{\text{LDA}+\text{U}} | \dot{\Phi}_{R_2 l_2 m_2 s_2} \rangle = \delta_{R_1 R_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{l_1 2} V_{m_2 m_1}^{R_1 s_2 s_1} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R_2 s_2 s_1}$$
(8.21)

$$\langle \dot{\Phi}_{R_1 l_1 m_1 s_1} | V_{\text{LDA}+\text{U}} | \Phi_{R_2 l_2 m_2 s_2} \rangle = \delta_{R_1 R_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{l_1 2} V_{m_2 m_1}^{R_1 s_2 s_1} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R_2 s_2 s_1}$$
(8.22)

$$\langle \dot{\Phi}_{R_1 l_1 m_1 s_1} | V_{\text{LDA}+\text{U}} | \dot{\Phi}_{R_2 l_2 m_2 s_2} \rangle = \delta_{R_1 R_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{l_1 l_2} V_{m_2 m_1}^{R_1 s_2 s_1} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R_2 s_2 s_1} \quad . \tag{8.23}$$

Für die kompletten Kopf- und Schwanz-Anteile lauten die entsprechenden Formeln:

$$\langle \Phi_{Rlms}^{\mathrm{H}} | V_{\mathrm{LDA}+\mathrm{U}} | \Phi_{R'l'm's'}^{\mathrm{H}} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{l2} V_{m'm}^{Rs's} \left( \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{A}_{R2s'} \langle \phi | \phi \rangle_{R2s's} + \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{B}_{R2s'} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2s's} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{A}_{R2s'} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2s's} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{B}_{R2s'} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss'} \right)$$

$$(8.24)$$

$$\langle \Phi_{Rlms}^{\mathrm{H}} | V_{\mathrm{LDA}+\mathrm{U}} | \Phi_{R''l''m''s''}^{\mathrm{T}} \rangle = \delta_{RR''} \delta_{ll''} \delta_{l2} V_{m''m}^{Rs''s} \left( \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{D}_{R2s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R2s''s} + \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{C}_{R2s''} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2s''s} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{D}_{R2s''} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2s''s} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{C}_{R2s''} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss''} \right)$$

$$(8.25)$$

$$\langle \Phi_{R''l''m''s''}^{\mathrm{T}} | V_{\mathrm{LDA}+\mathrm{U}} | \Phi_{R'l'm's'}^{\mathrm{H}} \rangle = \delta_{R''R'} \delta_{l''l'} \delta_{l'2} V_{m'm''}^{R's's''} \left( \mathcal{D}_{R'2s''} \mathcal{A}_{R'2s'} \langle \phi | \phi \rangle_{R'2s's''} + \mathcal{D}_{R'2s''} \mathcal{B}_{R'2s'} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R'2s's''} + \mathcal{C}_{R'2s''} \mathcal{A}_{R'2s'} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R'2s's''} + \mathcal{C}_{R'2s''} \mathcal{B}_{R'2s'} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R'2s''s'} \right)$$

$$(8.26)$$

$$\langle \Phi_{R''l''m''s''}^{\mathrm{T}} | V_{\mathrm{LDA}+\mathrm{U}} | \Phi_{R''ls'''m''s''}^{\mathrm{T}} \rangle = \delta_{R''R'''} \delta_{l''l'''} \delta_{l''2} V_{m''m''}^{R''s'''s''} \left( \mathcal{D}_{R''2s''} \mathcal{D}_{R''2s'''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s''} + \mathcal{D}_{R''2s'''s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s''} + \mathcal{C}_{R''2s'''s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s''} + \mathcal{C}_{R''2s'''s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s''} + \mathcal{C}_{R''2s'''s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s''} \right) .$$

$$(8.27)$$

Die kompletten Matrixelemente der LMTO Basisfunktionen mit dem LDA+U Anteil

des Potentials lauten schließlich:

$$\langle \chi_{Rlms}^{k} | V_{LDA+U} | \chi_{R'l'm's'}^{k} \rangle = \delta_{RR'} \delta_{ll'} \delta_{l2} V_{m'm}^{Rs's} \left( \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{A}_{R2s'} \langle \phi | \phi \rangle_{R2s's} + \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{B}_{R2s'} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2s's} \right) + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{A}_{R2s'} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2s's} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{B}_{R2s'} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2ss'} \right) - \delta_{l2} \sum_{m''s''} V_{m''m}^{Rs''s} \left( \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{D}_{R2s''} \langle \phi | \phi \rangle_{R2s''s} + \mathcal{A}_{R2s} \mathcal{C}_{R2s''} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R2s''s} \right) + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{D}_{R2s''} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R2s''s} + \mathcal{B}_{R2s} \mathcal{C}_{R2s''} \langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle_{R2ss''} \right) S_{R2m''s'',R'l'm's'}^{\vec{k}} - \delta_{l'2} \sum_{m''s''} S_{Rlms,R'2m''s''}^{\vec{k}} V_{m'm''}^{R's's''} \left( \mathcal{D}_{R'2s''} \mathcal{A}_{R'2s'} \langle \phi | \phi \rangle_{R'2s's''} + \mathcal{D}_{R'2s''} \mathcal{B}_{R'2s'} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R'2s's''} \right) + \mathcal{C}_{R'2s''} \mathcal{A}_{R'2s'} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R'2s''s''} + \mathcal{C}_{R'2s''} \mathcal{B}_{R'2s'} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R'2s''s''} + \mathcal{D}_{R''2s''s''} \langle \dot{\phi} | \phi \rangle_{R''2s''s''} + \mathcal{C}_{R''2s''} \mathcal{D}_{R''2s'''s''} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle_{R''2s'''s''} + \mathcal{C}_{R''2s'''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s''s''} + \mathcal{D}_{R''2s'''s'''} \langle \phi | \phi \rangle_{R''2s'''s'''}$$

$$(8.28)$$

### 8.2.3 Übersicht über die Implementation

Um die LDA+U Methode in das bestehende Programm zu implementieren, mussten also folgende Veränderungen vorgenommen werden:

- Vor Beginn des Selbstkonsistenz-Zyklus: Berechnung der Slater-Parameter nach Gleichung (4.32) aus dem vorgegebenen U bzw. J und damit Berechnung und Speicherung der Matrixelemente aus Gleichung (4.28).
- 2. Berechnung der orbitalen Dichtematrix nach Gleichung (8.16) im Anschluss an jeden Iterationsschritt. Die Dichtematrix wird auch in einer Datei abgespeichert und kann dadurch als Startwert für eine weitere Rechnung verwendet werden. Liegt keine abgespeicherte Dichtematrix vor, so wird die Dichtematrix mit einer Konfiguration, die einer Gleichbesetzung aller Orbitale entspricht, initialisiert.
- 3. Aus der Dichtematrix und den Matrixelementen (4.28) wird die Potentialmatrix nach Gleichung (8.14) berechnet und abgespeichert.
- 4. Die LDA+U Beiträge nach Gleichung (8.28) werden zur Hamilton-Matrix addiert.
- 5. Die zusätzlichen Terme (4.48) werden zur Gesamtenergie addiert.
6. Es wurde auch ein Mixing der orbitalen Dichtematrix implementiert. Allerdings wurde dadurch keine nennenswerte Beschleunigung der Konvergenz erzielt. Allgemein wurde ein deutlich schlechteres Konvergenzverhalten bei Benutzung der LDA+U Methode im Vergleich zur reinen LDA beobachtet.

Es ist zu beachten, dass die LDA+U Methode zur Zeit lediglich für die Behandlung der dElektronen implementiert ist. Eine Behandlung von f Elektronensystemen im Rahmen der LDA+U Methode erfolgt prinzipiell völlig analog zu der Behandlung der d Elektronen (mit Ausnahme des anderen Zusammenhangs zwischen U und J und den Slater-Parametern, siehe (4.33)), ist in der vorliegenden Programmversion jedoch gegenwärtig nicht implementiert.

#### 8.2.4 Testrechnungen

#### NiO

Um die LDA+U Implementation zu testen, wurde zuerst eine Rechnung für NiO in der antiferromagnetischen AF-II Struktur [111] durchgeführt. Bei NiO handelt es sich um einen Mott-Hubbard Isolator. In LDA werden die Bandlücke und das magnetische Moment von NiO deutlich unterschätzt. NiO ist sozusagen der Prototyp für die Anwendung der LDA+U Methode und wurde daher schon in zahlreichen anderen Arbeiten untersucht [66,95,112]. Deswegen steht eine große Anzahl an Vergleichswerten zur Verfügung, was dieses System ebenfalls zu einem idealen Testsystem macht. Abbildung 8.1 zeigt die spinaufgelöste d Zustandsdichte der Ni Atome in NiO, jeweils mit reiner LDA und mit LDA+U berechnet. Dabei wurden in Anlehnung an die Literatur Werte von U = 8eV und J = 0.95eV für die freien Parameter der LDA+U Methode benutzt. Wie man sieht, führt die Behandlung im Rahmen der LDA+U Methode zu einer deutlichen Vergrößerung der Bandlücke im Vergleich zur reinen LDA. Auch die Austauschaufspaltung der Hauptpeaks in der dZustandsdichte wird dramatisch vergrößert, was zu einer deutlichen Erhöhung des magnetischen Moments führt.

In Tabelle 8.2 sind die in dieser Arbeit berechneten Werte für die Bandlücke sowie das magnetische Moment des Ni Atoms in NiO mit verschiedenen Literaturwerten verglichen. Wie man sieht, reihen sich die in dieser Arbeit berechneten Werte gut in die älteren Literaturwerte ein. Man erkennt allerdings auch, dass die mit unterschiedlichen Methoden und unterschiedlichen Programmen berechneten Werte relativ stark variieren. Dies ist auf die Freiheiten bei der LDA+U Implementation (Wahl der lokalisierten Basis), die Verwendung



Abbildung 8.1: Spinaufgelöste *d* Zustandsdichte der Ni Atome in NiO, berechnet mit reiner LDA (oberes Bild) und LDA+U (unteres Bild) mit U = 8eV und J = 0.95eV. Die Majoritäts-Spinzustände sind positiv aufgetragen, die Minoritäts-Spinzustände negativ.

	LD	А	LDA+U		
	$E_{\rm gap} \ [eV]$	$M_s \ [\mu_{\rm B}]$	$E_{\rm gap} \ [eV]$	$M_s \ [\mu_{\rm B}]$	
diese Arbeit	0.191	1.086	2.896	1.615	
Shick et al. [95]	0.41	1.187	3.38	1.687	
Bengone <i>et al.</i> [112]	0.1	0.95	4.1	1.83	
Anisimov et al. [66]	0.2	1.0	3.1	1.59	

Tabelle 8.2: Vergleich der berechneten Werte für die Bandlücke  $E_{\text{gap}}$  und das magnetische (Spin) Moment  $M_s$  von Ni in NiO, berechnet jeweils mit reiner LDA und mit LDA+U (U = 8eV, J = 0.95eV), mit verschiedenen Literaturwerten.

#### 8.2. LDA + U

tuell waarshieden en Verwaarsen and

unterschiedlicher Bandstrukturmethoden und eventuell verschiedener Konvergenzparameter zurückzuführen. In [66] wurde wie in dieser Arbeit eine LMTO-ASA Methode verwendet, in [95] eine FLAPW und in [112] eine *projector-augmented-wave* (PAW) Methode.

#### Testrechnung in Kombination mit Spin-Bahn Kopplung

Während für die übliche LDA+U Methode unter Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung reichlich Vergleichswerte zur Verfügung stehen, existieren zur Zeit nur sehr wenige Veröffentlichungen, die die LDA+U Methode in Verbindung mit Spin-Bahn Kopplung anwenden. In einer dieser Arbeiten [88] wurde der Einfluss des Hubbard U Parameters auf die magneto-kristalline Anisotropie-Energie in den kubischen Übergangsmetallen Fe und Ni untersucht. Da jedoch die Anisotropie-Energie insbesondere von Ni sehr empfindlich von den verschiedensten Details der Rechnung abhängig ist, wurde als Testrechnung der vorliegenden Implementation lediglich eine Vergleichsrechnung für das bcc-Fe System durchgeführt. Der LDA Wert für die magneto-kristalline Anisotropie-Energie in bcc-Fe beträgt ca.  $0.5 \mu eV$ (siehe z.B. [113] und die dort angegebenen Referenzen). Dieser Wert wird auch in [88] angegeben und konnte ebenfalls mit dem vorliegenden LMTO Programm bestätigt werden. In [88] konnte mit der LDA+U Methode und den Werten U = 1.2eV und J = 0.8eV der experimentelle Wert der Anisotropie-Energie von  $1.4 \mu eV$  reproduziert werden. Mit der in dieser Arbeit implementierten LDA+U Version ergab sich bei Verwendung derselben Werte für U und J eine Anisotropie-Energie von  $1.687 \mu eV$ . Angesichts der Tatsache, das diese Werte mit zwei unterschiedlichen Programmen und unterschiedlichen Bandstrukturmethoden (in [88] wurde eine Full-Potential LMTO Methode verwendet) erzielt wurden, und angesichts der Empfindlichkeit der Anisotropie-Energie auf die verschiedensten Faktoren, kann die Übereinstimmung der beiden Werte  $(1.4\mu eV \text{ und } 1.7\mu eV)$  als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden.

# Teil III

# Untersuchung niedrigdimensionaler magnetischer Systeme

## Kapitel 9

## Das Co/Pt Multilagensystem

## 9.1 Motivation

Das Multilagensystem Co/Pt ist insbesondere interessant für Anwendungen in der magnetooptischen Datenspeicherung. Dabei wird die magnetisch gespeicherte Information unter Ausnutzung des magneto-optischen Kerr-Effektes [39] optisch ausgelesen. Zwei Eigenschaften sind dabei besonders wichtig. Zum Einen tritt im Multilagensystem Co/Pt das Phänomen der senkrechten Anisotropie auf [1]. Das bedeutet, dass für bestimmte Co Schichtdicken (u.a. abhängig von den genauen Grenzflächeneigenschaften) die leichte Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche steht, was eine notwendige Voraussetzung für das Auslesen mit Hilfe des polaren Kerr-Effektes ist. Zum Anderen besitzt dieses System einen relativ großen Kerr-Winkel im nahen UV-Bereich [114], was ebenfalls sehr wichtig für die optische Detektion ist. Dabei spielt die induzierte Spinpolarisation im Pt eine entscheidende Rolle. Aufgrund der ungefüllten d Schale in den Pt Atomen ist die durch die Co Schicht induzierte Magnetisierung im Pt relativ hoch, und daher tragen die Pt Atome wegen der starken Spin-Bahn Kopplung entscheidend zu den magneto-optischen Eigenschaften des Systems bei [115].

Interessant ist dabei nicht nur das gesamte magnetische Moment aller Pt Atome, sondern auch der explizite Verlauf der Magnetisierung innerhalb der Pt Schicht. Allerdings ist es sehr schwierig, experimentelle Informationen über das Magnetisierungsprofil innerhalb der Pt Schicht zu erhalten. Dazu ist es einerseits nötig, das magnetische Signal der Pt Atome von denen der Co Atome zu trennen, andererseits muss man irgendwie eine lagenabhängige Information erhalten. In den frühen Arbeiten [108] wurde dazu einfach das mittlere magnetische Moment pro Pt Atom in Co/Pt Multilagensystemen mit verschiedener Dicke der Pt Schicht mit Hilfe der XMCD Summenregeln gemessen. Unter der Annahme, dass die induzierte Magnetisierung nur von der Entfernung zur Co/Pt Grenzfläche abhängt und nicht von der Dicke der gesamten Pt Schicht, kann daraus der Magnetisierungsverlauf für beliebige Schichtdicken rekonstruiert werden. Diese Methode wurde in neueren Arbeiten auch noch zur Bestimmung des Magnetisierungsprofils in Fe/Pd [116] und Ni/Pt [117] Multilagensystemen verwendet. Außerdem wurde noch versucht [118], einzelne Pt Lagen durch Ir Schichten zu ersetzen. Aus Messungen an 5d Verunreinigungen in Fe [51] weiß man, dass in diesem Fall das induzierte Moment in den Ir Atomen in etwa gleich dem des im Periodensystem benachbarten Pt ist. Falls dies auch für Schichtsysteme gültig ist, kann das Ir aufgrund seiner unterschiedlichen Kantenenergie als Sonde für die Magnetisierung einer bestimmten Schicht eingesetzt werden und so das Magnetisierungsprofil bestimmt werden. Die Elementselektivität der XMCD Methode wird dabei in eine Lagenselektivität umgewandelt. Allerdings ist dazu die Herstellung einer Vielzahl verschiedener Proben mit möglichst gut definierten Grenzflächen nötig.

Aufgrund des hohen Aufwandes und der indirekten Art der Messung bei den oben geschilderten Methoden wurden in jüngster Zeit andere Messmethoden entwickelt, die eine direkte Messung des Magnetisierungsprofils einer einzigen Probe erlauben. Eine Möglichkeit hierfür besteht in der Messung von sogenannten "magnetic crystal-truncaton rods" [119], d.h. der Messung der aufgrund des Symmetriebruchs an einer Grenzfläche resonant gestreuten Röntgenintensität zwischen zwei Bragg-Peaks. Das Asymmetrieverhältnis, d.h. der Unterschied der gestreuten Intensitäten bei Magnetisierung parallel bzw. antiparallel zum einfallenden zirkular polarisierten Röntgenlicht, hängt vom magnetischen Beitrag zur resonanten Streuamplitude ab. Nimmt man an, dass dieser Beitrag proportional zum atomaren magnetischen Moment ist, so kann der Verlauf des Asymmetrieverhältnisses entlang eines "crystal-truncation rods" für verschiedene Magnetisierungsprofile berechnet und mit dem experimentellen Verlauf verglichen werden. Auf diese Weise lässt sich das Magnetisierungsprofil elementspezifisch bestimmen. Auf sehr ähnliche Weise lässt sich das Magnetisierungsprofil auch durch Messung des Asymmetrieverhältnisses der resonanten Reflektivität bestimmen [120]. Auch dabei wird angenommen, dass der magnetische Anteil der resonanten Streuamplitude proportional zum atomaren magnetischen Moment ist. In [121] wurde jedoch gezeigt, dass diese Annahme nicht unbedingt erfüllt sein muss.

Aufgrund der Unsicherheiten in der experimentellen Analyse ist ein Vergleich der Messergebnisse mit theoretischen *ab initio* Rechnungen sehr wichtig, um die Gültigkeit der in der experimentellen Analyse gemachten Annahmen zu überprüfen. Allerdings wird dieser Vergleich durch Effekte wie z.B. Grenzflächenrauhigkeit oder Interdiffusion in den realen Proben erschwert, und auch die Vorhersagekraft der theoretischen Methoden ist aufgrund der verwendeten Näherungen (z.B. LDA, ASA, etc.) kritisch zu hinterfragen. Werden die XMCD Summenregeln zur Bestimmung der magnetischen Momente verwendet, so erhebt sich natürlich auch die Frage nach der Gültigkeit dieser Summenregeln an inneren Grenzflächen oder freien Oberflächen. In [122] wurde z.B. mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen gezeigt, dass die Spin-Summenregel an der Oberfläche der 3*d* Übergangsmetalle Fe, Co und Ni nur annähernd erfüllt ist und dass insbesondere der magnetische Dipolterm in diesem Fall nicht vernachlässigt werden kann. In diesem Kapitel werden ähnliche Tests der Summenregeln für die induzierten Pt Momente an einer Co/Pt Grenzfläche durchgeführt. Außerdem wird das berechnete Magnetisierungsprofil mit experimentellen Ergebnissen aus [120, 123] verglichen. Darüberhinaus wird die Annahme überprüft, nach der das induzierte Pt Moment nur vom Abstand zur Grenzfläche und nicht von der gesamten Pt Schichtdicke abhängt.

## 9.2 Testrechnungen

In dem in dieser Arbeit verwendeten LMTO Bandstrukturprogramm zur Lösung der effektiven Einteilchengleichung (Kohn-Sham Gleichung) werden immer periodische Randbedingungen vorausgesetzt. Deswegen ist es nicht möglich, eine tatsächliche Co/Pt Grenzfläche zu behandeln. Stattdessen werden sogenannte "Superzellen" verwendet, d.h. eine unendlich fortgesetzte Abfolge von Strukturelementen, welche die zu untersuchende Struktur enthalten, und die so groß gewählt werden müssen, dass sich die einzelnen Elemente nicht gegenseitig beeinflussen. Angewandt auf die Untersuchung der Co/Pt Grenzfläche bedeutet dies, dass tatsächlich Co/Pt Multilagensysteme untersucht werden, wobei die Dicken der Co bzw. Pt Schichten so groß gewählt werden müssen, dass eine weitere Vergrößerung der entsprechenden Schichtdicken keine signifikante Veränderung mehr in den Resultaten bewirkt.

Außerdem wird das Eigenwertproblem (5.2) tatsächlich nur für eine endliche Anzahl von Wellenvektoren  $\vec{k}$  gelöst. Die zugrundeliegende Bandstruktur wird also nur auf einem mehr oder weniger dichten  $\vec{k}$ -Punkt Netz abgetastet. Deswegen muss ebenfalls getestet werden, ob das zur Beschreibung des untersuchten Kristalls verwendete Stützstellennetz dicht genug gewählt wurde und sich bei einer weiteren Erhöhung der Anzahl der Stützstellen keine Veränderung der erhaltenen Resultate mehr ergibt. Zur Theorie und Technik dieser sogenannten  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz siehe [17, 37].

