

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5892

**Berechnungen von  
Röntgenabsorptionsspektren  
an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   
und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$**

**B. Seibel**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

April 1997

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 5892**

**Berechnungen von Röntgenabsorptionsspektren an  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> und Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>**

*Bruno Seibel*

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**1997**

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

# **Berechnung von Röntgenabsorptionsspektren an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$**

## **Zusammenfassung**

Wir berechnen in der Einteilchennäherung Röntgenabsorptionsspektren (XAS) für den Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , den Isolator  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und den Supraleiter  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  und vergleichen sie mit experimentellen Messungen. Dazu leiten wir quantenfeldtheoretisch eine XAS-Formel her und berücksichtigen die endliche Energieauflösung des Monochromators ebenso wie die Selbstenergie der Elektronen. Unsere Resultate stimmen gut mit dem Experiment überein. Daher liefert eine genaue Analyse der Rechnung das physikalische Zustandekommen der XAS-Meßkurven. Als besonders wichtig stellt sich dabei die Berücksichtigung der Coreenergie-Aufspaltung heraus. Diese Coreenergie-Aufspaltung bestimmen wir aus den XAS-Messungen in der bisher höchsten Genauigkeit. Den Untergrund der XAS-Kurven erklären wir durch ein einfaches Vielteilchenmodell. Schließlich geben wir an, wie und unter welchen Bedingungen man aus den XAS-Messungen sichere Informationen über die unbesetzte partielle Zustandsdichte erhalten kann.

## **Calculation of X-ray Absorption Spectra on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$**

### **Abstract**

We calculate in a one-particle approach X-ray absorption spectra (XAS) for the high  $T_c$  superconducting material  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , the insulator  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  as well as for the superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  and compare these with experimental measurements. For this purpose we derive a XAS formula using quantum field theoretic methods. We take account of both the finite experimental resolution and the self-energy of the electrons. We find good agreement between our theory and experiment. It is therefore possible to explain the physical significance of the measured curves by analyzing our calculations. It turns out that it is especially important to take the core-level splittings into account. Those numbers may be evaluated by comparing our theoretical results to the measured curves. This is up to date the most accurate method to determine core-levels in crystalline fields. We provide a quantitative explanation of the background appearing in the measurements by using a many body model-description. Furthermore, we give the conditions, necessary for the possibility to interpret measured XAS-curves in terms of partial densities of states in the unoccupied energy range.

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	1
<b>1. Eigenschaften und Struktur von <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math>, <math>\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math> und <math>\text{Sr}_2\text{RuO}_4</math></b>	
1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kristallstruktur.....	3
1.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Bandstruktur.....	5
1.2.1 Zustandsdichten.....	5
1.2.2 Banddispersion.....	13
1.2.3 Fermioberflächen.....	15
1.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Corezustände.....	16
1.4 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	20
1.5 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Kristallstruktur.....	22
1.6 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Bandstruktur.....	24
1.6.1 Zustandsdichten.....	24
1.6.2 Banddispersion.....	30
1.6.3 Fermioberflächen.....	32
1.7 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Corezustände.....	34
<b>2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	
2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	37
2.2 Lebensdauer verbreiterung.....	38
2.3 Reflexionen.....	39
2.4 Core-Loch-Wechselwirkung / Exzitonische Effekte.....	39
2.5 Monochromator-Auflösung.....	39
2.6 Selbstenergie.....	40
2.7 Coreenergie-Aufspaltung.....	41

<b>2.8</b>	<b>Untergrund .....</b>	<b>44</b>
2.8.1	Untergrundmodell .....	44
2.8.2	Art der Stoßpartner.....	44
2.8.3	Stoßwahrscheinlichkeit.....	45
2.8.4	Untergrundformel.....	46

### **3. Experimentelle Röntgenabsorptionsspektroskopie**

<b>3.1</b>	<b>XAS .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>Lichtquelle .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3</b>	<b>Transmissionsmessung.....</b>	<b>49</b>
<b>3.4</b>	<b>Fluoreszenzmessung.....</b>	<b>50</b>
<b>3.5</b>	<b>Total-electron-yield-Messung.....</b>	<b>51</b>
<b>3.6</b>	<b>Lebensdauer verbreiterung.....</b>	<b>53</b>
<b>3.7</b>	<b>Experimentelle XAS-Ergebnisse <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math> .....</b>	<b>54</b>
<b>3.8</b>	<b>Experimentelle XAS-Ergebnisse <math>\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math>.....</b>	<b>56</b>
<b>3.9</b>	<b>Experimentelle XAS-Ergebnisse <math>\text{Sr}_2\text{RuO}_4</math>.....</b>	<b>57</b>

### **4. Bestimmung der Bandstruktur**

<b>4.1</b>	<b>Vielteilchenschrödinger Gleichung.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3</b>	<b>Bandstrukturmethoden.....</b>	<b>62</b>
4.3.1	Allgemeines .....	62
4.3.2	KKR-Methode .....	62
4.3.3	LMTO-Methode .....	64
4.3.4	LMTO+SIC-Methode.....	64
4.3.5	Überprüfung der Bandstrukturergebnisse.....	65
<b>4.4</b>	<b>Berechnung von Zustandsdichten, Fermienergie und Fermifläche.....</b>	<b>66</b>

## 5. Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie

5.1	Die Herleitung der XAS-Formel .....	68
5.2	Die XAS-Formel in Einteilchennäherung .....	78
5.3	Diskussion der XAS-Formel.....	79

## 6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ergebnisse

6.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Gesamtscan .....	80
6.2	Fermienergie .....	84
6.3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Sauerstoffscan (LMTO+SIC) .....	85
6.3.1	Die Entwicklung der Scans .....	85
6.3.2	Der vollständige Sauerstoffscan .....	91
6.3.3	Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff- Atome.....	92
6.3.4	Coreenergie-Aufspaltung, Untergrund und Verbreiterungen .....	94
6.3.5	Zustandsdichte-Vergleich .....	97
6.4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Sauerstoffscan (LMTO).....	102
6.4.1	Der vollständige Sauerstoffscan .....	103
6.4.2	Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff- Atome.....	104
6.4.3	Coreenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen .....	107
6.4.4	Zustandsdichte-Vergleich .....	108
6.5	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Sauerstoffscan, Vergleich LMTO- LMTO+SIC .....	109
6.5.1	Vergleich der Sauerstoffscans .....	109
6.5.2	Die aufgefüllte Bandlücke .....	111
6.6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Kupferscan (LMTO+SIC) .....	113
6.6.1	Der vollständige Kupferscan .....	114
6.6.2	Die Verteilung auf die verschiedenen Kupferatome.....	116



6.6.3	Coreenergie-Aufspaltung, Untergrund und Verbreiterungen .....	119
6.6.4	Zustandsdichte-Vergleich .....	121
6.7	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Kupferscan (LMTO) .....	126
6.7.1	Der vollständige Kupferscan .....	126
6.7.2	Die Verteilung auf die verschiedenen Kupferatome.....	128
6.7.3	Coreenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen .....	130
6.8	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Kupferscan, Vergleich LMTO- LMTO+SIC.....	132
6.9	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Der Doppelpeak und das Zhang-Rice Singlett .....	134
6.10	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Yttriumscan (LMTO+SIC) .....	135
6.10.1	Der vollständige Yttriumscan.....	135
6.10.2	Die drei Coreniveaus.....	137
6.10.3	Untergrund und Verbreiterungen .....	139
6.10.4	Zustandsdichte-Vergleich .....	140
6.11	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bariumscan (LMTO+SIC).....	144
6.11.1	Der vollständige Bariumscan.....	145
6.11.2	Untergrund und Verbreiterungen .....	147
6.11.3	Zustandsdichte-Vergleich .....	149

## 7. $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Ergebnisse

7.1	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Zustandsdichten .....	152
7.2	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Corezustände .....	163
7.3	$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ XAS-Kurven aus partiellen Zustandsdichten .....	164

## 8. $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ Ergebnisse

8.1	$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ Gesamtscan.....	172
8.2	Scan des unteren Energiebereichs .....	173

8.3	Scan des oberen Energiebereichs.....	178
8.4	Partielle Strontium- und Ruthenium- Zustandsdichten .....	182
8.5	Sauerstoffscan .....	185
8.5.1	Der vollständige Sauerstoffscan .....	186
8.5.2	Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff- Atome.....	187
8.5.3	Coreenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen .....	188
8.5.4	Zustandsdichte-Vergleich .....	191
9.	Die Auswirkungen der Matrixelemente und der anderen Terme der XAS-Formel auf die XAS-Kurven .....	195
10.	Zusammenfassung der Core-Energien und Coreenergie- Aufspaltungen	
10.1	Übersichtstabelle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	197
10.2	Übersichtstabelle $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	199
10.3	Übersichtstabelle $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .....	200
11.	Zusammenfassung der Ergebnisse	
11.1	XAS .....	201
11.2	XAS an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	203
11.3	XAS an $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	206
11.4	XAS an $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .....	208
 Anhang		
Anhang 1	Ausführliche Herleitung der XAS-Formel.....	210
Anhang 2	Feynman-Diagramme höherer Ordnung .....	224

<b>Anhang 3</b>	<b>Clebsch-Gordon-Koeffizienten für reelle Kugelfunktionen.....</b>	<b>226</b>
<b>Anhang 4</b>	<b>Atomare Einheiten .....</b>	<b>228</b>
<b>Anhang 5</b>	<b>Der Zusammenhang zwischen den Polarisations- richtungen und den Bandorbitalen.....</b>	<b>229</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>234</b>

# Einleitung

Bis heute existiert noch keine befriedigende Theorie der Hochtemperatur-Supraleitung. Daher erscheint es sinnvoll, die Hochtemperatur-Supraleiter zuerst im normalleitenden Zustand genauestens zu untersuchen. Die meisten Eigenschaften eines Festkörpers werden durch seine Elektronenstruktur festgelegt. Es muß also die Elektronenstruktur der Hochtemperatur-Supraleiter möglichst genau gemessen werden. Dazu stehen verschiedene Meßmethoden, wie z. B. EELS (electron energy-loss spectroscopy), XAS (x-ray absorption spectroscopy) und ARUPS (angle-resolved ultraviolet photo spectroscopy), zur Verfügung. Am Institut für Nukleare Festkörperphysik (INFP) wird XAS sehr intensiv betrieben. Leider ist es sehr schwierig, XAS-Messungen richtig zu interpretieren, da sich meist mehrere Anregungen aus verschiedenen Coreniveaus überlagern.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, dem Experimentator Interpretationshilfen anzugeben und das Verständnis der XAS-Messungen zu verbessern. Dafür wurden die physikalischen Vorgänge des XAS-Experiments durchleuchtet. Die Grundidee ist dabei folgende: Aus theoretisch gewonnenen Bandstrukturdaten werden XAS-Kurven berechnet und mit den Messungen verglichen. Bei ausreichender Übereinstimmung werden durch die Analyse der theoretisch ermittelten Kurven die Messungen besser verstanden.

1987 beobachteten C. W. Chu und M. K. Wu<sup>1</sup> eine Sprungtemperatur von ca. 90 K in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Seitdem hat dieses Material eine große Bedeutung in der Physik erlangt und wurde deshalb für die vorliegende Arbeit ausgewählt. Als zweites Material verwenden wir das besonders interessante Material  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Es hat das gleiche Kristallgitter wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , wird jedoch nicht supraleitend. Zusätzlich bot sich  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  an, denn es besitzt die gleiche Kristallstruktur wie  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , ist jedoch kein Kupratsupraleiter.



# §1. Eigenschaften und Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

## §1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kristallstruktur

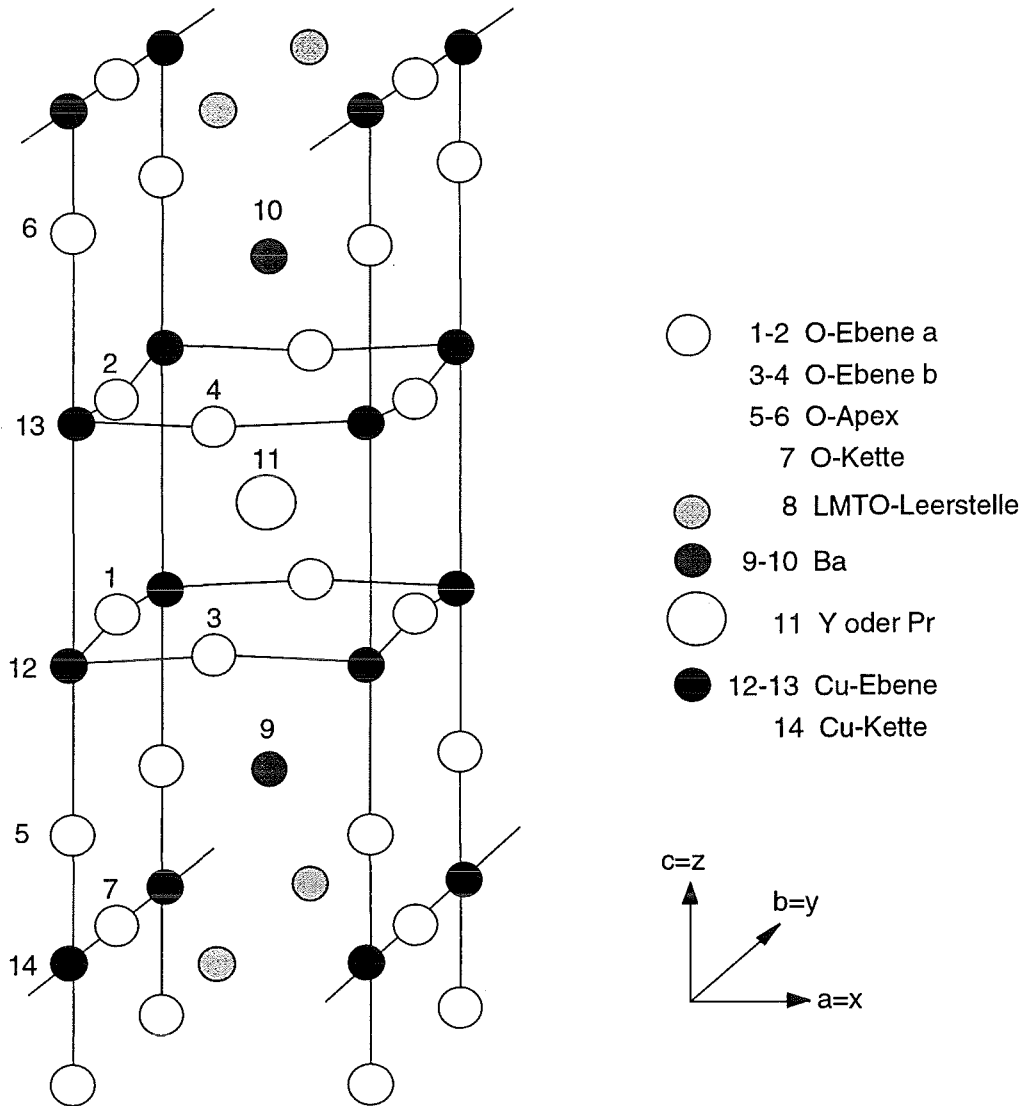


Bild 1.1.1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kristallstruktur

- Metall
- Hochtemperatursupraleiter  $T_c=92\text{K}$
- Paramagnetisch
- Die O-Apex liegen näher an der Kette als an der Ebene
- Orthorhombische Kristallstruktur (fast tetragonal)

## Gitterkonstanten und Atompositionen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die Daten sind den Messungen von Jorgensen et. al.<sup>44</sup> entnommen.

Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 3,8128\text{\AA} = 7,20511\text{AE} & \text{AE} &= \text{Atomare Einheiten} \\ b &= 3,8806\text{\AA} = 7,33323\text{AE} \\ c &= 11,6303\text{\AA} = 21,9780\text{AE} \end{aligned}$$

Brillouin-Zone:

$$\begin{aligned} \hat{a} &= 1,6479\text{\AA}^{-1} = 0,87205\text{AE} \\ \hat{b} &= 1,6191\text{\AA}^{-1} = 0,85681\text{AE} \\ \hat{c} &= 0,5402\text{\AA}^{-1} = 0,28590\text{AE} \end{aligned}$$

Gittertranslationsvektoren:

$$\vec{R}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{R}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \vec{R}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

Atompositionen (in AE):

Atomindex	Atom	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
1	O <sub>Ebene a</sub>	0,0000	3,6666	8,2834
2	O <sub>Ebene a</sub>	0,0000	3,6666	-8,2834
3	O <sub>Ebene b</sub>	3,6025	0,0000	8,2921
4	O <sub>Ebene b</sub>	3,6025	0,0000	-8,2921
5	O <sub>Apex</sub>	0,0000	0,0000	3,5053
6	O <sub>Apex</sub>	0,0000	0,0000	-3,5053
7	O <sub>Kette</sub>	0,0000	3,6666	0,0000
8	Leere Kugel	3,6025	0,0000	0,0000
9	Barium	3,6025	3,6666	4,0134
10	Barium	3,6025	3,6666	-4,0134
11	Yttrium	3,6025	3,6666	10,9890
12	Cu <sub>Ebene</sub>	0,0000	0,0000	7,7847
13	Cu <sub>Ebene</sub>	0,0000	0,0000	-7,7847
14	Cu <sub>Kette</sub>	0,0000	0,0000	0,0000

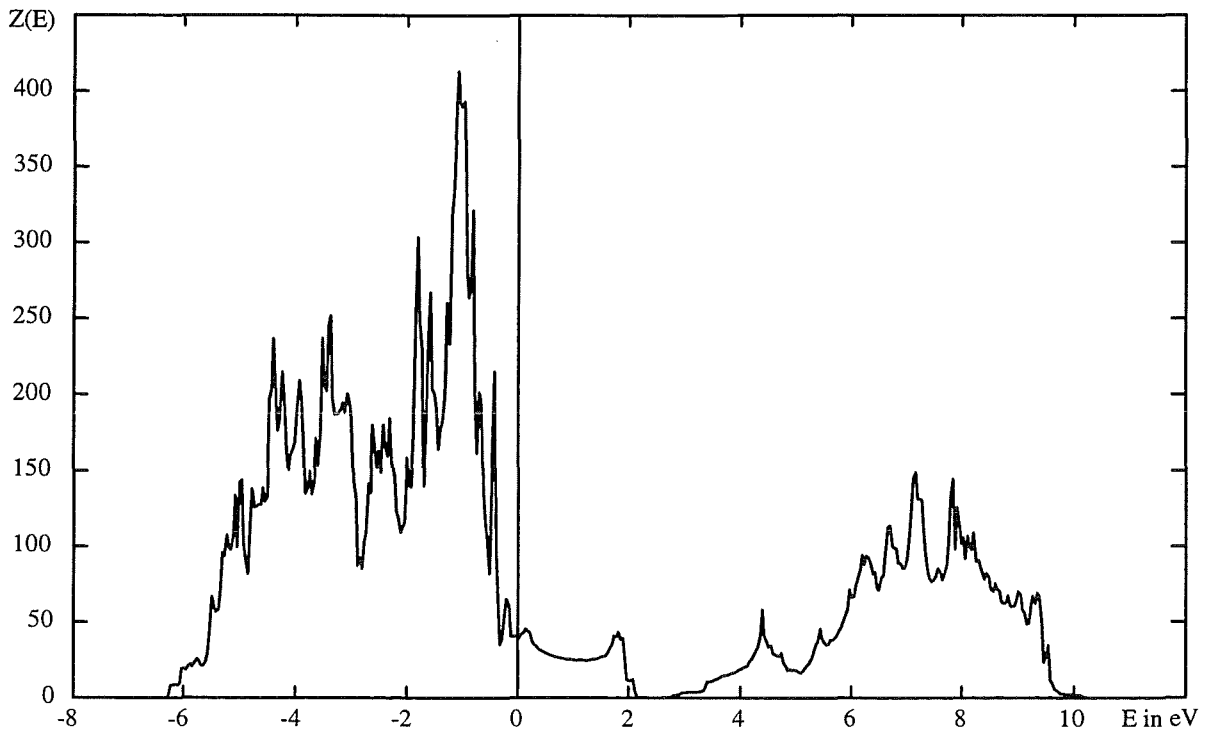
## §1.2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Bandstruktur

Die XAS-Rechnung benötigt als Eingabedaten Bandstrukturdaten, wie Blochwellenfunktionen (Blochkoeffizienten, Radialwellenfunktionen) und Energieeigenwerte. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Bandstrukturmethoden zur Bereitstellung dieser Eingabedaten verwendet: LMTO und LMTO+SIC. Nun ist die Angabe der Blochkoeffizienten  $c_{l',m',\nu,\kappa}^{\bar{q},\lambda}$ , bzw. der Energieeigenwerte  $E_{\bar{q},\lambda}$  äußerst unübersichtlich. Darum diskutieren wir übersichtlichere, aus den Eingabedaten hergeleitete Größen. Wir geben also in diesem Kapitel Zustandsdichten, Banddispersionen und Fermiflächen, ermittelt durch diese beiden Bandstrukturmethoden, an. Nähere Erläuterungen zu den verwendeten Bandstrukturmethoden geben wir in §4.3.

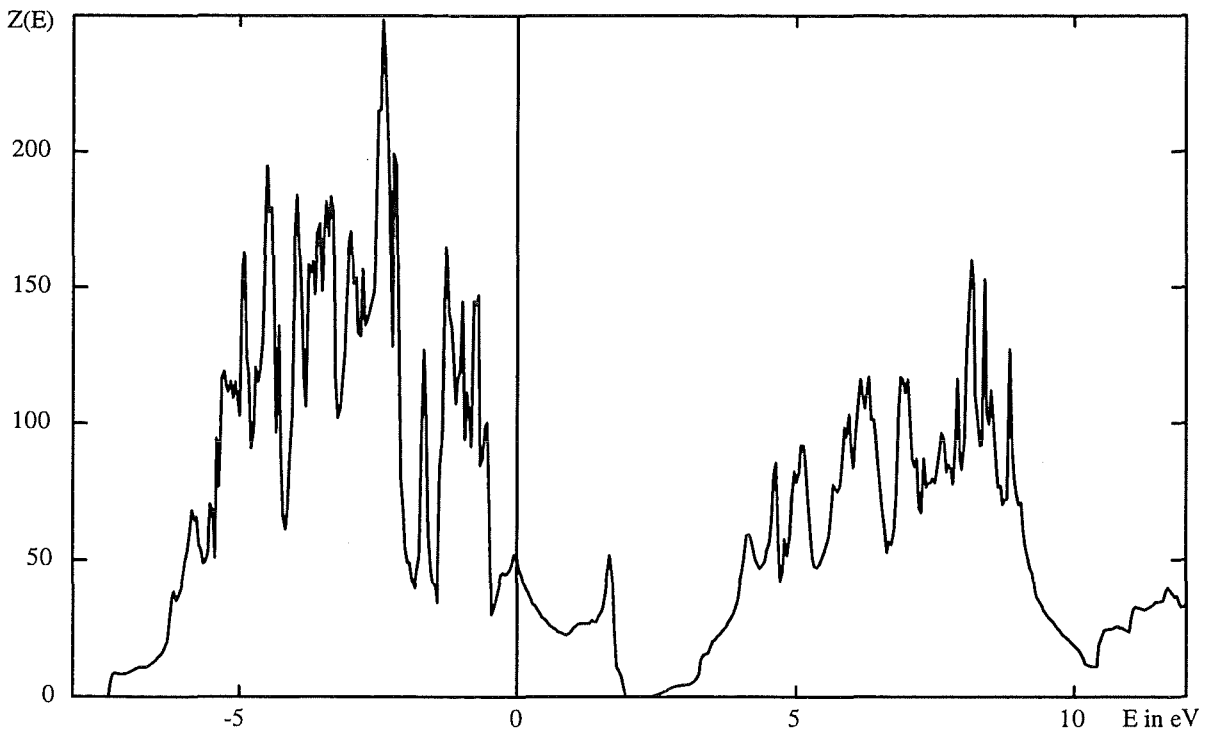
### §1.2.1 Zustandsdichten

Vergleicht man die Zustandsdichten  $Z(e)$  von LMTO und LMTO+SIC miteinander (**Bild 1.2.1.1-2**), so erkennt man im groben gleichartige Strukturen. In den Details weichen die Zustandsdichten aber erheblich voneinander ab. Als Energienullpunkt wurde die Fermienergie gewählt. Erwähnen möchten wir noch, daß die LMTO-Struktur nur bis ca. 10 eV berechnet wurde.





**Bild 1.2.1.1** Totale Zustandsdichte (LMTO)



**Bild 1.2.1.2** Totale Zustandsdichte (LMTO+SIC)

LMTO und LMTO+SIC haben eine Bandlücke bei  $E=2,4$  eV.

Zur genaueren Analyse betrachten wir nun die partiellen Zustandsdichten nach Atomsorten aufgelöst.

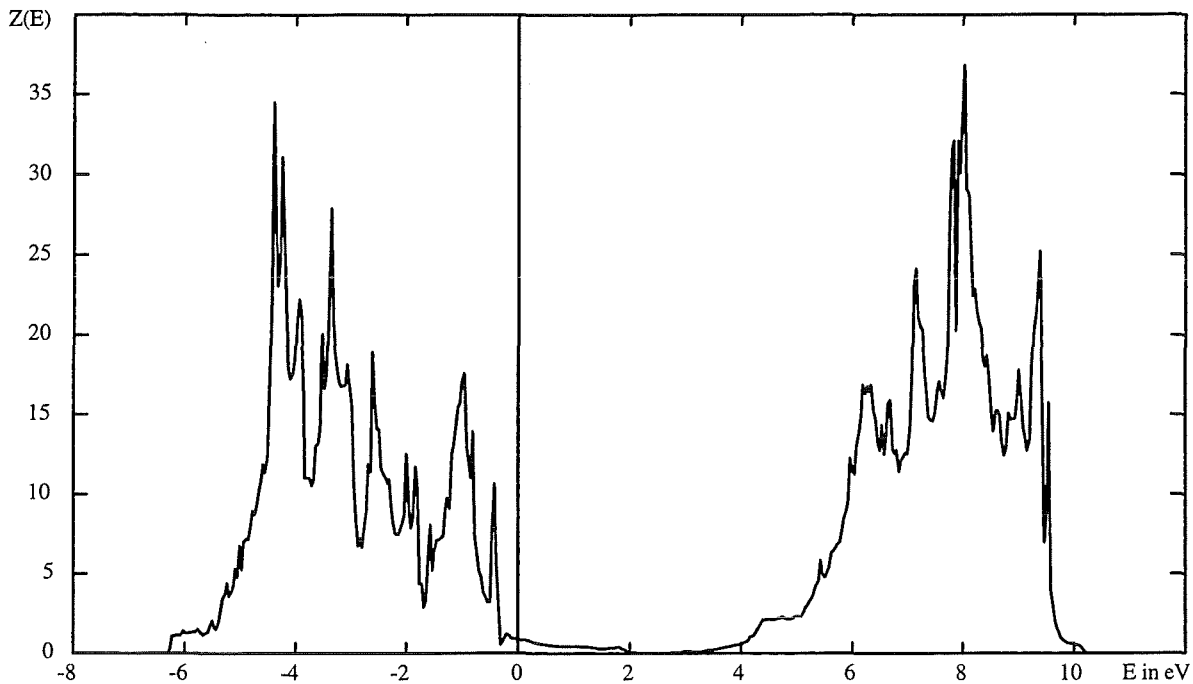


Bild 1.2.1.3 Partielle Zustandsdichte Y (LMTO)

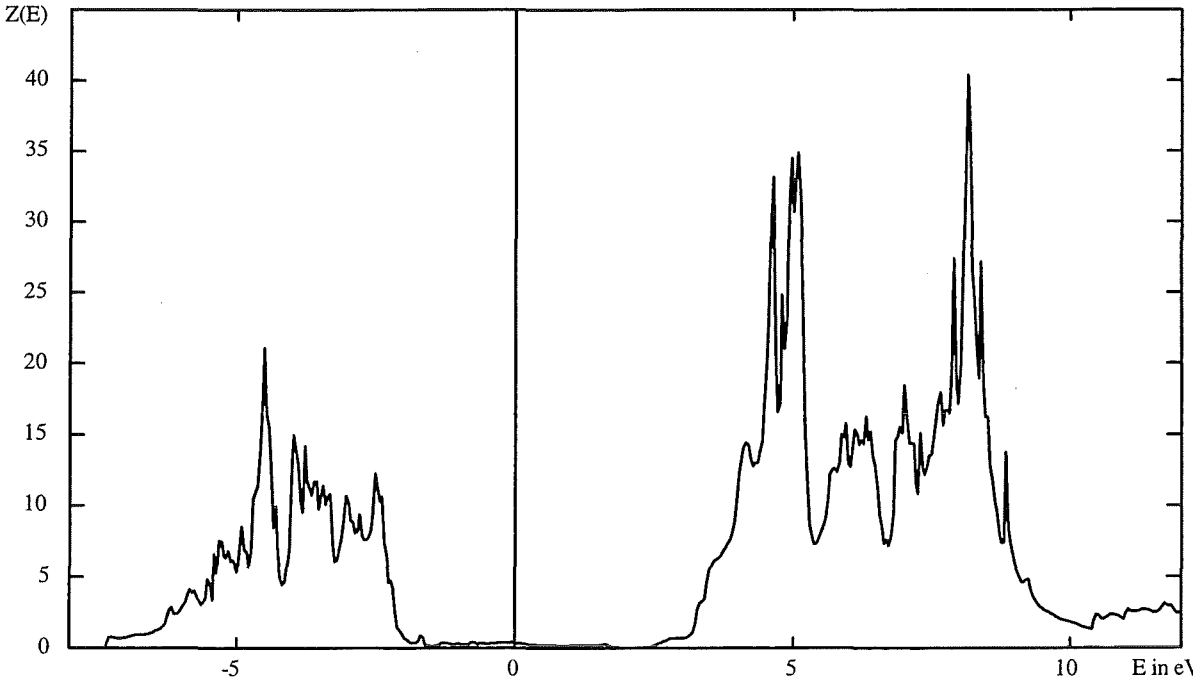
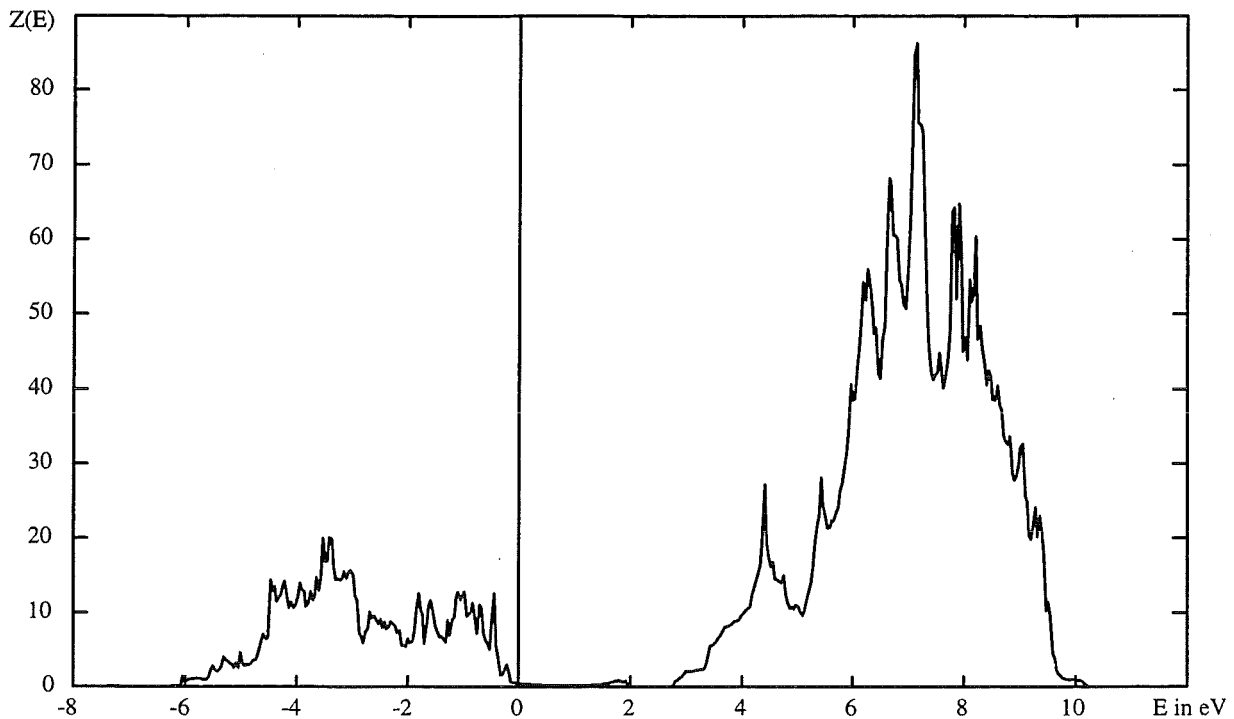
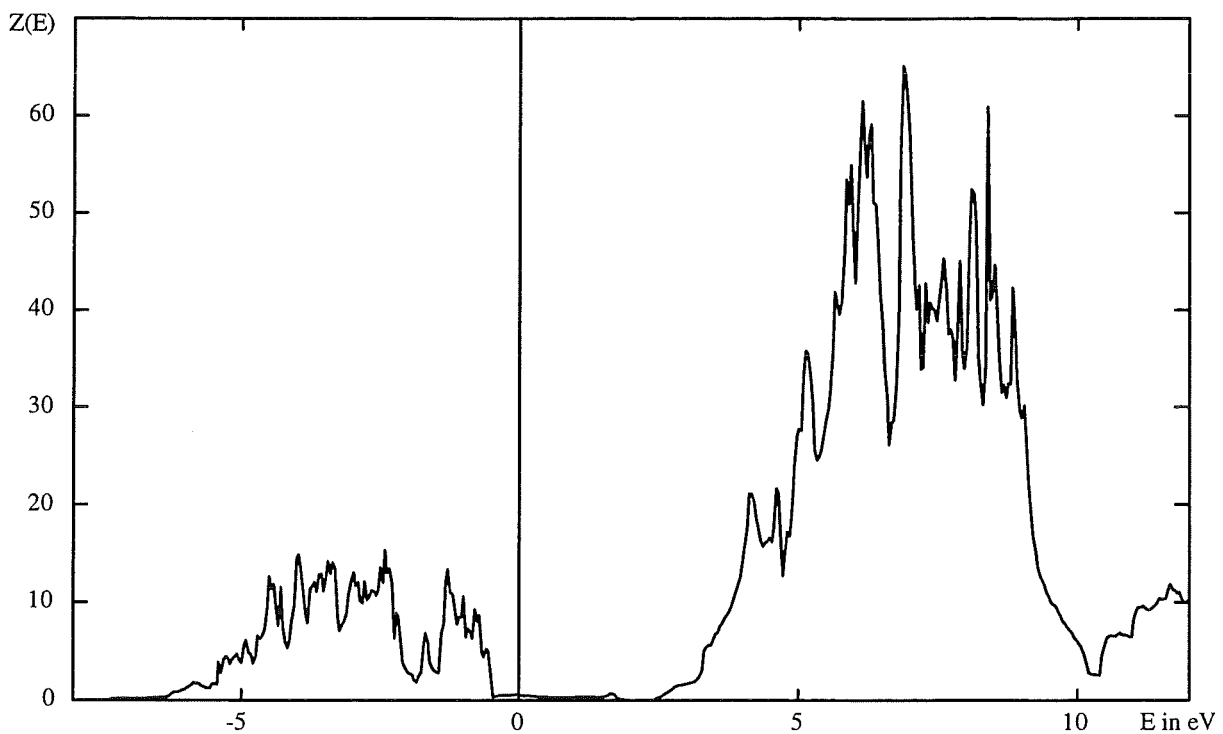


Bild 1.2.1.4 Partielle Zustandsdichte Y (LMTO+SIC)

Das Yttriumatom liefert um  $E_F$  fast keinen Beitrag. Sein Beitrag zu den unbesetzten Zuständen ist jedoch erheblich.



**Bild 1.2.1.5** Partielle Zustandsdichte Ba (LMTO)



**Bild 1.2.1.6** Partielle Zustandsdichte Ba (LMTO+SIC)

Die Bariumatome liefern bei  $E_F$  ebenfalls so gut wie keinen Beitrag zur Zustandsdichte. Der Beitrag im unbesetzten Teil ist wieder für zwei Atome recht groß. Im besetzten Bereich ist der Beitrag relativ gering.

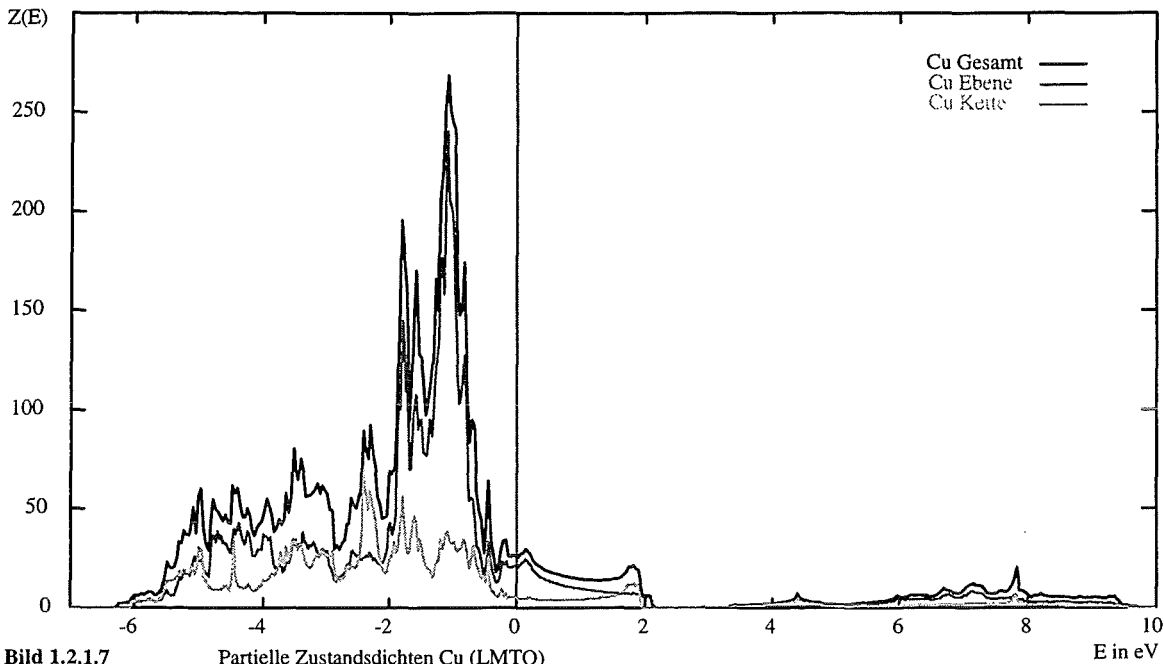


Bild 1.2.1.7 Partielle Zustandsdichten Cu (LMTO)

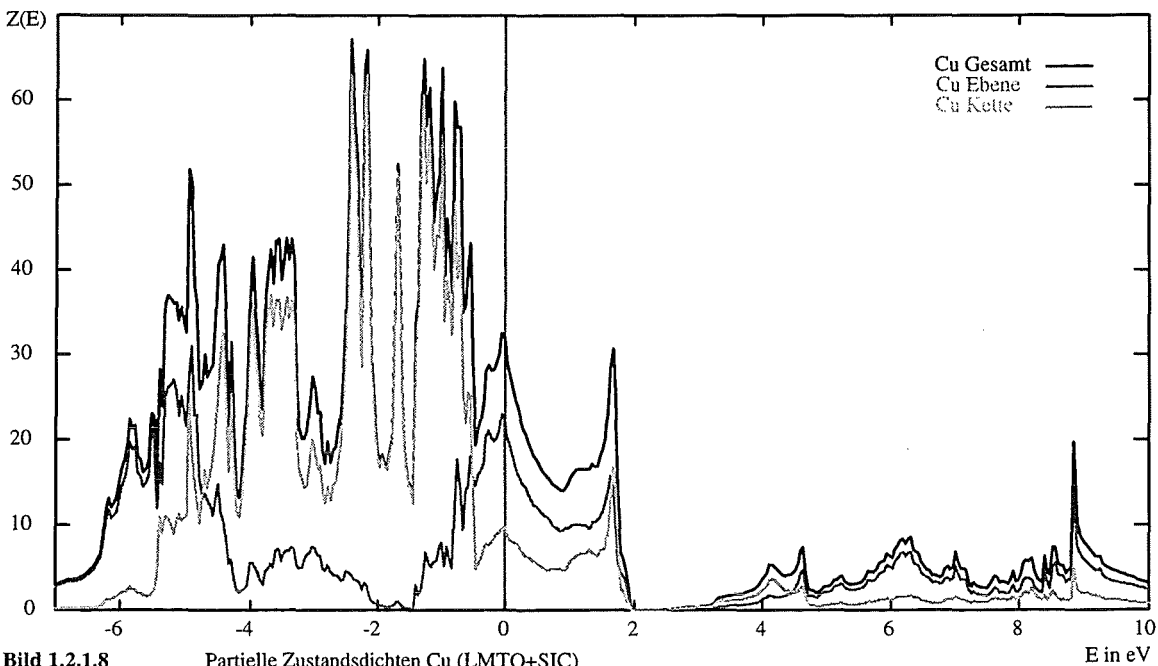


Bild 1.2.1.8 Partielle Zustandsdichten Cu (LMTO+SIC)

Die Kupferatome, speziell die beiden aus der Ebene, liefern den Hauptbeitrag zur Zustandsdichte (über 70%) an der Fermienergie. Auch unterhalb der Fermienergie ist der Kupferanteil erheblich: 25-40% der gesamten Zustandsdichte. Bei der SIC-Rechnung sind Kupferanteile aus dem besetzten Bereich ( $E=0$  bis  $-7$  eV) energetisch stark abgesenkt und bilden sehr flache Energiebänder um  $E=-15.6$  eV. Der unbesetzte Bereich wird durch den Doppelpeak ( $E=0-2$  eV) dominiert. Die unbesetzte Zustandsdichte ab 2 eV ist relativ gering.

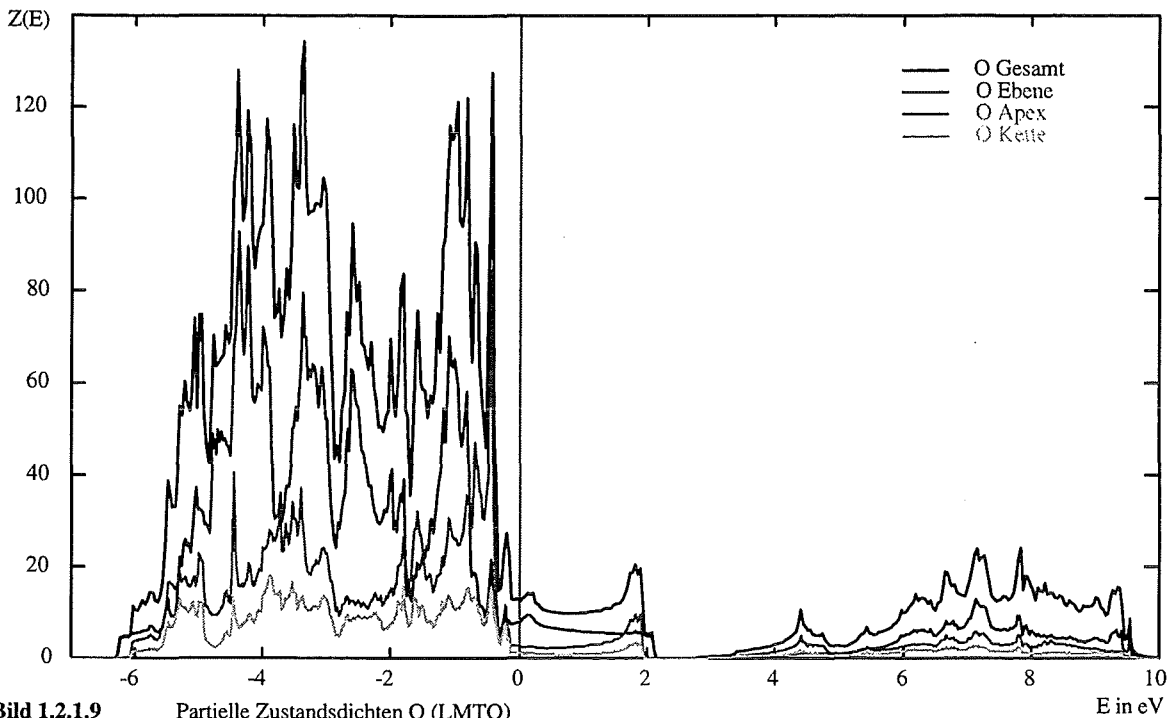


Bild 1.2.1.9 Partielle Zustandsdichten O (LMTO)

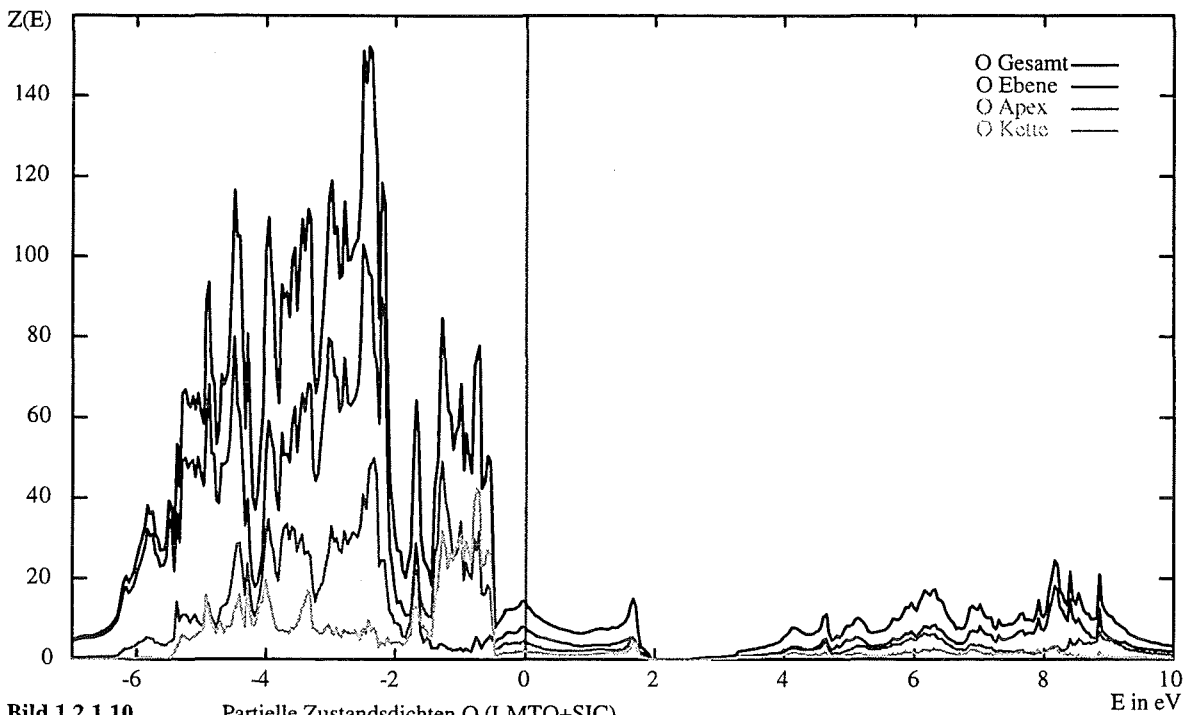


Bild 1.2.1.10 Partielle Zustandsdichten O (LMTO+SIC)

Sauerstoff liefert an der Fermienergie ca. 25% der Zustandsdichte und im besetzten Bereich den Hauptanteil von ca. 60%, wobei jedes Sauerstoffatom ungefähr gleich viel beiträgt: Die Ebenen (4 Atome) tragen also doppelt so viel wie die Apex und viermal so viel wie die Kette (1 Atom) bei. Die unbesetzte Zustandsdichte ist relativ niedrig.

Die LMTO-Methode legt um jedes Atom in der Elementarzelle eine Kugel. Die Summe der Kugelvolumina ist dabei gleich dem Volumen der Einheitszelle. Damit diese Kugeln weniger überlappen, ist es bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sinnvoll eine zusätzliche, leere Kugel einzurichten. In dieser leeren Kugel befindet sich kein Atomrumpf. In der Darstellung der Blochwellenfunktionen (Gleichung 19, §4.3.3) geht die Summe über der Drehimpulsquantenzahl  $l$  im Prinzip bis  $\infty$ . In der praktischen Rechnung wird nur bis zu einem Maximalwert  $l_{\max}$  entwickelt. Die folgende Tabelle gibt die  $l_{\max}$  an:

Atomsorte	Y	Ba	leere Kugel	Cu	O
$l_{\max}(\text{LMTO})$	3	3	1	3	2
$l_{\max}(\text{LMTO+SIC})$	2	2	0	2	1

Aus  $l_{\max}$  folgt die Anzahl der Bänder:

LMTO

$$\begin{aligned}
 \text{Bandanzahl} &= \text{Y} + 2\text{Ba} + 3\text{Cu} + 7\text{O} + \text{leere Kugel} \quad \text{Atome} \\
 &= (0,1,2,3) + 2(0,1,2,3) + 3(0,1,2,3) + 7(0,1,2) + (0,1) \quad l\text{-Werte} \\
 &= (1+3+5+7) + 2(1+3+5+7) + 3(1+3+5+7) + 7(1+3+5) + (1+3) \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad m_l\text{-Werte} \\
 &= 163
 \end{aligned}$$

LMTO+SIC

$$\begin{aligned}
 \text{Bandanzahl} &= \text{Y} + 2\text{Ba} + 3\text{Cu} + 7\text{O} + \text{leere Kugel} \quad \text{Atome} \\
 &= (0,1,2) + 2(0,1,2) + 3(0,1,2) + 7(0,1) + (0) \quad l\text{-Werte} \\
 &= (1+3+5) + 2(1+3+5) + 3(1+3+5) + 7(1+3) + (1) \quad m_l\text{-Werte} \\
 &= 83
 \end{aligned}$$

Bei beiden Bandstrukturergebnissen sind die Bänder 1-33 vollständig besetzt, die Bänder 34-36 teilweise besetzt (Bilden also die Fermioberfläche) und die Bänder ab 37 vollkommen unbesetzt.

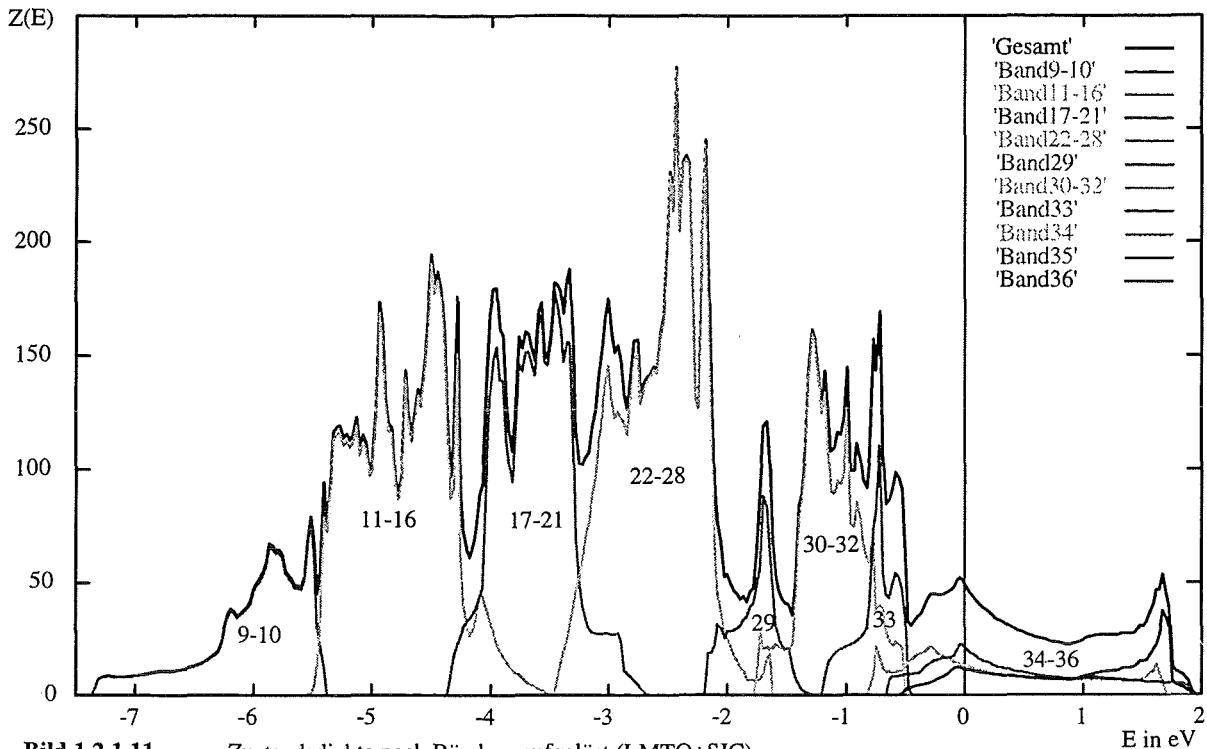


Bild 1.2.1.11 Zustandsdichte nach Bändern aufgelöst (LMTO+SIC)

**Bild 1.2.1.11** verdeutlicht die Anteile der verschiedenen Bänder zur gesamten Zustandsdichte, wobei im linken, energetisch tiefen Bereich Bänder zu Bandgruppen zusammengefaßt sind. Wenn man z. B. den Energiebereich um die Fermienergie betrachtet, erkennt man deutlich, daß nicht jeder Peak in der Zustandsdichte einem einzelnen Band zugeordnet ist. Die Bänder überlagern sich und erst die Summe bilden die Peaks. Nur wenige Peaks bestehen fast nur aus einem einzelnen Band, z. B. der Peak bei  $E=-1,7\text{eV}$  (Band 29).

Nun wollen wir der Frage nachgehen, aus welchen Anteilen die Zustandsdichte an der Fermienergie besteht:

Charakter	Cu Ebene d	Cu Kette d	O Ebene p	O Apex p	O Kette p	Cu Ebene s	Cu Ebene p	Rest
Anteil in % LMTO	46,2	10,5	19,6	6,1	3,0	2,5	1,8	10,3
Anteil in % LMTO+SIC	42,7	18,8	16,5	9,4	4,1	2,0	1,7	4,8

Die Hauptbeiträge in der Umgebung der Fermienergie sind also durch die Kupferatome in den Ebenen mit  $l=2$ , das Kupferatom in der Kette mit  $l=2$ , die Sauerstoffe in den Ebenen mit  $l=1$  und die Apex-Sauerstoffe mit  $l=1$  gegeben. Y, Ba und die leere Kugel liefern nach Drehimpulsen aufgelöst Beiträge von je unter 1%, tauchen also in der Tabelle nur in der Spalte Rest auf.

## §1.2.2 Banddispersion

Um die Impulsabhängigkeit der Energiewerte der Bandelektronen darzustellen, verfolgen wir die für XAS besonders wichtigen Bänder 34-36 auf einem festgelegten Pfad durch die Brillouin-Zone. Die folgende Skizze zeigt diesen Pfad:

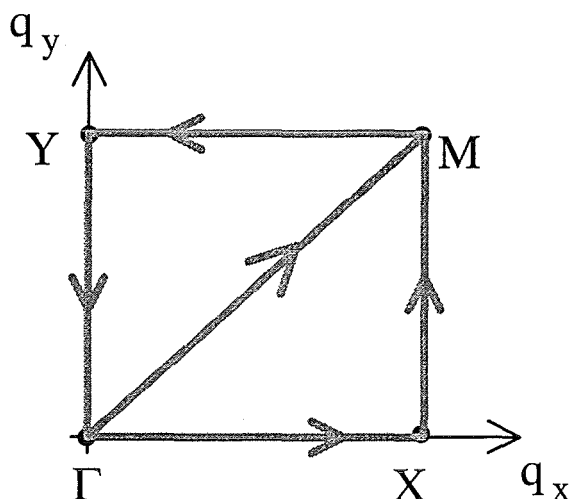


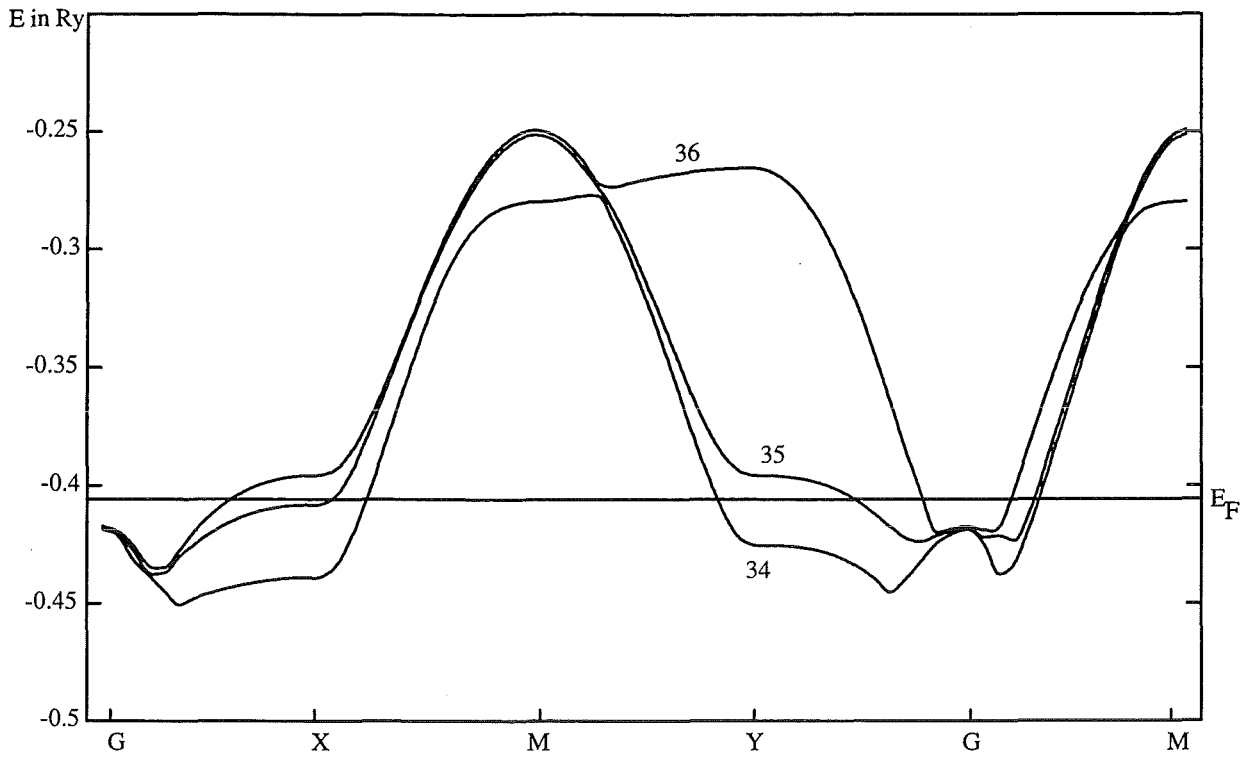
Bild 1.2.2.1 Der Weg durch die Brillouin-Zone

Punkt	$\Gamma$	X	Y	M
Koordinaten	(0,0)	( $B_x/2, 0$ )	(0, $B_y/2$ )	( $B_x/2, B_y/2$ )

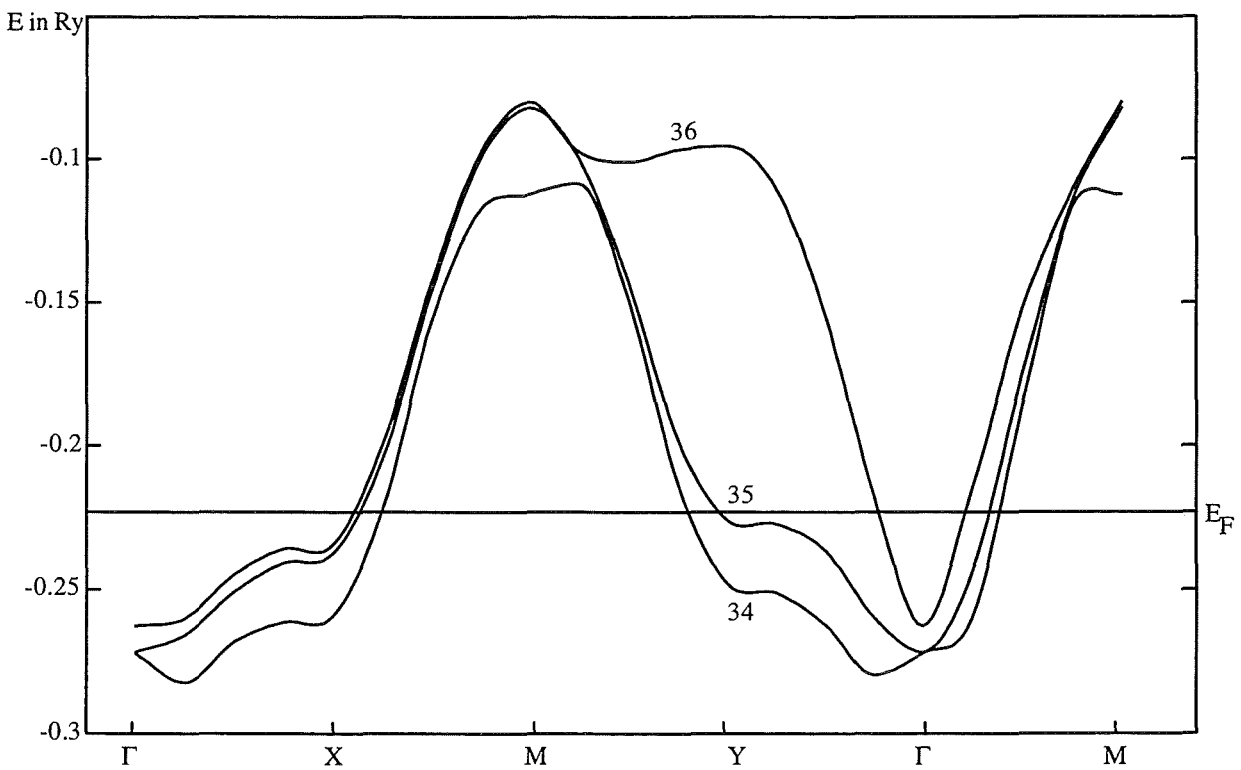
In den folgenden beiden Abbildungen ist die Fermienergie in Rydberg eingetragen. Die Werte für die Fermienergie (LDA = -0,4058Ry und LDA+SIC = -0,223Ry) sind bei den beiden Bandstrukturergebnissen verschieden, weil in den Bandstrukturmethoden die Potentialnullpunkte nicht eindeutig festgelegt sind. Deshalb verwenden wir die Bandstrukturergebnisse immer im Bezug auf die Fermienergie, wodurch diese Unbestimmtheit wegfällt.

Beide Bandstrukturmethoden ergeben drei die Fermioberfläche schneidende Bänder von ähnlicher Dispersion. Entfernt man sich energetisch weiter von der Fermienergie, so weichen die Banddispersionen der beiden Bandstrukturmethoden stärker voneinander ab.





**Bild 1.2.2.2** Banddispersion (LMTO)



**Bild 1.2.2.3** Banddispersion (LMTO+SIC)

### §1.2.3 Fermioberflächen

Die Elektronenstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ist ungefähr 2-dimensional, d. h. die Banddispersion in  $z$ -Richtung ist sehr gering. Darum genügt es eine 2-dimensionale Fermioberfläche ( $q_x$ - $q_y$ -Ebene) zu betrachten. Vergleicht man die Fermiflächen der beiden Bandstrukturmethoden miteinander (**Bild 1.2.3.1 und 1.2.3.2**), so hat Band 34 in beiden Fällen die gleiche Fermifläche, die Bänder 35 und 36 unterscheiden sich jedoch deutlich.

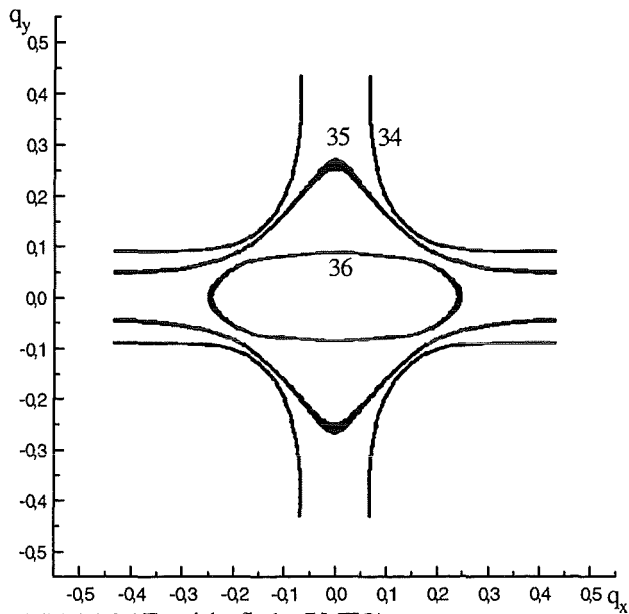


Bild 1.2.3.1 Fermioberfläche (LMTO)

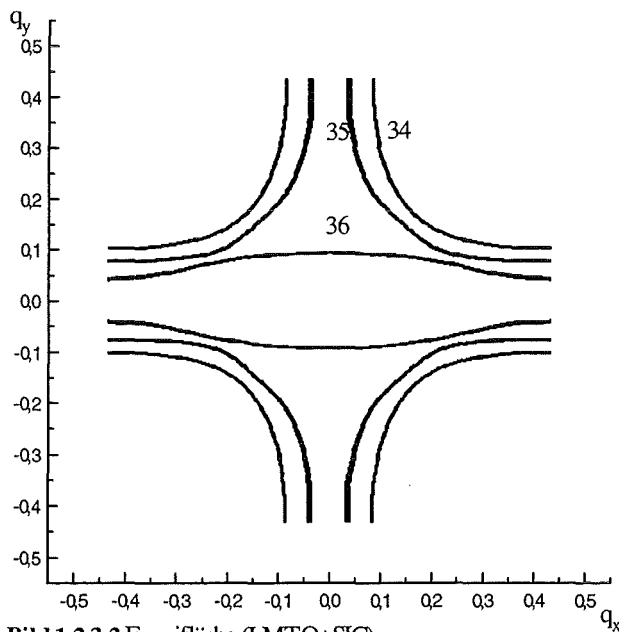


Bild 1.2.3.2 Fermifläche (LMTO+SIC)

### §1.3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Corezustände

Die Berechnung der Corezustände wurde mit einem Atomprogramm von Libermann und Waber durchgeführt. Dieses Atomprogramm berechnet atomare Zustände relativistisch und selbstkonsistent. Für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ergeben sich folgende Zustände:

#### Yttrium z=39

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-16 851
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-2 312
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-2 112
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-2 036
<b>3s<sub>1/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-369</b>
<b>3p<sub>1/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-296</b>
<b>3p<sub>3/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3/2</b>	<b>4</b>	<b>-284</b>
3d <sub>3/2</sub>	3	2	3/2	4	-154
3d <sub>5/2</sub>	3	2	5/2	6	-152
4s <sub>1/2</sub>	4	0	1/2	2	-49
4p <sub>1/2</sub>	4	1	1/2	2	-30
4p <sub>3/2</sub>	4	1	3/2	4	-28
4d <sub>3/2</sub>	4	2	3/2	1	-3
5s <sub>1/2</sub>	5	0	1/2	2	-5

#### Barium z=56

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-37 215
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-5 884
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-5 547
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-5 165
<b>3s<sub>1/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-1 243</b>
<b>3p<sub>1/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-1 100</b>
<b>3p<sub>3/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3/2</b>	<b>4</b>	<b>-1 027</b>
<b>3d<sub>3/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3/2</b>	<b>4</b>	<b>-776</b>

<b>3d<sub>5/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>5/2</b>	<b>6</b>	<b>-760</b>
<b>4s<sub>1/2</sub></b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-244</b>
4p <sub>1/2</sub>	4	1	1/2	2	-192
4p <sub>3/2</sub>	4	1	3/2	4	-176
4d <sub>3/2</sub>	4	2	3/2	4	-92
4d <sub>5/2</sub>	4	2	5/2	6	-89
5s <sub>1/2</sub>	5	0	1/2	2	-34
5p <sub>1/2</sub>	5	1	1/2	2	-20
5p <sub>3/2</sub>	5	1	3/2	4	-18
6s <sub>1/2</sub>	6	0	1/2	2	-4

### Kupfer z=29

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-8 847
<b>2s<sub>1/2</sub></b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-1 068</b>
<b>2p<sub>1/2</sub></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-938</b>
<b>2p<sub>3/2</sub></b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3/2</b>	<b>4</b>	<b>-918</b>
3s <sub>1/2</sub>	3	0	1/2	2	-120
3p <sub>1/2</sub>	3	1	1/2	2	-80
3p <sub>3/2</sub>	3	1	3/2	4	-77
3d <sub>3/2</sub>	3	2	3/2	4	-11
3d <sub>5/2</sub>	3	2	5/2	6	-10
4s <sub>1/2</sub>	4	0	1/2	2	-7

### Sauerstoff z=8

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
<b>1s<sub>1/2</sub></b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1/2</b>	<b>2</b>	<b>-515</b>
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-25
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-11
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-11

Die fett markierten Zustände liegen in dem für XAS interessanten Energiebereich.

Wir geben noch die Radialwellenfunktionen für diese Zustände an. Um die Unterschiede besser zu verdeutlichen, plotten wir nicht die Radialwellenfunktionen, sondern Radius \* Radialwellenfunktion.

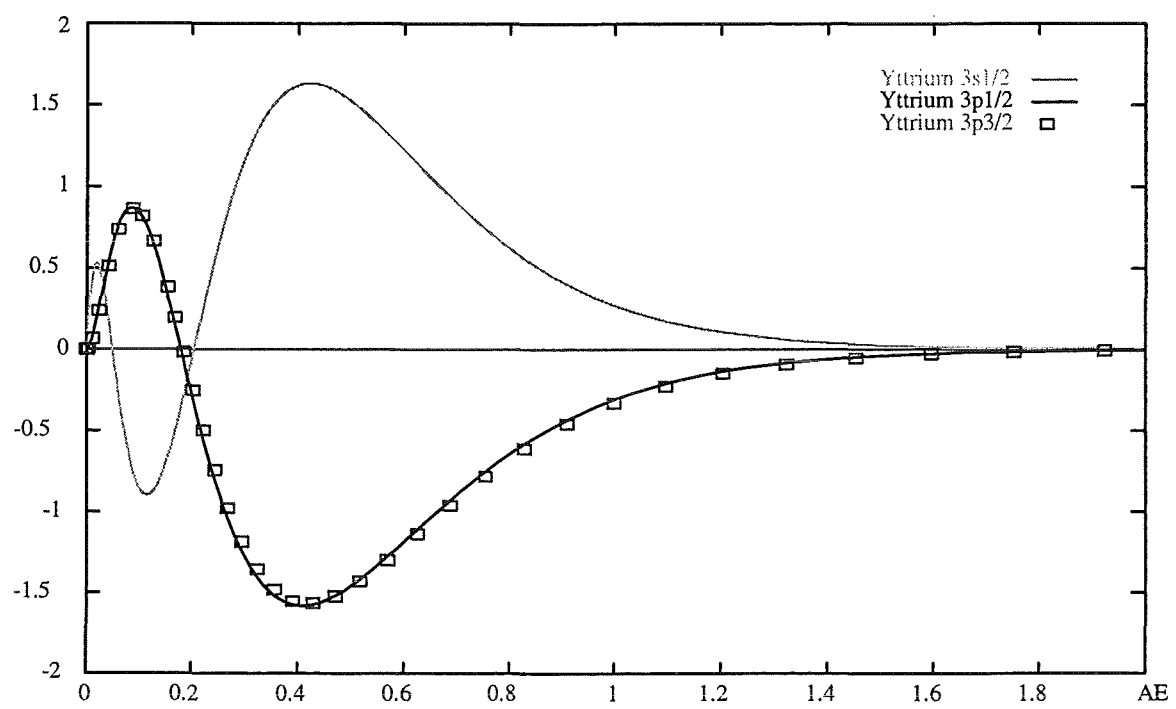


Bild 1.3.1 Yttrium Radialwellenfunktionen

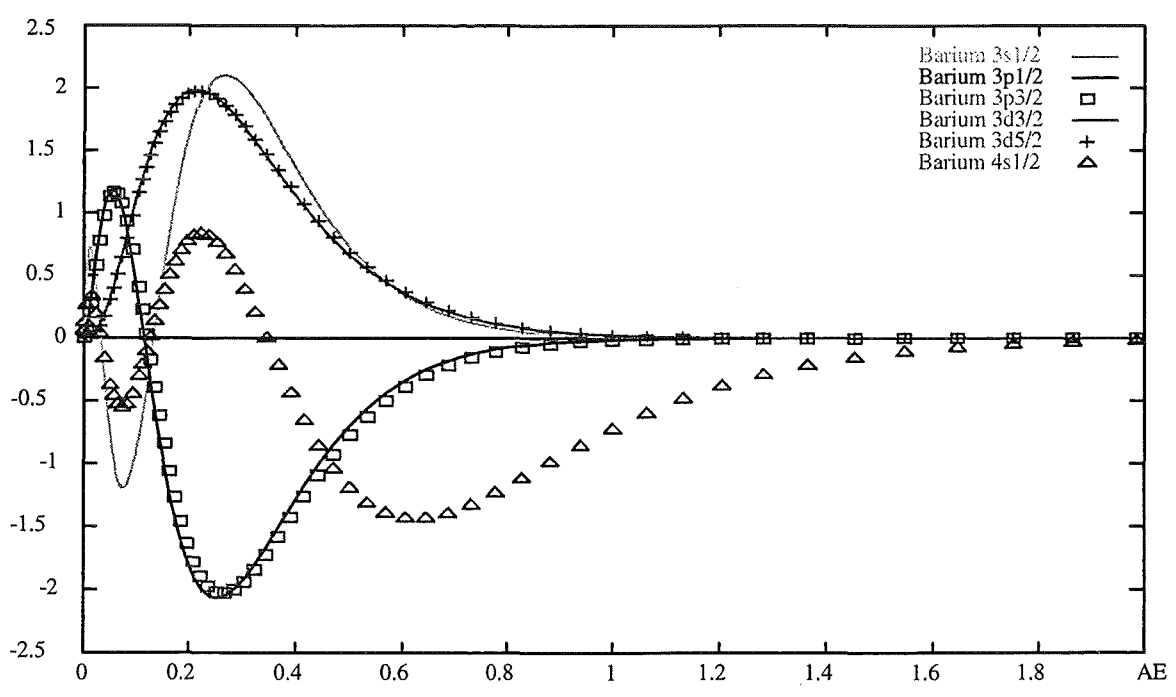
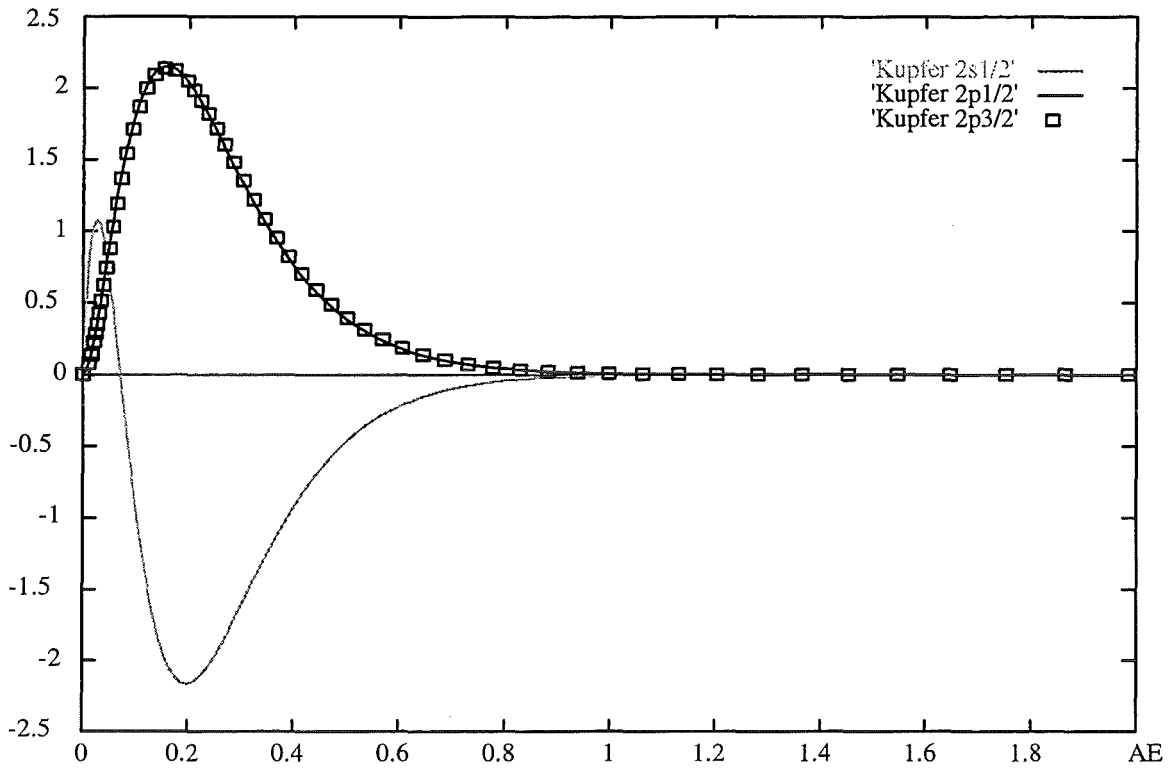
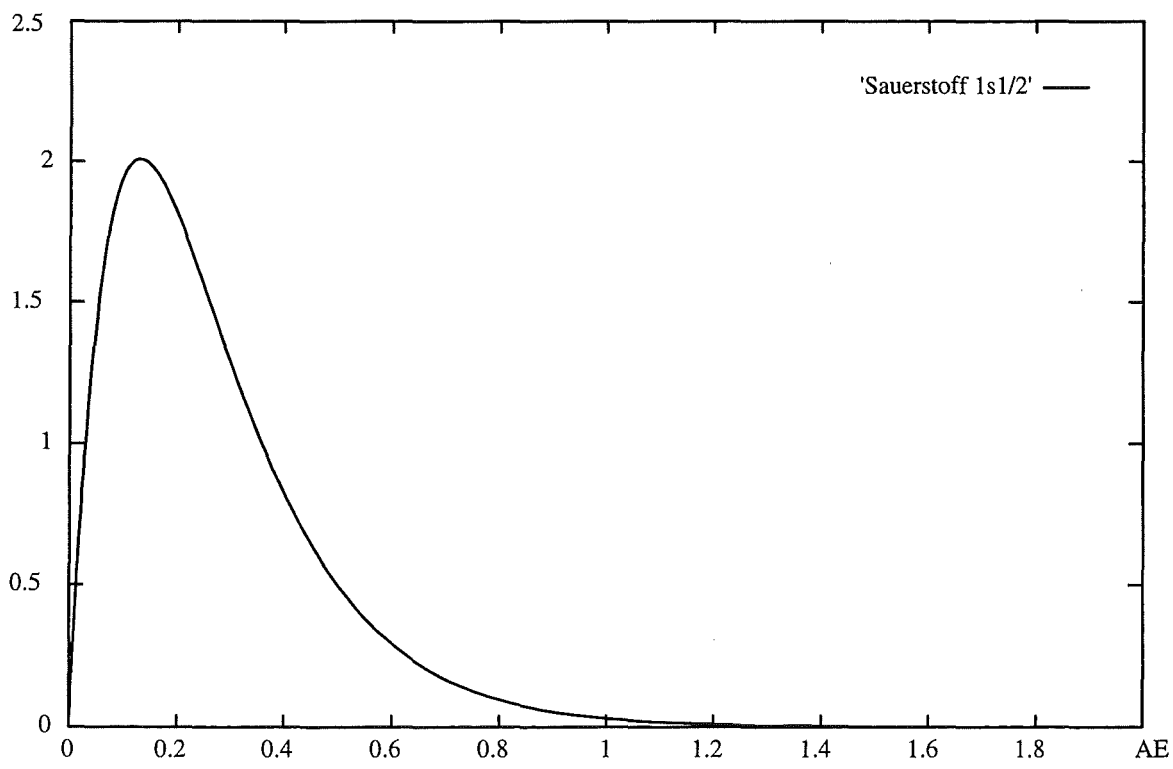


Bild 1.3.2 Barium Radialwellenfunktionen



**Bild 1.3.3** Kupfer Radialwellenfunktionen



**Bild 1.3.4** Sauerstoff Radialwellenfunktionen

## §1.4 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> besitzt die gleiche Kristallstruktur wie YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (**Bild 1.1.1**), nur ist das Yttriumatom durch ein Praseodymatom ersetzt.