### 9.2.1 Variation der Schichtdicken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schichtsysteme aus M Monolagen Co und N Monolagen Pt untersucht, mit M = 1, 2, 3, 4 und N = 3, 7, 9, 13, 17 (allerdings nicht in allen möglichen Kombinationen). Die Superzelle bestand bei allen durchgeführten Rechnungen aus perfekten (111) Ebenen, die entsprechend der fcc Stapelabfolge ABCABC...angeordnet waren. Bei den Rechnungen mit M = 2, N = 3 sowie M = 2, N = 9 wurde jeweils ein Stapelfehler zwischen den beiden Co Monolagen eingebaut. Der Nächste-Nachbar Abstand innerhalb der Ebenen wurde fixiert auf den entsprechenden Abstand in fcc-Pt (2.77Å). Der Abstand zwischen den Ebenen wurde im Fall zweier Co Ebenen auf den entsprechenden Abstand in hcp-Co (2.04Å), im Fall zweier Pt Ebenen auf den entprechenden Abstand in fcc-Pt (2.26Å) und zwischen einer Co und einer Pt Ebene auf den Mittelwert dieser beiden Abstände festgelegt. Es wurden keinerlei strukturelle Relaxationen berücksichtigt. Testrechnungen unter Verwendung einer FLAPW Methode zeigten jedoch [83], dass der Einfluss struktureller Relaxationen auf das Magnetisierungsprofil innerhalb der Pt Schicht äußerst gering ist. Wenn nicht anders angegeben, stand die Magnetisierung bei allen Systemen senkrecht zur Co/Pt Grenzfläche. Alle Rechnungen wurden (wenn nicht anders angegeben) mit der Parametrisierung [60] der LDA unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung durchgeführt.

In den Abbildungen 9.1–9.3 sind die berechneten Magnetisierungsprofile (Spinmoment und orbitales Moment) für Co/Pt Multilagensysteme mit verschiedenen Schichtdicken dargestellt. Aus Abbildung 9.1 und 9.2 ist ersichtlich, dass sich das Magnetisierungsprofil auf der Pt Seite der Co/Pt Grenzfläche schon ab einer Dicke der Co Schicht von zwei Monolagen nicht mehr signifikant verändert. Wie aus Abbildung 9.1 erkennbar, verändert sich das magnetische Moment der Co Lage direkt an der Grenzfläche beim Übergang von einer zwei Monolagen dicken Co Schicht zu einer drei Monolagen dicken Co Schicht zwar noch ein wenig, das Magnetisierungsprofil in der Pt Schicht zeigt dabei allerdings keine erkennbare Veränderung. Interessiert man sich lediglich für das Magnetisierungsprofil in der Pt Schicht, ist also eine Dicke von zwei Monolagen für die Co Schicht bereits ausreichend. Aus Abbildung 9.3 sieht man, dass für die Multilagensysteme mit perfekter fcc Stapelfolge mit M = 2, N = 7 bzw. 13 und M = 4, N = 17 kein Unterschied im Magnetisierungsprofil erne Pt Schicht erkennbar ist. Für die sehr dünne Pt Schicht aus 3 Monolagen ergibt sich eine durchgehende Magnetisierung der Pt Schicht mit etwas erhöhten magnetischen Mo-

### 9.2. TESTRECHNUNGEN



Abbildung 9.1: Lagenabhängige magnetische Momente in Co/Pt Multilagensystemen mit verschiedenen Schichtdicken. PSfrag replacements



Abbildung 9.2: Lagenabhängige magnetische Momente in der Pt Schicht in Co/Pt Multilagensystemen mit verschiedenen Schichtdicken.



Abbildung 9.3: Lagenabhängige magnetische Momente in der Pt Schicht in Co/Pt Multilagensystemen mit verschiedenen Schichtdicken.

menten. Man erkennt auch, dass eine veränderte Stapelfolge wie beim Schichtsystem mit M = 2, N = 9 einen spürbaren Einfluss auf das Magnetisierungsprofil hat, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde. Im Folgenden werden nur Schichtsysteme untersucht, deren Gesamtzahl an Monolagen ein Vielfaches von drei ist, so dass sich eine perfekte fcc Stapelfolge über das gesamte Schichtsystem hinweg realisieren läßt. In diesem Fall ist, wie aus Abbildung 9.3 ersichtlich, eine Pt Schichtdicke von 7 Monolagen ausreichend. Für kleinere Pt Schichtdicken fällt die Magnetisierung in der Mitte der Pt Schicht nicht ganz auf Null ab.

Außerdem wurde noch überprüft, ob die Orientierung der Magnetisierung senkrecht oder parallel zur Grenzfläche einen spürbaren Einfluss auf das Magnetisierungsprofil in der Pt Schicht hat. In dem Experiment [120], bei dem das Magnetisierungsprofil des Pt an einer Co/Pt Grenzfläche mittels Reflektivitätsmessungen bestimmt wurde, lag die Magnetisierung aufgrund der verwendten Co Schichtdicke parallel zur Grenzfläche, ebenso wie in den Arbeiten [119, 123]. In den Arbeiten [108, 118] stand die Magnetisierung dagegen senkrecht dazu. Für die theoretische Berechnung ist es aufgrund der höheren Symmetrie vorteilhafter, die Magnetisierung senkrecht zur Grenzfläche zu wählen, außerdem gilt Gleichung (3.30), die zur Berechnung der Röntgenabsorptionskoeffizienten benutzt wird, streng



Abbildung 9.4: Magnetisierungsprofil in der Pt Schicht eines Multilagensystems, bestehend aus 2 Monolagen Co und 13 Monolagen Pt für Magnetisierung parallel und senkrecht zur Co/Pt Grenzfläche.

genommen nur für Lichtausbreitung entlang einer mindestens dreizähligen Rotationsachse, was für Magnetisierung parallel zur Grenzfläche nicht mehr gegeben ist. In Abbildung 9.4 ist das Magnetisierungsprofil in der Pt Schicht eines Multilagensystems aus 2 Monolagen Co und 13 Monolagen Pt jeweils mit parallel und senkrecht zur Grenzfläche orientierter Magnetisierung dargestellt. Man erkennt, dass die magnetischen Momente in den ersten beiden Pt Monolagen für die beiden Fälle leicht unterschiedlich sind. Der Unterschied ist jedoch nicht sehr groß.

## 9.2.2 $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt, ist eine Dicke der Co Schicht von 2 Monolagen und eine Dicke der Pt Schicht von 7 Monolagen ausreichend, um die Eigenschaften der Co/Pt Grenzfläche zu untersuchen. Im Folgenden werden daher hauptsächlich Ergebnisse für die Co/Pt Multilagensysteme mit M = 2, N = 7 sowie M = 2, N = 13 diskutiert. In Abbildung 9.5 ist das Konvergenzverhalten der magnetischen Momente der ersten drei Pt Monolagen (in den Abbildungen 9.1–9.4 mit Pt1–Pt3 bezeichnet) in diesen beiden Multilagensystemen in Abhängigkeit von der Anzahl der Stützstellen des  $\vec{k}$ -Punkt Netzes



Abbildung 9.5: Konvergenzverhalten des magnetischen Momentes der Pt Atome in den ersten drei Monolagen der Pt Schicht für die Co/Pt Multilagensysteme mit M = 2, N = 7 und M = 2, N = 13. Oben: Pt1; Mitte: Pt2; unten: Pt3. Zur Bedeutung von  $N_k$  siehe Text.

#### 9.3. DAS MAGNETISIERUNGSPROFIL



Abbildung 9.6: Vergeich des berechneten Magnetisierungsprofils der Pt Schicht (Magnetisierung parallel zur Grenzfläche) mit experimentellen Daten aus [120] und [123].

dargestellt.  $N_k$  ist dabei die Anzahl der Unterteilungen des  $\vec{k}$ -Punkt Netzes in den reziproken Raumrichtungen parallel zur Grenzfläche. Die Unterteilungen für die dazu senkrechte Richtung wurden entspreched der jeweiligen Schichtdicke so gewählt, dass die Dichte des  $\vec{k}$ -Punkt Netzes in allen drei reziproken Raumrichtungen in etwa gleich war. Wie man sieht, ist das Konvergenzverhalten für beide Systeme sehr ähnlich. Aus Abbildung 9.5 lässt sich außerdem eine Genauigkeit der magnetischen Momente von  $\pm 0.002\mu_{\rm B}$  für die erste Monolage (Pt1) bis  $\pm 0.005\mu_{\rm B}$  für die dritte Monolage (Pt3) abschätzen. Dies schließt jedoch die systematischen Fehler aufgrund von LDA, ASA, etc. nicht mit ein. Entsprechende Konvergenzuntersuchungen wurden für alle in diesem Kapitel präsentierten Resultate durchgeführt. Die Genauigkeit aufgrund der  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz war dabei immer besser als  $\pm 0.01\mu_{\rm B}$ .

## 9.3 Das Magnetisierungsprofil

In Abbildung 9.6 ist das in dieser Arbeit berechnete Magnetisierungsprofil im Pt an einer Co/Pt Grenzfläche für Magnetisierung parallel zur Grenzfläche zusammen mit experimen-

tellen Daten aus [120] und [123] dargestellt. In [120] wurde das Asymmetrieverhältnis der resonanten Reflektivität an einer Co/Pt Grenzfläche gemessen und mit Hilfe eines modifizierten Parratt Algorithmus modelliert. Dabei wird die Pt Schicht gedanklich in 0.1nm breite Streifen zerlegt und jedem Streifen ein bestimmter Wert der magneto-optischen Konstanten zugewiesen. Mit Hilfe des Parratt Formalismus lässt sich daraus dann das zu erwartende Asymmetrieverhältnis, d.h. der Unterschied in der reflektierten Intensität von zirkular polarisiertem Licht bei paralleler bzw. antiparalleler Stellung der Magnetisierung relativ zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes, berechnen. Das berechnete Asymmetrieverhältnis wird dann mit dem gemessenen verglichen, und die magneto-optischen Konstanten der einzelnen Streifen werden so lange variiert, bis sich eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Asymmetrieverhältnis ergibt. Unter der Annahme, dass der magnetische Teil der optischen Konstanten proportional zur Magnetisierung ist, ergibt sich daraus das Magnetisierungsprofil der Pt Schicht. Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist diese Annahme durchaus fragwürdig. In [121] wurde gezeigt, dass diese Annahme für den Fall eines  $Co_x Pt_{1-x}$  Legierungssystems nicht gültig ist. Außerdem ist nicht klar, ob die gedankliche Zerteilung der Pt Schicht in Streifen mit einer Breite, die geringer ist als die einer einzelnen atomaren Monolage, vernünftig ist. In Anbetracht dieser Unsicherheiten sowie der Tatsache, dass die in [120] untersuchten Proben eine Grenzflächenrauhigkeit von 0.7nm aufwiesen, kann der Vergleich zwischen dem in dieser Arbeit für eine ideale Grenzfläche berechneten Magnetisierungprofil mit dem in [120] angegebenen Profil als durchaus zufriedenstellend betrachtet werden.

In [123] wurde dagegen darauf geachtet, sehr gut definierte Grenzflächen zu präparieren. Das Magnetisierungsprofil wurde dann über die Messung des Asymmetrieverhältnisses der "crystal-truncation rods" bestimmt. Dabei wurde bei der Rekonstruktion des gemessenen Asymmetrieverhältnisses auch immer nur ein Wert der optischen Konstanten pro Monolage verwendet. Das Magnetisierungsprofil, das sich wiederum unter der Annahme einer linearen Beziehung zwischen dem magnetischen Teil der optischen Konstanten und der Magnetisierung ergibt, wurde ebenfalls in Abbildung 9.6 aufgetragen. Die Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten, insbesondere bezüglich der Zerfallslänge der Magnetisierung in die Pt Schicht hinein, ist deutlich besser als im Falle von [120]. Für die Zukunft wäre allerdings eine direkte Berechnung der magneto-optischen Konstanten für jede Monolage wünschenswert, um einen direkteren Vergleich mit den experimentellen Resultaten zu ermöglichen.

In den älteren Arbeiten [108, 118], bei denen das gesamte magnetische Moment der



Abbildung 9.7: Magnetisierungsprofil (nur Spinmoment) des Co/Pt Multilagensystems mit M = 2, N = 13 mit (gestreifte Balken) und ohne (schwarze Balken) Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung, sowie das entsprechende Magnetisierungsprofil bei Substitution der drei innersten Pt Lagen durch Ir (weiße Balken). Das kleine Bild zeigt eine vergrößerte Darstellung für die inneren Schichten.

Pt Atome in Co/Pt Multilagensystemen mit verschiedenen Pt Schichtdicken mit Hilfe der XMCD Technik bestimmt wurde, wurde für Dicken der Pt Schicht größer als etwa 13Å (entsprechend etwa 6 Monolagen) ein konstanter Wert des magnetischen Momentes von ca.  $0.6\mu_{\rm B}$  gefunden. Dies war im Widerspruch zu theoretischen Berechnungen in [118], die eine messbare Abnahme des Gesamtmomentes für Dicken der Pt Schicht größer als 7 Monolagen aufgrund von antiparallel orientierten Momenten der Pt Atome im Inneren der Schicht vorhersagten. Um diese antiparallel zur Gesamtmagnetisierung orientierten Pt Momente experimentell nachzuweisen, wurden in [118] auch Schichtsysteme untersucht, bei denen die inneren Pt Lagen durch Ir Lagen ersetzt wurden. Wie bereits in Abschnitt 9.1 erwähnt wurde, zeigen die im Periodensystem benachbarten Elemente Pt und Ir im Falle von 5dVerunreinigungen in Fe eine sehr ähnliche Polarisierbarkeit [51]. Die Messungen an den Co/Pt/Ir Schichtsystemen ergaben jedoch ein parallel zur Gesamtmagnetisierung orientiertes Moment der Ir Atome von ca.  $0.03\mu_{\rm B}$ . Um diesen vermeintlichen Widerspruch zwischen Experiment und Theorie näher zu untersuchen, wurden die entsprechenden Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wiederholt. Abbildung 9.7 zeigt das berechnete Magnetisierungsprofil (nur Spinmoment) für ein Co/Pt Schichtsystem mit M = 2, N = 13, berechnet jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung. Man sieht, dass sich bei Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung eine deutliche negative Polarisation im Innern der Pt Schicht ergibt, in Übereinstimmung mit der Rechnung in [118]. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung gehen diese Momente jedoch nahezu auf Null zurück, so dass kein messbarer Beitrag zum Gesamtmoment entsteht, in Übereinstimung mit den Messungen in [118]. Das gesamte Spinmoment der Pt Atome beträgt  $0.66\mu_B$ , was in etwa dem in [118] angegebenen Wert von  $0.6\mu_{\rm B}$  entspricht. Zusätzlich wurde noch eine Rechnung zum Co/Pt/Ir Schichtsystem durchgeführt, bei der die drei innersten Pt Monolagen durch Ir ersetzt wurden, analog zum Experiment in [118]. Wie aus Abbildung 9.7 ersichtlich, ergibt sich in diesem Fall eine positive Magnetisierung der Ir Schicht, wiederum in Übereinstimmung mit [118]. Die Größe der Ir Momente ist jedoch um etwa einen Faktor 6 geringer als in [118] und wäre mit Hilfe der XMCD Technik nicht detektierbar. Diese quantitative Diskrepanz kann eventuell durch nicht perfekte Grenzflächen in den realen Proben erklärt werden. Festzuhalten bleibt jedoch, dass der scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Experiment auf die Vernachlässigung der Spin-Bahn Kopplung zurückzuführen ist und sich bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung keine wesentlichen Differenzen zwischen Theorie und Experiment mehr ergeben.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen kann bei einer ab-

#### 9.4. SUMMENREGELN

Monolage	Pt1	Pt2	Pt3	$Pt4 - \infty$
magnetisches Moment	0.260	0.100	0.025	0.000

Tabelle 9.1: Tabelle der induzierten magnetischen Momente (in  $\mu_{\rm B}$ ) an einer Co/Pt Grenzfläche mit senkrechter Magnetisierung.

geschätzten Genauigkeit von  $\pm 0.005\mu_{\rm B}$  das in Tabelle 9.1 angegebene Magnetisierungsprofil der Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche angegeben werden. Versucht man daraus unter der Annahme, dass das von den Co Atomen einer Grenzfläche induzierte Pt Moment nur von der Entfernung zur Grenzfläche und nicht von der gesamten Pt Schichtdicke abhängig ist, das Magnetisierungsprofil für eine 3 Monolagen dicke Pt Schicht abzuleiten, und berücksichtigt man dabei die Tatsache, dass die Pt Atome im "Einflussbereich" zweier Grenzflächen liegen, so ergeben sich bei Annahme einer linearen Superposition der Effekte beider Grenzlächen für die magnetischen Momente der beiden äußeren Monolagen ein Wert von 0.285 $\mu_{\rm B}$  und für die mittlere Lage ein Wert von 0.200 $\mu_{\rm B}$ . Die *ab initio* Rechnung für ein Co/Pt Multilagensystem mit M = 2, N = 3 ergibt magnetische Momente von 0.305 $\mu_{\rm B}$ und 0.215 $\mu_{\rm B}$  für die äußeren bzw. die innere Monolage. Es sieht also so aus, als ob die in Abschnitt 9.1 geschilderte Methode zur Bestimmung des Magnetisierungsprofils mittels XMCD Messungen an Multilagensystemen mit verschiedenen Schichtdicken durchaus zu sinnvollen Ergebnissen führen kann, wenngleich auch die Genauigkeit der mit dieser Methode bestimmten Momente nicht überschätzt werden darf.

### 9.4 Summenregeln

Werden die magnetischen Spin- und Bahnmomente von Multilagensystemen mit Hilfe der XMCD Summenregeln (3.42) bestimmt, so stellt sich die Frage nach der Gültigkeit dieser Summenregeln in solchen Systemen mit eingeschränkter Symmetrie. In [122] wurde gezeigt, dass die Summenregeln an den *freien* Oberflächen der 3*d* Übergangsmetalle Fe, Co und Ni nur sehr eingeschränkt gültig sind. Für eine Ni Oberfläche ergibt die Anwendung der Spin Summenregel z.B. eine Abweichung von 50% vom tatsächlichen Wert des Spinmomentes. Ebenso wurde in [122] gezeigt, dass der magnetische Dipolterm aufgrund der gebrochenen kubischen Symmetrie an der Oberfläche nicht vernachlässigt werden kann. Daraus ergibt sich natürlich sofort die Frage, wie gut die Summenregeln für den hier untersuchten Fall *innerer* Grenzflächen erfüllt sind.



Abbildung 9.8: Test der orbitalen Summenregel für die Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche. Kleine gefüllte Kreise: direkt berechnetes orbitales Moment (alle Drehimpulsbeiträge). Große offene Kreise: d Anteil des direkt berechneten orbitalen Momentes. Offene Dreiecke: aus der orbitalen Summenregel berechnetes orbitales Moment (nur d Anteile der Spektren berücksichtigt).

Um dies zu untersuchen, wurden die XMCD Spektren für die  $L_{2/3}$  Kanten der Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche, wie in Kapitel 7 beschrieben, lagenabhängig berechnet. Dann wurden mit Hilfe der berechneten XMCD Spektren die Summenregeln (3.42) ausgewertet und die daraus erhaltenen Bahn- und Spinmomente mit den entsprechenden direkt berechneten Werten verglichen. Für die Auswertung der Spin Summenregel wurde auch der Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  des magnetischen Dipoloperators berechnet und die Werte des Spinmomentes, die sich jeweils bei Vernachlässigung und bei Berücksichtigung dieses Terms in der Spin-Summenregel ergeben, miteinander verglichen. Da bei der Herleitung der Summenregeln, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, nur Dipolübergänge aus den 2p Rumpfzuständen in den d Teil des Valenzbandes berücksichtigt werden, wurden bei der Auswertung der Summenregeln in dieser Arbeit auch nur die entsprechenden Anteile in den Wellenfunktionen berücksichtigt. Die Summenregeln liefern daher auch nur Werte für den entsprechenden d Anteil des Spin- bzw. Bahnmomentes. Deswegen wurde auch überprüft, wie stark dieser d Anteil der magnetischen Momente vom Gesamtwert aller Drehimpulsbeiträge abweicht.

Abbildung 9.8 zeigt die Resultate für das orbitale magnetische Moment. Wie man sieht,



Abbildung 9.9: Test der Spin-Summenregel für die Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche. Kleine gefüllte Kreise: direkt berechnetes Spinmoment (alle Drehimpulsbeiträge). Große offene Kreise: d Anteil des direkt berechneten Spinmomentes. Offene Dreiecke: aus der Summenregel berechnetes Spinmoment (nur d Anteile der Spektren berücksichtigt) unter Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Terms. Offene Quadrate: aus der Summenregel berechnetes Spinmoment (nur d Anteile der Spektren berücksichtigt) unter Vernachlässigung des  $\langle T_z \rangle$  Terms.

sind die p Beiträge zum orbitalen Moment vernachlässigbar klein<sup>1</sup>. Die Abweichung zwischen den aus der Summenregel berechneten orbitalen Momenten und den tatsächlichen (direkt berechneten) Werten beträgt etwa 20%.

Abbildung 9.9 zeigt die entsprechenden Resultate für das Spinmoment. In diesem Fall ist das gesamte Spinmoment um etwa 7-9% kleiner als der reine d Anteil. Die s und pZustände geben also einen negativen Beitrag zum Spinmoment. Die Abweichung zwischen dem d Anteil des Spinmomentes und dem unter Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Termes aus der Spin-Summenregel berechneten Wert beträgt 10-15%. Für die erste Pt Monolage direkt an der Grenzfläche ist dabei die Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Termes unbedingt notwendig. Wird dieser Term vernachlässigt, so ergibt sich eine Abweichung von 47% vom tatsächlichen (direkt berechneten) Wert. Für alle anderen Lagen ist der  $\langle T_z \rangle$  Term vernachlässigbar. Es ist zu bemerken, dass zur Auswertung der Spin-Summenregel auch nur der reine d Anteil

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ein s Beitrag zum orbitalen Moment existiert wegen l = 0 ja überhaupt nicht.



Abbildung 9.10: Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  des magnetischen Dipolterms für die Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche, berechnet mit der in dieser Arbeit verwendeten LMTO-ASA Methode (Kreise) und mit einer FLAPW Methode [83] (Quadrate).

zum Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators berücksichtigt wurde. Alle anderen Beiträge zu  $\langle T_z \rangle$  sind allerdings sehr klein.

In Abbildung 9.10 ist der Erwartumngswert  $\langle T_z \rangle$  des magnetischen Dipolterms lagenabhängig aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden mit einer FLAPW Methode berechneten Werte [83] aufgetragen. In der FLAPW Methode wird das effektive Potential nicht sphärisch gemittelt. Wie man sieht, unterscheiden sich die mit den beiden Methoden berechneten Werte etwas (vor allem in der zweiten Pt Monolage), der prinzipielle Trend, d.h. ein sehr großer Wert von  $\langle T_z \rangle$  in der ersten Pt Monolage, wird aber auch durch die LMTO Methode richtig beschrieben.

In [122] wurde gezeigt, dass unter Umständen die Absolutwerte von  $\langle L_z \rangle$  und  $\langle \sigma_z \rangle$  nur sehr schlecht durch die Summenregeln (3.42) bestimmt werden können, der Relativwert  $\langle L_z \rangle / (\langle \sigma_z \rangle + 7 \langle T_z \rangle)$  jedoch mit viel größerer Genauigkeit. Teilt man beide Seiten der Gleichung (3.42a) durch die entsprechenden Seiten der Gleichung (3.42b), und sortiert man die entstehenden Terme noch ein wenig um, so erhält man:

$$\frac{2(\Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2})}{3(\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2})} = \frac{\langle L_\alpha \rangle}{\langle \sigma_\alpha \rangle + 7 \langle T_\alpha \rangle} \quad . \tag{9.1}$$

Wie man sieht, tauchen die beiden Größen N und  $N_{\rm h}$  in Gleichung (9.1) nicht mehr auf.



Abbildung 9.11: Verhältnis  $\langle L_z \rangle / \langle \sigma_z \rangle$  für die Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche. Kleine gefüllte Kreise: direkt berechnete Momente (alle Drehimpulsbeiträge). Große offene Kreise: d Anteile der direkt berechneten Momente. Offene Dreiecke: aus der Summenregel berechnete Momente (nur d Anteile der Spektren berücksichtigt) unter Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Terms. Offene Quadrate: aus der Summenregel berechnete Momente (nur d Anteile der Spektren berücksichtigt) unter der Greichtigt) unter Vernachlässigung des  $\langle T_z \rangle$  Terms.

Da diese beiden Größen nur sehr schlecht bzw. gar nicht experimentell zugänglich sind, ist (9.1) für die Analyse der experimentellen Spektren sehr viel besser geeignet als die ursprünglichen Summenregeln (3.42). Allerdings lässt sich aus Gleichung (9.1) auch nur das Verhältnis zwischen orbitalem und Spinmoment bestimmen, und das auch nur für Fälle, in denen der magnetische Dipolterm vernachlässigbar ist.

In Abbildung 9.11 ist der Quotient  $\langle L_z \rangle / \langle \sigma_z \rangle$  jeweils für die direkt berechneten Momente und für die aus den Summenregeln unter Vernachlässigung und unter Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Termes berechneten Momente aufgetragen. Eine gute Übereinstimmung zwischen dem Quotienten der aus den Summenregeln berechneten Momente mit dem der direkt berechneten Momente ist gleichbedeutend mit der Gültigkeit von Gleichung (9.1). Wiederum werden in den Summenregeln nur die d Anteile zu den Spektren berücksichtigt, so dass sich daraus auch nur der Quotient der d Anteile der Momente ergibt. Der Quotient der reinen d Anteile ist, wie aus Abbildung 9.11 ersichtlich, etwa 7-8% kleiner als der Quotient der Gesamtmomente. Der sich aus den Summenregeln ergebende Quotient bei Berücksichtigung des  $\langle T_z \rangle$  Termes ist wiederum etwa 8% kleiner als der direkt berechnete Wert (nur d Anteile). Die Übereinstimmung ist also in der Tat besser als im Falle der Absolutwerte von  $\langle L_z \rangle$  und  $\langle \sigma_z \rangle$ . Während jedoch im Fall der Spin-Summenregel der Fehler aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit der Summenregel und die Abweichung des reinen d Anteils des Spinmomentes vom gesamten Spinmoment sich gegenseitig ungefähr kompensieren (was natürlich nur zufällig der Fall ist), führen diese beiden Fehler im Fall der relativen Summenregel (9.1) zu einer größeren Abweichung zwischen dem aus den Summenregeln bestimmten Quotienten und dem tatsächlichen Wert (unter Berücksichtigung aller Drehimpulsbeiträge). Wie im Fall der Spin-Summenregel sieht man aus Abbildung 9.11, dass für die erste Monolage Pt direkt an der Grenzfläche der magnetische Dipolterm in keinem Fall vernachlässigt werden kann. Die große Streuung der Datenpunkte für die vierte Pt Monolage ist auf das sehr kleine magnetische Moment dieser Lage zurückzuführen.

### 9.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Resultate zum Magnetisierungsprofil der induzierten magnetischen Momente der Pt Atome an einer Co/Pt Grenzfläche präsentiert. Das Magnetisierungsprofil fällt dabei nach etwa drei bis vier Monolagen Pt auf Null ab. Es wurde gezeigt, dass die Resultate leicht von der Stapelabfolge und der Magnetisierungsrichtung abhängig sind. Das berechnete Magnetisierungsprofil für perfekte fcc Stapelabfolge und

#### 9.5. ZUSAMMENFASSUNG

Magnetisierung parallel zur Grenzfläche wurde mit verschiedenen experimentellen Resultaten verglichen. Die Resultate der theoretischen Berechnung stimmten dabei recht gut mit dem aus der Messung des Asymmetrieverhältnisses der "crystal-truncation rods" gewonnenen Magnetisierungsprofil für eine möglichst perfekte Grenzfläche [123] überein. Auf Schwierigkeiten bei der Interpretation der experimentellen Resultate wurde hingewiesen.

Außerdem wurde ein vermeintlicher Widerspruch zwischen älteren theoretischen Berechnungen und XMCD Messungen an Co/Pt Multilagensystemen durch die Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung in der Rechnung aufgelöst. Es wurde gezeigt, dass die Annahme, dass die induzierten Momente im Pt nur vom Abstand zur Grenzfläche und nicht von der Dicke der gesamten Pt Schicht abhängen, innerhalb gewisser Grenzen gültig ist und daher die Messung der Gesamtmomente von Multilagensystemen mit variierender Pt Schichtdicke ebenfalls zur Bestimmung des Magnetisierungsprofile benutzt werden kann. Als problematisch dürfte sich dabei allerdings der Einfluss des magnetischen Diplterms in der ersten Pt Monolage erweisen.

Schließlich wurde die Gültigkeit der XMCD Summenregeln für die induzierten Pt Momente an der Co/Pt Grenzfläche lagenabhängig untersucht. Der Fehler der mit Hilfe der orbitalen Summenregel bestimmten Momente betrug dabei etwa 20%, der entsprechende Fehler der Spin Summenregel lediglich 10-15%. Allerdings hat sich gezeigt, dass der Erwartungwert des magnetischen Dipoloperators für die erste Pt Monolage direkt an der Grenzfläche nicht vernachlässigt werden darf, da sich sonst ein Fehler von nahezu 50% ergibt. Der Quotient aus orbitalem und Spinmoment lässt sich mit den Summenregeln mit einem Fehler von etwa 8% bestimmen, allerdings nur wenn der Wert von  $\langle T_z \rangle$  für die Pt Lage direkt an der Grenzfläche bekannt ist.

## Kapitel 10

# Magnetismus in reduzierter Dimension

## 10.1 Einleitung

Wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit beschrieben, ist es heutzutage möglich, nahezu jede gewünschte Struktur experimentell zu synthetisieren. Dadurch ist es auch möglich geworden, den Einfluss der Dimensionalität auf die magnetischen Eigenschaften eines Systems zu untersuchen. Mermin und Wagner [124] konnten 1966 im Rahmen eines isotropen Heisenberg Modells zeigen, dass in eindimensionalen und zweidimensionalen Systemen bei endlichen Temperaturen (T > 0) keine magnetische Fernordnung existieren kann. Während diese Tatsache in zwei Dimensionen jedoch bei Vorliegen einer Anisotropie aufgehoben wird [125], ist dies in eindimensionalen Systemen nicht der Fall [126]. Bei Vorliegen einer ausgeprägten Anisotropie ist es allerdings auf der Zeitskala eines Experimentes trotzdem möglich, unterhalb der sogenannten "blocking temperature" eine Fernordnung zu beobachten, da das System nur sehr langsam in den Gleichgewichtszustand mit verschwindender Magnetisierung gelangt [127]. Dies macht deutlich, welch großen Einfluss die Dimensionalität eines Systems auf dessen magnetische Eigenschaften hat. Doch nicht nur die statistischen Eigenschaften sind dem Einfluss der Dimensionalität unterworfen. Auch die magnetischen Momente ändern sich zum Teil drastisch beim Übergang zwischen Systemen verschiedener Dimensionalität. Das orbitale Moment kann z.B. in einem einzelnen Atom sehr große Werte entsprechend den Hundschen Regeln annehmen, wohingegen es in einem dreidimensionalen "bulk" Material in der Regel "gequencht" ist, d.h. einen Wert nahe Null hat.

In letzter Zeit wurde versucht, eindimensionale magnetische Ketten durch kontrollier-

tes Aufwachsen magnetischer Materialien auf gestuften Oberflächen aus unmagnetischen Materialien herzustellen [128–130]. Die dadurch erzeugten magnetischen Streifen waren allerdings noch etwa 1-10 nm breit. Erst kürzlich ist es gelungen, monoatomare Ketten aus Co Atomen auf einer vizinalen Pt (111) Oberfläche zu präparieren [8] und die magnetischen Eigenschaften dieser Ketten mit Hilfe der XMCD Technik zu untersuchen [9]. Dabei wurde ein sehr hohes orbitales magnetisches Moment von 0.68  $\mu_{\rm B}$  pro Co Atom und eine gegenüber dem "bulk" Wert um einen Faktor 50 erhöhte Anisotropie-Energie gefunden. Das Experiment [9] inspirierte in gewisser Weise die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen. Dabei wurden die magnetischen Momente und die Gültigkeit der XMCD Summenregeln beim Übergang von dreidimensionalen "bulk" Systemen über zweidimensionale Monolagen bis hin zu monoatomaren Ketten für die Übergangsmetalle Fe und Co untersucht. Es wurden sowohl freistehende als auch auf einem Substrat deponierte Monolagen bzw. monoatomare Ketten untersucht. Der Schwerpunkt lag bei diesen Untersuchungen zum Einen darauf, den Einfluss der Dimensionalität auf die Bahn- und Spinmomente zu bestimmen, zum Anderen auch (wie schon in Kapitel 9) darauf, die Gültigkeit der XMCD Summenregeln in diesen Systemen mit stark eingeschränkter Geometrie zu überprüfen und insbesondere die Rolle des magnetischen Dipolterms in der Spin-Summenregel zu untersuchen. Da dieser Term, wie in Abschnitt 3.8 geschildert, ein Maß für die Anisotropie der Spindichteverteilung darstellt, ist zu erwarten, dass er in den stark anisotropen ein- und zweidimensionalen Systemen deutlich größere Werte als in den "bulk" Systemen annimmt.

## 10.2 Testrechnungen

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate wurden Rechnungen für die folgenden Systeme jeweils für die beiden Übergangsmetalle Co und Fe durchgeführt:

- "bulk",
- eine monoatomare Schicht auf einem Pt Substrat,
- eine freistehende Monolage,
- eine monoatomare Kette an der Stufe eines vizinalen Pt Substrats,
- eine freistehende monoatomare Kette.

Außerdem wurde noch eine Rechnung für eine freistehende monoatomare Kette aus Ni Atomen durchgeführt. Zur Beschreibung dieser Systeme wurden Superzellgeometrien verwendet. Die Superzellen basierten dabei immer auf einer dichtesten Kugelpackung mit einem durch das Pt Substrat vorgegebenen Nächste-Nachbar Abstand von 2.77 Å. Durch die dichteste Kugelpackung lässt sich der Überlapp der in der LMTO Methode verwendeten ASA Kugeln so gering wie möglich halten. Um den reinen Effekt, der sich aus der Reduzierung der Dimensionalität ergibt, zu untersuchen, wurden alle Systeme mit dem gleichen Nächste-Nachbar Abstand und unrelaxiert behandelt. Zur Beschreibung der zweidimensionalen und eindimensionalen Systeme müssen zur Modellierung des Vakuums sogenannte Leerkugeln verwendet werden, d.h. ASA Kugeln, die keinen Atomkern und keine Rumpfelektronen enthalten. Als dreidimensionale "bulk" Systeme wurden hcp-Co und das hypothetische fcc-Fe jeweils ebenfalls mit einem Nächste-Nachbar Abstand von 2.77Å behandelt. Da die Superzellen insbesondere für die eindimensionalen Ketten mit und ohne Pt Substrat unter Umständen sehr groß werden, gelangt man schnell an die Grenzen der zur Verfügung stehenden Computerressourcen. Deswegen muss die Konvergenz bezüglich der Superzellgröße immer in Zusammenhang mit der k-Punkt Konvergenz diskutiert werden und ein vernünftiger Kompromiss zwischen Genauigkeit und benötigter Rechenzeit gefunden werden.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Testrechnungen wurden lediglich für die Co Systeme durchgeführt. Die Fe Systeme wurden dann unter Verwendung derselben Superzellen behandelt.

#### 10.2.1 Freistehende monoatomare Ketten

Die Superzelle für die freistehende monoatomare Kette bestand aus gestapelten (111) Ebenen. Die Übergangsmetallketten lagen dabei innerhalb der (111) Ebenen, wie in Abbildung 10.1 dargestellt. Die Ebenen, die die Ketten enthielten, waren dann durch eine oder mehrere (111) Ebenen, die nur Leerkugeln enthielten, voneinander getrennt. Der Abstand zwischen den Ketten innerhalb der (111) Ebene beträgt dabei  $d_{\parallel} = \sqrt{3}/2(n+1)a \approx 0.866(n+1)a$ wobei n die Anzahl der Reihen von Leerkugeln und a die Gitterkonstante des zugrundeliegenden hexagonalen Gitters in der (111) Ebene (2.77Å) ist. Sind die Ebenen, die Ketten aus Übergangsmetallatomen enthalten, durch N (111) Ebenen, die nur Leerkugeln enthalten, voneinander getrennt, so beträgt der Abstand der Ketten in dieser Richtung  $d_{\perp} = \sqrt{2/3}(N+1)a \approx 0.816(N+1)a.$ 

Abbildung 10.2 zeigt das berechnete Spinmoment pro Co Atom für freistehende mono-



Abbildung 10.1: Zur Struktur der Superzelle für die freistehenden monoatomaren Ketten. Die Übergangsmetallatome (graue Kreise) erstrecken sich innerhalb der (111) Ebene entlang der *y*-Achse. Entlang der *x*-Achse sind sie durch eine oder auch mehrere Reihen von Leerkugeln (weiße Kreise) getrennt.  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  sind die Gittervektoren der Superzelle in der (111) Ebene. Der dritte Gittervektor  $\vec{c}$  steht senkrecht auf der (111) Ebene und ist parallel zur *z*-Achse.



Abbildung 10.2: Konvergenztests der Superzellen für die freistehende monoatomare Co Kette. Kreise: n = N = 2; Quadrate: n = N = 4; Rauten: n = N = 6.  $N_k$  ist die Anzahl der Unterteilungen des  $\vec{k}$ -Punkt Netzes in der reziproken Raumrichtung parallel zur Kette.

atomare Co Ketten in Abhängigkeit von der Zahl der Unterteilungen des  $\vec{k}$ -Punkt Netzes in der reziproken Raumrichtung parallel zur Kettenrichtung für drei unterschiedlich große Superzellen mit n = N. Die Zahl der Unterteilungen in den anderen reziproken Raumrichtungen wurde so gewählt, dass sich eine homogene Verteilung der  $\vec{k}$ -Punkte im reziproken Raum ergibt. Prinzipiell könnte man in den reziproken Raumrichtungen senkrecht zu den Ketten auch ein weniger dichtes k-Punkt Netz verwenden, da die Bandstruktur in diesen Richtungen keine Dispersion zeigt (siehe Abbildung 10.7). Aus Abbildung 10.2 ist ersichtlich, dass der Unterschied im Spinmoment der Superzelle mit n = N = 4 und der Superzelle mit n = N = 6 etwa von der gleichen Größenordnung ist wie die Schwankungen aufgrund der nicht perfekten  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz, etwa  $\pm 0.005 \mu_{\rm B}$ . Die Verwendung einer Superzelle mit n = N = 4 erscheint daher als sinnvollster Kompromiss zwischen Genauigkeit und Effizienz, und daher wurde diese Superzelle für alle folgenden Rechnungen für dieses System verwendet. Es ist zu bemerken, dass die Resultate in Abbildung 10.2 ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung berechnet wurden. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung die Verwendung einer größeren Superzelle nötig sein sollte. Die  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz ist allerdings bei Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung neu zu untersuchen, insbesondere bei der Berechnung des Bahnmomentes.

## 10.2.2 Monoatomare Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche

Die Superzellen, die für die Testrechnungen bezüglich der Größe der zur Beschreibung der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche benötigten Superzelle benutzt wurden, bestanden ebenfalls aus gestapelten (111) Ebenen. Diese Superzellen wurden dabei immer aus M reinen Pt Ebenen, einer Ebene, die die Pt Stufen und die monoatomaren Ketten enthielt (siehe Abbildung 10.3), und N Ebenen aus Leerkugeln aufgebaut. Die Ebenen, die die Ketten enthielten, waren dabei aus Streifen entlang der y-Achse, bestehend aus m Streifen Pt, einem Streifen Übergangsmetallatome und n Streifen Leerkugeln aufgebaut. In diesem Fall müssen also ausreichend große Werte für N, M, nund m gefunden werden.

Durch die Stufe ist die Spiegelsymmetrie bezüglich der y-z-Ebene gebrochen. Dies hat zur Folge, dass zwei nicht äquivalente ABC Stapelfolgen existieren. Dies ist in Abbildung 10.4 veranschaulicht. Die Kreise stellen dabei die Atomkugeln innerhalb der (111) Ebene, die die Stufen und die monoatomaren Ketten enthalten, dar. Die Übergangsmetallatome



Abbildung 10.3: Zur Geometrie der Superzelle für die monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche. Die Ebene, die die monoatomaren Ketten enthält, besteht aus Streifen von Pt Atomen (dunkelgraue Kreise), Co Atomen (hellgraue Kreise) bzw. Leerkugeln (weiße Kreise) entlang der *y*-Achse.  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  sind die Gittervektoren der Superzelle innerhalb der (111) Ebene.



Abbildung 10.4: Zur Geometrie der Superzelle für die monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche (siehe Text).

M	N	m	n	Co	Pt1	Pt2	Pt3
1	1	1	1	2.27	0.37	0.16	0.14
1	2	1	1	2.22	0.33	0.16	0.13
1	2	1	2	2.22	0.32	0.15	0.12
2	2	1	2	2.26	0.22	0.14	0.12
2	2	2	2	2.30	0.16	0.15	0.13
2	3	2	2	2.30	0.17	0.15	0.13
2	3	2	3	2.30	0.16	0.16	0.12
2	3	3	3	2.29	0.14	0.16	0.13

Tabelle 10.1: Spinmomente des Co Atoms und seiner drei nicht äquivalenten Nächste-Nachbar Pt Atome für Superzellen mit verschiedenen Werten von M, N, m und n.

sind hellgrau, die Pt Atome dunkelgrau und die Leerkugeln weiss dargestellt (vgl. Abbildung 10.3). Die Pt Atome in der darunterliegenden (111) Ebene können nun entweder die mit den Dreicken oder die mit den Quadraten gekennzeichneten Plätze einnehmen. Wie aus Abbildung 10.4 ersichtlich, sind diese beiden Situationen nicht äquivalent. Man kann also auf diese Weise zwei verschiedene Stufengeometrien erzeugen. Bei der Bestimmung der minimalen Werte von M, N, m und n sollte dieser Unterschied jedoch keine Rolle spielen. Für die im Folgenden präsentierten Testrechnungen wurden die den Dreiecken entsprechenden Positionen gewählt.

Tabelle 10.1 zeigt die so berechneten Werte für das Spinmoment der Co Atome in der Kette und die Spinmomente der zugehörigen drei Nächste-Nachbar Pt Atome (in Abbildung 10.4 mit Pt1 bis Pt3 bezeichnet) für verschiedene Werte von M, N, m und n. Alle Ebenen, die Pt Atome enthielten, waren (für  $M + 1 \ge 3$ ) entsprechend der fcc Stapelfolge ABC angeordnet. Das Atom Pt1 ist das benachbarte Pt Atom innerhalb der (111) Ebene, die die Ketten enthält, Pt2 und Pt3 liegen in der Ebene darunter, wobei Pt3 direkt an der Oberfläche liegt, wohingegen Pt2 unter den Pt/Co Atomen "begraben" liegt (vgl. Abbildung 10.4). Die Rechnungen in Tabelle 10.1 wurden ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung durchgeführt. Die Genauigkeit der angegebenen Werte aufgrund der  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz beträgt etwa  $\pm 0.01\mu_{\rm B}$ . Wie man sieht, ändern sich die Momente der Co Atome und der unmittelbar benachbarten Pt Atome ab einer Größe der Superzelle von M = N = m = n = 2 nicht mehr wesentlich. Die entsprechende Superzelle ist in Abbildung 10.5 dargestellt (Die Leerkugeln sind in Abbildung 10.5 weggelassen). Die Superzelle



Abbildung 10.5: Darstellung der Stufen-Superzelle mit M = N = m = n = 2. Co Atome: hellgrau; Pt Atome: dunkelgrau.

in Abbildung 10.5 besteht aus 4 Atomkugelreihen (2 Reihen Pt und 2 Reihen Leerkugel), die benachbarte Ketten innerhalb derselben Ebene trennen, die effektive Stufenbreite beträgt allerdings nur 2 Atome. Eine effizientere Modellierung der vizinalen Oberfläche erhält man, wenn der in den Abbildungen 10.1 und 10.3 eingezeichnete Basisvektor  $\vec{a}$  nicht mehr parallel zur (111) Ebene verläuft, sondern auf ein Atom in der darunter liegenden Ebene zeigt. Damit entspricht die Superzelle einer echten vizinalen Oberfläche, wie in Abbildung 10.6 dargestellt. Durch Verwendung einer echten vizinalen Superzelle lässt sich die Anzahl der Atomkugeln in der Superzelle verringern, die effektive Stufenbreite jedoch erhöhen. Die Konstruktion dieser Superzelle wird in Anhang B genauer beschrieben. Wie aus Abbildung 10.6 ersichtlich, beträgt die effektive Stufenbreite dieser Superzelle 3 Atome. Die Anzahl der Pt Ebenen unterhalb der Ketten sowie die Anzahl der Leerkugel Ebenen oberhalb der Ketten ist vergleichbar mit der Superzelle in Abbildung 10.5. Daher kann davon ausgegangen werden, dass, falls die Superzelle aus Abbildung 10.5 mit M = N = m = 2 groß genug zur Beschreibung der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche ist, dies auch für die in Abbildung 10.6 dargestellte Superzelle der Fall ist. Während die in Abbildung 10.5 dargestellte Superzelle jedoch 25 Atomkugeln enthält, kommt man bei der in Abbildung 10.6 dargestellten Superzelle mit 20 Atomkugeln pro Elementarzelle aus, was den numerischen Aufwand um ca. 20% reduziert. Außerdem ist der Bezug zu der im Experiment [9] verwendeten Pt (997) Oberfläche leichter herzustellen. Werden in der (111) Ebene unterhalb der Kette die in Abbildung 10.4 mit den Dreiecken gekennzeichneten Plätze besetzt, so ergibt sich bei einer Stufenbreite von n Atomen eine (n + 2, n, n)Ebene, bei einer Besetzung der in Abbildung 10.4 mit den Quadraten gekennzeichneten Plätze eine (n-1, n+1, n+1) Ebene (siehe Anhang B). Die im Experiment [9] untersuchte

#### 10.2. TESTRECHNUNGEN



Abbildung 10.6: Darstellung der im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten Superzelle zur Modellierung der monoatomaren Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche. Co Atome: hellgrau; Pt Atome: dunkelgrau.