- **Kein** Supraleiter
- Isolator
- Magnetische Ordnung Pr<sup>3</sup>:
  - dreidimensional antiferromagnetisch bis ca. 17K , darüber paramagnetisch
  - Magn. Moment  $0.70 \pm 0.07 \mu_B$  parallel zur c-Achse
- Magnetische Ordnung Cu<sup>4</sup>:
  - Die Ebenen-Cu sind dreidimensional antiferromagnetisch geordnet, bis ca. 350K, darüber paramagnetisch
  - Magn. Moment ca.  $0.55 \mu_B$  in der ab-Ebene
  - Das Ketten-Cu spielt keine Rolle
- Die O-Apex liegen näher an der Kette als an der Ebene
- Orthorombische Kristallstruktur (fast tetragonal)
- Zustandsdichten in §7.1
- Corezustände in §7.2

## Gitterkonstanten und Atompositionen für PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Die Daten sind Messungen von Guillaume et. al.<sup>20</sup> entnommen.

Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 3,8590 \text{ \AA} = 7,29246 \text{ AE} & \text{AE} &= \text{Atomare Einheiten} \\ b &= 3,9140 \text{ \AA} = 7,39639 \text{ AE} \\ c &= 11,6500 \text{ \AA} = 22,0153 \text{ AE} \end{aligned}$$

Brillouin-Zone:

$$\begin{aligned} \hat{a} &= 1,6282 \text{ \AA}^{-1} = 0,86161 \text{ AE} \\ \hat{b} &= 1,6053 \text{ \AA}^{-1} = 0,84949 \text{ AE} \\ \hat{c} &= 0,5393 \text{ \AA}^{-1} = 0,28538 \text{ AE} \end{aligned}$$

Gittertranslationsvektoren:

$$\vec{R}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{R}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \vec{R}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

Atompositionen (in AE):

Atomindex	Atom	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
1	OEbene a	0,0000	3,6722	8,1347
2	OEbene a	0,0000	3,6722	-8,1347
3	OEbene b	3,6722	0,0000	8,2161
4	OEbene b	3,6722	0,0000	-8,2161
5	OApex	0,0000	0,0000	3,5092
6	OApex	0,0000	0,0000	-3,5092
7	OKette	0,0000	3,6722	0,0000
8	Leere Kugel	3,6722	0,0000	0,0000
9	Barium	3,6722	3,6722	3,9693
10	Barium	3,6722	3,6722	-3,9693
11	Praseodym	3,6722	3,6722	11,0077
12	CuEbene	0,0000	0,0000	7,7450
13	CuEbene	0,0000	0,0000	-7,7450
14	CuKette	0,0000	0,0000	0,0000



## §1.5 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Kristallstruktur

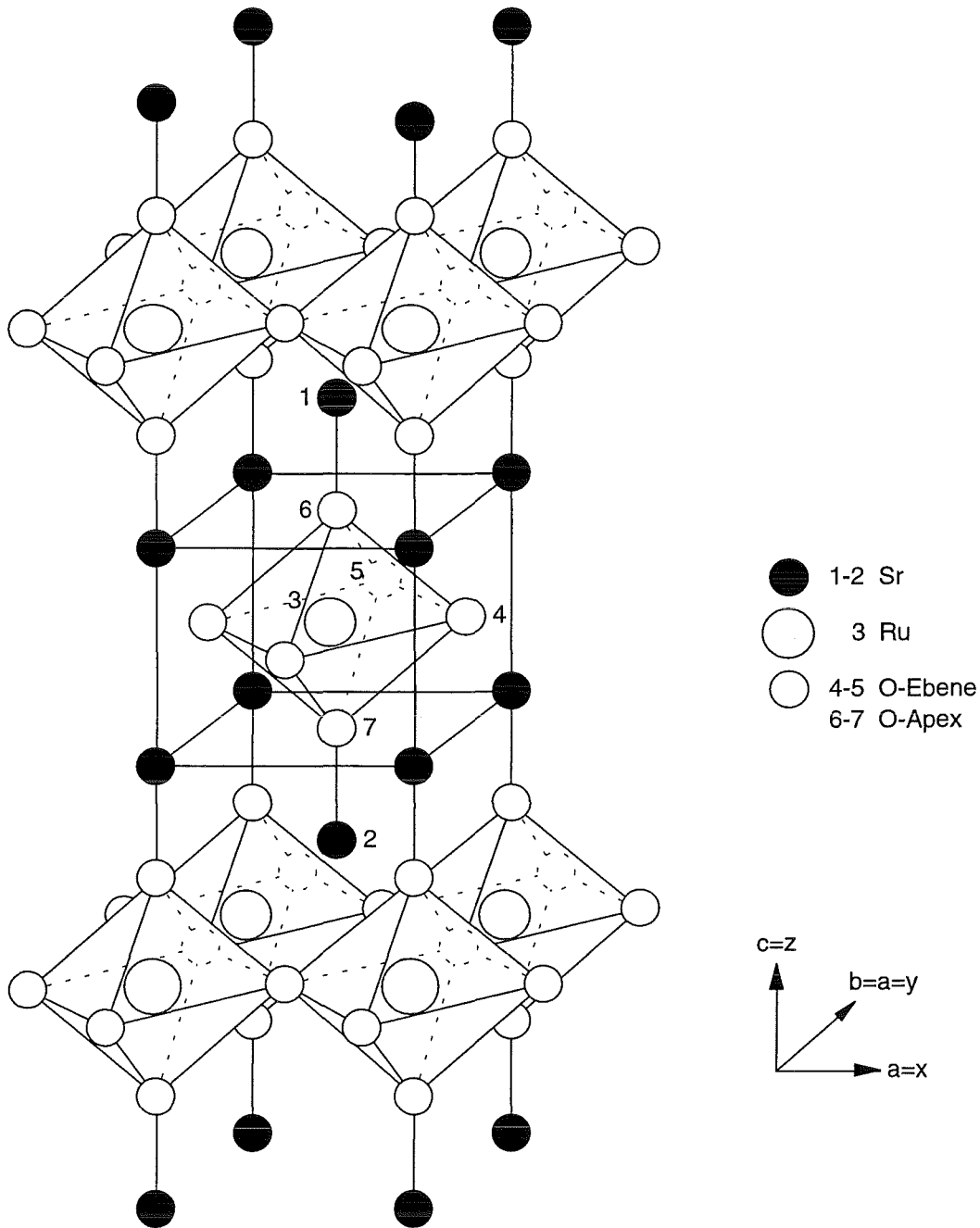


Bild 1.5.1

- Metall
- Supraleiter  $T_c \approx 1.2\text{K}$
- Paramagnetisch
- a- und b-Richtung sind symmetrisch d. h. gleich
- bct-Kristallstruktur (tetragonal-raumzentriert)

## Gitterkonstanten und Atompositionen für $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Die Daten sind den Messungen von T. Vogt et. al.<sup>45</sup> entnommen.

Elementarzelle:

$$\begin{aligned} a &= 3,8613\text{\AA} = 7,29680\text{AE} & \text{AE} &= \text{Atomare Einheiten} \\ b &= 3,8613\text{\AA} = 7,29680\text{AE} \\ c &= 12,7217\text{\AA} = 24,04054\text{AE} \end{aligned}$$

Brillouin-Zone (Quader):

$$\begin{aligned} \hat{a} &= 1,6272\text{\AA}^{-1} = 0,8611\text{AE} \\ \hat{b} &= 1,6272\text{\AA}^{-1} = 0,8611\text{AE} \\ \hat{c} &= 0,9878\text{\AA}^{-1} = 0,5227\text{AE} \end{aligned}$$

Gittertranslationsvektoren:

$$\vec{R}_1 = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ -c/2 \end{pmatrix}, \vec{R}_2 = \begin{pmatrix} -a/2 \\ a/2 \\ c/2 \end{pmatrix} \text{ und } \vec{R}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ -a/2 \\ c/2 \end{pmatrix}$$

Atompositionen (in AE):

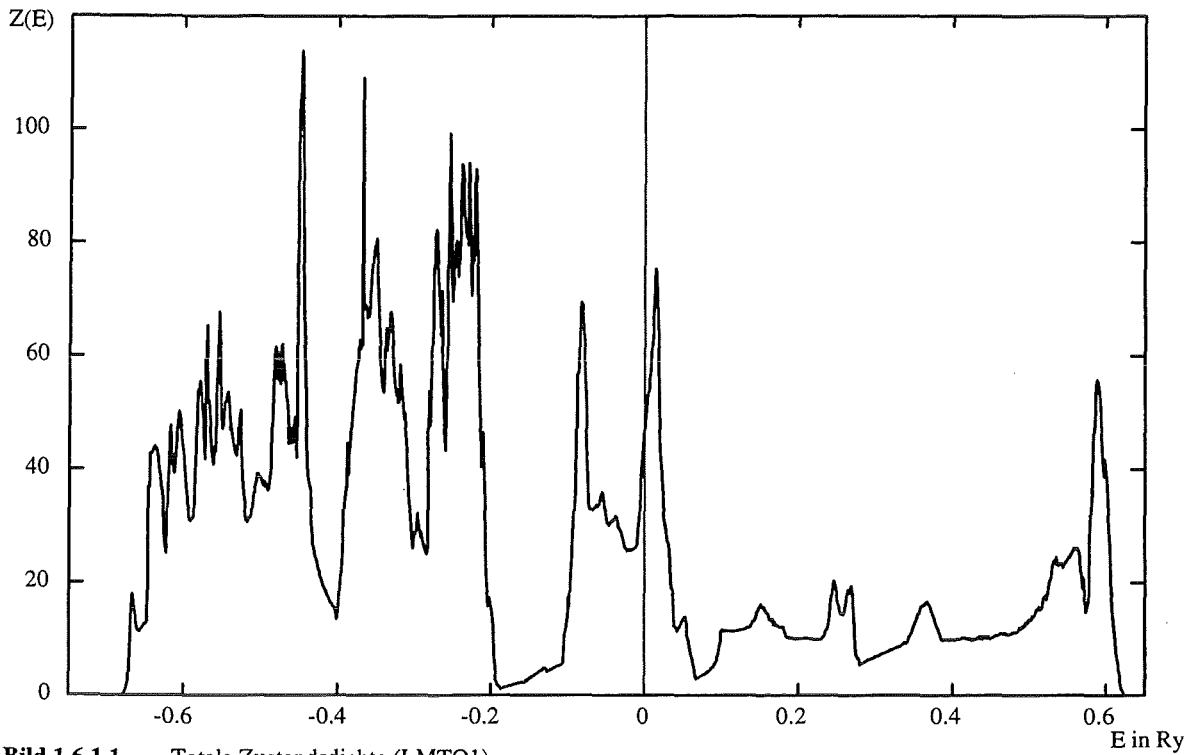
Atomindex	Atom	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
1	Strontium	0,0000	0,0000	8,4767
2	Strontium	0,0000	0,0000	-8,4767
3	Ruthenium	0,0000	0,0000	0,0000
4	O <sub>Ebene a</sub>	3,6484	0,0000	0,0000
5	O <sub>Ebene b</sub>	0,0000	3,6484	0,0000
6	O <sub>Apex</sub>	0,0000	0,0000	3,9258
7	O <sub>Apex</sub>	0,0000	0,0000	-3,9258

## §1.6 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Bandstruktur

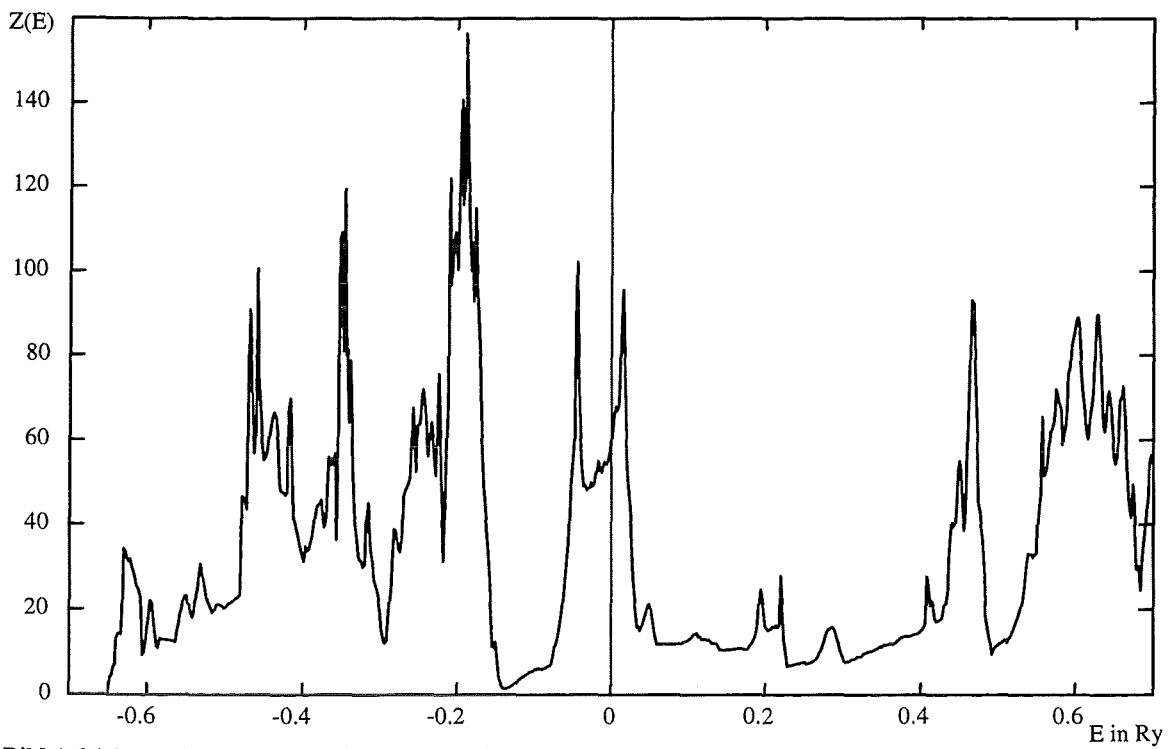
Analog zu YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> §1.2 geben wir nun Zustandsdichten, Banddispersionen und Fermiflächen für Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> an, wobei zur Berechnung der Daten die downfolded LMTO-Methode mit einer reduzierten effektiven Hamiltonfunktion Verwendung fand. Zusätzlich möchten wir die Ergebnisse einer LMTO-Rechnung mit vollem Basissatz präsentieren, um zu zeigen, welche Größen empfindlich auf leichte Änderungen in den Bandstrukturmethoden reagieren. Die beiden LMTO-Rechnungen unterscheiden sich in einem Punkt: Bei der downfolded LMTO (ab jetzt mit **LMTO1** beziffert) ist der zugrundeliegende Hamiltonoperator auf die Drehimpulskomponenten reduziert, die **nennenswerte Beiträge** im interessierenden Energiebereich liefern, während bei der zweiten Methode (ab jetzt mit **LMTO2** beziffert) **auch Drehimpulse mit kleineren Beiträgen** berücksichtigt werden. Beide Rechnungen sind keine SIC-Rechnungen. Für unsere XAS-Rechnungen benutzen wir immer die LMTO2-Daten.

### §1.6.1 Zustandsdichten

Die beiden totalen Zustandsdichten (**Bild 1.6.1.1, Bild 1.6.1.2**) haben in der Nähe der Fermienergie ( $E_F=0$ ) eine ähnliche Struktur. Bei LMTO2 ist die Zustandsdichte um ca. 1/3 höher und die Doppelpeakstruktur etwas schmaler. Unterschiede zeigen sich auch im für XAS relevanten Bereich: So ist im Bereich um  $E=0.08$  Ryd bei Verwendung der LMTO1 die Zustandsdichte gering, während sie bei Verwendung der LMTO2 völlig aufgefüllt ist. Für ARUPS interessant ist der hohe Peak bei  $E=-0.2$ Ryd in der LMTO2-Kurve.



**Bild 1.6.1.1** Totale Zustandsdichte (LMT01)



**Bild 1.6.1.2** Totale Zustandsdichte (LMT02)

Nun geben wir zur genaueren Analyse der LMT02-Zustandsdichte die partiellen Zustandsdichten an.

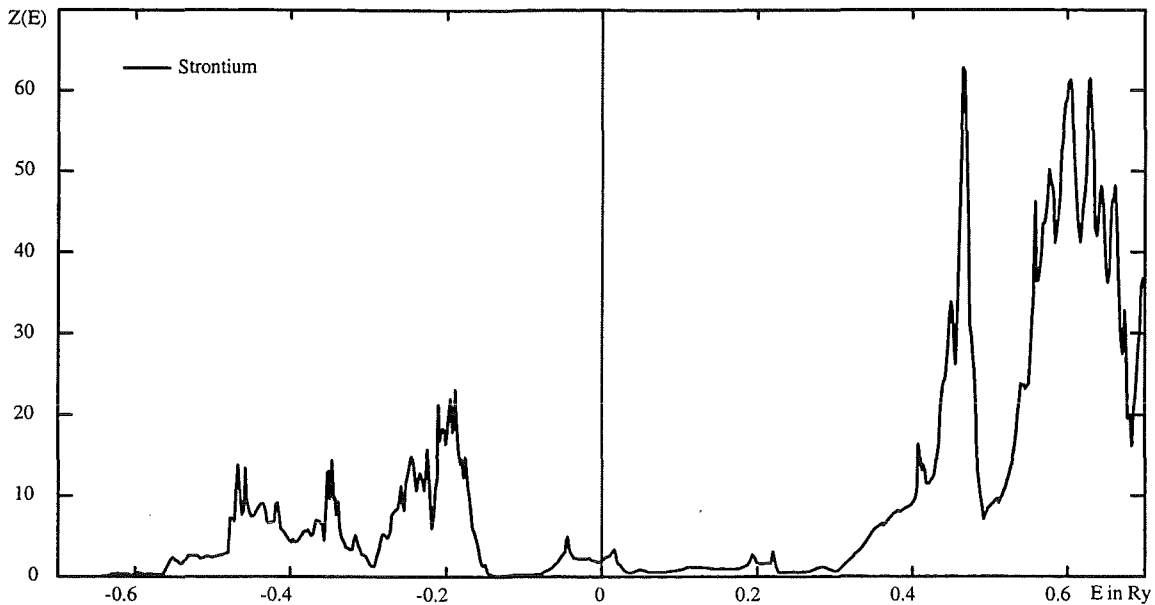


Bild 1.6.1.3 Partielle Zustandsdichte Sr (LMT02)

Strontium liefert nur einen sehr geringen Anteil zur Zustandsdichte bei der Fermienergie und im besetzten Bereich. Die leeren Bänder um  $E=0.6$  Ryd haben jedoch weitgehend Strontiumcharakter.

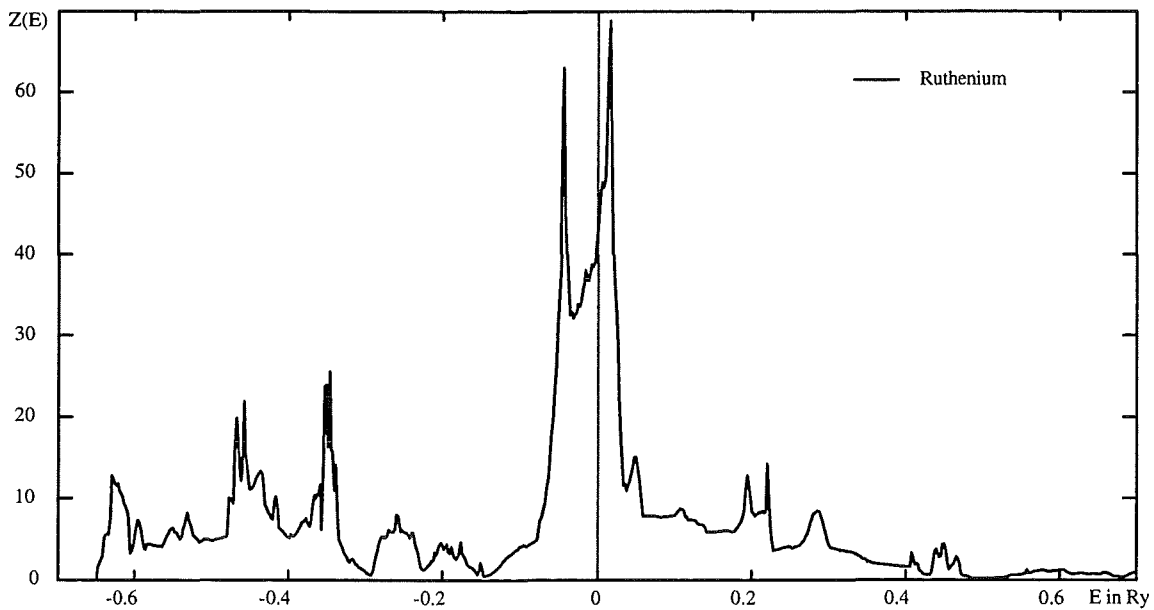


Bild 1.6.1.4 Partielle Zustandsdichte Ru (LMT02)

Das Rutheniumatom erzeugt den Hauptbeitrag der Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie. Der unbesetzte Teil der Zustandsdichte stammt zu 50% aus dem einen Ruthenium-Atom. Auch im energetisch tieferen, besetzten Bereich ist der Rutheniumanteil immerhin ungefähr 10% der gesamten Zustandsdichte.

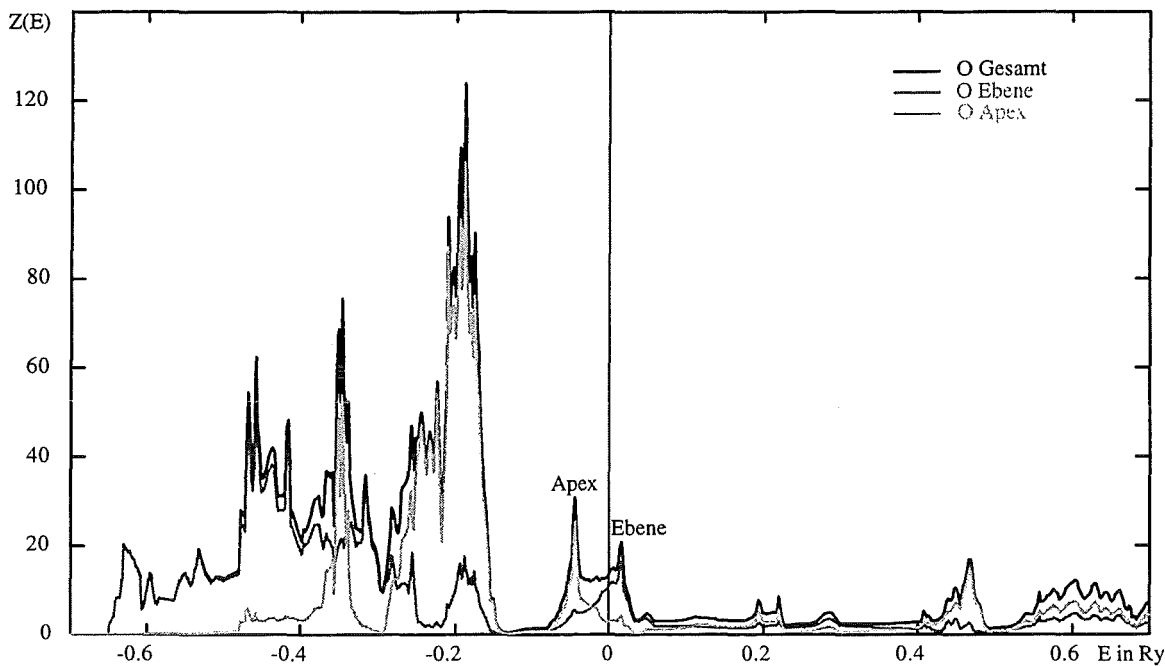


Bild 1.6.1.5 Partielle Zustandsdichten O (LMTO2)

Die Sauerstoffatome liefern den Hauptbeitrag zur gesamten Zustandsdichte im besetzten Bereich und in der Umgebung der Fermienergie noch ca. 1/3. Sehr interessant sind auch die beiden Peaks um  $E_F$ . Der linke Peak im besetzten Bereich wird durch die Apexsauerstoffe erzeugt, während den rechten Peak im unbesetzten Bereich die Ebenensauerstoffe erzeugen. Die Sauerstoff-Atome tragen auch stark zum unbesetzten Teil der Zustandsdichte bei.

Analog zu §1.2 geben wir die Entwicklungsgrenzen der Drehimpulsquantenzahl  $l$  an:

Atomsorte	Strontium	Ruthenium	Sauerstoff
$l_{\max}(\text{LMTO})$	3	3	2

Aus  $l_{\max}$  folgt für die Anzahl der Bänder:

$$\begin{aligned}
 \text{Bandanzahl} &= 2\text{Sr} + \text{Ru} + 4\text{O} \\
 &= 2(0,1,2,3) + (0,1,2,3) + 4(0,1,2) \\
 &= 2(1+3+5+7) + (1+3+5+7) + 4(1+3+5) \\
 &= 84
 \end{aligned}$$

In beiden LMTO-Rechnungen sind die Bänder bis  $\lambda=12$  vollständig besetzt (**Bild 1.6.1.6-7**), die Bänder  $\lambda=13-15$  teilweise gefüllt und alle Bänder ab  $\lambda=17$  völlig leer. Nur für Band 16 machen die beiden Rechnungen unterschiedliche Aussagen:

LMTO1 füllt Band 16 nicht auf, wohingegen die LMTO2-Rechnung einen kleinen Teil dieses Bandes füllt.

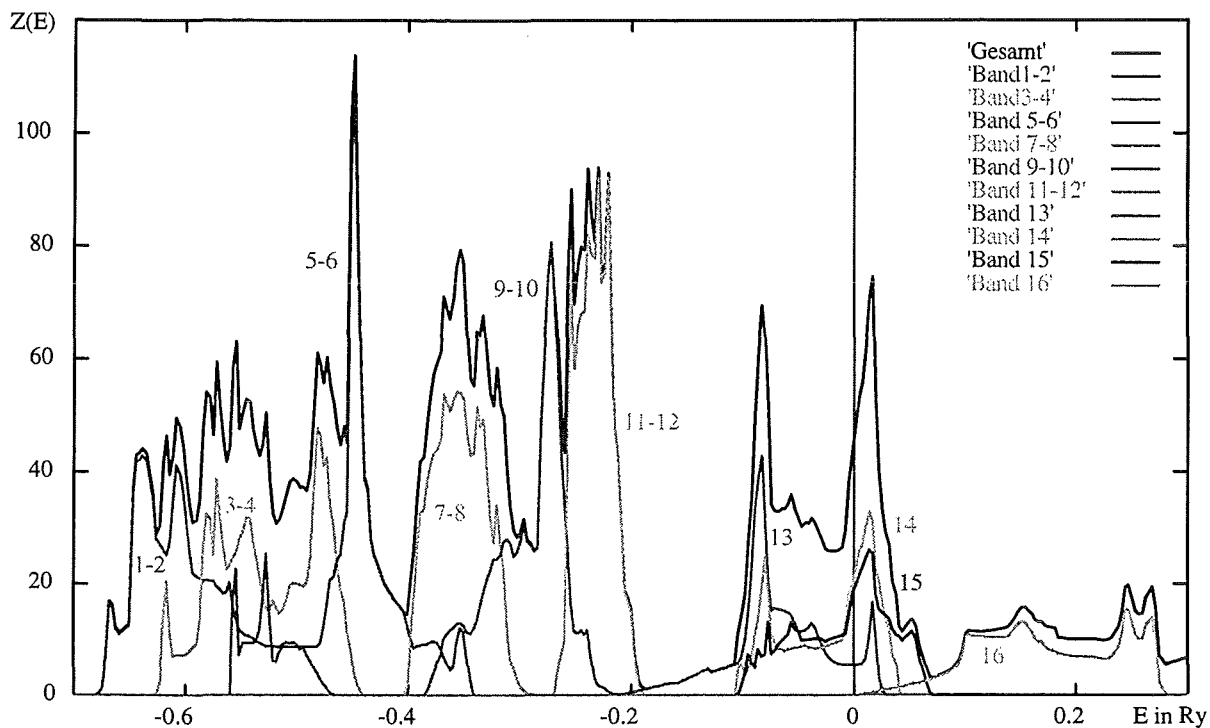


Bild 1.6.1.6 Zustandsdichte nach Bändern aufgelöst (LMTO1)

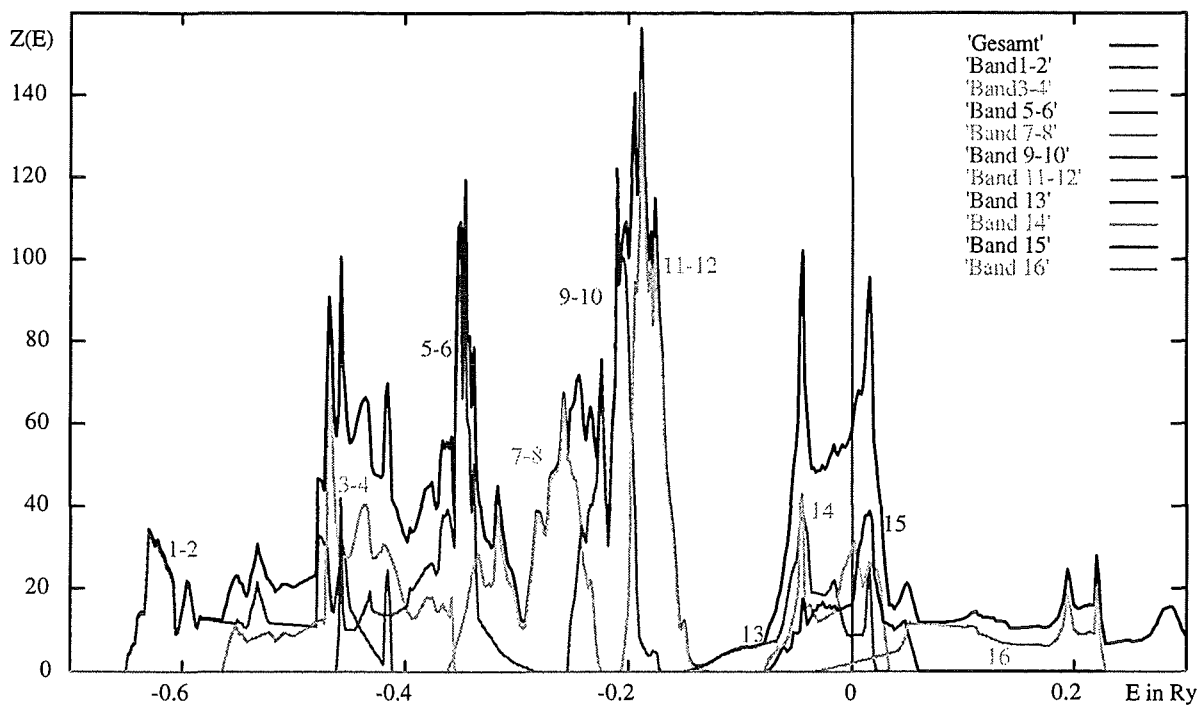


Bild 1.6.1.7 Zustandsdichte nach Bändern aufgelöst (LMTO2)

**Bild 1.6.1.6** verdeutlicht die Beiträge der Bänder zur gesamten Zustandsdichte der LMT01-Rechnung. Man erkennt, daß die beiden Peaks um  $E_F$  durch drei Bänder gebildet werden. Wie man in **Bild 1.6.1.7** deutlich erkennt, schneidet bei der LMT02-Rechnung zusätzlich noch Band 16 die Fermienergie, wobei der Beitrag dieses Bandes zur Zustandsdichte bei  $E_F$  gering ist.

Die Zustandsdichte um  $E_F$  setzt sich folgendermaßen aus Atombeiträgen zusammen:

Charakter	Ru d	O-Ebene p	O-Apex p	Rest
Anteil in % (LMT01)	69,9	24,6	2,5	3,0
Anteil in % (LMT02)	71,0	17,7	4,5	6,8

Die Hauptbeiträge in der Umgebung der Fermienergie stammen vom Rutheniumatom mit Drehimpuls  $l=2$  und vom Ebenensauerstoff mit  $l=1$ .



## §1.6.2 Banddispersion

Um die Impulsabhängigkeit der Energiewerte der Bandelektronen darzustellen, verfolgen wir die für XAS und ARUPS besonders wichtigen Bänder 13-16 auf einem festgelegten Pfad durch die Brillouin-Zone. Die folgende Skizze zeigt diesen Pfad:

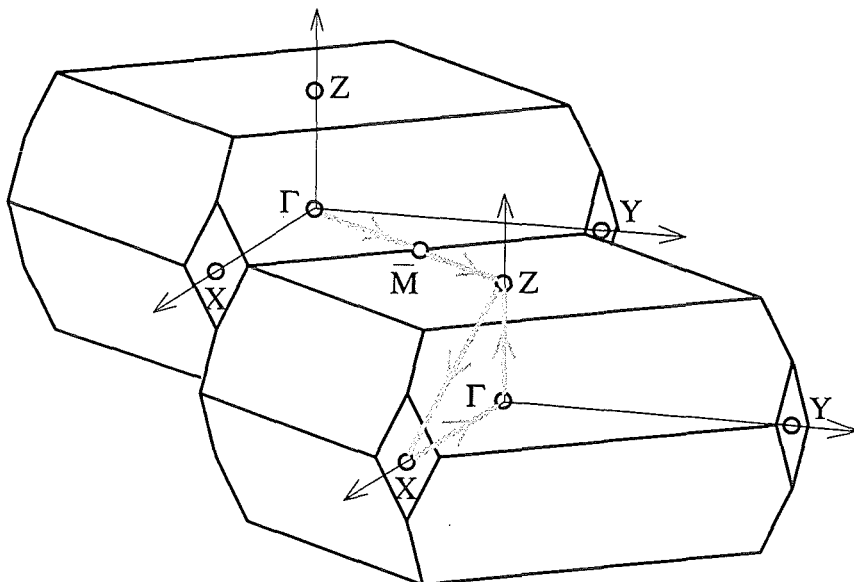


Bild 1.6.2.1 Pfad durch die Brillouin-Zone

Punkt	$\Gamma$	X	Y	Z
Koordinaten	(0,0,0)	( $B_x/2,0,0$ )	(0, $B_y/2,0$ )	(0,0, $B_z/2$ )

In den folgenden beiden Abbildungen ist die Fermienergie in Rydberg eingetragen. Die Werte für die Fermienergie (LMTO1 = 0,2267 Ry und LMTO2 = -0,2757 Ry) sind bei den beiden Bandstrukturrechnungen verschieden, weil die Bandstrukturmethode den Potentialnullpunkt nicht eindeutig festgelegt.

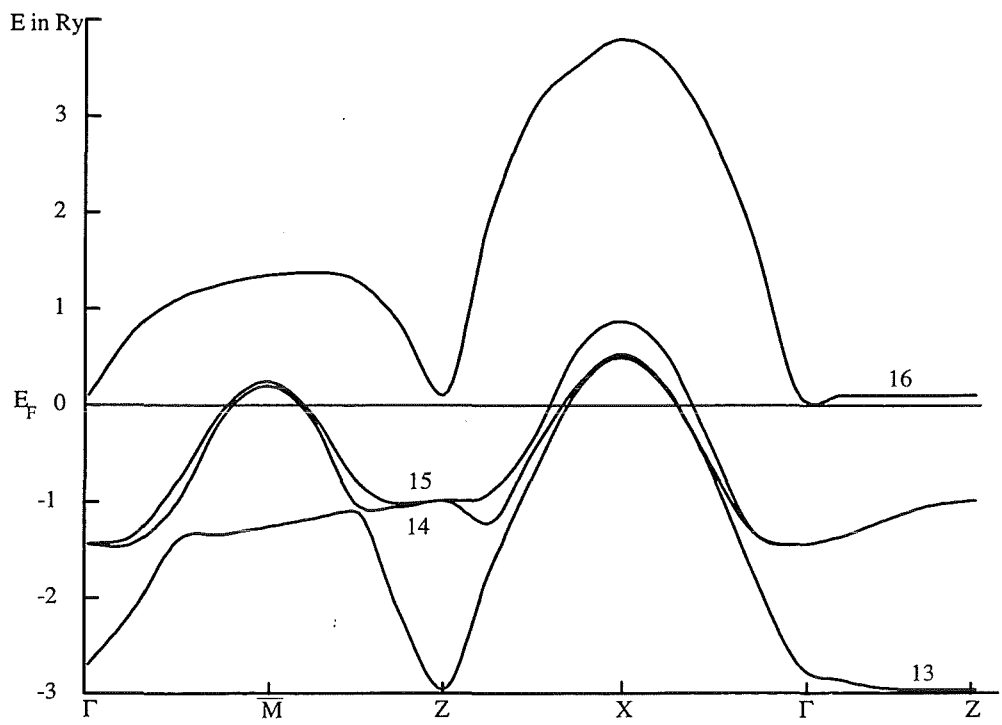


Bild 1.6.2.2 Banddispersion LMTO1

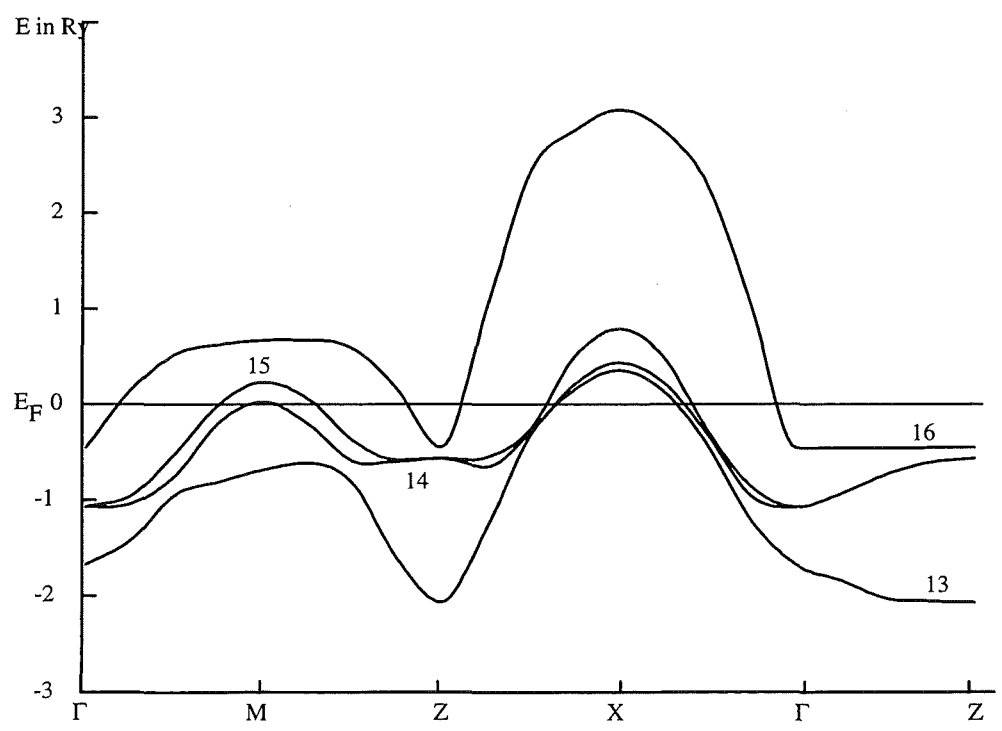
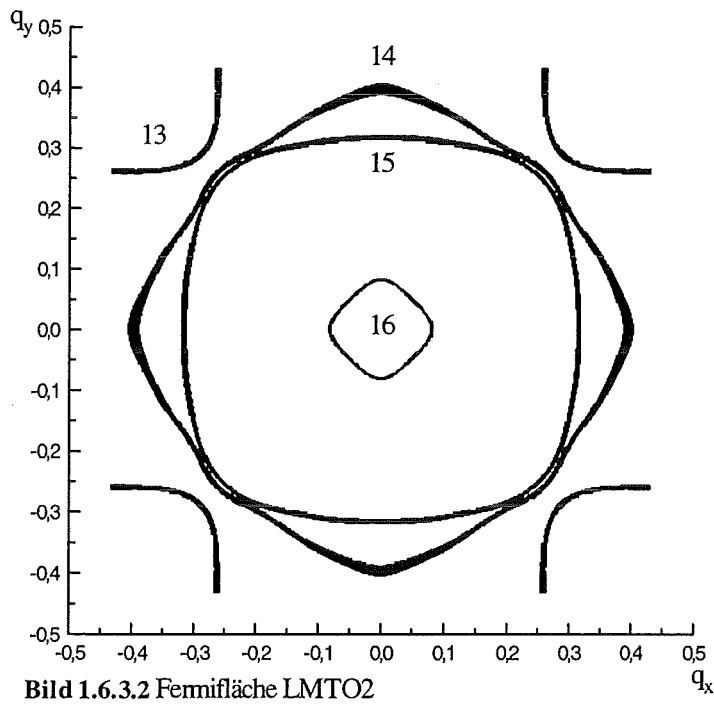
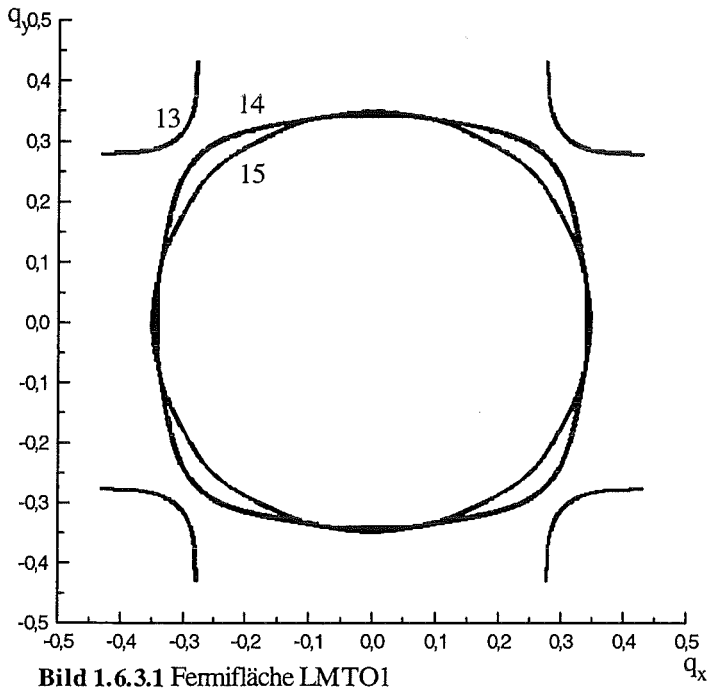


Bild 1.6.2.3 Banddispersion LMTO2

Der Hauptunterschied der beiden Banddispersionen ist die Lage des Bandes  $\lambda=16$  bezüglich der Fermienergie. Die Struktur der Bänder selbst ist aber sehr ähnlich.

### §1.6.3 Fermiflächen

Im Festkörper ist die Elektronenstruktur invariant gegenüber der Addition eines reziproken Gittervektors  $\vec{G}$ . Dies nutzen wir aus, um die komplexe Struktur der Brillouin-Zone (Bild 1.6.2.1) auf einen einfachen Quader zu reduzieren. Die folgenden Bilder zeigen den Schnitt der Fermifläche mit der  $q_x$ - $q_y$ -Ebene:



Vergleicht man die Fermiflächen miteinander, so taucht in der LMTO2 ein zusätzliches Band auf ( $\lambda=16$ ). Auch die Formen der Schnittkurven sind verschieden. Besonders auffällig ist die Karoform des Bands 14 in der LMTO2 im Vergleich zur Kreisform in der LMTO1.

**Zusammenfassung:** Die aus LMTO1 und LMTO2 berechneten Zustandsdichten und die Banddispersion unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die Fermifläche reagiert dagegen empfindlicher auf eine Änderung der Bandstrukturmethode.

## §1.7 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-Corezustände

Für Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> ergeben sich mit dem Atomprogramm folgende Zustände:

### Ruthenium z=44

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-21 915
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-3 154
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-2 917
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-2 786
3s <sub>1/2</sub>	3	0	1/2	2	-556
3p <sub>1/2</sub>	3	1	1/2	2	-464
3p <sub>3/2</sub>	3	1	3/2	4	-442
3d <sub>3/2</sub>	3	2	3/2	4	-278
3d <sub>5/2</sub>	3	2	5/2	6	-273
4s <sub>1/2</sub>	4	0	1/2	2	-77
4p <sub>1/2</sub>	4	1	1/2	2	-50
4p <sub>3/2</sub>	4	1	3/2	4	-46
4d <sub>3/2</sub>	4	2	3/2	4	-6
4d <sub>5/2</sub>	4	2	5/2	3	-6
5s <sub>1/2</sub>	5	0	1/2	1	-6

### Strontium z=38

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-15 921
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-2 158
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-1 966
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-1 898
3s <sub>1/2</sub>	3	0	1/2	2	-334
3p <sub>1/2</sub>	3	1	1/2	2	-264
3p <sub>3/2</sub>	3	1	3/2	4	-253

$3d_{3/2}$	3	2	$3/2$	4	-130
$3d_{5/2}$	3	2	$5/2$	6	-128
$4s_{1/2}$	4	0	$1/2$	2	-41
$4p_{1/2}$	4	1	$1/2$	2	-24
$4p_{3/2}$	4	1	$3/2$	4	-23
$5s_{1/2}$	5	0	$1/2$	2	-4

Die fett markierten Zustände liegen in dem für XAS interessanten Energiebereich. Wir geben noch die Radialwellenfunktionen für diese Zustände an und plotten die Größe Radius·Radialwellenfunktion.

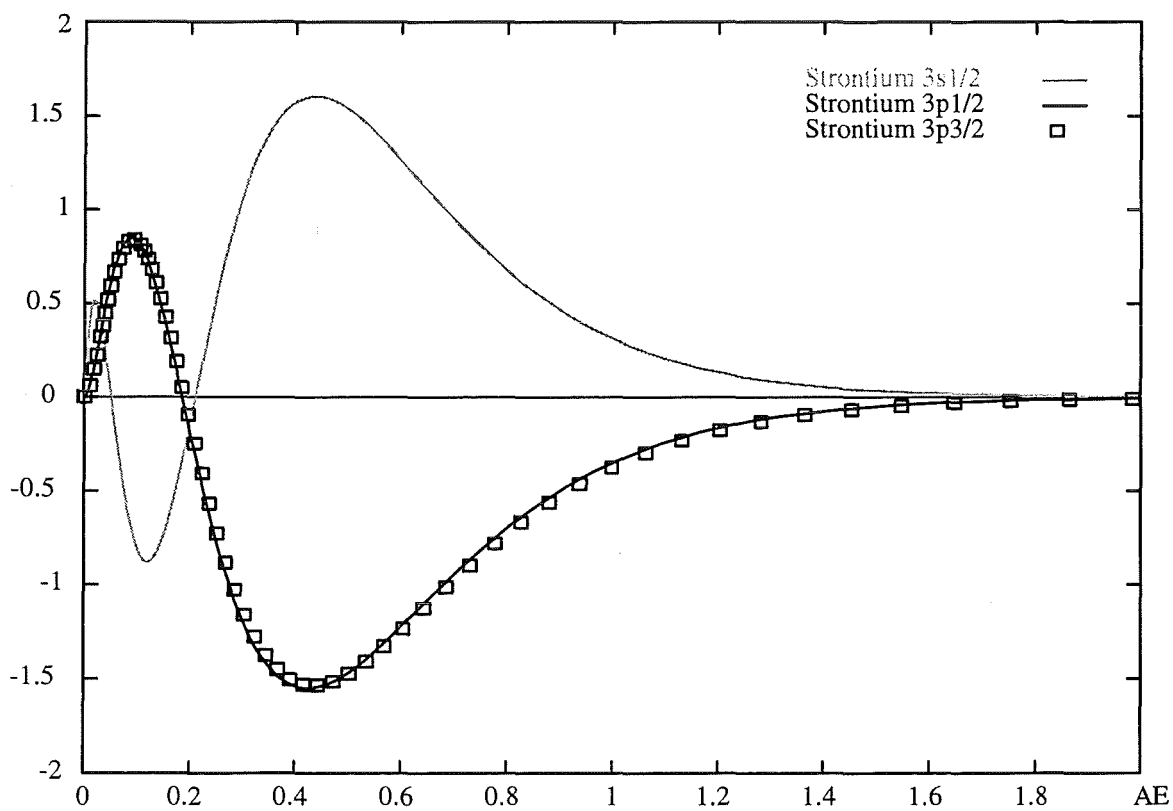
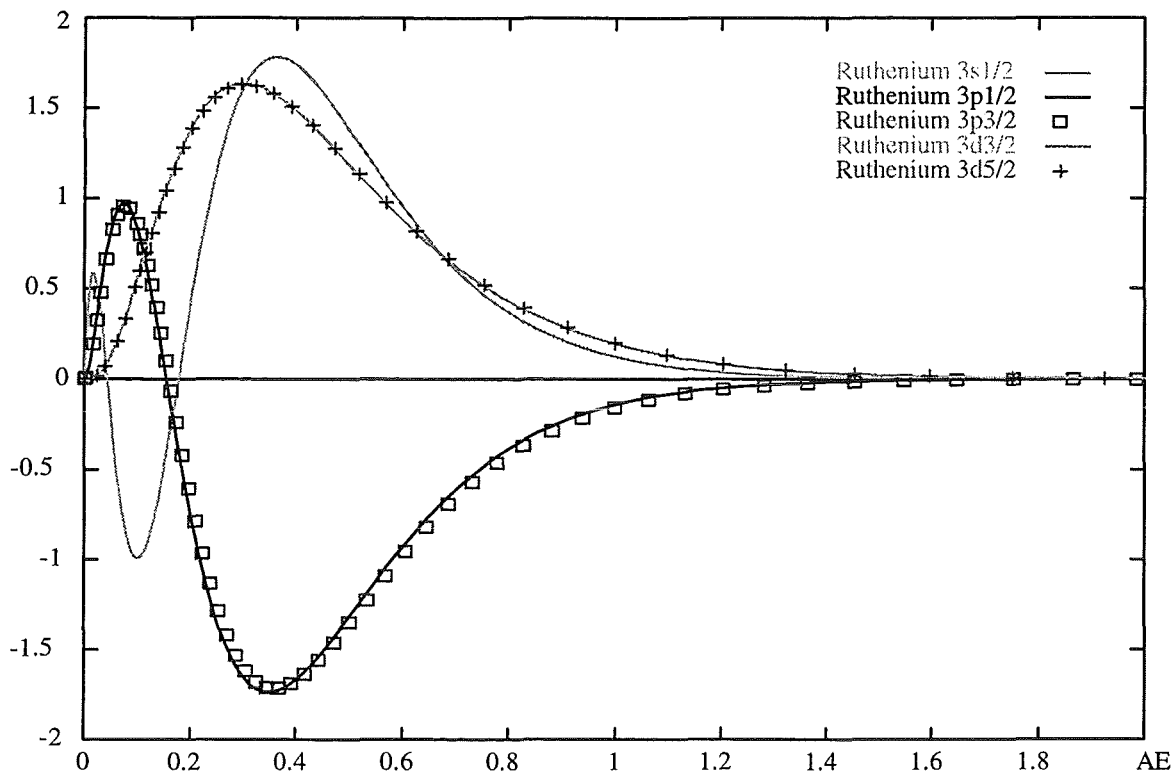


Bild 1.7.1 Strontium Radialwellenfunktionen



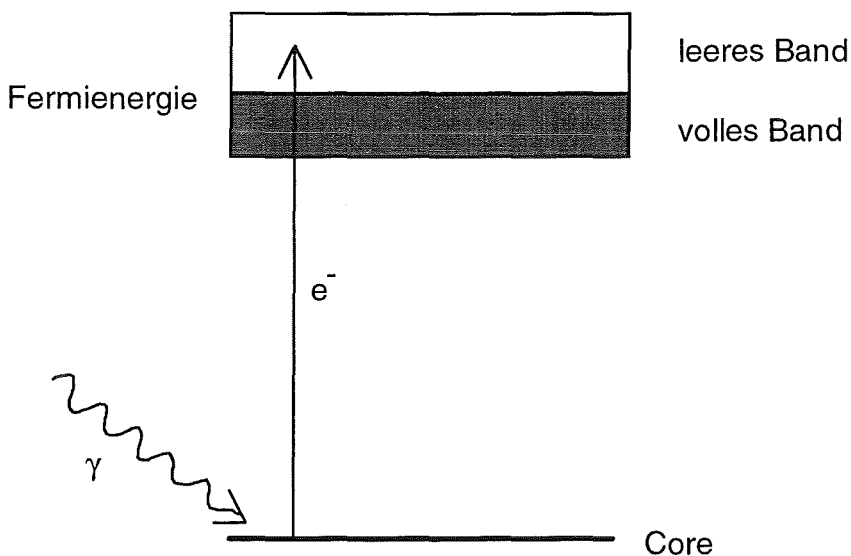
**Bild 1.7.2** Ruthenium Radialwellenfunktionen

## §2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

### §2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei XAS (x-ray absorption spectroscopy) trifft Röntgenlicht auf eine Probe. Ein Coreelektron absorbiert das Lichtquant und wird dadurch in ein leeres Band angeregt. Dabei gilt die Dipolauswahlregel  $l_{\text{Band}} = l_{\text{Core}} \pm 1$ .

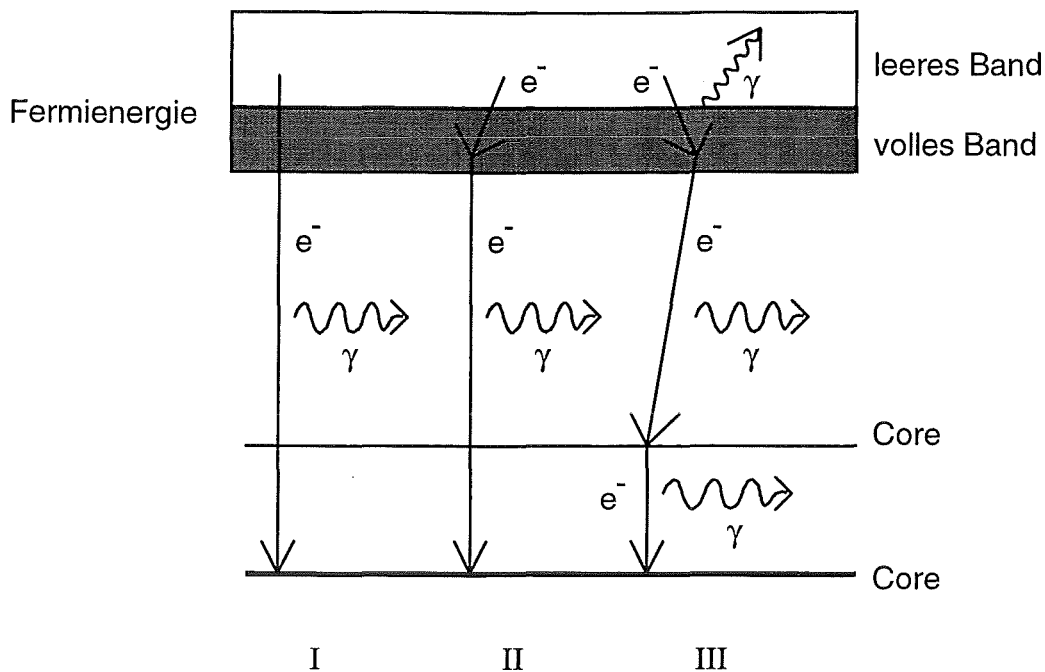
**Core:** Energetisch tief unter den Bändern liegender, räumlich stark lokalisierter, fast atomarer Zustand.



**Bild 2.1.1**  $\gamma$ -Absorption

Es entsteht ein Loch im Core. Dieses Loch wird aufgefüllt, indem ein energetisch höher liegendes Elektron herunterfällt und dabei ein Lichtquant abgibt. Da es viele Elektronen gibt, die energetisch höher als das Coreloch liegen, wird das Coreloch meist nicht durch das angeregte Elektron aufgefüllt, sondern durch Elektronen aus besetzten Bändern. Es entsteht ein weiteres Loch das wieder aufgefüllt wird. **Bild 2.1.2** zeigt drei der möglichen Prozesse. Prozeß II ist wahrscheinlicher als I und III.





**Bild 2.1.2** Coreloch auffüllen

Der Absorptionskoeffizient, und damit die XAS-Kurve, ist in erster Näherung gegeben durch die Faltung der Corezustandsdichte mit der unbesetzten Zustandsdichte. Da sich die Corezustandsdichte als Deltafunktion nähern läßt, gibt die Faltung näherungsweise die unbesetzte Zustandsdichte wieder. Die Dipolauswahlregel  $l_{\text{Band}} = l_{\text{Core}} \pm 1$  bewirkt jedoch, daß der Absorptionskoeffizient nicht die totale unbesetzte Zustandsdichte, sondern die **partielle** unbesetzte Zustandsdichte darstellt. Die räumliche Ausdehnung der Corewellenfunktion ist sehr klein. Dies bewirkt, daß die Anregung innerhalb eines Atoms geschieht. Ein Beispiel: Die Anregung eines O1s-Coreelektrons liefert näherungsweise die unbesetzte partielle O2p-Zustandsdichte am Ort dieses Sauerstoffatoms. Da polarisiertes Röntgenlicht eingestrahlt wird, lassen sich Aussagen über die Symmetriecharaktere der Zustände treffen.

## §2.2 Lebensdauer verbreiterung

Die Corelöcher werden durch spontane Emission aufgefüllt. Sie haben nur eine endliche Lebensdauer. Dadurch ergibt sich prinzipiell eine Lebensdauer verbreiterung der Corelöcher. Auf die gemessenen XAS-Kurven wirkt sich diese Lebensdauer verbreiterung jedoch **nicht** aus (siehe Kapitel 3).

## §2.3 Reflexionen

Das eingestrahlte weiche Röntgenlicht ( $\approx 500-1000\text{eV}$ ) wird für sehr kleine Einstrahlwinkel (mGrad) an der Probe totalreflektiert. Auch Bragg-Reflexion kann auftreten, da die Wellenlänge des weichen Röntgenlichts ( $\approx 12-24\text{\AA}$ ) von der Größenordnung der Atomabstände ist ( $\approx 2-4\text{\AA}$ ). Bei den XAS-Messungen werden die Einstrahlwinkel so gewählt, daß störende Reflexionen nicht auftreten.

## §2.4 Core-Loch-Wechselwirkung / exzitonische Effekte

**Metalle:** Das Coreloch wird durch frei bewegliche Elektronen abgeschirmt und wirkt sich als Ladung nur schwach aus, z. B. Cu.

**Nichtmetalle:** Das Coreloch wird nicht abgeschirmt und bildet mit dem angeregten Elektron einen gebundenen Zustand mit einer tieferen Energie (Exziton). Diese Energieabsenkung bewirkt bei den Absorptionskanten eine Verlagerung spektralen Gewichts zu niedrigeren Energien und eine Verformung. Diese Effekte treten z. B. bei CuO und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  auf.

## §2.5 Monochromator-Auflösung

Die Lichtquellen für Röntgenabsorptionsexperimente sind nicht streng monochromatisch, sondern besitzen meist eine Energieverteilung der Form einer Gauß'schen Glockenkurve (siehe Kapitel 3). Dadurch werden die XAS-Kurven verbreitert. Um dem Rechnung zu tragen und besser mit den Experimenten vergleichen zu können, falten wir oft unsere theoretischen XAS-Kurven mit einer Gauß'schen Glockenkurve der experimentellen Halbwertsbreite.

**Faltung:** 
$$F(y)_{\text{gefaltet}} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(y-x)dx$$

$f(x)$ : zu faltende Funktion

$g(x)$ : Transparentfunktion z. B. Gauß'schen Glockenkurve, Lorentz-Kurve

**Gauß'schen Glockenkurve** (=Normalverteilung):

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{x-a}{\sigma} \right)^2}$$

Halbwertsbreite:

$$hwb = 2\sqrt{-2\sigma^2 \ln \frac{1}{2}}$$

$$\sigma(hwb) = \frac{hwb}{2\sqrt{-2 \ln \frac{1}{2}}}$$

Das Integral über die Gauß'sche Glockenkurve ist, unabhängig von der Halbwertsbreite, immer gleich groß. Je größer die Halbwertsbreite wird, desto niedriger und breiter wird die Glockenkurve.

## §2.6 Selbstenergie

Die experimentellen XAS-Kurven sind, trotz Monochromator-Faltung der theoretischen Kurven, immer noch deutlich stärker verbreitert. Außerdem reicht der Anstieg an der Fermikante unter  $E_F$  hinein. Ein solches Aussehen ließe sich durch Faltung mit einer Lorenz-Kurve erreichen. Die Selbstenergie-Korrektur der Elektronenpropagatoren liefert eine Verbreiterung, die ungefähr einer Lorenz-Kurvenfaltung entspricht<sup>10</sup>. Die Faltung mit einer Lorenz-Kurve ist daher sinnvoll und liefert eine wesentliche Annäherung an das Experiment. Die Selbstenergie-Halbwertsbreite liegt für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  bei etwa 0.5eV.

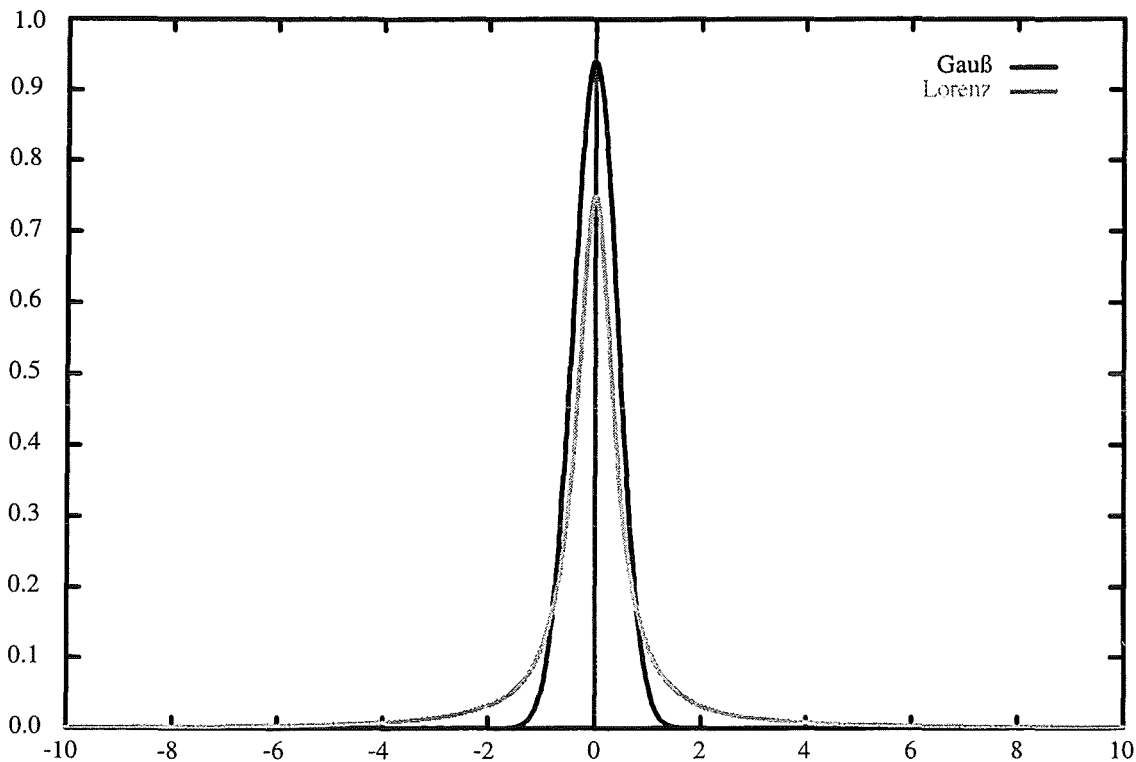
**Lorenz-Kurve:**

$$g(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sigma}{(x-a)^2 + \sigma^2}$$

Halbwertsbreite:

$$\sigma(hwb) = \frac{hwb}{2\sqrt{-2 \cdot \ln \frac{1}{2}}}$$

Auch das Integral über der Lorenz-Kurve ist unabhängig von der Halbwertsbreite immer gleich groß und die Lorenz-Kurve wird mit wachsender Halbwertsbreite immer niedriger und breiter. **Bild 2.6.1** zeigt den direkten Vergleich von Gauß'scher Glockenkurve und Lorenz-Kurve für eine Halbwertsbreite von einem eV.



**Bild 2.6.1** Vergleich zwischen Gauß'scher Glockenkurve und Lorenz-Kurve  
Die Halbwertsbreite beträgt in beiden Kurven 1 eV.

### Bestimmung der Selbstenergie

Die Selbstenergie wird aus den XAS-Messungen bestimmt. Wir benutzen dazu den vorderen Teil des Anstiegs der XAS-Absorptionskanten, d. h. den Teil des Anstiegs der unterhalb der Fermienergie liegt (**Bild 3.7.2**). Die Lorenz-Kurve hat eine größere Reichweite als die Gauß'scher Glockenkurve der Monochromator-Auflösung. Daher stammt der vordere Teil des Anstiegs allein von der Selbstenergie. Zur Kontrolle vergleichen wir noch die Peakverbreiterungen im ganzen Bereich der Absorptionskante mit den XAS-Messungen.

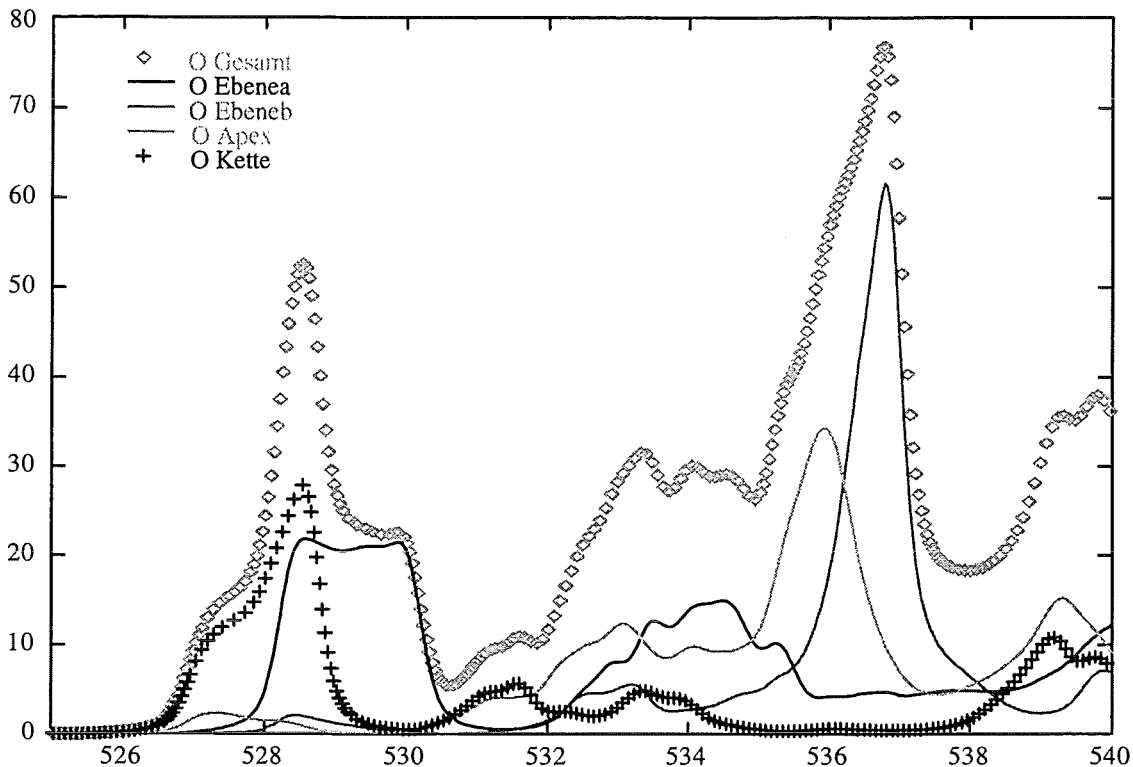
### §2.7 Coreenergie-Aufspaltung

Bei Stoffen, die mehrere Atome der gleichen Sorte innerhalb einer Elementarzelle haben sind oft die Coreenergieniveaus dieser Atome unterschiedlich, z. B. besitzt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sieben Sauerstoffatome in einer Elementarzelle. Die Coreenergieniveaus der Ebenensauerstoffatome liegen um etwa 1.4 eV tiefer als die der Apex- und Kettensauerstoffatome.

Da bei XAS alle Atome einer Sorte angeregt werden, erhält man eine **Überlagerung von mehreren Kurven**. Dies führt zu einer teilweise starken Änderung der

XAS-Kurvenform und einer Abweichung von der Form der unbesetzten partiellen Zustandsdichte. **Bild 2.7.1** zeigt als Beispiel die Sauerstoffkante von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Polarisationsrichtung b). Die Anteile der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegen um 1.34 eV weiter rechts als die der Ketten- und Apex-Atome.

**Die Form der Gesamtkurve hängt stark von der Größe der Coreenergie-Aufspaltung ab.**



**Bild 2.7.1** Beispiel einer Coreenergie-Aufspaltung (Sauerstoffkante, Polarisationsrichtung b)

## Bestimmung der Core-Energieniveaus und der Coreenergie-Aufspaltung

Die Ursache der Coreenergie-Aufspaltung ist noch unsicher. In der Literatur werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert<sup>22-23</sup>. R. P. Vasquez<sup>22</sup> favorisiert jedoch, wie wir, elektrostatische Effekte der kristallinen Umgebung auf die Core-niveaus als Hauptursache.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  besitzt zwei verschiedene Sorten Kupferatome: Zwei Ebenenatome und ein Kettenatom. Die räumliche Umgebung der Kupfersorten ist unterschiedlich. Dadurch ist das durch die Umgebung erzeugte Potential für die Kupfersorten verschieden und die Core-Energieniveaus weichen voneinander ab.

In der Literatur werden Core-Energieniveaus nur ungenau angegeben. Die meisten theoretisch berechneten Core-Energieniveaus<sup>24-32</sup> liegen um 20-40 eV tiefer als

die Messungen<sup>33-35</sup>. Nur C. C. Lu, T. A. Carlson, F. B. Malik, T. C. Tucker und C. W. Nestor<sup>36</sup> liegen mit ihrer relativistischen Hartree-Fock-Slater-Rechnung nur um etwa 5 eV tiefer und damit deutlich besser. Arne Rosén und Ingvar Lindgren<sup>37</sup> zeigten, daß sich durch das Umordnen der Elektronenzustände während der Anregung die Bindungsenergien deutlich verringern. XPS-Messungen<sup>38-39</sup> an verschiedenen Verbindungen und Dotierungen liefern eine Größenordnung der Coreenergie-Verschiebung von ca. 0-3 eV. Theoretische Berechnungen der Coreenergie-Aufspaltung sind aufwendig und sehr schwierig. Erst seit kurzer Zeit gibt es Rechnungen<sup>40-43</sup>, deren Ergebnisse mit den Messungen gut übereinstimmen.

Mit dem XAS-Programm sind wir in der Lage, die Core-Energieniveaus aus den XAS-Messungen genau zu bestimmen. Unsere Methode zur Bestimmung der Coreenergie-Aufspaltung ist damit die zur Zeit genaueste.

Wir gehen dabei folgendermaßen vor:

- Mit dem XAS-Programm bestimmen wir die Beiträge der einzelnen Atome zu den Meßkurven, z. B. die Kupferkante von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Zur Polarisationsrichtung a tragen nur Ebenen-Kupferatomen bei, zur Polarisationsrichtung c nur Ketten-Kupferatome.

- Mit dieser Zuordnung lesen wir aus den polarisationsabhängigen XAS-Messungen direkt die Fermikante und damit die Core-Energieniveaus der einzelnen Atomsorten ab.

Die so erhaltenen Core-Energieniveaus beziehen sich dann immer auf die Fermienergie des Festkörpers.

Grundvoraussetzung ist eine gute Übereinstimmung von Messung und XAS-Rechnung.

In der Praxis ist es oft schwierig, aus den Messungen die exakten Lagen der Absorptionskanten abzulesen (Probleme: Monochromator-Auflösung, Selbstenergie). Für eine hochgenaue Bestimmung der Coreenergie-Aufspaltungen ist es daher leichter, den ganzen Energiebereich nahe der Fermienergie für jedes einzelne Atom (Cu-Ebene, Cu-Kette) so lange zu verschieben, bis die bestmögliche Übereinstimmung mit den Messungen erreicht ist. Man erhält die Coreenergie-Aufspaltung auf diese Weise leichter und genauer, weil man sich auf einen größeren Energiebereich beziehen kann, anstatt nur auf die Fermikante.

## §2.8 Untergrund

XAS-Kurven weisen einen erheblichen Untergrund auf (**Bild 2.8.4.1**). Er wächst von der Absorptionskante ausgehend schnell an und erreicht nach etwa 30-40 eV eine näherungsweise konstante Höhe. Der Untergrund ist nur schwach richtungsabhängig. Nach Bandstrukturechnungen kann es sich dabei nicht um leere Bänder handeln, die berechnete Zustandsdichte ist dazu zu klein. Auch eine Anregung in quasifreie Zustände, ins "Kontinuum", ist nicht möglich, da der Untergrund bereits bei der Absorptionskante anzusteigen beginnt und dort die Zustände noch nicht kontinuierlich sind. Wir haben daher ein einfaches Modell zur Lösung dieses Problems entwickelt.

### §2.8.1 Untergrundmodell

Das aus dem Coreniveau **angeregte Elektron stößt mit einem Teilchen und gibt dabei Energie ab**, sodaß es in einem energetisch tieferen, unbesetzten Bereich landet. Es landet also nicht in einem energetisch hohen Bereich mit geringer unbesetzter Zustandsdichte, sondern in einem energetisch tieferen Bereich mit **großer unbesetzter Zustandsdichte**. Das Elektron kann auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit mehrmals stoßen. Bei jedem Stoß ist der Energieübertrag verschieden.

### §2.8.2 Art der Stoßpartner

- Phononen spielen keine nennenswerte Rolle, da wegen deren geringer Energie viele Stöße nötig wären, um einen merklichen Energieverlust des Elektrons zu bewirken. Dafür besteht nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.
- Ebenfalls unwahrscheinlich ist die Wechselwirkung mit Gitterfehlstellen.
- Plasmonen freier Ladungsträger sind mit einer Energie von  $\approx 1.4\text{eV}^5$  (bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) auch unwahrscheinlich, da ca. 20 Stöße nötig wären.
- Plasmonen aller Valenzbandelektronen (Kollektivanregung,  $E \approx 25\text{eV}^5$ ) wären energetisch möglich, sind aber unwahrscheinlich.
- $e^-e^-$ -Stöße: Nach R. Courths und S. Huefner<sup>6</sup> bestimmt die  $e^-e^-$ -Wechselwirkung hauptsächlich die inelastische freie Weglänge. Diese Autoren nehmen Isotropie und eine Abhängigkeit nur von der Energie an. Zu demselben Schluß kommt M. Knupfer, der die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren als Hauptursache der inelastischen Streuung<sup>7</sup> angibt. Während in die elektrische Leitfähigkeit

nur ein Teil einer dünnen Fermikugeloberflächenschicht eingeht, stehen hier alle Elektronen aus der Fermikugel als Stoßpartner zur Verfügung und  $e^-e^-$ -Stöße werden wesentlich wahrscheinlicher.