Superzelle	1	2	3	4
Spinmoment $[\mu_{\rm B}]$	2.21	2.22	2.19	2.19
orbitales Moment $[\mu_{\rm B}]$	0.14	0.17	0.15	0.19

Tabelle 10.2: Berechnetes Spinmoment und orbitales Moment des Co Atoms für verschiedene Superzellgeometrien. Superzelle 1: entsprechend Abbildung 10.5 mit der den Dreiecken in Abbildung 10.4 entsprechenden Stapelung. Superzelle 2: entsprechend Abbildung 10.5 mit der den Quadraten in Abbildung 10.4 entsprechenden Stapelung. Superzelle 3: entsprechend Abbildung 10.6 mit der den Dreiecken entsprechenden Stapelung. Superzelle 4: entsprechend Abbildung 10.6 mit der den Quadraten entsprechenden Stapelung.

(997) Oberfläche entspricht dem letzteren Fall mit einer Stufenbreite von n = 8. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Modellierung der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche verwendete Superzelle mit einer Stufenbreite von n = 3, die in Abbildung 10.6 dargestellt ist, entspricht einer Pt (244) bzw. (122) Oberfläche.

In Tabelle 10.2 sind Resultate von Vergleichsrechnungen der verschiedenen Superzellgeometrien aufgetragen. Dabei wurde zum Einen die einfachere Superzelle aus Abbildung 10.5 verwendet, wobei einmal die den Quadraten in Abbildung 10.4 entsprechenden Positionen in der unter den Ketten liegenden Ebene besetzt wurden, ein anderes Mal die den Dreiecken entsprechenden Positionen. Zum Anderen wurden entsprechende Rechnungen für die echt vizinale Superzelle aus Abbildung 10.6 durchgeführt. Die Rechnungen wurden unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung durchgeführt. Man erkennt, dass die exakte Superzellgeometrie keinen wesentlichen Einfluss auf das berechnete Spinmoment hat, was noch einmal zeigt, dass die Superzellen groß genug gewählt wurden. Das orbitale Moment ist für die den Quadraten in Abbildung 10.4 entsprechende Stapelung etwas größer als für die andere Stapelungsart. Für die in den folgenden Abschnitten präsentierten Resultate wurde die Superzelle 4 verwendet, d.h. eine echt vizinale Oberfläche mit der gleichen Stapelungsart wie in [9].

## 10.2.3 Freie Monolagen und Monolagen auf einer Pt (111) Oberfläche

Die Ergebnisse der Testrechnungen für die freistehenden monoatomaren Ketten und die der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche ergaben, dass eine
	2Pt-1Co-2Vc	3Pt-1Co-3Vc
Spinmoment $[\mu_{\rm B}]$	2.035	1.995
Bahnmoment $[\mu_{\rm B}]$	0.130	0.150

Tabelle 10.3: Spin- und Bahnmomente der Co Atome für eine Superzelle mit 2 Lagen Pt, 1 Lage Co und 2 Lagen Leerkugeln (Vc) sowie für eine Superzelle mit 3 Lagen Pt, 1 Lage Co und 3 Lagen Leerkugeln (Vc). Die Genauigkeit aufgrund der  $\vec{k}$ -Punkt Konvergenz beträgt für alle Werte etwa  $\pm 0.005\mu_{\rm B}$ .

Trennung der Ebenen, die die monoatomaren Ketten enthalten, durch etwa 4 Schichten Leerkugeln oder Pt Atome ausreichend ist, um die Wechselwirkungseffekte zwischen den Ketten ausreichend zu unterdrücken. Daher liegt es nahe, die Superzellen für die freie Monolage aus einer (111) Ebene aus Übergangsmetallatomen und 4 Lagen Leerkugeln bzw. die Superzelle für die Monolage auf einer Pt Oberfläche aus einer Übergangsmetall Monolage, zwei Lagen Leerkugeln und zwei Lagen Pt aufzubauen. Um diese Übertragbarkeit der Ergebnisse von den eindimensionalen Ketten auf die zweidimensionalen Monolagen zu überprüfen, wurden zusätzliche Vergleichsrechnungen durchgeführt, bei denen die Übergangsmetall Monolagen durch 6 Lagen Leerkugeln bzw. 3 Lagen Leerkugeln und 3 Lagen Pt getrennt waren. Für die freistehende Monolage ergaben sich dabei keine spürbaren Veränderungen in den Resultaten für das Spin- und Bahnmoment im Vergleich zu einer Rechnung mit nur 4 Lagen Leerkugeln. Tabelle 10.3 zeigt die Resultate der entsprechenden Rechnungen für die Co Monolage auf einer Pt Oberfläche. Wie man sieht, unterscheiden sich in diesem Fall die mit 2 Lagen Pt bzw. Leerkugeln berechneten Werte noch ein wenig von den mit 3 Lagen Pt bzw. Leerkugeln berechneten Werten. Die Unterschiede sind jedoch geringer als z.B. die Unterschiede des Spinmomentes im Vergleich mit den monoatomaren Ketten (vgl. Tabelle 10.2). Deswegen wurde bei den im Folgenden präsentierten Rechnungen die Superzelle, bestehend aus 2 Lagen Pt, 1 Lage Übergangsmetallatome und 2 Lagen Leerkugeln, verwendet.



Abbildung 10.7: Bandstruktur des freistehenden monoatomaren Co Drahtes (ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung). Durchgezogenen Linien: Majoritätsbänder, gestrichelte Linien: Minoritätsbänder. Der Energienullpunkt wurde gleich der Fermi-Energie  $E_{\rm F}$ gewählt.  $\overline{\Gamma X}$  ist die reziproke Raumrichtung parallel zur Kette (y-Achse in Abbildung 10.3). In den dazu senkrechten reziproken Raumrichtungen sind die Energieniveaus unabhängig vom Wellenvektor.

### 10.3 Ergebnisse

### 10.3.1 Bandstruktur und Zustandsdichte

Während in einem freien Atom diskrete Energieniveaus vorliegen, ergeben sich beim Zusammenfügen vieler Atome zu einem Festkörper breite Energiebänder. In den freistehenden eindimensionalen monoatomaren Ketten entstehen solche Bänder lediglich in der reziproken Raumrichtung parallel zu den Ketten. Für Wellenvektoren entlang einer Richtung senkrecht dazu ergeben sich jedoch diskrete Energieniveaus ohne Dispersion (siehe Abbildung 10.7). Dadurch entstehen in der Zustandsdichte (Abbildung 10.8) sehr scharfe Strukturen, sogenannte van Hove Singularitäten. Außerdem kann man beobachten, dass die Breite der Energiebänder beim Übergang vom "bulk" über die zweidimensionalen Monolagen bis hin zu den eindimensionalen Ketten immer geringer wird. Dies führt dazu, dass für den Fall der monoatomaren Ketten die Majoritäts- und Minoritätsbänder energetisch komplett voneinander getrennt sind und die Majoritätsbänder für die Monolage und die monoatomaren Ketten vollständig besetzt sind, d.h. es handelt sich um sogenannte starke Ferromagnete mit einer sehr hohen Spinpolarisation an der Fermi-Energie. Dies gilt sowohl für die Fe als auch für die Co Systeme. Die Bandstruktur von freistehenden monoatomaren Fe und Ni Ketten wurde bereits 1983 von Weinert und Freeman [131] untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Bandstrukturen stimmen sehr gut mit den in [131] diskutierten Bandstrukturen überein. Abbildung 10.9 zeigt die Zustandsdichten, für die Co Monolage auf einem Pt Substrat und für die monoatomare Kette an der Stufe einer vizinalen Pt Oberfläche. Wie man sofort sieht, ergibt sich in diesen Fällen keine deutliche Verringerung der Bandbreiten. Die Elektronenstruktur ist immer noch dreidimensional. Dies wird durch die starke Hybridisierung zwischen den Co und Pt Zuständen verursacht. Die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme haben allerdings trotzdem nahezu zwei- bzw. eindimensionalen Charakter. Da jedoch die im Pt Substrat induzierten Momente relativ groß sind (vgl. auch Kapitel 9 und Abschnitt 10.3.2), ist zu erwarten, dass sich auch in Bezug auf die magnetischen Eigenschaften, wie z.B. die magneto-kristalline Anisotropie-Energie, eventuell große Unterschiede zu den entsprechenden freistehenden Systemen ergeben.

### 10.3.2 Magnetische Momente und XMCD Summenregeln

Die für die verschiedenen Systeme mit unterschiedlicher Dimensionalität berechneten Werte für die Spinmomente und orbitalen Momente sind in Tabelle 10.4 für die Co Systeme



Abbildung 10.8: Lokale Zustandsdichte eines Co Atoms in hcp-Co (oben), in einer freistehenden (111) Monolage (Mitte) und in einer freistehenden monoatomaren Kette (unten). Die Fermi-Energie  $E_{\rm F}$  entspricht dem Energienullpunkt. Die unterschiedlichen Skalen in der Zustandsdichte sind zu beachten.



Abbildung 10.9: Lokale Zustandsdichte eines Co Atoms in hcp-Co (oben), in einer (111) Monolage auf einem Pt Substrat (Mitte) und in einer monoatomaren Kette an der Stufe einer vizinalen Pt Oberfläche (unten). Die Fermi-Energie  $E_{\rm F}$  entspricht dem Energienullpunkt.

	Kette/Pt		freie Kette		Monolage/Pt		freie Monolage		"bulk"	
	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP
$\langle \sigma_{ m dir}  angle$	2.19	2.19	2.20	2.25	2.03	2.04	2.04	2.04	1.83	1.83
$\langle \sigma_{\mathrm{dir},d} \rangle$	2.15	2.15	2.13	2.18	2.05	2.06	2.05	2.05	1.93	1.93
$\langle \sigma_{ m XMCD}  angle$	2.07	2.07	2.13	2.17	1.96	1.96	2.04	2.04	1.81	1.84
$\langle  ilde{\sigma}_{ ext{XMCD}}  angle$	1.81	1.93	2.28	2.81	1.50	1.52	1.61	1.70	1.79	1.82
$\langle T_z \rangle$	-0.051	-0.036	0.004	0.083	-0.094	-0.091	-0.088	-0.075	0.000	0.003
$\langle L_{\rm dir} \rangle$	0.19	1.02	0.69	2.61	0.13	0.31	0.18	0.55	0.16	0.34
$\langle L_{\mathrm{dir},d} \rangle$	0.19	1.02	0.69	2.61	0.13	0.30	0.18	0.54	0.16	0.34
$\langle L_{\rm XMCD} \rangle$	0.18	0.96	0.68	2.55	0.12	0.28	0.17	0.51	0.15	0.31

Tabelle 10.4: Resultate der Rechnungen zu den Co Systemen, berechnet mit Spin-Bahn Kopplung (Spalten SOC) und mit Spin-Bahn Kopplung plus "orbital polarization" (Spalten OP).  $\langle \sigma_{\text{dir}} \rangle$  ist das direkt berechnete Spinmoment,  $\langle \sigma_{\text{dir},d} \rangle$  ist der *d* Anteil des direkt berchneten Momentes.  $\langle \sigma_{\text{XMCD}} \rangle$  ist das aus den berechneten XMCD Spektren mit Hilfe der Spin-Summenregel (3.42a) bestimmte Spinmoment,  $\langle \tilde{\sigma}_{\text{XMCD}} \rangle$  ist das auf die gleiche Weise, jedoch unter Vernachlässigung des  $\langle T_z \rangle$  Termes bestimmte Spinmoment.  $\langle L_{\text{dir}} \rangle$ ,  $\langle L_{\text{dir},d} \rangle$  und  $\langle L_{\text{XMCD}} \rangle$  sind die entsprechenden Werte für das orbitale Moment.

und in Tabelle 10.5 für die Fe Systeme zusammengefasst. Es wurden zunächst die Erwartungswerte des Spinmomentes, des orbitalen Momentes und des magnetischen Dipoltermes  $\langle T_z \rangle$  direkt aus der Elektronenstruktur berechnet. Diese Größen können dabei auch für die verschiedenen Drehimpulskanäle getrennt angegeben werden. Zusätzlich wurden die XMCD Spektren an den  $L_{2/3}$  Kanten der Übergangsmetallatome berechnet und damit die Summenregeln (3.42) ausgewertet. Bei der Berechnung der Spektren wurden dabei wie schon in Kapitel 9 nur die Dipolübergänge in die d Anteile des Valenzbandes berücksichtigt. Bei der Auswertung der Spin-Summenregel wurde einmal der magnetische Dipolterm  $\langle T_z \rangle$  mit berücksichtigt, ein anderes Mal wurde er vernachlässigt. Die sich daraus ergebenden Werte für das Spin- und Bahnmoment sind ebenfalls in den Tabellen 10.4 und 10.5 dargestellt. Die Rechnungen wurden zum Einen nur unter der Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung durchgeführt, zum Anderen auch unter der zusätzlichen Verwendung des "orbital polarization" (OP) Termes (siehe Abschnitt 4.4).

Wie man sieht, hat die Verwendung des OP Termes nahezu keinen Effekt auf die direkt berechneten Spinmomente, die orbitalen Momente ändern sich jedoch drastisch. Auch der

	Kette/Pt		freie Kette		Monolage/Pt		freie Monolage		"bulk"	
	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP	SOC	OP
$\langle \sigma_{ m dir}  angle$	3.34	3.33	3.37	3.35	3.05	3.05	3.06	3.05	2.81	2.81
$\langle \sigma_{\mathrm{dir},d} \rangle$	3.27	3.27	3.25	3.23	3.05	3.05	3.02	3.01	2.91	2.91
$\langle \sigma_{\rm XMCD} \rangle$	3.15	3.15	3.25	3.24	2.87	2.87	2.97	2.97	2.70	2.70
$\langle  ilde{\sigma}_{ ext{XMCD}}  angle$	2.68	2.68	2.42	2.19	2.30	2.30	2.01	1.98	2.70	2.70
$\langle T_z \rangle$	-0.080	-0.080	-0.137	-0.182	-0.116	-0.116	-0.189	-0.193	0.000	0.000
$\langle L_{\rm dir} \rangle$	0.15	0.30	0.43	2.03	0.11	0.18	0.13	0.33	0.08	0.13
$\langle L_{\mathrm{dir},d} \rangle$	0.15	0.30	0.43	2.03	0.11	0.18	0.13	0.33	0.08	0.13
$\langle L_{\rm XMCD} \rangle$	0.15	0.29	0.43	1.96	0.11	0.17	0.13	0.30	0.08	0.12

Tabelle 10.5: Resultate der Rechnungen zu den Fe Systemen, Notation wie in Tabelle 10.4.

Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  wird, mit einer Ausnahme für den Fall der freistehenden Ketten, kaum durch die Verwendung des OP Termes beeinflusst. Bei den orbitalen Momenten ist der *d*-Anteil im Rahmen der hier angegebenen Genauigkeit mit dem gesamten orbitalen Moment identisch, wohingegen sich beim Spinmoment leichte Abweichungen ergeben. Interessant ist dabei die Tatsache, dass der *s-p* Beitrag zum Spinmoment für die "bulk" Systeme negativ, für die monoatomaren Ketten jedoch positiv ist. Für die Monolagen Systeme sind diese Beiträge dagegen vernachlässigbar klein.

Zur weiteren Diskussion wurden die Daten aus den Tabellen 10.4 und 10.5 in Abbildung 10.10 graphisch dargestellt. Die Resultate in Abbildung 10.10 sind von links nach rechts für Systeme mit abnehmender Dimensionalität dargestellt, wobei dies natürlich für die Monolagen und monoatomaren Ketten auf dem Pt Substrat streng genommen so nicht richtig ist. Man erkennt, dass das orbitale Moment beim Übergang vom dreidimensionalen "bulk" System zur eindimensionalen Kette drastisch zunimmt. Diese drastische Zunamhme wird jedoch nur bei Verwendung des OP Termes auch quantitativ einigermaßen realistisch beschrieben, wie der Vergleich mit dem experimentellen Wert für das orbitale Moment einer monoatomaren Co Kette an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche aus [9] (0.68  $\mu_{\rm B}$ ) zeigt. Die Rechnungen, die ohne diesen zusätzlichen Term im Hamilton-Operator durchgeführt wurden, zeigen lediglich ein etwas erhöhtes orbitales Moment für den Fall der freistehenden monoatomaren Kette. Da die starken orbitalen Korrelationen in den ein- und zweidimensionalen Systemen durch den OP Term nur auf sehr einfache Weise berücksichtigt werden, sind natürlich die genauen Werte der mit dieser Methode berechneten orbitalen Momen-



Abbildung 10.10: Resultate für Co (oben) und Fe (unten) Systeme mit verschiedener Dimensionalität, berechnet unter Verwendung des OP Termes. Gefüllte Kreise:  $\langle \sigma_{dir} \rangle$ ; gefüllte Dreiecke:  $\langle \sigma_{XMCD} \rangle$ ; gefüllte Rauten:  $\langle \tilde{\sigma}_{XMCD} \rangle$ ; offene Kreise:  $\langle L_{dir} \rangle$ ; offene Dreiecke:  $\langle L_{XMCD} \rangle$ . Offene Quadrate:  $\langle L_{dir} \rangle$  berechnet ohne OP Term. Stern: experimenteller Wert aus [9].

te auch nur beschränkt aussagekräftig, es ist jedoch offensichtlich, dass eine Behandlung lediglich unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung nicht ausreichend ist.

Der Vergleich mit dem experimentellen Wert wird auch durch die Tatsache erschwert, dass die Systeme in dieser Arbeit alle bei fester Gitterkonstante ohne Berücksichtigung von Relaxationen durchgeführt wurden. Insbesondere für das sehr inhomogene System der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche ist zu erwarten, dass sich durch Relaxationseffekte noch Veränderungen in den orbitalen Momenten ergeben. Aus Abbildung 10.10 ist auch ersichtlich, dass die relativ großen Bahnmomente der freistehenden Monolage bzw. der freistehenden monoatomaren Ketten bei Deposition auf dem Pt Substrat stark gequencht werden, was wiederum zeigt, dass die Elektronenstruktur in diesen Systemen eher dreidimensionalen Charakter hat.

Die orbitale Summenregel 3.42b ist für alle Systeme sehr gut erfüllt. Selbst wenn diese sehr gute Gültigkeit der Summenregeln durch die in dieser Arbeit verwendeten Näherungen (z.B. ASA, LDA, Kohn-Sham Zustände statt Quasiteilchenzustände, etc.) eventuell begünstigt sein sollte, so dürften die orbitalen Momente in diesen Systemen auf jeden Fall relativ zuverlässig mit Hilfe der XMCD Summenregeln bestimmt werden können.

Das Spinmoment nimmt ebenfalls zu mit abnehmender Dimensionalität, wenngleich diese Zunahme weniger drastisch als im Fall der orbitalen Momente ausfällt. Während die orbitalen Momente jedoch, wie bereits erwähnt, durch das Vorhandensein eines Pt Substrats stark gequencht werden, ist der Einfluss des Pt Substrats auf das Spinmoment vernachlässigbar. Die aus den berechneten XMCD Spektren mit Hilfe der Spin-Summenregel (3.42a) bestimmten Spinmomente stimmen ebenfalls recht gut mit dem direkt berechneten Spin-Summenregel mit berücksichtigt wird. Die Abweichungen sind allerdings größer als im Falle der orbitalen Summenregel.

Etwas überraschend ist das Verhalten des magnetischen Dipolterms. Während dieser Term vor allem für die Monolagen sehr große Werte annimmt, ist er für den Fall der monoatomaren Co Ketten, zumindest bei der Rechnung ohne Berücksichtigung des OP Termes, vernachlässigbar klein, entgegen der in Abschnitt 10.1 geäußerten Vermutung, dass dieser Term in solch stark anisotropen Systemen besonders große Werte annimmt. Dies ist eine Folge der Tatsache, dass Symmetrieüberlegungen in der Regel nur *Möglichkeiten* aufzeigen, für quantitative Vorhersagen jedoch nicht geeignet sind. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes ist in Abbildung 10.11 der energieabhängige Verlauf  $\langle T_z(E) \rangle$  für die verschiedenen Co Systeme aufgetragen (Rechnungen ohne Verwendung des OP Termes).



Abbildung 10.11: Energieabhägigkeit von  $\langle T_z \rangle$  für die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Co Systeme ohne Verwendung des OP Termes. Dünne gepunktete Linie: hcp-Co; dünne gestrichelte Linie: Monolage auf Pt; dicke gestrichelte Linie: freistehende Monolage; dünne durchgezogene Linie: monoatomare Kette auf Pt; dicke durchgezogene Linie: freistehende monoatomare Kette. Der Energienullpunkt wurde gleich der Fermi-Energie  $E_{\rm F}$ gewählt.

Der Wert  $\langle T_z(E) \rangle$  entspricht dabei dem Erwartungswert von  $T_z$ , der sich ergibt, wenn die Einteilchen-Kohn-Sham-Zustände bis zur Energie E besetzt werden. Für  $E = E_{\rm F}$  ergibt sich der übliche Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$ . Die Maximalwerte von  $|\langle T_z(E) \rangle|$  entsprechen daher den "möglichen" Werten dieses Erwartungswertes. In der Tat sind diese Werte sowohl für die Monolagensysteme als auch für die monoatomaren Ketten deutlich größer als für das entsprechende "bulk" System. Der *tatsächliche* Erwartungswert  $\langle T_z \rangle$  wird dann durch die Lage der Fermi-Energie, d.h. durch die Bandfüllung, bestimmt. Für den Fall der freien monoatomaren Co Ketten liegt die Fermi-Energie gerade in einem Nulldurchgang von  $\langle T_z(E) \rangle$ , wodurch der vernachlässigbare Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators in diesem Fall zustande kommt. Für den Fall einer monoatomaren Fe bzw. Ni Kette liegt die Fermi-Energie entsprechend dem fehlenden bzw. zusätzlichen Elektron etwas niedriger bzw. höher (der Verlauf von  $\langle T_z(E) \rangle$  entspricht in diesen Fällen in etwa dem der Co Ket-

#### 10.3. ERGEBNISSE

		С	0		Fe			
	SOC		OP		SOC		OP	
	Spin	Bahn	Spin	Bahn	Spin	Bahn	Spin	Bahn
1. Pt Lage	0.28	0.08	0.28	0.08	0.23	0.06	0.23	0.07
2. Pt Lage	0.13	0.02	0.13	0.03	0.06	0.01	0.06	0.01

Tabelle 10.6: Im Pt Substrat induzierte magnetische Momente für die Fe und Co Monolagen auf einem Pt Substrat.

ten), so dass sich in diesen Fällen sehr große Werte für  $\langle T_z \rangle$  ergeben. Aufgrund der ASA Näherung in der in dieser Arbeit verwendeten LMTO Methode sind die Absolutwerte des magnetischen Dipoloperators und damit die Abweichung zwischen den gefüllten Dreiecken und den gefüllten Rauten in Abbildung 10.10 mit einem systematischen Fehler behaftet und daher nur beschränkt aussagekräftig. Klar ist jedoch, und dies wird durch entsprechende Rechnungen unter Verwendung einer FLAPW Methode bestätigt [83], dass für die einund zweidimensionalen Systeme der magnetische Dipolterm in der Regel sehr große Werte annehmen kann und bei der Auswertung der Spin-Summenregel nicht vernachlässigt werden darf. Zum Problem der experimentellen Bestimmung von  $\langle T_z \rangle$  siehe Abschnitt 10.3.4

Tabelle 10.6 zeigt die induzierten Spinmomente und orbitalen Momente für die Monolagen auf einem Pt Substrat. Wie schon in Kapitel 9 gezeigt, sind die induzierten magnetischen Momente in den Pt Atomen sehr groß. Dies gilt auch für die im Falle der monoatomaren Ketten an der Stufe einer vizinalen Pt Oberfläche im Pt Substrat induzierten Momente, die in den Abbildungen 10.12 und 10.13 dargestellt sind. Wie aus Tabelle 10.6 ersichtlich, hat die Verwendung des OP Termes auf die magnetischen Momente der Pt Atome keinen merklichen Effekt. Dies gilt auch für den Fall der monoatomaren Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche, weshalb in den Abbildungen 10.12 und 10.13 lediglich die Ergebnisse der Rechnungen unter Verwendung des OP Termes dargestellt sind. Für die Co Monolage ergeben sich etwas größere induzierte Momente im Pt als für die Fe Monolage, für den Fall der monoatomaren Ketten ist jedoch kein großer Unterschied zwischen dem Fe und dem Co System erkennbar. Das gesamte magnetische Moment der Pt Atome pro Co Atom für den Fall der monoatomaren Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche beträgt 0.65  $\mu_{\rm B}$ . Das bedeutet, dass wenn man die Magnetisierungsdynamik dieses Systems modellieren möchte, es sicherlich nötig ist, die Magnetiserung des Substrats mit zu berücksichtigen.

#### PSfrag replacements



Abbildung 10.12: Induzierte Pt Momente für die monoatomaren Co Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche berechnet mit Spin-Bahn Kopplung und OP. Oben: Spinmomente; unten: Bahnmomente.

#### PSfrag replacements



Abbildung 10.13: Induzierte Pt Momente für die monoatomaren Fe Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche berechnet mit Spin-Bahn Kopplung und OP. Oben: Spinmomente; unten: Bahnmomente.

### 10.3.3 LDA+U Rechnungen

Wie im vorangehenden Abschnitt erwähnt, werden die orbitalen Korrelationen durch Verwendung der OP Methode nur auf sehr einfache Weise berücksichtigt. Die damit berechneten Werte stimmen für "bulk" Systeme oft sehr gut mit den experimentellen Werten überein, über die Genauigkeit dieser Methode in eindimensionalen Systemen liegen jedoch keine Erfahrungswerte vor. Auch führt die OP Methode für fcc-Ni zu keiner systematischer Verbesserung gegenüber der reinen LDA Rechnung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung. Andererseits ist das orbitale magnetische Moment sehr eng mit der magnetokristallinen Anisotropie-Energie verknüpft [132, 133], so dass eine gute quantitative Beschreibung des orbitalen Magnetismus die Voraussetzung für eine ebensolche Beschreibung der Anisotropie-Energie ist. Eine etwas komplexere und in Bezug auf eine gute quantitative Beschreibung des orbitalen Magnetismus vielversprechendere Methode, in der die OP Methode als Spezialfall enthalten ist [91], ist die in Abschnitt 4.5 vorgestellte LDA+U Methode. Allerdings enthält die LDA+U Methode zwei Parameter, U und J, deren Werte für das untersuchte System monoatomarer Co Ketten auf einer vizinalen Pt Oberfläche nicht bekannt sind. Prinzipiell können diese Werte zwar ebenfalls durch ab initio Rechnungen bestimmt werden, die so erhaltenen Werte sind jedoch insbesondere für Systeme mit starkem "screening" der Elektron-Elektron Wechselwirkung oft deutlich zu groß [134]. In [88] und [89] wurden für Werte von  $U \approx 1 \dots 2eV$  und  $J \approx 0.5 \dots 1.2eV$  Resultate für die magnetokristalline Anisotropie-Energie in "bulk" Übergangsmetallsystemen erzielt, die mit den experimentellen Werten vergleichbar waren. Für die stärker korrelierten eindimensionalen Systeme sind jedoch etwas höhere Werte für U von über 5eV [135] zu erwarten.

Abbildung 10.14 zeigt Resultate von LDA+U Rechnungen für die monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche, berechnet mit der in Kapitel 8.2 beschriebenen LDA+U Implementation in das LMTO Programm. Aufgetragen sind die orbitalen Momente und Spinmomente der Co Atome in Abhängigkeit vom Parameter U jeweils für Werte von J = 0.5eV und J = 0.8eV. Während der Einfluss von U und J auf das Spinmoment eher gering ist, zeigt das orbitale Moment eine deutliche Abhängigkeit von diesen Parametern. Dabei ist zu erkennen, dass sich bereits für einen relativ niedrigen Wert von U = 1eV ein mit dem experimentellen Wert aus [9] vergleichbares orbitales Moment von 0.7-0.9  $\mu_{\rm B}$  ergibt. Diese Tatsache könnte man als Hinweis darauf werten, dass, wie schon mehrfach erwähnt, die Elektronenstruktur der monoatomaren Kette auf dem Pt Substrat eher dreidimensionalen Charakter hat und daher ein mit dem "bulk" Wert vergleichbarer Wert für U zur Beschreibung der Elektron-Elektron Wechselwirkung in diesem System

#### 10.3. ERGEBNISSE

#### PSfrag replacements



Abbildung 10.14: Spin- (oben) und Bahnmoment (unten) der Co Atome in einer monoatomaren Kette auf einer vizinalen Pt Oberfläche in Abhängigkeit von dem Parameter U. Durchgezogene Linien: Rechnungen mit J = 0.5eV; gestrichelte Linien: Rechnungen mit J = 0.8eV. Kreise: Betrag des Spin- bzw. Bahnmomentes; Quadrate: z-Komponente.

verwendet werden muss. Da jedoch bei diesen Rechnungen keinerlei Relaxationseffekte in Betracht gezogen wurden, sollten für eine verlässliche Aussage über einen geeigneten Wert von U in diesem System noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

In Abbildung 10.14 ist auch zu erkennen, dass der Betrag des orbitalen Momentes für steigende Werte von U immer mehr von der entsprechenden z-Komponente abweicht. Das bedeutet, dass der Erwartungswert des Bahndrehimpulses für ansteigendes U immer mehr aus der z-Richtung hinausdreht (Die Quantisierungsachse wurde bei all diesen Rechnungen senkrecht zu den (111) Ebenen, d.h. parallel zur z-Achse festgehalten). Das deutet darauf hin, dass die leichte Achse (wie im Experiment [9]) nicht senkrecht auf den (111) Ebenen steht und die Kristallfeld-Energie ebenfalls mit U ansteigt. Während sich das orbitale Moment parallel zur leichten Richtung ausrichten will, wird das Spinmoment aufgrund des starken Austausch-Korrelationsfeldes parallel zur Spinquantisierungsachse festgehalten (siehe [17]). Die Spin-Bahn Kopplung versucht dagegen eine Parallelstellung von  $\vec{L}$  und  $\vec{\sigma}$  zu erreichen. Mit ansteigender Kristallfeld-Energie wird das orbitale Moment immer stärker in die leichte Richtung gezwungen und zieht das Spinmoment aufgrund der Spin-Bahn Kopplung ein wenig mit. Die Bestimmung der leichten Achse in diesem System ist daher ein schwieriges Problem, da zu erwarten ist, dass aufgrund der komplizierten Symmetrie an der Stufe der genaue Winkel zwischen leicher Richtung und z-Achse sehr empfindlich von der verwendeten Superzellgeometrie, insbesondere der vorliegenden Stufenbreite, abhängt.

## 10.3.4 Zur Bestimmung von $\langle T_z \rangle$ mittels winkelabhängiger XM-CD Messungen

Aus den in Abschnitt 10.3.2 präsentierten Resultaten ist deutlich geworden, dass der magnetische Dipolterm  $\langle T_z \rangle$  in der Spin-Summenregel (3.42a) für zwei- und eindimensionale Systeme nicht vernachlässigt werden kann. Die einzige Methode zur experimentellen Bestimmung dieses Termes wurde in Abschnitt 3.8 vorgestellt. Dabei werden XMCD Spektren für eine Magnetisierung der Probe jeweils parallel zu den drei kartesischen Raumrichtungen aufgenommen, und die Spin-Summenregel über alle drei Raumrichtungen gemittelt. Falls Spin-Bahn Kopplungseffekte vernachlässigbar sind, fällt der magnetische Dipolterm aufgrund von Gleichung (3.48) aus der gemittelten Summenregel heraus, und man erhält das reine Spinmoment  $\langle \sigma \rangle$  (siehe Gleichung (3.51)). Für die in dieser Arbeit untersuchten ein- und zweidimensionalen Systeme nimmt das orbitale Moment jedoch, wie in Abschnitt 10.3.2 gezeigt, sehr große Werte an, so dass fraglich ist, ob diese Methode für solche Syste-



Abbildung 10.15: Energie<br/>abhängigkeit von  $\langle T_z \rangle_{\vec{M} \parallel z}$  (durchgezogene Linien) und<br/>  $-2 \langle T_x \rangle_{\vec{M} \parallel x}$  (gestrichelte Linien), berechnet mit Spin-Bahn Kopplung (ob<br/>en) und mit Spin-Bahn Kopplung und OP (unten).

me anwendbar ist. Zwar ändert sich die Spin-Bahn Kopplungskonstante  $\xi$  beim Übergang von dreidimensionalen zu ein- oder zweidimensionalen Systemen nicht merklich, durch das große Bahnmoment ist jedoch zu erwarten, dass wegen  $\hat{H}_{SOC} = \xi \vec{\sigma} \vec{L}$  die Spin-Bahn Kopplungseffekte entsprechend wichtiger werden. Um dies zu untersuchen, wurde die Gültigkeit von Gleichung (3.48) für den Fall einer freistehenden monoatomaren Kette aus Co Atomen überprüft. Bei fehlender Spin-Bahn Kopplung geht in diesem Fall Gleichung (3.48) aufgrund der uniaxialen Symmetrie über in Gleichung (3.50). Bei Vorliegen einer Spin-Bahn Kopplung wird dagegen  $\langle T_z \rangle_{\vec{M} \parallel z}$  von  $-2 \langle T_z \rangle_{\vec{M} \parallel x}$  abweichen. Um nicht lediglich zwei Zahlen, deren Genauigkeit nicht exakt bekannt ist, zu vergleichen, sind in Abbildung 10.15 jeweils die energieabhängigen Größen  $\langle T_z(E) \rangle_{\vec{M} \parallel z}$  und  $-2 \langle T_x \rangle_{\vec{M} \parallel x}$  aufgetragen, d.h. die Erwarungswerte der Projektion des magnetischen Dipoloperators auf die Magnetisierungsrichtung bei Magnetisierung entlang der Symmetrieachse  $(\vec{M} \parallel z)$  bzw. senkrecht dazu  $(\vec{M} \parallel x)$ . Es ist zu beachten, dass die Definition des Koordinatensystems in diesem Abschnitt von der bisher benutzten Notation abweicht, um kompatibel mit der in Gleichung (3.50) verwendeten Form zu sein.

Aus Abbildung 10.15 ist ersichtlich, dass bei einer Berechnung lediglich unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung Gleichung (3.50) zwar recht gut erfüllt ist, dies bei gleichzeitiger Verwendung der OP Methode jedoch keineswegs der Fall ist. Da jedoch, wie in Abschnitt 10.3.2 gezeigt, die Verwendung des OP Termes zur korrekten quantitativen Beschreibung des orbitalen Momentes unbedingt notwendig ist, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch für die korrekte Beschreibung des Erwartungwertes des magnetischen Dipoloperators der Fall ist und daher Gleichung (3.50) für den Fall freistehender monoatomarer Ketten nicht gültig ist. Die von Stöhr und König [56] vorgeschlagene Methode zur Elimination des  $\langle T_z \rangle$  Termes aus der Spin-Summenregel (3.42a) durch winkelabhängige XMCD Messungen ist also in diesem Fall nicht anwendbar.

### 10.4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, stellen eine systematische Untersuchung des Verhaltens der magnetischen Spin- und Bahnmomente in den 3d Übergangsmetallen Fe und Co beim Übergang von dreidimensionalen "bulk" Systemen über zweidimensionale Monolagen zu eindimensionalen monoatomaren Ketten dar. Dabei wurden sowohl freistehende ein- und zweidimensionale Systeme als auch auf einem Pt Substrat deponierte Systeme behandelt. Es wurden Trends in der Bandstruktur und der Zustands-

dichte diskutiert. Dabei zeigte sich, dass das Substrat einen sehr starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme hat, was auf die starke Hybridisierung zwischen den Übergangsmetall- und den Substratatomen zurückzuführen ist. Dadurch hat die elektronische Struktur der deponierten Monolagen und monoatomaren Ketten einen eher dreidimensionalen Charakter, wohingegen die Bandbreite der entsprechenden freistehenden Systeme gegenüber dem "bulk" System stark reduziert ist und in der Zustandsdichte deutliche van Hove Sigularitäten zu erkennen sind.

Während die magnetischen Spinmomente beim Ubergang von den dreidimensionalen zu den eindimensionalen Systemen nur leicht zunehmen, zeigen die orbitalen Momente eine sehr starke Zunahme. Durch die reduzierte Symmetrie in einer oder zwei Dimensionen wird das orbitale Moment im Gegensatz zum "bulk" System nicht mehr "gequencht" und nimmt für die freistehenden monoatomaren Ketten sogar mit dem Spinmoment vergleichbare Werte an. Dieser Anstieg wird allerdings durch die übliche Spin-only lokale Dichtenäherung in Verbindung mit Spin-Bahn Kopplung nur unzureichend beschrieben. Daher ist es für diese niedrigdimensionalen Systeme wichtig, Methoden zu verwenden, die die starken orbitalen Korrelationen in diesen Systemen besser berücksichtigen. Dies geschah im Rahmen dieser Arbeit durch die Verwendung eines einfachen "orbital polarization" Termes, der durch Analogiebetrachtungen aus der Theorie des Vielelektronenatoms abgeleitet wird. Eine etwas komplexere Behandlung der orbitalen Korrelationen bietet die LDA+U Methode, die jedoch einen höheren Aufwand erfordert, da die Parameter U und J dieser Methode nicht von vornherein bekannt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch erste Rechnungen zu den monoatomaren Co Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche mit der LDA+U Methode durchgeführt und gezeigt, dass das orbitale Moment sehr empfindlich von den Parametern U und J abhängt und sich bereits für relativ kleine Werte dieser Parameter mit dem Experiment vergleichbare Werte für das orbitale Moment ergeben. Es wurde auch gezeigt, dass das orbitale Moment sehr stark durch das Substrat reduziert wird, wohingegen das Spinmoment auch bei Aufbringen auf ein Substrat stabil bleibt.

Der Vergleich der direkt berechneten magnetischen Momente mit den aus den XMCD Spektren unter Verwendung der Summenregeln berechneten Werten zeigt, dass die Summenregeln in den hier untersuchten Systemen unabhängig von der Dimensionalität recht gut erfüllt sind. Bei der Auswertung der Spin-Summenregel in den niedrigdimensionalen Systemen kann allerdings der magnetische Dipolterm  $\langle T_z \rangle$  keinesfalls vernachlässigt werden. Aufgrund des großen orbitalen Momentes sind die Spin-Bahn Kopplungseffekte in diesen Systemen ebenfalls nicht mehr vernachlässigbar, was eine Bestimmung dieses Termes mit der von Stöhr und König vorgeschlagenen Methode [56] unmöglich macht. Dies stellt allerdings ein erhebliches Problem für die experimentelle Analyse der XMCD Spektren dar, so dass das Spinmoment  $\langle \sigma \rangle$  und der  $\langle T_z \rangle$  Term nicht getrennt voneinander bestimmt werden können.

Der Einfluss des Sustrats besteht neben der Erhaltung der dreidimensionalen Bandstruktur und der Reduzierung des orbitalen Momentes der Übergangsmetallatome auch in der Tatsache, dass die Pt Atome eine erhebliche induzierte Magnetisierung tragen. Will man die Spindynamik eines solchen Systems durch Modelloperatoren beschreiben, so muss die Magnetisierung des Substrats mit berücksichtigt werden. Es ist auch zu erwarten, dass die Anisotropieeigenschaften eines solchen Systems sehr stark durch das Pt Substrat beeinflusst werden. Trotz der großen Fortschritte in der Präparation solch niedrigdimensionaler Systeme wird es allerdings in absehbarer Zeit sicherlich nicht möglich sein, freistehende Systeme herzustellen, so dass man nicht darum herumkommen wird, die Eigenschaften dieser Systeme immer in Bezug zum verwendeten Substrat zu diskutieren.

## Kapitel 11

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Programm zur Berechnung magneto-optischer Effekte, insbesondere des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (engl. "x-ray magnetic circular dichroism", kurz XMCD), im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung der linearen "Muffin-Tin Orbital" (LMTO) Methode implementiert. Dieses Programm wurde dann zur Untersuchung verschiedener niedrigdimensionaler magnetischer Systeme verwendet. Dabei wurde vor allem die Gültigkeit der im Zusammenhang mit der XMCD Spektroskopie bekannten Summenregeln untersucht. Diese Summenregeln ermöglichen es, aus den gemessenen XMCD Spektren die elementspezifischen magnetischen Momente getrennt nach Spin- und Bahn-Anteil zu bestimmen.

Die XMCD Methode wird oft zur Untersuchung von nanostrukturierten magnetischen Systemen eingesetzt. Diese Systeme besitzen eine Vielzahl technologisch relevanter Anwendungsmöglichkeiten und haben in den letzten Jahren zu einer regelrechten Renaissance der Forschung im Bereich des Magnetismus geführt. Die erwähnten Summenregeln machen die XMCD Technik zu einer äußerst wichtigen und einzigartigen Methode zur Untersuchung dieser neuartigen magnetischen Materialien. Während die Gültigkeit der Summenregeln für "bulk" Systeme sehr gut untersucht ist, ist es jedoch bisher nicht klar, inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf Systeme mit deutlich geringerer Symmetrie übertragen lassen.

Da die magneto-optischen Effekte durch das gleichzeitige Vorhandensein von Spin-Bahn Kopplung und Spin-Polarisation verursacht werden, ist es für eine korrekte theoretische Beschreibung dieser Effekte notwendig, beides im Rahmen einer Bandstruktur-Rechnung zu berücksichtigen. Daher wurde in dieser Arbeit ein vorhandenes LMTO-Programm um die Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung erweitert. Außerdem wurden die zur Berechnung der Absorptionsspektren bzw. des Leitfähigkeitstensors im Röntgenbereich benötigten DipolMatrixelemente in das Programm implementiert.