Wir verwenden deshalb für unser Untergrundmodell Elektronen als Stoßteilchen.

### §2.8.3 Stoßwahrscheinlichkeit

Die Stoßwahrscheinlichkeit genau zu berechnen, ist im Zusammenhang mit der XAS-Theorie unnötig aufwendig. Wir wenden deshalb eine vereinfachte Betrachtungsweise an und berechnen näherungsweise die Stoßwahrscheinlichkeit  $W$  aus den partiellen Zustandsdichten  $Z$ .

$$W(\Delta E) = \alpha \cdot \int_{\text{Besetzt}} Z_{\text{Besetzt}}(E) \cdot Z_{\text{leer}}(E + \Delta E) \cdot dE$$

$\alpha$ : Stoßparameter

Das Stoßelektron wird von einem besetzten Band in ein leeres Band angeregt. Dieser Prozeß wird nicht durch Drehimpulsauswahlregeln eingeschränkt. Deshalb benutzen wir die gesamte partielle Zustandsdichte der jeweiligen Atomsorte statt eines einzelnen Drehimpulsanteils. Unsere Stoßwahrscheinlichkeit hängt nur von dem Energieübertrag  $\Delta E$  ab, nicht von der Polarisation des Lichtes. Die Stoßwahrscheinlichkeit nimmt zuerst mit wachsendem Energieübertrag zu, da auch Elektronen aus tieferen Bändern mit größeren Energieüberträgen in leere Bänder über die Fermienergie angeregt werden. Bei sehr großen Energieüberträgen nimmt die Stoßwahrscheinlichkeit wieder ab, da sich die unbesetzte Zustandsdichte verringert (**Bild 6.4.4.3**, **Bild 6.7.3.3**).



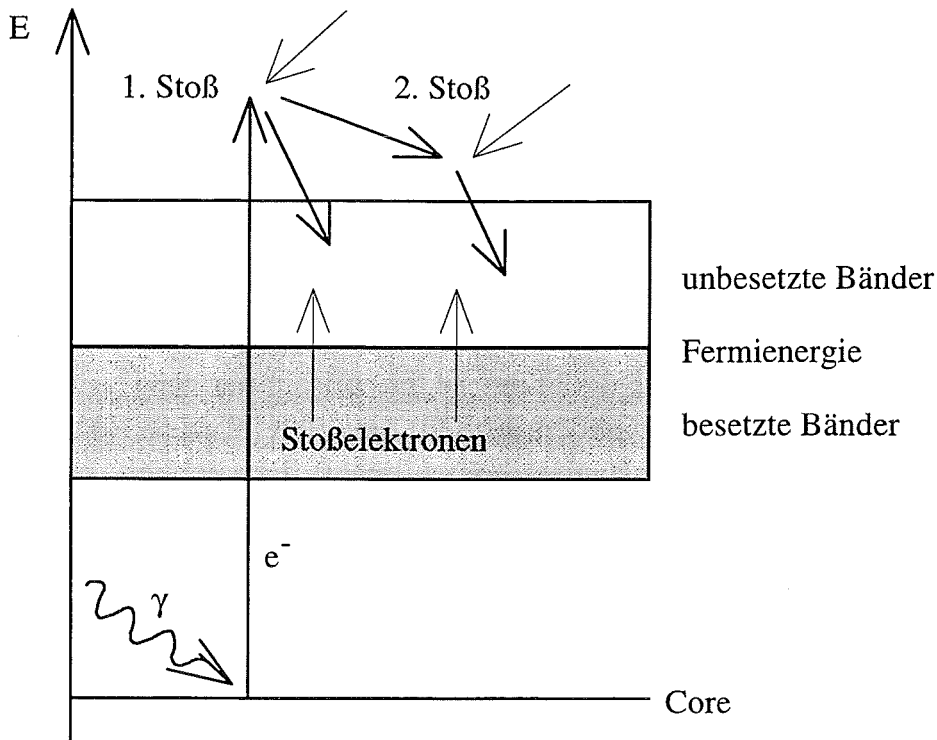


Bild 2.8.3.1 Untergrund

### §2.8.4 Untergrundformel

1. Stoß:

$$\text{XAS}_{\text{Unter}}(E) = \text{XAS}(E) + \int_0^E W(\tilde{E} - E) Z(\tilde{E}) d\tilde{E}$$

2. Stöße:

$$\text{XAS}_{\text{Unter}}(E) = \text{XAS}(E) + \int_0^E W(E_1 - E) \left\{ Z(E_1) + \int_0^{E_1} W(E_2 - E_1) Z(E_2) dE_2 \right\} dE_1$$

Analog für mehr als 2 Stöße.

XAS(E): XAS ohne Untergrund

XAS<sub>Unter</sub>(E): XAS mit Untergrund

W(ΔE): Stoßwahrscheinlichkeit

Z(E): Partielle Zustandsdichte der Atomsorte

Zum Untergrundterm tragen nur Prozesse, die aus bis zu 5 Stößen bestehen, nennenswert bei.

Das Modell beinhaltet einen anpaßbaren Parameter  $\alpha$  in der Stoßwahrscheinlichkeit. Der Stoßparameter  $\alpha$  beeinflusst nicht nur die Höhe des Untergrunds, sondern auch seine Form:

$\alpha$  groß: Der Untergrund steigt mit wachsender Energie immer steiler an.

$\alpha$  mittel: Der Untergrund steigt auf ein Maximum an und fällt dann langsam ab.

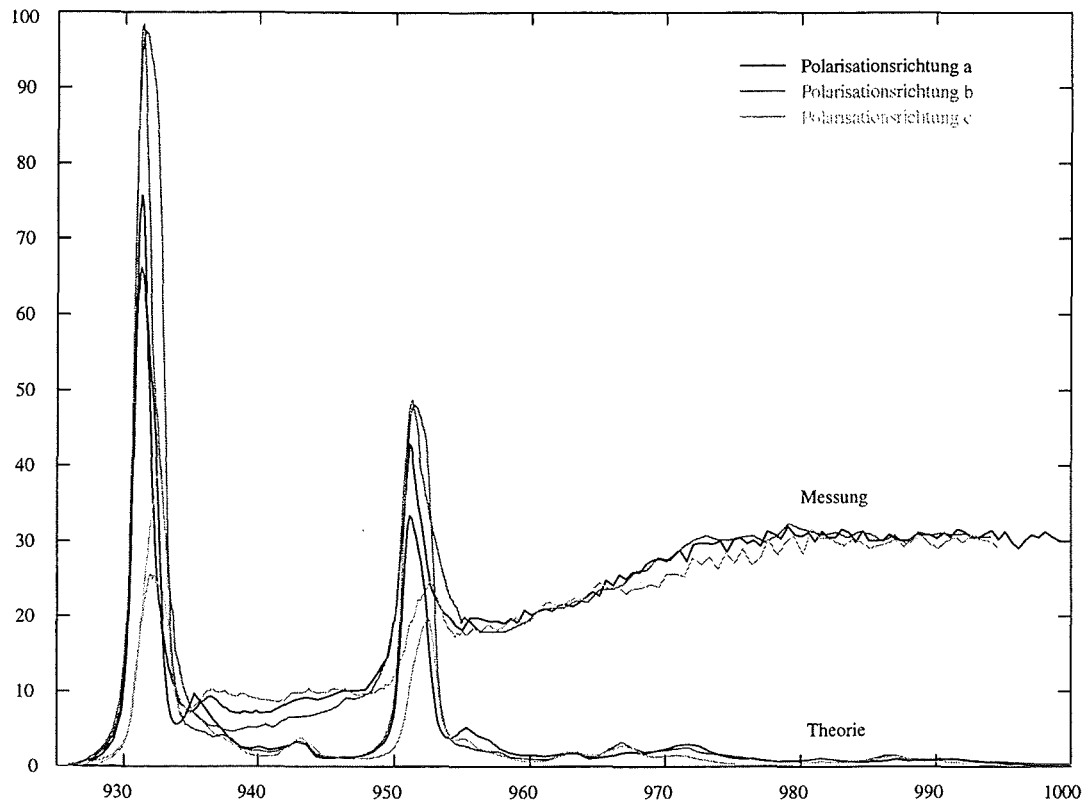
$\alpha$  klein: Der Untergrund fällt mit wachsender Energie immer rascher ab.

Die Kurvenform (starker Anstieg oder rascher Abfall) hängt also empfindlich von dem Parameter  $\alpha$  ab.

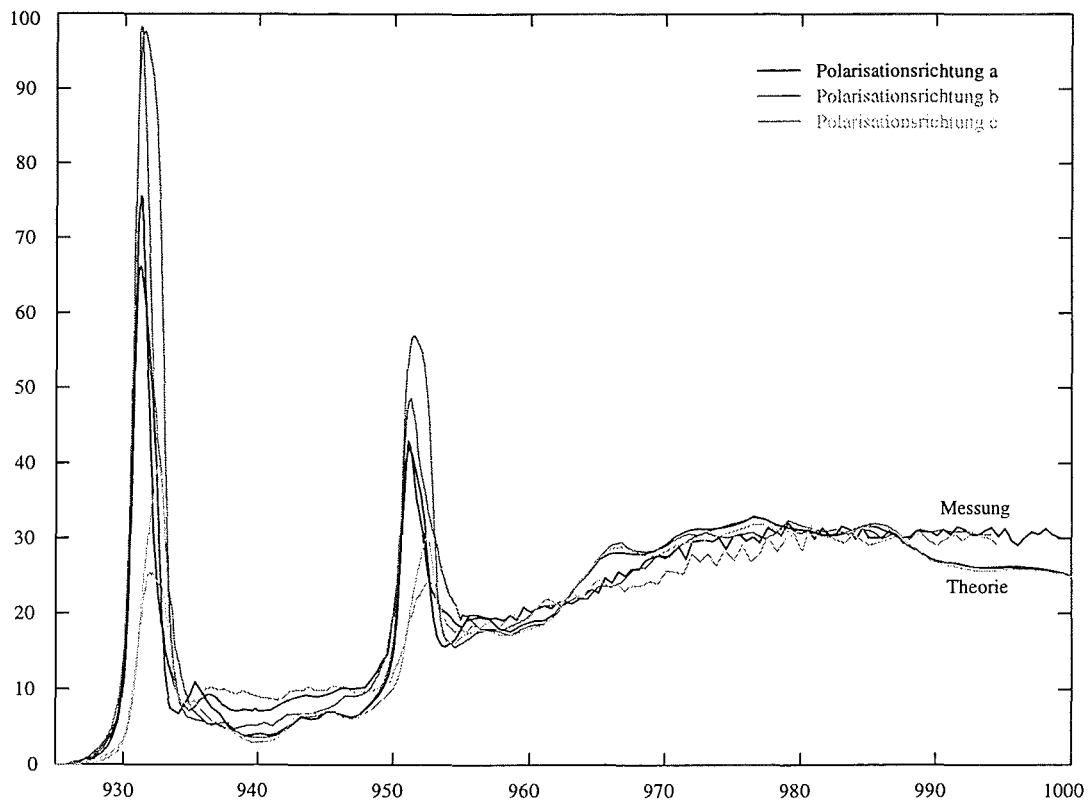
**Untergrundhöhe und Untergrundform sind nicht unabhängig voneinander wählbar. Die Untergrundhöhe bei hohen Energien wird an das Experiment angepaßt. Die Untergrundform ergibt sich dann aus unserem Modell.**

Wenn die berechnete und die experimentelle Untergrundform übereinstimmen, beschreibt unser Modell den Untergrund korrekt.

Wir betrachten als Beispiel die Kupferkante von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . **Bild 2.8.4.1** zeigt den Vergleich zwischen Experiment und Theorie ohne Untergrundberechnung. Man sieht deutlich den richtungsunabhängigen Untergrund der gemessenen Kurven. In **Bild 2.8.4.2** haben wir den Untergrund nach unserem Modell hinzugefügt. Dabei wurde der Stoßparameter an einen einzigen experimentellen Wert bei  $E=980\text{eV}$  angepaßt. Der Kurvenverlauf des Untergrundes stimmt für alle Polarisationsrichtungen und im ganzen Energiebereich ausgezeichnet mit der Messung überein. Unser Modell erklärt somit qualitativ und quantitativ den beobachteten Untergrund in den XAS-Kurven.



**Bild 2.8.4.1** XAS-Messung im Vergleich mit XAS-Rechnung ohne Untergrund (YBCO-Kupferkante)



**Bild 2.8.4.2** XAS-Messung im Vergleich mit XAS-Rechnung mit Untergrund (YBCO-Kupferkante)

## §3. Experimentelle Röntgenabsorptionsspektroskopie

### §3.1 XAS

Beim XAS-Experiment (x-ray absorption spectroscopy) trifft Röntgenlicht auf eine Probe. Messungen, die sich auf einen schmalen Energiebereich nahe der Fermienergie beschränken, bezeichnet man als NEXAFS (near-edge x-ray absorption fine structure). Einen breiteren Energiescan, bei dem dann Vielteilcheneffekte einen Untergrund erzeugen, bezeichnet man als EXAFS (extended x-ray absorption fine structure). XAS ist der Überbegriff von NEXAFS und EXAFS. Deshalb, und der Kürze wegen, werden wir in dieser Arbeit meist die Bezeichnung XAS verwenden.

### §3.2 Lichtquelle

**Als Lichtquelle dient ein Synchrotron mit einem Monochromator.**

Dies ist eine in der Frequenz variable Lichtquelle. Es ist sehr schwierig einen guten Monochromator für ein Synchrotron zu bauen, da er eine gute Energieauflösung mit einer hohen Zählrate verbinden muß<sup>8</sup>. Die Energieauflösung der Monochromatoren verschlechtert sich mit steigender Lichtfrequenz. Die Frequenzverteilung des Monochromators hat die Form einer Gauß'schen Glockenkurve. Das Licht des Synchrotrons ist linear polarisiert. Dadurch sind richtungsabhängige Messungen möglich.

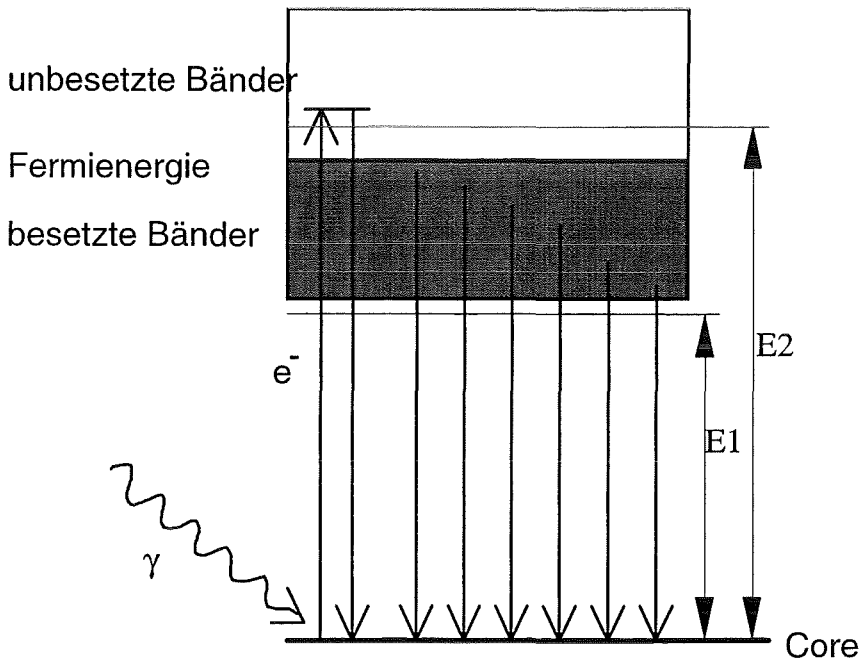
**Die Richtungsangaben (a,b,c) beziehen sich dabei im folgendem immer auf die Polarisationsrichtung des Röntgenlichts, nicht auf die Einstrahlrichtung.**

### §3.3 Transmissionsmessung

Naheliegender wäre es, Röntgenabsorptionsspektren in Transmission zu messen, d. h. eine Probe zu durchstrahlen und die Intensität hinter der Probe mit der einfallenden Intensität zu vergleichen. Leider sind die Absorptionskoeffizienten im weichen Röntgenbereich zu groß. Die Proben müßten sehr dünn sein und dies würde, insbesondere bei der Präparation einkristalliner Proben, zu großen Schwierigkeiten führen.

### §3.4 Fluoreszenzmessung

Bei XAS absorbieren Core-Elektronen das eingestrahlte Röntgenlicht ( $E_\gamma$ ) und werden in den unbesetzten Teil der Bänder angehoben. Dieser Prozess wird aber nicht direkt gemessen. Die Elektronen aus dem besetzten Bereich der Bänder füllen die Corelöcher auf und geben dabei Fluoreszenzlicht mit Energien zwischen  $E_1$  und  $E_2$  ab (**Bild 3.4.1**). Dieses durch das Auffüllen der Corelöcher emittierte Fluoreszenzlicht wird gemessen.



**Bild 3.4.1** Auffüllen des Corelochs

Die Energie der Fluoreszenzlichtquanten ist kleiner gleich der des eingestrahnten Lichts  $E_\gamma$ . Da die mittlere freie Weglänge des Fluoreszenzlichts etwa  $2000 \text{ \AA}$  beträgt ist die **Fluoreszenzmessung nicht oberflächenempfindlich**. Ein Detektor liefert elektrische Signale proportional zur Energie der Fluoreszenzlichtquanten. Die Signale werden auf einen Vielkanalanalysator gegeben. Ein Diskriminator schneidet aus dem ganzen Vielkanalbild den sinnvollen Bereich ( $E_1$  bis  $E_2$ ) heraus (**Bild 3.4.2**). Dadurch werden Einflüsse fremder Atome (z. B. Klebstoff, Probenhalter) eliminiert. Eine typische Energiebreite  $E_2 - E_1$  des Diskriminators ist  $\approx 150 \text{ eV}$ . Beim  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sauerstoffscan z. B. ist der Energiebereich  $\approx 470 \text{ eV} - 600 \text{ eV}$ .

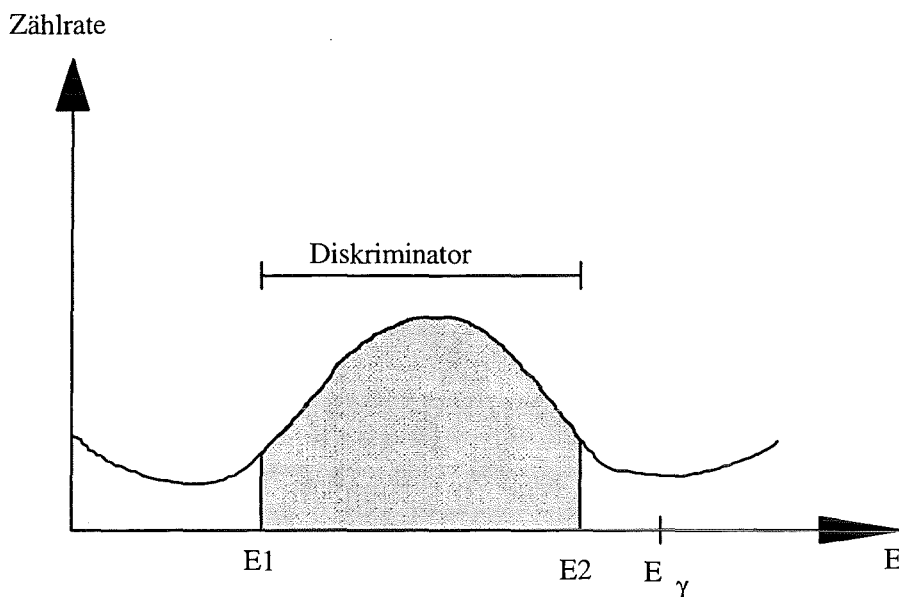


Bild 3.4.2 Vielkanalanalysatorbild

Die verbleibenden Kanäle werden aufsummiert (aufintegriert) und liefern einen einzigen Wert in der XAS-Kurve (Bild 3.4.2).

Durch Variieren der eingestrahelten Frequenz  $E_\gamma$  entsteht dann Punkt für Punkt die XAS-Kurve. Gemessen wird bei Raumtemperatur.

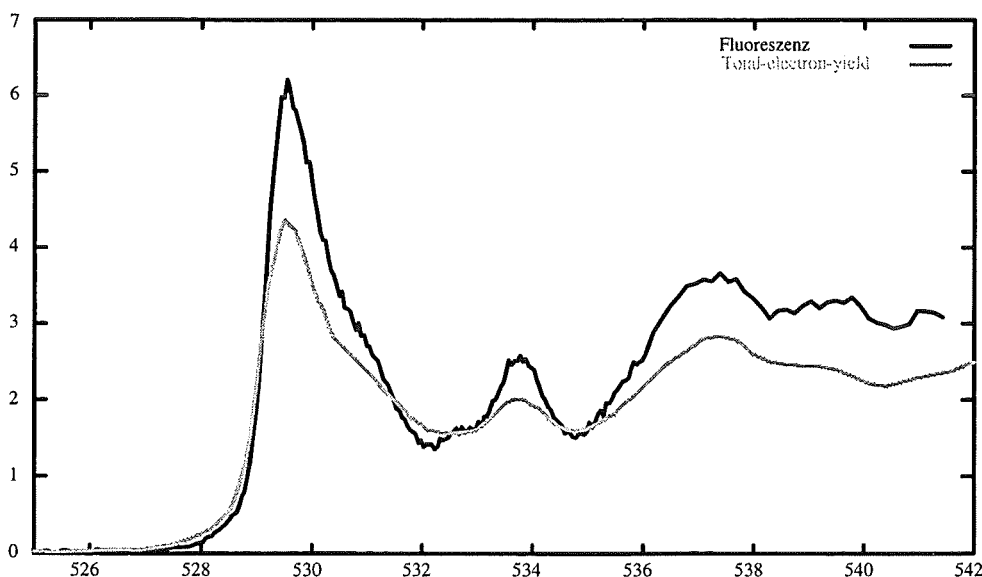
### §3.5 Total-electron-yield-Messung

Eine Alternative zur Fluoreszenzmessung ist die total-electron-yield-Messung. Dabei werden nicht die Fluoreszenzlichtquanten gemessen, sondern Elektronen. Das Auffüllen des Corelochs erzeugt Auger-Elektronen. Beim wandern durch den Festkörper streuen diese Auger-Elektronen an anderen Elektronen. Ein Teil dieser niederenergetischen Streuelektronen verläßt den Festkörper, wird durch eine elektrische Spannung angesaugt und gemessen. Dabei wird die Stromstärke **aller** Elektronen, die den Festkörper verlassen, verstärkt und dient als XAS-Wert. Ob das Fluoreszenzlichtquant den Festkörper verläßt, oder der Auger-Effekt auftritt, ist abhängig von der Kernladungszahl  $Z$  der Festkörperatome. Je größer  $Z$ , desto größer ist der Anteil des Fluoreszenzlichts. **Tabelle 3.5.1** zeigt für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  die Verhältnisse zwischen Auger-Effekt und Fluoreszenzlicht.

		Fluoreszenzlicht		Auger-Effekt	
	Z	K-Schale	L-Schale	K-Schale	L-Schale
Y	39	71%	3%	29%	97%
Ba	56	89%	11%	11%	89%
Cu	29	41%	1%	59%	99%
O	8	1%	0%	99%	100%

**Tabelle 3.5.1**

Bei Sauerstoff ist das Coreloch in der K-Schale ( $n=1$ ) und für Kupfer in der L-Schale ( $n=2$ ). Es ergibt sich ein Verhältnis Auger zu Fluoreszenz von **99:1**. Für Löcher in höheren Schalen verschiebt sich das Verhältnis zum Auger-Effekt hin. **Die total-electron-yield-Messungen sind oberflächenempfindlich**, da die Elektronen durch die Oberfläche müssen und Elektronen aus größerer "Eindringtiefe" aufgrund der geringen freien Weglänge den Festkörper nicht verlassen können. Typische "Eindringtiefen" sind 10-30 Å für ungestreute Elektronen (Auger-Elektronen) und bis zu 100 Å für gestreute Elektronen. Zusätzlich liegt das total-electron-yield-Signal auf einem sehr großen Untergrund (Verursacht durch Anregungen energetisch höher liegender Coreniveaus), der vorsichtig beseitigt werden muß. **Bild 3.5.1** zeigt eine XAS-Messung an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  (Polarisationsrichtung c). Die Fluoreszenz-Messung zeigt die Strukturen deutlicher als die total-electron-yield-Messung. Dies ist auch bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  der Fall<sup>9</sup>.



**Bild 3.5.1** Vergleich Fluoreszenzmessung - total-electron-yield-Messung am Beispiel der  $\text{SrRuO}_4$ -Sauerstoffkante. Die Fluoreszenz-Messung zeigt die Strukturen deutlicher als die total-electron-yield-Messung.

### §3.6 Lebensdauer verbreiterung

Die Corelöcher werden durch spontane Emission aufgefüllt und haben nur eine endliche Lebensdauer. Dadurch ergibt sich eine Lebensdauer verbreiterung der Linien und Hügel im Vielkanalbild. Diese Verbreiterung hat aber keinen Einfluß auf die durch Integration gewonnenen XAS-Werte.

**Es ist also keine Lebensdauer verbreiterung in den experimentellen XAS-Kurven bemerkbar.**

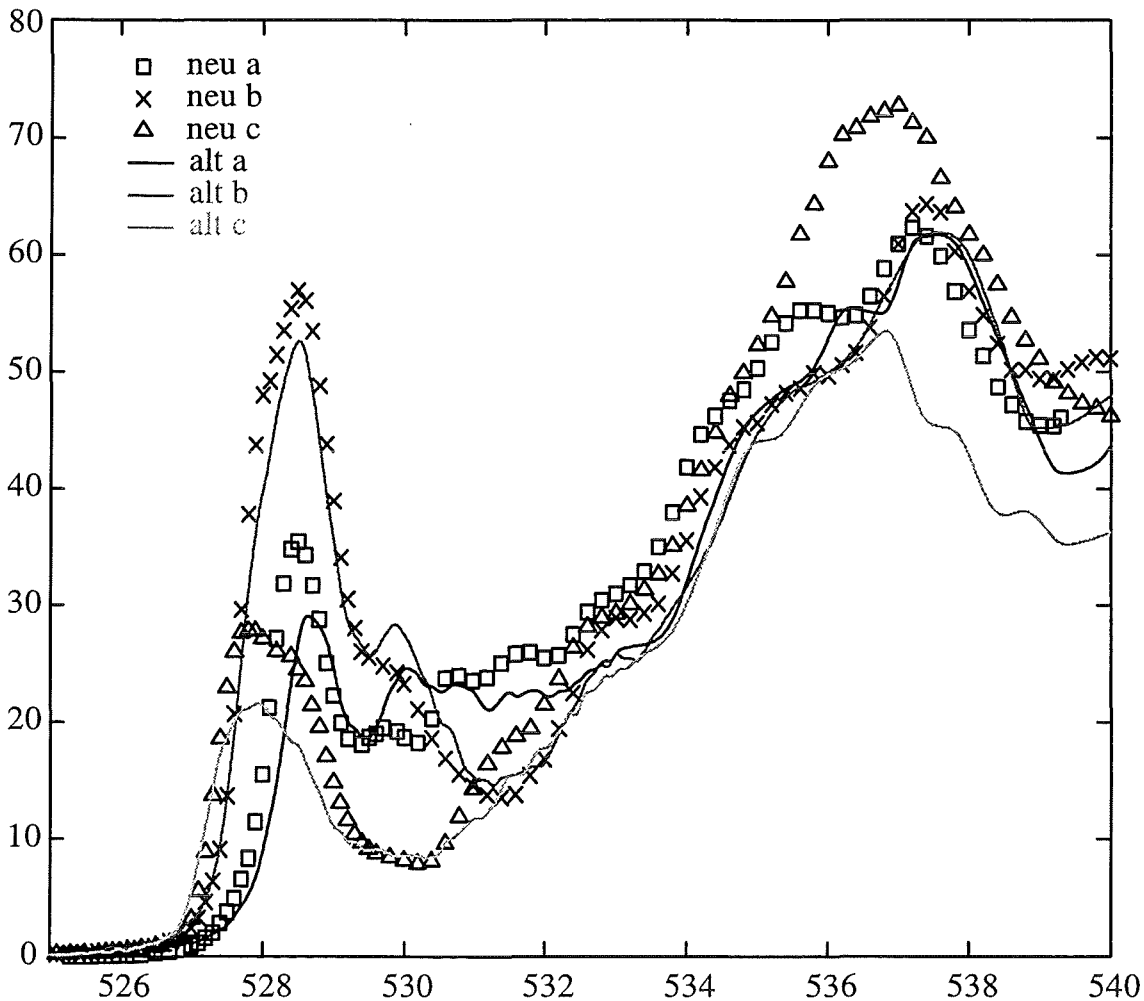


### §3.7 Experimentelle XAS-Ergebnisse $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Verfügbar sind XAS-Messungen der Sauerstoff- und der Kupferkante.

#### Sauerstoffkante:

Neueste Messungen wurden von M. Merz et al.<sup>17</sup> durchgeführt. Sie unterscheiden sich leicht von früheren Messungen von N. Nücker et al.<sup>18</sup>. Bild 3.7.1 zeigt beide Messungen im Vergleich.

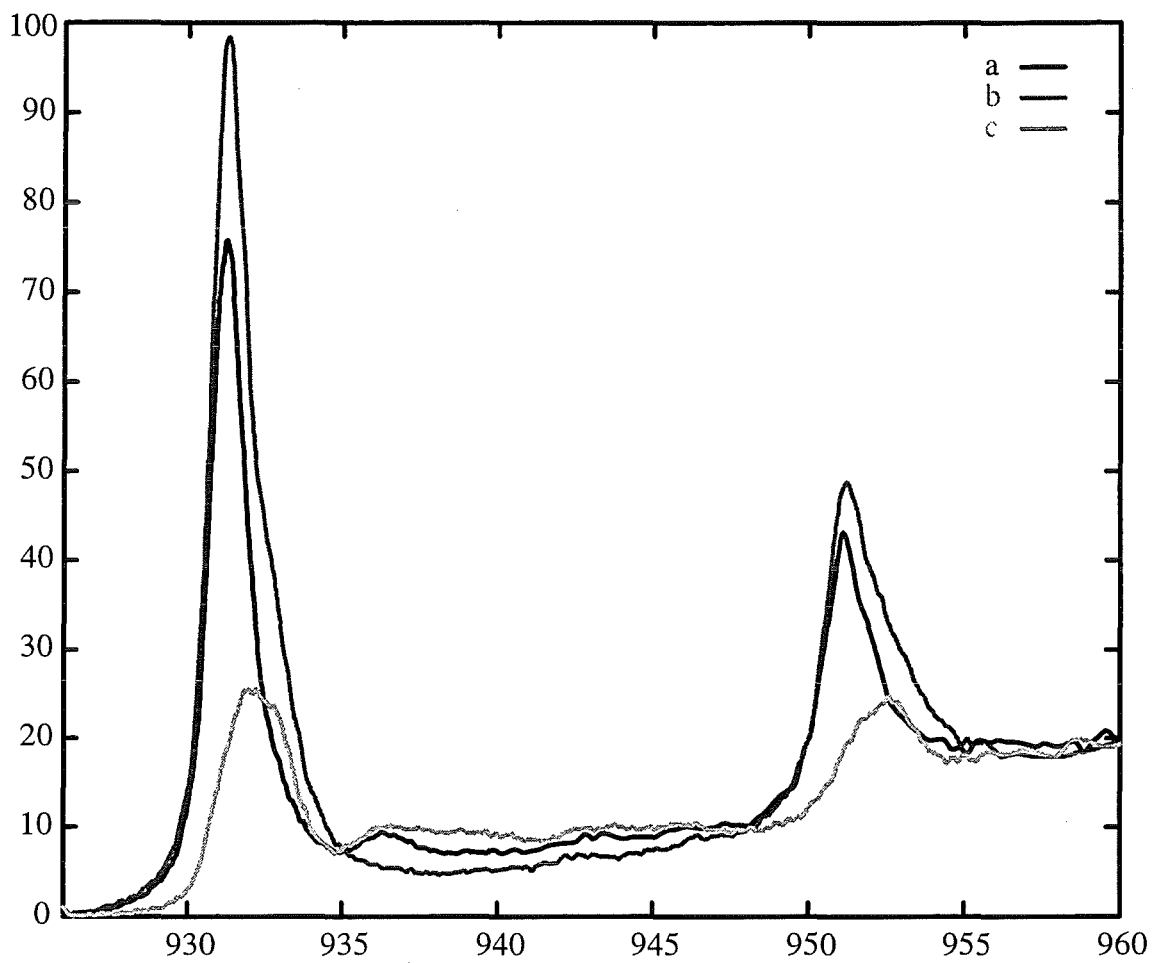


**Bild 3.7.1** Vergleich der beiden Messungen der  $\text{YBCO}_{6.9}$ -Sauerstoffkante

Die Messungen wurden an entzwilligten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ -Einkristallen durchgeführt. Die **Energieauflösung** des Monochromators betrug **220 meV** in den neuesten, bzw. **210 meV** in den früheren Messungen .

### Kupferkante:

Gemessen wurde von N. Nücker et al.<sup>18</sup> mit einer **Energieauflösung** von **500 meV**.



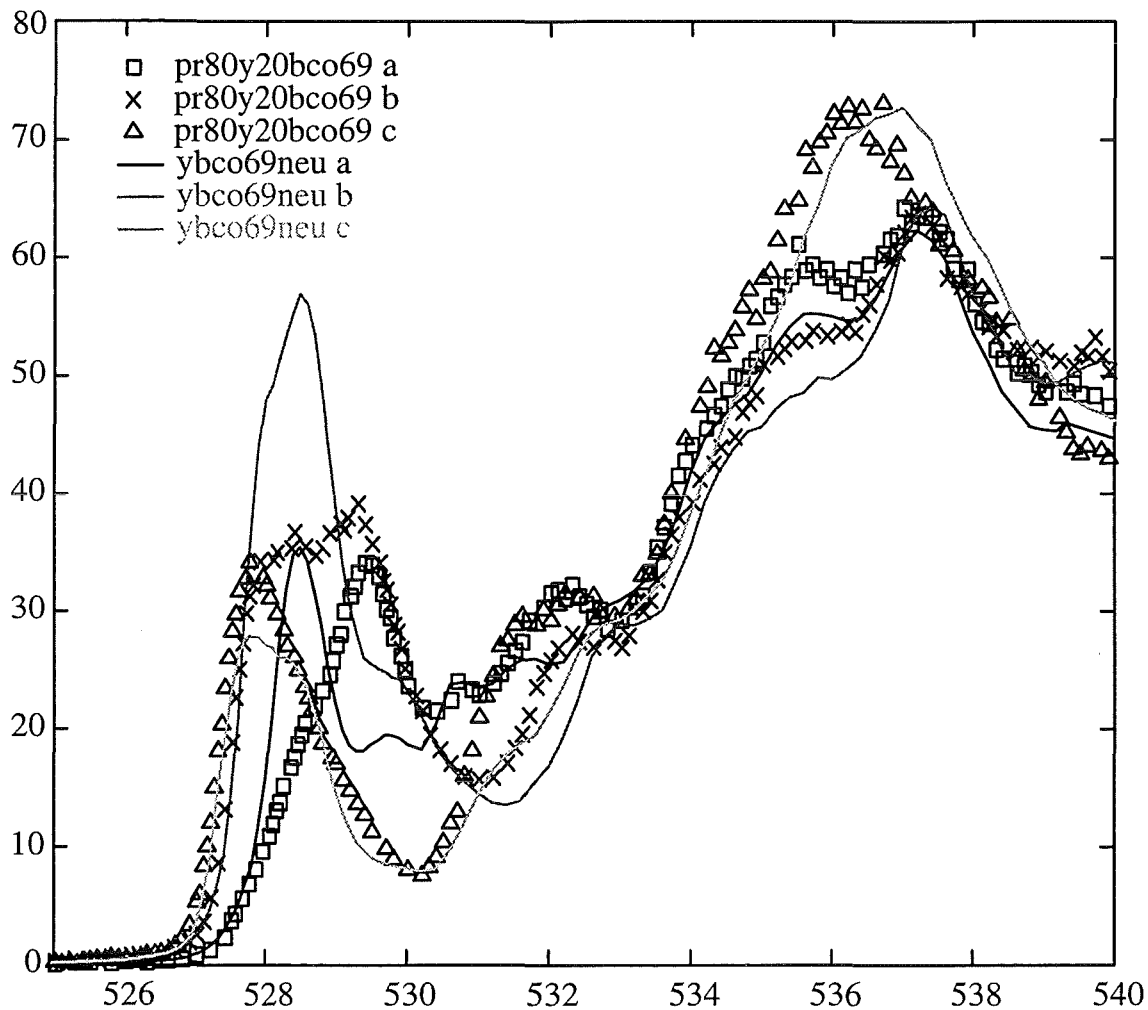
**Bild 3.7.2** YBCO<sub>6.9</sub>-Kupferkanten (Cu2p)

### §3.8 Experimentelle XAS-Ergebnisse $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Verfügbar sind XAS-Messungen der Sauerstoffkante.

#### Sauerstoffkante:

Neueste Messungen wurden von M. Merz et al.<sup>17</sup> durchgeführt. **Bild 3.8.1** zeigt  $\text{Pr}_{80}\text{Y}_{20}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  im Vergleich zu den neuen Messungen an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ .



**Bild 3.8.1** Vergleich  $\text{Pr}_{80}\text{Y}_{20}\text{BCO}_{6.9}$  -  $\text{YBCO}_{6.9}$  Sauerstoffkante

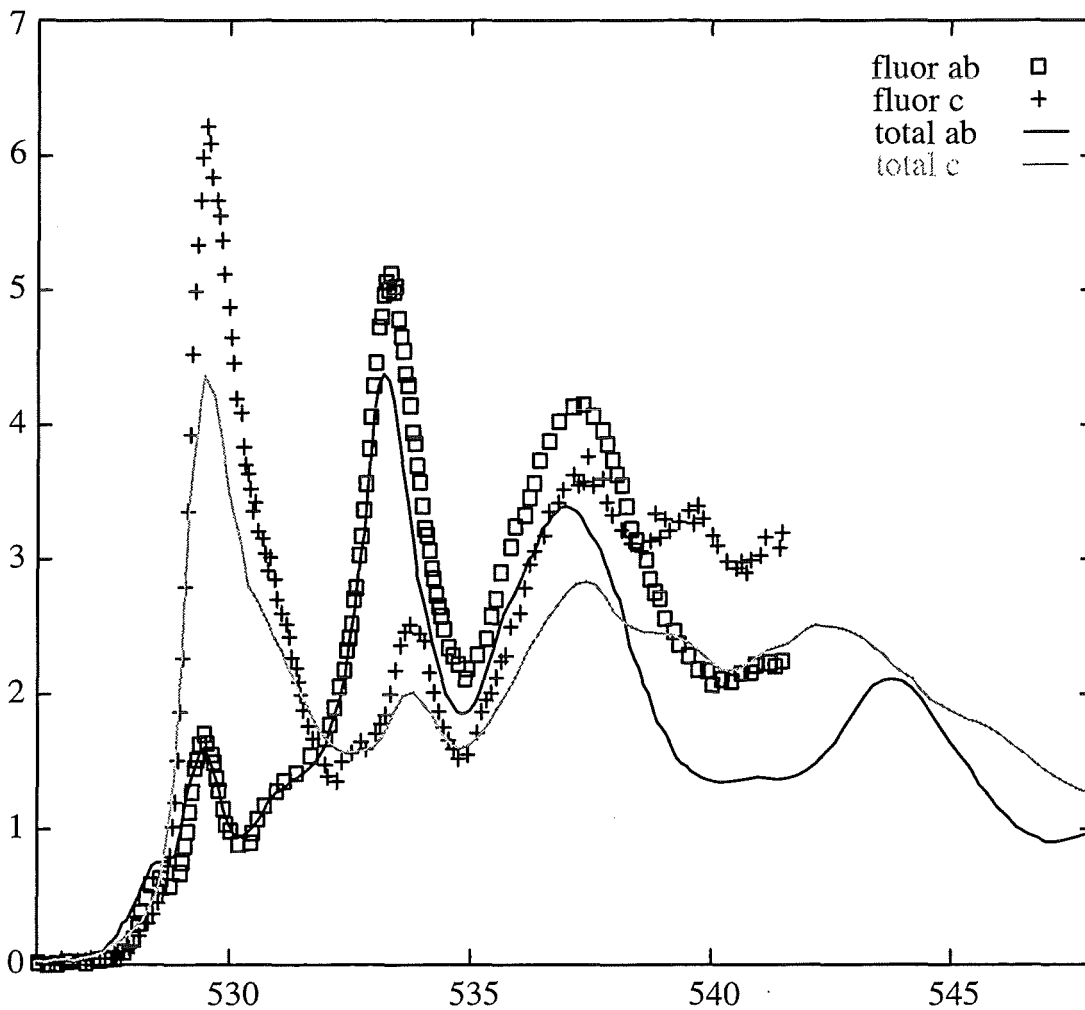
Die **Energieauflösung** beträgt **220 meV**.

### §3.9 Experimentelle XAS-Ergebnisse $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Verfügbar sind XAS-Messungen der Sauerstoffkante.

#### Sauerstoffkante:

M. Schmidt et al.<sup>19</sup> führten Fluoreszenz- und total-electron-yield-Messungen an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Einkristallen durch. Die **Energieauflösung** betrug bei den **Fluoreszenzmessungen 200 meV** und bei den **total-electron-yield-Messungen 400 meV**. **Bild 3.9.1** zeigt beide im Vergleich.



**Bild 3.9.1** Vergleich Fluoreszenzmessung - total-electron-yield-Messung der SrRuO-Sauerstoffkante

**Die Strukturen sind bei der Fluoreszenzmessung stärker ausgeprägt.**

Aus Symmetriegründen liefern bei  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  die a- und b-Polarisationsrichtungen gleiche Resultate.

## §4. Bestimmung der Bandstruktur

### §4.1 Vielteilchenschrodingergleichung

Um einen Festkörper quantenmechanisch exakt zu beschreiben, muß eine Vielteilchenwellengleichung gelöst werden. Mit

$N_K$  = Anzahl der Kerne

$N_e$  = Anzahl der Elektronen

hat diese Gleichung folgende Form:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

mit dem Hamiltonoperator:  $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_K + \hat{H}_{K-e}$

und

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Kinetische Energie der Elektronen und elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander

$$\hat{H}_K = -\sum_{\alpha=1}^{N_K} \frac{m_e}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^{N_K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

Kinetische Energie der Kerne und elektrostatische Wechselwirkung der Kerne untereinander

$$\hat{H}_{K-e} = -2 \sum_{\alpha=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$$

Elektrostatische Wechselwirkung der Kerne und Elektronen untereinander.

Die totale Energie des Systems  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  ist im Grundzustand  $|\Psi_0\rangle$  minimal.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \text{minimal}$$

Eine exakte Lösung dieser Gleichungen ist nicht möglich, da sich in einem Festkörper größenordnungsmäßig  $10^{23}$  Teilchen befinden.

## §4.2 Dichtefunktionaltheorie

Näherung: Die Kernpositionen werden fest vorgegeben ( $\vec{R}_\alpha = \text{fest}$ )

Kohn und Sham<sup>11</sup> haben gezeigt, daß alle Größen eines paramagnetischen Elektronengases im Grundzustand ein eindeutiges Funktional des Erwartungswertes der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  und äußerer Felder ist. Für ein Elektronengas im äußeren Potential  $\Phi(\vec{r})$  ergibt sich für die Gesamtenergie E:

$$\boxed{E\{n\} = E_{kin}\{n\} + E_\Phi\{n\} + E_H\{n\} + E_{xc}\{n\}} \quad (1)$$

Die geschweiften Klammern deuten an, daß die Größen Funktionale der gesamten Dichteverteilung sind.

$E_{kin}\{n\}$  ist die kinetische Energie eines Elektronengases der Dichte  $n(\vec{r})$ .

$$E_{kin}\{n\} = \left\langle \Psi_0 \left| - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2)$$

Dabei ist  $|\Psi_0\rangle$  die Grundzustandswellenfunktion des Elektronengases.

$E_\Phi\{n\}$  ist das Potential des Elektronengases im äußeren Potential  $\Phi(\vec{r})$

$$E_\Phi\{n\} = \int n(\vec{r})\Phi(\vec{r})d\vec{r} \quad (3)$$

$E_H\{n\}$  (Hartree-Term) ist die mittlere Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen im Elektronengas

$$E_H\{n\} = \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4)$$

$E_{xc}\{n\}$  ist ein Austausch und Korrelationsterm, enthält also alle in den ersten drei Summanden nicht enthaltenen Beiträge.

Kohn und Sham haben gezeigt, daß die Energie des Grundzustandes einem Variationsprinzip genügt. Sie ist stationär und minimal bezüglich einer Änderung  $\Delta n(\vec{r})$  der Dichte

$$\frac{dE(n)}{dn(\vec{r})} = 0 \quad \text{mit der Nebenbedingung} \quad \int \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (5)$$

Außerdem läßt sich die Dichte durch einen Satz orthonormierter Einteilchenwellenfunktionen  $|\varphi_i\rangle$  darstellen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (6)$$

Damit läßt sich die folgende **Einteilchenschrodingergleichung** aufstellen

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \Phi(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right\} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (7)$$

$\varepsilon_i$  ist die Einteilchenenergie des i-ten Zustands.  
Die Coulombwechselwirkung mit den Kernen

$$\Phi(\vec{r}) = -2 \sum_{\alpha=1}^{N_k} \frac{Z}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|} \quad (8)$$

Die Coulombwechselwirkung in Hartree-Näherung ist analog zu (4) für ein Teilchen im Elektronengas

$$V_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (9)$$

Für das Austausch und Korrelations-Potential  $V_{xc}(\vec{r})$  gilt

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{dE_{xc}(n)}{dn(\vec{r})} \quad (10)$$

Bei bekanntem Austausch und Korrelations-Potential  $V_{xc}(\vec{r})$  kann nun das Problem iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden:

- a Startpotential vorgeben
- b Einteilchenschrodingergleichung lösen und damit die  $|\varphi_i\rangle$  und  $\varepsilon_i$  bestimmen
- c Dichte  $n(\vec{r})$  aus  $|\varphi_i\rangle$  berechnen
- d Neues Potential aus  $n(\vec{r})$  berechnen und dem alten Potential beimischen

Ändert sich das Potential nicht mehr, so ist Selbstkonsistenz erreicht.

Das Hauptproblem liegt also noch in dem unbekanntem Austausch und Korrelations-Potential  $V_{xc}(\bar{r})$ . Die häufigste und auch in dieser Arbeit verwendete Näherung für das Potential ist die **lokale Dichte Näherung LDA** (local-density-approximation).

Näherung: Die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}$  hängt nur von der Dichte  $n(\bar{r})$  am Ort  $\bar{r}$  ab.

$$\boxed{E_{xc}\{n\} \cong \int n(\bar{r}) \varepsilon_{xc}(n) d\bar{r}} \quad (11)$$

$\varepsilon_{xc}(n)$  ist die Austausch-Korrelationsenergie, die ein Teilchen in einem homogenen Elektronengas der Dichte  $n=n(\bar{r})$  hätte. Damit hängt das Potential  $V_{xc}(\bar{r})$  ebenfalls nur noch von der lokalen Dichte  $n(\bar{r})$  ab

$$V_{xc}(\bar{r}) \cong \frac{d}{dn} \{n \varepsilon_{xc}(n)\} \Big|_{n=n(\bar{r})} \quad (12)$$

$\varepsilon_{xc}(n)$  ist numerisch berechenbar.

In der Parameterisierung von Hedin und Lundqvist lauten die Gleichungen für den Austauschteil:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3e^2}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad \text{mit} \quad \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad V_x(n) = \frac{4}{3} \varepsilon_x(n)$$

und für den Korrelationsteil:

$$\varepsilon_c(n) = -0,045 \frac{e^2}{2} \left\{ \left(1+x^3\right) \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right\}$$

$$\text{mit } x = \frac{r_s}{21} \quad \text{und} \quad v_c(n) = -0,045 \frac{e^2}{2} \ln\left(1+\frac{1}{x}\right)$$



## §4.3 Bandstrukturmethoden

### §4.3.1 Allgemeines

Die Lösung  $\Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r})$  der Einteilchenschrodingergleichung

$$\left(-\nabla^2 + V(\vec{r}) - \varepsilon_{\bar{q},\lambda}\right)\Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r}) = 0 \quad (13)$$

erfüllt die Blochbedingung

$$\Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\bar{q}\vec{R}}\Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r}) \quad (14)$$

$\vec{R}$  ist dabei ein beliebiger Gittervektor. Ferner besitzt das Kristallpotential  $V(\vec{r})$  die Translationssymmetrie  $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ , sodaß man sich bei der Lösung der Einteilchenschrodingergleichung auf eine Wigner-Seitz-Zelle beschränken kann. Damit ist es günstig, die Ortsvektoren folgendermaßen zu zerlegen:

$$\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{r}_\kappa + \vec{\rho} \quad (15)$$

$\vec{R}_j$  zeigt auf die j-te Elementarzelle

$\vec{r}_\kappa$  zeigt innerhalb der Elementarzelle auf das Atom  $\kappa$

$\vec{\rho}$  ist der Ortsvektor innerhalb des Atoms  $\kappa$

### §4.3.2 KKR-Methode

Diese Methode der Behandlung des oben formulierten Problems wurde von Korringa, Kohn und Rostoker 1954 entwickelt<sup>12,13</sup>.

Die Differentialgleichung (13) wird in eine Integralgleichung umgewandelt

$$\Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{\rho}, \kappa) = \sum_{\kappa'} \int d\vec{\rho}' G_{\bar{q}}(\vec{\rho} + \vec{\kappa} - \vec{\rho}' - \vec{\kappa}', \varepsilon_{\bar{q},\lambda}) V(\vec{\rho}' + \vec{\kappa}') \Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{\rho}' + \vec{\kappa}') \quad (16)$$

dabei ist G die Greensche Funktion eines freien Teilchens mit der Blochschen Periodizitätsbedingung.

$$G_{\vec{q}}(\vec{\rho} + \vec{\kappa} - \vec{\rho}' - \vec{\kappa}', \varepsilon_{\lambda}) = \sum_{\vec{G}_n} \frac{e^{i(\vec{q} + \vec{G}_n)(\vec{\rho} + \vec{\kappa} - \vec{\rho}' - \vec{\kappa}')} }{\varepsilon_{\vec{q}, \lambda} - q^2 + i\eta}$$

$\vec{G}_n$  sind die Translationsvektoren des reziproken Gitters.

### Muffin-tin-Näherung:

Die Elementarzelle wird zerlegt in sphärisch symmetrische Bereiche um die Orte der Atomkerne. In diesen, sich nicht überlappenden Kugeln wird das Potential  $V$  kugelsymmetrisch angesetzt. Im restlichen Bereich der Elementarzelle, dem sogenannten interstitiellen Bereich, wird ein konstantes Potential angenommen.

$$V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|) \quad \text{für } |\vec{r}| < \text{Muffin-tin-Radius}$$

$$V(\vec{r}) = \text{konstant} \quad \text{für } |\vec{r}| > \text{Muffin-tin-Radius}$$

Die Blochwellenfunktionen  $\Psi_{\vec{q}, \lambda}$  werden nach reellen Kugelwellenfunktionen  $Y_{lm}$  entwickelt

$$\Psi_{\vec{\rho}, \kappa}^{\vec{q}, \lambda} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l c_{lm\kappa}^{\vec{q}, \lambda} R_l(\rho, \kappa) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (17)$$

$R_l$  ist Lösung der radialen Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d}{d\rho} + \Phi_{\text{eff}}(\rho, \kappa) - \varepsilon \right) R_l(\rho, \kappa) = 0$$

und die Blochkoeffizienten  $c_{lm\kappa}$  sind komplexe Zahlen.

Leider führen weitere mathematische Umformungen von Gleichung (16) im Rahmen der KKR-Methode auf ein nichtlineares Gleichungssystem für die Energieeigenwerte  $\varepsilon_{q, \lambda}$ . Dadurch ist die KKR-Methode mit einem erheblichen numerischen Aufwand verbunden.

### §4.3.3 LMTO-Methode

Die LMTO (linear combination of muffin-tin orbitals) kann in gewisser Weise als linearisierte Formulierung der KKR angesehen werden und geht auf Arbeiten von Andersen<sup>15</sup> zurück. Um ein nichtlineares Gleichungssystem zu vermeiden, wird die Radialwellenfunktion  $R_l(\kappa, \rho, \varepsilon)$  linear nach der Energie  $\varepsilon$  entwickelt.

$$R_l(\kappa, \rho, \varepsilon_{\bar{q}, \lambda}) = R_l(\kappa, \rho, \varepsilon_{0, \lambda}) + (\varepsilon_{\bar{q}, \lambda} - \varepsilon_{0, \lambda}) \left. \frac{\partial R_l(\kappa, \rho, \varepsilon_{\bar{q}, \lambda})}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_{0, \lambda}} \quad (18)$$

Da die Näherung um so schlechter wird, je weiter man sich energetisch von der Stützstelle  $\varepsilon_{0, \lambda}$  entfernt, werden häufig mehrere Stützstellen verwendet.

Die Kriterien für die Festlegung der Kugeln sind bei der LMTO andere als bei der KKR. In der LMTO muß die Summe der Volumina der Kugeln in einer Elementarzelle exakt gleich dem Volumen der Elementarzelle sein. Dadurch überlappen sich die ASA (atomic sphere approximation)-Kugeln, d. h. manche Volumenelemente werden doppelt gewichtet. Es gibt auch kleine Volumenbereiche, die nicht innerhalb einer Kugel liegen. Diese erhalten das Gewicht 0. Wichtig ist auch, daß innerhalb jeder Kugel in etwa Ladungsneutralität vorliegt. Wie in der KKR wird in jeder Kugel ein kugelsymmetrisches Potential angenommen. Für die Blochwellenfunktionen ergibt sich folgende Darstellung

$$\Psi_{\bar{q}, \lambda} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{\nu=1}^2 c_{lm\kappa\nu}^{\bar{q}\lambda} R_{l\nu}(\rho, \kappa) Y_{lm}(\hat{\rho}) \quad (19)$$

Die Summe über  $\nu$  beschreibt die lineare Entwicklung der Radialwellenfunktion.

### §4.3.4 LMTO+SIC-Methode

Die LMTO+SIC (self-interaction-corrected) ist eine Modifikation der LMTO und geht, was ihre Anwendung in dieser Arbeit betrifft, auf Entwicklungen von Z. Szotek et al.<sup>16</sup> zurück. Der wesentliche Unterschied zur LMTO liegt in der Wahl der Zustände. Wurden in der LMTO alle Zustände durch ausgedehnte Blochwellenfunktionen beschrieben, werden in der LMTO+SIC einige dieser Zustände durch räumlich lokalisierte Wellenfunktionen ersetzt. Ein Problem dabei ist, durch physikalischen Sachverstand zu erkennen, welche Zustände des jeweiligen Festkörpers auf enge räumliche Bereiche beschränkt sind. Außerdem wird berücksich-

tigt, daß sich ein Elektron nicht wie bei der normalen LMTO im Potential aller Elektronen, sondern nur im Potential der anderen Elektronen bewegt. Diese Verbesserung bedingt leider eine deutliche Erhöhung des numerischen Aufwands, weil für jeden Zustand ein eigenes Potential selbstkonsistent berechnet werden muß.

### §4.3.5 Überprüfung der Bandstrukturergebnisse

Die angeführten Bandstrukturmethoden sind mit erheblichem numerischen Aufwand verbunden und enthalten numerische Unsicherheiten. Deshalb ist es notwendig die Bandstrukturergebnisse auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. So ist sichergestellt, daß die verwendeten numerischen Verfahren im ganzen Anwendungsbereich Gültigkeit haben und die benutzten Näherungsverfahren auch physikalisch sinnvolle Resultate liefern.

Prüfkriterien:

- Stetigkeit der Energiebänder  $\varepsilon_{\bar{q},\lambda}$
- Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Radialwellenfunktionen  $R_{l,v}$
- Lage der Fermienergie  $E_F$
- Erfüllen der Blochbedingung (Gleichung 14)
- Annähernde Ladungsneutralität der ASA-Kugeln bei LMTO
- Orthogonalität der Wellenfunktionen

$$\int_{Vol} d\vec{r} \Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r}) \Psi_{\bar{q},\lambda'}^*(\vec{r}) = \delta_{\lambda,\lambda'} \delta_{\bar{q},\bar{q}'}$$

- Vollständigkeit der Wellenfunktionen

$$\sum_{\lambda} \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\vec{r}) \Psi_{\bar{q},\lambda}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

## §4.4 Berechnung von Zustandsdichten, Fermienergie und Fermifläche

Aus der Kenntnis der Banddispersion läßt sich die Zustandsdichte  $Z(E)$  berechnen

$$Z(E) = 2 \sum_{\lambda} \int_{Bz} \frac{1}{Vol_{Bz}} \delta(E - \varepsilon_{\vec{q},\lambda}) d\vec{q} \quad (20)$$

Wünscht man Informationen über die Zusammensetzung der Zustandsdichte, so berechnet man mit Hilfe der Blochkoeffizienten partielle Zustandsdichten.

Für KKR-Daten:

$$Z_{\lambda,\kappa,l,m}(E) = \int_{Bz} \frac{1}{Vol_{Bz}} |c_{lm\kappa}^{\vec{q}\lambda}|^2 \delta(E - \varepsilon_{\vec{q},\lambda}) d\vec{q}$$

Für LMTO-Daten:

$$Z_{\lambda,\kappa,l,m}(E) = \int_{Bz} \frac{1}{Vol_{Bz}} \sum_{\nu=1}^2 |c_{lm\kappa\nu}^{\vec{q}\lambda}|^2 I_{l\kappa\nu} \delta(E - \varepsilon_{\vec{q},\lambda}) d\vec{q} \quad \text{mit } I_{l\kappa\nu} = \int \rho^2 d\rho |R_{l\kappa\nu}(\rho)|^2 \quad (21)$$

Diese partiellen Zustandsdichten können beliebig aufaddiert werden. Benötigt man z. B. den Gesamtbeitrag der Zustandsdichte für  $l=1$  und  $m=0$  so summiert man einfach über die restlichen Indizes  $\lambda$  und  $\kappa$ .

Um die Fermienergie zu berechnen, füllt man die Zustandsdichte mit den Elektronen der Elementarzelle auf

$$\boxed{N = \frac{1}{Vol_{EZ}} \int_{-\infty}^{E_F} Z(E) dE} \quad (22)$$

$N$  ist die Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle (EZ).

Die Fermioberfläche ist durch die Punkte  $\vec{q}$ , welche die Bedingung  $\varepsilon_{\vec{q},\lambda} = E_F$  erfüllen, festgelegt. Falls diese für mehrere Bänder bereichsweise erfüllt ist, kann sie aus mehreren Schalen bestehen. Im folgenden legen wir einen schmalen Energiebereich  $\Delta E$  um  $E_F$  und ordnen alle Punkte  $\vec{q}$ , deren Bandenergie  $\varepsilon_{\vec{q},\lambda}$  innerhalb

des schmalen Energiebereichs  $\Delta E$  liegen, der Fermioberfläche zu. Dadurch kann aus der Strichbreite der Darstellung der Fermioberfläche in der Brillouinzone die Steilheit der Banddispersion um  $E_F$  ablesen werden.

# §5. Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie

## §5.1 Die Herleitung der XAS-Formel

In diesem Paragraphen leiten wir die XAS-Formel im Rahmen der Einteilchen-näherung her. Dabei beschränken wir uns auf die wichtigen Punkte. Eine ausführliche Herleitung der XAS-Formel befindet sich im **Anhang 1**.

### Fermi's goldene Regel

$$\sigma(\omega) \propto 2\pi \sum_f |\langle i | \delta H | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$$

$\omega$ =Energie des eingestrahnten Photons  
 $E_f$ =Energie des Endzustands  
 $E_i$ =Energie des Anfangszustands  
 $\delta H$ =Störoperator

Fermi's goldene Regel beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem Anfangszustand  $\langle i |$  in einen Endzustand  $| f \rangle$ . Die Ursache des Übergangs steckt im Störoperator  $\delta H$ . Bei XAS ist ein bestimmter Anfangszustand vorgegeben, während mehrere Endzustände  $| f \rangle$  möglich sind.

### Produktansatz für die Zustände

Lichtfeld und Elektronen koppeln schwach. Deshalb benutzen wir einen Produktansatz als Näherung.

Der Anfangszustand ist das Produkt des 1-Photonenzustands des Lichtfelds  $|\bar{k}, \bar{\epsilon}\rangle$  mit dem Grundzustand des Elektronensystems  $|n, j, l\rangle$  (Coreniveau).

$$|i\rangle = |\bar{k}, \bar{\epsilon}\rangle \cdot |n, j, l\rangle$$

$$|i\rangle = a_{\bar{k}, \bar{\epsilon}}^+ |0\rangle \cdot |n, j, l\rangle$$

$a_{\bar{k}, \bar{\epsilon}}^+$  erzeugt aus dem Vakuumzustand  $|0\rangle$  den 1-Photonenzustand  $|\bar{k}, \bar{\epsilon}\rangle$ .

Der Endzustand ist das Produkt des Vakuumzustands  $|0\rangle$  mit dem angeregten Zustand des Elektronensystems  $|\bar{q}, \lambda\rangle$  (Leitungsband).

$$|f\rangle = |0\rangle \cdot |\bar{q}, \lambda\rangle$$

$$|f\rangle = |0\rangle \cdot b_{\bar{q}, \lambda}^- b_{n, j, l}^+ |n, j, l\rangle$$

$b_{n, j, l}$  vernichtet das Elektron im Grundzustand  $|n, j, l\rangle$

$b_{\bar{q}, \lambda}^+$  erzeugt das Elektron im angeregten Zustand  $|\bar{q}, \lambda\rangle$

## Der Störoperator $\delta H$

$$\delta H = \int d^3\vec{r} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{j}(\vec{r})$$

$\vec{A}$  = Vektorpotential des Lichtfelds

$\vec{j}$  = Teilchenstromdichte der Elektronen

mit

$$\vec{A} \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \left[ \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} a_{\vec{k}}(t) + \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_{\vec{k}}^\dagger(t) \right]$$

$\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$  = Polarisationsvektor des Lichts

$\omega$  = Energie des eingestrahnten Photons

## Die Strom-Strom-Korrelationsfunktion

Einsetzen des Produktansatzes für die Zustände und des Störoperators  $\delta H$  in Fermi's goldene Regel liefert.

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \delta(E_f - E_i - \omega) \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) | \vec{q}, \lambda \rangle \cdot \langle \vec{q}, \lambda | \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}(\vec{r}') | n, j, l \rangle$$

Wir beseitigen die Summe über die Endzustände. Dazu schreiben wir die  $\delta$ -Funktion als Integral,

$$\delta(E_f - E_i - \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} e^{it(E_f - E_i - \omega)} dt$$

formen um und verwenden die Vollständigkeitsrelation  $\sum_f | \vec{q}, \lambda \rangle \langle \vec{q}, \lambda | = 1$ . Wir

erhalten:

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, 0) \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}_H(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

Wir berechnen die Skalarprodukte und ziehen die Summen nach vorn

$$\vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* \vec{j}(\vec{r}, 0) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha, \vec{k}}^* j_{\alpha}(\vec{r}, 0)$$

$$\vec{\epsilon}_{\vec{k}} \vec{j}_H(\vec{r}', t) = \sum_{\beta} \epsilon_{\beta, \vec{k}} j_{\beta}(\vec{r}', t)$$



Damit erhalten wir  $\sigma(\omega)$  in Abhängigkeit von der Fouriertransformierten Strom-Strom-Korrelationsfunktion:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}' - \vec{r})} \langle n, j, l | j_{\alpha}(\vec{r}, 0) j_{\beta}(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

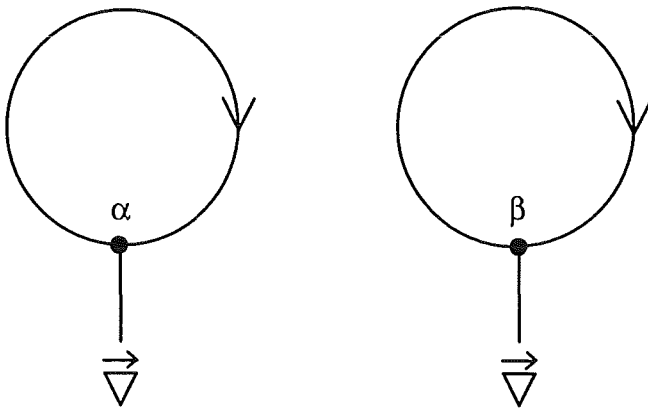
$\alpha, \beta = \{x, y, z\}$

### Feynmangraphen

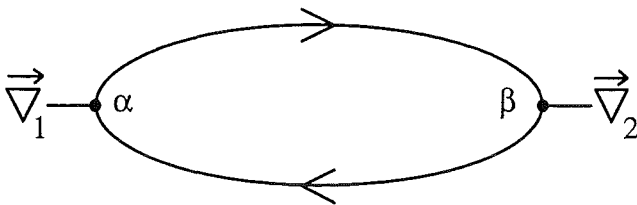
Einsetzen von  $\vec{j} = \psi^+ \frac{\nabla}{i} \psi - \psi \frac{\nabla}{i} \psi^+$  liefert

$$\langle n, j, l | j_{\alpha}(\vec{r}, 0) j_{\beta}(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle = -\langle n, j, l | T(\psi^+(\nabla_{\alpha} \psi) \psi'^+(\nabla_{\beta} \psi') - \psi^+(\nabla_{\alpha} \psi) \psi'(\nabla_{\beta} \psi'^+) - \psi(\nabla_{\alpha} \psi^+) \psi'^+(\nabla_{\beta} \psi') + \psi(\nabla_{\alpha} \psi^+) \psi'(\nabla_{\beta} \psi'^+)) | n, j, l \rangle$$

In niedrigster Näherung erhalten wir damit unverbundene und verbundene Cluster (Bild 5.8.1, Bild 5.8.2).



**Bild 5.8.1** Unverbundene Cluster



**Bild 5.8.2** Verbundener Cluster

Nur der verbundene Cluster liefert einen Beitrag zum XAS-Wirkungsquerschnitt. Wir erhalten mit den Greenschen Funktionen durch Fourierintegration

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} e^{i \vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \sum_{\mu} \frac{1}{-i\beta} (\nabla_{\beta} G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})) \cdot (\nabla_{\alpha} G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu}))$$

$G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu})$  ist die Greenfunktion des leeren Leitungsbands

$G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})$  ist die Greenfunktion des Coreniveaus

**Anhang 2** zeigt Feynman-Graphen höherer Ordnung.

**Näherung: Räumliche Anregung an einem Atom**  $\left| e^{i \vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \right| \approx 1$

Der Übergang findet räumlich an einem Atom statt, da die Corewellenfunktion räumlich auf ein Atom lokalisiert ist. Damit ist  $\vec{r}_2 - \vec{r}_1 \approx 0,5 \cdot 10^{-10} m$ . Bei einer typischen Energie (Sauerstoffkante) von  $E \approx 530 eV$  ist  $|\vec{k}| \approx 2,6 \cdot 10^9 \frac{1}{m}$  und  $\left| e^{i \vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \right| \approx 0,99$ .

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} \sum_{\mu} \frac{1}{-i\beta} (\nabla_{\beta} G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})) (\nabla_{\alpha} G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu}))$$

Durch analytische Fortsetzung erhalten wir

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{ f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon) \} \cdot \text{Im}(\nabla_{\beta} G_{21}^R(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon)) \text{Im}(\nabla_{\alpha} G_{12}^R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega + \varepsilon))$$

$f(\varepsilon)$ : Fermifunktion

Bei diesen retardierten Greenschen Funktionen handelt es sich bereits fast um diejenigen, welche man aus den Bandstrukturechnungen kennt. Dort werden nur andere Ortsvektoren verwendet und die retardierten Greenschen Funktionen sind blochfouriertransformiert.

## Ortsvektoren

Wir verwenden nun die gleichen Ortsvektoren wie die Bandstrukturrechnungen.

$$\bar{r} = \bar{R}_j + \bar{r}_\kappa + \bar{\rho}$$

$\bar{R}_j$  zeigt auf die j-te Elementarzelle

$\bar{r}_\kappa$  zeigt innerhalb der Elementarzelle auf das Atom  $\kappa$

$\bar{\rho}$  ist der Ortsvektor innerhalb des Atoms  $\kappa$

$j_1$  wählen wir Null, da wir von einer Elementarzelle ausgehen.

mit  $\int d^3 \bar{r}_1 = \sum_{\kappa_1} \int d^3 \bar{\rho}_1$  und  $\int d^3 \bar{r}_2 = \sum_{\kappa_2} \sum_{j_2} \int d^3 \bar{\rho}_2$  eingesetzt ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \sum_{j_2} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon)\} \cdot \\ & \text{Im} \left( \nabla_{\beta} G_{21}^R(\bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon) \right) \cdot \\ & \text{Im} \left( \nabla_{\alpha} G_{12}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon) \right) \end{aligned}$$

## Bloch-Fourier-Transformation

Mit der Zerlegung der Ortsvektoren nutzen wir die Periodizität des Gitters aus und Bloch-Fourier-transformieren die Greenschen Funktionen.

$$G(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \varepsilon) = \int_{Bz} \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} e^{-i\bar{q}(R_{j_1} - R_{j_2})} G_{\bar{q}}(\bar{\rho}_1, \kappa_1; \bar{\rho}_2, \kappa_2; \varepsilon)$$

$Bz$ : Brillouin-Zone

$Vol_{Bz}$ : Volumen der Brillouin-Zone

$\bar{R}_j$ : Gittervektor im Ortsraum

Damit erhalten wir für  $\sigma$ :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \sum_j \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon)\} \cdot \\ & \int \frac{d^3 \bar{q}_1}{Vol_{Bz}} \int \frac{d^3 \bar{q}_2}{Vol_{Bz}} e^{-i(\bar{q}_2 - \bar{q}_1) \bar{R}_j} \cdot \text{Im} \left( \nabla_{\beta} G_{21, \bar{q}_2}^R(\bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon) \right) \cdot \\ & \text{Im} \left( \nabla_{\alpha} G_{12, \bar{q}_1}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon) \right) \end{aligned}$$

## $G_{\vec{q}}^R$ aus der Bandstruktur

Mit der Greenschen Funktion der Bandstruktur

$$G_{\vec{q}}^R(\vec{\rho}_1, \kappa_1, \vec{\rho}_2, \kappa_2, \varepsilon) = \sum_{\lambda} \Psi_{\vec{q}, \lambda}(\vec{\rho}_1, \kappa_1) \frac{1}{\varepsilon - E_{\vec{q}, \lambda} + i\eta} \Psi_{\vec{q}, \lambda}^*(\vec{\rho}_2, \kappa_2)$$

$\sum_{\lambda}$ : Summe über die Bänder  $\lambda$

$E_{\vec{q}, \lambda}$ : Energie des Bandes  $\lambda$  an der Stelle  $\vec{q}$  in der Brillouin-Zone

$\Psi_{\vec{q}, \lambda}$ : Blochzustände

$\eta$ : sehr kleine Zahl,  $\eta \rightarrow 0$

ergibt sich für  $\text{Im}(G_{21, \vec{q}}^R)$  und  $\text{Im}(G_{12, \vec{q}}^R)$ :

$$\text{Im}(G_{12, \vec{q}_1}^R(\vec{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \vec{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon)) = -\pi \sum_{\lambda} \Psi_{\vec{q}_1, \lambda}(\vec{\rho}_1, \kappa_1) \delta(\varepsilon - E_{\vec{q}_1, \lambda} + \omega) \Psi_{\vec{q}_1, \lambda}^*(\vec{\rho}_2, \kappa_2)$$

$$\text{Im}(G_{21, \vec{q}_2}^R(\vec{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \vec{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon)) = -\pi \sum_{n, \tilde{j}, l} \Phi_{n, \tilde{j}, l}(\vec{\rho}_2, \kappa_2) \delta(\varepsilon - E_{n, \tilde{j}, l}) \Phi_{n, \tilde{j}, l}^*(\vec{\rho}_1, \kappa_1)$$

$\Psi_{\vec{q}_1, \lambda}$ : Bandwellenfunktionen

$\Phi_{n, \tilde{j}, l}$ : Corewellenfunktionen

Damit erhalten wir für den Wirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \int d^3 \vec{\rho}_1 \int d^3 \vec{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} f(\omega + E_{n, j, l}) \int \frac{d^3 \vec{q}}{\text{Vol}_{Bz}} \cdot \\ & \sum_{\lambda} \sum_{n, j, l} \nabla_{\alpha} \Psi_{\vec{q}, \lambda}(\vec{\rho}_1, \kappa_1) \Psi_{\vec{q}, \lambda}^*(\vec{\rho}_2, \kappa_2) \nabla_{\beta} \Phi_{n, j, l}(\vec{\rho}_2, \kappa_2) \Phi_{n, j, l}^*(\vec{\rho}_1, \kappa_1) \cdot \\ & \delta(E_{n, j, l} - E_{\vec{q}, \lambda} + \omega) \end{aligned}$$

## Symmetrisierung

**Näherung:**  $\kappa_1 = \kappa_2$

Die Corewellenfunktion ist räumlich stark lokalisiert. Eine Anregung ist nur am gleichen Atom wahrscheinlich.

Mit  $\kappa_1 = \kappa_2$  fällt  $\sum_{\kappa_2}$  weg, wir benennen noch um  $\kappa_1 \rightarrow \kappa$

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \cdot \\ \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) \cdot \\ \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$$

Wir formen um, damit beide  $\nabla$ 's auf die Bandwellenfunktionen wirken.

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \cdot \\ \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \cdot \\ \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$$

Wir fassen  $\sum_{\alpha, \beta}$  als Skalarprodukte zusammen

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) = \bar{\varepsilon}_{\bar{k}} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) \\ \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) = \bar{\varepsilon}_{\bar{k}} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)$$

Mit

$$\left[ \int d^3 \bar{\rho}_1 \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa)) \right] \cdot \left[ \int d^3 \bar{\rho}_2 \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)) \right] = \\ \left| \int d^3 \bar{\rho} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}, \kappa)) \right|^2$$

und erhalten:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\kappa} \frac{1}{\omega} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \cdot \\ \left| \int d^3 \bar{\rho} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}, \kappa)) \right|^2$$

## Einführung der LMTO-Bandstruktur-Wellenfunktionen

Wir zerlegen das Raumintegral in ein Integral über den Radius  $\rho$  und in ein Winkelintegral.  $\int d^3\bar{\rho} = \int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho}$

Mit der LMTO-Darstellung der Bandwellenfunktion

$$\Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} Y_{l',m'_l}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$$

$l_{\max}(\kappa)$ : Das größte in der Bandstrukturrechnung verwendete  $l$

$c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda}$ : Blochkoeffizient

$Y_{l',m'_l}(\hat{\rho})$ : Reelle Kugelwellenfunktionen

$R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$ : Reelle Radialwellenfunktionen

$l', m'_l$ : Quantenzahlen der Bänder

und der atomaren Darstellung der Corewellenfunktionen

$$\Phi_{n,j,l,m_j}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho)$$

(Vergleiche **Anhang 3**)

$\tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l}$ : Clebsch-Gordon-Koeffizient für reelle Kugelfunktionen und Spinoren

$Y_{l,m_l}(\hat{\rho})$ : Reelle Kugelwellenfunktion

$R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho)$ : Reelle Radialwellenfunktion

$n, j, l, m_j, m_l$ : Quantenzahlen der Corezustände

berechnen wir den Term im Betragsquadrat  $|\quad|^2$

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \Phi_{n,j,l}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) \left( \bar{\epsilon} \bar{\nabla} \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\rho, \hat{\rho}, \kappa) \right) = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \bar{\epsilon} \bar{\nabla} c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} Y_{l',m'_l}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$$

Mit

$$\nabla(Y_{l',m'}^{\kappa}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)) = \hat{\rho} Y_{l',m'}^{\kappa}(\hat{\rho}) \left( \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \right) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{2l'+1}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \sum_{\tilde{m}=-(l'-1)}^{l'-1} Y_{l'-1,\tilde{m}}^{\kappa} \bar{G}$$

wobei  $\bar{G} = \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm_l') \\ G(lm_l, 1-1, l'm_l') \\ G(lm_l, 10, l'm_l') \end{pmatrix}$  und  $G(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3) =$  Gauntzahlen

erhalten wir

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \int \rho^2 d\rho \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} \int d\hat{\rho} Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) \cdot R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \bar{E} \left[ \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{l',m'}^{\kappa}(\hat{\rho}) \left( \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \right) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{2l'+1}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \sum_{\tilde{m}=-(l'-1)}^{l'-1} Y_{l'-1,\tilde{m}}^{\kappa} \bar{G} \right]$$

Wir verwenden noch folgende Beziehungen:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}}$$

$$\int d\hat{\rho} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) = \delta_{l_1 l_2} \cdot \delta_{m_1 m_2}$$

$$\int d\hat{\rho} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_3 m_3}(\hat{\rho}) = G(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3)$$

Die Gauntzahlen sind ungleich Null falls:

$$l_1 + l_2 + l_3 = \text{gerade}$$

$$l_2 = l_1 \pm 1$$

$$m_2 = m_1 \pm 1$$

zusätzlich gilt  $|l_2 - l_1| \leq l_3 \leq l_2 + l_1$

Wir erhalten so

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_l}^{l,m_l} \int \rho^2 d\rho \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m',l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \bar{\epsilon}.$$

$$\begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \left[ \left( \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \right) + \frac{2l+3}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \delta_{l,l'-1} \right]$$

Nun setzen wir diesen Ausdruck in die Formel für  $\sigma$  ein und erhalten die XAS-Endformel in Einteilchennäherung.