Nach ausführlichen Testrechnungen wurde dieses Programm dann zuerst zur Untersuchung der Co/Pt Grenzfläche, insbesondere des induzierten Magnetismus in der Pt Schicht, eingesetzt, sowie zur Untersuchung des Verhaltens der magnetischen Eigenschaften von Fe und Co Systemen beim Übergang von dreidimensionalen "bulk" Systemen über zweidimensionale Monolagen bis hin zu eindimensionalen monoatomaren Ketten.

Das System Co/Pt ist aufgrund der senkrechten Anisotropie bei geringen Co Schichtdicken besonders für die magneto-optische Datenspeicherung interessant. In der Grenzschicht wird dabei in den sonst unmagnetischen Pt Atomen ein relativ großes magnetisches Moment induziert, welches aufgrund der starken Spin-Bahn Kopplung im Pt einen erheblichen Einfluss auf die magneto-optischen Eigenschaften dieses Systems hat. Die induzierte Magnetisierung im Pt ist daher von sehr großem Interesse. In dieser Arbeit wurden die induzierten Bahn- und Spinmomente an einer Co/Pt Grenzfläche berechnet und die Gültigkeit der XMCD Summenregeln lagenabhängig untersucht. Es zeigte sich dabei, dass unmittelbar an der Grenzfläche der sogenannte magnetische Dipolterm nicht vernachlässigt werden kann.

Diese Größe, die in der Summenregel für das Spinmoment auftaucht und die Anisotropie der Spindichteverteilung misst, kann nur sehr schwer experimentell bestimmt werden und erschwert daher die korrekte Anwendung der Summenregeln erheblich. Da der magnetische Dipolterm in kubischen Systemen aufgrund von Symmetriebeschränkungen verschwindet, wird er in den meisten Fällen bei der experimentellen Analyse vernachlässigt.

Als zweite Anwendung wurde der Magnetismus der Übergangsmetalle Fe und Co für Systeme unterschiedlicher Dimensionalität untersucht. Vor Kurzem ist es gelungen, monoatomare Drähte aus Co Atomen auf einer vizinalen Pt Oberfläche zu präparieren und mit Hilfe der XMCD Technik zu untersuchen. Neben den oben geschilderten technologischen Anwendungsmöglichkeiten sind solche niedrigdimensionalen Systeme auch von grundlegendem physikalischen Interesse, da ein bekanntes Theorem besagt, dass in eindimensionalen und isotropen zweidimensionalen Systemen bei endlichen Temperaturen keine Fernordnung existieren kann.

In dieser Arbeit wurden die Spin- und Bahn-Momente von freistehenden atomaren Ketten aus Fe, Co und Ni, sowie von Ketten aus Fe und Co an den Stufenkanten eines vizinalen Pt Substrats berechnet. Außerdem wurde eine ausführliche Studie dieser Größen beim Übergang vom Dreidimensionalen zum Eindimensionalen durchgeführt. Zusätzlich wurde die Gültigkeit der Summenregeln in all diesen Systemen untersucht, wobei wiederum besonderes Augenmerk auf die Bedeutung des magnetischen Dipolterms gelegt wurde. Es wurde gezeigt, dass dieser Term in Systemen mit niedriger Symmetrie zum Teil erhebliche Beiträge liefert und daher bei der experimentellen Analyse auf keinen Fall vernachlässigt werden kann.

Im Zusammenhang mit dem magnetischen Dipolterm wurde auch eine experimentelle Methode diskutiert, die die Bestimmung dieses Terms durch winkelabhängige Messungen ermöglichen soll. Allerdings funktioniert diese Methode nur, wenn die Effekte der Spin-Bahn Kopplung auf den magnetischen Dipolterm vernachlässigbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass diese Voraussetzung für die eindimensionalen Ketten in keinster Weise erfüllt ist und eine Bestimmung des Dipolterms mit dieser Methode in diesem Fall nicht möglich ist.

Bei der Untersuchung der niedrigdimensionalen Systeme wurde auch gezeigt, dass zur Beschreibung des orbitalen Magnetismus in diesen Systemen die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie am meisten benutzte Näherung, die lokale Dichte-Näherung (LDA), nicht ausreichend ist. Daher wurden noch zusätzlich zwei Erweiterungen dieser Näherung in das verwendete Programm implementiert, und zwar die sogenannte "orbital polarization" (OP) Methode sowie die sogenannte "LDA+U" Methode. Diese Methoden erlauben eine bessere Beschreibung der orbitalen Korrelationen und daher eine zuverlässigere Bestimmung der orbitalen magnetischen Momente. Die oben beschriebenen Rechnungen zu den Fe und Co Systemen mit variierender Dimensionalität wurden dann mit der OP Methode wiederholt und die Ergebnisse mit denen der reinen LDA Rechnung verglichen. Mit Hilfe der allgemeineren LDA+U Methode wurden aufgrund des höheren Rechenaufwandes lediglich einige exemplarische Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es zu einer realistischen Beschreibung des orbitalen Magnetismus in niedrigdimensionalen Systemen notwendig ist, über die übliche Behandlung im Rahmen der LDA hinauszugehen und neue verbesserte Methoden zu verwenden.

KAPITEL 11. ZUSAMMENFASSUNG

## Kapitel 12

## English summary

In recent years it became possible to manipulate the structure and composition of material even on an atomic scale. This has lead to the synthetization of a whole new class of magnetic materials, like multilayer systems, ultrathin films, or even monatomic wires, which exhibit formerly unknown phenomena like for example the perpendicular magnetic anisotropy in thin films or the giant magneto-resistance in multilayered systems. Apart from the many interesting fundamental physical questions, like the appearance of magnetic order in one or two dimensions or the nature of the magnetic excitations in such systems, the special properties of these modern magnetic materials also have a large variety of potential technological applications, for example in data-storage devices, magnetic sensors, or other *spintronic* devices (for an overview see [3]).

### 12.1 X-ray magnetic circular dichroism

For the investigation of the magnetic properties of such nanostructured materials it is necessary to use experimental techniques that are capable of coping with the special difficulties of these materials. One such method that allows to determine the spin and orbital magnetic moments separately whilst being element specific and highly sensitive is the measurement of the *x*-ray magnetic circular dichroism (XMCD) [4]. Within this method, the difference of the absorption coefficients for x-rays with left-circular polarization,  $\mu_+$ , and right-circular polarization,  $\mu_-$ , in a magnetic material with magnetization parallel to the propagation direction of the light is measured. The integrals of these absorption coefficients over the energy range corresponding to a certain absorption edge can be related [5,6] (under some approximations) to the projections of the spin ( $\langle \sigma_{\alpha} \rangle$ ) and orbital ( $\langle L_{\alpha} \rangle$ ) moments of the respective atoms onto the propagation direction of the x-rays. These XMCD sum rules, applied to the  $L_{2,3}$  absorption edges, read:

$$\langle \sigma_{\alpha} \rangle = \frac{3N_{\rm h}}{N} \left( \Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2} \right) - 7 \langle T_{\alpha} \rangle \tag{12.1a}$$

$$\langle L_{\alpha} \rangle = \frac{2N_{\rm h}}{N} \left( \Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2} \right) \quad . \tag{12.1b}$$

Here,  $\Delta A_{L_i} = \int_{L_i} (\mu_+ - \mu_-) dE$  is the integral of the XMCD signal over the energy range corresponding to the  $L_i$  edge,  $N_{\rm h}$  is the number of unoccupied states in the *d* part of the valence band,  $N = \int_{L_2+L_3} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0) dE$  is the total absorption ( $\mu_0$  is the absorption coefficient for linear polarized light with the polarization vector perpendicular to the polarization plane of the circularly polarized light), and  $\langle T_{\alpha} \rangle$  is the expectation value of the so-called *magnetic dipolar operator* 

$$T_{\alpha} = \frac{1}{2} \left( \vec{\sigma} - 3\hat{r}(\hat{r}\vec{\sigma}) \right)_{\alpha} \tag{12.2}$$

which measures the quadrupole moment of the spin distribution. The index  $\alpha$  in (12.1) and (12.2) denotes the projection onto the propagation direction of the x-rays.

The validity of the approximations made in the derivation of the XMCD sum rules is generally not clear. For bulk materials the validity of the sum rules is well established [7], whereas it is not clear if this also applies to nanostructured materials with lower symmetry and lower effective dimensionality. In addition, the expectation value of the magnetic dipolar operator, which vanishes in cubic bulk systems if the effects of spin-orbit coupling are negligible, could be high in low-dimensional systems with reduced symmetry. Since the  $\langle T_z \rangle$  term in general is not accessible by the experiment, this would represent a serious problem for the determination of the spin moment by the XMCD sum rules.

Therefore, there is a big need for theoretical *ab initio* calculations that are capable of testing the validity of the XMCD sum rules systematically for different systems without being affected by the experimental restrictions in sample preparation, signal detection, and analysis.

### **12.2** Implementations done in this work

In this work, a *linear-muffin-tin-orbital* (LMTO) [99] bandstructure program was extended for the calculation of near-edge x-ray absorption spectra and then applied to the investigation of the validity of the XMCD sum rules in different low-dimensional magnetic systems. Since the XMCD effect, like all magneto-optical effects, is a relativistic effect that is caused by the combined appearance of both spin-orbit coupling and spin-polarization, it was also necessary to extend the program for a treatment of the spin-orbit coupling because formerly only a skalar-relativistic formulation [33] of the density functional theory [14] was used, where the spin-orbit coupling is neglected. Without spin-orbit coupling the orbital magnetic moment in bulk materials is usually quenched by the crystal field effect. With spin-orbit coupling however, a non-zero orbital moment is induced even in cubic bulk materials. Therefore, together with the spin-orbit coupling, the calculation of the expectation value of the orbital angular momentum operator was also implemented into the program.

When an x-ray photon is absorbed inside a material, an electron from a low-lying core state is excited into an unoccupied state of the valence band above the Fermi-energy. The x-ray absorption spectrum can be calculated [42] according to Fermi's golden rule (a more sophisticated derivation based on the optical conductivity tensor is given in chapter 3):

$$\mu_{\pm}(E) \sim \sum_{\substack{i,occ.\\f,unocc.}} |\langle f | \hat{p}_{\pm} | i \rangle|^2 \delta(E - (E_f - E_i)) \quad .$$
(12.3)

Here,  $\langle f | \hat{p}_{\pm} | i \rangle$  are the matrix elements of the momentum operator  $\hat{p}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_x \pm i\hat{p}_y)$  between the initial states i and the final states f, and  $E_i$  and  $E_f$  are the corresponding energies. E is the energy of the x-rays. For the  $L_{2,3}$  absorption edges the initial states are the  $p_{1/2}$  and  $p_{3/2}$  core states and the final states are the states corresponding to the unoccupied part of the valence band, which are calculated in the framework of the relativistic density functional theory by use of the LMTO method. Due to the dipole selection rules that originate from the angular parts of the matrix elements, the transitions are in this case exclusively into the s and d parts of the valence band.

The calculation of the absorption coefficient according to Eq. (12.3) as well as the calculation of all absorptive elements of the optical conductivity tensor, which is closely related to the absorption coefficient (see chapter 3), in the energy region of the x-ray absorption edges was implemented into the LMTO program. Furthermore, the calculation of the expectation value of the magnetic dipolar operator (12.2), which is important for the evaluation of the spin sum rule (12.1a), was implemented.

Usually, for calculations within the electron density functional theory the *local spindensity approximation* (LSDA) is applied for the exchange-correlation energy [15]. This approximation works well for a huge variety of different materials [61]. However, in lowdimensional magnetic systems, as already mentioned, the orbital magnetic moment is no more quenched by the crystal field and can attain rather large values. It turned out, that the LSDA is not capable of describing the large orbital moments in such systems correctly, so that extensions to the LSDA that try to correct this deficiency have to be used. In this work, two such extensions of the LSDA have been implemented into the LMTO program and applied to the investigation of Fe and Co systems with various dimensionalities. The first method is the so-called *orbital-polarization* (OP) method [65], where a term  $\sim \langle L \rangle^2$  is added to the total energy of the system to mimic Hund's second rule. This rather simple method has already been proven to give improved values for the orbital moments in bulk metallic systems [64]. The second method is the so-called LDA+U method [66], which was originally developed for a better description of Mott-Hubbard insulators like NiO, where the orbital correlations are very strong. In this method, one tries to combine the features of the LSDA and the description of the electron-electron interaction of strongly correlated electrons within a mean-field Hubbard model.

## 12.3 The multilayer system Co/Pt

As a first application, the new program version was applied to the investigation of the induced magnetic moments of Pt atoms at a Co/Pt interface. The multilayer system Co/Pt is a very interesting material for magneto-optical data storage due to its perpendicular magnetic anisotropy for small Co film thicknesses and its large Kerr angle in the near UV spectral region. The Pt atoms play an important role for the magneto-optical properties of this system because the magnetic moment that is induced in the Pt atoms is rather large and the spin-orbit coupling in the Pt atoms is very strong.

Unfortunately, it is very difficult to get layer resolved information about the magnetization of the Pt atoms experimentally because this needs an experimental technique that is not only layer selective but also element specific. With the XMCD technique one can determine the total magnetic moments of the Pt layers for Co/Pt multilayer systems with different thicknesses of the Pt layers via the sum rules. If the sum rules for these systems are valid and if the magnetic moments of the Pt atoms depend just on the distance between the Pt atoms and the Co/Pt interface and not on the total thickness of the Pt layer, then one can obtain the magnetic moments of the individual layers by comparing the total magnetic moments for different layer thicknesses. Apart from the uncertainty of these two assumptions, this method is very costly because one has to prepare a lot of different samples with well defined interfaces and a lot of measurements are required. The whole magnetization profile of the Pt atoms can be obtained with just one measurement and



Abbildung 12.1: Comparison of the calculated magnetization profile of the Pt layer with experimental results obtained by measuring the asymmetry ratio of the resonant reflectivity [120] and of the magnetic crystal truncation rods [123].

one sample by measuring the asymmetry ratio (between left-circularly polarized light and right-circularly polarized light) of either the resonant reflectivity [120] or the magnetic crystal truncation rods in the resonant x-ray regime [123]. On the other hand, it is not clear if the quantity that can actually be determined by these two methods, i.e. the magnetic part of the complex reflectivity, is really proportional to the magnetic moments of the Pt atoms. Therefore, the comparison of the so-obtained magnetization profiles with theoretical *ab initio* calculations is very important.

In this work, the magnetization profile in the Pt side of a Co/Pt interface was calculated *ab initio* and compared with the results of the different experimental methods (see Fig. 12.1). A satisfactory agreement was achieved between the theoretical values and the results obtained by measuring the asymmetry-ratio of the magnetic crystal truncation rods for a sample with a well defined interface [123].

The sum rules have been tested for the different atomic layers in the Pt by comparing the directly calculated spin and orbital moments with the ones obtained by calculating the x-ray absorption spectra and evaluating the XMCD sum rules. It was found that the orbital sum rule leads to an error in the orbital moments of approximately 20% and the spin sum rule leads to an error in the spin moment of 10-15% provided that the expectation value of the magnetic dipolar operator is taken into account. If this  $\langle T_{\alpha} \rangle$  term is neglected, the error for the Pt layer next to the interface is about 50%, whereas in all other layers this term can be neglected.

### 12.4 Co and Fe systems with various dimensionalities

As already outlined in the beginning of this chapter, due to the enormous progress in sample preparation and analysis, it is nowadays possible to investigate the phenomenon of magnetism in one or two dimensions. Just recently, Gambardella *et al.* [9] succeeded in preparing monatomic chains of Co atoms at the step edges of a vicinal Pt surface and investigated the magnetism of these chains by using the XMCD technique. They found a very large orbital magnetic moment of  $0.68\mu_{\rm B}$  and a magnetic anisotropy energy which was 50 times larger than in bulk hcp Co.

In this work, a systematic study of the spin and orbital moments and of the validity of the XMCD sum rules in Co and Fe systems with various dimensionalities has been performed. Special attention has been paid to the behaviour of the expectation value of the magnetic dipolar operator, which is important for the evaluation of the spin sum rule. The following systems have been investigated:

- bulk,
- monatomic layers deposited on a Pt (111) substrate,
- freestanding monatomic layers,
- monatomic chains deposited at the step edges of a vicinal Pt surface,
- freestanding monatomic chains.

From the calculated bandstructures it already became clear that the Pt substrate has a strong influence on the electronic properties of the respective systems because of strong hybridization between the Pt and the Fe or Co atoms. Therefore, the electronic structure of the deposited monolayers and monatomic chains looks rather three-dimensional than two- or one-dimensional.



Abbildung 12.2: Results for Co (upper graph) and Fe (lower graph) systems with various dimensionalities calculated with the LSDA+OP method. Filled circles: directly calculated spin moments; filled triangles: spin moments calculated via the sum rules; filled diamonds: spin moments calculated via the sum rules neglecting the  $\langle T_z \rangle$  term; open circles: directly calculated orbital moments; open triangles: orbital moments calculated via the sum rules. Open squares: orbital moments calculated without the OP term. Star: experimental value from [9].

Whereas the spin moments increase only slightly when reducing the dimensionality, the orbital moments increase drastically (see Fig. 12.2) because they are no more quenched in two- and one-dimensional systems. For the monatomic chains the values of the orbital moments are even comparable with the values of the spin moments. To describe this huge increase in the orbital moments correctly it is necessary to use methods that take into account the strong orbital correlations in low-dimensional systems. In this work this was done by using the OP method. In addition, calculations for these low-dimensional systems using the LDA+U method were performed. The LDA+U method needs more effort than the very simple OP method because it contains two parameters, U and J, that are not known *a priori*. In principle, these two parameters can also be calculated in the framework of an *ab initio* calculation but the systematic error of the so-obtained values is often very large because screening effects are not properly taken into account. The calculations done in this work show that for realistic values of the parameters U and J similar values for the spin and orbital moments are obtained by using the LDA+U method as by using the OP method. The calculated orbital moment per atom of the monatomic Co chain on a vicinal Pt surface is a bit larger than the experimental value from [9], which could be attributed to the effects of structural relaxations which have not been taken into account in the present calculations.

It was also shown that the orbital moments are strongly reduced by the Pt substrate compared to the respective values of the freestanding systems, whereas the substrate has only negligible influence on the spin moments.

The comparison of the directly calculated spin and orbital moments with the ones obtained by calculating the x-ray absorption spectra and evaluating the XMCD sum rules shows, that the sum rules are rather well fulfilled for all investigated systems irrespectively of the dimensionality. On the other hand, from Fig. 12.2 it becomes clear that for the low-dimensional systems the  $\langle T_{\alpha} \rangle$  term in the spin sum rule cannot be neglected. This represents a serious problem for the experimental analysis. Stöhr and König [56] have introduced a method to eliminate the expectation value of the magnetic dipolar operator from the analysis of the spin sum rule by angular dependent XMCD measurements. If the effects of spin-orbit coupling are negligible, the sum of the projections of the expectation values of the magnetic dipolar operator onto the magnetization direction for magnetization along the three cartesian axes vanishes:

$$\langle T_x \rangle_{\vec{M}\parallel x} + \langle T_y \rangle_{\vec{M}\parallel y} + \langle T_z \rangle_{\vec{M}\parallel z} = 0 \quad . \tag{12.4}$$

If Eq. (12.4) holds, one can eliminate the  $\langle T_{\alpha} \rangle$  term in the spin sum rule by measuring

the absorption coefficients for magnetization along all three axes and summing up over all magnetization directions. On the other hand, for low-dimensional systems where the orbital magnetic moment can have large values, it is not clear if the precondition for Eq. (12.4), i.e. negligible spin-orbit coupling, is valid. In this work it was shown that this is definitely not the case for freestanding monatomic wires of Fe, Co, or Ni. Therefore, it is questionable if the method of Stöhr and König is applicable for low-dimensional systems with large values of the orbital magnetic moment. This means that by using the XMCD sum rules it is just possible to determine the "effective" spin moment  $\langle \sigma_{\alpha} \rangle + 7 \langle T_{\alpha} \rangle$  in these low-dimensional systems and the determination of the "pure" spin moment  $\langle \sigma_{\alpha} \rangle$  is still an unsolved problem.

The calculations done in this work also show that the Pt substrate is substantially spin-polarized so that the magnetization of the Pt atoms has to be taken into account when modelling the magnetization dynamics of these systems.

## Anhang A

# Kommentar zur Vernachlässigung der "Energieabhängigkeit der Matrixelemente" bei der Herleitung der Summenregeln

Die verschiedenen Herleitungen der XMCD Summenregeln im atomaren Bild und im Bandstrukturbild unterscheiden sich (unter anderem) in der Darstellung der möglichen Endzustände der Dipolübergänge. Im atomaren Bild [5, 6, 53] geht man von dem Bild eines Ubergangsmetallions im Kristallfeld aus. Das bedeutet, dass Anfangs- und Endzustände durch Linearkombinationen von Slater-Determinanten, die zu den entsprechenden Elektronenkonfigurationen gehören, ausgedrückt werden. Bei der Herleitung der Summenregeln wird dabei angenommen, dass die Radialteile der Dipolmatrixelemente, die sich aus den beteiligten Einelektronwellenfunktionen ergeben, für alle Terme der betrachteten Konfiguration gleich sind, so dass diese bei Bildung des Verhältnisses  $\frac{\mu_+ - \mu_-}{\mu_+ + \mu_- + \mu_0}$  herausfallen und die Übergangswahrscheinlichkeiten allein durch den Winkelanteil der Dipolmatrixelemente bestimmt sind. Diese Näherung wird in der Literatur oft als "Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der Matrixelemente" bezeichnet [42, 122]. Da zum Beispiel in einem kubischen Kristallfeld die d Zustände mit unterschiedlichem Symmetriecharakter ( $e_g$  bzw.  $t_{2g}$ ) unterschiedliche Energien haben bzw. in einem Festkörper die entsprechend aufgelösten Zustandsdichten unterschiedlich sind, erscheint diese Bezeichnung einigermaßen sinnvoll. Es handelt sich dabei allerdings um keine für die Herleitung der Summenregeln wesentliche Näherung, da sie von einer speziellen Darstellung der Anfangs- und Endzustände ausgeht. Dies wird beim Vergleich mit der Herleitung der Summenregeln in einem Bandstrukturbild [54] deutlich. In diesem Fall werden die nicht näher spezifizierten Endzustände im Rahmen eines effektiven Einteilchenbildes nach einer beliebigen (energieunabhängigen) Basis entwickelt:

$$\psi_{j\vec{k}} = \sum_{nlms} c_{nlms}^{j\vec{k}} R_{nl}(r) Y_{lms} \quad . \tag{A.1}$$

Die "Energieabhängigkeit", d.h. die Abhängigkeit der Kristallwellenfunktion vom Bandindex j und Wellenvektor  $\vec{k}$ , steckt dann letztendlich über die Koeffizienten  $c_{nlms}^{j\vec{k}}$  in der Dichtematrix  $\rho(nlms; n'l'm's') = \sum_{j\vec{k}} f_{j\vec{k}} c_{nlms}^{j\vec{k}} c_{n'l'm's'}^{j\vec{k}}$ . Durch die Vernachlässigung aller Kreuzterme mit  $nl \neq n'l'$  und die Beschränkung auf die Übergänge in den d Anteil der Endzustände bleiben letztendlich nur die beiden Dipolmatrixelemente zwischen  $R_{nl}(r)$  und den Radialanteilen der Wellenfunktionen der beiden Rumpfzustände  $(p_{1/2} \text{ und } p_{3/2})$  übrig. Zur Herleitung der Summenregeln muss in diesem Fall noch der Unterschied in den Radialteilen der beiden Rumpfzustände vernachlässigt werden. Da diese beiden Zustände in der Regel ebenfalls unterschiedliche Energien haben, könnte man natürlich auch hier von einer "Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der Matrixelemente" sprechen. Ein Unterschied in den radialen Wellenfunktionen kann jedoch nicht nur durch eine unterschiedliche Energie hervorgerufen werden, sondern auch durch den unterschiedlichen Drehimpulscharakter der entsprechenden Zustände. Würde man Gleichung (2.49) für konstante Energie, jedoch für unterschiedliches  $\kappa$  lösen (z.B.  $\kappa = 1$  und  $\kappa = -2$  entsprechend  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$ ), so wären die radialen Wellenfunktionen  $f_{\kappa}$  und  $g_{\kappa}$  ebenfalls verschieden.

In Anbetracht des soeben geschilderten erscheint mir die Rede von einer "Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der Matrixelemente" als nicht sehr aussagekräftig, da die auftretenden Matrixelemente abhängig sind von der speziellen Form, die zur Darstellung der beteiligten Zustände verwendet werden. Das Wesentliche dieser Näherung scheint mir eher die Tatsache, dass das Verhalten der Dipolmatrixelemente weitgehend durch den Winkelund Spinanteil bestimmt ist und die radialen Matrixelemente nur schwach variieren.
# Anhang B

# Konstruktion der Superzelle für die monoatomaren Ketten auf einer vizinalen Oberfläche

## B.1 Verschiedene Beschreibungsmöglichkeiten des fcc Gitters

Die übliche Beschreibung eines fcc Gitters erfolgt unter Verwendung der primitiven Basisvektoren:

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0.0\\ 0.5\\ 0.5 \end{pmatrix} , \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0.5\\ 0.0\\ 0.5 \end{pmatrix} , \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 0.5\\ 0.5\\ 0.0 \end{pmatrix} . \quad (B.1)$$

Die verwendete Längeneinheit ist dabei die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle. Die Atompositionen erhält man dann durch ganzzahlige Kombinationen der primitiven Basisvektoren:

$$\vec{x} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 + q\vec{a}_3$$
 ,  $\{n, m, q\} \in \mathbb{Z}$  . (B.2)

Für die Beschreibung von Systemen, die durch die Stapelung von (111) Ebenen entstehen, ist jedoch eine Beschreibung besser geeignet, die den Normalenvektor der (111) Ebene als einen der Gittervektoren enthält:

$$\vec{a}_1' = \begin{pmatrix} -0.5\\ 0.5\\ 0.0 \end{pmatrix}$$
,  $\vec{a}_2' = \begin{pmatrix} 0.0\\ -0.5\\ 0.5 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{a}_3' = \begin{pmatrix} 1.0\\ 1.0\\ 1.0 \end{pmatrix}$ . (B.3)



Abbildung B.1: Zum Zusammenhang der zur Beschreibung der (111) Ebene verwendeten Koordinatensysteme und Gittervektoren (siehe Text). Das Koordinatensystem  $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$  ist das übliche kubische Koordinatensystem, das Koordinatensystem  $\{\vec{e}_x', \vec{e}_y', \vec{e}_z'\}$  ist das übliche hexagonale Koordinatensystem. Die (111) Ebene ist schraffiert eingezeichnet.

#### B.2. DIE VIZINALE SUPERZELLE

Die beiden Gittervektoren  $\vec{a}_1'$  und  $\vec{a}_2'$  liegen dabei in der (111) Ebene und entsprechen den lateralen Basisvektoren, die üblicherweise zur Beschreibung eines hcp Gitters verwendet werden und die einen Winkel von 120° einschließen (siehe Abbildung B.1). Die (0001) Ebene des hcp Gitters ist ja mit der (111) Ebene des fcc Gitters identisch. Die durch die Gittervektoren (B.3) definierte Elementarzelle enthält 3 Atome an den Positionen:

$$\vec{x}_A = r\vec{a}_1' + s\vec{a}_2' + t\vec{a}_3'$$
, (B.4a)

$$\vec{x}_B = (r + \frac{2}{3})\vec{a}_1' + (s + \frac{1}{3})\vec{a}_2' + (t + \frac{1}{3})\vec{a}_3'$$
, (B.4b)

$$\vec{x}_C = (r + \frac{1}{3})\vec{a}_1' + (s + \frac{2}{3})\vec{a}_2' + (t + \frac{2}{3})\vec{a}_3'$$
 (B.4c)

Das Zahlentripel  $\{r, s, t\} \in \mathbb{Z}$  indiziert dabei die zugehörige Elementarzelle. Für die Beschreibung des fcc Gitters mit den Vektoren (B.3) und (B.4) ist es günstiger, ein angepasstes kartesisches Koordinatensystem zu verwenden, mit den Einheitsvektoren (siehe Abbildung B.1):

$$\vec{e}_x' = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2\\ 1\\ 1 \end{pmatrix}$$
,  $\vec{e}_y' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0\\ -1\\ 1 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{e}_z' = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1\\ 1\\ 1 \end{pmatrix}$ . (B.5)

Dieses Koordinatensystem entspricht genau dem zur Beschreibung der Superzellen in Kapitel 10 verwendeten Koordinatensystem (vgl. Abbildung 10.1). In diesem Koordinatensystem haben die Gittervektoren (B.3) folgende Koordinaten:

$$\vec{a}_{1}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \vec{a}_{2}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \vec{a}_{3}' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} .$$
 (B.6)

Wie man sieht, sind die Vektoren  $\vec{a}_1'$  und  $\vec{a}_2'$  tatsächlich mit den üblichen hexagonalen Basisvektoren identisch (vgl. Abbildung 10.1). Lediglich die verwendete Längeneinheit ist unterschiedlich.

## B.2 Die vizinale Superzelle

Mit den im vorangehenden Abschnitt definierten Vektoren kann man sich nun überlegen, wie die Gittervektoren einer vizinalen Superzelle aussehen müssen. Die Gittervektoren der einfachen Stufen-Superzelle aus Abbildung 10.5 lauten<sup>1</sup>:

$$\vec{\tilde{a}}_1 = (m+n+1)\vec{a}_1'$$
 ,  $\vec{\tilde{a}}_2 = \vec{a}_2'$  ,  $\vec{\tilde{a}}_3 = (M+N+1)\vec{a}_3'$  . (B.7)

Um die Einheitsvektoren einer echten vizinalen Superzelle zu erhalten, muss man zu dem Vektor  $\vec{a}_1$  noch den Verbindungsvektor zu einem Atom in der darunter (oder darüber) liegenden (111) Ebene hinzuzählen. Mit der in (B.4) definierten Notation und einer AB-CABC... Stapelfolge ist der Verbindungsvektor in die *darunter* liegende (111) Ebene gleich dem Verbindungsvektor  $\vec{x}_C(r, s, t-1) - \vec{x}_A(r, s, t) = \frac{1}{3}\vec{a}_1' + \frac{2}{3}\vec{a}_2' - \frac{1}{3}\vec{a}_3'$ . Der Verbindungsvektor in die *darüber* liegende (111) Ebene lautet  $\vec{x}_B(r, s, t) - \vec{x}_A(r, s, t) = \frac{2}{3}\vec{a}_1' + \frac{1}{3}\vec{a}_2' + \frac{1}{3}\vec{a}_3'$ . Damit ergeben sich folgende Gittervektoren für den "darunter" Fall:

$$\vec{a}_{1}^{\,\prime\prime} = (N + \frac{1}{3})\vec{a}_{1}^{\,\prime} + \frac{2}{3}\vec{a}_{2}^{\,\prime} - \frac{1}{3}\vec{a}_{3}^{\,\prime} , \qquad (B.8a)$$

$$\vec{a}_{2}^{\,\prime\prime} = \vec{a}_{2}^{\,\prime} , \qquad (B.8b)$$

$$\vec{a}_{3}^{\,\prime\prime} = M \vec{a}_{3}^{\,\prime}$$
 . (B.8c)

Dabei bezeichnet jetzt N die Stufenbreite und M die Höhe der Superzelle. Für das Folgende soll angenommen werden, dass M ein ganzzahliges Vielfaches von drei ist. Für den "darüber" Fall lauten die Gittervektoren:

$$\vec{a}_{1}^{\,\prime\prime} = (N + \frac{2}{3})\vec{a}_{1}^{\,\prime} + \frac{1}{3}\vec{a}_{2}^{\,\prime} + \frac{1}{3}\vec{a}_{3}^{\,\prime} \quad , \tag{B.9a}$$

$$a_2'' = a_2'$$
, (B.9b)

$$\vec{a}_{3}^{\,\prime\prime} = M \vec{a}_{3}^{\,\prime} \quad . \tag{B.9c}$$

Berechnet man das Volumen der durch die Gittervektoren (B.8) bzw. (B.9) definierten Einheitszelle, so erhält man  $\vec{a}_1'' \cdot (\vec{a}_2'' \times \vec{a}_3'') = 0.25 \cdot M(3N + 1)$  bzw.  $0.25 \cdot M(3N + 2)$ . Ein Atom besetzt in den hier benutzten Längeneinheiten<sup>2</sup> ein Volumen von 0.25, d.h. die durch (B.8) bzw. (B.9) definierten Einheitszellen enthalten M(3N + 1) bzw. M(3N + 2)Atome. Die in Abbildung 10.6 dargestellte Superzelle entspricht dem "darunter" Fall mit M = 2 und N = 3.

Nun müssen noch die Basisvektoren in den durch (B.8) bzw. (B.9) definierten Einheitszellen bestimmt werden. Da bisher nur das fcc Gitter durch etwas kompliziertere Gittervektoren als üblich beschrieben wurde, sind die Atompositionen natürlich auch weiterhin

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Diese Form mit den Basisvektoren entsprechend (B.4) gilt streng genommen nur für den Fall, dass M + N + 1 ein ganzzahliges Vielfaches von drei ist. Ansonsten lässt sich keine fcc Stapelfolge realisieren, und die Basisvektoren müssen entsprechend abgeändert werden.

 $<sup>^{2}</sup>$ Die Kantenlange der üblichen kubischen Einheitszelle beträgt 1, d.h. ihr Volumen ist ebenfalls 1. Die kubische Einheitszelle enthält bei einem fcc Gitter 4 Atome, d.h das Volumen pro Atom beträgt 0.25.

durch (B.4) gegeben. Man muss diese Vektoren daher lediglich in den Gittervektoren (B.8) bzw. (B.9) ausdrücken und überlegen, für welche Kombinationen der Indizes  $\{r, s, t\}$  die entsprechenden Atome in derselben Einheitszelle liegen. Für die Vektoren  $\vec{x}_A$  gilt beispielsweise für den "darunter" Fall:

$$\vec{x}_A = r\vec{a}_1' + s\vec{a}_2' + t\vec{a}_3' \tag{B.10}$$

$$= \frac{r}{N + \frac{1}{3}} \left( \vec{a}_1'' - \frac{1}{3} \vec{a}_2'' + \frac{1}{3M} \vec{a}_3'' \right) + s \vec{a}_2'' + \frac{t}{M} \vec{a}_3''$$
(B.11)

$$= \frac{r}{N + \frac{1}{3}}\vec{a}_{1}'' + \left(s - \frac{2r}{3N + 1}\right)\vec{a}_{2}'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{r}{M(3N + 1)}\right)\vec{a}_{3}'' \quad . \tag{B.12}$$

Die Vektoren  $\vec{x}_A$ , die in der ersten Einheitszelle liegen, erhält man nun aus den Bedingungen:

$$0 \le \frac{r}{N + \frac{1}{3}} < 1$$
 , (B.13a)

$$0 \le s - \frac{2r}{3N+1} < 1$$
 , (B.13b)

$$0 \le \frac{t}{M} + \frac{r}{M(3N+1)} < 1 \quad . \tag{B.13c}$$

Diese Ungleichungen werden gelöst durch:

$$0 \le r \le N$$
 ,  $0 \le t \le M - 1$  ,  $s = \begin{cases} 0 & \text{für } r = 0 \\ 1 & \text{für } r \ne 0 \end{cases}$  (B.14)

Entsprechende Überlegungen kann man nun auch für den "darüber" Fall und für die Vektoren  $\vec{x}_B$  und  $\vec{x}_C$  anstellen. Da das Vorgehen analog zu dem bisher gezeigten ist, soll hier nur das Ergebnis angegeben werden. Für den "darunter" Fall erhält man die Basisvektoren:

$$\vec{x}_A = \frac{r}{N + \frac{1}{3}}\vec{a}_1'' + \left(s - \frac{2r}{3N + 1}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{r}{M(3N + 1)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \tag{B.15a}$$

mit

$$0 \le r \le N$$
 ,  $0 \le t \le M - 1$  ,  $s = \begin{cases} 0 & \text{für } r = 0 \\ 1 & \text{für } r \ne 0 \end{cases}$ ; (B.15b)

$$\vec{x}_B = \frac{3r+2}{3N+1}\vec{a}_1'' + \left(s + \frac{1}{3} - \frac{6r+4}{9N+3}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{1}{3M} + \frac{3r+2}{3M(3N+1)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \quad (B.15c)$$

 $\operatorname{mit}$ 

$$0 \le r \le N-1 \quad , \quad 0 \le t \le M-1 \quad , \quad s = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad r \le \frac{1}{2}(N-1) \\ 1 & \text{für} \quad r > \frac{1}{2}(N-1) \end{cases} ; \qquad (B.15d)$$

und

$$\vec{x}_C = \frac{3r+1}{3N+1}\vec{a}_1'' + \left(s + \frac{2}{3} - \frac{6r+2}{9N+3}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{2}{3M} + \frac{3r+1}{3M(3N+1)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \quad (B.15e)$$

mit

$$0 \le r \le N - 1$$
 ,  $0 \le t \le M - 1$  ,  $s = 0$  . (B.15f)

Für den "darüber" Fall ergibt sich:

$$\vec{x}_A = \frac{r}{N + \frac{22}{3}}\vec{a}_1'' + \left(s - \frac{r}{3N + 2}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} - \frac{r}{M(3N + 2)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \tag{B.16a}$$

mit

$$0 \le r \le N \quad , \quad \begin{cases} 0 \le t \le M - 1 & \text{für } r = 0 \\ 1 \le t \le M & \text{für } r \ne 0 \end{cases} \quad , \quad s = \begin{cases} 0 & \text{für } r = 0 \\ 1 & \text{für } r \ne 0 \end{cases} ; \quad (B.16b)$$

$$\vec{x}_B = \frac{3r+2}{3N+2}\vec{a}_1'' + \left(s + \frac{1}{3} - \frac{3r+2}{9N+6}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{1}{3M} - \frac{3r+2}{3M(3N+2)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \quad (B.16c)$$

mit

$$0 \le r \le N - 1$$
 ,  $0 \le t \le M - 1$  ,  $s = 0$  ; (B.16d)

und

$$\vec{x}_C = \frac{3r+1}{3N+2}\vec{a}_1'' + \left(s + \frac{2}{3} - \frac{3r+1}{9N+6}\right)\vec{a}_2'' + \left(\frac{t}{M} + \frac{2}{3M} - \frac{3r+1}{3M(3N+2)}\right)\vec{a}_3'' \quad , \quad (B.16e)$$

mit

$$0 \le r \le N$$
 ,  $0 \le t \le M - 1$  ,  $s = 0$  . (B.16f)

Bis jetzt wird durch die Gittervektoren (B.8) zusammen mit den Basisvektoren (B.15) bzw. durch die Gittervektoren (B.9) mit den Basisvektoren (B.16) lediglich das übliche fcc Gitter auf sehr komplizierte Weise beschrieben. Allerdings lässt sich nun die vizinale Oberfläche einfach durch eine geeignete Besetzung der durch die Basisvektoren gegebenen Gitterplätze mit Substratatomen bzw. Leerkugeln erzeugen. Dabei ist zu beachten, dass der Index t nach (B.4) die ABC Stapeleinheiten der (111) Ebenen indiziert, d.h. auf eine (111) Ebene, bestehend aus den Gitterplätzen der Sorte  $\vec{x}_A$  mit t = 0, folgt eine (111) Ebene aus Gitterplätzen  $\vec{x}_B$  mit t = 0 und darauf folgt eine Ebene aus Gitterplätzen  $\vec{x}_C$ mit t = 0. Die darauf folgende Ebene besteht aus Gitterplätzen  $\vec{x}_A$  mit t = 1 und so weiter. Der Index r indiziert die Atomreihen entlang der x-Richtung innerhalb der (111) Ebenen (siehe Abbildung 10.3), der Index s wird durch r festgelegt.

186

r, s, t	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Besetzung
0, 0, 0	0.00	0.00	0.00	Co/Fe
1,  1,  0	0.30	0.80	0.05	Vc
2, 1, 0	0.60	0.60	0.10	Vc
3, 1, 0	0.90	0.40	0.15	Vc
0, 0, 0	0.20	0.20	0.20	Vc
1,  0,  0	0.50	0.00	0.25	Vc
2, 1, 0	0.80	0.80	0.30	Vc
0, 0, 0	0.10	0.60	0.35	Vc
1,  0,  0	0.40	0.40	0.40	Vc
2, 0, 0	0.70	0.20	0.45	Vc
0, 0, 1	0.00	0.00	0.50	Vc
1, 1, 1	0.30	0.80	0.55	$\operatorname{Pt}$
2, 1, 1	0.60	0.60	0.60	$\operatorname{Pt}$
3, 1, 1	0.90	0.40	0.65	$\operatorname{Pt}$
0, 0, 1	0.20	0.20	0.70	Pt
1,  0,  1	0.50	0.00	0.75	Pt
2, 1, 1	0.80	0.80	0.80	Pt
0, 0, 1	0.10	0.60	0.85	Pt
1,  0,  1	0.40	0.40	0.90	$\operatorname{Pt}$
2, 0, 1	0.70	0.20	0.95	$\operatorname{Pt}$

Tabelle B.1: Atompositionen  $\vec{x}_{A,B,C} = x_1 \vec{a}_1'' + x_2 \vec{a}_2'' + x_3 \vec{a}_3''$  und zugehörige Indizes  $\{r, s, t\}$  für die in Abschnitt 10.3.1 verwendete und in Abbildung 10.6 dargestellte Superzelle mit den entsprechenden Besetzungen. Die verschiedenen (111) Ebenen sind durch horizontale Linien voneinander getrennt.

In Tabelle B.1 sind die Koordinaten der Gitterplätze in Bezug auf die Gittervektoren (B.8) für N = 3, M = 2 angegeben. Die entsprechende Superzelle mit der in Tabelle B.1 angegebenen Besetzung entspricht gerade der in Abbildung 10.6 dargestellten und für die Modellierung der monoatomaren Ketten an den Stufen einer vizinalen Pt Oberfläche in Abschnitt 10.3.1 verwendeten Superzelle. Die so erzeugte echt vizinale Superzelle entspricht dem in Abbildung 10.4 mit den Quadraten gekennzeichneten Fall. Der in Abbildung 10.4 mit den Gittervektoren Fall entspricht der "darüber" Konstruktion mit den Gittervektoren (B.9).

## **B.3** Millersche Indizes

In einem kubischen Kristallsystem sind die Millerschen Indizes einer bestimmten Ebene gleich den Komponenten eines Vektors senkrecht zu dieser Ebene. Die durch die hier beschriebene Konstruktion erzeugte vizinale Oberfläche wird durch die Gittervektoren  $\vec{a}_1''$  und  $\vec{a}_2''$  aufgespannt. Im ungestrichenen (kubischen) Koordinatensystem haben diese für den "darunter" Fall die Form:

$$\vec{a}_{1}^{\,\prime\prime} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(N+1) \\ \frac{1}{2}(N-1) \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \vec{a}_{2}^{\,\prime\prime} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} . \tag{B.17}$$

Ein Vektor, der senkrecht auf der durch  $\vec{a}_1''$  und  $\vec{a}_2''$  aufgespannten Ebene steht, ergibt sich damit als:

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} N-1\\N+1\\N+1 \end{pmatrix} \quad . \tag{B.18}$$

Die in Tabelle B.1 angegebene Superzelle mit N = 3 entspricht also einer (221) Ebene, die im Experiment [9] verwendete (997) Oberfläche entspricht einer Stufenbreite von N = 8.

Für den "darüber" Fall erhält man mit den gleichen Überlegungen die zugehörigen Millerschen Indizes (N + 2, N, N).