## §5.2 Die XAS-Formel in Einteilchennäherung

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \int \frac{d^3\bar{q}}{Vol_{Bz}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \sum_{m_j=-j}^j$$

$$\left| \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} \bar{\epsilon} \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. \left\{ \int_0^{R_{ASA}(\kappa)} \rho^2 d\rho R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \left[ \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) + \frac{R_{l',v}^{\kappa}(\rho)}{\rho} \left( (2l+3)\delta_{l,l'-1} - l' \right) \right] \right\}^2 \right.$$

mit  $m_l = m_j - m_s$

$\sigma(\omega)$ : XAS-Wirkungsquerschnitt

$\omega$ : Energie des eingestrahnten Röntgenlichts

$\kappa$ : Atom z. B. O-Kette, Cu-Ebene1, Cu-Ebene2, Y

$\lambda$ : Bandnummer

$n, j, l, m_j, m_l$ : Quantenzahlen des Coreniveaus

$\bar{q}$ : Wellenzahlvektor in der Brillouin-Zone

$Vol_{Bz}$ : Volumen der Brillouin-Zone

$E_{n,j,l}^{\kappa}$ : Coreenergie

$E_{\bar{q},\lambda}$ : Bandenergie des Bandes  $\lambda$

$f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa})$ : Fermifunktion

$\delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$ : Deltafunktion

$\tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l}$ : Clebsch-Gordon-Koeffizient für reelle Wellenfunktionen

$l_{\max}(\kappa)$ : Größtes  $l$  in der Bandstrukturrechnung

$l', m'_l$ : Quantenzahlen der Bänder

$v$ : Energieentwicklung der LMTO-Bandstrukturmethode

$c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda}$ : Blochkoeffizient der Bänder

$\bar{\epsilon}$ : Polarisationsvektor des eingestrahnten Röntgenlichts z. B. (1,0,0) ist die Polarisation in a-Richtung

$G(lm_l, 11, l'm'_l)$ : Gauntzahlen (sind wie Clebsch-Gordon-Koeffizienten tabelliert)

$\rho$ : Radius innerhalb des Atoms  $\kappa$

$R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho)$ : Radialwellenfunktion des Corezustands

$R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$ : Radialwellenfunktion der Bänder

## §5.3 Diskussion der XAS-Formel

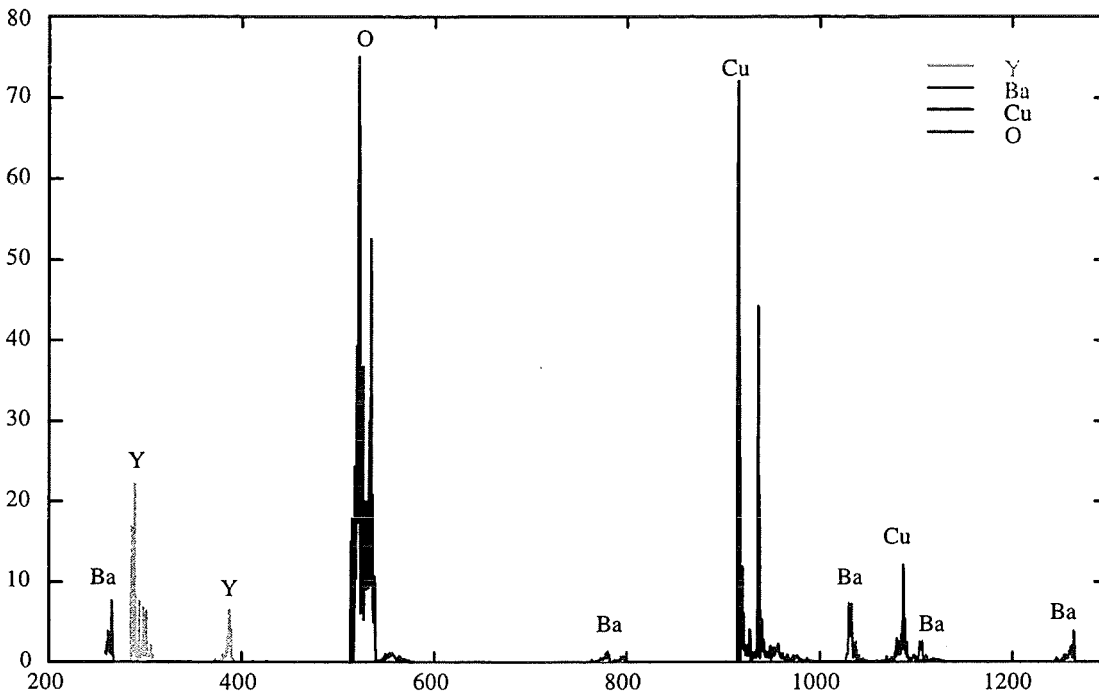
Beim XAS-Experiment wird Röntgenlicht in die Probe eingestrahlt. Daher ist die Energie  $\omega$  vorgegeben. Das Coreelektron hat die Energie  $E_{n,j,l}^{\kappa}$ . Durch die Absorption des Röntgenquants steigt die Energie um  $\omega$  auf  $E_{\vec{q},\lambda} = E_{n,j,l}^{\kappa} + \omega$  an. Die Erfüllung dieser Energiebilanz wird durch die Deltafunktion gewährleistet. Prinzipiell tragen alle Atome, Coreniveaus und Bänder zum XAS-Wirkungsquerschnitt bei, deshalb die Summen über  $\kappa, \lambda, n, j, l$ . Aus diesen Summen schneiden jedoch die Deltafunktion, die Fermifunktion und die Clebsch-Gordon-Koeffizienten diejenigen Summanden heraus, die einen Beitrag bei der Energie  $\omega$  geben.  $\{1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa})\}$  sorgt dafür, daß nur in leere Bänder angeregt wird. Durch die Summe über  $m_j$  und die Clebsch-Gordon-Koeffizienten wird jedes Coreniveau entsprechend seiner Elektronenanzahl  $(2j+1)$ -fach gewichtet. Bei XAS trägt die ganze Brillouin-Zone bei (im Gegensatz zu z. B. ARUPS), deshalb geht das  $\vec{q}$ -Integral über das ganze Volumen der Brillouin-Zone. Bei dem Integral über  $\rho$  handelt es sich im wesentlichen um Überlappintegrale der Corewellenfunktionen mit den Bandwellenfunktionen. Anregungen finden in Bereichen großen Überlapps statt. Das Integral erstreckt sich bis zum Radius der LMTO-Kugeln  $R_{ASA}(\kappa)$ . Die Bandstruktur steckt vor allem in den Blochkoeffizienten  $c_{l',m',v,\kappa}^{*\vec{q},\lambda}$ , weniger in den Bandradialwellenfunktionen. Die Polarisations-Richtungs-Abhängigkeit der XAS-Kurven(a,b,c) taucht in dem Polarisationsvektor  $\vec{\epsilon}$  und in dem Gauntzahlenvektor auf. Der Gauntzahlenvektor sorgt auch für das Einhalten der Dipol-Auswahlregel  $l' = l \pm 1$ .

In der Herleitung unserer XAS-Formel wurden zusätzlich zur Einteilchennäherung noch zahlreiche weitere Näherungen gemacht. Es zeigt sich bei der Berechnung der XAS-Wirkungsquerschnitte von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , daß die verwendeten Näherungen die Qualität der XAS-Ergebnisse kaum mindern. Berücksichtigt man die Coreenergie-Aufspaltung und den Untergrund, so begrenzen hauptsächlich die Bandstruktur-Input-Daten die Qualität der XAS-Wirkungsquerschnitte.

## §6. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Ergebnisse

### §6.1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Gesamtscan

Wir verschaffen uns zunächst einen Überblick. **Bild 6.1.1** zeigt das XAS-Spektrum im weiten Energiebereich  $\omega=260$  eV - 1300 eV.



**Bild 6.1.1** YBCO Gesamtscan (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

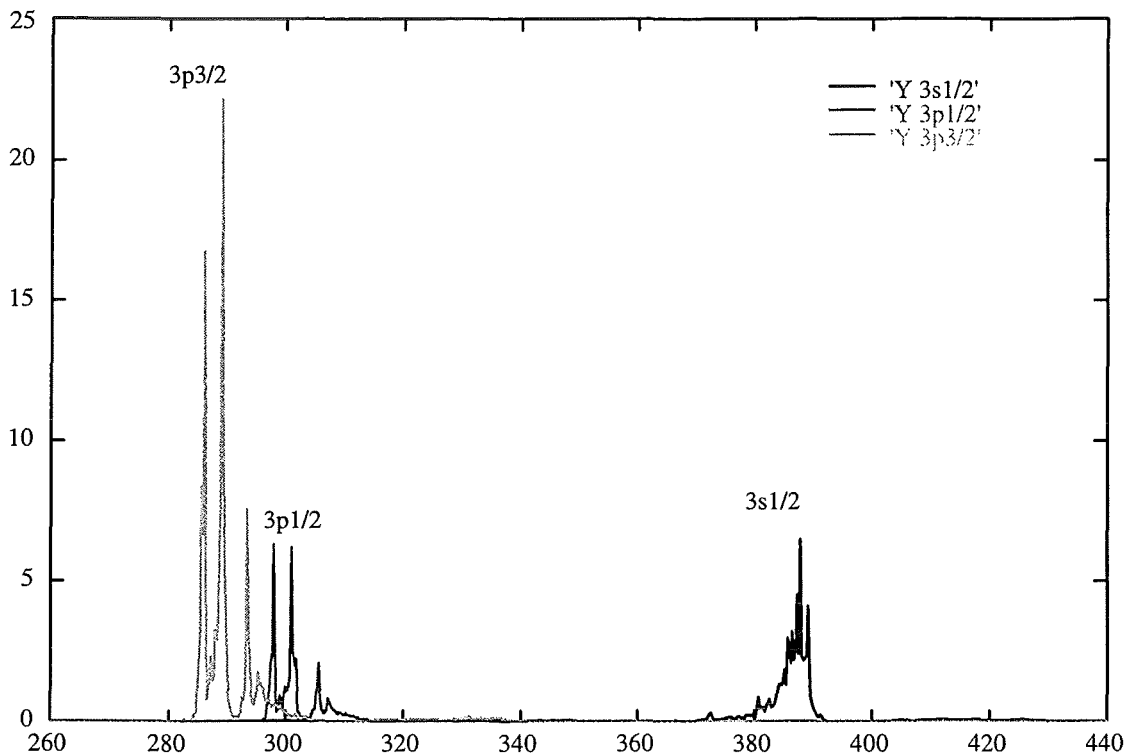
Alle Atome von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> tragen zum XAS-Wirkungsquerschnitt bei. Jedoch liefern die einzelnen Atomsorten immer nur Beiträge in bestimmten Energiebereichen.

Atomsorte	Energiebereich	Überlagerung mit anderen Atomsorten
Yttrium	370-450 eV	nein
	280-360 eV	ja mit Barium
Barium	260-300 eV	ja mit Yttrium
	750-850 eV	nein
	1000-1150 eV	ja mit Kupfer
	1200-1300 eV	nein
Kupfer	900-1000 eV	nein
	1050-1150 eV	ja mit Barium
Sauerstoff	500-600 eV	nein

Experimentell besonders interessant sind die Bereiche, in denen eine Atomsorte allein vorkommt, denn es ist experimentell nicht möglich Überlagerungen in einzelne Atomsorten zu zerlegen.

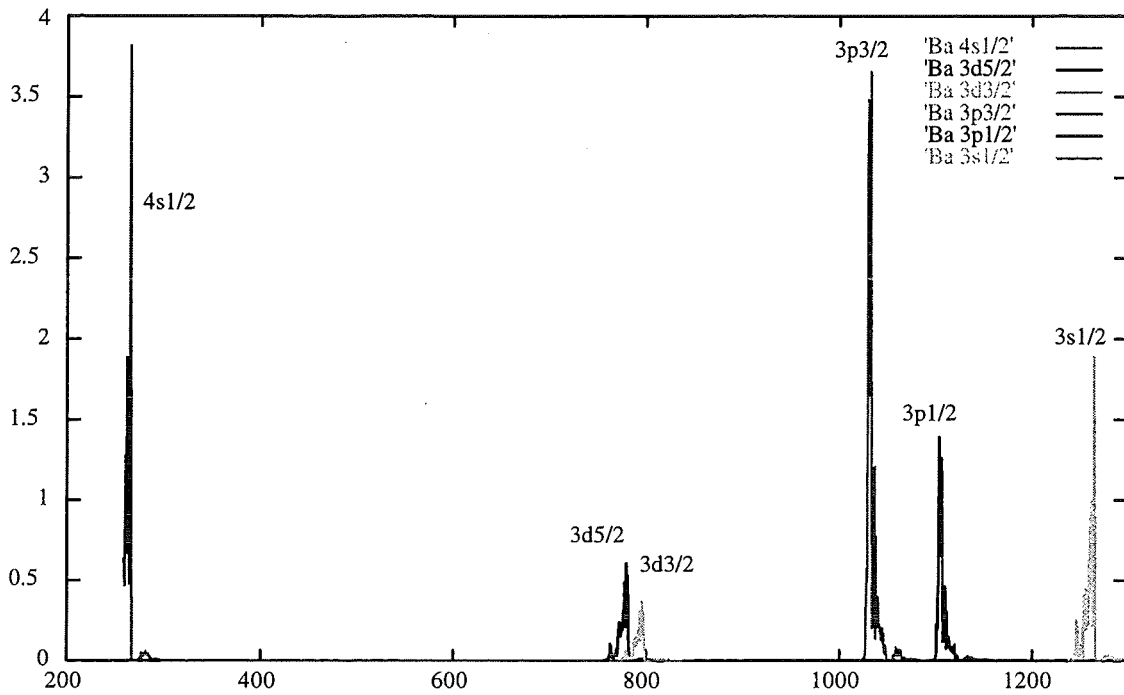
Wir betrachten jetzt jede Atomsorte genauer und unterteilen in die Beiträge der verschiedenen Coreniveaus. Die Darstellungen dienen nur zu einem groben Überblick, genauere und feinere Bilder folgen später.

**Bild 6.1.2** zeigt die Beiträge der 3 Coreniveaus von Yttrium. Die 3p-Beiträge überlagern sich.



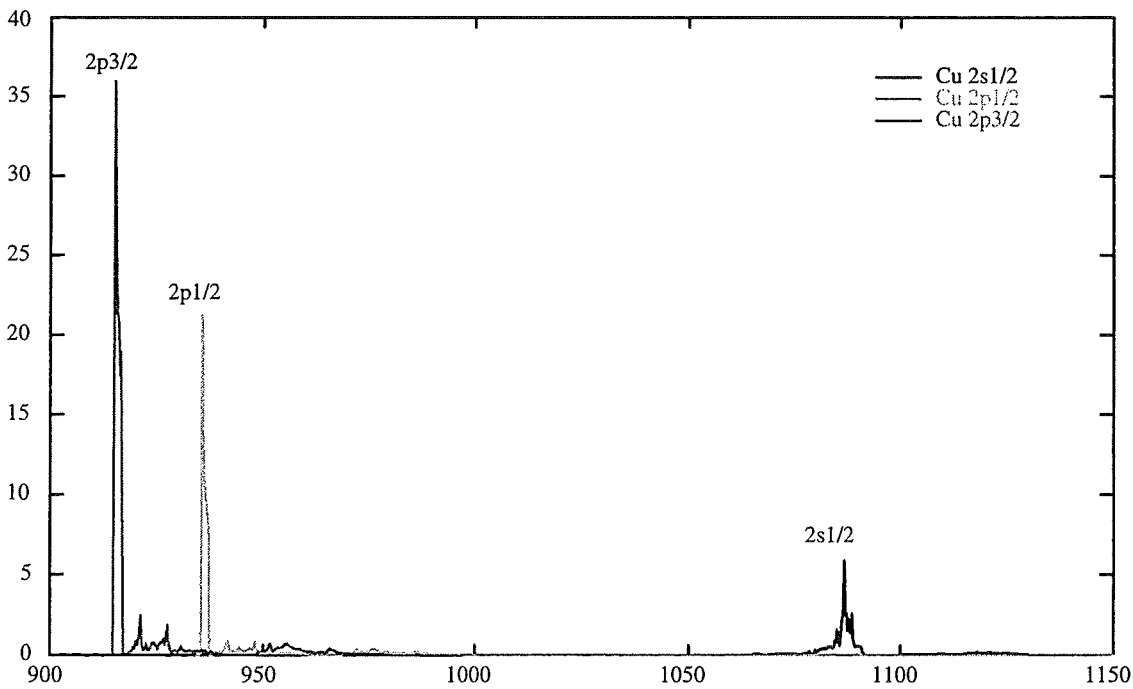
**Bild 6.1.2** YBCO Beiträge der Yttrium-Coreniveaus (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

Über den weitesten Energiebereich verstreut sind die 6 Coreniveaus von Barium (**Bild 6.1.3**).



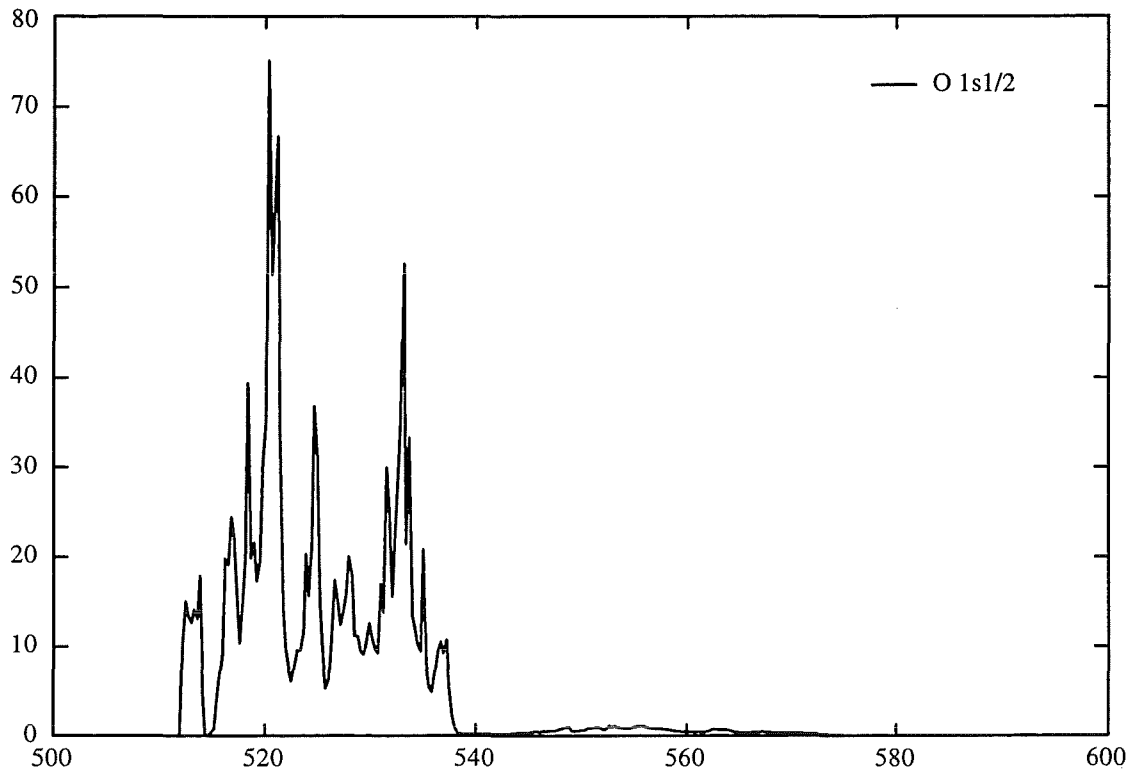
**Bild 6.1.3** YBCO Beiträge der Barium-Coreniveaus (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

Kupfer hat 3 Coreniveaus (**Bild 6.1.4**) wobei sich die Beiträge der 2p-Coreniveaus überlagern.



**Bild 6.1.4** YBCO Beiträge der Kupfer-Coreniveaus (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

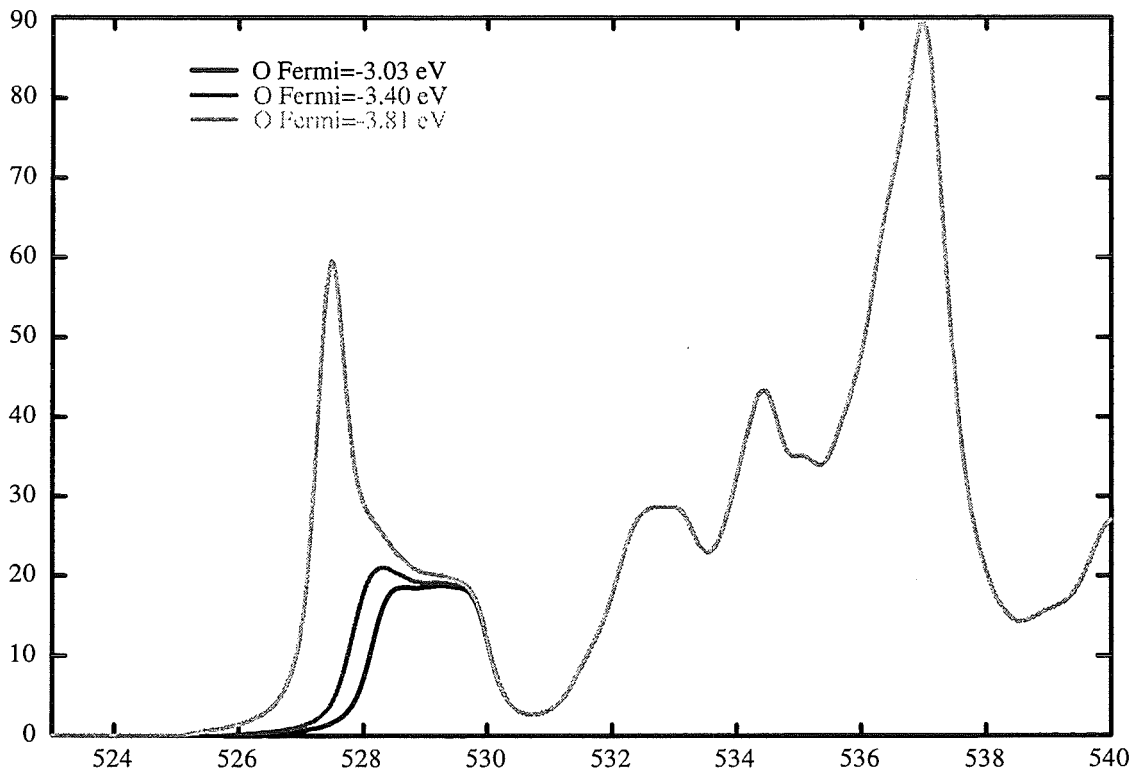
Sauerstoff hat nur ein Coreniveau (**Bild 6.1.5**). Die feineren Coreenergie-Aufspaltungen betrachten wir erst später bei den feineren Scans.



**Bild 6.1.5** YBCO Beitrag des Sauerstoff-Coreniveaus (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

## §6.2 Fermienergie

Nun gehen wir der Frage nach, wie sich eine Verschiebung der Fermiekante auf die XAS-Kurven auswirkt. Zunächst berechnen wir mit LMTO+SIC-Daten die Sauerstoffkante für in a-Richtung polarisiertes Röntgenlicht. Dann verschieben wir die Lage der Fermikante von den LMTO+SIC-Daten ausgehend um  $-0,37$  bzw.  $-0,78$  eV. Die Verschiebung bewirkt, daß vorher besetzte Bänder nicht mehr vollständig besetzt sind und somit zur XAS-Kurve beitragen. Man sieht, daß im unteren Energiebereich der XAS-Kurve neue Strukturen hinzukommen.

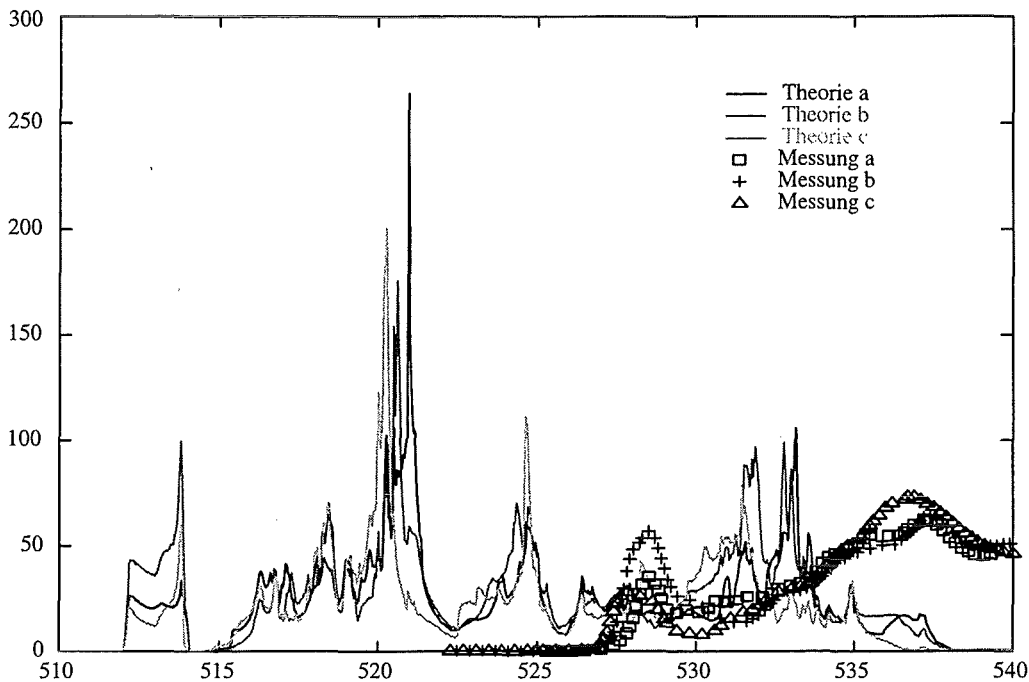


**Bild 6.2.1** Auswirkung verschiedener Werte der Fermienergie auf die YBCO-Sauerstoffkante (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)

## §6.3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Sauerstoffscan (LMTO+SIC)

### §6.3.1 Die Entwicklung der Scans

**Bild 6.3.1.1** zeigt den ersten Sauerstoffscan. Diese erste, einfachste Rechnung beinhaltet keine Effekte wie Untergrund, Coreverschiebung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie.



**Bild 6.3.1.1** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie, erste einfachste Rechnung (LMTO+SIC)

Das theoretische XAS-Bild ist um ca. 16 eV gegenüber dem Experiment verschoben. Woher kommt diese Verschiebung?

Die Energieerhaltung wird in der XAS-Endformel durch die Deltafunktion  $\delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$  gewahrt. Es kann also nur an einem dieser drei Energieterme liegen.  $\omega$  kann es nicht sein, denn  $\omega$  steht als eingestrahlte Energie fest. In den Bandstrukturmethoden sind die Energienullpunkte nicht mit physikalischen Energieniveaus korreliert und in der LMTO anders als in der LMTO+SIC definiert. So weicht die LMTO-Fermienergie um 2.3 eV von der LMTO+SIC-Fermienergie ab. Dies erklärt aber noch nicht die Verschiebung um 16 eV. Verbleiben also noch die Coreenergieniveaus. In der Literatur werden die Coreenergieniveaus nur ungenau angegeben. Die meisten theoretisch berechneten Coreenergieniveaus<sup>24-32</sup> liegen um 20-40 eV tiefer als die Messungen<sup>33-35</sup>, d. h. unser atomares Programm liefert mit nur +16 eV Abweichung vergleichsweise gute Ergeb-



nisse, obwohl es Energieniveaus einzelner Atome berechnet und nicht Energieniveaus von Atomen im Festkörper. Versuche, die Coreniveaus im Festkörperpotential genauer zu bestimmen, schlugen fehl. Eine korrekte Beschreibung der Coreenergieniveaus im Festkörperpotential erwies sich in unserem Rahmen als zu aufwendig. Um dennoch gut mit den experimentellen XAS-Kurven vergleichen zu können, schieben wir die Coreenergieniveaus um 16.05 eV tiefer (Bild 6.3.1.2).

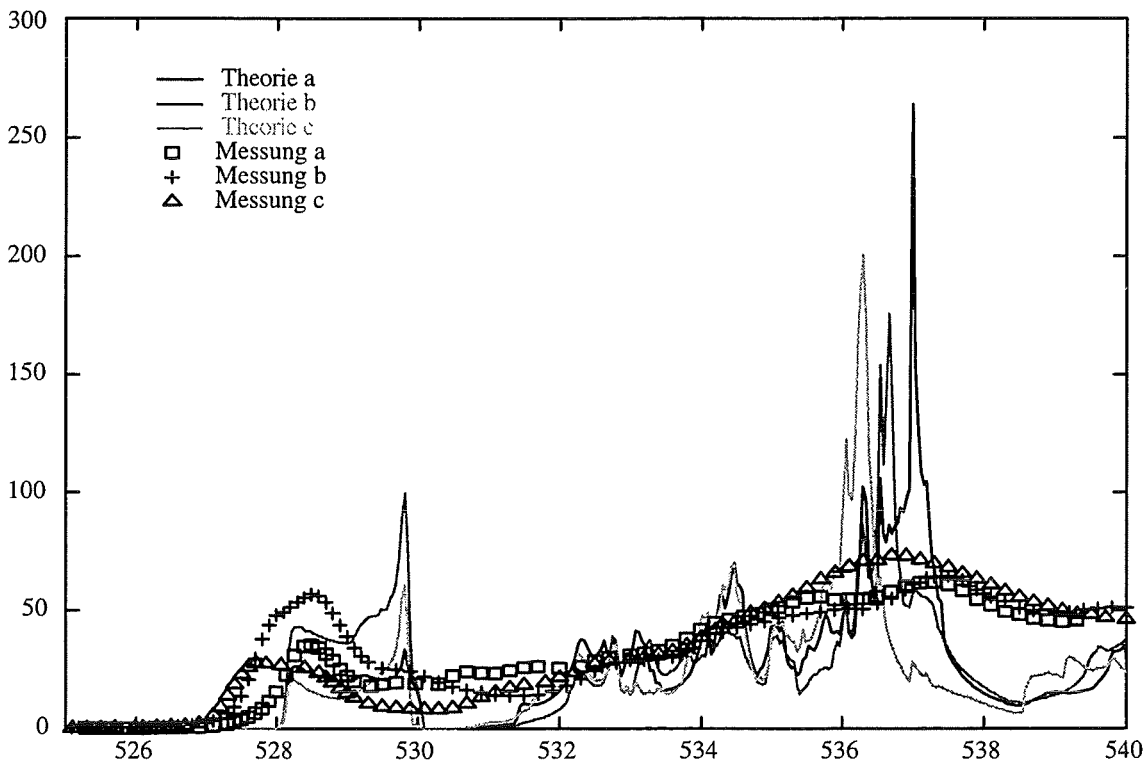
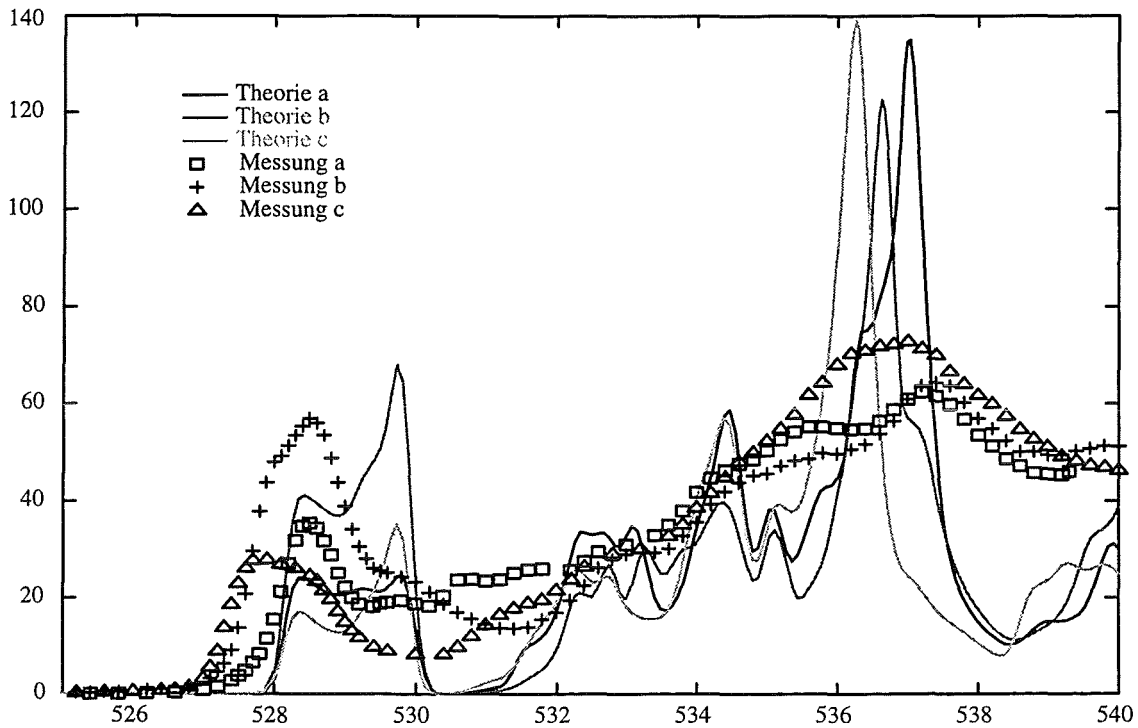


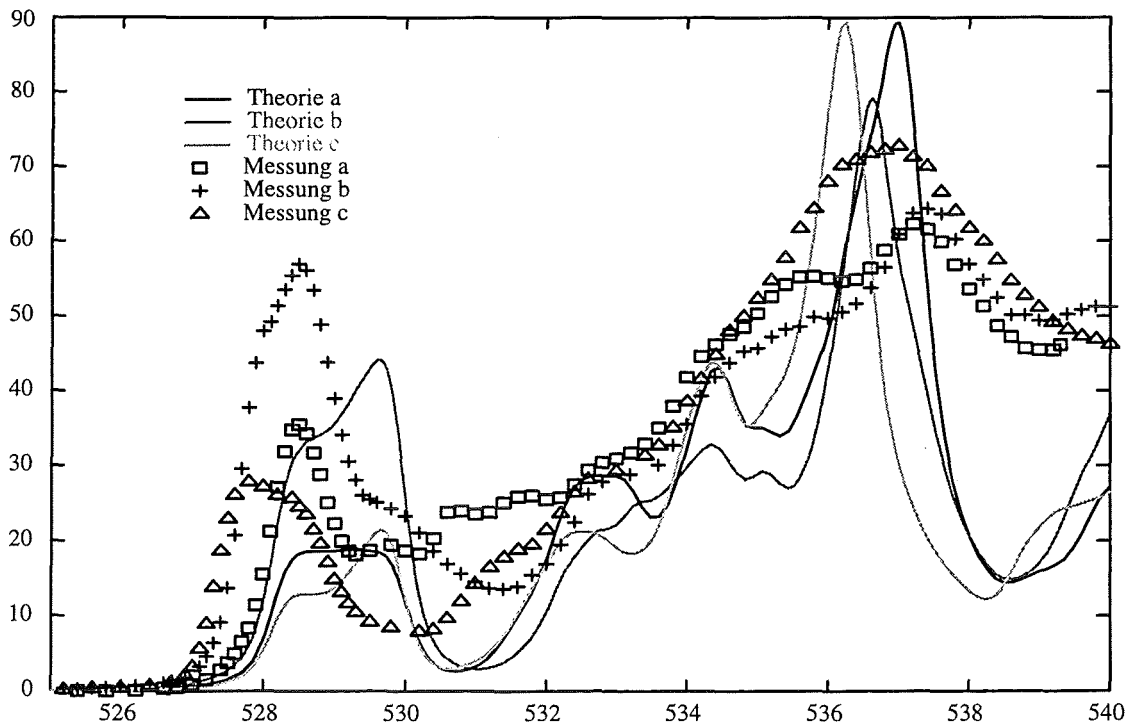
Bild 6.3.1.2 YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie

Theorie: einfachste Rechnung um 16,05eV verschoben (LMTO+SIC)

Die Rechnung liefert eine Bandlücke bei 530,5 eV und ist viel strukturierter als das Experiment. Dies liegt an der fehlenden, in §2.5 und §2.6 dargestellten, **Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterung**. Im Bild 6.3.1.3 berücksichtigen wir die Monochromator-Verbreiterung und in Bild 6.3.1.4 zusätzlich noch die Selbstenergie-Verbreiterung. Die Halbwertsbreite der Selbstenergie-Verbreiterung wurde von uns zu 0.30-0.40 eV bestimmt und ist damit größer als die Monochromator-Verbreiterung (0.25 eV). Sie verursacht einen sanfteren Anstieg bei der Fermienergie und das Auffüllen der Bandlücke. In grober Form stimmen nun Theorie und Experiment überein.

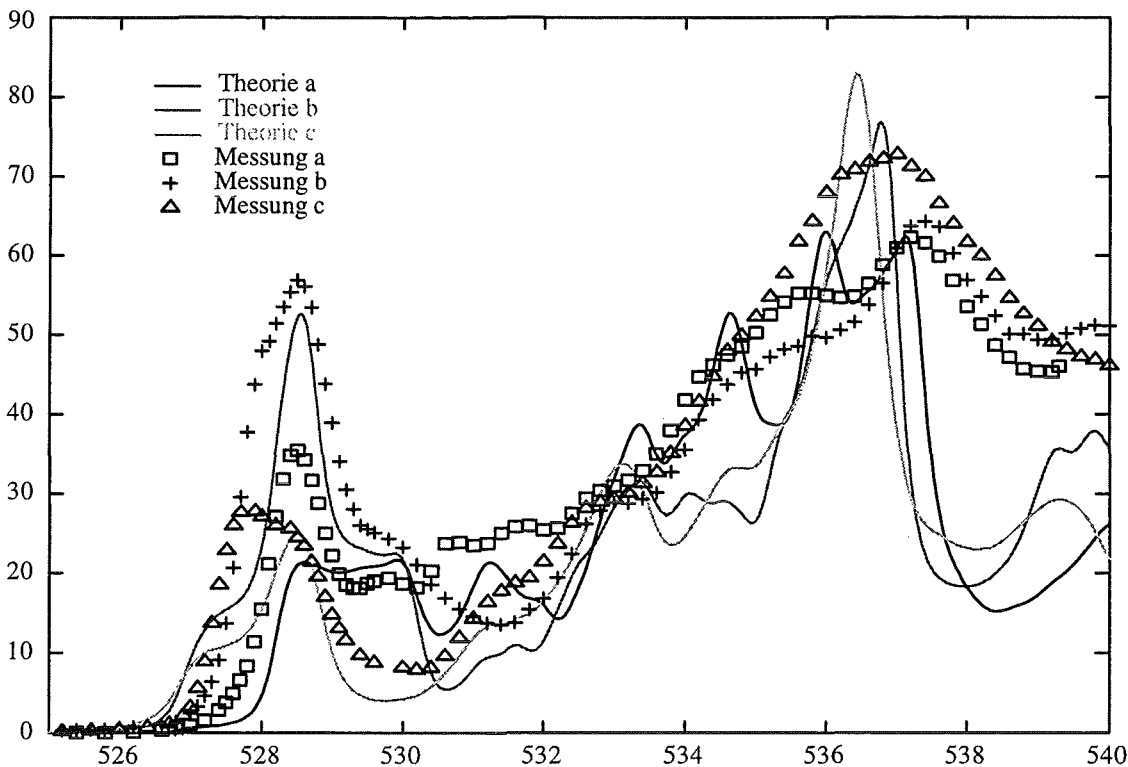


**Bild 6.3.1.3** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie  
Rechnung mit Monochromator-Verbreiterung (LMTO+SIC)



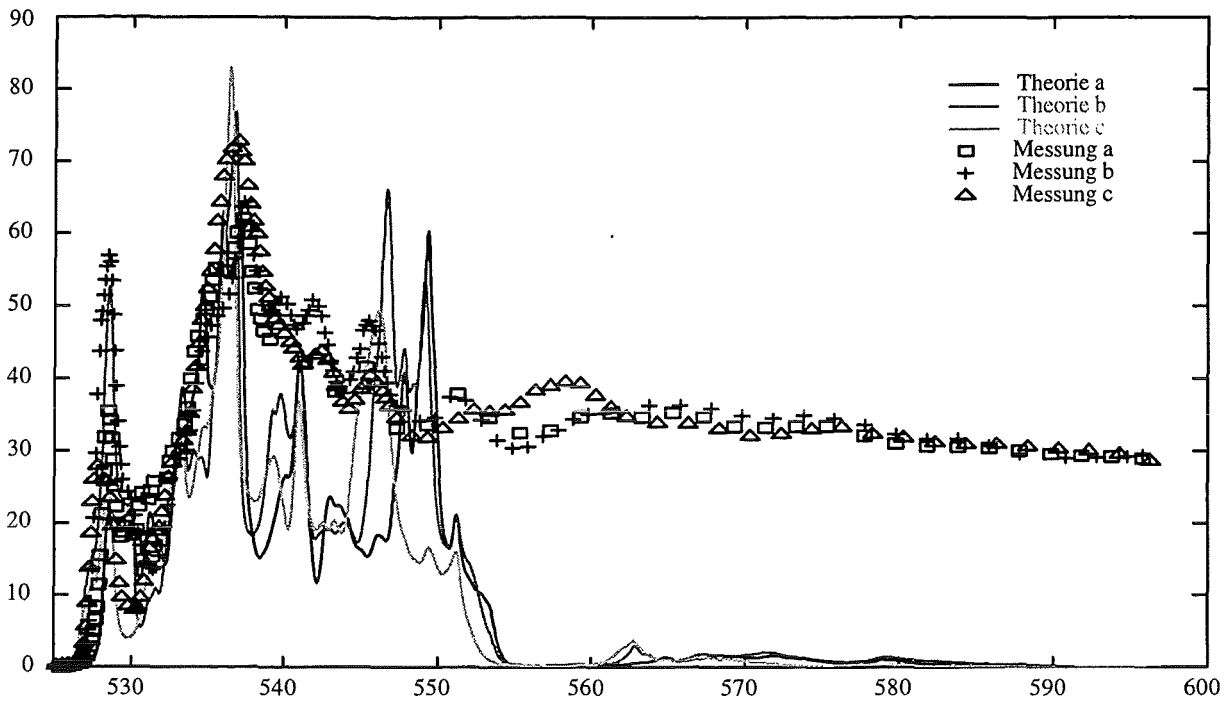
**Bild 6.3.1.4** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie  
Rechnung mit Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterung (LMTO+SIC)

Die Fermikanten der experimentellen XAS-Kurven sind für die 3 Polarisationsrichtungen energetisch nicht an der gleichen Stelle. Dies liegt an der **Corenergie-Aufspaltung** (§2.7). Die 3 Polarisationsrichtungen bestehen aus jeweils unterschiedlichen Anteilen von Ebenen-, Apex- und Kettensauerstoffatomen. Das Corenergie-niveau der Ebenen-Sauerstoffatome liegt um 1.34 eV tiefer als die der Apex- und Ketten-Sauerstoffatome (Die Corenergie-niveaus der Apex- und Ketten-Sauerstoffe sind gleich). Dadurch verschieben sich die Polarisationsrichtungen mit starkem Ebenenanteil nach rechts. **Bild 6.3.1.5** zeigt die Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung. Die Corenergie-Aufspaltung füllt die Bandlücke weiter auf, am meisten in der Kurve der Polarisationsrichtung a (**Bild 6.3.3.1**). Die Bandlücke in Polarisationsrichtung c wirkt jetzt breiter als in den anderen Polarisationsrichtungen. Die Form der a- und b-Richtung ändert sich stark (**Bilder 6.3.3.1, 6.3.3.2**) und wird dem Experiment viel ähnlicher. Die Lage der Peaks stimmt natürlich jetzt besser.



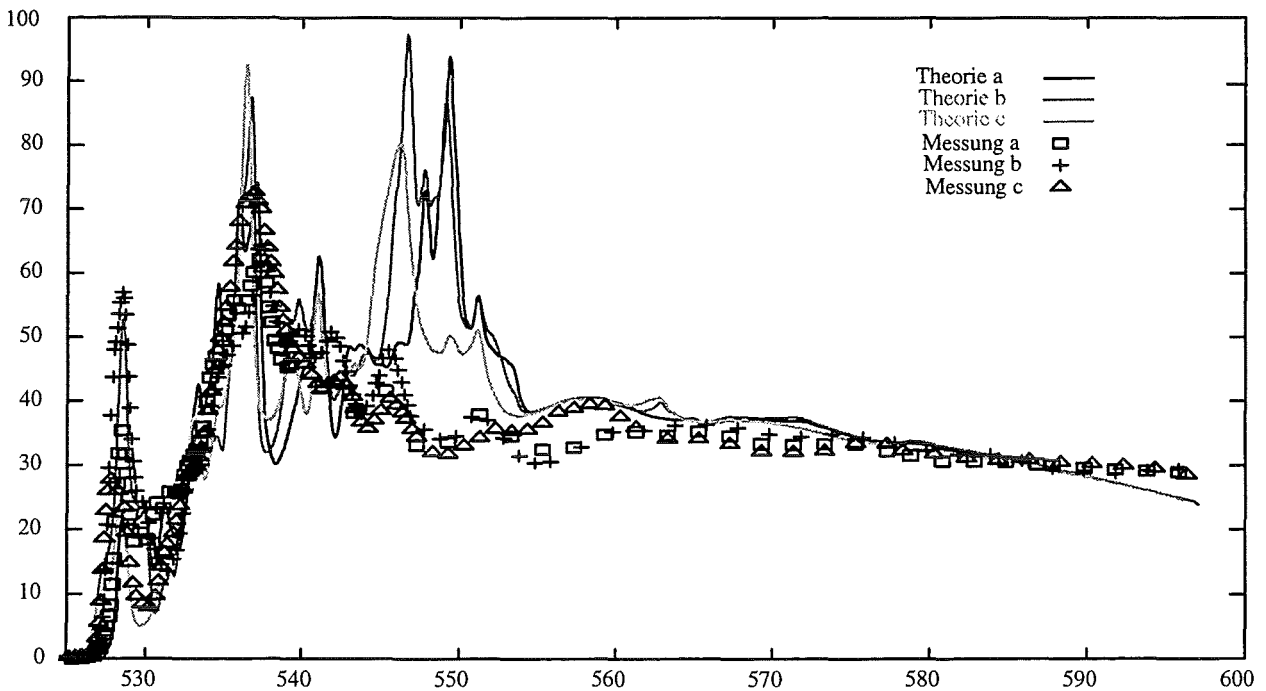
**Bild 6.3.1.5** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Betrachtet man den Energiebereich oberhalb von 536 eV (**Bild 6.3.1.6**), so erkennt man eine große Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie. Die LMTO+SIC-Daten reichen bis 590 eV, zeigen dort aber keine nennenswerte Zustandsdichte. Es muß also der in Paragraph 2.8 erklärte **Untergrund** berücksichtigt werden.



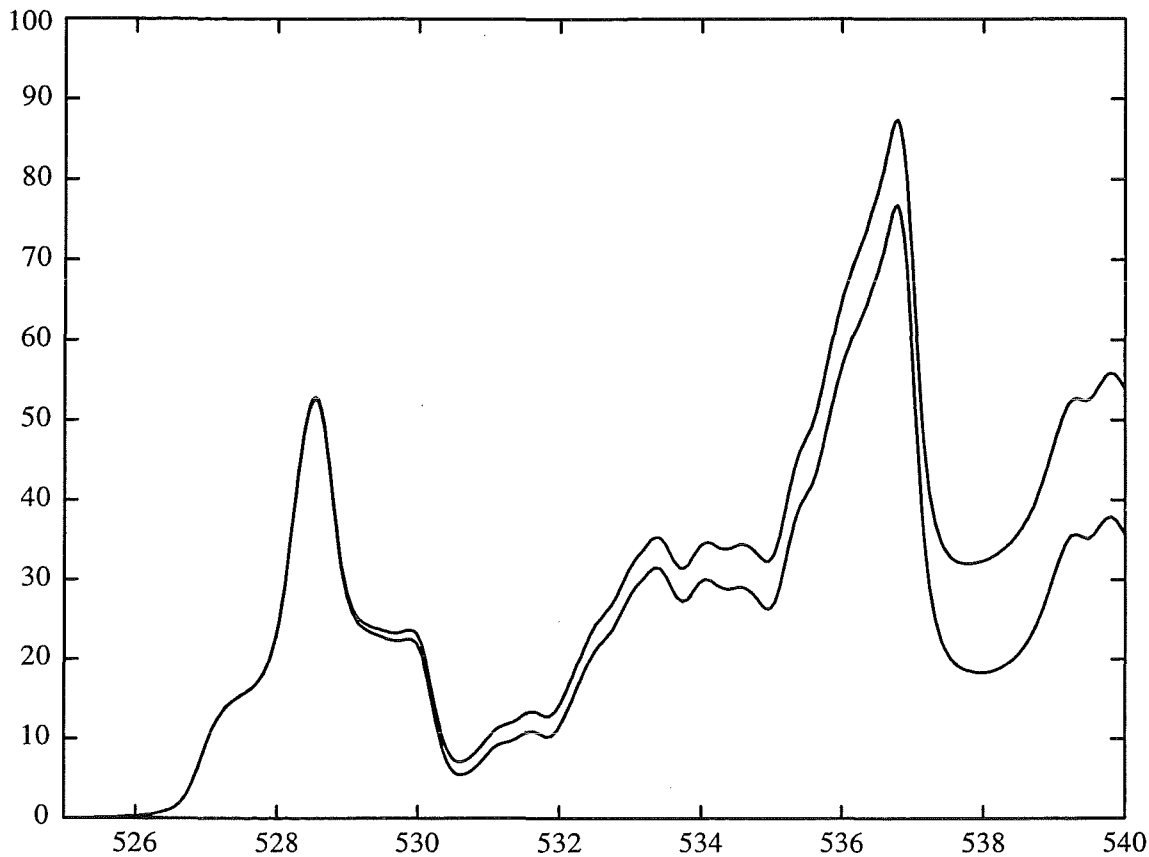
**Bild 6.3.1.6** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie (LMTO+SIC)  
 Rechnung ohne Untergrund, mit Corenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen

In **Bild 6.3.1.7** haben wir die Untergrundrechnung nach unserem einfachen Modell durchgeführt.



**Bild 6.3.1.7** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie (LMTO+SIC)  
 Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.3.1.8** zeigt, daß der Untergrund bereits 4 eV oberhalb der Fermienergie beginnt und ab 10 eV beträchtlich ist.

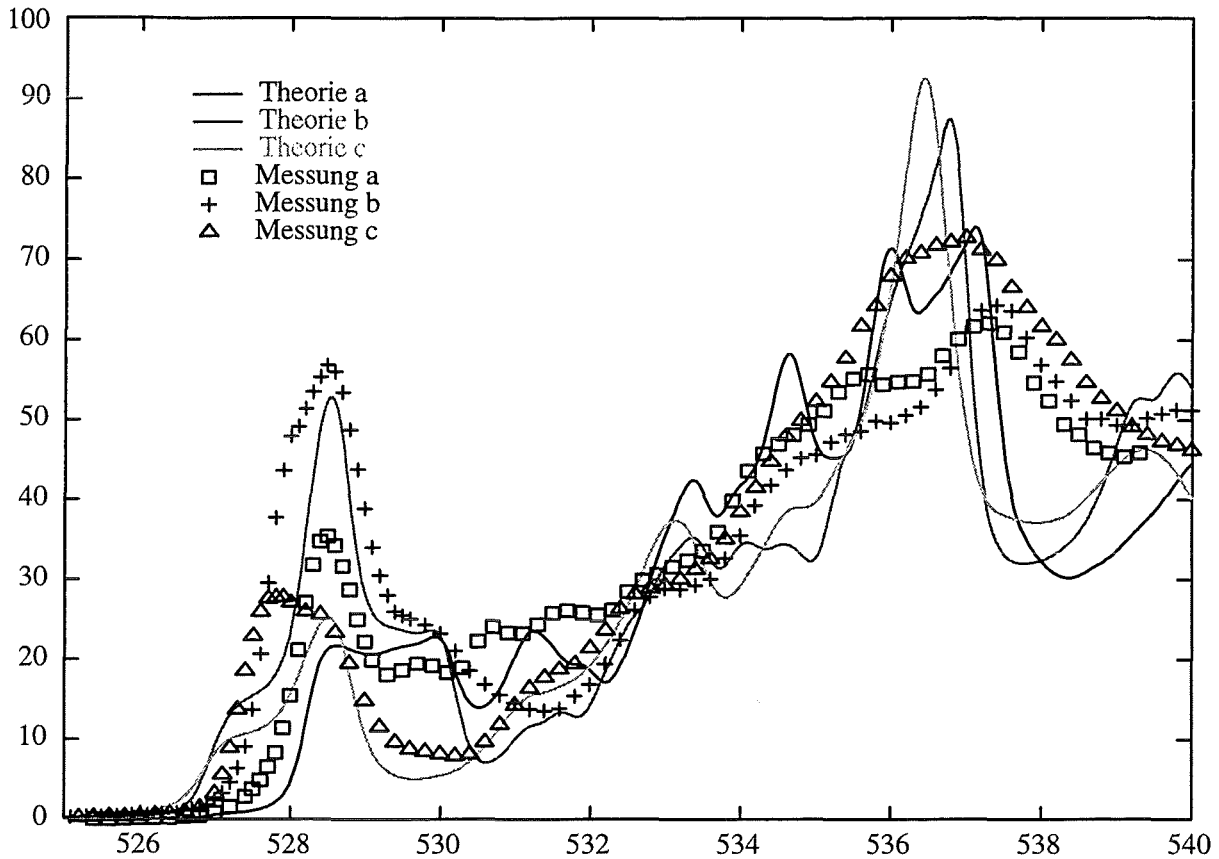


**Bild 6.3.1.8** Vergleich mit/ohne Untergrund-Rechnung (LMTO+SIC)  
YBCO-Sauerstoffkante (Polarisationsrichtung b)

Dieser Energiebereich ist sicherlich sehr gut durch Bänder darstellbar, d. h. der Untergrund entsteht sicher nicht, wie häufig angenommen, durch Anregung in quasifreie Zustände. Die Untergrundrechnung trägt auch zum Auffüllen der Bandlücke bei.

### §6.3.2 Der vollständige Sauerstoffscan

**Bild 6.3.2.1** schließlich zeigt die XAS-Rechnung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sauerstoffkante, in der alle angegebenen Effekte berücksichtigt sind. Eingerechnet wurden: Monochromator-Auflösung, Selbstenergie, Corenergie-Aufspaltung und Untergrund.

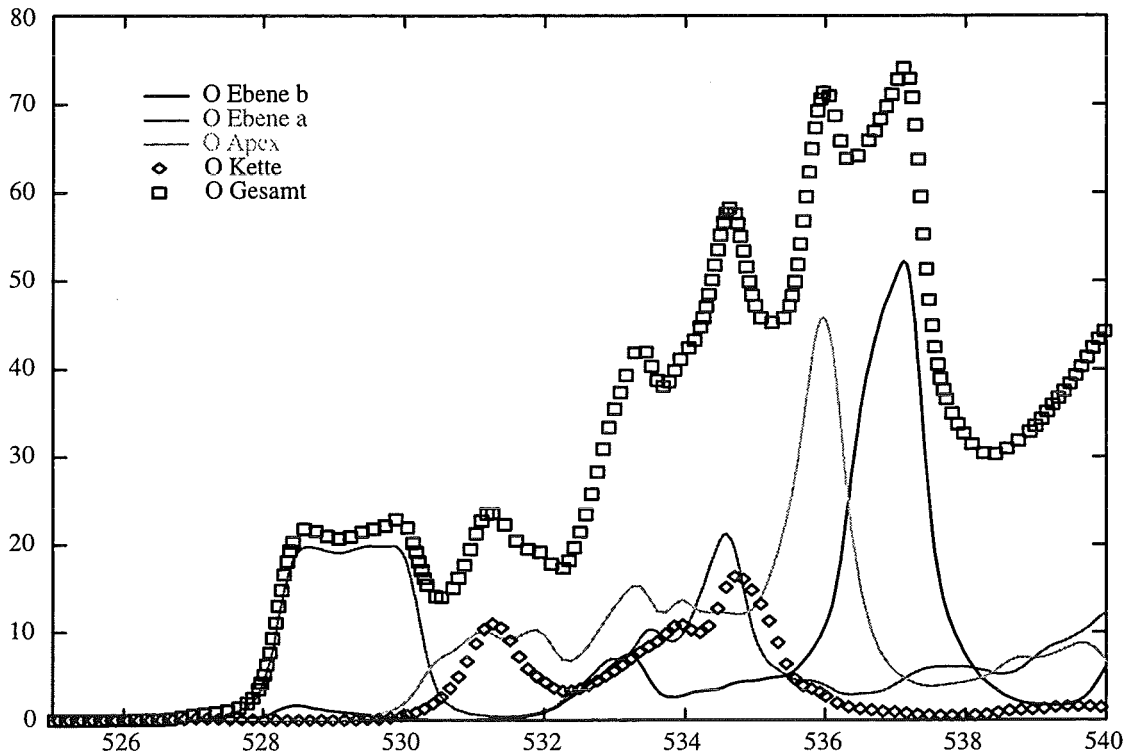


**Bild 6.3.2.1** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich Experiment-Theorie (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Selbstenergie, Corenergie-Aufspaltung und Untergrund

Unsere XAS-Rechnung stimmt gut mit den XAS-Messungen überein, sodaß wir jetzt mit der Analyse der XAS-Kurven beginnen können.

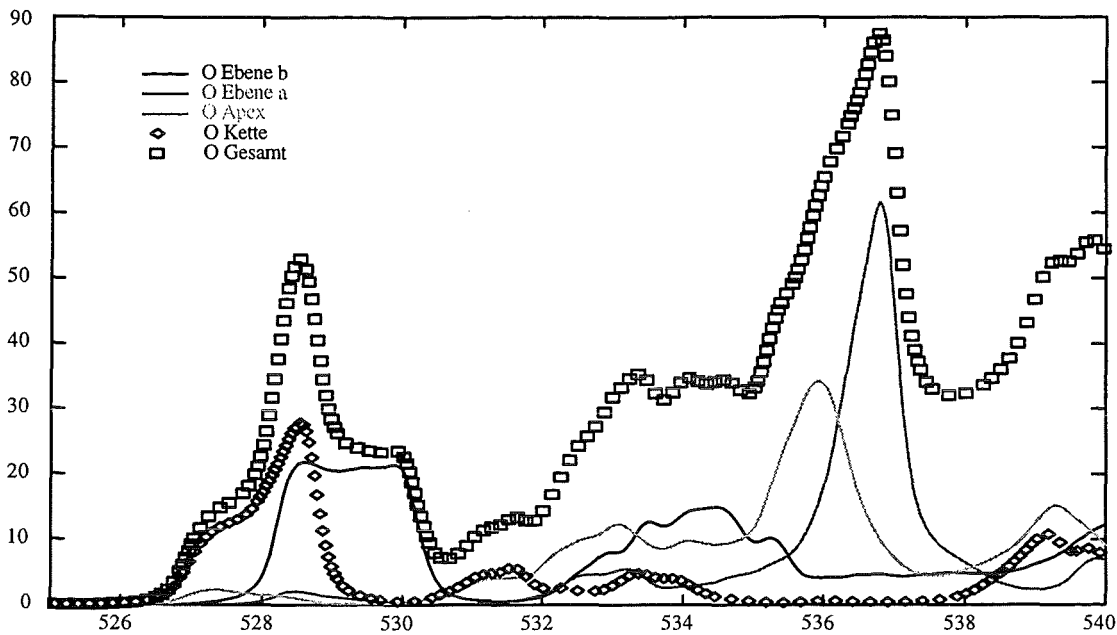
### §6.3.3 Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff-Atome

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  besitzt 7 Sauerstoffatome: 1 Kettenatom, 2 Apexatome, 2 Ebenenatome a und 2 Ebenenatome b (**Bild 1.1.1**). Wir untersuchen jetzt, aus welchen atomaren Bestandteilen die 3 Polarisationsrichtungen bestehen. **Bild 6.3.3.1** zeigt die Polarisationsrichtung a. Der Peak bei der Fermikante besteht nur aus den Beiträgen der Ebenenatome in a-Richtung (Atome 3,4 im **Bild 1.1.1**).



**Bild 6.3.3.1** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge (Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

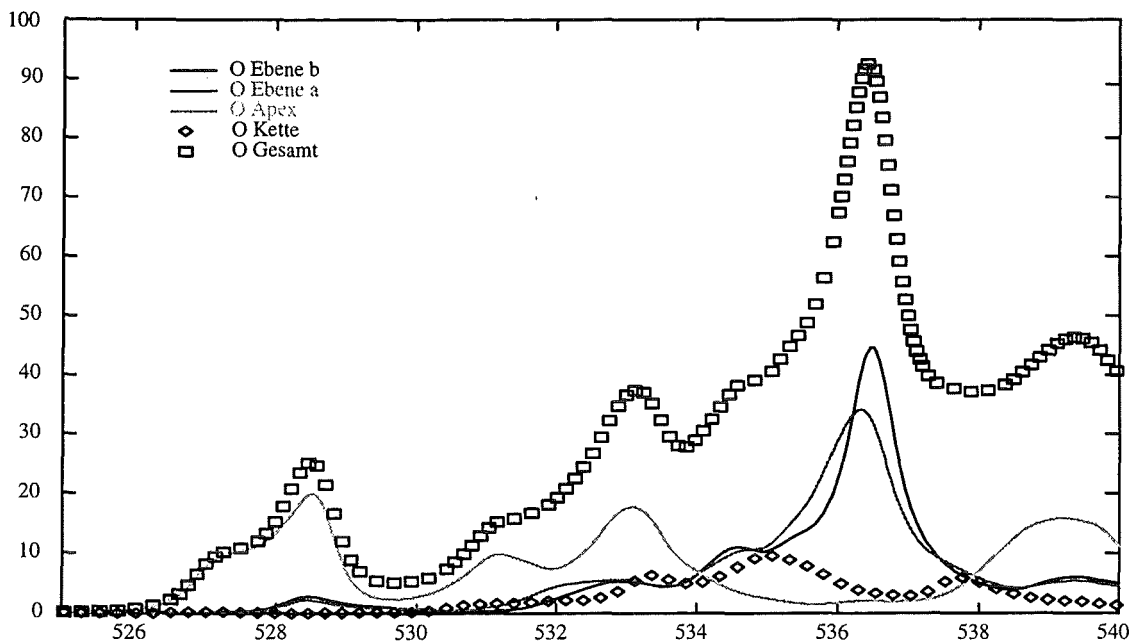
Beide Sauerstoff-Ebenen-a-Atome liefern aus Symmetriegründen das gleiche XAS-Bild. Dies gilt auch für die beiden Ebenen-b- und die Apex-Atome.



**Bild 6.3.3.2** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge (Polarisationsrichtung b, LMTO+SIC)  
Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.3.3.2** zeigt die b-Richtung. Der Peak bei der Fermikante besteht aus den Ebenenatomen in b-Richtung (Atome 1,2 im **Bild 1.1.1**) und aus der Kette (Atom 7 im **Bild 1.1.1**).

**Bild 6.3.3.3** zeigt die c-Richtung. Der Peak bei der Fermikante besteht nur aus den Apexatomen (Atome 5,6 im **Bild 1.1.1**).



**Bild 6.3.3.3** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge (Polarisationsrichtung c, LMTO+SIC)  
Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

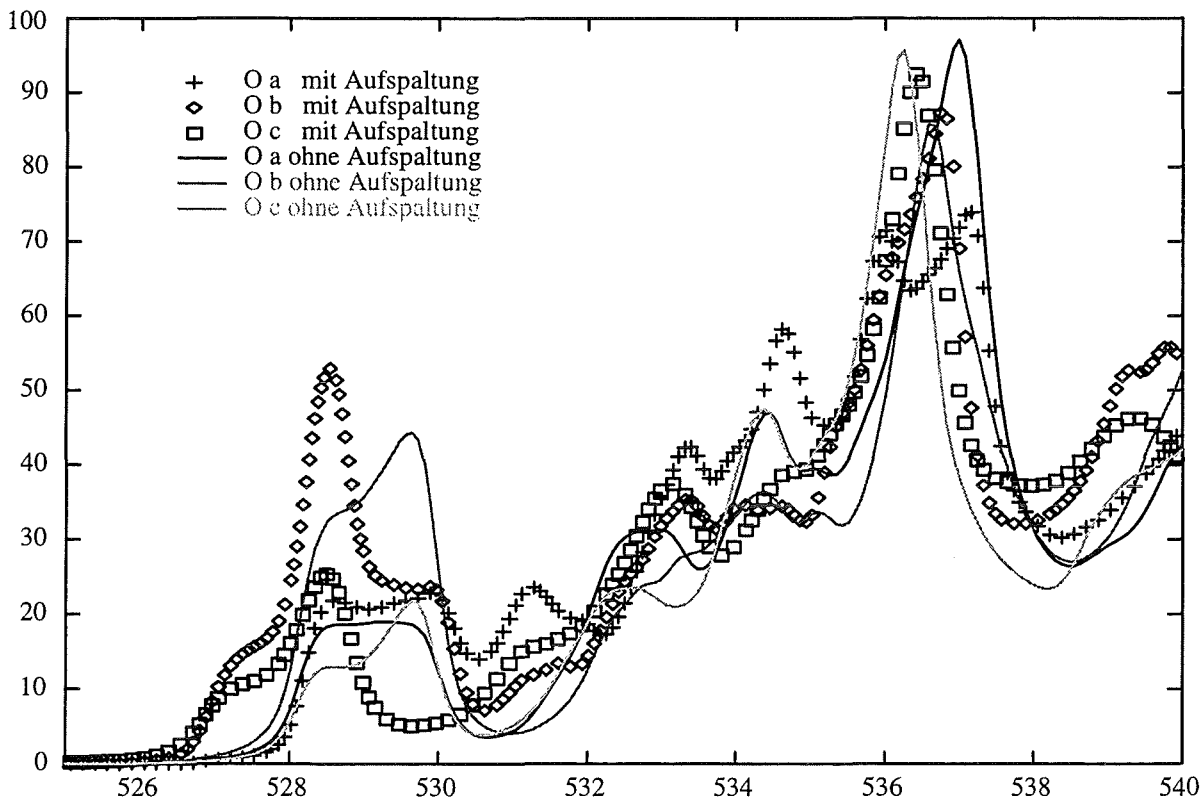


Mit der Verteilung der verschiedenen Sauerstoffatombeiträge können wir jetzt auch einfach die richtungsabhängige Höhe des Peaks bei der Fermikante erklären (**Bild 6.3.2.1**). Die a- und die c-Richtung bestehen aus je 2 Atombeiträgen und sind daher etwa gleichhoch, während die b-Richtung aus 3 Atombeiträgen besteht und deshalb höher ist.

### §6.3.4 Coreenergie-Aufspaltung, Untergrund und Verbreiterungen

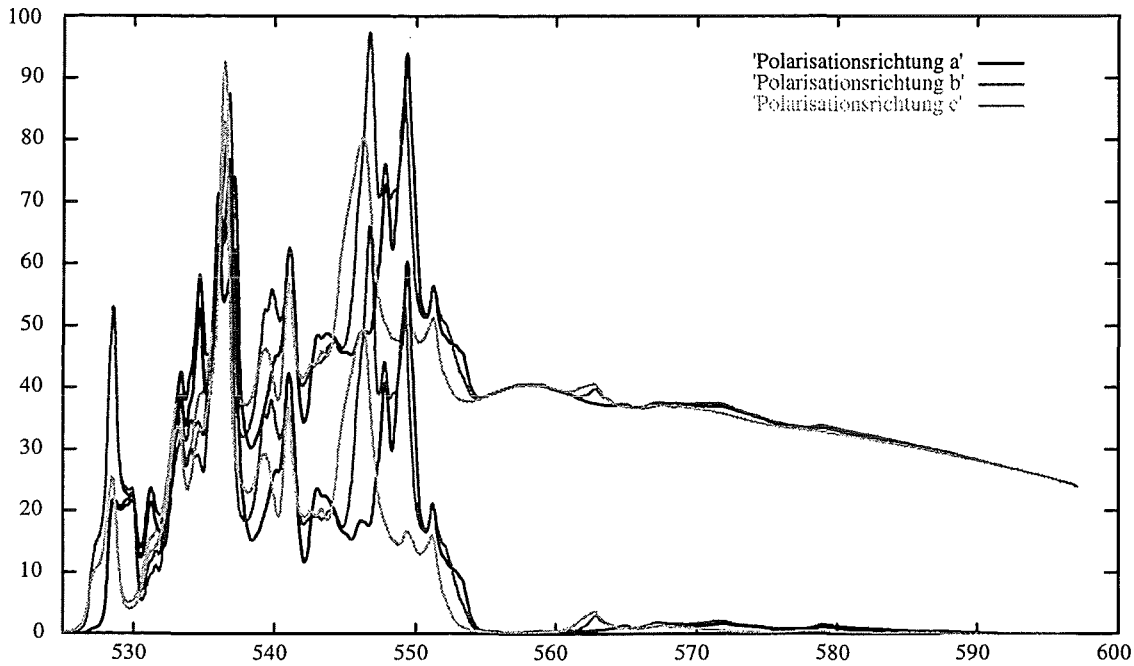
**Bild 6.3.4.1** zeigt die Sauerstoffkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung. **Bei der Sauerstoffkante hat die Coreenergie-Aufspaltung starke Auswirkungen auf die Kurvenform.**

Das Coreenergieniveau der O-Ebene-Atome liegt 1.34 eV tiefer als das der Apex- und Kettenatome (**Bild 6.3.3.2**).



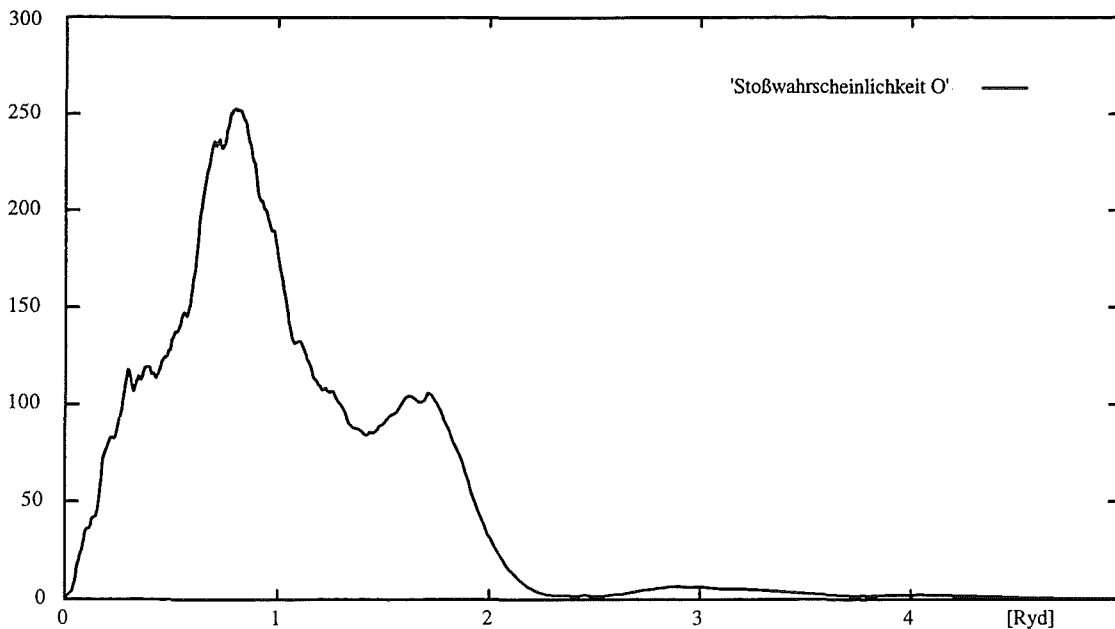
**Bild 6.3.4.1** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.3.4.2** zeigt die Wirkung der Untergrundrechnung.  
**Der Untergrund ist bereits ab 540 eV beträchtlich.**



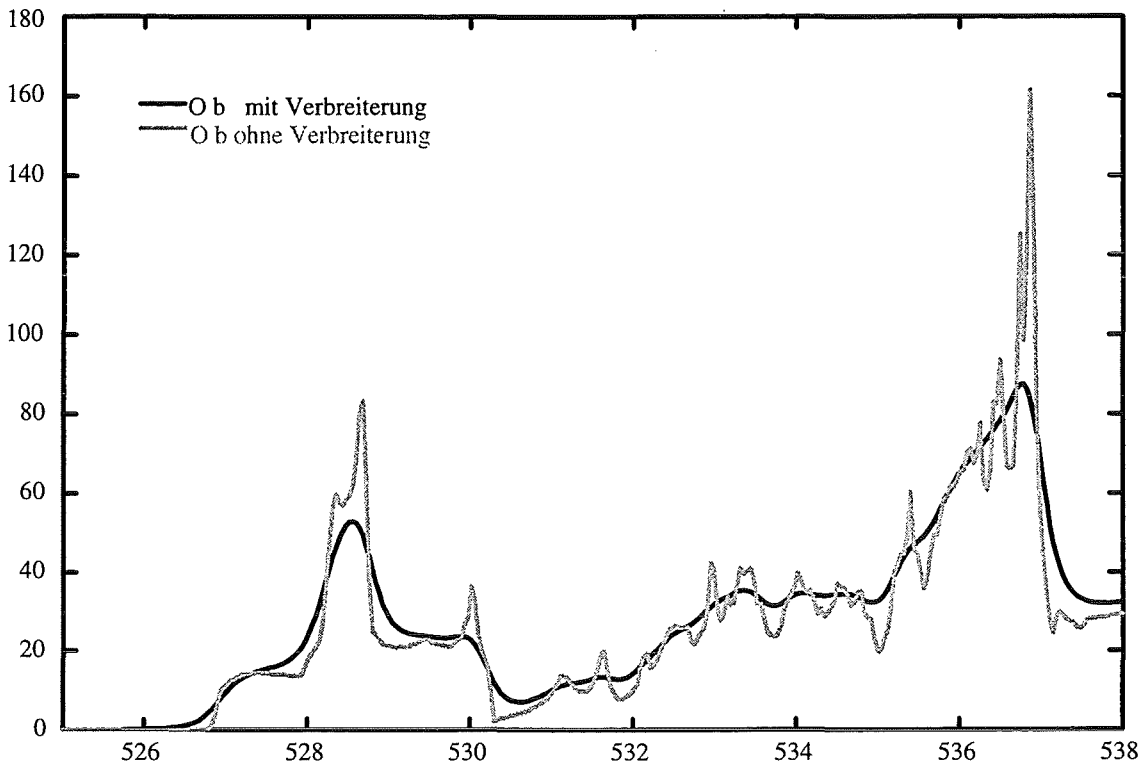
**Bild 6.3.4.2** YBCO-Sauerstoffkante, Vergleich mit und ohne Untergrund-Rechnung (LMTO+SIC)

**Bild 6.3.4.3** zeigt die Stoßwahrscheinlichkeit für die YBCO-Sauerstoffkante  
 (Berechnung siehe §2.8.3). Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß mehr  
 Energie als 2 Rydberg übertragen wird, ist sehr gering.



**Bild 6.3.4.3** YBCO, Stoßwahrscheinlichkeit Sauerstoff (LMTO+SIC)

**Bild 6.3.4.4** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterungen.

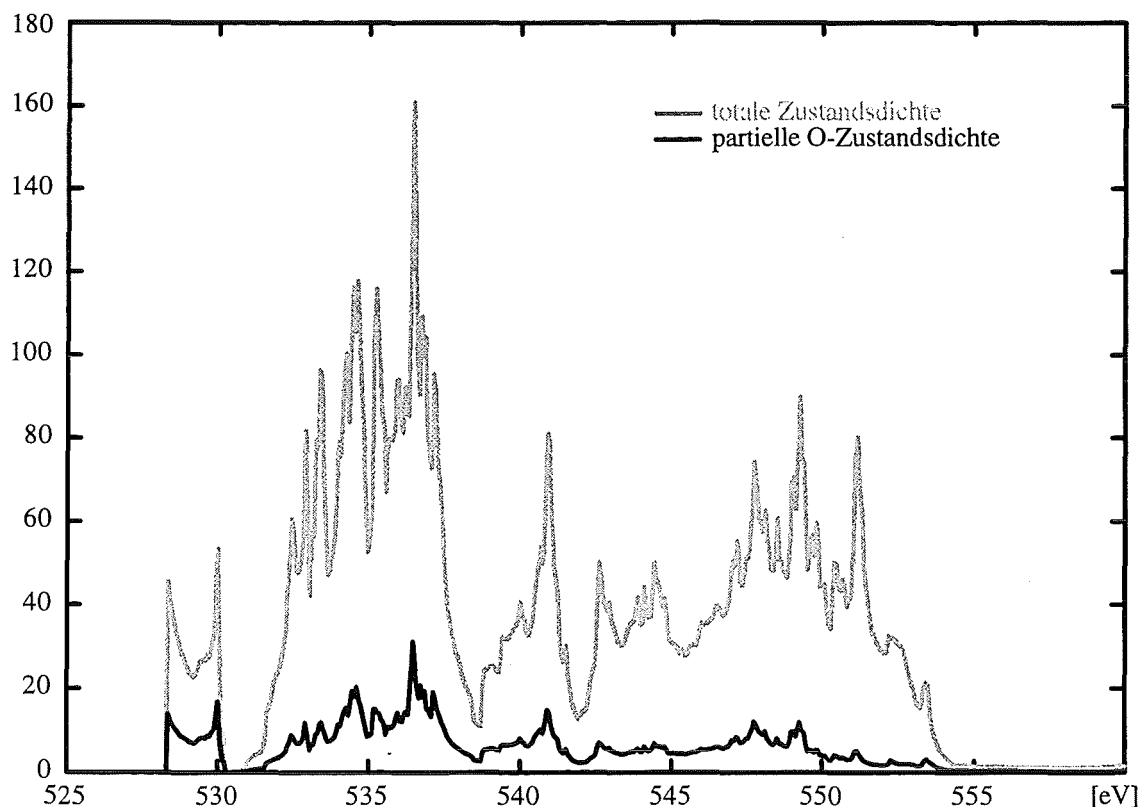


**Bild 6.3.4.4** Vergleich mit und ohne Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterung (LMTO+SIC)

Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist prop. zu  $\omega^{\frac{3}{2}}$  und für den Sauerstoffcan 0.25 eV. Der aus den Meßkurven bestimmte Wert der **Selbstenergieverbreiterung** ist 0.3-0.4 eV und damit **größer als die Monochromator-Auflösung**.

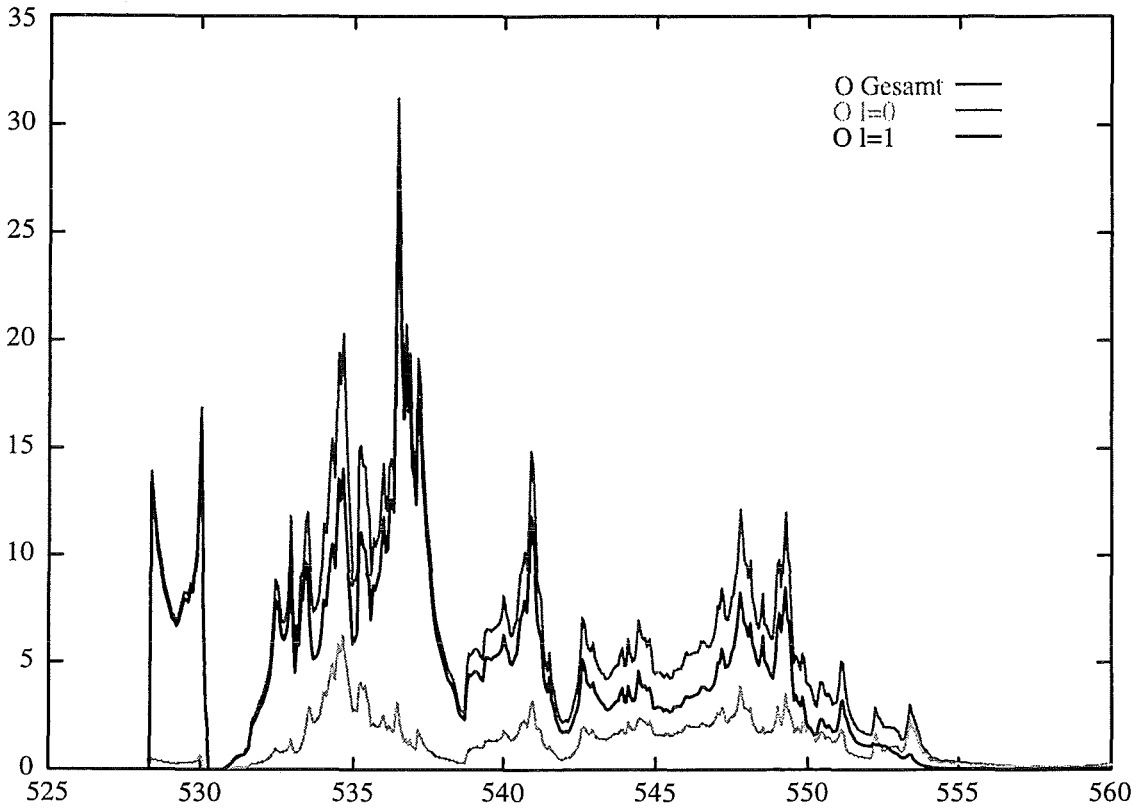
### §6.3.5 Zustandsdichte-Vergleich

Um die atomare Zusammensetzung in einer gemessenen XAS-Kurve zu ermitteln, wird in der Literatur oft die Meßkurve mit der Zustandsdichte des Materials verglichen. Aus der bekannten atomaren Zusammensetzung der Zustandsdichte wird dann auf die gesuchte atomare Zusammensetzung der XAS-Meßkurve geschlossen. Dieses Vorgehen liefert aber nur selten korrekte Resultate. Um mehr Informationen darüber zu erhalten, in welchen Fällen ein solcher Vergleich sinnvoll ist, führen wir in diesem Kapitel einen Vergleich zwischen Zustandsdichten und XAS-Rechnungen durch. Um dies zu erleichtern, geben wir die Zustandsdichte in eV an und verschieben sie noch um +531.2 eV. In §2.1 sagten wir, daß die XAS-Kurven nicht durch die totale unbesetzte Zustandsdichte, sondern durch die partielle Zustandsdichte am Ort des absorbierenden Atoms bestimmt werden. In  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sind sich die totale unbesetzte Zustandsdichte und die partielle Zustandsdichte am Sauerstoffatom sehr ähnlich (**Bild 6.3.5.1**). Am Kupferatom (§6.6.4) ist dies nicht der Fall.



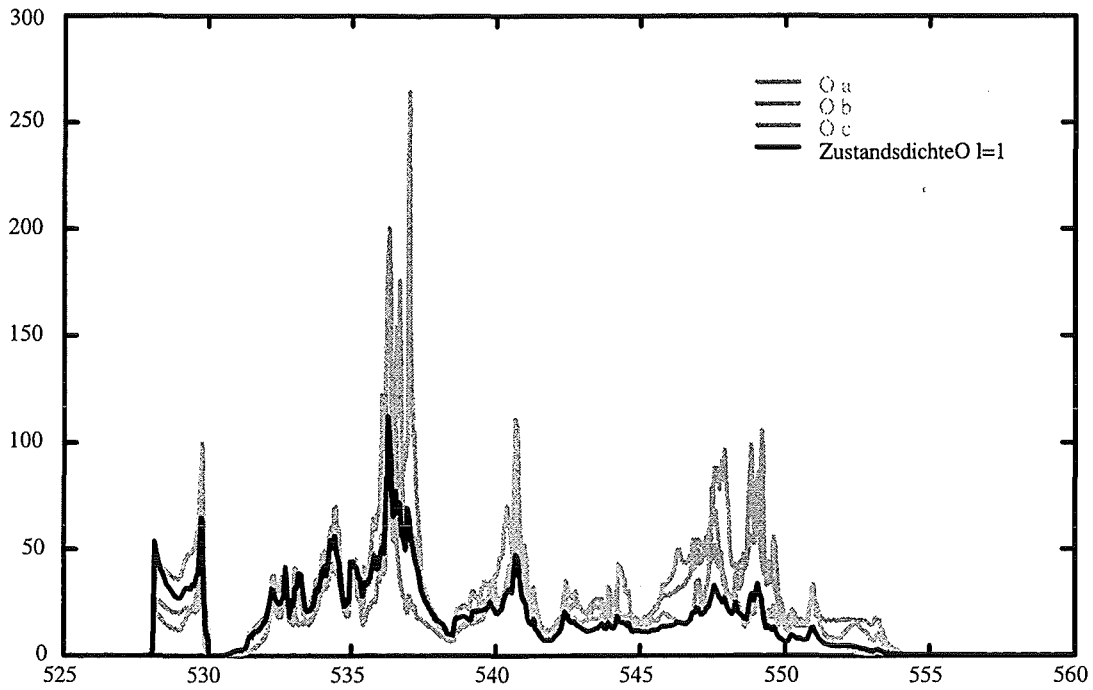
**Bild 6.3.5.1** YBCO: Vergleich der totalen Zustandsdichte mit der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

Die Sauerstoff-Zustandsdichte besteht im dargestellten Energiebereich fast nur aus dem p-Anteil (**Bild 6.3.5.2**).

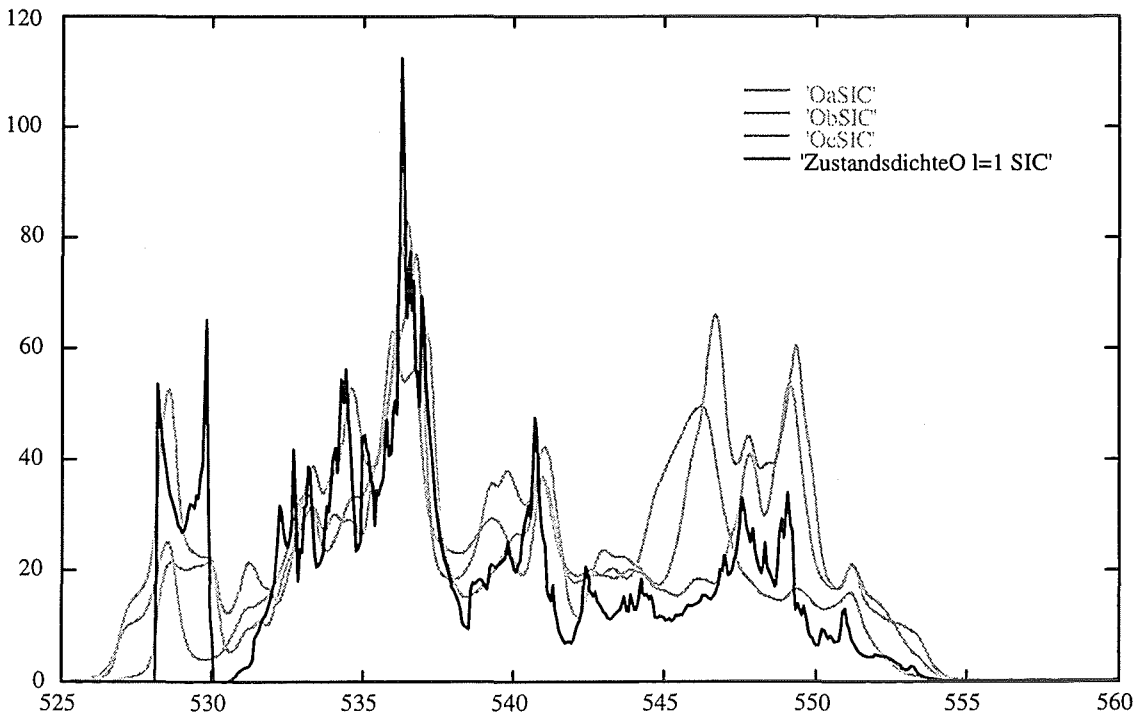


**Bild 6.3.5.2** YBCO: Drehimpulsbeiträge der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

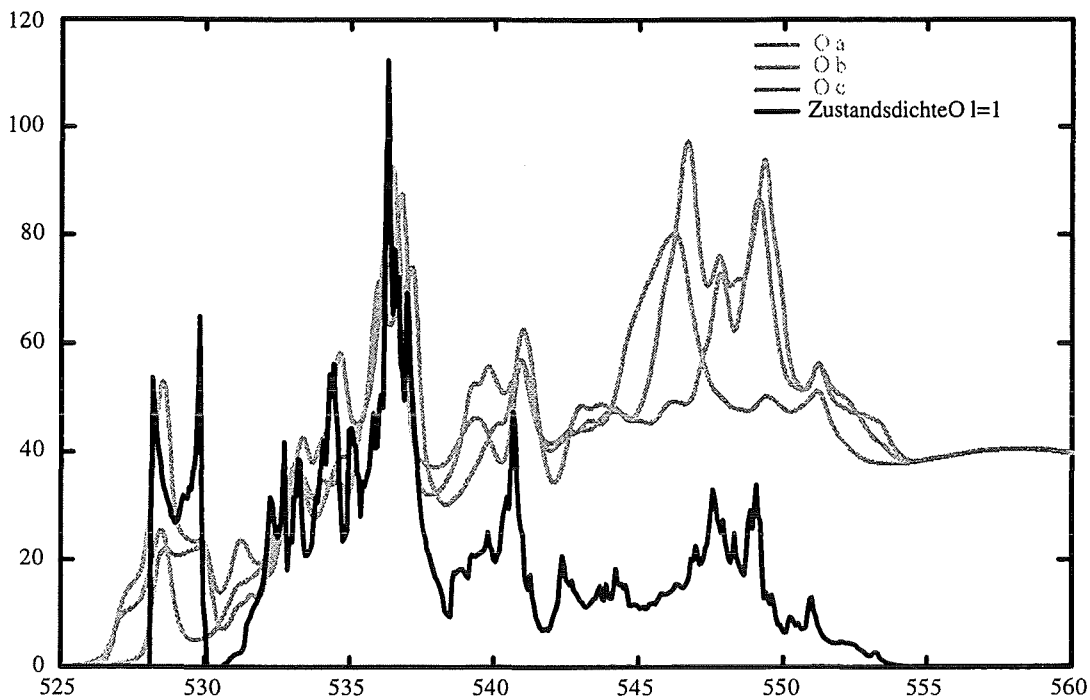
Dennoch sehen XAS- und Zustandsdichtebilder deutlich verschieden aus.



**Bild 6.3.5.3** Vergleich der XAS-Rechnung mit der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC). XAS-Rechnung ohne Coreenergie-Aufspaltung, ohne Selbstenergieverbreiterung und ohne Untergrund. Die Übereinstimmung ist gut.



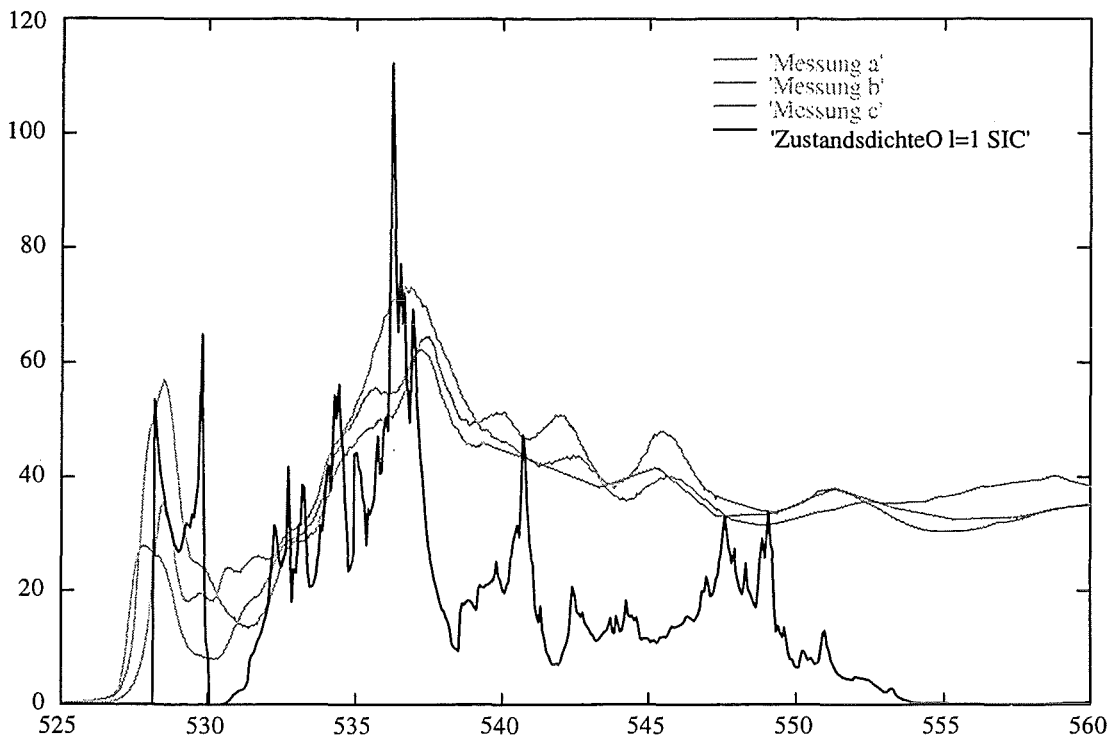
**Bild 6.3.5.4** Vergleich der XAS-Rechnung mit partieller Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC). XAS-Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, mit Selbstenergieverbreiterung und ohne Untergrund. Mittlere Übereinstimmung.



**Bild 6.3.5.5** Vergleich der XAS-Rechnung mit der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC).  
 XAS-Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Selbstenergie und Untergrund.  
 Die Übereinstimmung ist nur noch mäßig.

Im **Bild 6.3.5.3** ist die Übereinstimmung trotz der durch die Matrixelemente verursachten Polarisationsrichtungsabhängigkeit noch gut, im **Bild 6.3.5.4** schon schlechter und im **Bild 6.3.5.5** schließlich nur noch mäßig. Die Gründe hierfür sind vor allem der Untergrund und die Coreenergie-Aufspaltung, denn die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie verbreitern nur die Kurven.

**Bild 6.3.5.6** zeigt den Vergleich zum Experiment.



**Bild 6.3.5.6** Vergleich der XAS-Messung mit der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO+SIC)  
Es ist schwierig aus XAS-Messungen partielle Zustandsdichten zu erhalten.

**Bild 6.3.5.5** zeigt was zu beachten ist, wenn man aus XAS-Messungen auf Zustandsdichten schließen will. Zunächst ist der Untergrund aus den Meßkurven zu entfernen. Dann müßte man die Coreenergie-Aufspaltung durch Verschieben der Kurven aufheben, was ohne genaue Kenntnis über die Größe der Aufspaltung nicht möglich ist. Schließlich verbleibt noch das Problem der Abhängigkeit der Kurven von der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Röntgenlichts.

Da die Coreenergie-Aufspaltung erheblichen Anteil an der Form der Meßkurven hat, ist der Vergleich von XAS-Messungen mit Zustandsdichten nur bei kleiner Coreenergie-Aufspaltung sinnvoll.

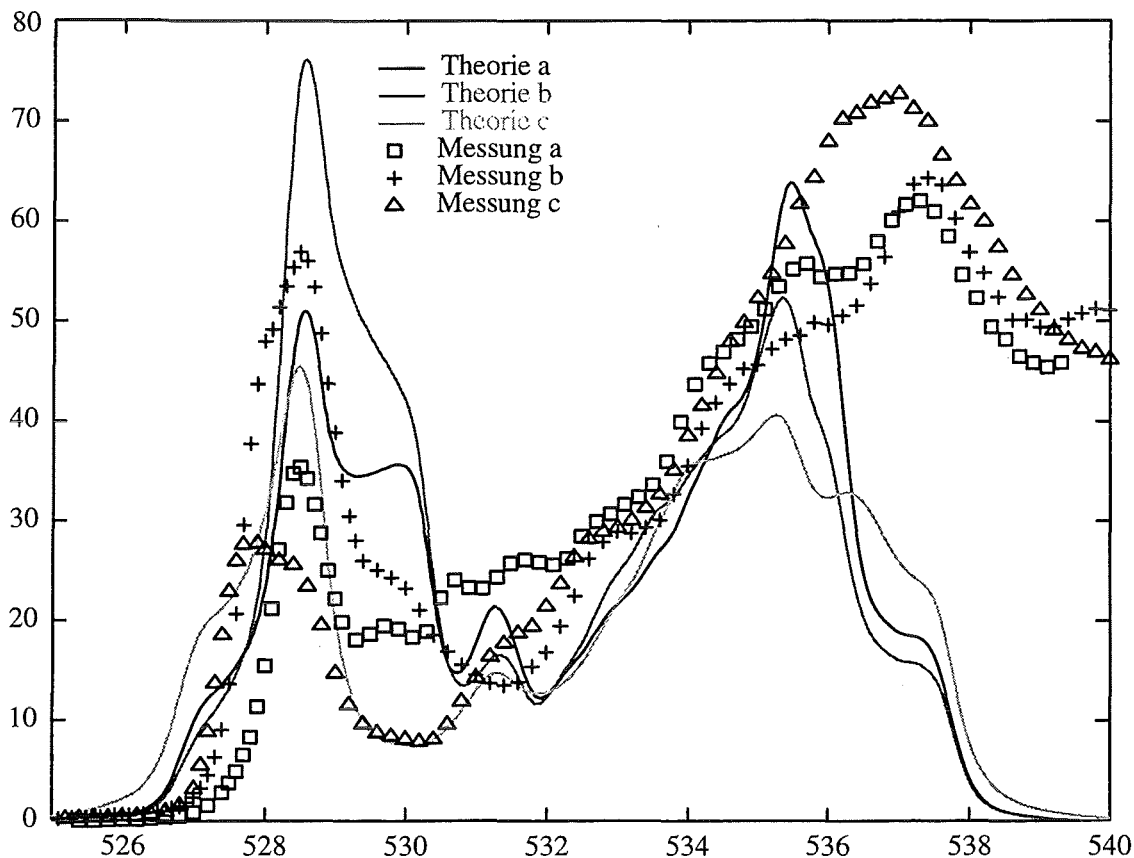


## §6.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Sauerstoffscan (LMTO)

Die Entwicklung der Sauerstoffscans verläuft für die LMTO-Daten genauso wie bei den LMTO+SIC-Daten in §6.3.1, d. h. die theoretischen Kurven werden um 18.3 eV verschoben (LMTO ergibt eine um 2.3 eV andere Fermienergie als LMTO+SIC), durch die Monochromator-Auflösung und der Selbstenergie verbreitert und schließlich mit der Coreenergie-Aufspaltung versehen (Die Ebenen-Sauerstoff-Atome liegen um 1.4 eV tiefer als die Apex- und Ketten-Sauerstoff-Atome). Eine Untergrundrechnung war nicht möglich, da die von uns verwendeten LMTO-Daten nur bis 10 eV über die Fermienergie reichen (**Bild 6.4.1.1**). Für die Untergrundrechnung müßten sie mindestens bis 50 eV oberhalb der Fermienergie verfügbar sein.

### §6.4.1 Der vollständige Sauerstoffscan

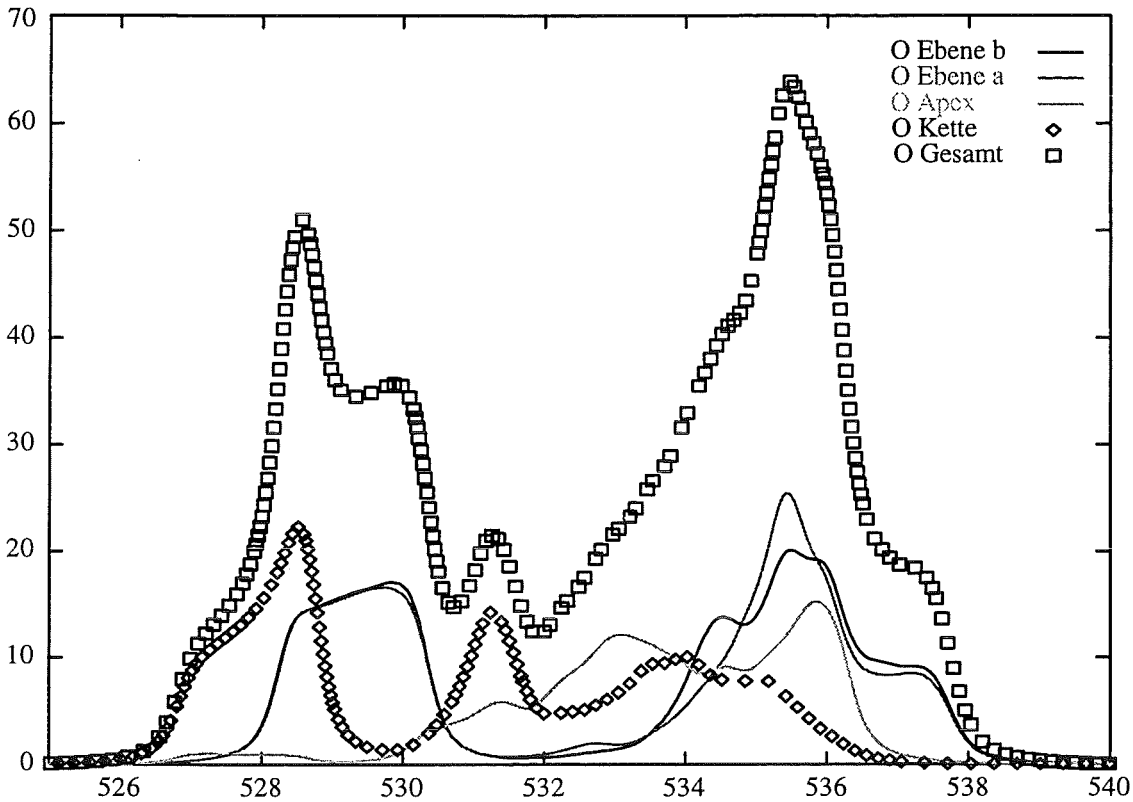
**Bild 6.4.1.1** zeigt unsere vollständigste XAS-Rechnung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sauerstoffkante (LMTO). In dieser Rechnung sind Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie berücksichtigt. Die uns zur Verfügung stehenden LMTO-Daten reichen bis ca. 10eV oberhalb der Fermienergie, deshalb können wir über den Kurvenverlauf oberhalb dieser Energie keine Aussage treffen. In **Bild 6.4.1.1** hat der Abfall der LMTO-Kurven also keine physikalische Bedeutung.



**Bild 6.4.1.1** YBCO: Vergleich Experiment-Theorie (LMTO)  
Theorie mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

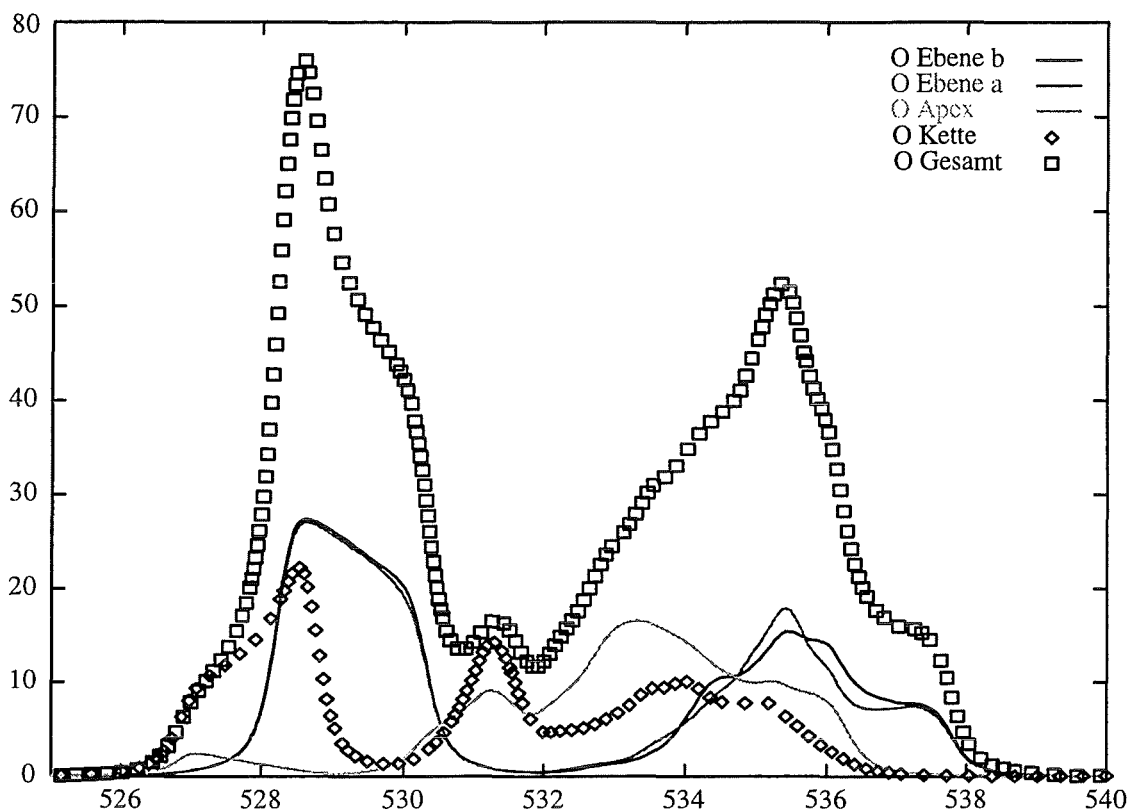
### §6.4.2 Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff-Atome

Wir untersuchen jetzt, aus welchen atomaren Bestandteilen die XAS-Spektren der 3 Polarisationsrichtungen bestehen. **Bild 6.4.2.1** zeigt die Polarisationsrichtung a. Der Peak bei der Fermikante besteht aus der Kette (Atom 7 im **Bild 1.1.1**) und den Ebenenatomen (Atome 1-4 im **Bild 1.1.1**).



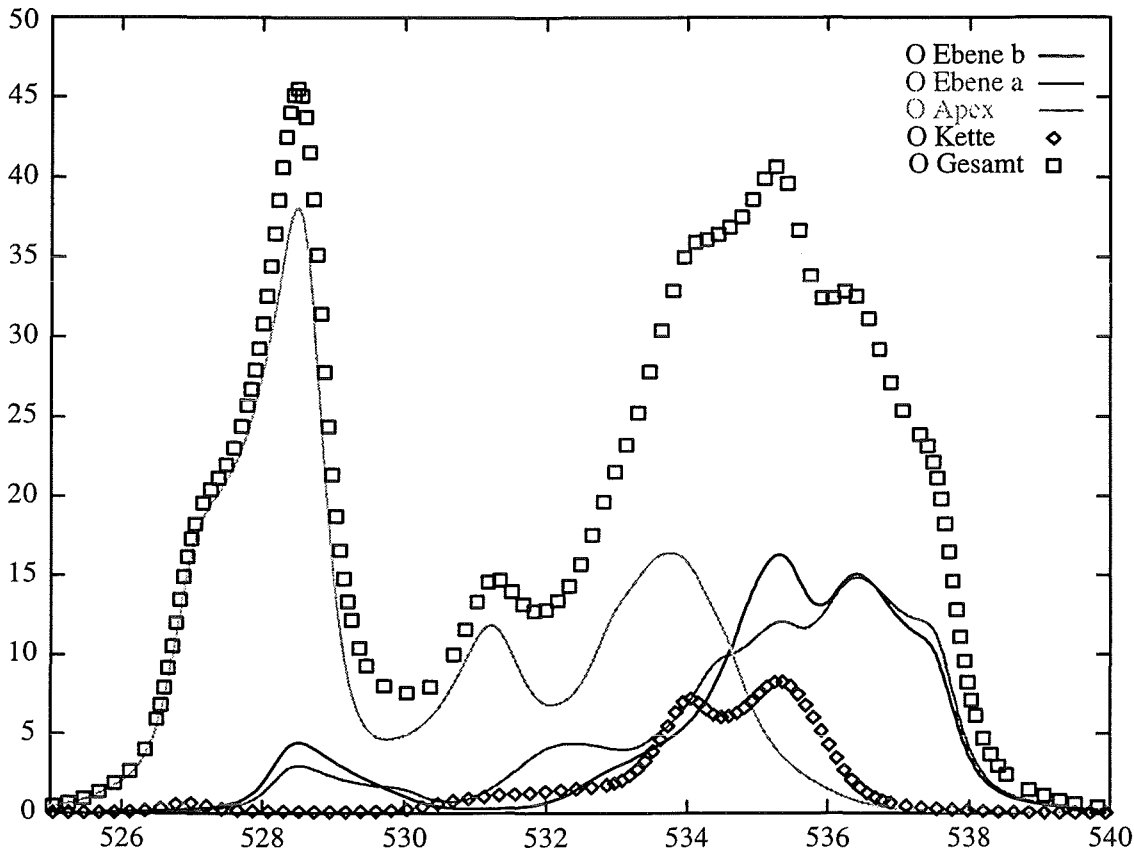
**Bild 6.4.2.1** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge, Polarisationsrichtung a (LMTO)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.4.2.2** zeigt die b-Richtung. Der Peak bei der Fermikante besteht aus der Kette und den Ebenenatomen.



**Bild 6.4.2.2** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge, Polarisationsrichtung b (LMTO)  
Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.4.2.3** zeigt die Polarisationsrichtung c. Der Peak bei der Fermikante besteht aus den Apexatomen (Atome 5,6 im **Bild 1.1.1**).

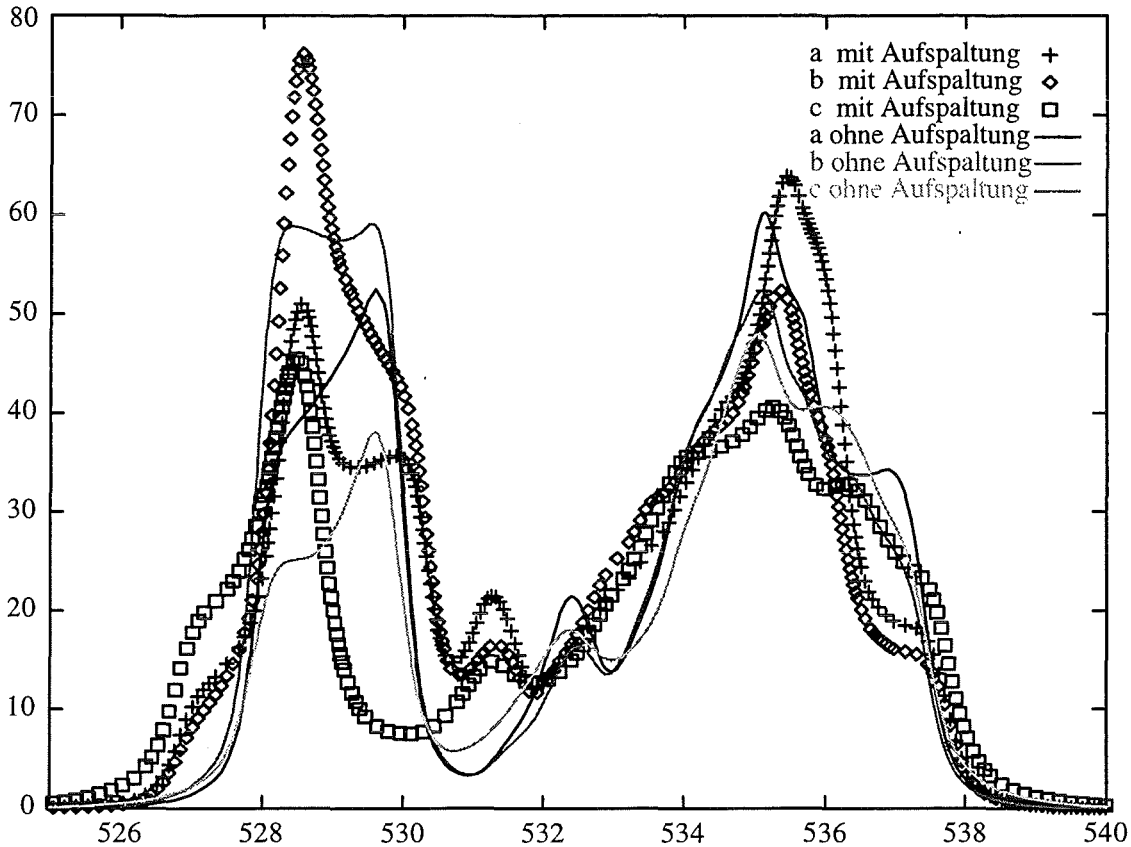


**Bild 6.4.2.3** Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge, Polarisationsrichtung c (LMTO)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Im Gegensatz zur XAS-Rechnung mit LMTO+SIC-Daten liefern die 4 Sauerstoff-Ebenenatome bei der XAS-Rechnung mit LMTO-Daten alle ungefähr gleiche Beiträge zu den XAS-Kurven. Auch in den Beiträgen der Kette unterscheiden sich die beiden Rechnungen: Bei der LMTO+SIC-Rechnung liefert das Kettensauerstoffatom nur nennenswerte Beiträge zu XAS-Kurven mit in b-Richtung polarisiertem Röntgenlicht, wogegen bei der LMTO-Rechnung das Kettensauerstoffatom nennenswerte Beiträge in den Polarisationsrichtungen a und b liefert.

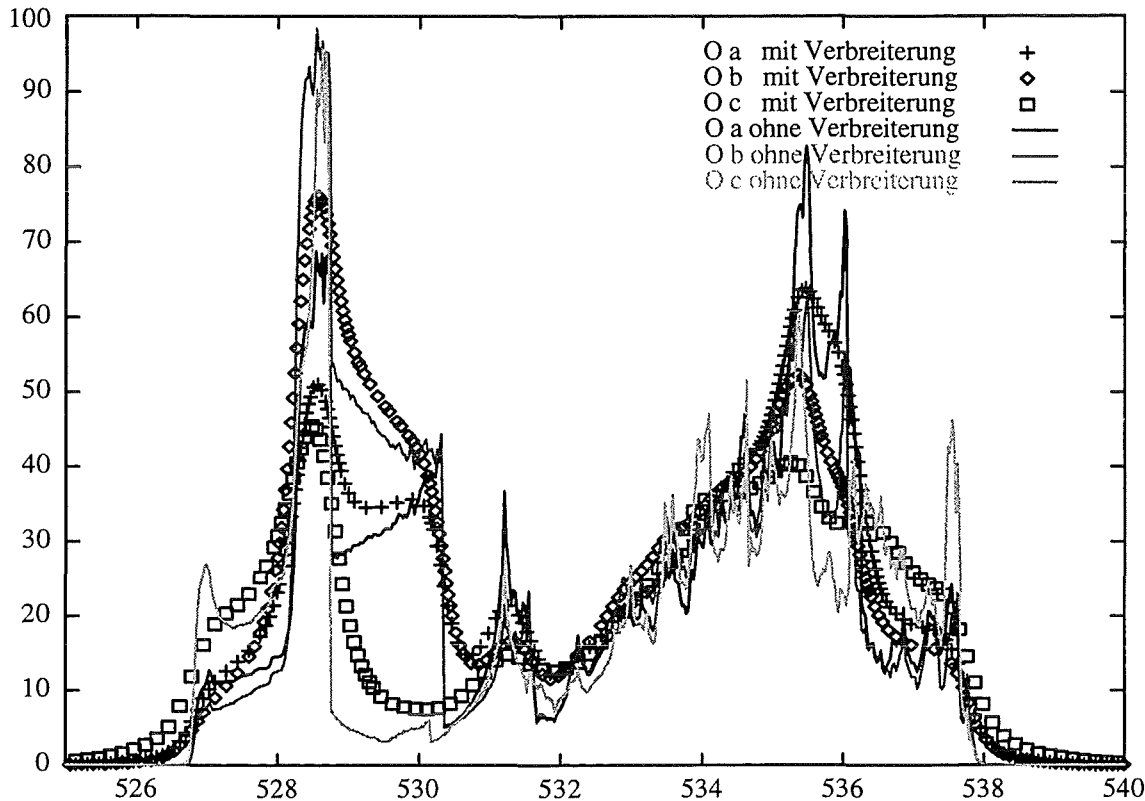
### §6.4.3 Coreenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen

**Bild 6.4.3.1** zeigt die Sauerstoffkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung. Bei der Sauerstoffkante hat die Coreenergie-Aufspaltung starke Auswirkungen auf die Kurvenform. Das Coreenergieniveau der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegt 1.4 eV tiefer als das der Apex- und Kettenatome (**Bild 6.4.2.1**).



**Bild 6.4.3.1** YBCO-Sauerstoffkante: Vergleich mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung (LMTO)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.4.3.2** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterungen. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist für den Sauerstoffscan 0.25 eV. Die Selbstenergieverbreiterung beträgt 0.4-0.5 eV und ist damit stärker als die Monochromator-Auflösung.



**Bild 6.4.3.2** Vergleich mit und ohne Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterung (LMTO)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung

### §6.4.4 Zustandsdichte-Vergleich

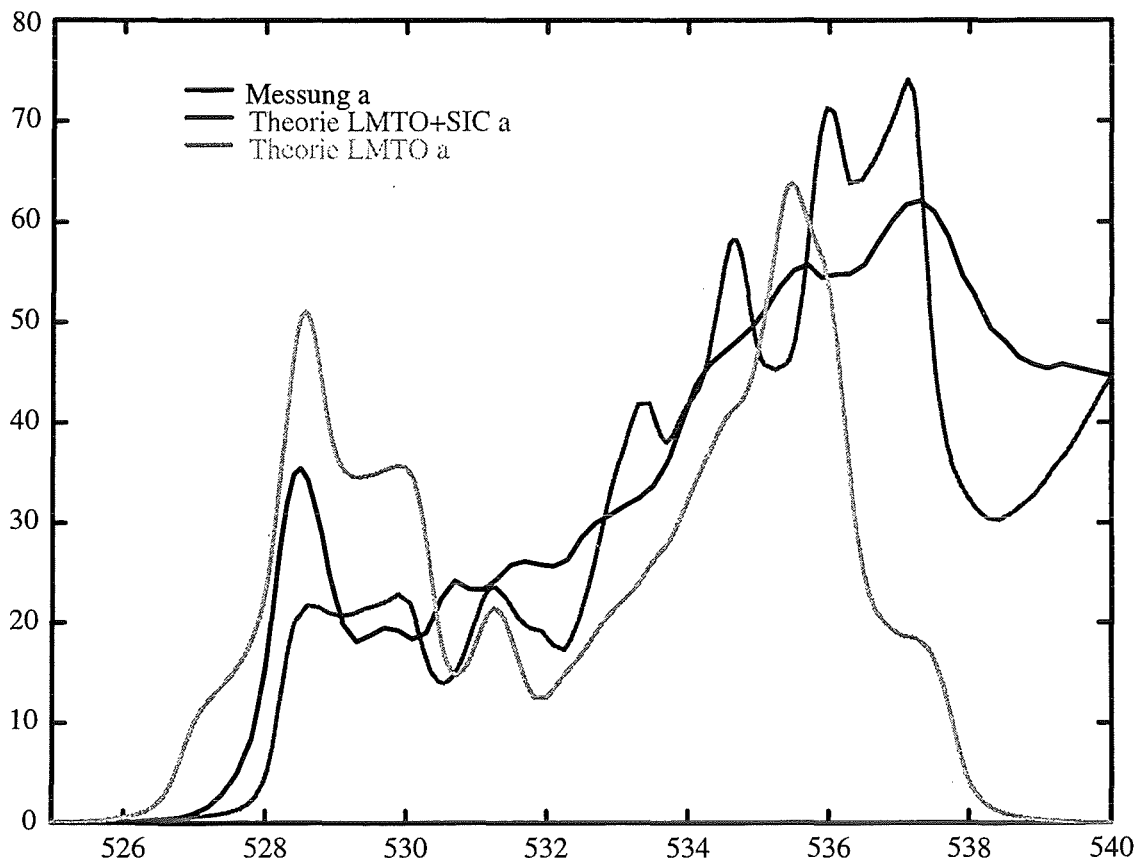
Die LMTO-Zustandsdichten unterscheiden sich nicht stark von den LMTO+SIC-Zustandsdichten in §6.3.5. Die totale unbesetzte Zustandsdichte und die partielle Zustandsdichte am Sauerstoffatom sind wieder sehr ähnlich. Die Sauerstoff-Zustandsdichte besteht fast nur aus dem p Anteil.

Wieder sehen XAS- und Zustandsdichtekurven deutlich verschieden aus. Die Gründe hierfür sind wieder vor allem der Untergrund und die Corenergie-Aufspaltung. Die Monochromator-Auflösung und der Imaginärteil der Selbstenergie verbreitern nur die Kurven.

## §6.5 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Sauerstoffscan, Vergleich LMTO - LMTO+SIC

### §6.5.1 Vergleich der Sauerstoffscans

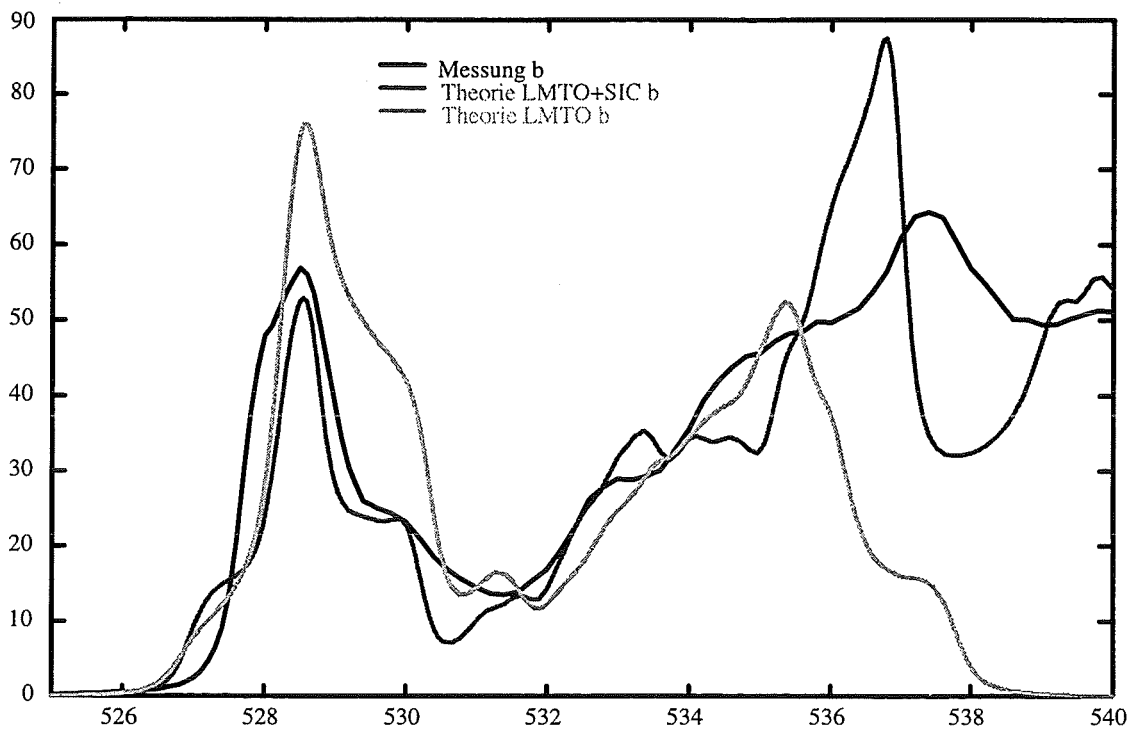
Wir vergleichen für jede Polarisationsrichtung die Messung mit LMTO und LMTO+SIC (**Bilder 6.5.1.1-6.5.1.3**). Der Peak bei der Fermienergie ist in allen 3 Polarisationsrichtungen bei LMTO höher als bei LMTO+SIC.



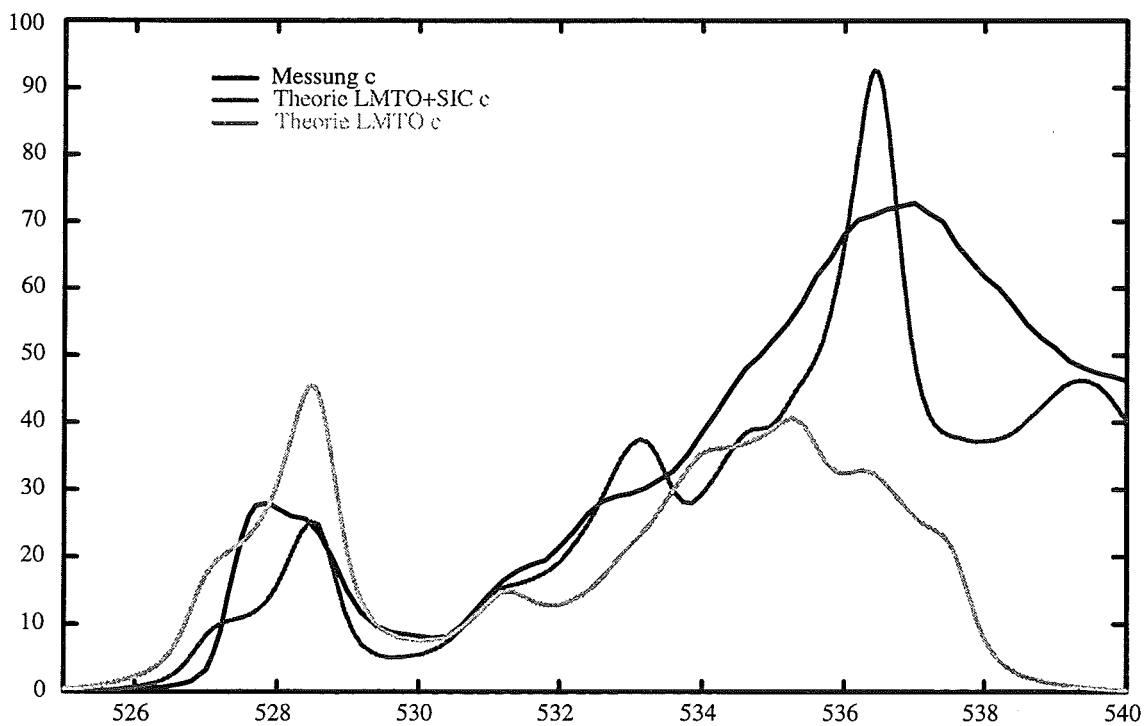
**Bild 6.5.1.1** YBCO-Sauerstoffkante, Polarisationsrichtung a  
Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

In den **Bildern 6.5.1.1-6.5.1.3** liefern beide Bandstrukturmethoden etwa gleich viele Übereinstimmungen mit dem Experiment. Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoff-Atome ist jedoch bei LMTO+SIC (§6.3.3) physikalisch sinnvoller als bei LMTO (§6.4.2). Es ist interessant, daß beide Bandstrukturmethoden trotz deutlicher Unterschiede in den Beiträgen der einzelnen Atome doch etwa gleiche Gesamtkurven ergeben.





**Bild 6.5.1.2** YBCO-Sauerstoffkante, Polarisationsrichtung b  
 Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
 Theorie mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

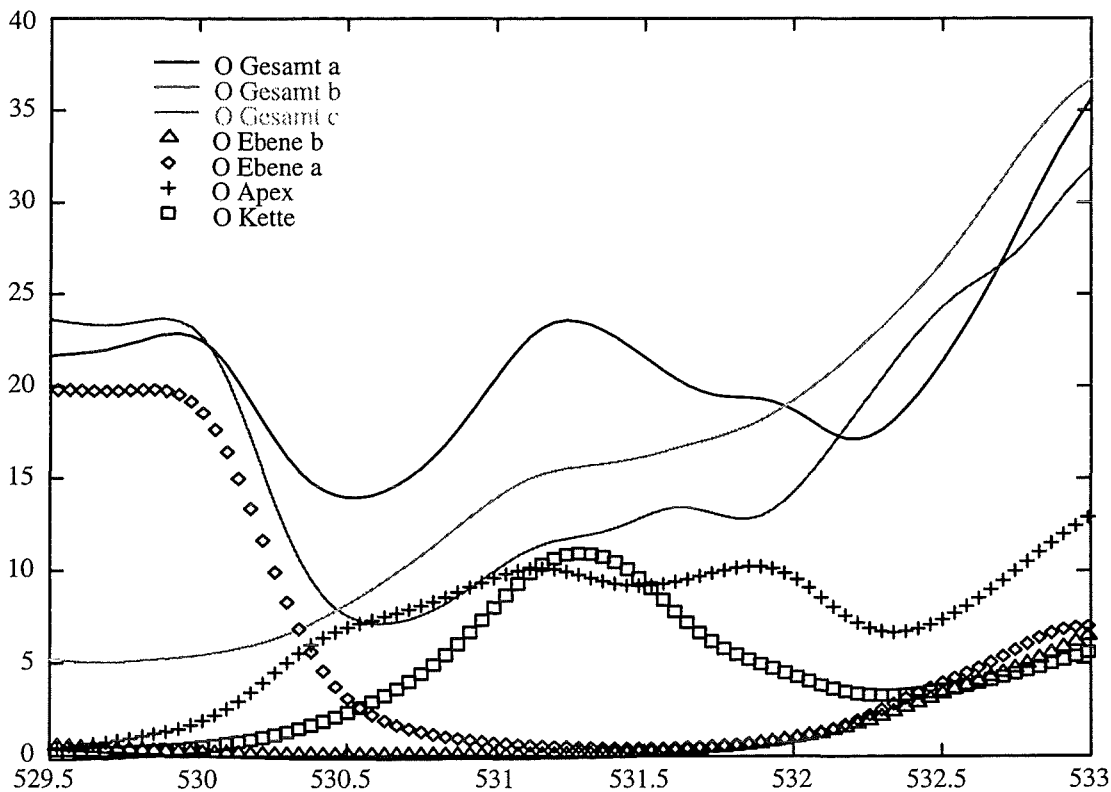


**Bild 6.5.1.3** YBCO-Sauerstoffkante, Polarisationsrichtung c  
 Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
 Theorie mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

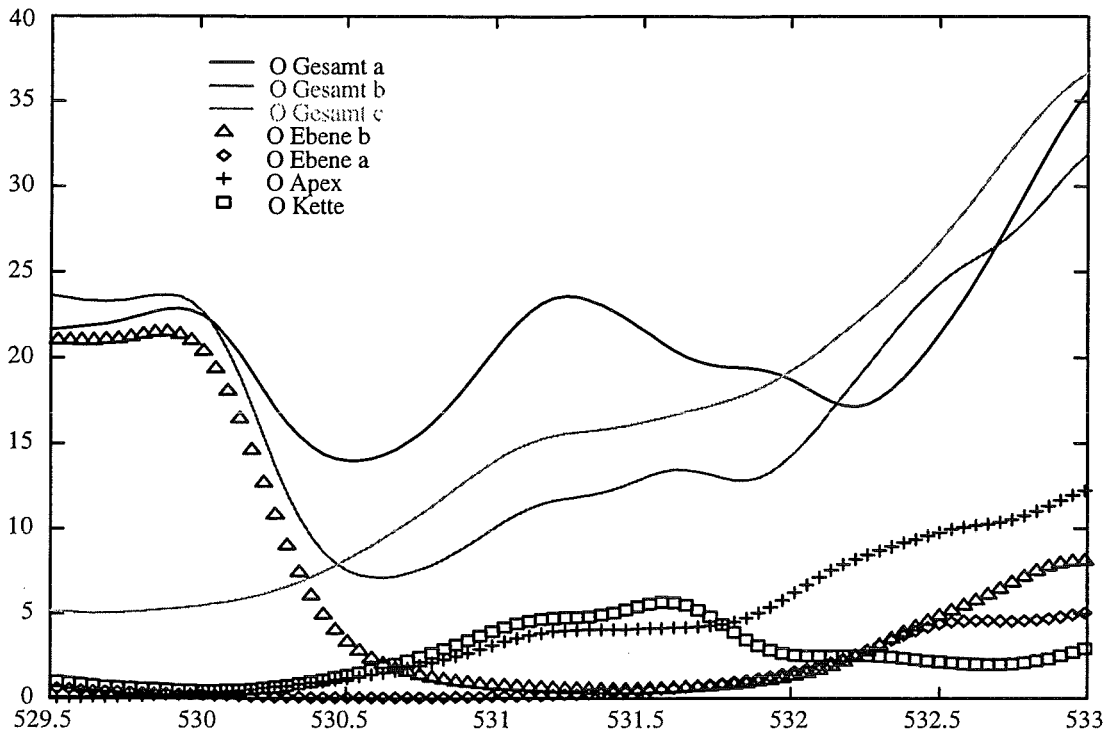
## §6.5.2 Die aufgefüllte Bandlücke

In den experimentellen XAS-Kurven (**Bild 3.7.1**) ist im Energiebereich 530.3-532.6 eV die a-Richtung höher als die b bzw. c Richtung. LMTO+SIC beschreibt diesen Bereich korrekt (**Bild 6.3.2.1**), LMTO nicht (**Bild 6.4.1.1**). Daher verwenden wir bei der Analyse dieses Bereichs LMTO+SIC-Daten. Wie man an den **Bildern 6.5.2.1-6.5.2.3** erkennt, ist der Grund für die erhöhte a-Richtung nicht die Kette allein, sondern Kette und Apex sind in a-Richtung höher als in der b-Richtung. In der c-Richtung ist der Apex-Beitrag zwar hoch, dafür ist der Kette-Beitrag aber vernachlässigbar. Die Ebenenatome liefern in diesem Bereich keine nennenswerten Beiträge.

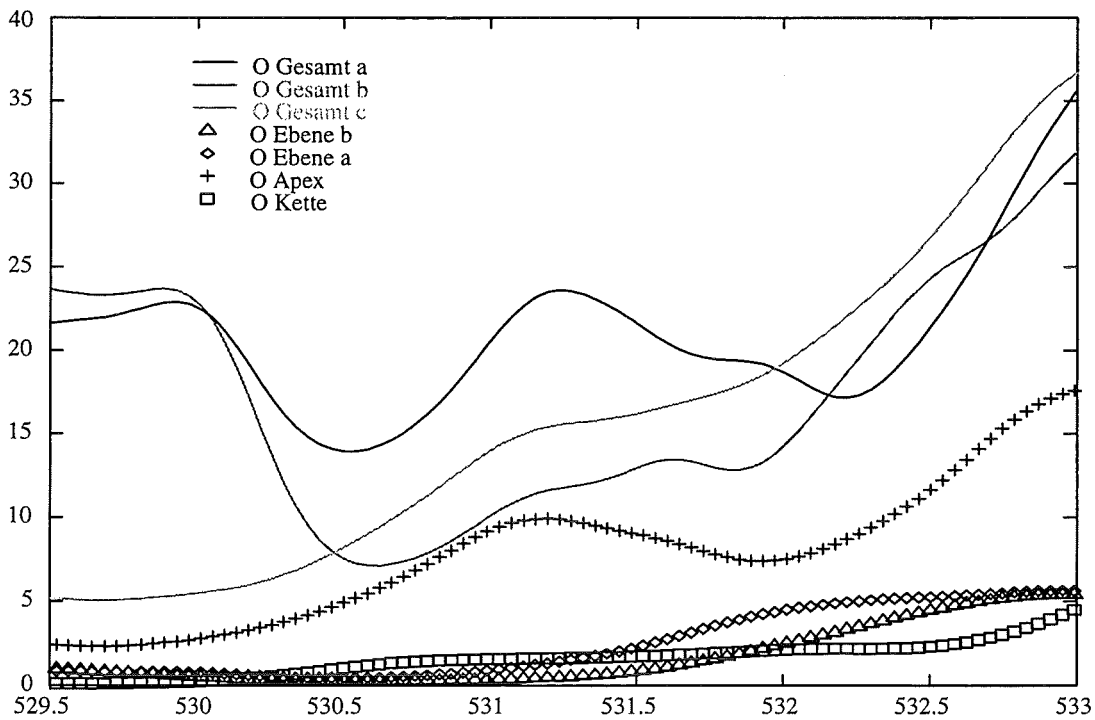
Zum besseren Vergleich der **Bilder 6.5.2.1 bis 6.5.2.3** sind in jedem Bild die XAS-Gesamtkurven aller Polarisationsrichtungen eingezeichnet.



**Bild 6.5.2.1** YBCO-Sauerstoffkante: Die aufgefüllte Bandlücke, Polarisationsrichtung a (LMTO+SIC) Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 6.5.2.2** YBCO-Sauerstoffkante: Die aufgefüllte Bandlücke, Polarisationsrichtung b (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



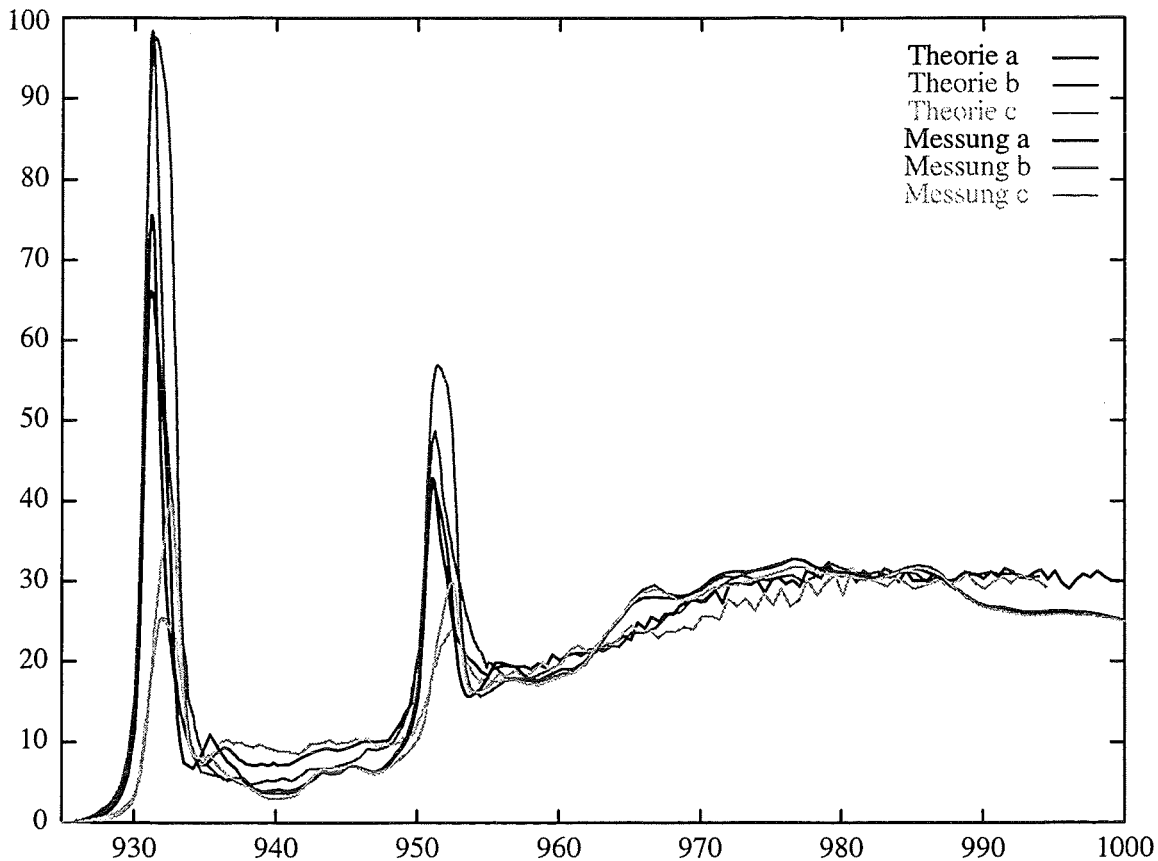
**Bild 6.5.2.3** YBCO-Sauerstoffkante: Die aufgefüllte Bandlücke, Polarisationsrichtung c (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

## §6.6 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Kupferscan (LMTO+SIC)

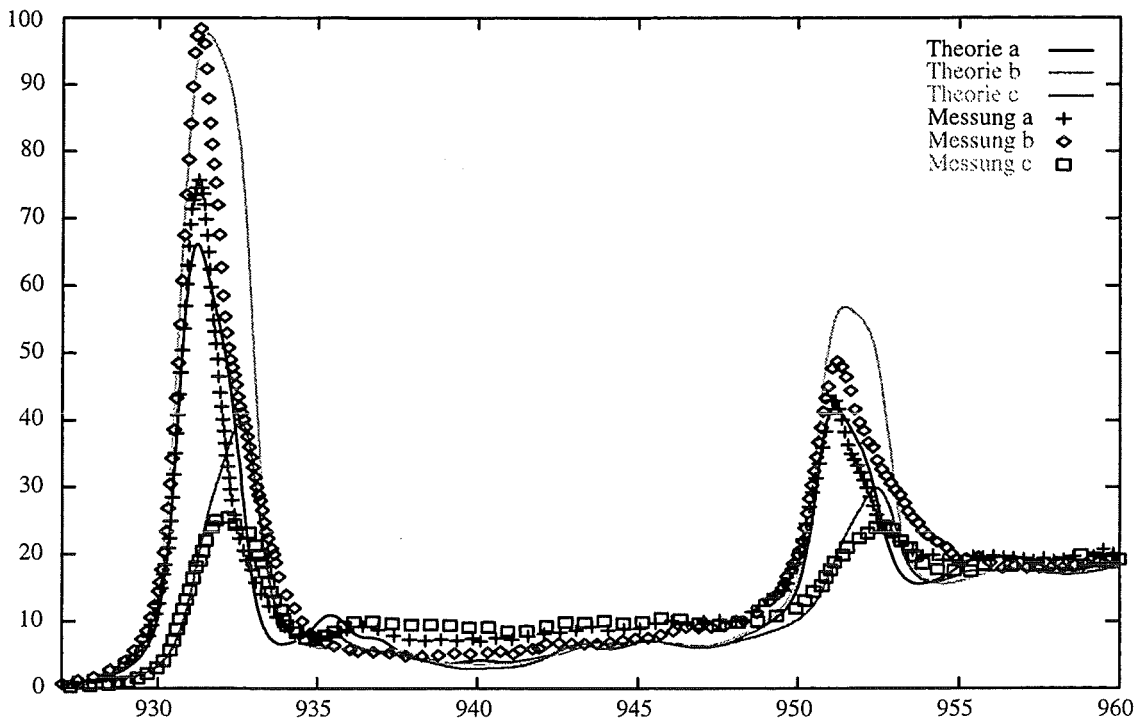
Die Erzeugung des vollständigen Kupferscans verläuft analog zu der des Sauerstoffscans in §6.3.1, d. h. die theoretischen Kurven werden um 16.05 eV verschoben und mit der Monochromator-Auflösung und der Selbstenergie gefaltet. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist prop. zu  $\omega^{\frac{3}{2}}$  und daher für den Kupferscan 0,5 eV. Die Selbstenergie ergibt sich aus der Verschmierung der Meßkurven zu 0,7-1,0 eV. Das Coreenergieniveau der Cu-Ketten-Atome liegt 0,45 eV tiefer als das der Cu-Ebenen-Atome. Mit dieser Coreenergie-Aufspaltung und der Untergrundrechnung erhält man den vollständigen Kupferscan.

### §6.6.1 Der vollständige Kupferscan

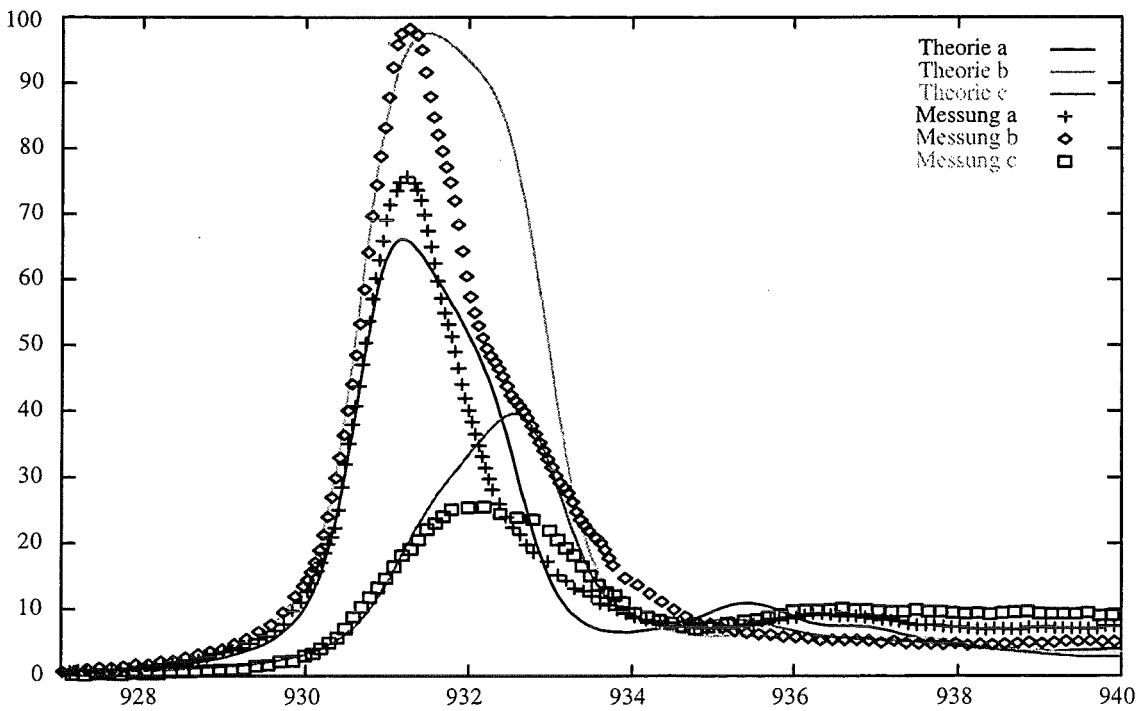
Die **Bilder 6.6.1.1 und 6.6.1.2** zeigen unsere vollständigste XAS-Rechnung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kupferkante (LMTO+SIC). Der Untergrund wird durch unser einfaches Untergrund-Modell ausgezeichnet beschrieben. Deutlicher sieht man die Richtungsabhängigkeiten, wenn man sich auf das Coreniveau  $2p_{3/2}$  beschränkt (**Bild 6.6.1.3**). Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist insgesamt sehr gut.



**Bild 6.6.1.1** YBCO-Kupferkante: Vergleich Messung - Theorie (LMTO+SIC)  
Theorie mit Untergrund, Coreenergie-Aufspaltung und Selbstenergie



**Bild 6.6.1.2** YBCO-Kupferkante: Vergleich Messung - Theorie (LMTO+SIC)  
 Theorie mit Untergrund, Corenergie-Aufspaltung und Selbstenergie  
 Die Cu2p3/2-Kupferkante ist höher als die Cu2p1/2-Absorptionskante.  
 Der Grund ist die größere Multiplizität des Cu2p3/2-Coreniveaus

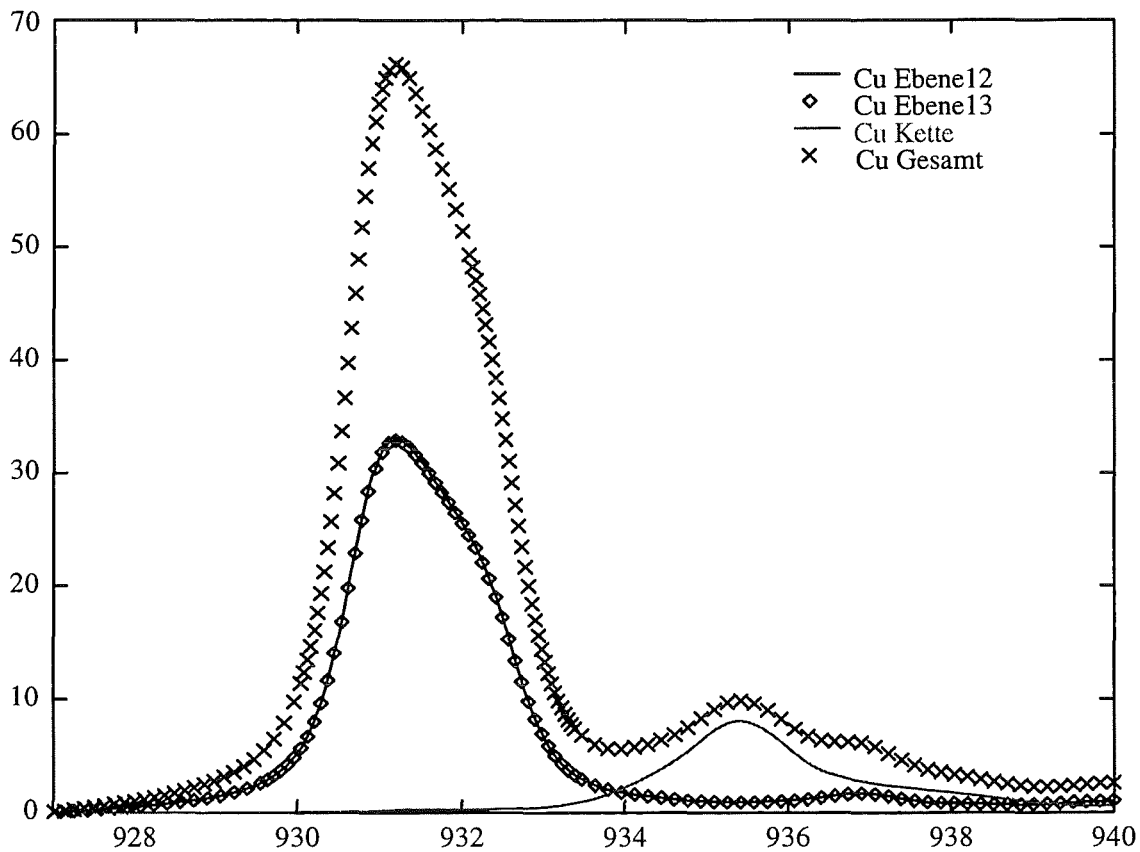


**Bild 6.6.1.3** YBCO-Kupferkante 2p3/2: Vergleich Messung - Theorie (LMTO+SIC)  
 Theorie mit Untergrund, Corenergie-Aufspaltung und Selbstenergie

## §6.6.2 Die Verteilung auf die verschiedenen Kupferatome

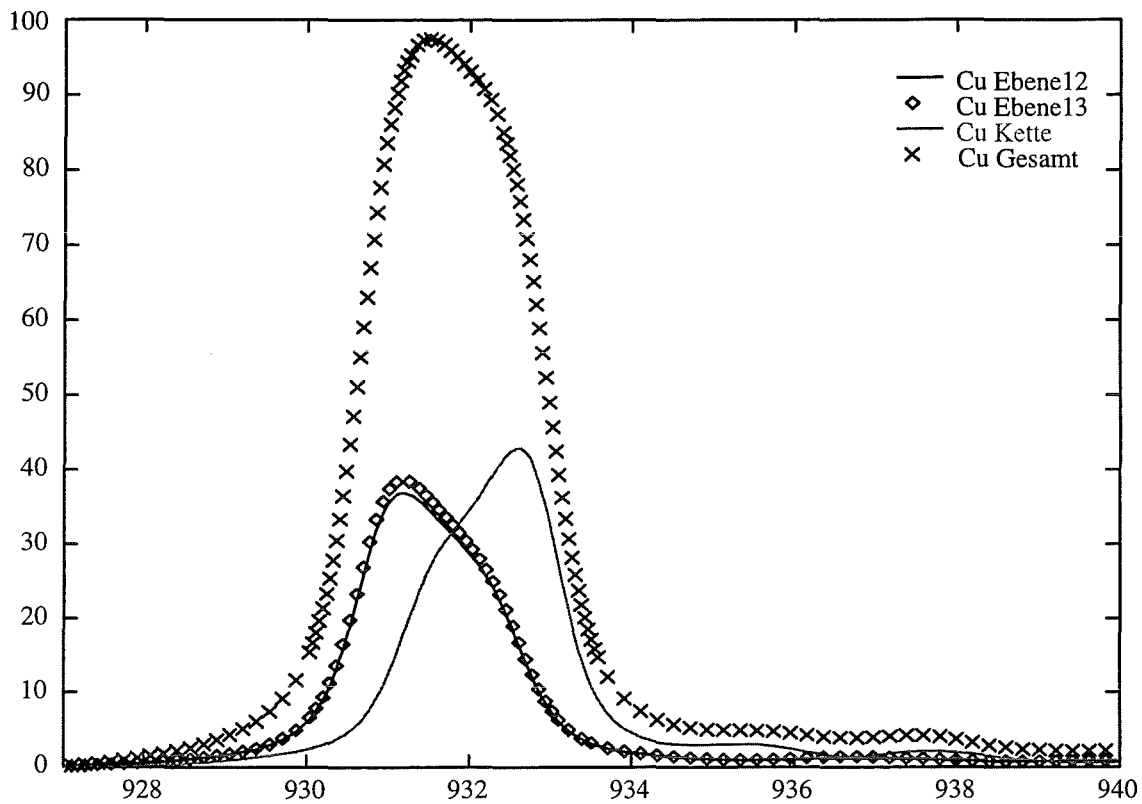
Wir untersuchen jetzt, aus welchen atomaren Bestandteilen die 3 Polarisationsrichtungen bestehen. Die beiden Coreniveaus  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  besitzen die gleiche atomare Verteilung. Der Grund hierfür ist, daß beide die gleiche Quantenzahl 1 haben. Daher geben wir nur die Bilder für  $2p_{3/2}$  an.

**Bild 6.6.2.1** zeigt die a-Polarisationsrichtung. Sie besteht fast nur aus den beiden Ebenen-Atomen.



**Bild 6.6.2.1** YBCO-Kupferkante: Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung a (LMTO+SIC), Rechnung mit  
Corenergie-Aufspaltung, Untergrund und Selbstenergie

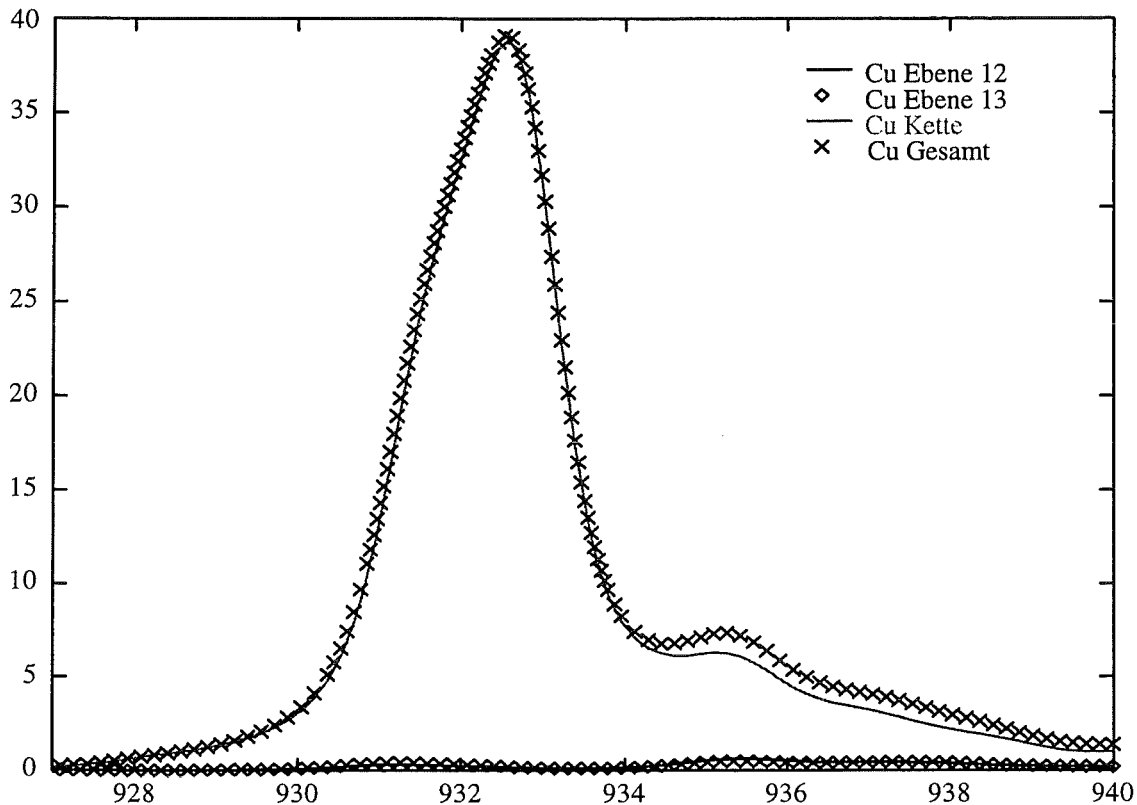
**Bild 6.6.2.2** zeigt Polarisationsrichtung b. Sie besteht aus den beiden Ebenenatomen und der Kette, die ja in b-Richtung orientiert ist. Die beiden Ebenenatome verhalten sich aus Symmetriegründen in den Richtungen a und b identisch.



**Bild 6.6.2.2** YBCO-Kupferkante: Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge Polarisationsrichtung b (LMTO+SIC), Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung, Untergrund und Selbstenergie



**Bild 6.6.2.3** zeigt die c-Polarisationsrichtung. Sie besteht nur aus der Kette.



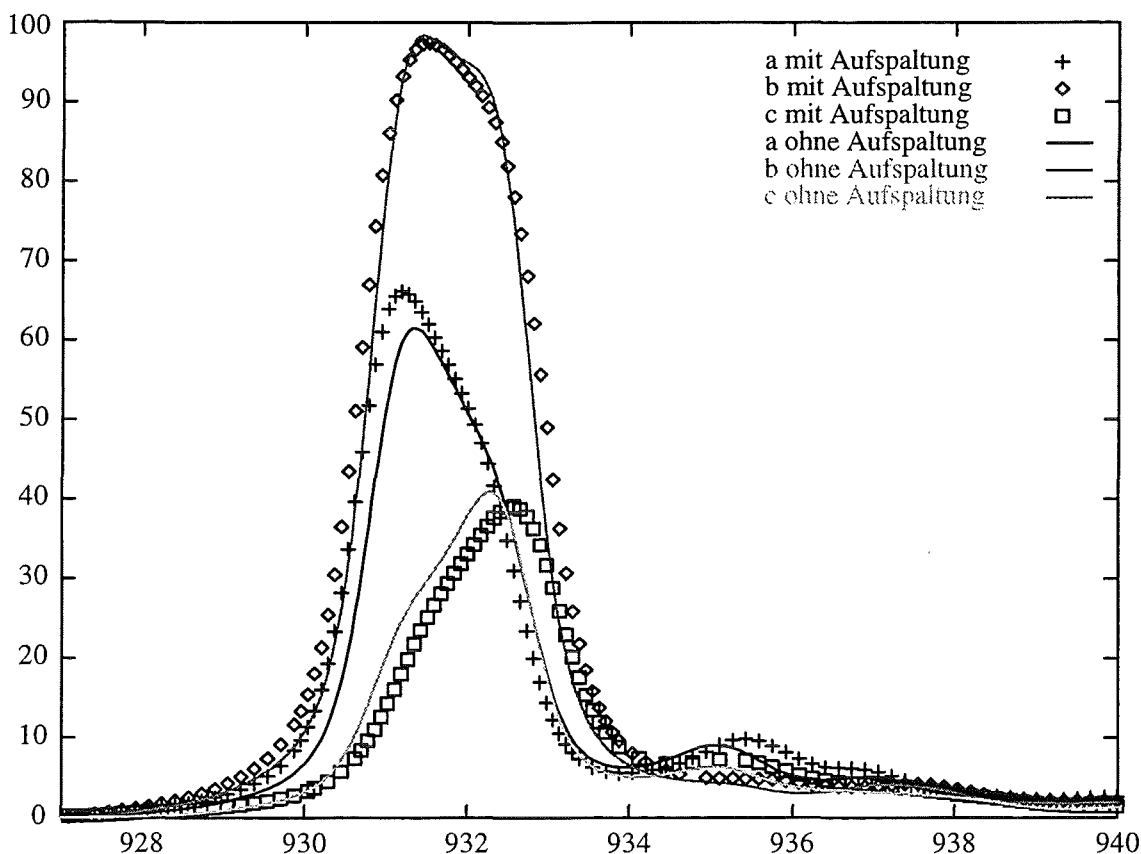
**Bild 6.6.2.3** YBCO-Kupferkante: Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung c (LMTO+SIC), Rechnung mit  
Corenergie-Aufspaltung, Untergrund und Selbstenergie

Mit der Verteilung der Kupfer-Atome können wir jetzt auch einfach die richtungsabhängige Höhe des Peaks erklären (**Bild 6.6.1.3**). Die c-Richtung besteht nur aus einem Kettenatom und ist daher am niedrigsten. Die a-Richtung setzt sich aus zwei Ebenenatomen zusammen und ist deshalb höher. Die b-Richtung schließlich ist am höchsten, da hier drei Atomen beitragen (2 Ebenenatome, 1 Kettenatom).

### §6.6.3 Coreenergie-Aufspaltung, Untergrund und Verbreiterung

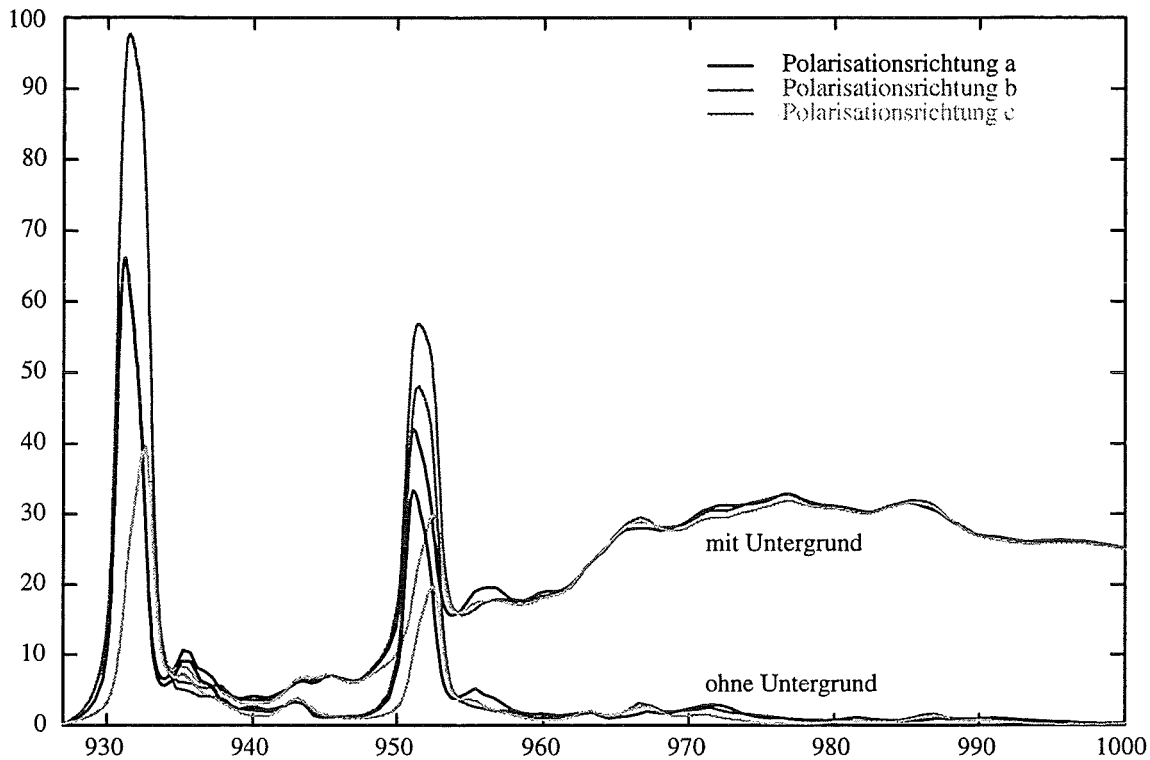
Das Ermitteln der Core-Energieniveaus und der Coreenergie-Aufspaltung ist bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kupferkante besonders einfach. Aus der Messung der a-Polarisationsrichtung lesen wir die Lage der Cu-Ebenen-Coreenergieniveaus ab. Die Messung der c-Polarisationsrichtung liefert die Lage der Ketten-Coreniveaus. Die Messung der b-Polarisationsrichtung haben wir nicht benötigt. Daher konnten wir sie verwenden, um die Richtigkeit unserer Coreenergien und Coreenergie-Aufspaltungen zu überprüfen.

**Bild 6.6.3.1** zeigt die Kupferkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung. Bei der Kupferkante hat die Coreenergie-Aufspaltung keine Auswirkungen auf die Kurvenform. Das Coreenergieniveau der Cu-Kettenatome liegt 0,45 eV tiefer als das der Cu-Ebenenatome. Da vor allem die c-Richtung aus der Kette besteht (**Bild 6.6.2.3**), verschiebt sich die c-Richtung nach rechts.



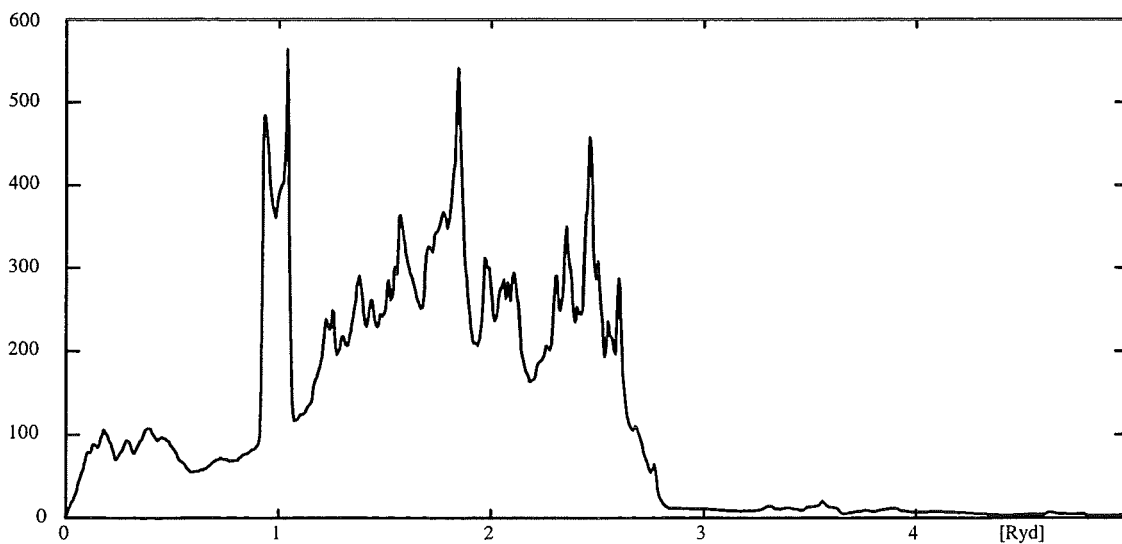
**Bild 6.6.3.1** YBCO-Kupferkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.6.3.2** zeigt die Wirkung der Untergrundrechnung. Der Untergrund wirkt sich bereits ab 945 eV deutlich aus.



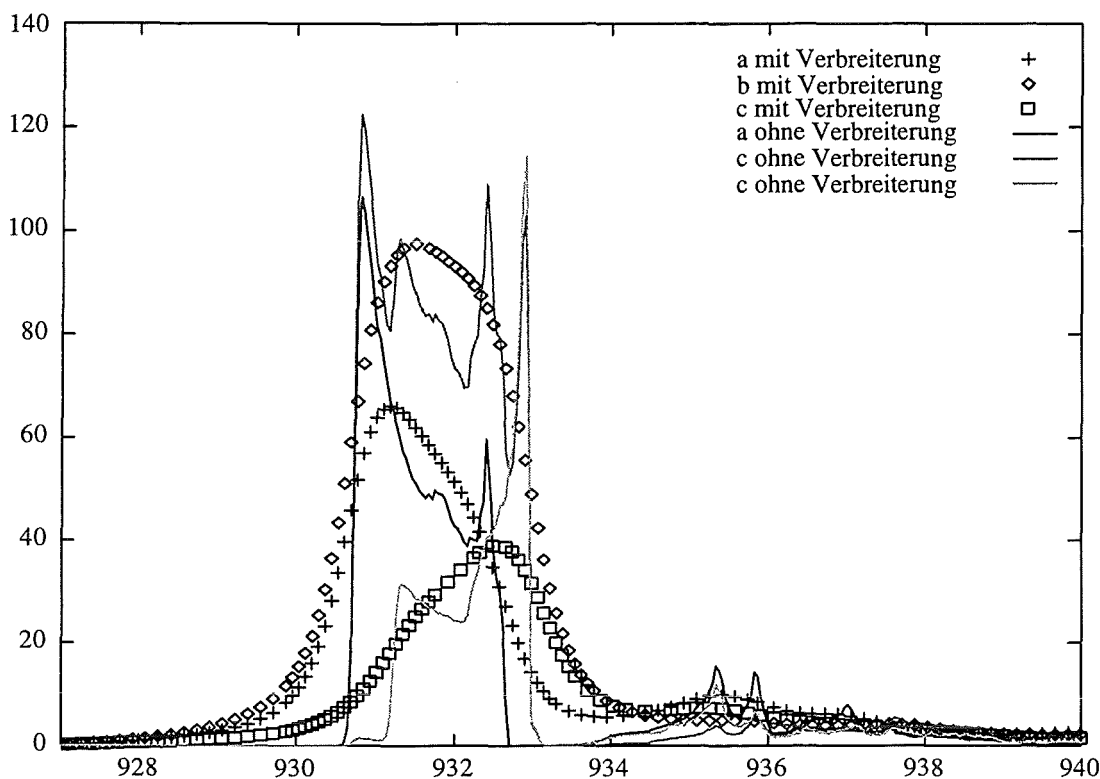
**Bild 6.6.3.2** YBCO-Kupferkante: Vergleich mit und ohne Untergrund (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.6.3.3** zeigt die Stoßwahrscheinlichkeit (§2.8.3) für die Kupferkante, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß die Energie  $\Delta E$  übertragen wird.



**Bild 6.6.3.3** Stoßwahrscheinlichkeit Kupfer (LMTO+SIC)

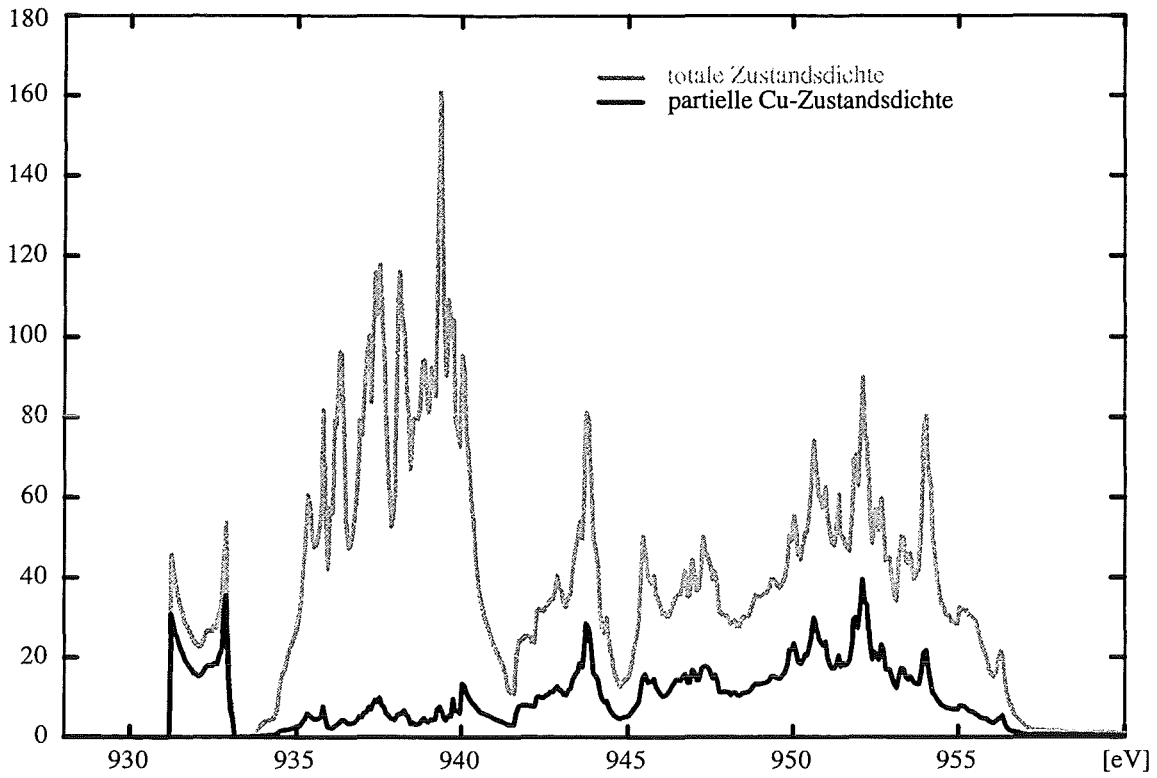
**Bild 6.6.3.4** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterung. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist für den Kupferscan 0.5 eV. Die Selbstenergie beträgt 0.7-1.0 eV.



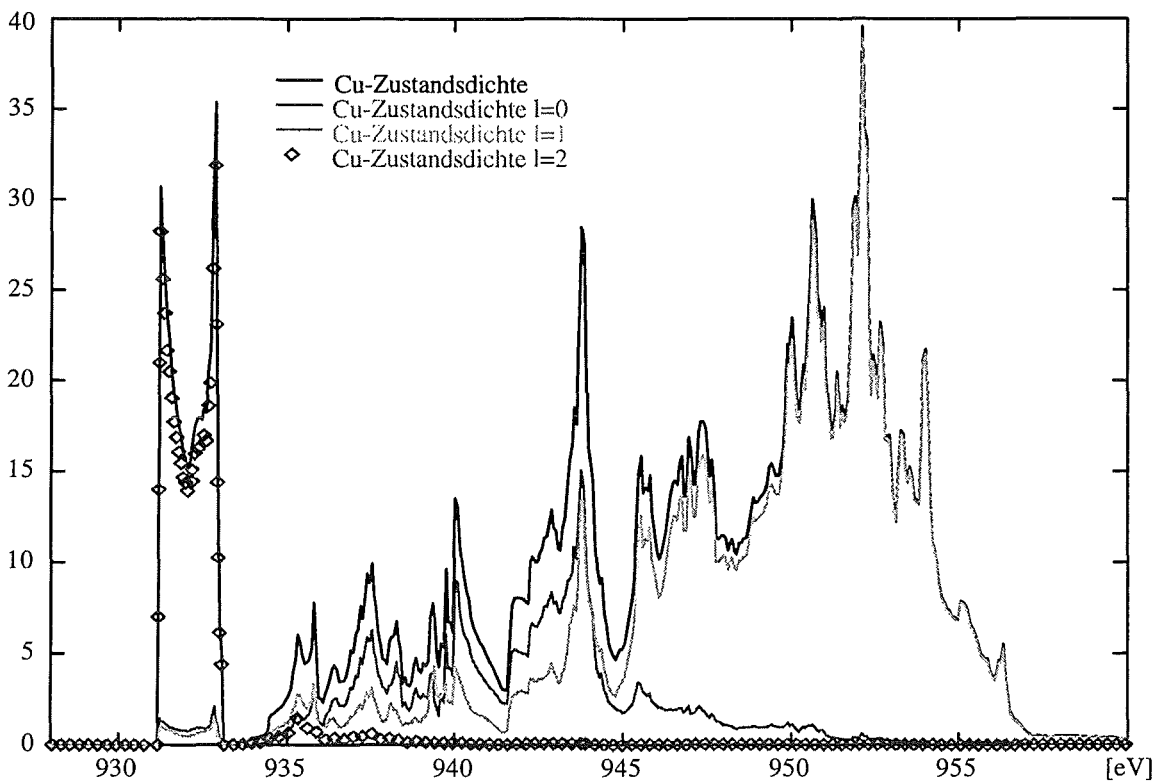
**Bild 6.6.3.4** YBCO-Kupferkante: Vergleich mit und ohne Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterung  
Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung (LMTO+SIC)

### §6.6.4 Zustandsdichte-Vergleich

In diesem Kapitel wollen wir Zustandsdichten mit XAS-Rechnungen vergleichen. Dazu geben wir die Zustandsdichten in eV an und verschieben sie um +931,2 eV. Im Gegensatz zu Sauerstoff §(6.3.5) ist bei Kupfer die totale Zustandsdichte stark verschieden von der partiellen Zustandsdichte am Kupferatom (**Bild 6.6.4.1, Bild 6.6.4.2**). Mit der Dipol-Auswahlregel  $l'=l\pm 1$  liefert das Cu2p-Coreniveau nur Anregungen in Cu3s- oder Cu3d-Bänder. Der Term  $((2l+3)\delta_{l,l'-1} - l')$  aus der XAS-Formel (§5.2) bewirkt, daß eine Anregung in Cu3s-Zustände viel unwahrscheinlicher ist als in Cu3d-Zustände.



**Bild 6.6.4.1** Vergleich: Totale Zustandsdichte mit der partiellen Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

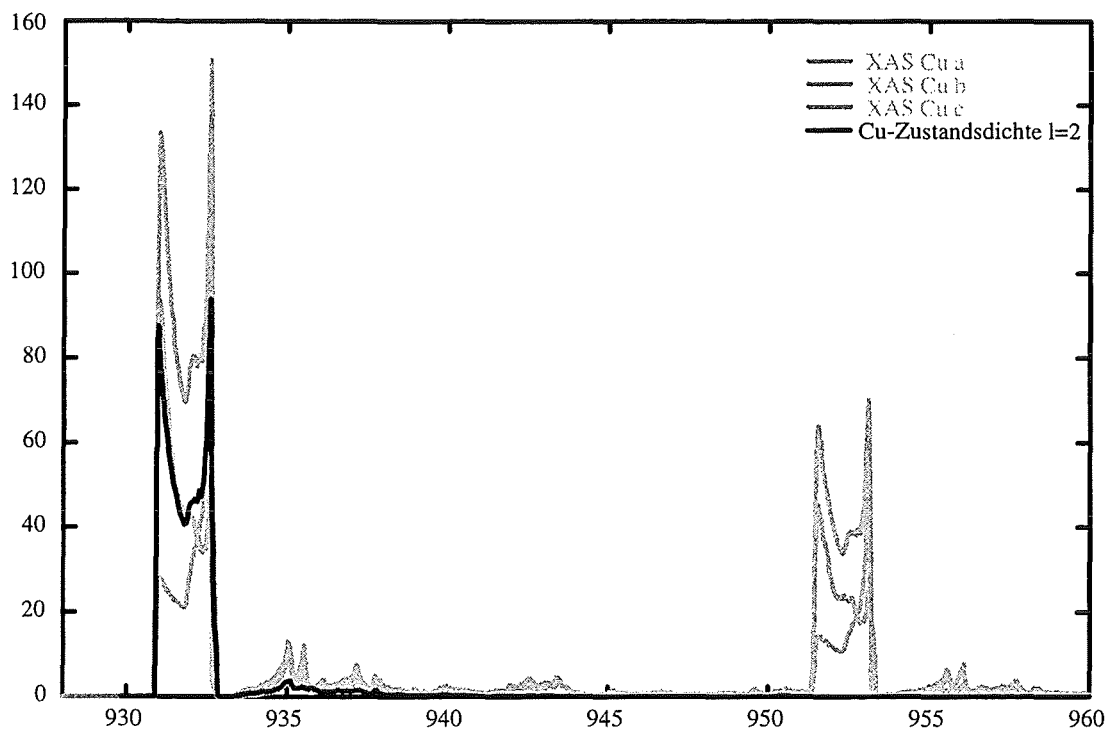


**Bild 6.6.4.2** Drehimpulsbeiträge zur partiellen Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

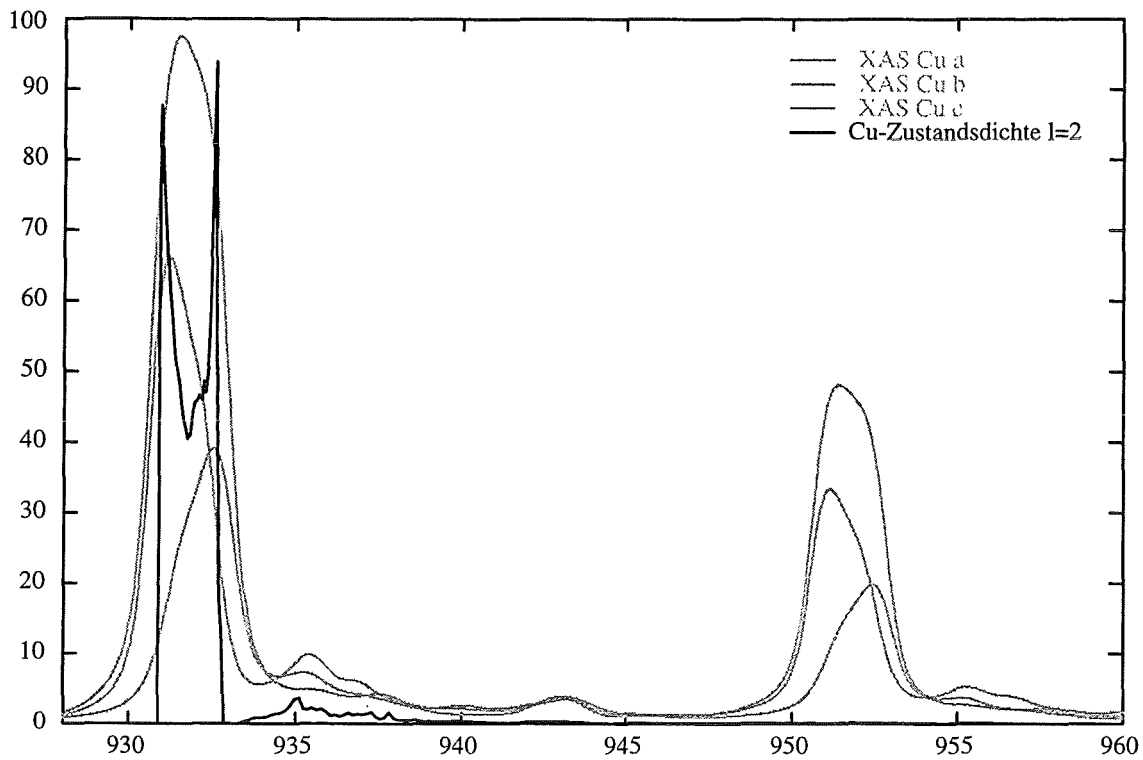
Im Gegensatz zu Sauerstoff sehen bei Kupfer die XAS- und die partiellen Zustandsdichtebilder ähnlich aus (**Bild 6.6.4.3-5**). Der Grund hierfür ist, daß die Coreenergie-Aufspaltung bei Kupfer die Kurvenform kaum ändert (**Bild 6.6.3.1**). Der Untergrund ist natürlich vorhanden. **Bild 6.6.4.6** zeigt den Vergleich zur Messung. In den **Bildern 6.6.4.3-6** beschreibt die partielle Kupfer-Zustandsdichte nicht den Peak bei  $E=952$  eV, denn dieser Peak ist die Absorptionskante eines anderen Coreniveaus ( $\text{Cu}2p_{1/2}$ ).

Die **Bilder 6.6.4.5** und **6.6.4.6** zeigen auch, was zu beachten ist, wenn man aus XAS-Messungen auf Zustandsdichten schließen will. Entfernt man aus der Cu-XAS-Messung vorsichtig den Untergrund, die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie, so erhält man die partielle  $\text{Cu}3d(l=2)$ -Zustandsdichte.

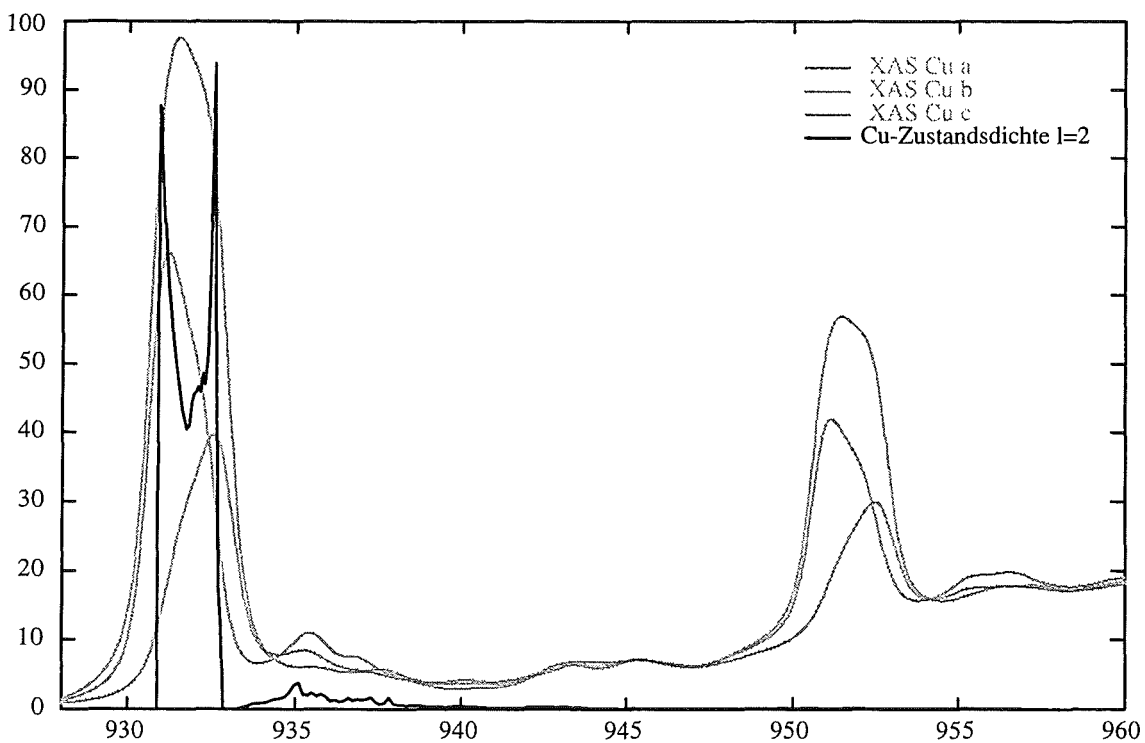
Jedoch: Allein aus dem Experiment weiß man nicht, daß man nur die  $l=2$ -Zustandsdichte erhält. Deshalb ist es für  $l \neq 1$ -Coreniveaus ohne ausführliche XAS-Rechnungen nicht möglich die richtigen partiellen Zustandsdichten aus XAS-Messungen zu extrahieren.



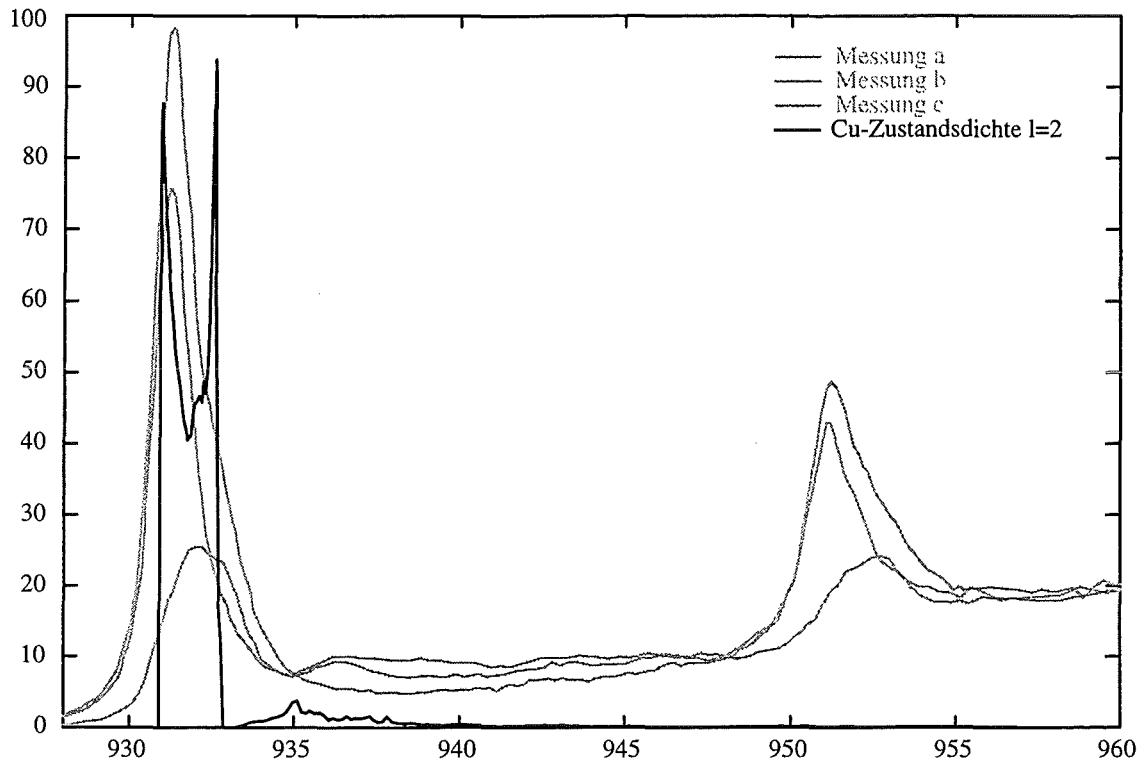
**Bild 6.6.4.3** Vergleich: XAS-Rechnung der Ybco-Kupferkante mit partieller Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)  
XAS-Rechnung ohne Untergrund, ohne Coreenergie-Aufspaltung, ohne Verschmierung



**Bild 6.6.4.4** Vergleich: XAS-Rechnung mit partieller Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)  
 XAS-Rechnung ohne Untergrund, mit Coreenergie-Aufspaltung, mit Verschmierung



**Bild 6.6.4.5** Vergleich: XAS-Rechnung mit partieller Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)  
 XAS-Rechnung mit Untergrund, mit Coreenergie-Aufspaltung, mit Verschmierung



**Bild 6.6.4.6** Vergleich: XAS-Messungen mit partieller Cu-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

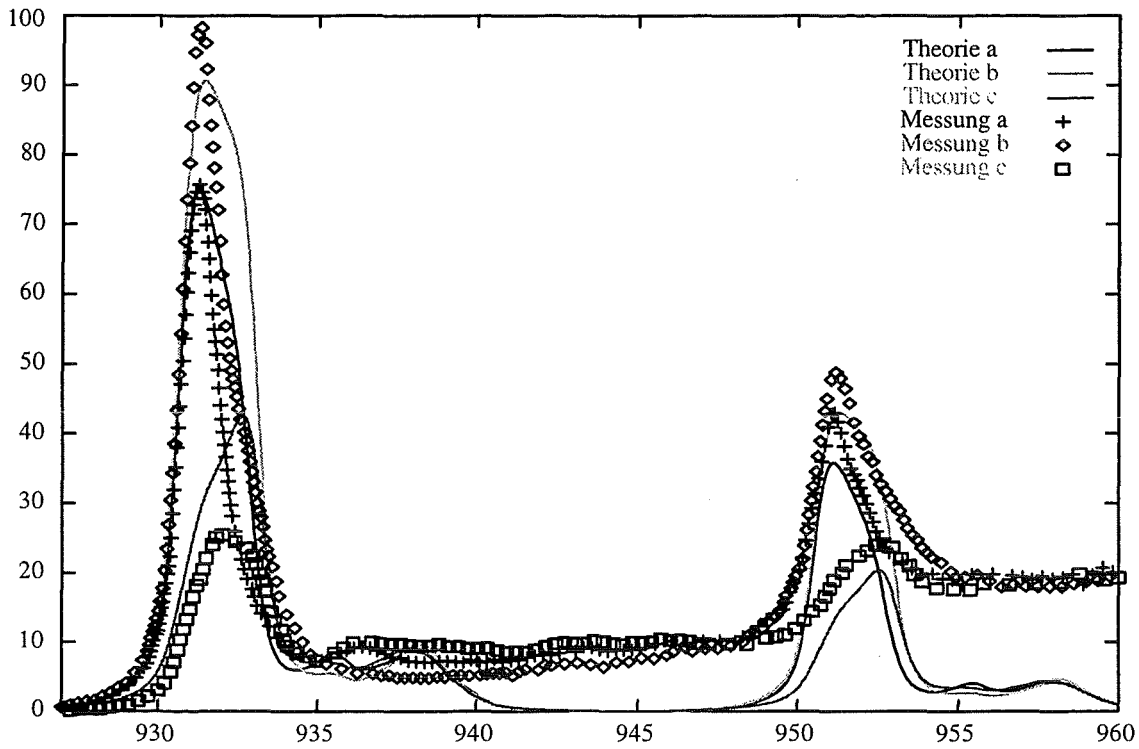


## §6.7 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Kupferscan (LMTO)

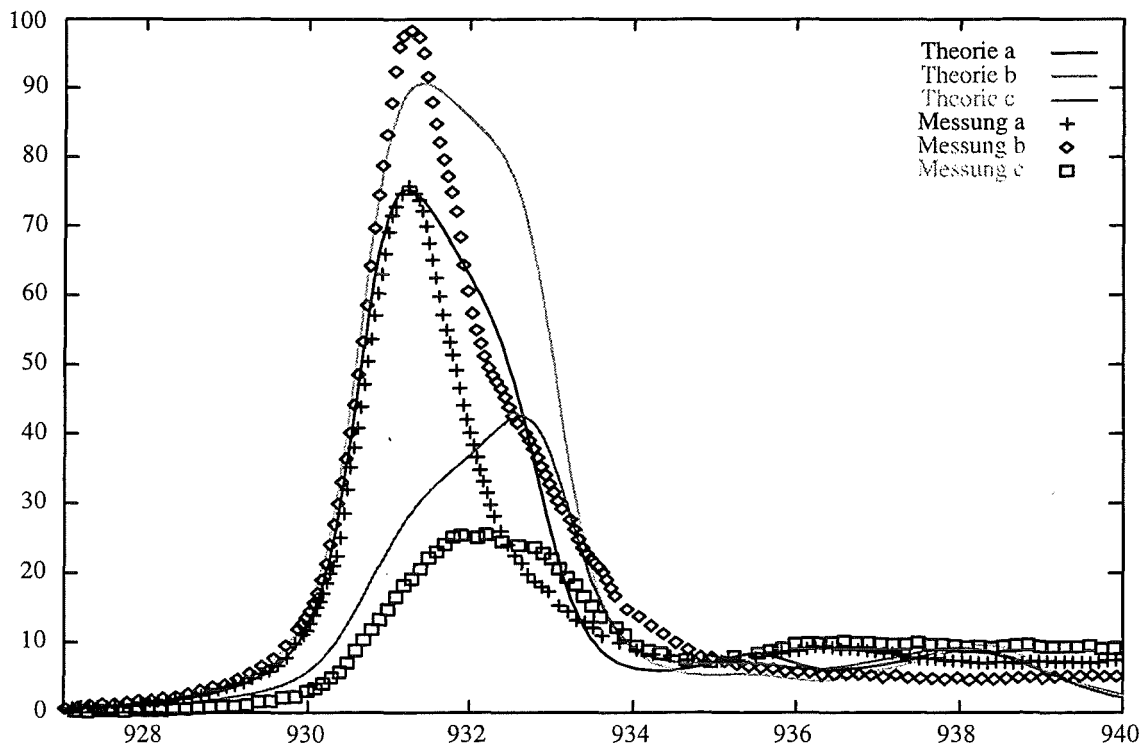
Entsprechend §6.3.1. wurden die theoretischen Kurven zuerst um 18,3eV verschoben (LMTO liefert eine um 2.3 eV andere Fermienergie als LMTO+SIC) und dann mit der Monochromator-Auflösung und der Selbstenergie verbreitert. Die experimentelle Monochromator-Auflösung, die Selbstenergie und die Coreenergieniveaus der Kupferatome sind mit den LMTO+SIC-Werten in §6.6 identisch. Eine Untergrundrechnung war nicht möglich, da die von uns verwendeten LMTO-Daten nicht weit genug über die Fermienergie hinaus berechnet sind (**Bild 6.7.1.1**, 3p<sub>3/2</sub>-Coreniveau). Für eine Untergrundrechnung benötigt man Daten bis mindestens 50 eV oberhalb der Fermienergie.

### §6.7.1 Der vollständige Kupferscan

**Bild 6.8.1.1** zeigt unsere vollständigste XAS-Rechnung der YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Kupferkante (LMTO). Noch deutlicher sieht man die Richtungsabhängigkeiten wenn man sich auf das Coreniveau 2p<sub>3/2</sub> beschränkt (**Bild 6.7.1.2**). Da die LMTO-Daten nur bis 10eV über der Fermienergie berechnet sind, werden die Energiebereiche 940-948 eV und 960-1000 eV nicht beschrieben. Aus LMTO+SIC wissen wir aber, daß in diesen Energiebereichen die XAS-Kurven sehr niedrig sind (**Bild 6.6.3.2**). Insgesamt ist die Übereinstimmung mit dem Experiment gut.



**Bild 6.7.1.1** YBCO-Kupferkante: Vergleich Messung - Theorie (LMTO)  
Theorie ohne Untergrund, mit Corenergie-Aufspaltung und Selbstenergie

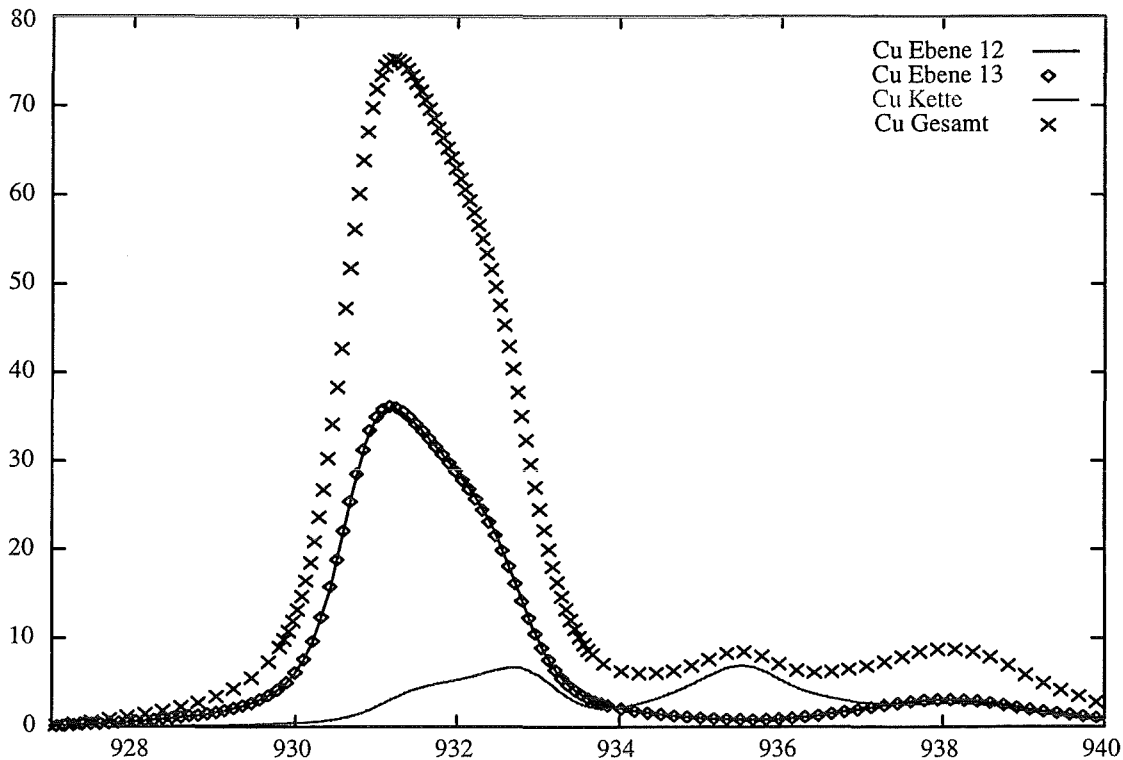


**Bild 6.7.1.2** YBCO-Kupferkante 2p<sub>3/2</sub>: Vergleich Messung - Theorie (LMTO)  
Theorie ohne Untergrund, mit Corenergie-Aufspaltung und Selbstenergie

## §6.7.2 Die Verteilung auf die verschiedenen Kupferatome

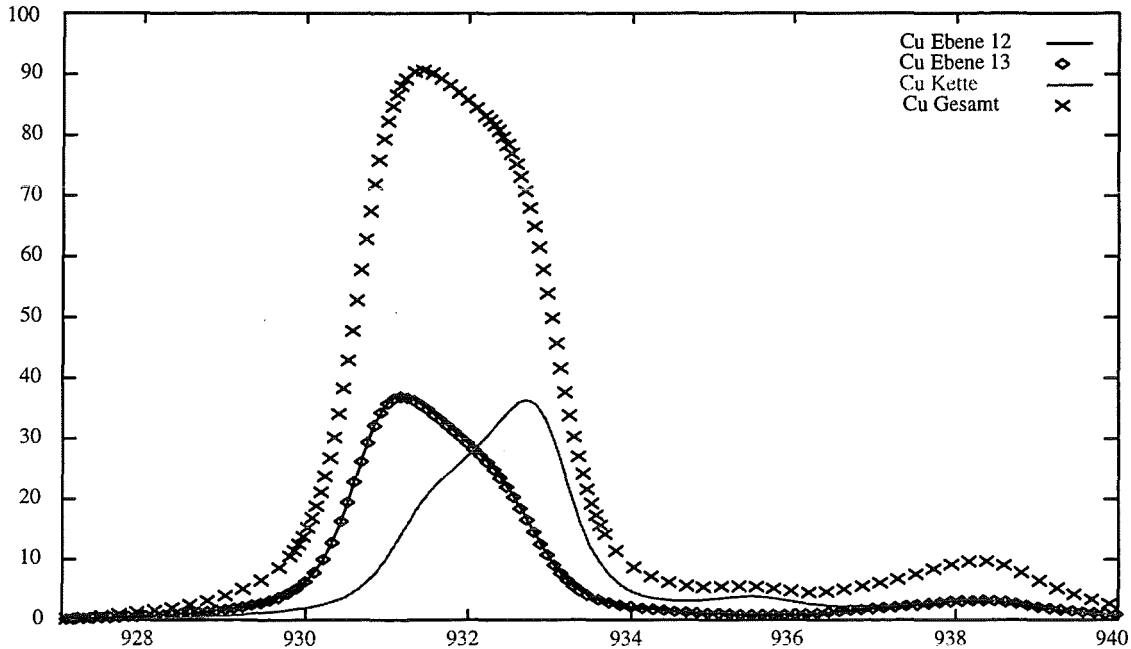
Wir untersuchen jetzt aus welchen atomaren Bestandteilen die 3 Polarisationsrichtungen bestehen. Wie bei der LMTO+SIC (§6.6.2) geben wir nur die Bilder für  $2p_{3/2}$  an, denn  $2p_{1/2}$  besitzt die gleiche Verteilung der atomaren Beiträge.

Wie in **Bild 6.7.2.1** zu erkennen ist, tragen zur Polarisationsrichtung a fast nur die beiden Ebenenatomen bei.



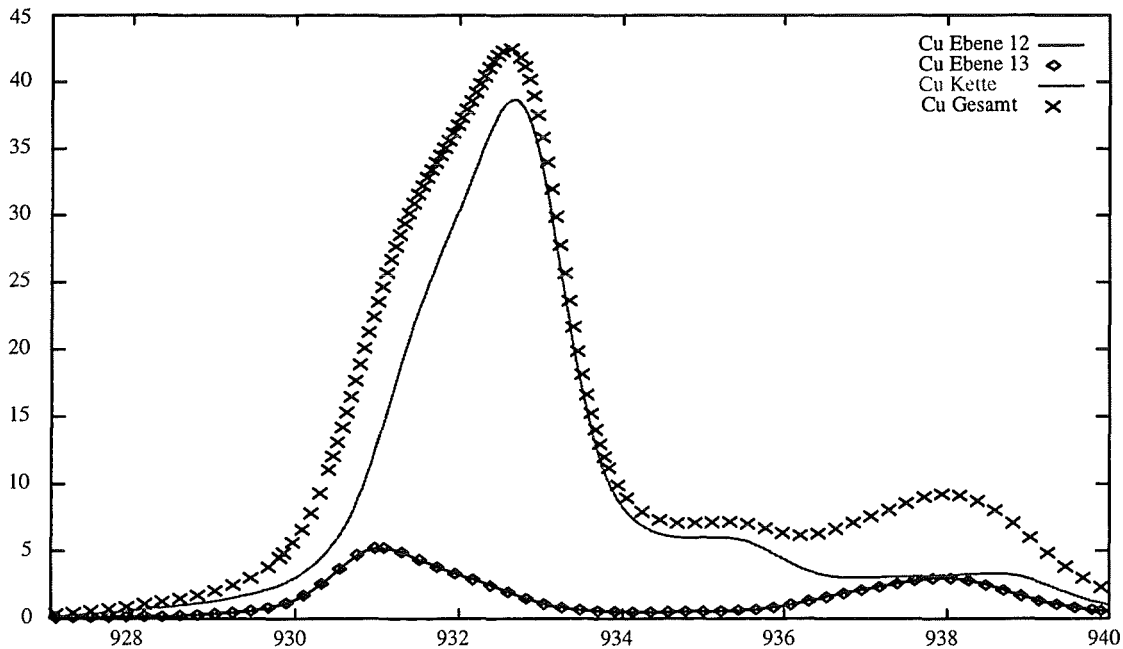
**Bild 6.7.2.1** Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge der Polarisationsrichtung a (LMTO)  
Rechnung mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 6.7.2.2** zeigt die b-Polarisationsrichtung. Die Kette trägt auch zur b-Richtung bei. Dadurch besteht diese zu gleichen Teilen aus allen 3 Kupferatombeiträgen. Die beiden Ebenenatome verhalten sich aus Symmetriegründen in den Polarisationsrichtungen a und b identisch.



**Bild 6.7.2.2** Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge der Polarisationsrichtung b (LMTO)

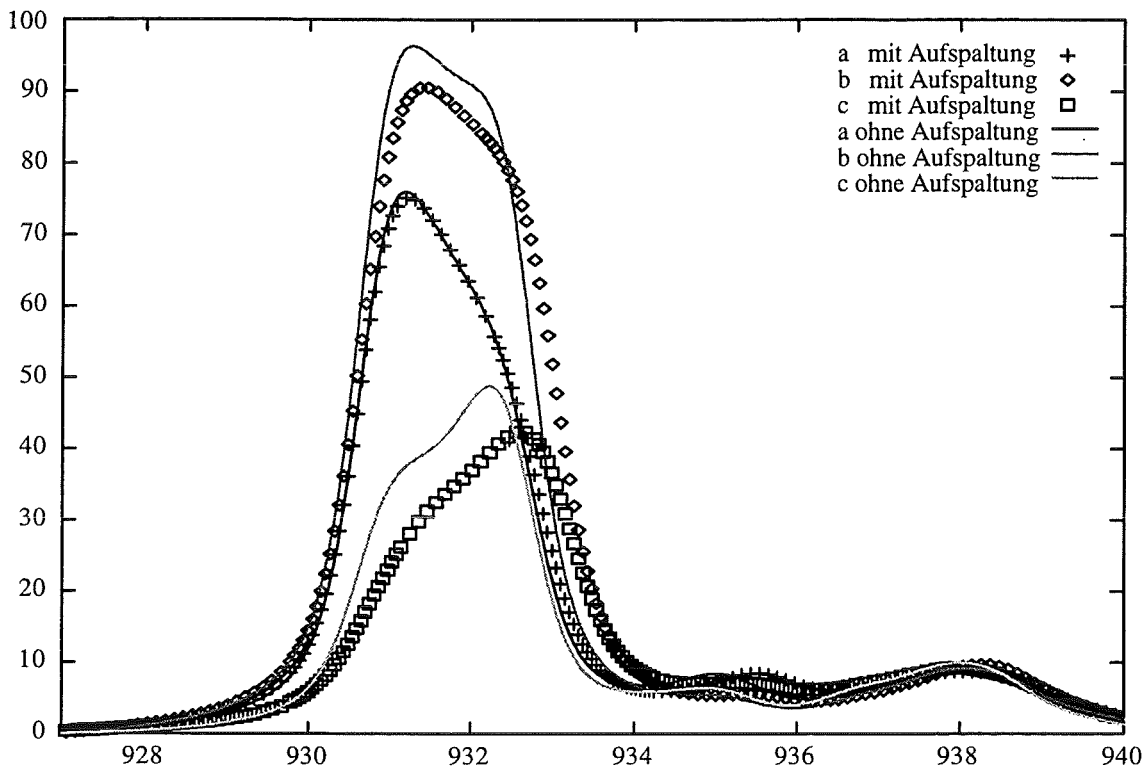
**Bild 6.7.2.3** zeigt die c-Richtung. Sie besteht nur aus dem Kettenbeitrag.



**Bild 6.7.2.3** Die Verteilung der Kupfer-Atombeiträge der Polarisationsrichtung c (LMTO)

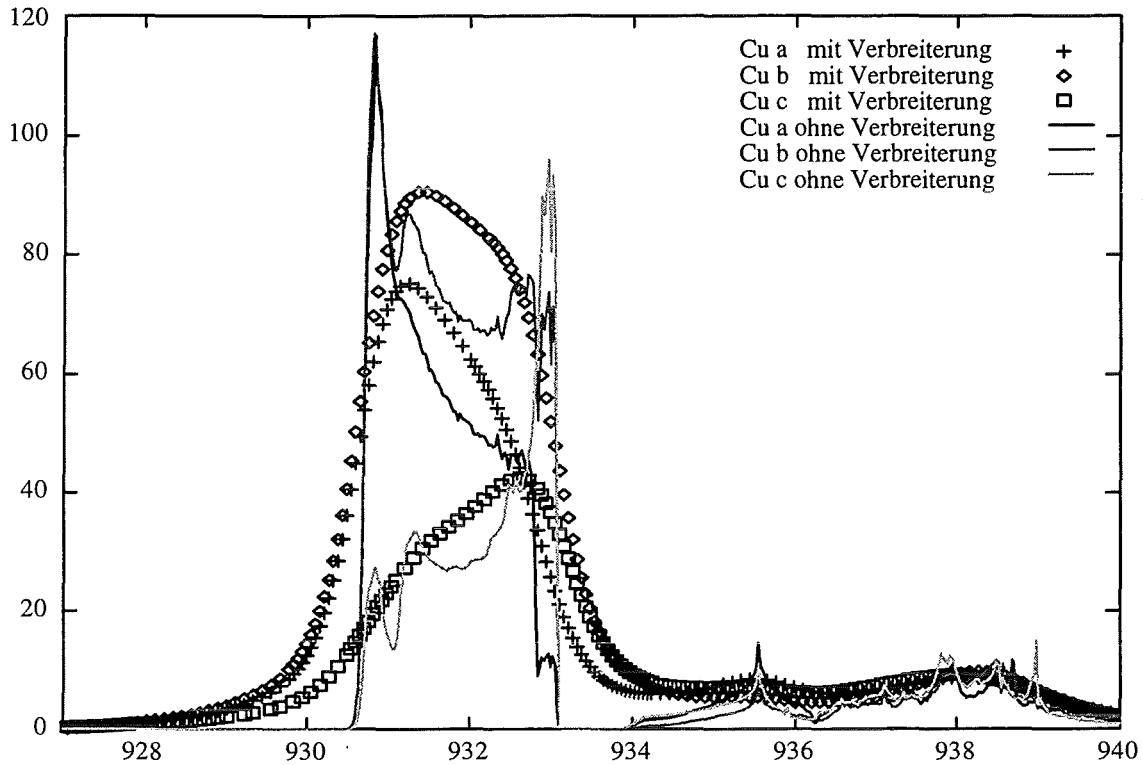
### §6.7.3 Coreenergie-Aufspaltung und Verbreiterungen

**Bild 6.7.3.1** zeigt die Kupferkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung. Bei der Kupferkante hat die Coreenergie-Aufspaltung keine Auswirkungen auf die Kurvenform. Das Coreenergieniveau der Cu-Kettenatome liegt 0.45 eV tiefer als das der Cu-Ebenenatome. Da vor allem die c-Richtung aus der Kette besteht (**Bild 6.6.2.3**), verschiebt sich diese nach rechts.



**Bild 6.7.3.1** YBCO-Kupferkante: Vergleich mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung (LMTO)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

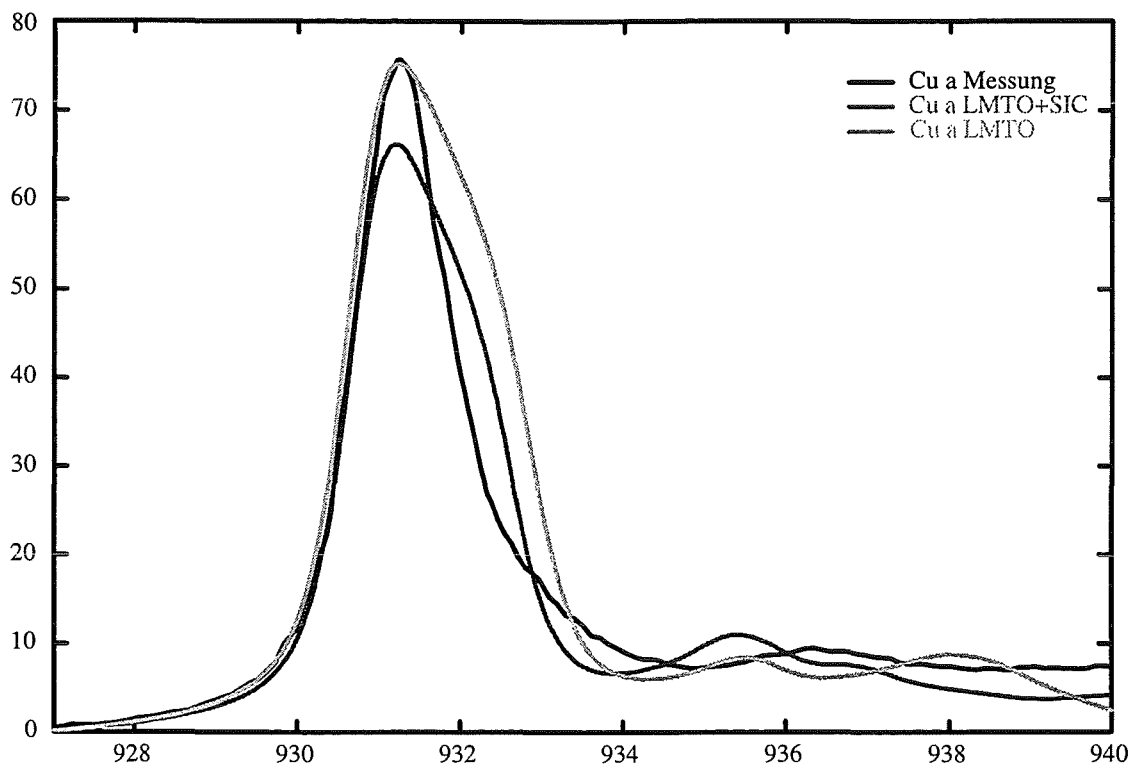
**Bild 6.7.3.2** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterungen. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist prop. zu  $\omega^{\frac{3}{2}}$  und daher für den Kupferscan 0.5 eV. Die Selbstenergie beträgt 0.7-1.0 eV und hat damit eine stärkere Wirkung als die Monochromator-Auflösung.



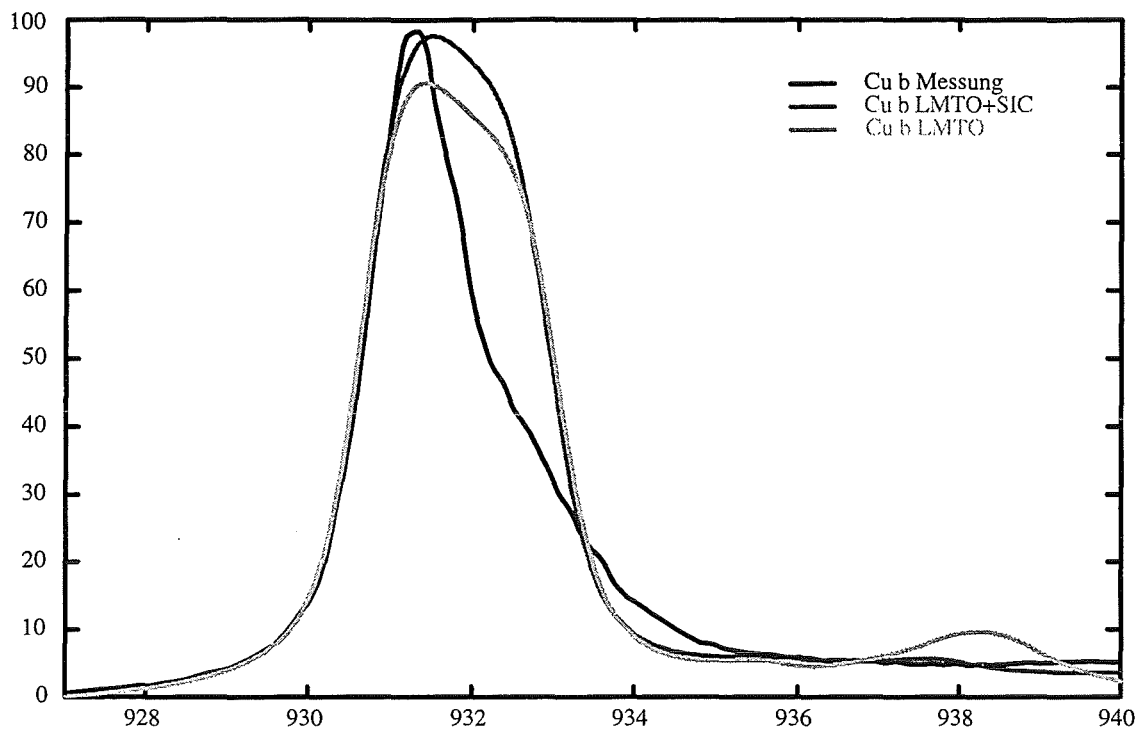
**Bild 6.7.3.2** Vergleich mit und ohne Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterung (LMTO)  
Rechnung mit Corenergie-Aufspaltung

## §6.8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Kupferscan, Vergleich LMTO-LMTO+SIC

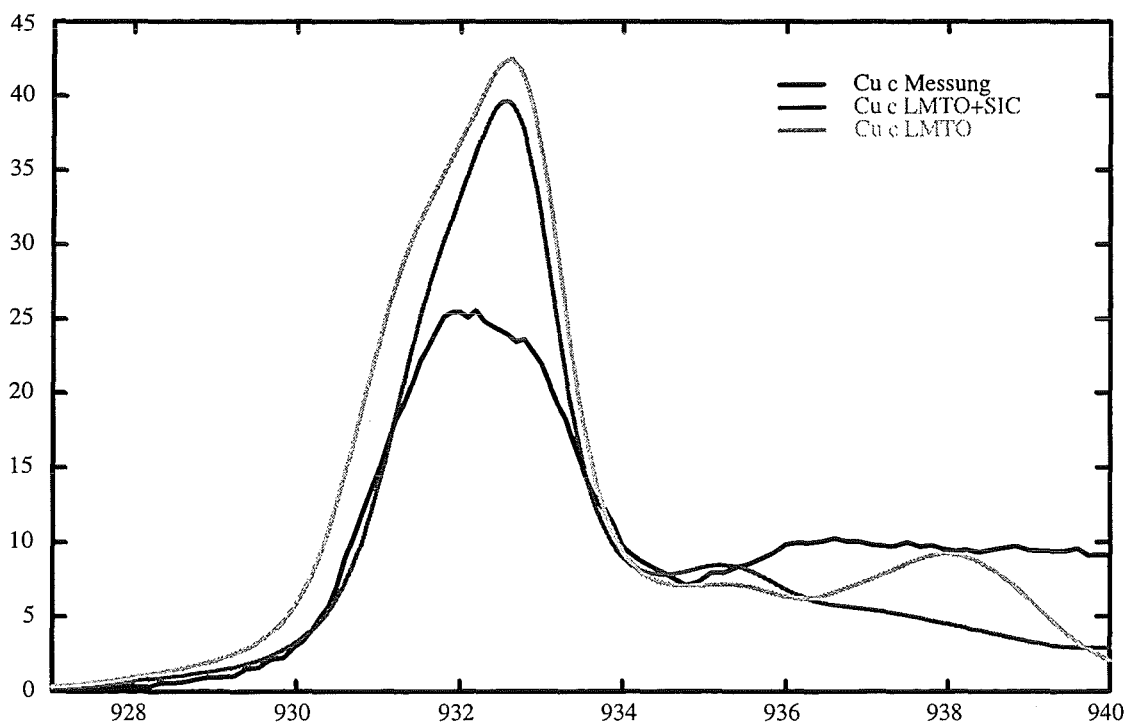
Wir vergleichen für jede Polarisationsrichtung die Messung mit Rechnungen, die auf der LMTO bzw. der LMTO+SIC beruhen (**Bilder 6.8.1-3**). Beide Bandstruktur-Methoden stimmen etwa gleich gut mit dem Experiment überein.



**Bild 6.8.1** YBCO-Kupferkante; Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
Polarisationsrichtung a



**Bild 6.8.2** YBCO-Kupferkante; Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
Polarisationsrichtung b



**Bild 6.8.3** YBCO-Kupferkante; Vergleich: Experiment - Theorie LMTO+SIC - Theorie LMTO  
Polarisationsrichtung c

Die Kupferkante von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hat für LMTO und LMTO+SIC die gleichen atomaren Bestandteile.



## §6.9 Der Doppelpeak und das Zhang-Rice-Singlett

### Der Doppelpeak

Die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Zustandsdichte besitzt in der Nähe der Fermikante eine Doppelpeakstruktur (**Bilder 1.2.1.1-2**) im Energiebereich 0-2 eV. Die Zustandsdichte in diesem Energiebereich stammt von den Sauerstoff- und Kupferatomen (**Bilder 1.2.1.7-10**). Daher haben auch unsere XAS-Rechnungen der Sauerstoff- und der Kupferkante diese Doppelpeakstruktur (**Bild 6.3.1.3, Bild 6.3.3.1-3, Bild 6.4.2.1-3, Bild 6.6.2.1-3, Bild 6.7.2.1-3**). Sie ist natürlich durch die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie verbreitert. Wäre der rechte Peak dieser Doppelpeakstruktur niedriger, so wäre die Übereinstimmung der Kupferkante mit dem Experiment deutlich besser. Im **Bild 6.6.1.3** wäre die c-Richtung viel niedriger und die a- und b-Peaks wären schmaler (**Bild 6.6.3.4**). Die Sauerstoffkante würde auch leicht besser.

Bandstrukturrechnungen<sup>21</sup> von Herman bzw. Hamann und Mattheiss liefern einen niedrigeren, rechten Doppelpeak.

Aus diesen Gründen glauben wir, daß unsere  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Bandstrukturdaten die Höhe des rechten Doppelpeaks überschätzt.

### Zhang-Rice Singlett

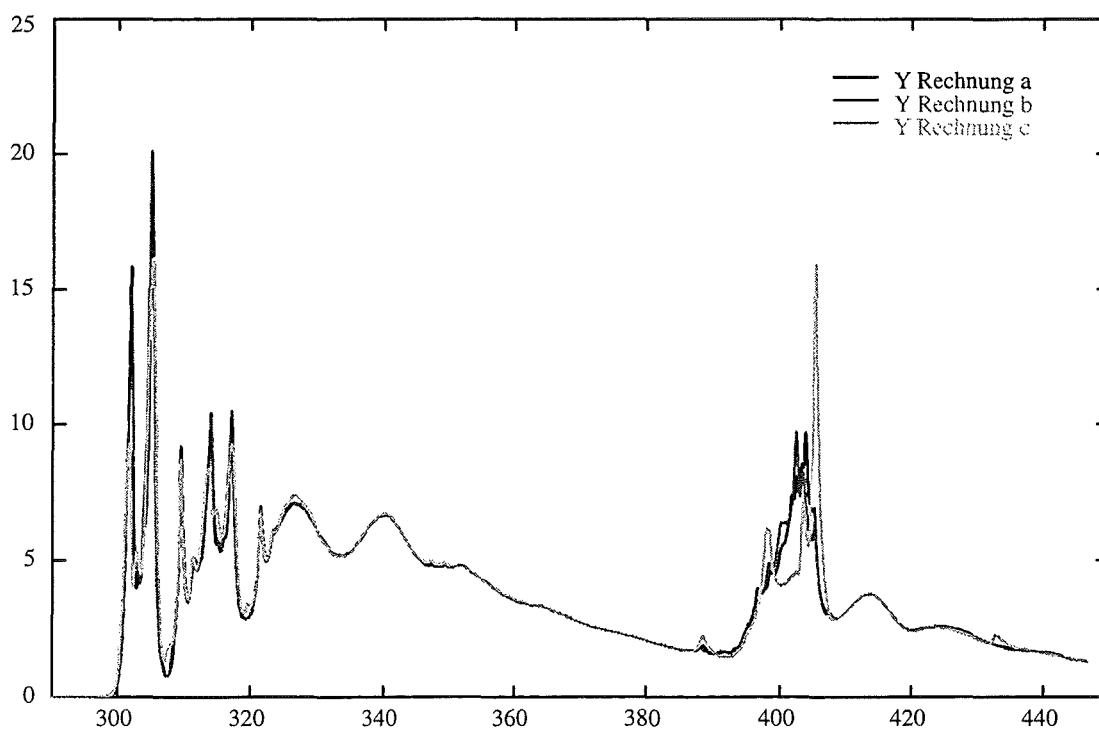
Bei der Sauerstoffkante wird der Doppelpeak nahe der Fermikante oft als Zhang-Rice Singlett bezeichnet. Tatsächlich ist dieser Doppelpeak jedoch kein Beweis für ein Zhang-Rice Singlett. Die XAS-Rechnung bzw. die partielle Sauerstoff-Zustandsdichte der LMTO- und der LMTO+SIC-Daten liefert automatisch den Doppelpeak, ohne daß die Existenz eines Zhang-Rice Singletts nötig wäre (**Bilder 1.2.1.9-10**).

## §6.10 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Yttriumscan (LMTO+SIC)

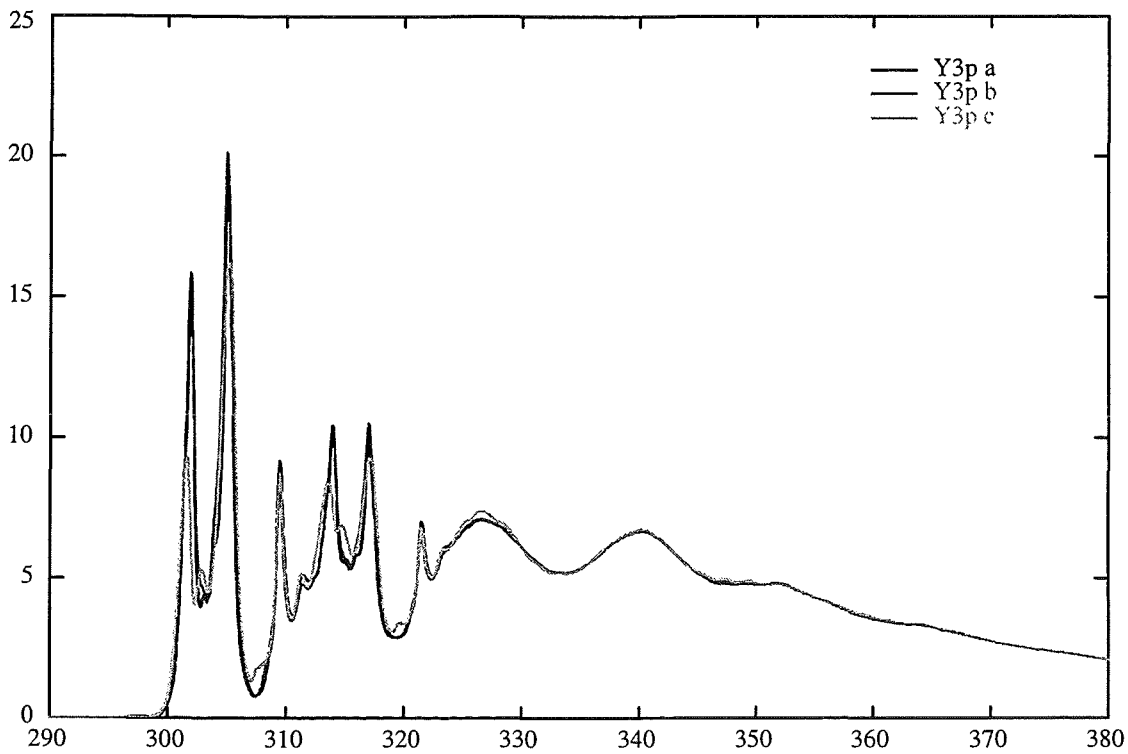
Leider stehen zum Vergleich keine experimentellen XAS-Messungen der Yttriumkante zur Verfügung. Ansonsten verläuft die Entwicklung des Yttriumscans wie die des Sauerstoffscans in §6.3.1, d. h. die theoretischen Kurven werden um 16.05 eV verschoben und durch die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie verbreitert. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist proportional zu  $\omega^3$  und wäre daher für den Yttriumscan ca. 0.15 eV. Die Selbstenergie nehmen wir mit 0.45 eV sinnvoll an. Eine Coreenergie-Aufspaltung gibt es bei Yttrium nicht, da es nur ein Yttriumatom in der YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Elementarzelle gibt. Mit der Untergrundrechnung erhält man den vollständigen Yttriumscan.

### §6.10.1 Der vollständige Yttriumscan

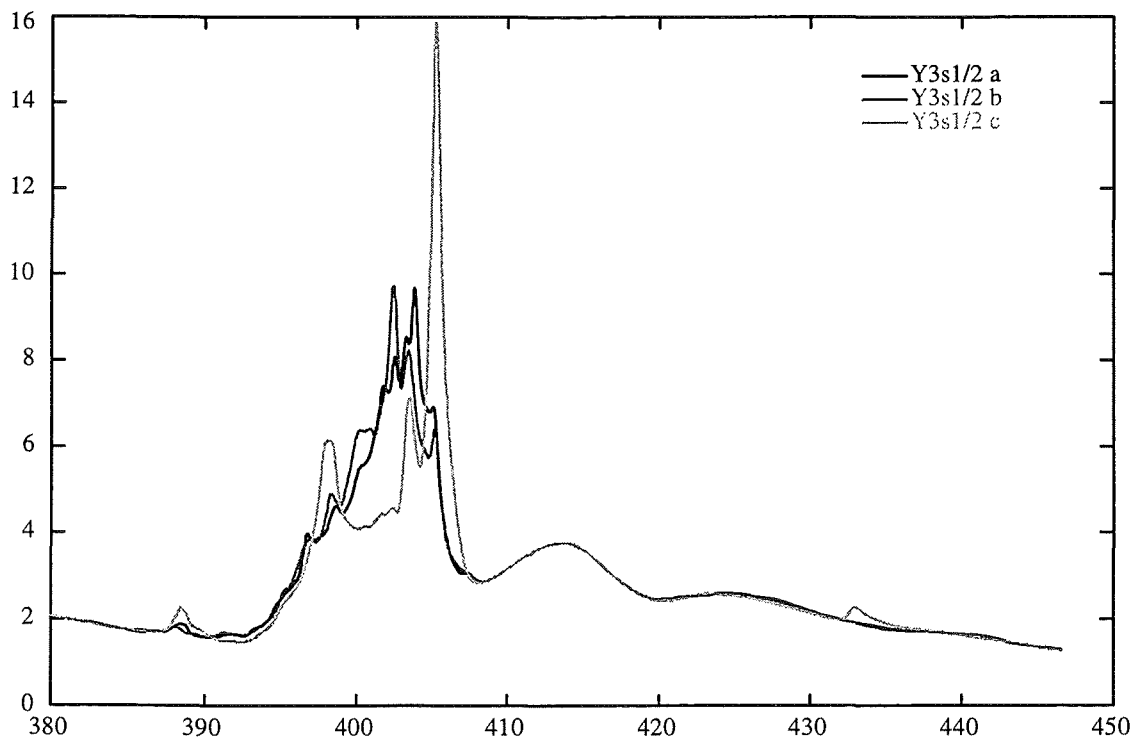
**Bild 6.10.1.1** zeigt unsere vollständigste XAS-Rechnung der YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Yttriumkante (LMTO+SIC). Noch deutlicher sieht man die Richtungsabhängigkeiten in den Vergrößerungen (**Bild 6.10.1.2**, **Bild 6.10.1.3**). Die Richtungsabhängigkeit ist sehr gering. Die Yttrium-Fermikanten liegen bei 297 bzw. 382 eV (nicht bei 301 eV). Die Ursache hierfür liegt in dem sehr geringen Beitrag des Yttriumatoms zur Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie (**Bild 1.2.1.4**).



**Bild 6.10.1.1** XAS-Rechnung der YBCO-Yttriumkante (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



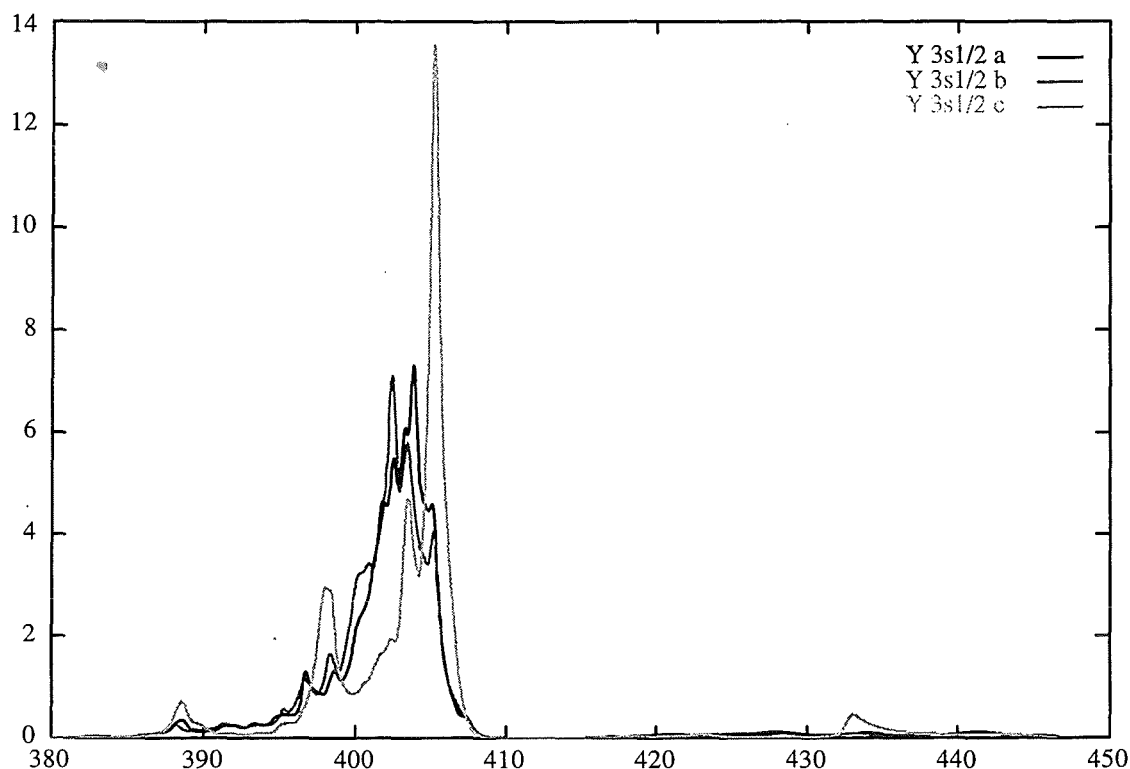
**Bild 6.10.1.2** XAS-Rechnung der Y3p-Absorptionskante (Energiebereich 290 - 380eV)  
 Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie (LMTO+SIC)



**Bild 6.10.1.3** XAS-Rechnung der Y3s1/2-Absorptionskante (Energiebereich 380 - 445eV)  
 Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie (LMTO+SIC)

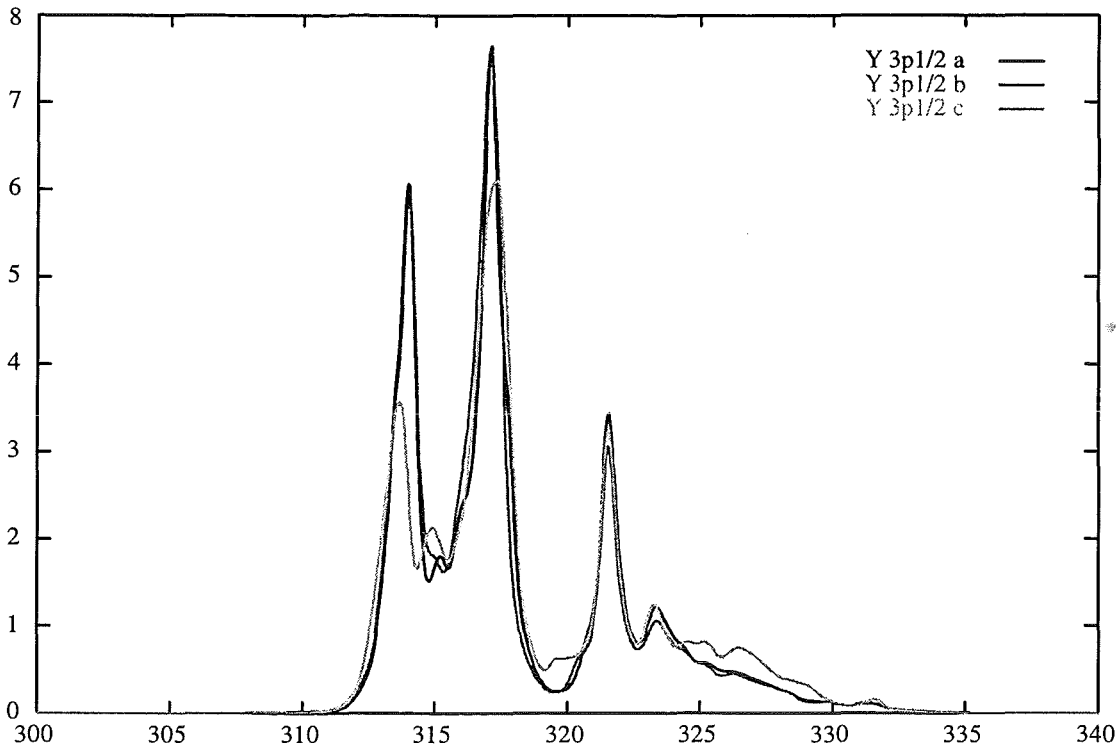
## §6.10.2 Die drei Core-Niveaus

Yttrium besitzt 3 Coreniveaus im Energiebereich 260 eV - 1300 eV (**Bild 6.1.2** und §1.3). Das Coreniveau  $3s_{1/2}$  ist energetisch abgesetzt (**Bild 6.10.2.1**).

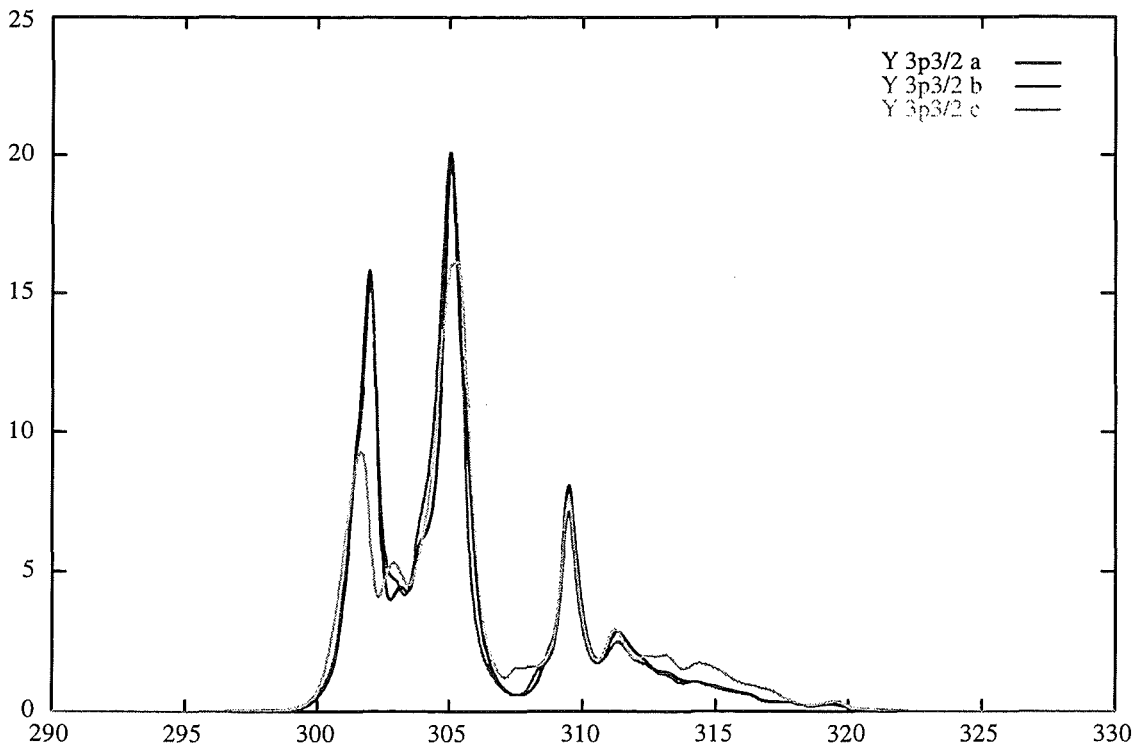


**Bild 6.10.2.1** Yttrium  $3s_{1/2}$ -Absorptionskante (LMTO+SIC)  
Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

$3p_{1/2}$  (**Bild 6.10.2.2**) und  $3p_{3/2}$  (**Bild 6.10.2.3**) überlagern sich (**Bild 6.10.1.2**). Zusätzlich befindet sich im Energiebereich 260 eV - 300 eV noch der Beitrag des  $Ba4s_{1/2}$ -Coreniveaus (**Bild 6.1.3**). Daher ist es experimentell sicher sehr schwierig, die einzelnen Beiträge zu trennen. Da  $3p_{1/2}$  und  $3p_{3/2}$  beides p-Orbitale sind, haben sie die gleiche Kurvenform,  $3p_{3/2}$  ist nur um etwa den Faktor 3 höher als  $3p_{1/2}$ . Die Richtungsabhängigkeit ist bei den  $3p$ -Coreniveaus sehr gering. Bei  $3s_{1/2}$  liefern die a- und b-Richtung fast gleiche, die c-Richtung aber deutlich verschiedene Resultate.



**Bild 6.10.2.2** Yttrium 3p1/2-Absorptionskante (LMTO+SIC)  
 Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



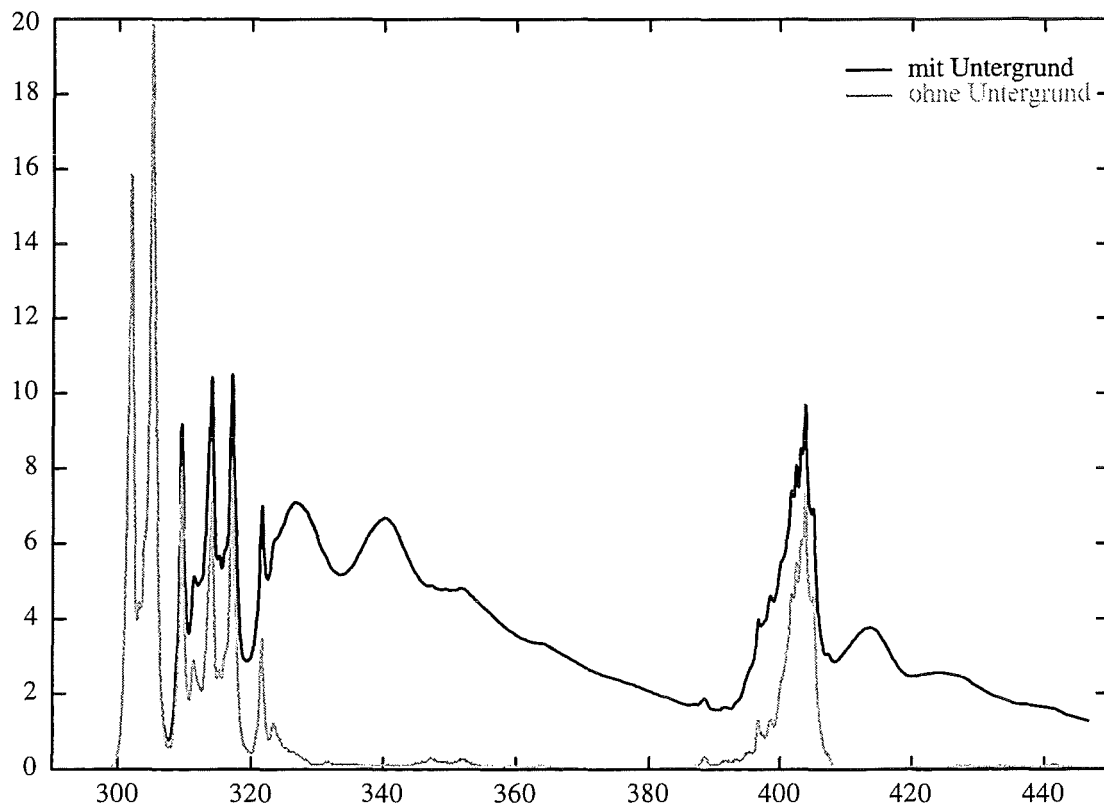
**Bild 6.10.2.3** Yttrium 3p3/2-Absorptionskante (LMTO+SIC)  
 Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

### §6.10.3 Untergrund und Verbreiterungen

Zur Festlegung des Untergrunds benötigt unser Modell einen XAS-Meßwert. Da keine Messungen zur Verfügung stehen, wählen wir den Stoßparameter  $\alpha$  so, daß der errechnete Untergrund zu höheren Energien hin abnimmt. **Bild 6.10.3.1** zeigt die Wirkung der Untergrundrechnung für die Polarisationsrichtung a. Auffällig sind die breiten Peaks bei den Energien 327, 340, 414, 425 eV.

**Diese Peaks entstehen nicht durch Strukturen in der Zustandsdichte, sondern werden durch unsere Untergrundrechnung erzeugt.**

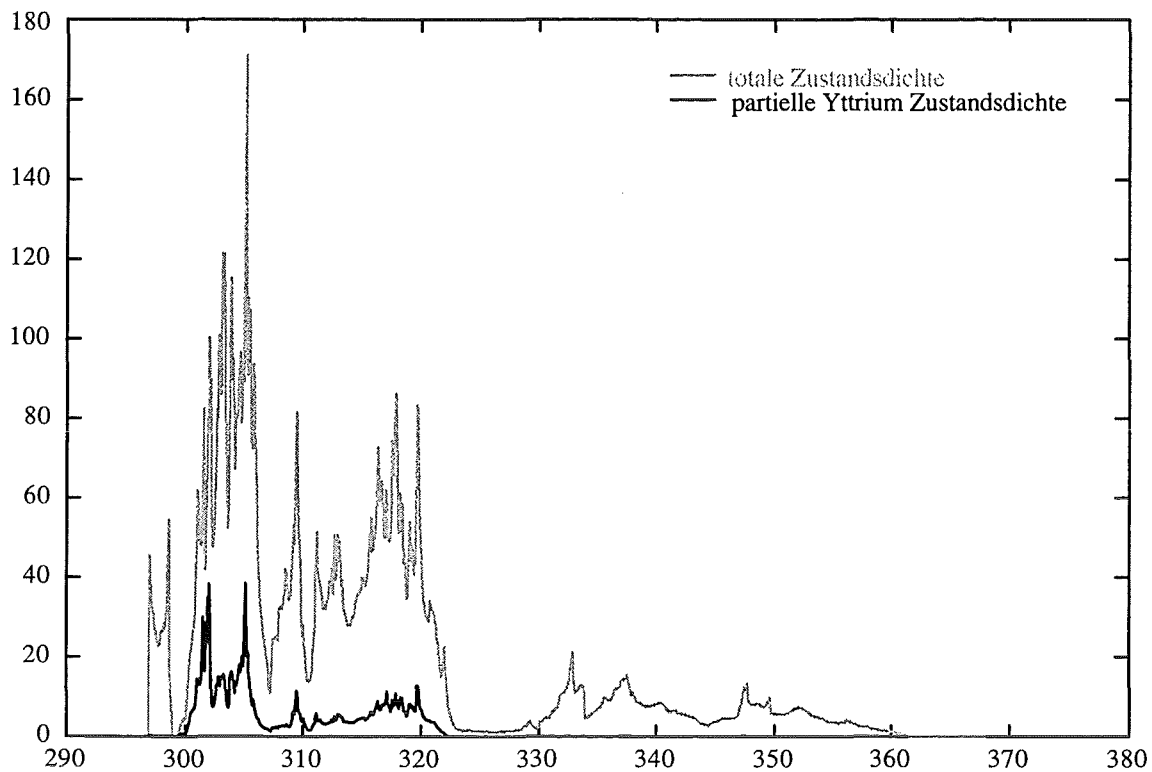
Wenn XAS-Messungen vorlägen, könnte man an diesen Peaks unsere Untergrundrechnung testen. Die Sauerstoff- und Kupferkanten erzeugen keine solchen Peaks. Die Stoßwahrscheinlichkeit und die Entstehung der Untergrundpeaks beschreiben wir in §6.11.2.



**Bild 6.10.3.1** Yttriumkante Vergleich mit und ohne Untergrund-Rechnung (LMTO+SIC)  
Polarisationsrichtung a, Rechnung mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

### §6.10.4 Zustandsdichte-Vergleich

In diesem Kapitel wollen wir Zustandsdichten mit XAS-Rechnungen vergleichen. Um dies zu erleichtern, geben wir die Zustandsdichten in eV an und verschieben sie noch um +296.9 eV. Wie bei Kupfer (§6.6.4) ist bei Yttrium die totale unbesetzte Zustandsdichte stark verschieden von der partiellen Zustandsdichte am Yttriumatom (**Bild 6.10.4.1, 6.10.4.2**). Mit der Dipol-Auswahlregel  $l'=l\pm 1$  liefert das  $Ys_{1/2}$ -Coreniveau nur Anregungen in p-Bänder und die  $Y3p$ -Coreniveaus nur in s- und d-Bänder.



**Bild 6.10.4.1** Vergleich totale Zustandsdichte mit partieller Yttrium-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

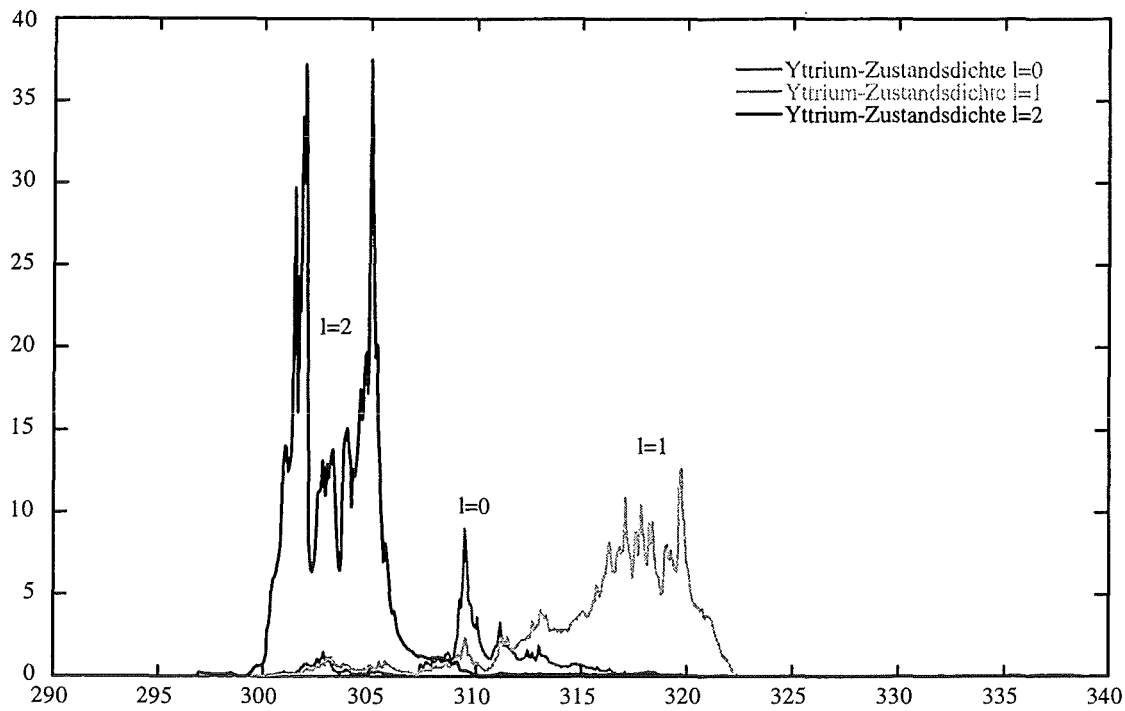


Bild 6.10.4.2 Drehimpulsbeiträge zur partiellen Zustandsdichte Yttrium (LMTO+SIC)

Noch mehr als bei Kupfer (§6.6.4) sind sich bei Yttrium die XAS-Kurven und die partiellen Zustandsdichten ähnlich (Bilder 6.10.4.3-5).

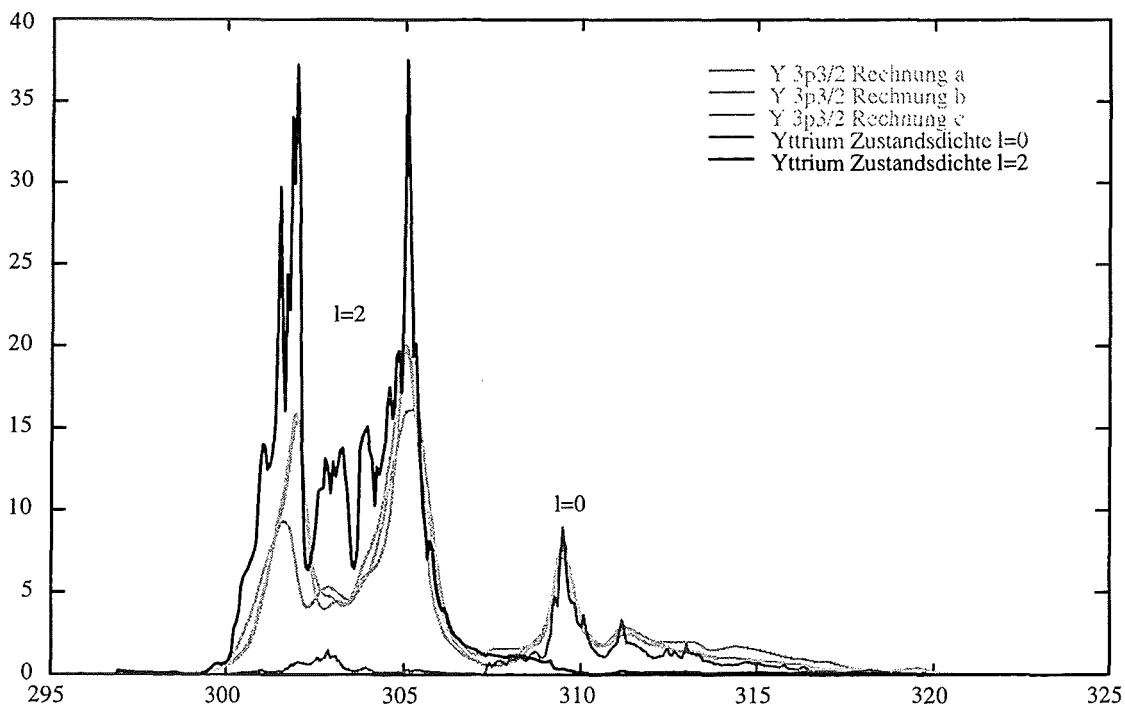
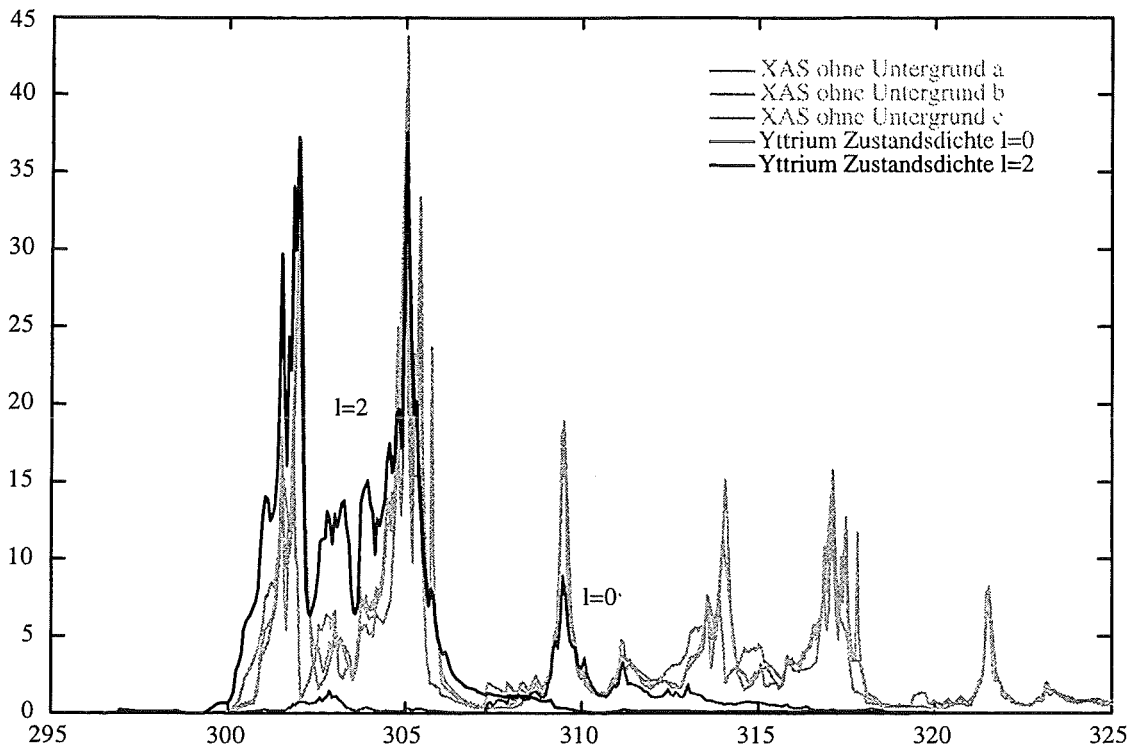
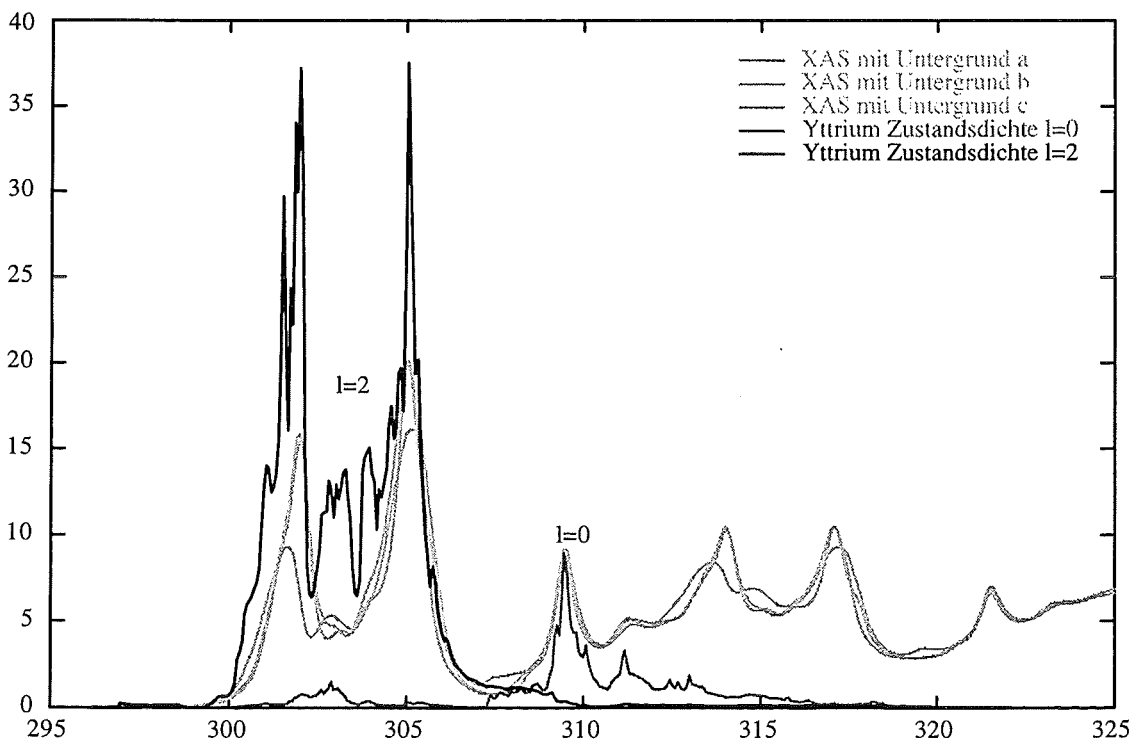


Bild 6.10.4.3 YBCO-Yttriumkante; Vergleich XAS-Rechnung (nur  $3p_{3/2}$ -Coreniveau ohne Untergrund) mit partiellen Zustandsdichten (LMTO+SIC)





**Bild 6.10.4.4** YBCO-Yttriumkante; Vergleich XAS-Rechnung (beide Y3p-Coreniveaus) ohne Untergrund mit partiellen Zustandsdichten (LMTO+SIC)



**Bild 6.10.4.5** YBCO-Yttriumkante; Vergleich XAS-Rechnung (mit Untergrund) mit partiellen Zustandsdichten (LMTO+SIC)

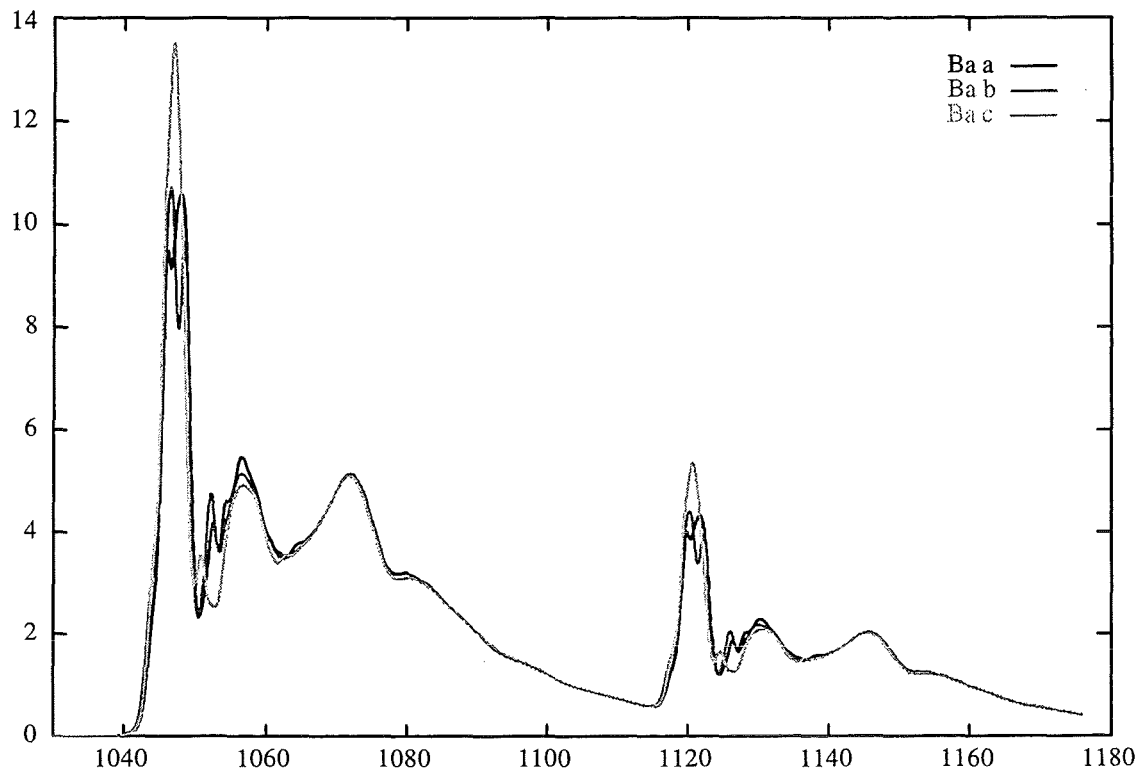
Der Grund für die Ähnlichkeit zwischen XAS-Spektren und partiellen Zustandsdichten ist das Fehlen der Coreenergie-Aufspaltung. Der Untergrund ist erheblich. Leider ist es durch die Überlagerung der Coreniveaus  $Y3p_{1/2}$ ,  $Y3p_{3/2}$ ,  $Ba4s_{1/2}$  schwierig, aus einer Yttrium-Messung die Zustandsdichte zu ermitteln.

## §6.11 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Bariumscan (LMTO+SIC)

Barium besitzt 6 Coreniveaus im Energiebereich 260 eV - 1300 eV (**Bild 6.1.3**). Von diesen 6 Coreniveaus besitzen die beiden 3p-Coreniveaus die größte Intensität. Aus diesem Grund berechnen wir gerade diese beiden Coreniveaus. Leider stehen uns zum Vergleich keine experimentellen XAS-Messungen der Bariumkanten zur Verfügung. Ansonsten verläuft die Entwicklung des Bariumscans genauso wie für Sauerstoff-LMTO+SIC in §6.3.1, d. h. die theoretischen Kurven werden um 16.05 eV verschoben und mit der Monochromator-Auflösung (0.6 eV) und der Selbstenergie (0.7 eV) verbreitert. Eine Coreenergie-Aufspaltung gibt es bei Barium nicht, da beide Bariumatome in der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Elementarzelle symmetrisch sind und daher die gleiche Umgebung haben.

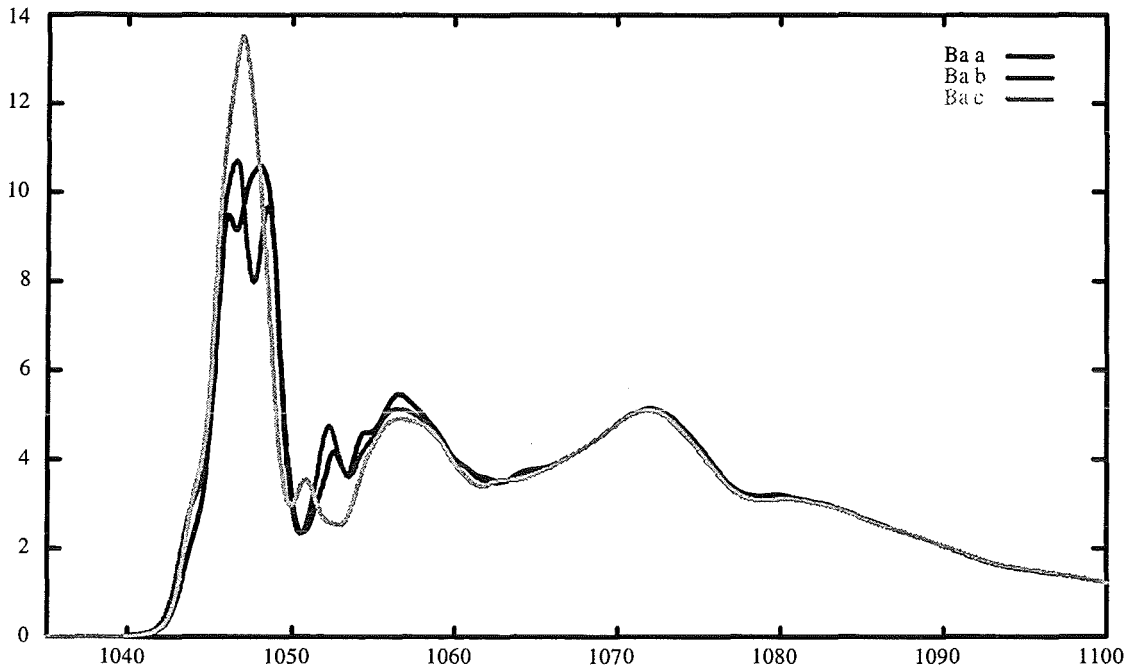
### §6.11.1 Der vollständige Bariumscan

**Bild 6.11.1.1** zeigt unsere vollständigste XAS-Rechnung der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Bariumkante (LMTO+SIC).

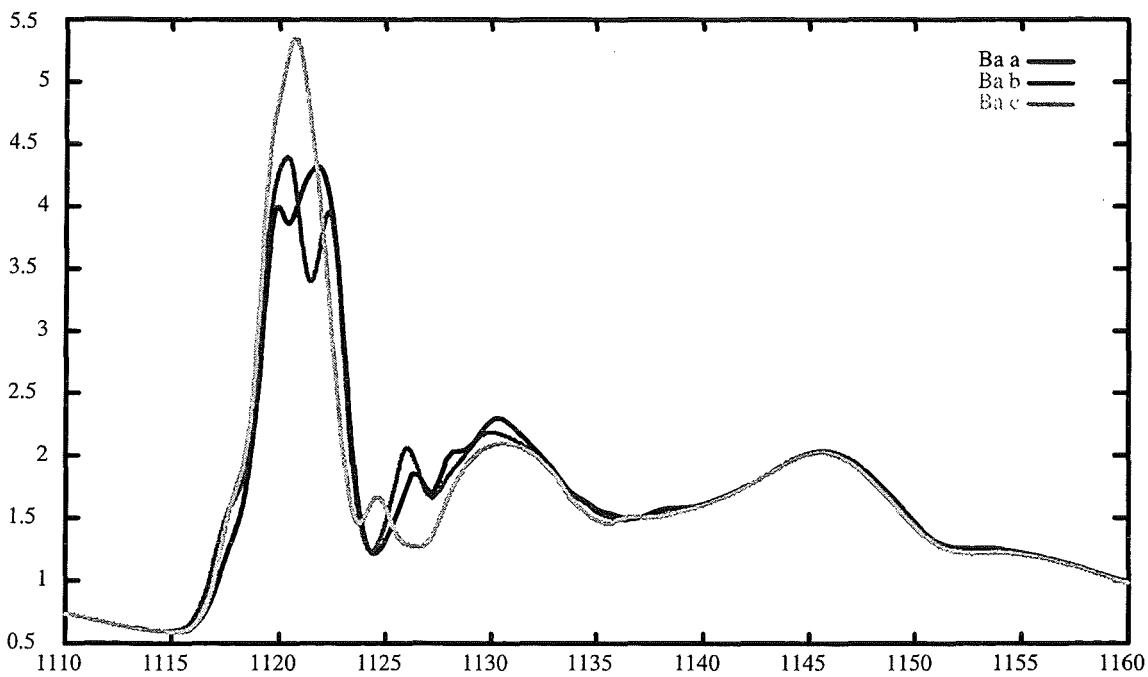


**Bild 6.11.1.1** YBCO-Bariumkanten (Ba3p3/2 und Ba3p1/2, LMTO+SIC)  
XAS-Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Wie man in den Vergrößerungen (**Bild 6.11.1.2**, **Bild 6.11.1.3**) erkennt, ist die Abhängigkeit der XAS-Kurven von der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Röntgenlichts gering. Die Barium-Fermikanten liegt bei 1040.6 bzw. 1113.6 eV (nicht bei 1043 eV).



**Bild 6.11.1.2** YBCO Ba3p<sub>3/2</sub>-Absorptionskante (LMTO+SIC)  
XAS-Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 6.11.1.3** YBCO-Ba3p<sub>1/2</sub>-Absorptionskante (LMTO+SIC)  
XAS-Rechnung mit Untergrund, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

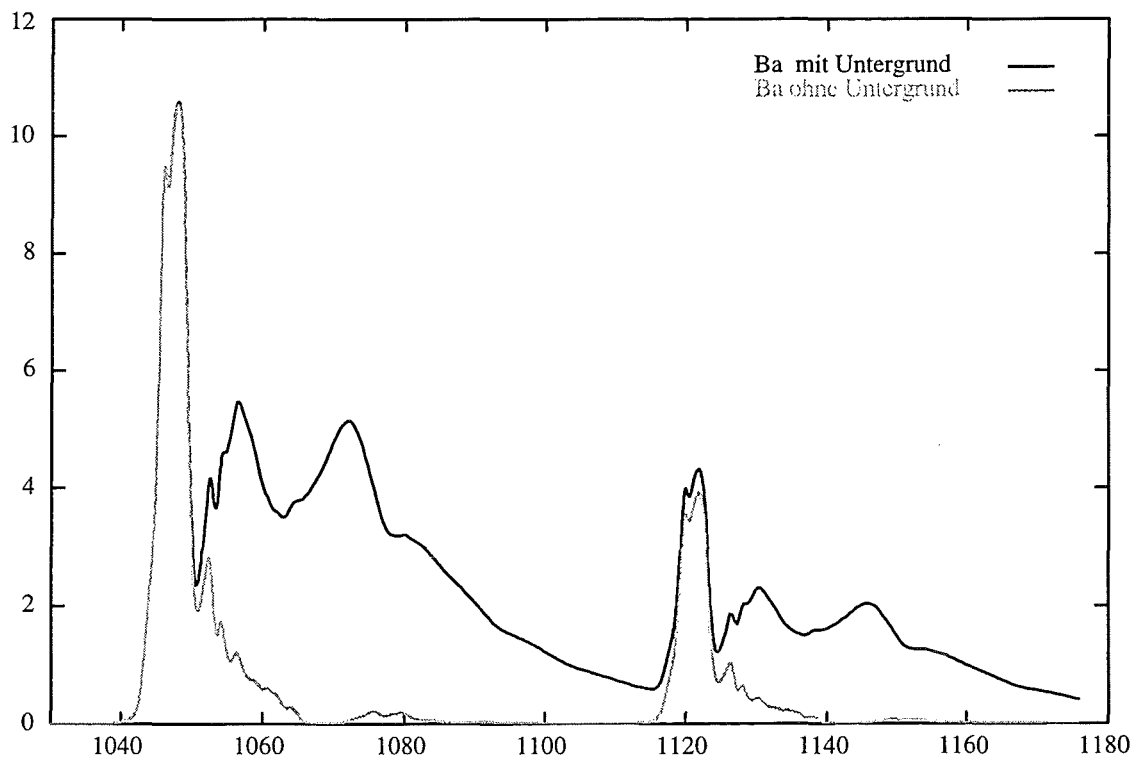
Die Coreniveaus  $3p_{1/2}$  (**Bild 6.11.1.3**) und  $3p_{3/2}$  (**Bild 6.11.1.2**) haben die gleiche Kurvenform, da beides p-Orbitale sind. Aufgrund der unterschiedlichen Multiplizität der Coreniveaus ( $3p_{1/2}$  hat  $m_j = \pm 1/2$ ,  $3p_{3/2}$  hat  $m_j = \pm 1/2$  und  $m_j = \pm 3/2$ ) ist die  $3p_{3/2}$ -Kurve höher.

## §6.11.2 Untergrund und Verbreiterungen

**Bild 6.11.2.1** zeigt die Wirkung der Untergrundrechnung. Auffällig sind, wie bei Yttrium (§6.10.3), die breiten Peaks bei den Energien 1057, 1072, 1131, 1146 eV. **Diese Peaks werden durch unsere Untergrundrechnung erzeugt.**

**Entstehung der Untergrund-Peaks:** Die partiellen Zustandsdichten in der nahen Umgebung der Fermikante sind bei Yttrium und Barium sehr klein (**Bilder 1.2.1.3-6**). Dadurch ist die Stoßwahrscheinlichkeit (§2.8.3, **Bild 6.11.2.2**) für kleine Energieüberträge (0-4,8 eV) fast Null. Die Stoßwahrscheinlichkeit besitzt bei  $\Delta E=10$  eV einen deutlichen Peak. Er erzeugt 10 eV oberhalb des Barium-XAS-Peaks ( $E=1047$ ) den ersten Untergrundpeak ( $E=1057$ ). Der zweite Untergrundpeak ( $E=1072$  eV) entsteht aus einer Kombination des Barium-XAS-Peaks ( $E=1047$ ) und des ersten Untergrundpeaks ( $E=1057$ ).

Wenn XAS-Messungen vorlägen, könnte man an diesen Peaks unsere Untergrundrechnung testen. Nur bei den Yttrium- und Bariumkanten erzeugt unsere Untergrundrechnung solche Peaks.



**Bild 6.11.2.1** YBCO-Bariumkante; Vergleich mit und ohne Untergrund-Rechnung  
Polarisationsrichtung a, LMTO+SIC

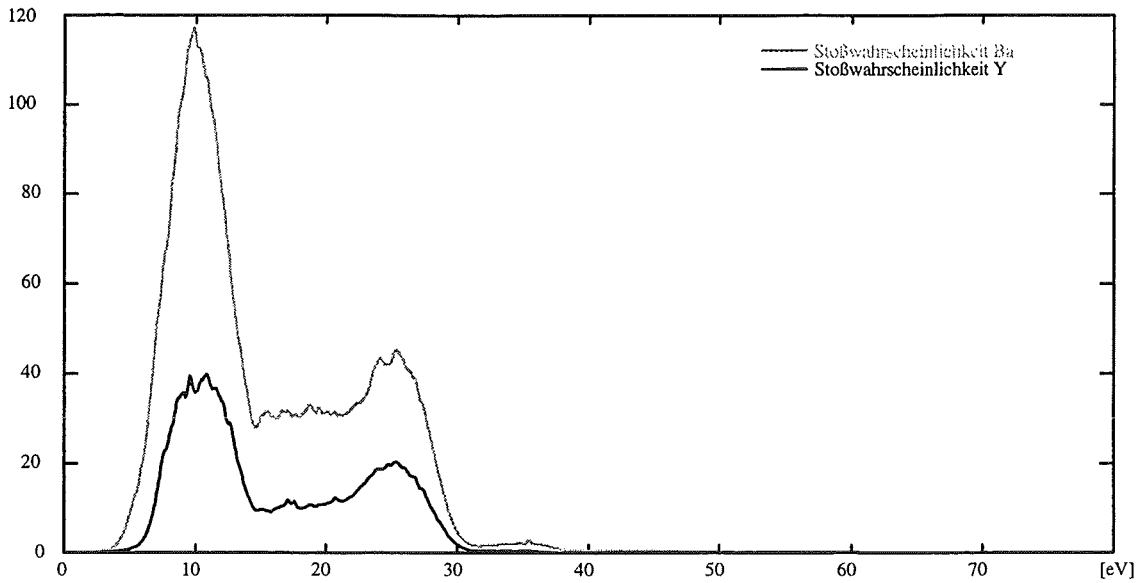
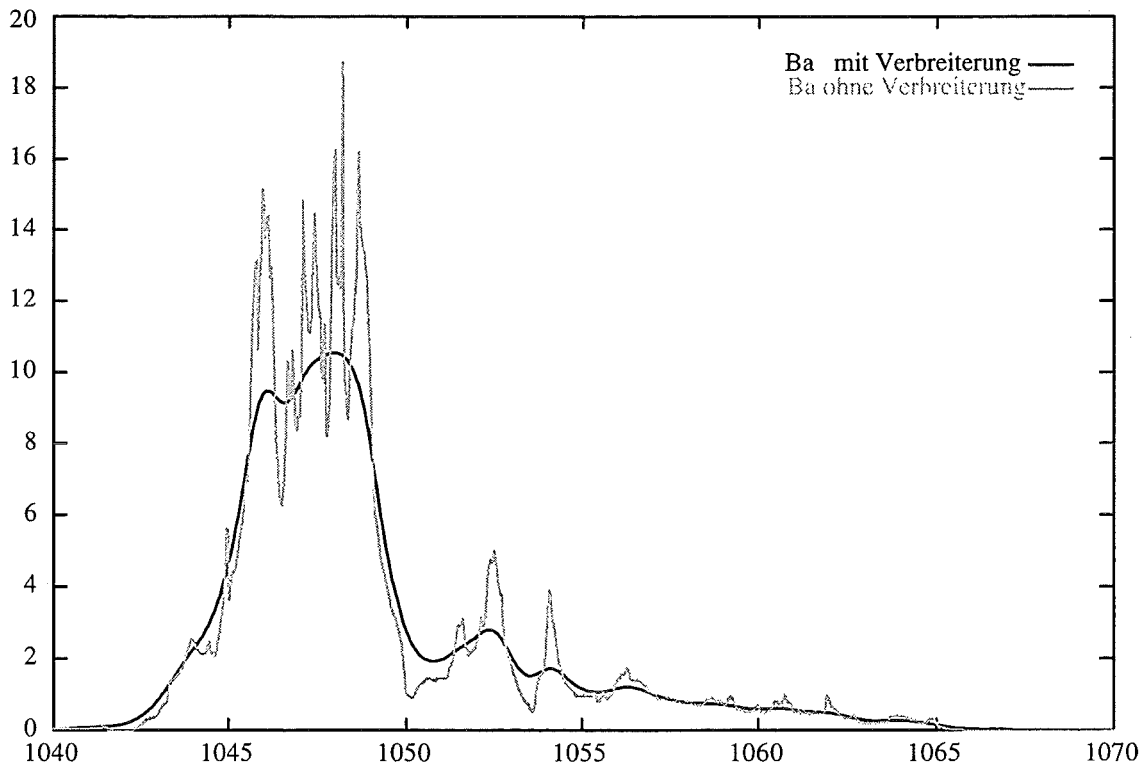


Bild 6.11.2.2 YBCO: Die Stoßwahrscheinlichkeiten von Yttrium und Barium

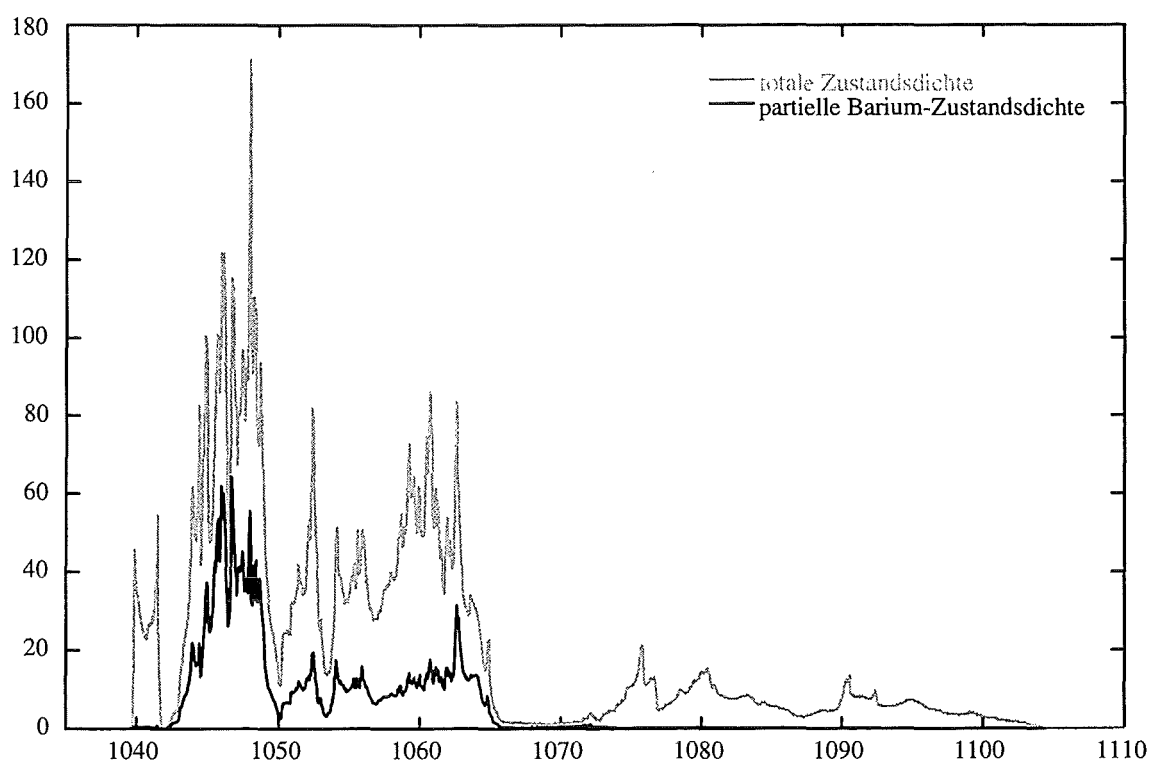
**Bild 6.11.2.3** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterung. Die experimentelle Monochromator-Auflösung nehmen wir für den Bariumscan zu 0.6 eV und die Selbstenergie zu 0.7 eV an.



**Bild 6.11.2.3** YBCO-Bariumkante; Auswirkung der Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterung XAS-Rechnung ohne Untergrund, Polarisationsrichtung a, (LMTO+SIC)

### §6.11.3 Zustandsdichte-Vergleich

In diesem Kapitel wollen wir Zustandsdichten mit XAS-Rechnungen vergleichen. Dazu verschieben wir die Zustandsdichten um +1039.8 eV. Wie bei Kupfer (§6.6.4) ist bei Barium die totale unbesetzte Zustandsdichte stark verschieden von der partiellen Zustandsdichte am Bariumatom (**Bild 6.11.3.1, 6.11.3.2**). Mit der Dipol-Auswahlregel  $l'=l\pm 1$  liefern die Ba3p-Coreniveaus nur Anregungen in s- und d-Bänder.



**Bild 6.11.3.1** Vergleich der totalen Zustandsdichte mit der partiellen Barium-Zustandsdichte (LMTO+SIC)



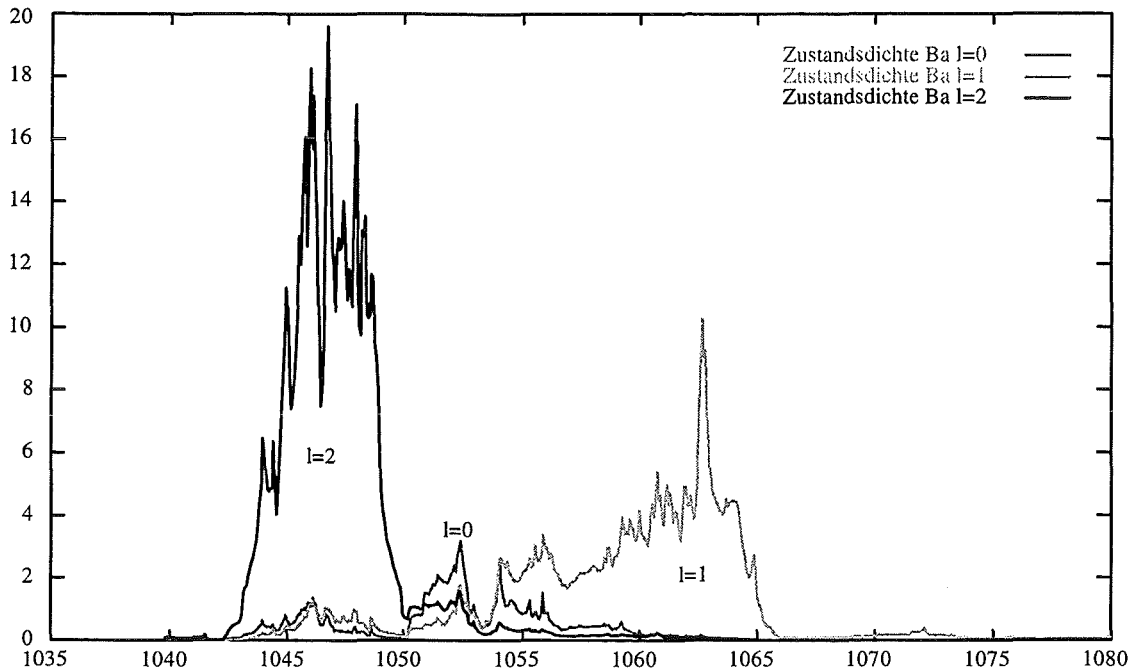


Bild 6.11.3.2 Drehimpulsbeiträge zur partiellen Barium-Zustandsdichte (LMTO+SIC)

Wie bei Yttrium (§6.10.4), sehen auch bei Barium wegen der fehlenden Coreenergie-Aufspaltung die XAS- und die partiellen Zustandsdichtekurven ähnlich aus (Bilder 6.11.3.3-5). Der Untergrund ist natürlich erheblich. Es ist bei Barium relativ leicht aus einer Messung die partielle Zustandsdichte zu ermitteln.

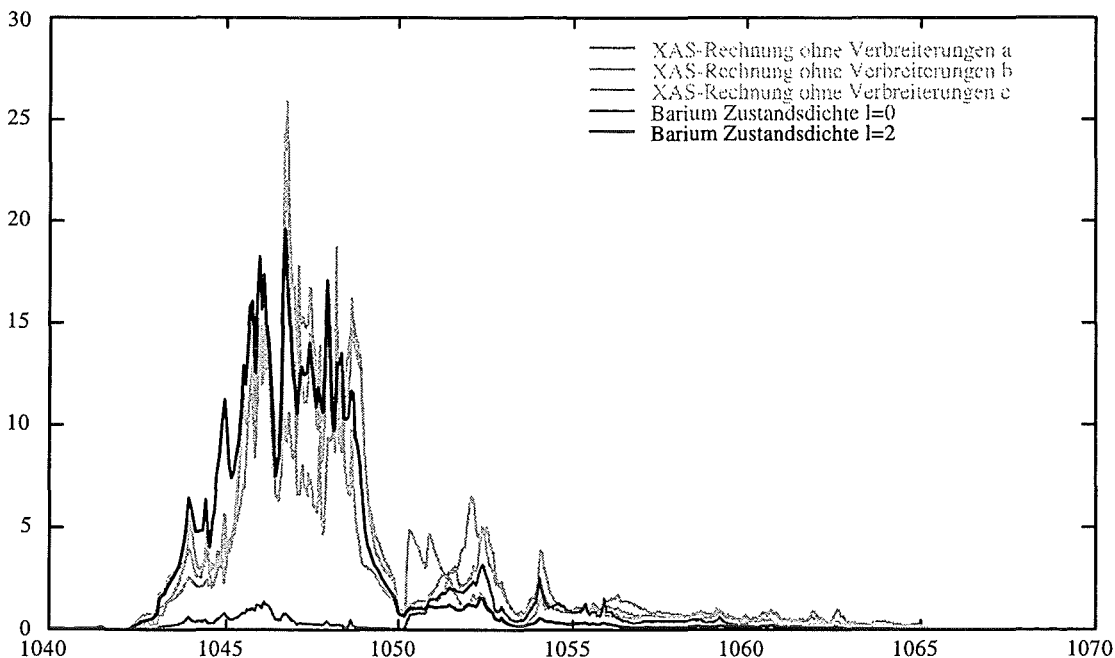
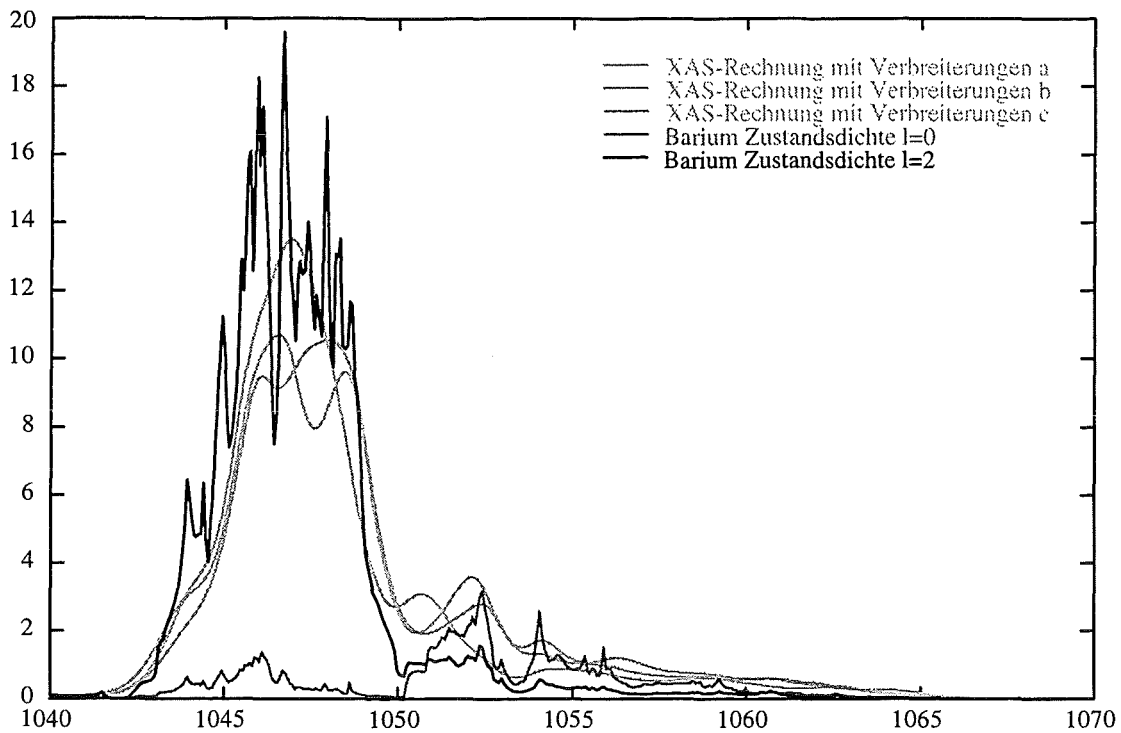
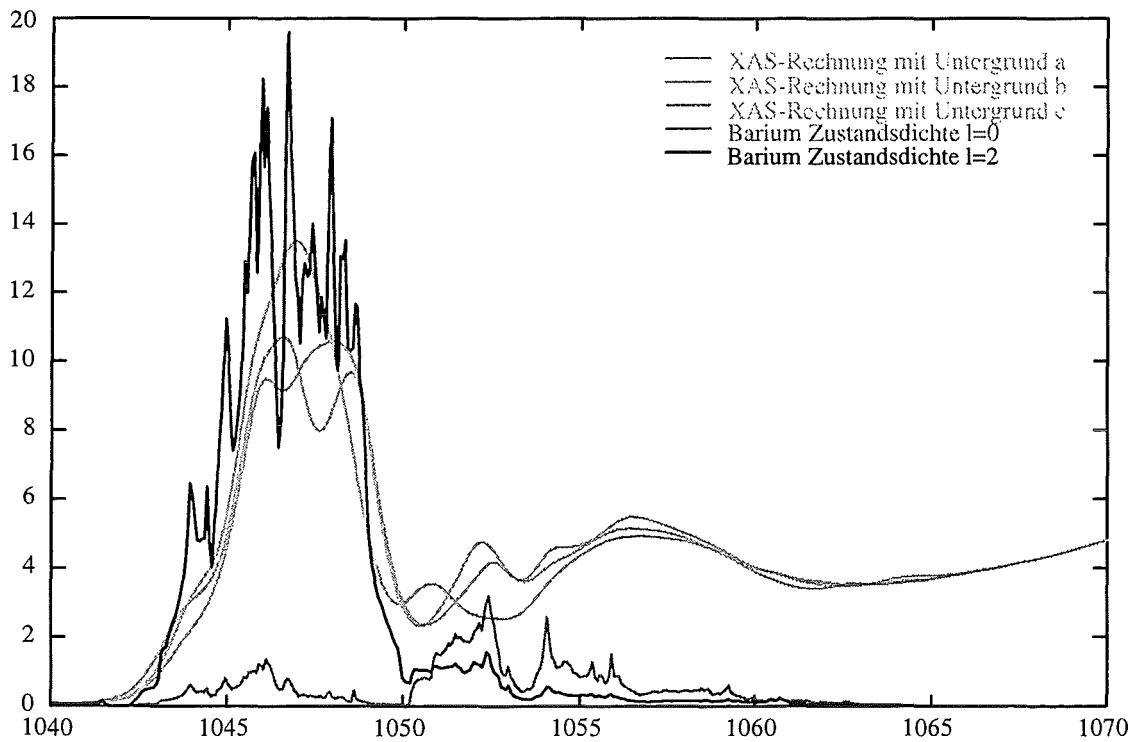


Bild 6.11.3.3 YBCO Ba3p3/2-Absorptionskante; Vergleich der XAS-Rechnung (ohne Untergrund und ohne Verbreiterungen) mit partiellen Barium-Zustandsdichten (LMTO+SIC)



**Bild 6.11.3.4** YBCO-Ba<sub>3p3/2</sub>-Absorptionskante; Vergleich der XAS-Rechnung (ohne Untergrund und mit Verbreiterungen) mit partiellen Barium-Zustandsdichten (LMTO+SIC)



**Bild 6.11.3.5** YBCO-Ba<sub>3p3/2</sub>-Absorptionskante; Vergleich der XAS-Rechnung (mit Untergrund und mit Verbreiterungen) mit partiellen Barium-Zustandsdichten (LMTO+SIC)

## §7. PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Ergebnisse

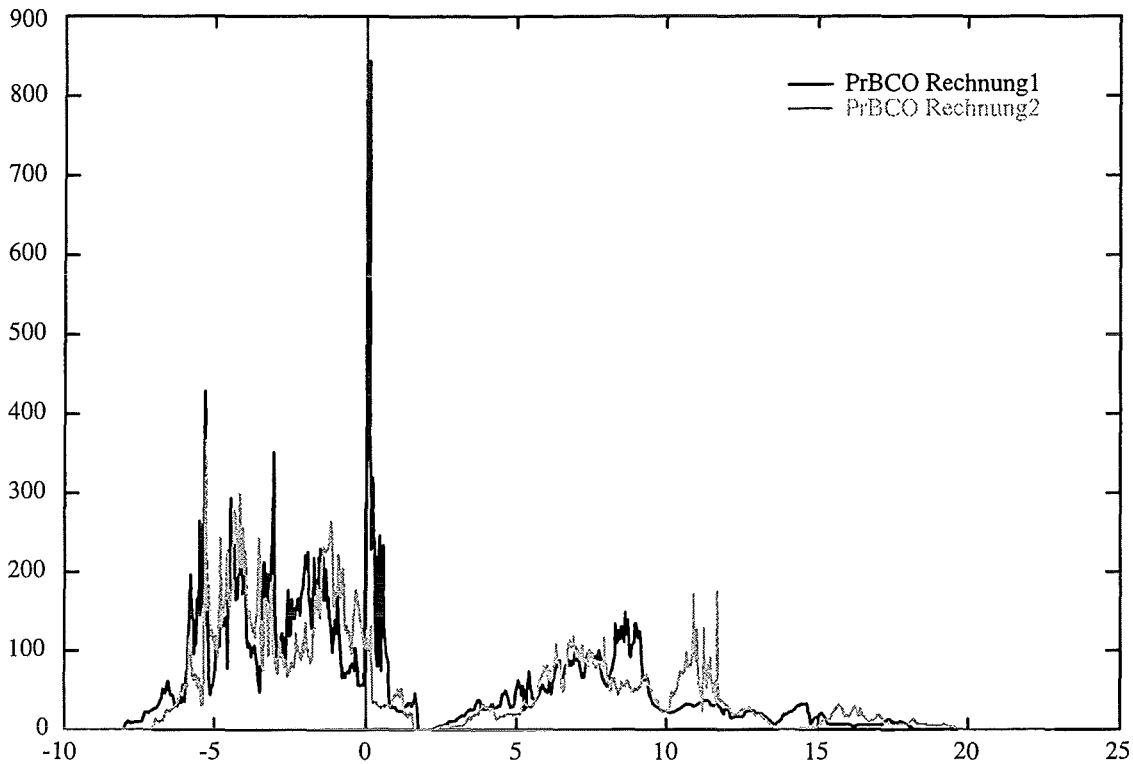
### §7.1 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Zustandsdichten

Die Berechnung der Bandstruktur der komplexe Substanz PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> erweist sich als besonders schwierig. Dennoch haben wir in einer vorläufigen Rechnung von PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> die nicht spinpolarisierte Bandstruktur mit der LMTO-Methode ermittelt, d. h. die antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente der Praseodym-Atome blieb unberücksichtigt. Die so erhaltenen Zustandsdichten bezeichnen wir in dieser Arbeit mit "**Rechnung1**". Direkt an der Fermienergie tritt ein sehr hoher Pr4f<sub>5/2</sub>-Peak auf (**Bild 7.1.1**, **Bild 7.1.2**). Bei früheren Rechnungen zu elementarem Praseodym hat sich gezeigt, daß durch Einfrieren des Pr4f<sub>5/2</sub>-Zustands im Core der besetzte Bereich in der Nähe der Fermikante gut beschrieben wird. Darum wurde in einer zweiten LMTO-Rechnung für PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, hier mit "**Rechnung2**" bezeichnet, dieser Pr4f<sub>5/2</sub>-Zustand ebenfalls als Corezustand behandelt, d. h. zwangsweise energetisch bis unter die Bänder verschoben. Dies verändert auch die partiellen Zustandsdichten der anderen Atome. Beide Rechnungen beschreiben, wie der Vergleich zu XAS-Messungen zeigen wird, die wirkliche Elektronenstruktur von PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nicht sehr realistisch.

Die Berücksichtigung des Antiferromagnetismus von PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> führt zu einer Verdoppelung der Elementarzelle. Zusätzlich wäre eine LMTO+SIC-Rechnung nötig, ein sehr großer Aufwand, der den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde. Wir haben deshalb auf diese realistischere Behandlungsweise verzichtet.

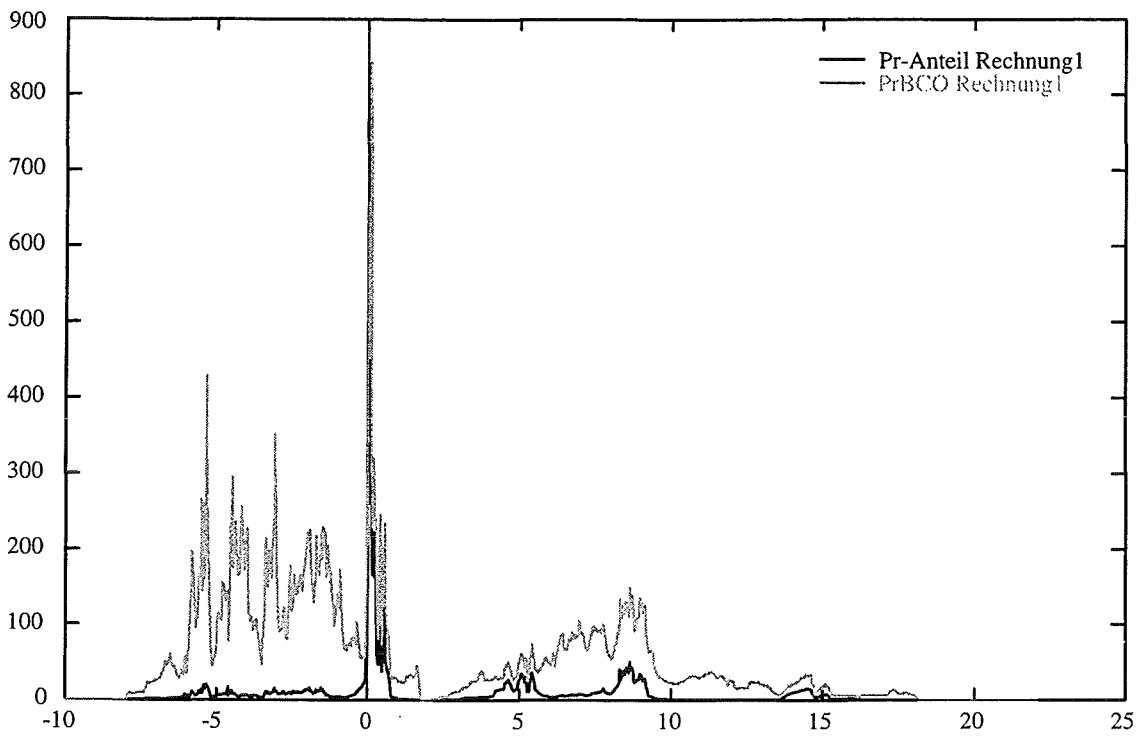
In den letzten Jahren wurden mehrere Arbeiten zur PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Elektronenstruktur veröffentlicht<sup>46-49</sup>. Mit der Local Spin Density Approximation (LSDA) erhält David J. Singh<sup>46</sup> fast das gleiche Ergebnis wie wir mit unserer ersten Rechnung.

**Bild 7.1.1** zeigt die totalen Zustandsdichten der beiden Rechnungen im Vergleich. Die Energienullpunkt wurde die Fermienergie gewählt.

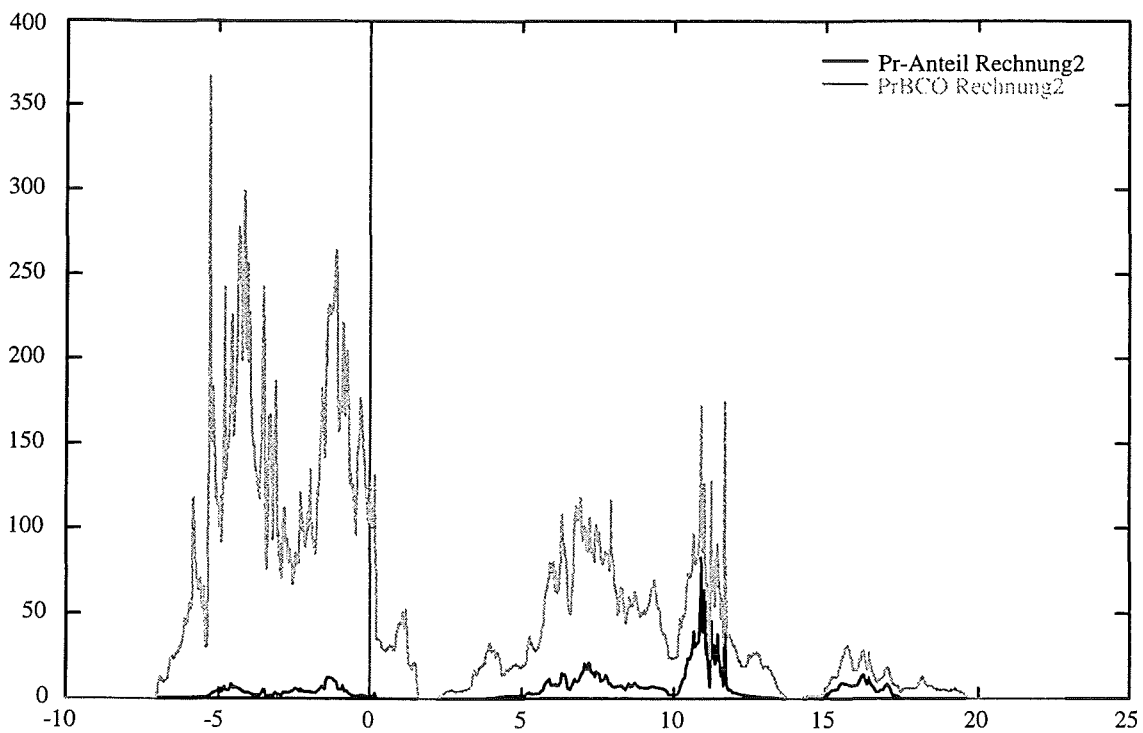


**Bild 7.1.1** PrBCO; Totale Zustandsdichten mit Pr4f5/2 als Corezustand (Rechnung2) und mit Pr4f5/2 als Bandbestandteil (Rechnung1)

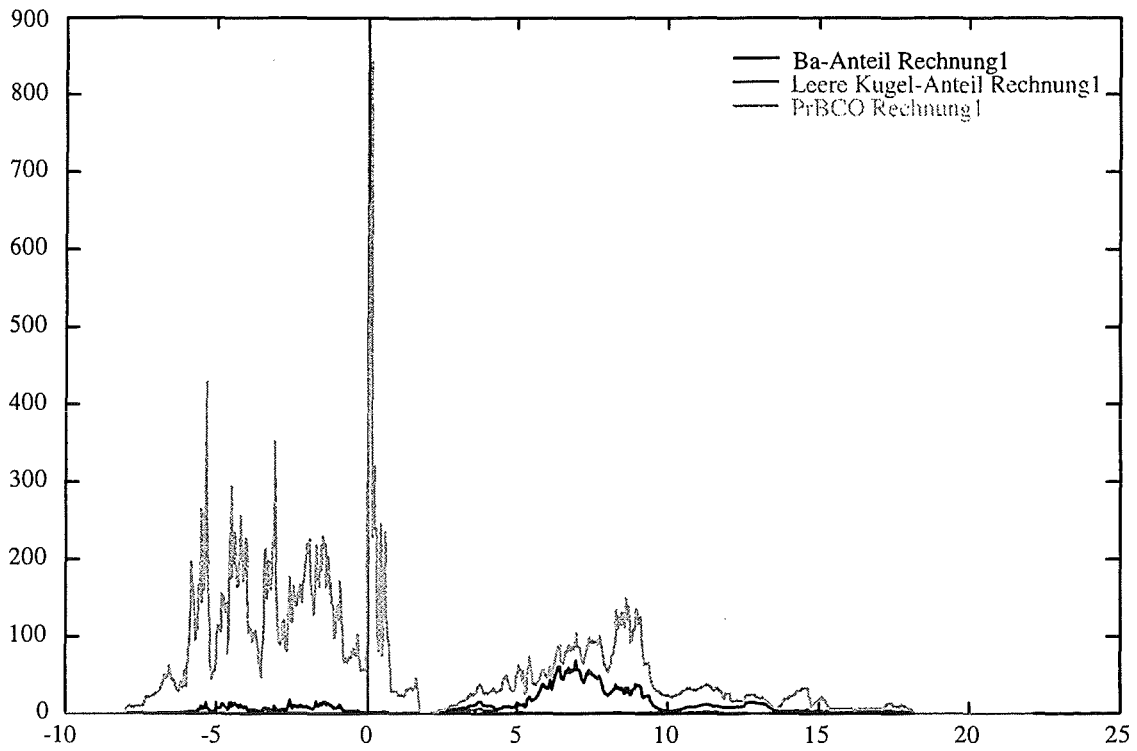
Die **Bilder 7.1.2-11** zeigen die partiellen Zustandsdichten am Ort der Atome im Vergleich zur totalen Zustandsdichte. Bei der LMTO-Methode wird die Elementarzelle in Kugeln um die Atome zerlegt (§4.3.3, §4.3.2). Die PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Elementarzelle besitzt in a-Richtung zwischen den Ketten einen großen, leeren Bereich ohne ein Atom. Um diesen Bereich auch zu berücksichtigen, legten wir dorthin eine leere Kugel (**Bild 1.1.1**). Der Beitrag dieser leeren Kugel zur Zustandsdichte ist aber sehr klein (**Bild 7.1.4-5**).



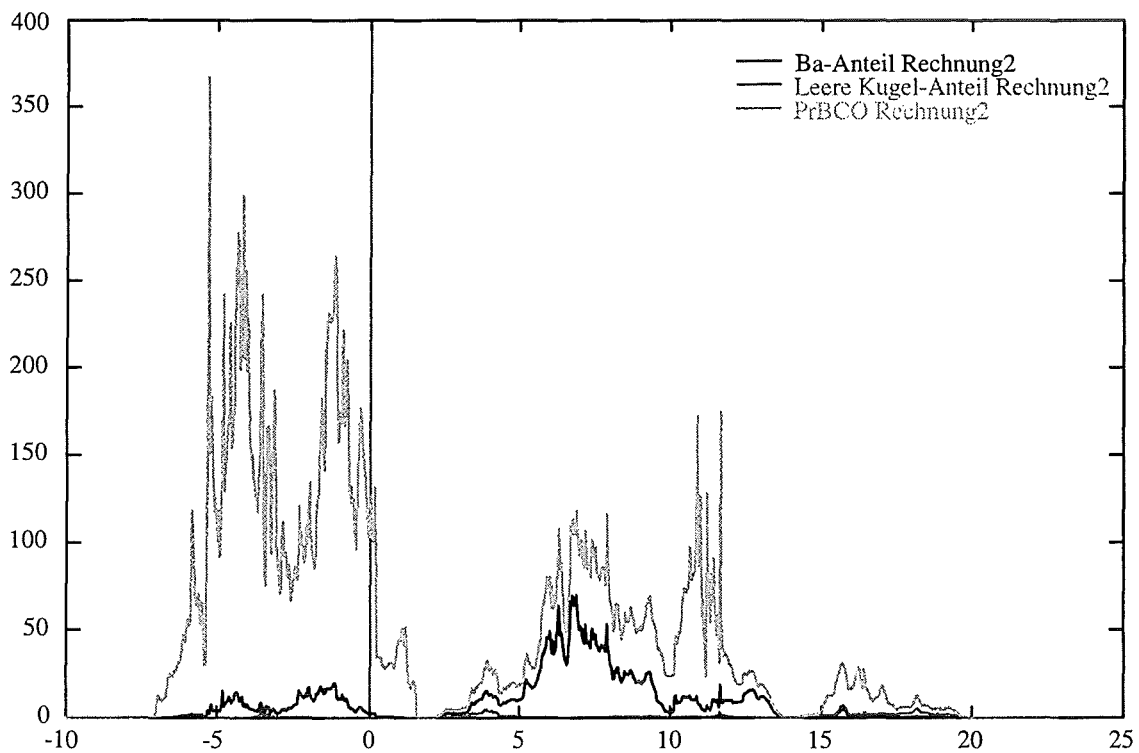
**Bild 7.1.2** PrBCO; Praseodym-Beitrag zur totalen Zustandsdichte mit Pr4f5/2 als Bandbestandteil (Rechnung1)



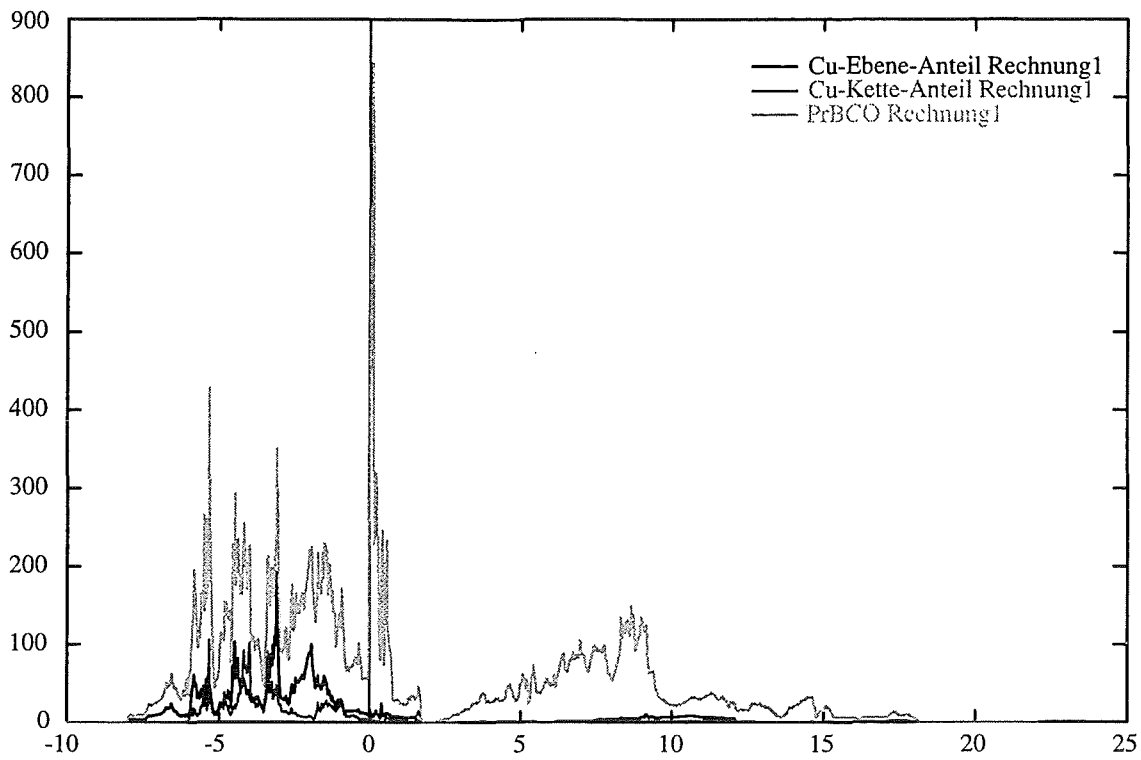
**Bild 7.1.3** PrBCO; Praseodym-Beitrag zur totalen Zustandsdichte mit Pr4f5/2 als Corezustand (Rechnung2)



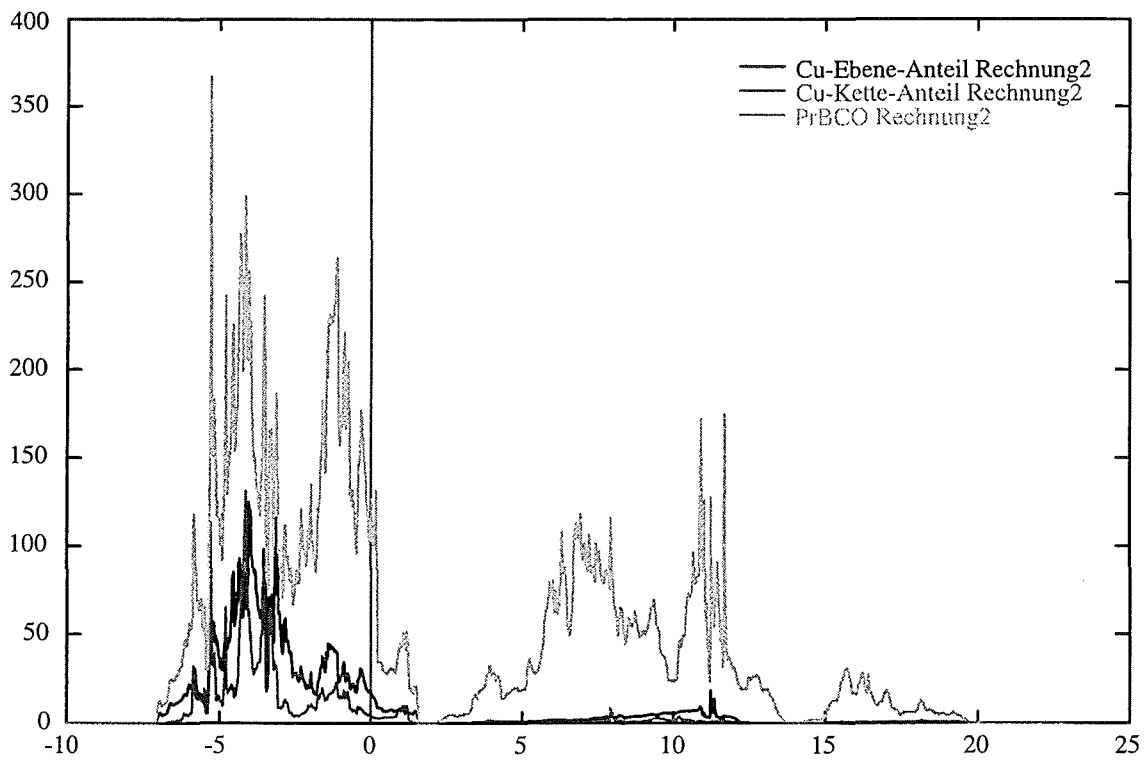
**Bild 7.1.4** Barium- und Leerstellen-Beiträge zur totalen Zustandsdichte (Rechnung1)



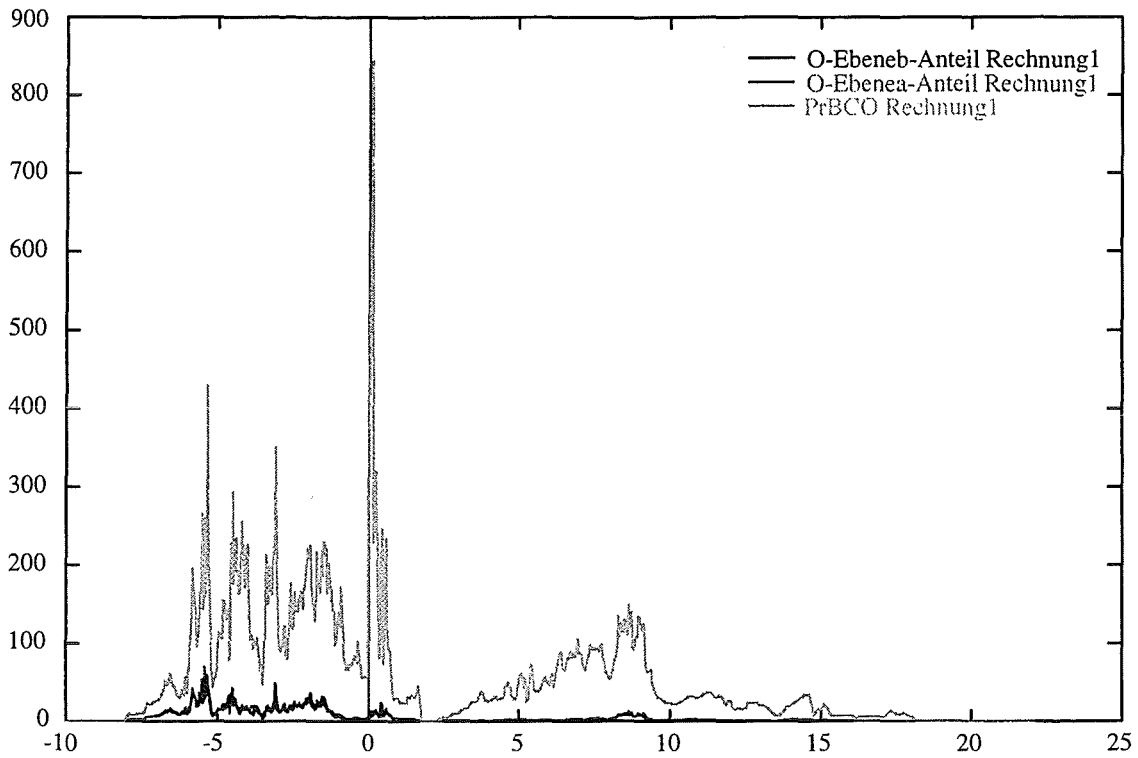
**Bild 7.1.5** Barium- und Leerstellen-Beiträge zur totalen Zustandsdichte (Rechnung2)



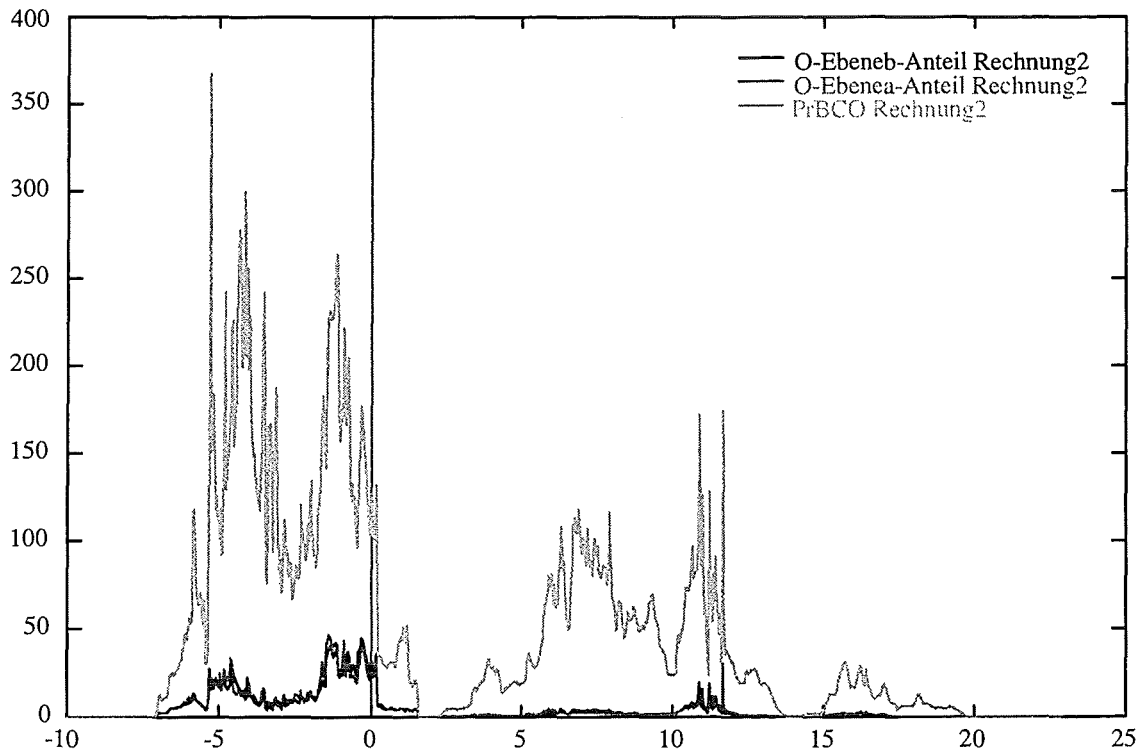
**Bild 7.1.6** Kupfer-Beiträge zur totalen Zustandsdichte (Rechnung1)



**Bild 7.1.7** Kupfer-Beiträge zur totalen Zustandsdichte (Rechnung2)

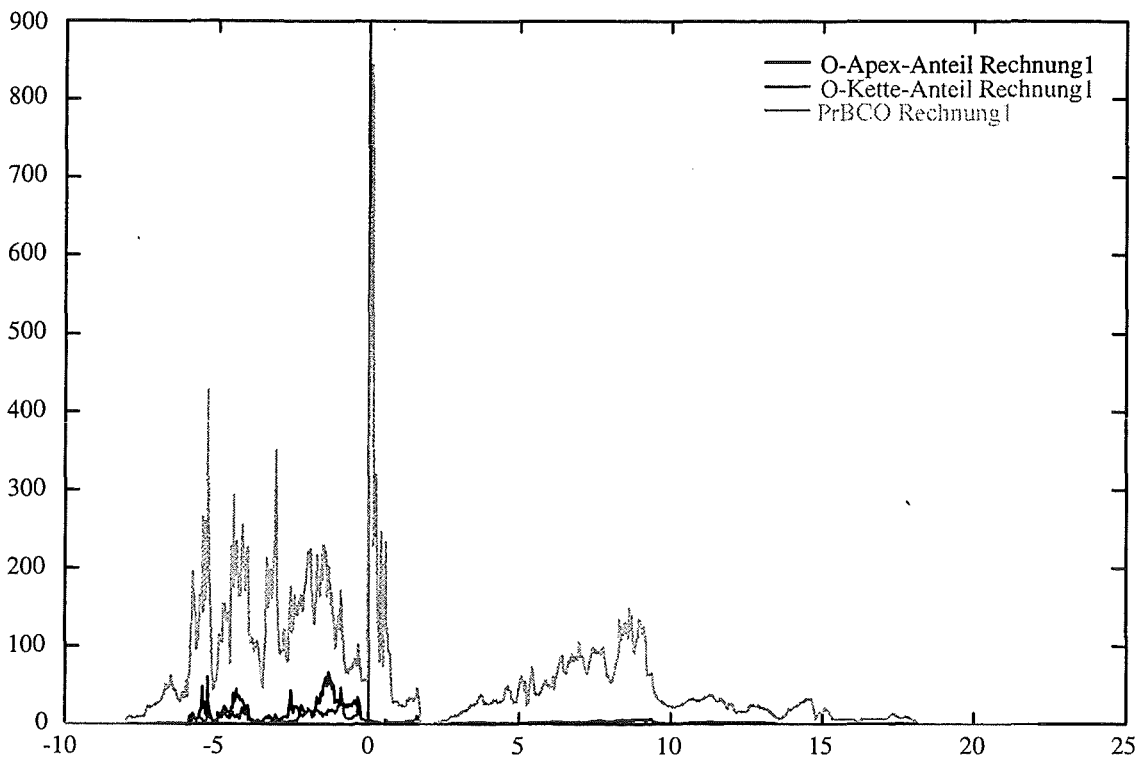


**Bild 7.1.8** Die Beiträge der Ebenen-Sauerstoffe zur totalen Zustandsdichte (Rechnung1)

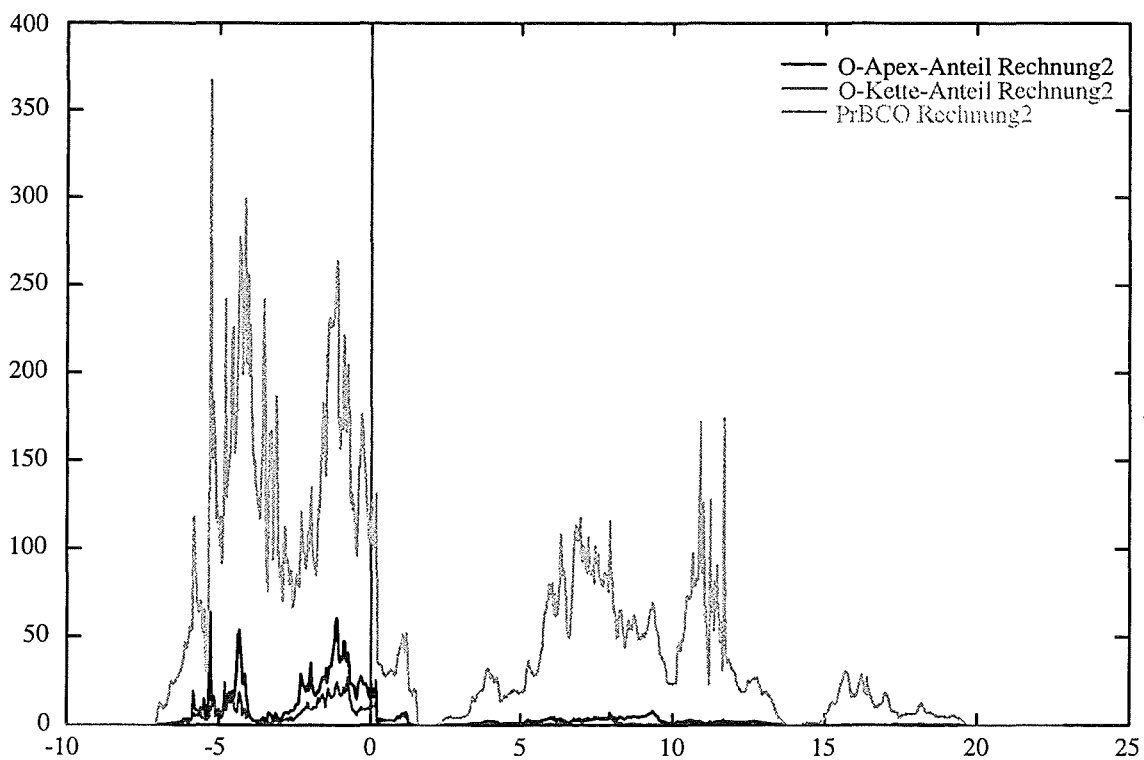


**Bild 7.1.9** Die Beiträge der Ebenen-Sauerstoffe zur totalen Zustandsdichte (Rechnung2)



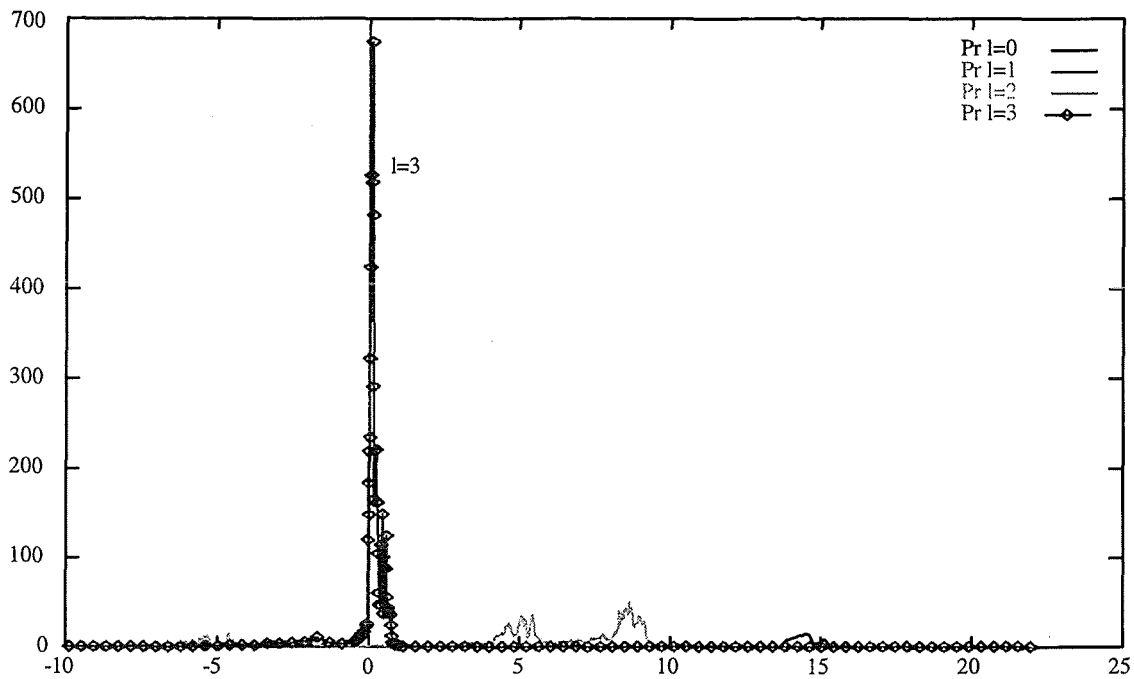


**Bild 7.1.10** Die Beiträge der Apex- und Kettensauerstoffe zur totalen Zustandsdichte (Rechnung 1)

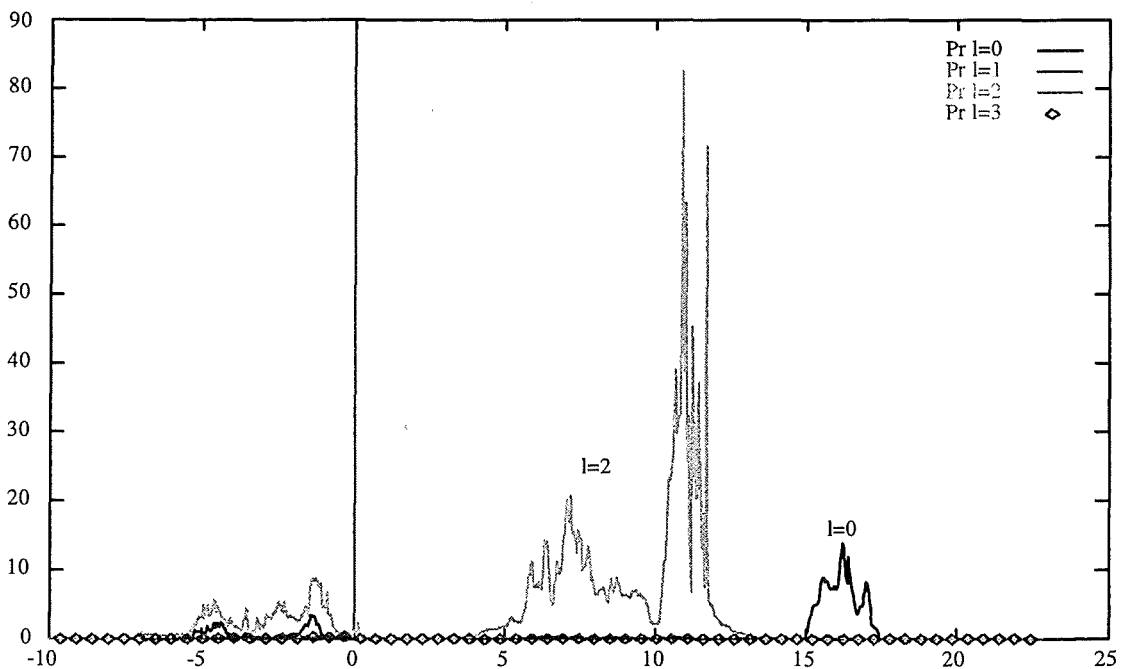


**Bild 7.1.11** Die Beiträge der Apex- und Kettensauerstoffe zur totalen Zustandsdichte (Rechnung 2)

Die Bilder 7.1.12-19 zeigen die partiellen Zustandsdichten aufgelöst nach der Drehimpulsquantenzahl  $l$ .



**Bild 7.1.12** PrBCO; Drehimpulsbeiträge zur partiellen Praseodym-Zustandsdichte (Rechnung1)  
Der  $l=3$ -Beitrag ist sehr groß, der  $l=1$ -Beitrag ist sehr klein



**Bild 7.1.13** PrBCO; Drehimpulsbeiträge zur partiellen Praseodym-Zustandsdichte (Rechnung2)  
Die Beiträge  $l=1$  und  $l=3$  sind beide sehr klein

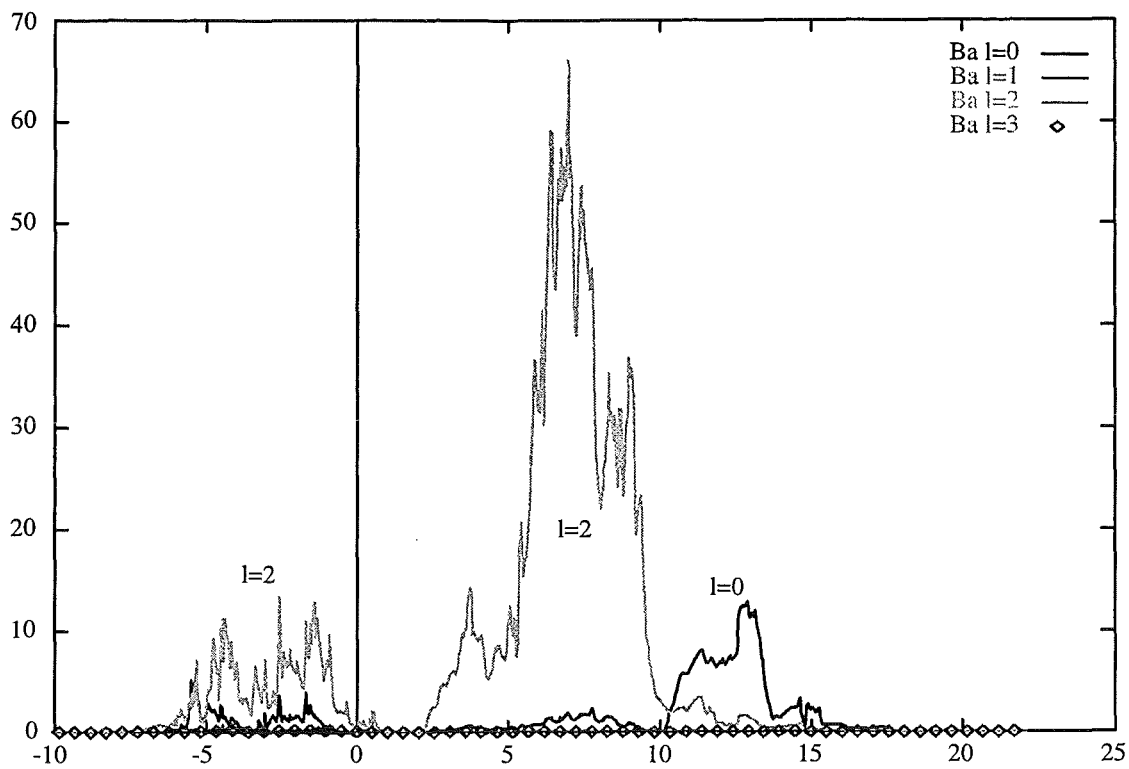


Bild 7.1.14 PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Barium-Zustandsdichten (Rechnung 1)

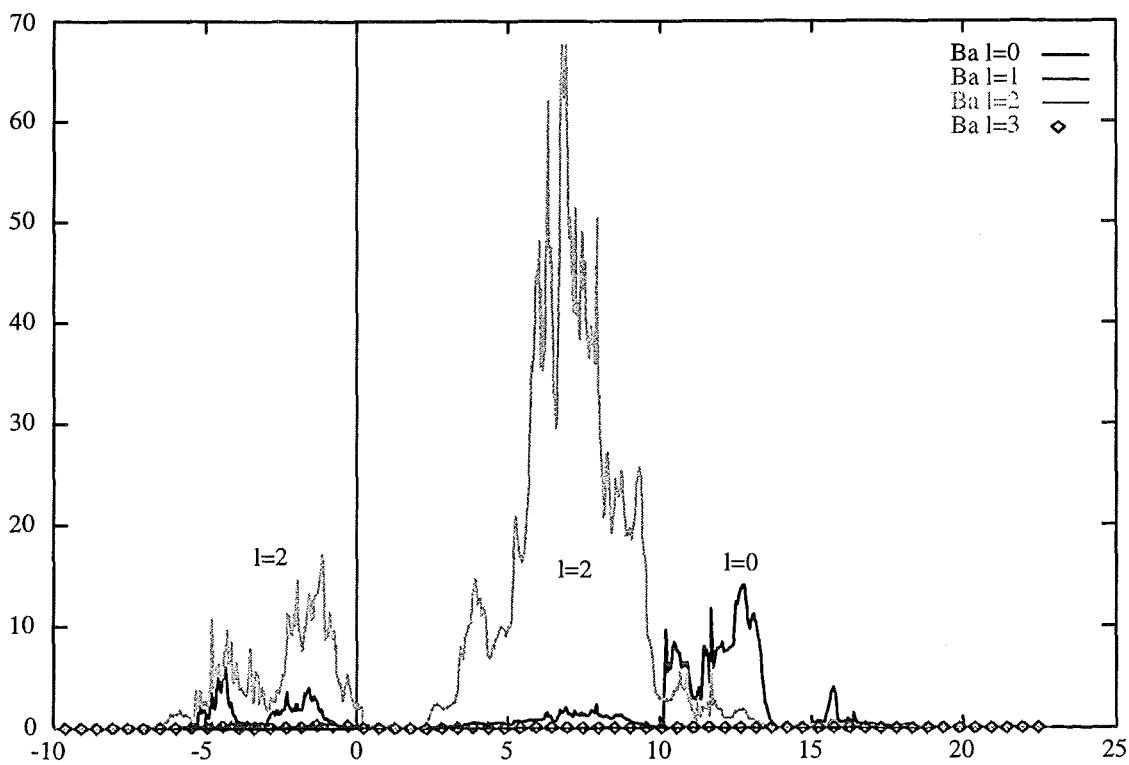
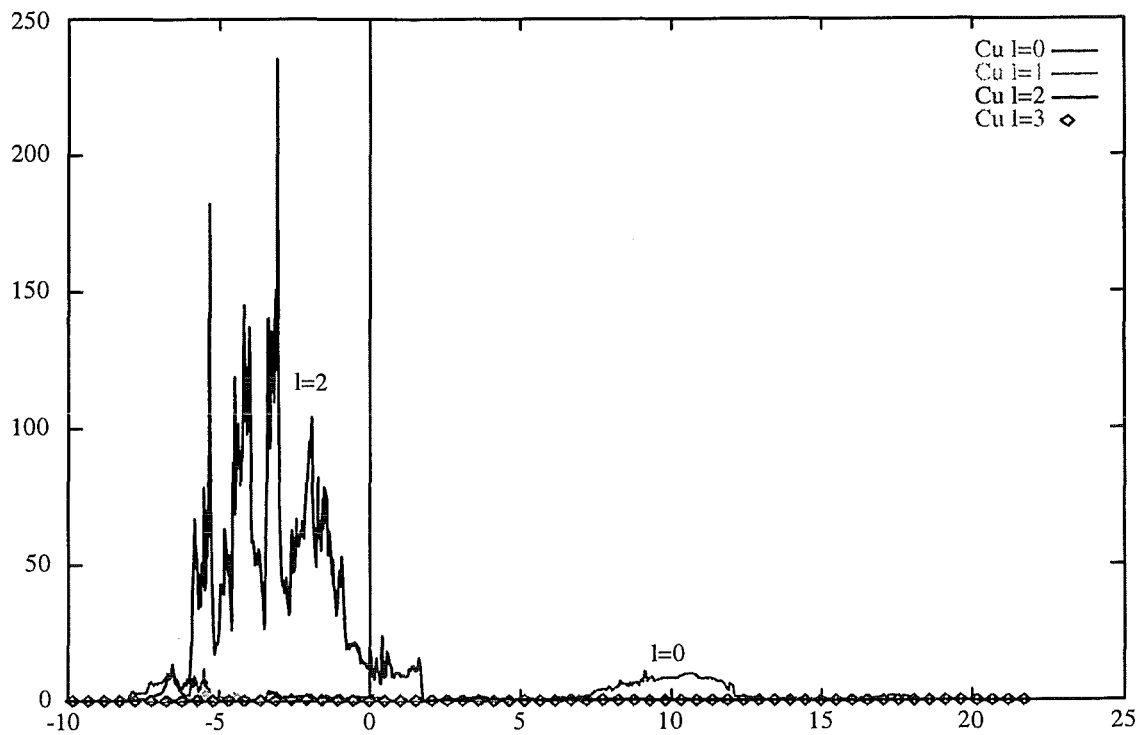
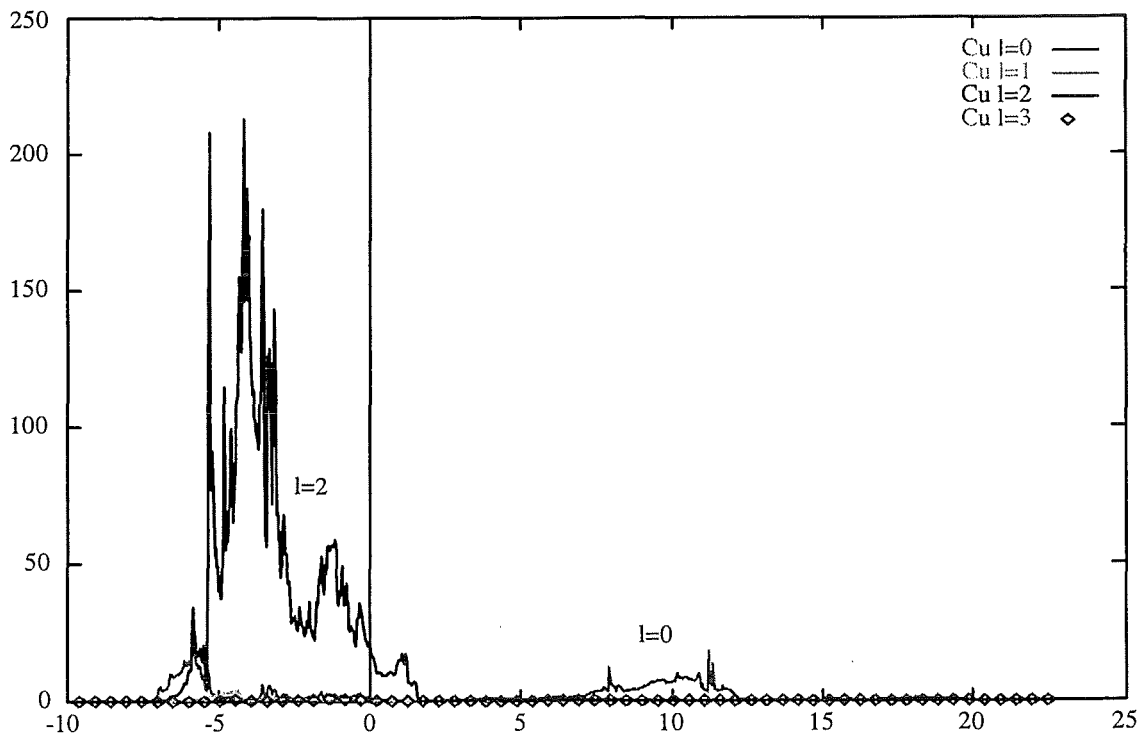


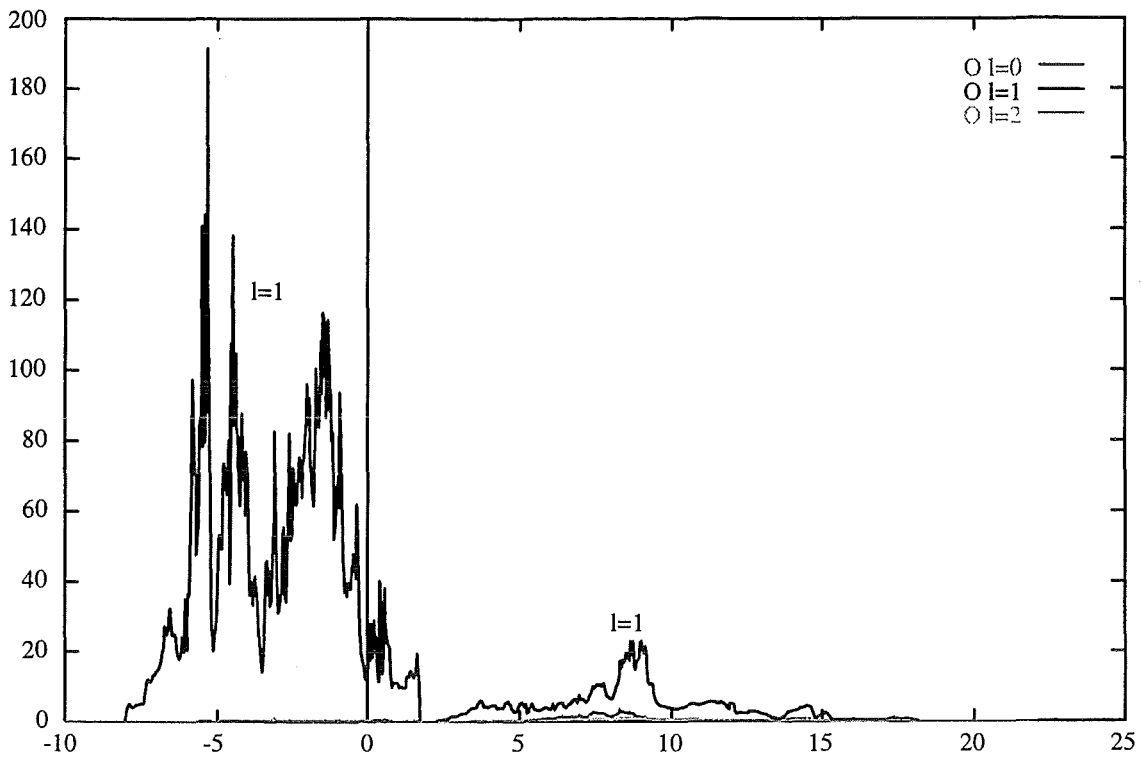
Bild 7.1.15 PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Barium-Zustandsdichten (Rechnung 2)



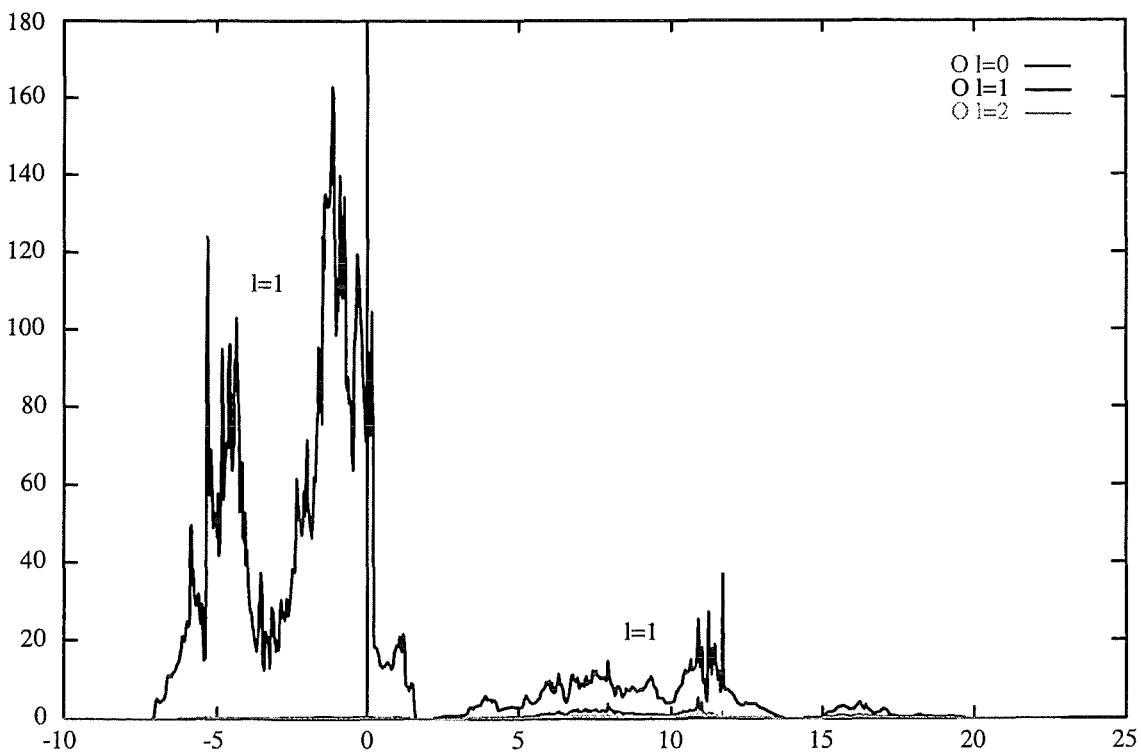
**Bild 7.1.16** PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Kupfer-Zustandsdichte (Rechnung1)  
Die Beiträge  $l=1$  und  $l=3$  sind sehr klein



**Bild 7.1.17** PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Kupfer-Zustandsdichte (Rechnung2)  
Die Beiträge  $l=1$  und  $l=3$  sind sehr klein



**Bild 7.1.18** PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (Rechnung1)



**Bild 7.1.19** PrBCO, Drehimpulsbeiträge zur partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (Rechnung2)

## §7.2 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Corezustände

Die Berechnung der Corezustände wurde mit einem Atomprogramm nach Waber und Libermann durchgeführt. Dieses Programm berechnet relativistisch und selbstkonsistent atomare Zustände. Für PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ergeben sich folgende Zustände:

### Praseodym z=59

Orbital	n	l	j	Anzahl der Elektronen	Energie (eV)
1s <sub>1/2</sub>	1	0	1/2	2	-41 764
2s <sub>1/2</sub>	2	0	1/2	2	-6 720
2p <sub>1/2</sub>	2	1	1/2	2	-6 355
2p <sub>3/2</sub>	2	1	3/2	4	-5 873
3s <sub>1/2</sub>	3	0	1/2	2	-1 450
3p <sub>1/2</sub>	3	1	1/2	2	-1 294
3p <sub>3/2</sub>	3	1	3/2	4	-1 199
<b>3d<sub>3/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3/2</b>	<b>4</b>	<b>-926</b>
<b>3d<sub>5/2</sub></b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>5/2</b>	<b>6</b>	<b>-905</b>
4s <sub>1/2</sub>	4	0	1/2	2	-288
4p <sub>1/2</sub>	4	1	1/2	2	-230
4p <sub>3/2</sub>	4	1	3/2	4	-209
4d <sub>3/2</sub>	4	2	3/2	4	-113
4d <sub>5/2</sub>	4	2	5/2	6	-109
<b>4f<sub>5/2</sub></b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>5/2</b>	<b>3</b>	<b>-2</b>
5s <sub>1/2</sub>	5	0	1/2	2	-39
5p <sub>1/2</sub>	5	1	1/2	2	-24
5p <sub>3/2</sub>	5	1	3/2	4	-21
6s <sub>1/2</sub>	6	0	1/2	2	-4

Die Barium-, Kupfer- und Sauerstoff-Corezustände sind dieselben wie bei YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (§1.3).

Interessant sind die Praseodym-Zustände 3d<sub>3/2</sub> und 3d<sub>5/2</sub>, denn sie liegen nur ca. 13 eV höher als die Kupfer-2p-Coreniveaus (§1.3). D. h. die Praseodymkante liegt in den XAS-Kurven nur etwa 13 eV unter der Kupferkante.

Der energetisch höchste Zustand des atomaren Praseodyms ist 4f<sub>5/2</sub>.

### §7.3 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> XAS-Kurven aus partiellen Zustandsdichten

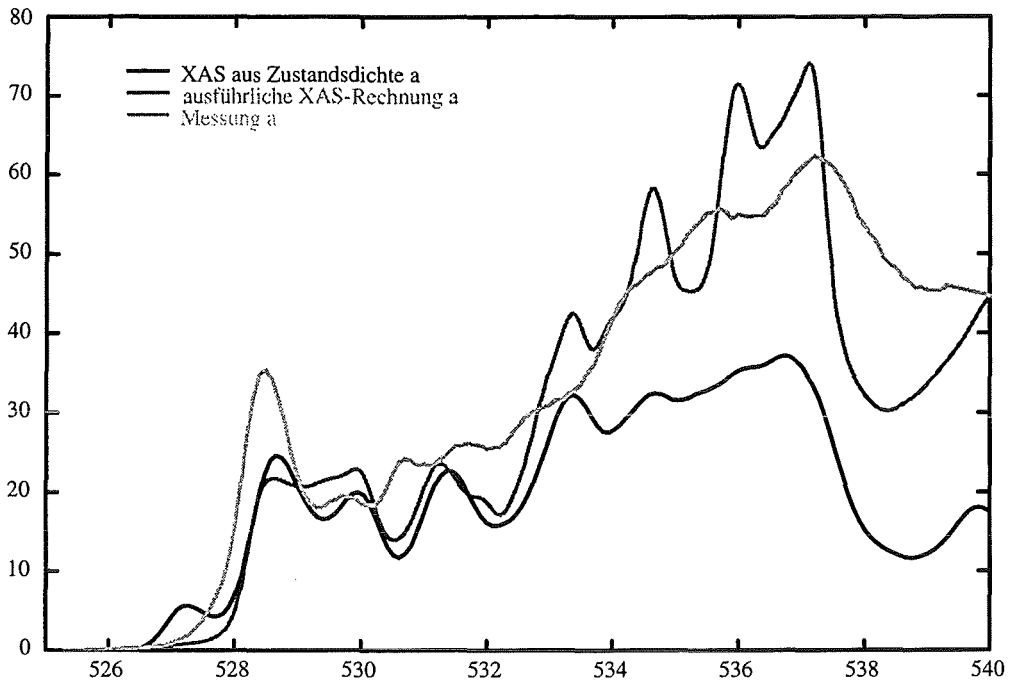
Die PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Bandstrukturrechnungen sind zu unrealistisch, um den Aufwand einer ausführlichen XAS-Rechnung zu rechtfertigen. Daher benutzen wir bei PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> eine einfachere Methode, um näherungsweise XAS-Kurven zu erzeugen. Diese Methode ist **nur für s-Coreniveaus** sinnvoll.

#### XAS aus partiellen Zustandsdichten

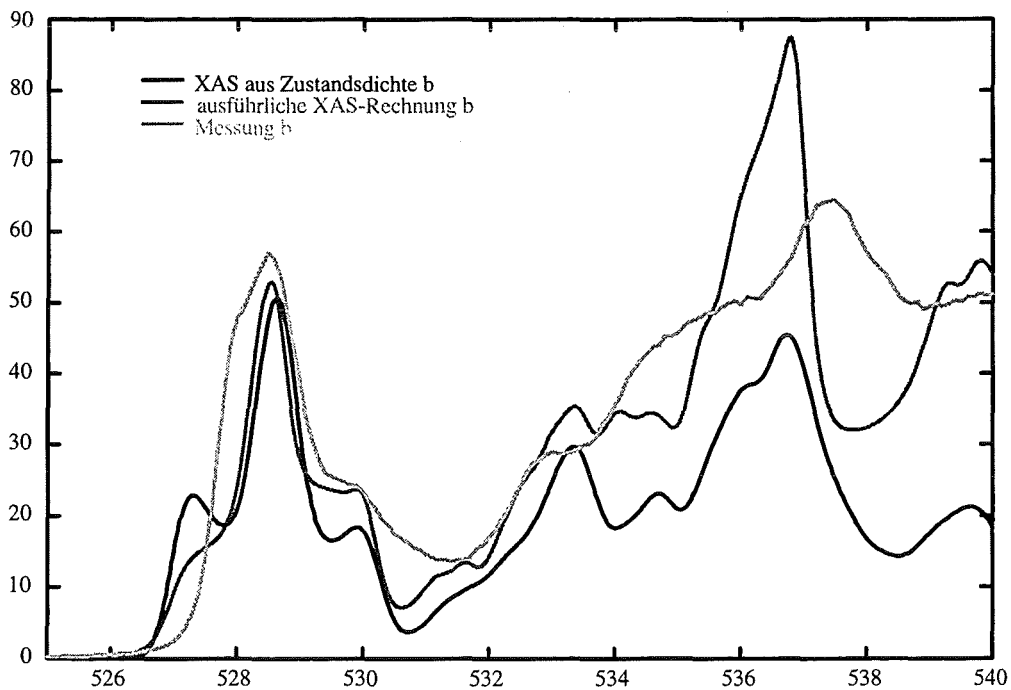
Wir benutzen partielle Zustandsdichten aufgelöst nach den Atomen, der Drehimpulsquantenzahl  $l$  und der magnetischen Quantenzahl  $m_l$ . Die magnetische Quantenzahl  $m_l$  liefert uns die Polarisationsrichtungsabhängigkeit der XAS-Kurven. Diese Zustandsdichten verbreitern wir mit der Monochromator-Auflösung und der Selbstenergie und versehen sie mit der wichtigen Corenergie-Aufspaltung. Eine Untergrundrechnung ist auch möglich.

Wir berechnen nach dieser Methode die Sauerstoffkanten von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> und PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Die Sauerstoffkante stammt von einem s-Coreniveau. Es wird aus dem O1s<sub>1/2</sub>-Coreniveau in O2p-Orbitale angeregt. Die Polarisationsrichtung  $a$  regt hauptsächlich in das  $p_x(m_l=1)$ -Orbital an, die Polarisationsrichtung  $b$  in  $p_y(m_l=-1)$  und  $c$  in  $p_z(m_l=0)$  (**Anhang 5**). Bei der Anregung in höhere Nebenquantenzahlen wäre diese einfache Zuordnung der partiellen Zustandsdichten zu den Polarisationsrichtungen nicht mehr möglich.

Um die YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-XAS-Kurve in Polarisationsrichtung  $a$  zu erhalten, nehmen wir also die partielle Zustandsdichte mit  $l=1$ ,  $m_l=1$  für die Ebenen-, Apex- und Ketten-Sauerstoffatome. Wir falten diese 3 Zustandsdichten mit der Monochromator-Auflösung und dem Imaginärteil der Selbstenergie. Die Addition der 3 Kurven liefert die XAS-Kurve in  $a$ -Richtung. Wir führen dies auch für die  $b$ - und  $c$ -Richtung durch. Nun verschieben wir die Kurven, bis ihre Energielage den Messungen entspricht. Wir wählen die Corenergie-Aufspaltung so, daß die XAS-Kurven in  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Richtung möglichst gut mit den Messungen übereinstimmen. Auf die Berechnung des Untergrunds verzichten wir hier. Die **Bilder 7.3.1-3** zeigen für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (LMTO+SIC) den Vergleich zwischen dem Experiment, der ausführlichen XAS-Rechnung und den aus den Zustandsdichten gewonnenen XAS-Kurven. Man sieht, daß die aus den Zustandsdichten gewonnenen XAS-Kurven näherungsweise den XAS-Kurven der vollständigen XAS-Rechnung entsprechen.

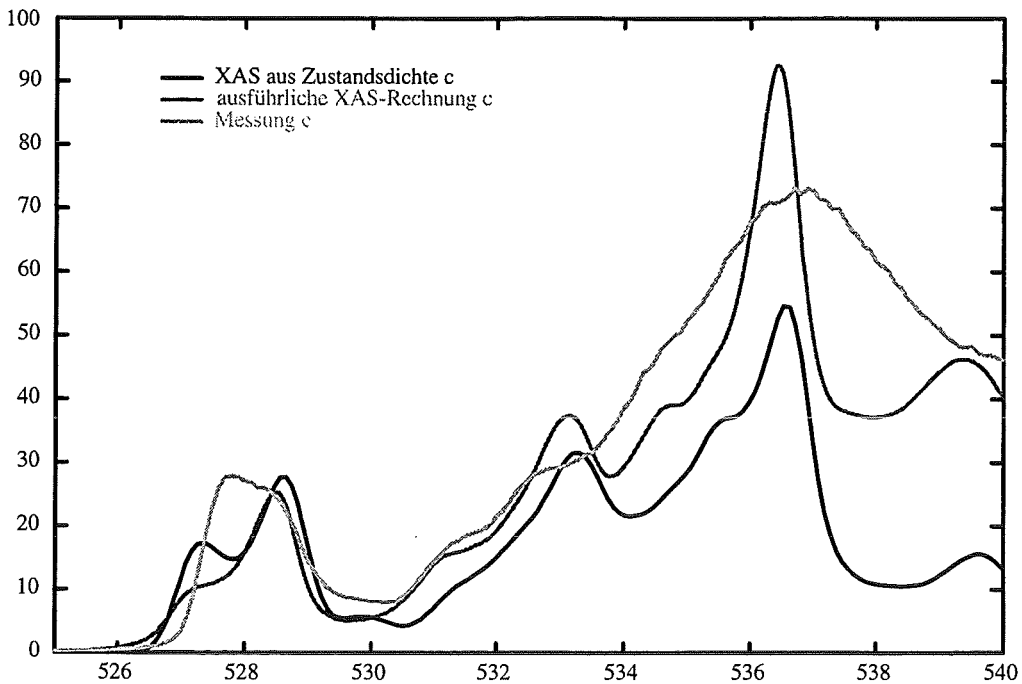


**Bild 7.3.1** YBCO-Sauerstoffkante; Vergleich: XAS aus Zustandsdichten - XAS-Rechnung - Experiment  
Polarisationsrichtung a, XAS-Rechnung mit Untergrund, XAS aus Zustandsdichten ohne Untergrund



**Bild 7.3.2** YBCO-Sauerstoffkante; Vergleich: XAS aus Zustandsdichten - XAS-Rechnung - Experiment  
Polarisationsrichtung b, XAS-Rechnung mit Untergrund, XAS aus Zustandsdichten ohne Untergrund

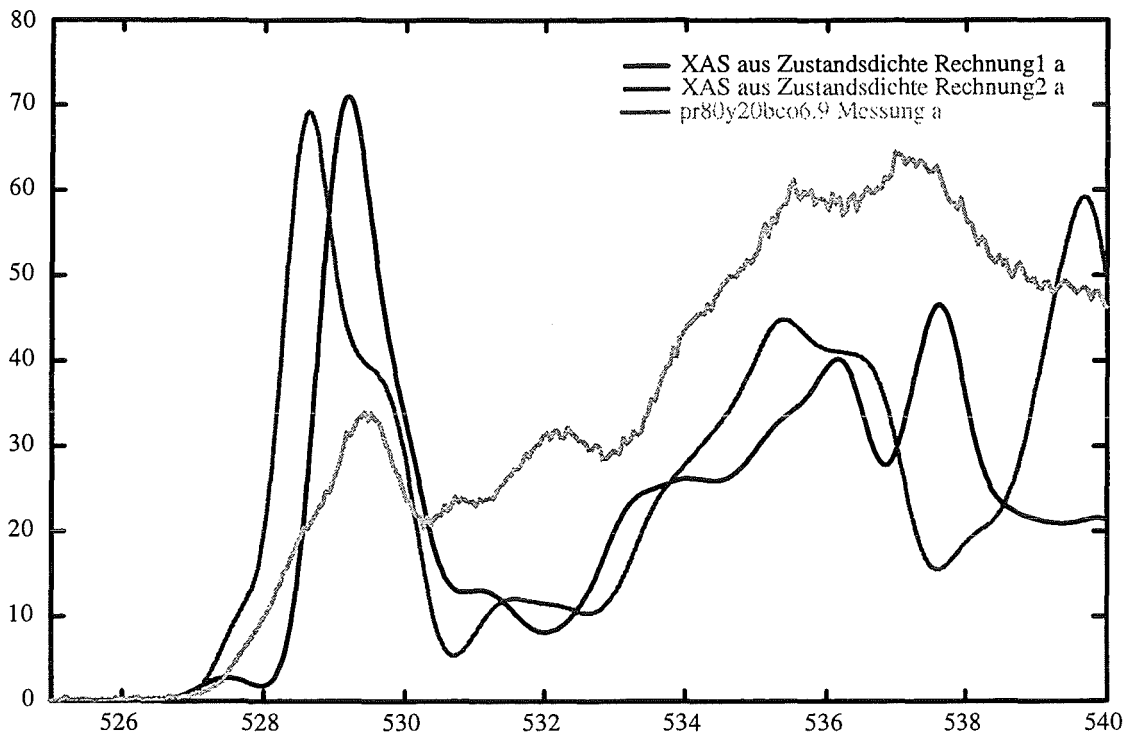




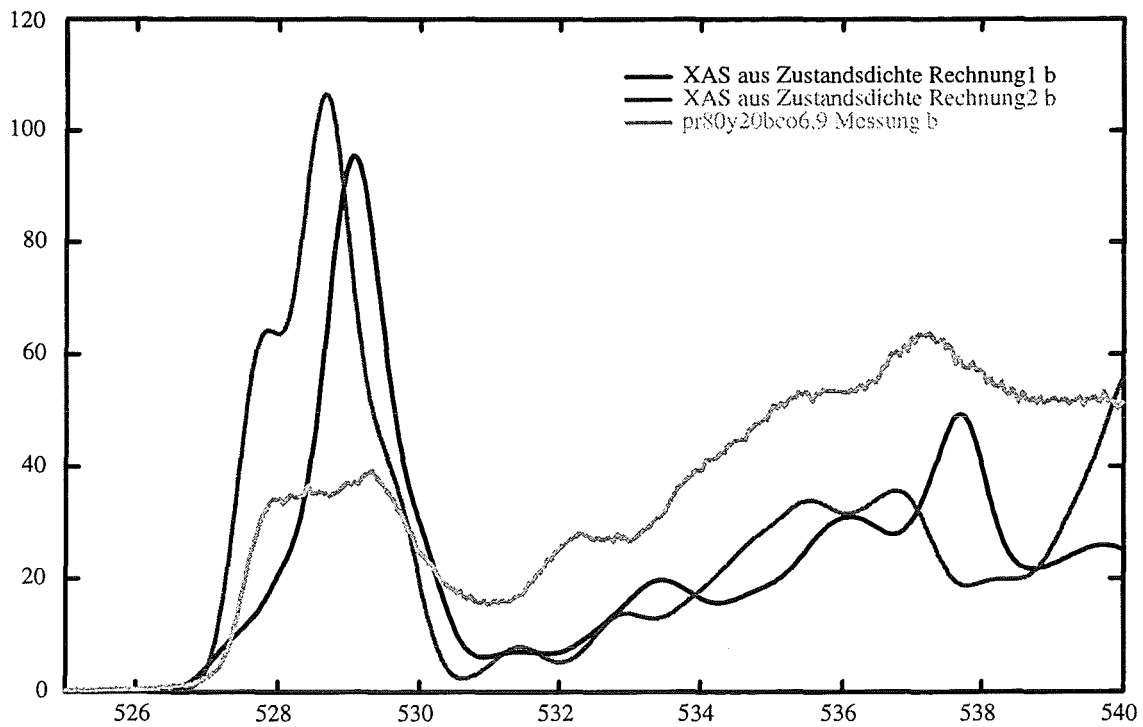
**Bild 7.3.3** YBCO-Sauerstoffkante; Vergleich: XAS aus Zustandsdichten - XAS-Rechnung - Experiment  
 Polarisationsrichtung c, XAS-Rechnung mit Untergrund, XAS aus Zustandsdichten ohne Untergrund

Betrachten wir nun die  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Kurven (**Bilder 7.3.4-6**). Die theoretischen Peaks (LMTO) sind bei  $E \approx 528$  eV deutlich höher als die Messungen. Im gesamten rechten Bereich sind sie dafür niedriger. Diese Tendenz war bereits bei den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -LMTO-Daten zu erkennen. Dort waren die LMTO-Daten im Vergleich zu den LMTO+SIC-Daten links höher und rechts niedriger. Außerdem fehlt in unserer  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Rechnung die Anhebung des rechten Bereichs durch den Untergrund.

Die beiden Bandstruktur-Rechnungen liefern etwa gleich gute Resultate.



**Bild 7.3.4** PrBCO-Sauerstoffkante: Vergleich XAS aus Zustandsdichten (Rechnungen 1 und 2) mit XAS-Messung, Polarisationsrichtung a



**Bild 7.3.5** PrBCO-Sauerstoffkante: Vergleich XAS aus Zustandsdichten (Rechnung 1 und 2) mit XAS-Messung, Polarisationsrichtung b

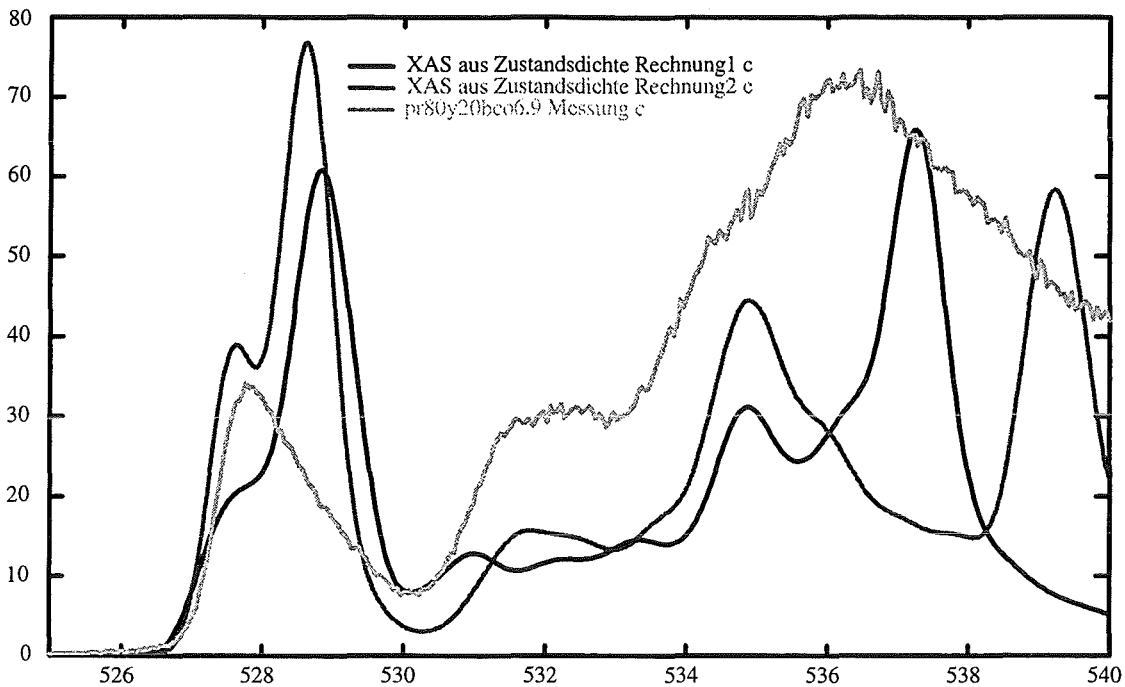


Bild 7.3.6 PrBCO-Sauerstoffkante: Vergleich XAS aus Zustandsdichten (Rechnung 1 und 2) mit XAS-Messung, Polarisationsrichtung c

Die **Bilder 7.3.7-12** zeigen die Beiträge der einzelnen Sauerstoff-Atome. Wie schon bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  trennt LMTO kaum zwischen den Ebenen a- und den Ebenen b-Sauerstoff-Atomen.

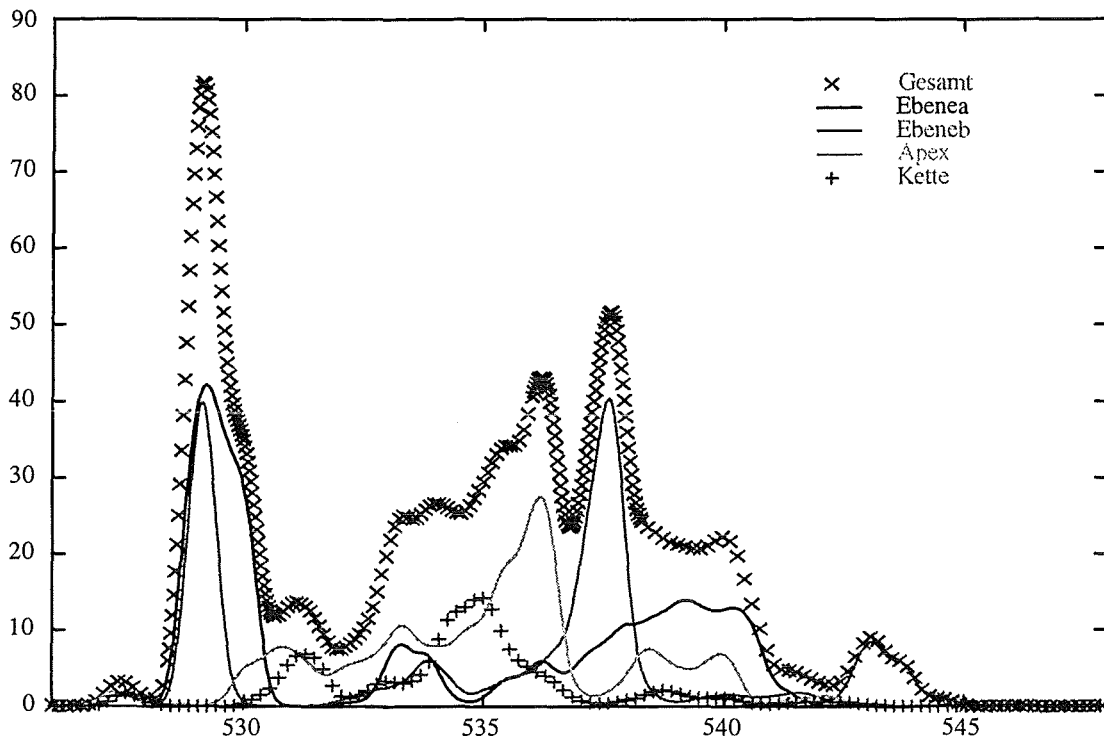
In der a-Richtung besteht der Peak an der Fermikante aus den Ebenenatomen (**Bild 7.3.7**). In der b-Richtung kommt ein Beitrag der Kette hinzu (**Bild 7.3.9**). Die c-Richtung besitzt einen kräftigen Apexanteil und zusätzlich einen Ebenenanteil (**Bild 7.3.11**), den  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  nicht besitzt (**Bild 6.4.2.3, Bild 6.3.3.3**).

Die Daten aus Rechnung2 liefern in der b-Richtung zusätzlich einen starken Apexanteil (**Bild 7.3.10**) und in der c-Richtung einen starken Kettenanteil (**Bild 7.3.12**). Dies erscheint uns physikalisch nicht sehr sinnvoll. Der Grund für dieses Verhalten ist wohl der fehlende Bandbeitrag des  $\text{Pr}4f_{5/2}$ -Zustands. Dadurch vergrößern sich die Beiträge der Apex- und Kettenatome .

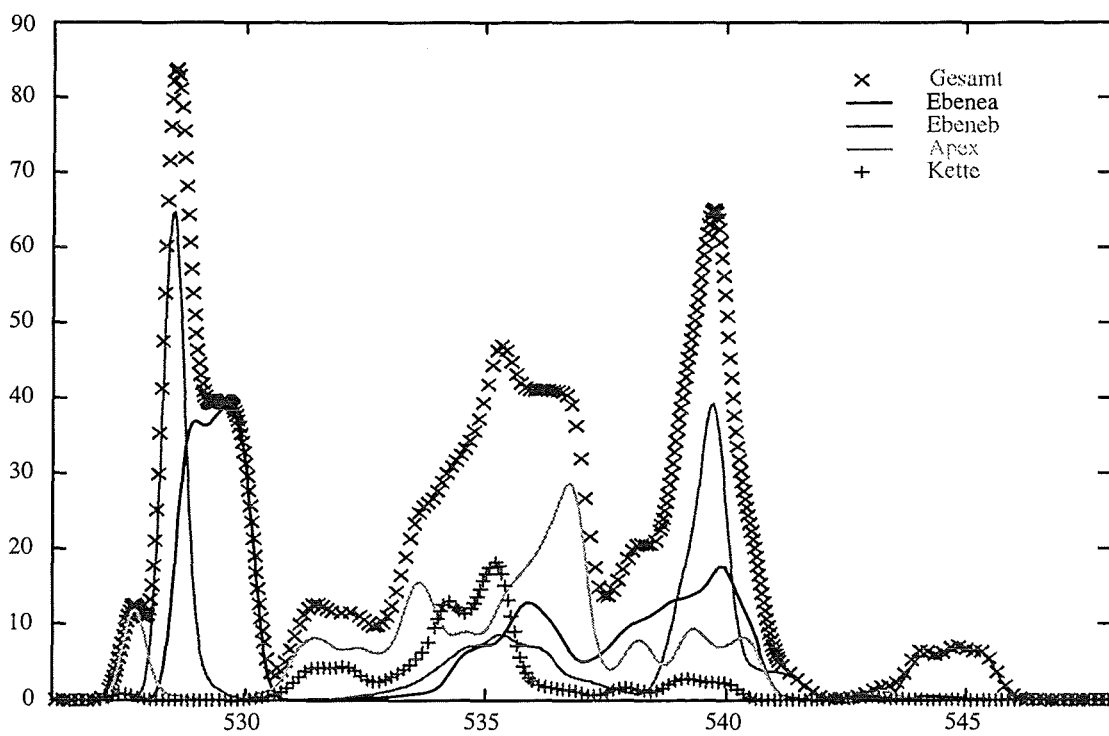
**Die Apex- und die Kettenatome liegen wie bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  energetisch höher als die Ebenenatome.**

Coreenergie-Aufspaltung (eV):

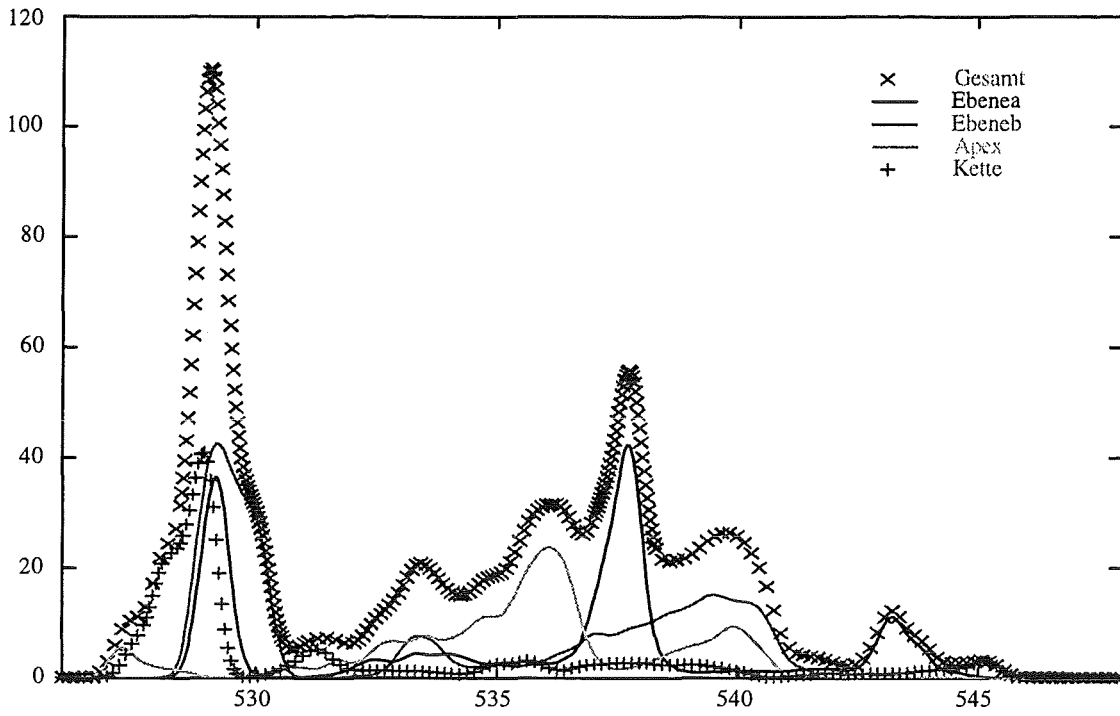
	Ebene a	Ebene b	Apex	Kette
<b>O1s<sub>1/2</sub> Rechnung1</b>	0	0	1.6	1.3
<b>O1s<sub>1/2</sub> Rechnung2</b>	0.2	0	1.0	1.2



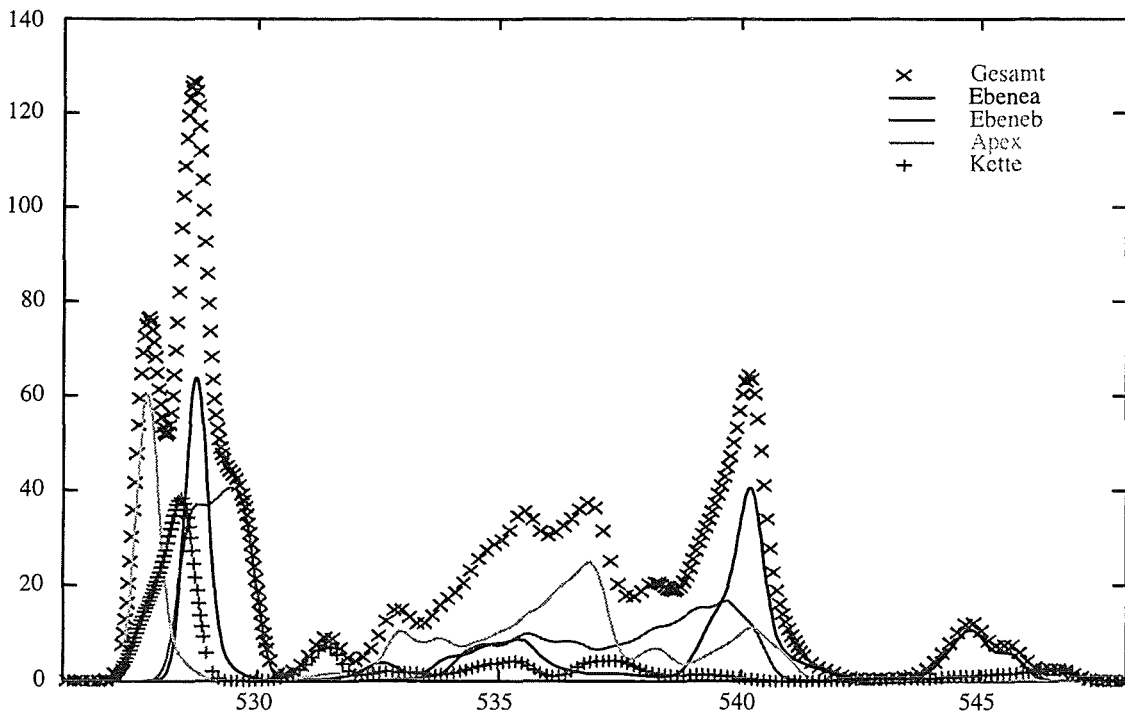
**Bild 7.3.7** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung a, Rechnung 1



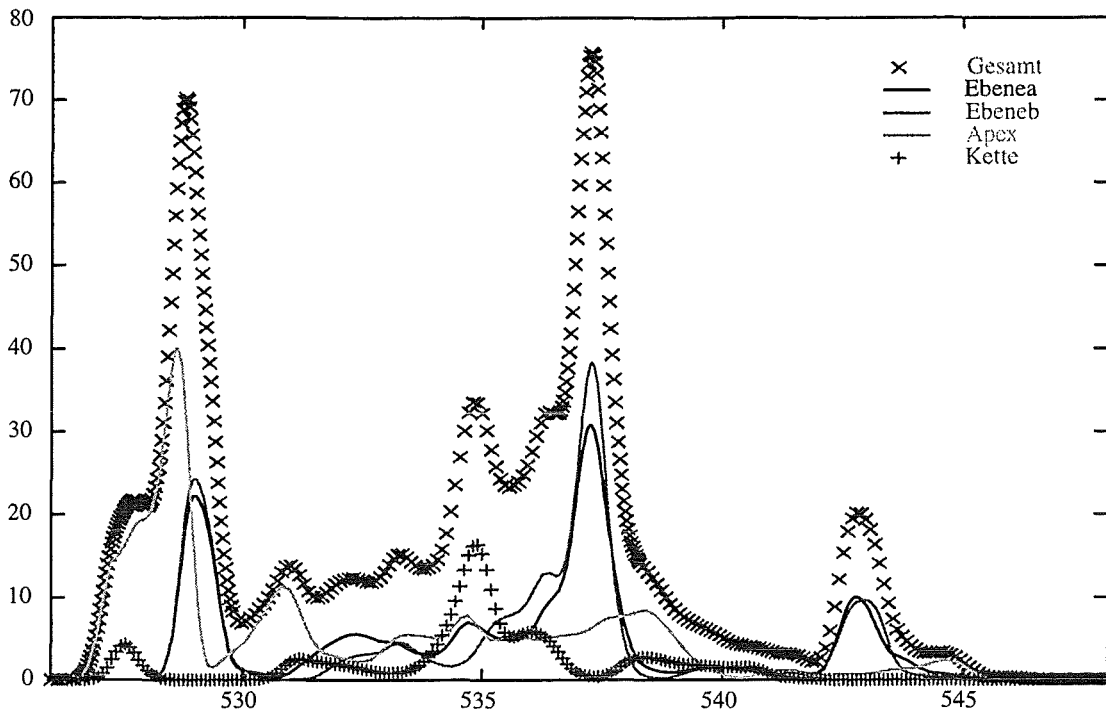
**Bild 7.3.8** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung a, Rechnung 2