## Literaturverzeichnis

- M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. Broeder und J. J. de Vries. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Reports on Progress in Physics* 59, 1409–1458, 1996.
- [2] M. A. M. Gijs und G. E. W. Bauer. Perpendicular giant magnetoresistance of magnetic multilayers. Advances in Physics 46, 285–445, 1997.
- [3] für einen Überblick siehe z.B. *Physics Today*, April 1995.
- [4] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik. Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron. *Physical Review Letters* 58(7), 737–740, 1987.
- [5] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan. X-ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization. *Physical Review Letters* 68(12), 1943–1946, 1992.
- [6] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang. X-ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields. *Physical Review Letters* 70(5), 694–697, 1993.
- [7] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chabran, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Physical Review Letters* **75**(1), 152–155, 1995.
- [8] P. Gambardella, M. Blanc, L. Bürgi, K. Kuhnke und K. Kern. Co growth on Pt(997): from monatomic chains to monolayer completion. *Surface Science* 449, 93–103, 2000.
- [9] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern und C. Carbone. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature* 416, 301–304, 2002.

- [10] C. Ederer, M. Komelj, M. Fähnle und G. Schütz. Theory of induced magnetic moments and x-ray magnetic circular dichroism in Co-Pt multilayers. *Physical Review* B 66, 094413/1–8, 2002.
- [11] M. Komelj, C. Ederer, J. W. Davenport und M. Fähnle. From the bulk to monatomic wires: An ab initio study of magnetism in Co systems with various dimensionality. *Physical Review B* 66, 140407/1–4, 2002.
- [12] C. Ederer, M. Komelj, J. W. Davenport und M. Fähnle. Comment on the analysis of angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism in systems with reduced dimensionality. *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena* 2003.
- [13] C. Ederer, M. Komelj und M. Fähnle. Magnetism in systems with various dimensionality: A comparison between Fe and Co. *Physical Review B* 2003. eingereicht.
- P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Physical Review* 136(3B), B864–B871, 1964.
- [15] W. Kohn und L. J. Sham. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 140(4A), A1133–A1138, 1965.
- [16] U. von Barth und L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. Journal of Physics C: Solid State Physics 5, 1629–1642, 1972.
- [17] O. Grotheer. Ab-initio Berechnung der Spinwellenspektren von Eisen, Kobalt und Nickel. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [18] J. Kübler. Theory of Itinerant Electron Magnetism. Oxford University Press, 2000.
- [19] H. Eschrig. The fundamentals of density functional theory. Teubner-Texte zur Physik. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [20] A. K. Rajagopal und J. Callaway. Inhomogenous electron gas. *Physical Review B* 7(5), 1912–1919, 1973.
- [21] A. K. Rajagopal. Inhomogenous relativistic electron gas. Journal of Physics C: Solid State Physics 11, L943–948, 1978.
- [22] A. H. MacDonald und S. H. Vosko. A relativistic density functional formalism. Journal of Physics C: Solid State Physics 12, 2977–2990, 1979.

- [23] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. Bibliographisches Institut Mannheim, 1966.
- [24] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenfeldtheorie*. Bibliographisches Institut Mannheim, 1967.
- [25] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. De Gruyter, Berlin, 1981.
- [26] G. Baym. Lectures on quantum mechanics. W.A.Benjamin Inc, New York, 1969.
- [27] H. J. F. Jansen. Magnetic anisotropy in density-functional theory. *Physical Review B* 38(12), 8022–8029, 1988.
- [28] A. H. MacDonald. Spin-polarized relativistic exchange energies and potentials. Journal of Physics C: Solid State Physics 16, 3869–3876, 1983.
- [29] B. X. Xu, A. K. Rajagopal und M. V. Ramana. Theory of spin-polarized inhomogeneous relativistic electron systems: 2. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17, 1339–1356, 1984.
- [30] E. Engel und R. M. Dreizler. Relativistic density functional theory. In R. F. Nalewajski, Redakteur, *Density functional theory 2*, Band 181 von *Topics in current chemistry*, Seiten 1–86. Springer, 1996.
- [31] R. Feder, F. Rosicky und B. Ackermann. Relativistic multiple scattering theory of electrons by ferromagnets. *Zeitschrift für Physik B* **52**, 31–36, 1983.
- [32] A. C. Jenkins und P. Strange. Relativistic spin-polarized single-site scattering theory. Journal of Physics: Condensed Matter 6, 3499–3517, 1994.
- [33] D. D. Koelling und B. N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarized calculations. Journal of Physics C: Solid State Physics 10, 3107–3114, 1977.
- [34] H. Gollisch und L. Fritsche. Relativistic One-Particle Equation for Electron States of Heavy Metals. phys. stat. sol. (b) 86, 145–150, 1987.
- [35] T. Takeda. The Scalar Relativistic Approximation. Zeitschrift für Physik B 32, 43–48, 1978.

- [36] A. H. MacDonald, W. E. Pickett und D. D. Koelling. A linearized relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Jour*nal of Physics C: Solid State Physics 13, 2675–2683, 1980.
- [37] B. Meyer. Entwicklung eines neuen ab-initio "mixed-basis"-Pseudopotentialprogrammes und Untersuchung atomarer Fehlstellen in Molybdän und intermetallischen Verbindungen. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1998.
- [38] L. M. Sandratskii, J. Kübler, P. Zahn und I. Mertig. Electronic structure, magnetic, and Fermi-surface properties of UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. *Physical Review B* 50(21), 15834–15842, 1994.
- [39] P. M. Oppeneer. Magneto-optical Kerr spectra. In K. H. J. Buschow, Redakteur, Handbook of Magnetic Materials, Band 13. Elsevier, 2001.
- [40] J. L. Erskine und E. A. Stern. Calculation of the  $M_{2,3}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B* **12**(11), 5016–5024, 1975.
- [41] U. Fano. Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light. *Physical Review* 178(1), 131–136, 1969.
- [42] H. Ebert. Magneto-optical effects in transition metal systems. Reports on Progress in Physics 59, 1665–1735, 1996.
- [43] A. P. Cracknell. Group theory in solid-state physics. Taylor and Francis, London, 1975.
- [44] T. Kraft, P. M. Oppeneer, V. N. Antonov und H. Eschrig. Relativistic calculations of the magneto-optical Kerr spectra in (001) and (111) US, USe, and UTe. *Physical Review B* 52(5), 3561–3570, 1995.
- [45] H. Wende, Z. Li, A. Scherz, G. Ceballos, K. Baberschke, A. Ankudinov, J. J. Rehr, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. L. Schlagel und T. A. Lograsso. Quadrupolar and dipolar contributions to x-ray magnetic circular dichroism at the Tb L<sub>3,2</sub> edges: Experiment versus theory. Journal of Applied Physics 91(10), 7361–7363, 2002.
- [46] J. Callaway. Quantum Theory of the Solid State, Part B. Academic Press, New York, 1974.

- [47] O. Gunnarsson und B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B* 13(10), 4274– 4298, 1976.
- [48] E. G. Maksimov, I. I. Mazin, S. N. Rashkeev und Y. A. Uspenski. First-principles calculations of the optical properties of metals. *Journal of Physics F: Metal Physics* 18, 833–849, 1988.
- [49] H. S. Bennett und E. A. Stern. Faraday Effect in Solids. *Physical Review* 137(2A), A448–A461, 1965.
- [50] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht und J. Kübler. Ab initio calculated magnetooptical Kerr effect of ferromagnetic metals: Fe and Ni. *Physical Review B* 45(19), 10924–10933, 1992.
- [51] R. Wienke, G. Schütz und H. Ebert. Determination of local magnetic moments of 5d impurities in Fe detected via spin-dependent absorption. Journal of Applied Physics 69(8), 6147–6149, 1991.
- [52] G. Schütz, M. Knülle und H. Ebert. Magnetic Circular X-ray Dichroism and its Relation to Local Moments. *Physica Scripta* **T49**, 302–306, 1993.
- [53] M. Altarelli. Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism: A simple proof. *Physical Review B* 47(2), 597–598, 1993.
- [54] A. Ankudinov und J. J. Rehr. Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption. *Physical Review B* 51(2), 1282–1285, 1995.
- [55] J. P. Crocombette, B. T. Thole und F. Jollet. The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular x-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds. Journal of Physics: Condensed Matter 8, 4095–4105, 1996.
- [56] J. Stöhr und H. König. Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism. *Physical Review Letters* **75**(20), 3748–3751, 1995.
- [57] V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon Press, 1978.

- [58] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations — a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* 58(8), 1200–1211, 1980.
- [59] J. P. Perdew und A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* 23(10), 5048–5079, 1981.
- [60] J. P. Perdew und Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* 45(23), 13244–13249, 1992.
- [61] R. O. Jones und O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Review of Modern Physics* 61(3), 689–746, 1989.
- [62] C. S. Wang, B. M. Klein und H. Krakauer. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron. *Physical Review Letters* 54(16), 1852–1855, 1985.
- [63] J. Zaanen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, A. T. Paton, O. K. Andersen und A. Svane. What can be learned about high T<sub>C</sub> from local density theory? *Physica C* 153-155(2), 1636–1641, 1988.
- [64] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring und M. S. S. Brooks. Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni. *Physical Review B* 42(4), 2707–2710, 1990.
- [65] O. Eriksson, B. Johansson und M. S. S. Brooks. Meta-magnetism in UCoAl. Journal of Physics: Condensed Matter 1, 4005–4011, 1989.
- [66] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan und A. I. Liechtenstein. First-principle calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 767–808, 1997.
- [67] J. P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Physical Review Letters* 55(16), 1665–1668, 1985.
- [68] J. P. Perdew und W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B* 33(12), 8800–8802, 1986.
- [69] C. Amador, W. R. L. Lambrecht und B. Segall. Application of generalized gradientcorrected density functionals in iron. *Physical Review B* 46(3), 1870–1873, 1992.

- [70] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsässer, C. Ederer, M. Fähnle, J. M. Sanchez und B. Meyer. Density-functional study of Fe<sub>3</sub>Al: LSDA versus GGA. *Physical Review* B 65, 132104/1–4, 2002.
- [71] J. P. Perdew. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. In P. Ziesche und H. Eschrig, Redakteure, *Electronic Structure of Solids '91*, Seiten 11–20, Berlin, 1991. Akademie Verlag.
- [72] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 77(18), 3865–3868, 1996.
- [73] M. R. Norman. Orbital Polarization and the Insulating Gap in the Transition-Metal Oxides. *Physical Review Letters* 64(10), 1162–1165, 1990.
- [74] O. Eriksson, M. S. S. Brooks und B. Johansson. Orbital Polarization in narrow-band systems: Application to volume collapses in light lanthanides. *Physical Review B* 41(10), 7311–7314, 1990.
- [75] M. S. S. Brooks. Calculated ground state properties of light actinide metals and their compounds. *Physica B* 130, 6–12, 1985.
- [76] G. Racah. Theory of Complex Spectra: II. Physical Review 62, 438–462, 1942.
- [77] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly und M. F. H. Schuurmans. Magnetocrystalline anisotropy of YCo<sub>5</sub> and related RECo<sub>5</sub> compounds. *Physical Review B* 53(21), 14415–14433, 1996.
- [78] J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson und J. M. Wills. Total Energy Calculation of the Magnetocrystalline Anisotropy Energy in the Ferromagnetic 3d Metals. *Physical Review Letters* 75(15), 2871–2874, 1995.
- [79] J. S. Griffith. The theory of transition-metal ions. Cambridge University Press, Cambridge, 1961.
- [80] G. Y. Guo. Spin- and orbital-polarized multiple-scattering theory of magneto-x-ray effects in Fe, Co, and Ni. *Physical Review B* **55**(17), 11619–11628, 1997.
- [81] H. Ebert und M. Battocletti. Spin and orbital polarized relativistic multiple scattering theory — with application to Fe, Co, Ni and  $\text{Fe}_x \text{Co}_{1-x}$ . Solid State Communications **98**(9), 785–789, 1996.

- [82] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin und S. B. Trickey. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications* 59(2), 399–415, 1990.
- [83] M. Komelj. private Mitteilung.
- [84] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. Physical Review B 44(3), 943–954, 1991.
- [85] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk und G. A. Sawatzky. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B* 48(23), 16929–16934, 1993.
- [86] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs und V. I. Anisimov. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. *Phy*sical Review B 50(23), 16861–16871, 1994.
- [87] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov und J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B* 52(8), R5467–R5470, 1995.
- [88] I. Yang, S. Y. Savrasov und G. Kotliar. Importance of Correlation Effects on Magnetic Anisotropy in Fe and Ni. *Physical Review Letters* 87(21), 216405/1-4, 2002.
- [89] A. B. Shick und O. N. Mryasov. Coulomb Correlations and Magnetic Anisotropy in ordered L1<sub>0</sub> CoPt and FePt alloys. cond-mat/0210157.
- [90] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák und H. Eschrig. Correlation Induced Paramagnetic Ground State in FeAl. *Physical Review Letters* 87(19), 196401/1-4, 2001.
- [91] I. V. Solovyev, A. I. Liechtenstein und K. Terakura. Is Hund's Second Rule Responsible for the Orbital Magnetism in Solids? *Physical Review Letters* 80(26), 5758–5761, 1998.
- [92] F. Lechermann. Ab inito Betrachtungen zum ternären intermetallischen System Ni-Fe-Al (Arbeitstitel). Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2003.

- [93] M. T. Czyżyk und G. A. Sawatzky. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and La<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>. *Physical Review B* 49(20), 14211–14228, 1994.
- [94] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak und J. M. Esteva. 3d x-ray-absorption lines and the3d<sup>9</sup>4f<sup>n+1</sup> multiplets of the lanthanides. *Physical Review B* 32(8), 5107–5118, 1985.
- [95] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein und W. E. Pickett. Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis. *Physical Review B* 60(15), 10763–10769, 1999.
- [96] H. P. Braun. Ab-initio-Berechnung von Austauschintegralen in Eisen und Kobalt aus dem magnetischen Beitrag zur Leerstellenbildungsenergie. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1990.
- [97] M. A. Liebs. Elektronentheorie verkanteter Spinstrukturen (Spinverkippungen in amorphen Ferromagneten). Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [98] H. L. Skriver. The LMTO Method. Springer-Verlag, Heidelberg, 1984.
- [99] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B* 12(8), 3060– 3083, 1975.
- [100] H. Schmauder, M. Liebs und M. Fähnle. Energetics of non-collinear spin configurations for a Mn monolayer on Ni (001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 151, L1–4, 1995.
- [101] O. K. Andersen. Simple approach to the band-structure problem. Solid State Communications 13, 133–136, 1973.
- [102] O. K. Andersen und O. Jepsen. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory. *Physical Review Letters* 53(27), 2571–2574, 1984.
- [103] J. Kübler, K.-H. Höck, J. Sticht und A. R. Williams. Density functional theory of non-collinear magnetism. *Journal of Physics F: Metal Physics* 18, 469–483, 1988.
- [104] F. R. McFeely, L. Ley, S. P. Kowalczyk und D. A. Shirley. The effect of spin-orbit splitting on the valence band density of states of lead. *Solid State Communications* 17, 1415–1420, 1975.

- [105] Y. Kubo und J. Yamashita. Self-consistent relativistic band structure for Pb at normal and high pressure. Journal of Physics F: Metal Physics 16, 2017–2025, 1986.
- [106] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [107] D. Sébilleau. On the computation of the integrated products of three spherical harmonics. Journal of Physics A: Mathematical and General **31**, 7157–7168, 1998.
- [108] S. Rüegg, G. Schütz, P. Fischer, R. Wienke, W. B. Zeper und H. Ebert. Spindependent x-ray absorption in Co/Pt multilayers. *Journal of Applied Physics* 69(8), 5655–5657, 1991.
- [109] A. Lindner. Drehimpulse in der Quantenmechanik. Teubner, Stuttgart, 1984.
- [110] D. Bonnenberg, K. A. Hempel und H. P. J. Wijn. Magnetic Properties of 3d, 4d, and 5d Elements, Alloys and Compounds, Band III/19a von Landolt-Börnstein, New Series, Seite 178. Springer, Berlin, 1986.
- [111] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams und J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *Physical Review B* 30(8), 4734–4747, 1984.
- [112] O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl und J. Hugel. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. *Physical Review B* 62(24), 16392–16401, 2000.
- [113] M. D. Stiles, S. V. Halilov, R. A. Hyman und A. Zangwill. Spin-other-orbit interaction and magnetocrystalline anisotropy. *Physical Review B* 64, 104430/1–7, 2001.
- [114] D. Weller, W. Reim, K. Spörl und H. Brändle. Spectroscopy of multilayers for magneto-optic storage. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 93, 183–193, 1989.
- [115] A. Vernes, L. Szunyogh, L. Udvardi und P. Weinberger. Layer-resolved optical conductivity of Co/Pt multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 240, 215–216, 2002.

- [116] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J.-P. Kappler und G. Krill. Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism at the Pd L<sub>2,3</sub> edges. *Physical Review B* 55(6), 3663–3669, 1997.
- [117] F. Wilhelm, P. Poulopoulos, G. Ceballos, H. Wende, K. Baberschke, P. Srivastava,
  D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, D. Niarchos, A. Rogalev und
  N. B. Brookes. Layer-Resolved Magnetic Moments in Ni/Pt Multilayers. *Physical Review Letters* 85(2), 413–416, 2000.
- [118] G. Schütz, S. Stähler, M. Knülle, P. Fischer, S. Parkin und H. Ebert. Distribution of magnetic moments in Co/Pt and Co/Pt/Ir/Pt multilayers detected by magnetic x-ray absorption. *Journal of Applied Physics* 73(10), 6430–6432, 1993.
- [119] S. Ferrer, J. Alvarez, E. Lundgren, X. Torrelles, P. Fajardo und F. Broscherini. Surface x-ray diffraction from Co/Pt(111) ultrathin films and alloys: Structure and magnetism. *Physical Review B* 56(15), 9848–9857, 1997.
- [120] J. Geissler, E. Goering, M. Justen, F. Weigand, G. Schütz, J. Langer, D. Schmitz, H. Maletta und R. Mattheis. Pt magnetization profile in a Pt/Co bilayer studied by resonant magnetic X-ray reflectometry. *Physical Review B* 65, 144402/1–4, 2001.
- [121] J. Minár und H. Ebert. Resonant magneto-optical properties of disordered  $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ and  $Co_xPt_{1-x}$  alloys in the X-ray regime. Solid State Communications **118**, 383–386, 2001.
- [122] R. Wu und A. J. Freeman. Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term. *Physical Review Letters* 73(14), 1994–1997, 1994.
- [123] O. Robach, C. Quiros, P. Steadman, K. F. Peters, E. Lundgren, J. Alvarez, H. Isern und S. Ferrer. Magnetic anisotropy of ultrathin cobalt films on Pt(111) investigated with x-ray diffraction: Effect of atomic mixing at the interface. *Physical Review B* 65, 054423/1–8, 2002.
- [124] N. D. Mermin und H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters* 17(22), 1133–1136, 1966.

- [125] R. P. Erickson und D. L. Mills. Anisotropy-driven long-range order in ultrathin ferromagnetic films. *Physical Review B* 43(13), 11527–11530, 1991.
- [126] G. F. Newell und E. W. Montroll. On the Theory of the Ising Model of Ferromagnetism. *Reviews of Modern Physics* 25(2), 353–389, 1953.
- [127] I. S. Jacobs und C. P. Bean. Fine Particles, Thin Films and Exchange Anisotropy (Effects of Finite Dimensions and Interfaces on the Basic Properties of Ferromagnets). In G. T. Rado und H. Suhl, Redakteure, *Magnetism*, Band 3. Academic Press, 1963.
- [128] H. J. Elmers, J. Hauschild, H. Höche, U. Gradmann, H. Bethge, D. Heuer und U. Köhler. Submonolayer Magnetism of Fe(110) on W(110): Finite Width Scaling of Stripes and Percolation between Islands. *Physical Review Letters* 73(6), 898–901, 1994.
- [129] J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. S. Manoharan und J. Kirschner. Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111). *Physical Review B* 56(5), 2340–2343, 1997.
- [130] J. Hauschild, H. J. Elmers und U. Gradmann. Dipolar superferromagnetism in momolayer nanostripes of Fe(110) on vicinal W(110) surfaces. *Physical Review B* 57(2), R677–R680, 1998.
- [131] M. Weinert und A. J. Freeman. Magnetism of linear chains. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 38, 23–33, 1983.
- [132] P. Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal multilayers. *Physical Review B* 39(1), 865–868, 1989.
- [133] G. van der Laan. Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films. Journal of Physics: Condensed Matter 10, 3239–3253, 1998.
- [134] V. I. Anisimov und O. Gunnarsson. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Physical Review B* 43(10), 7570–7574, 1991.
- [135] L. Zhou, D. Wang und Y. Kawazoe. Orbital correlation and magnetocrystalline anisotropy in one-dimensional transition-metal systems. *Physical Review B* 60(13), 9545–9549, 1999.

# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Menschen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

- Mein Dank geht an Prof. Dr. Gisela Schütz und Prof. Dr. Helmut Dosch für die Bewilligung der zur Durchführung dieser Arbeit notwendigen finanziellen Mittel.
- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Fähnle danke ich ganz besonders für die ausgezeichnete Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit und für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.
- Prof. Dr. Günter Mahler danke ich für die Übernahme des Mitberichtes.
- Dr. Matej Komelj danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen während seiner Zeit am Max-Planck Institut und auch danach.
- All meinen Kollegen, insbesondere den Herren Frank Lechermann, Ralf Drautz, Frank Welsch, Lothar Schimmele, Gabriel Bester, Olaf Grotheer, Sascha Morán, Daniel Steiauf und Reinhard Singer danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und die schöne Zeit am MPI.

#### LITERATURVERZEICHNIS

# Lebenslauf

### EDERER, CLAUDE

geboren am	:	14.05.1972
in	:	Stuttgart
Eltern	:	Erich Ederer
		Marika Ederer, geb. Nestl

## Schulbildung

1983 – 1992 Neues Gymnasium in Stuttgart-Feuerbach

## Zivildienst

09/1992 - 11/1993 Körperbehindertenverein Stuttgart

## Studium

10/1993 - 03/2000	Studium der Physik an der Universität Stuttgart
02/1999 - 03/2000	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung
	in Stuttgart

## Promotion

04/2000 - 07/2003 Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart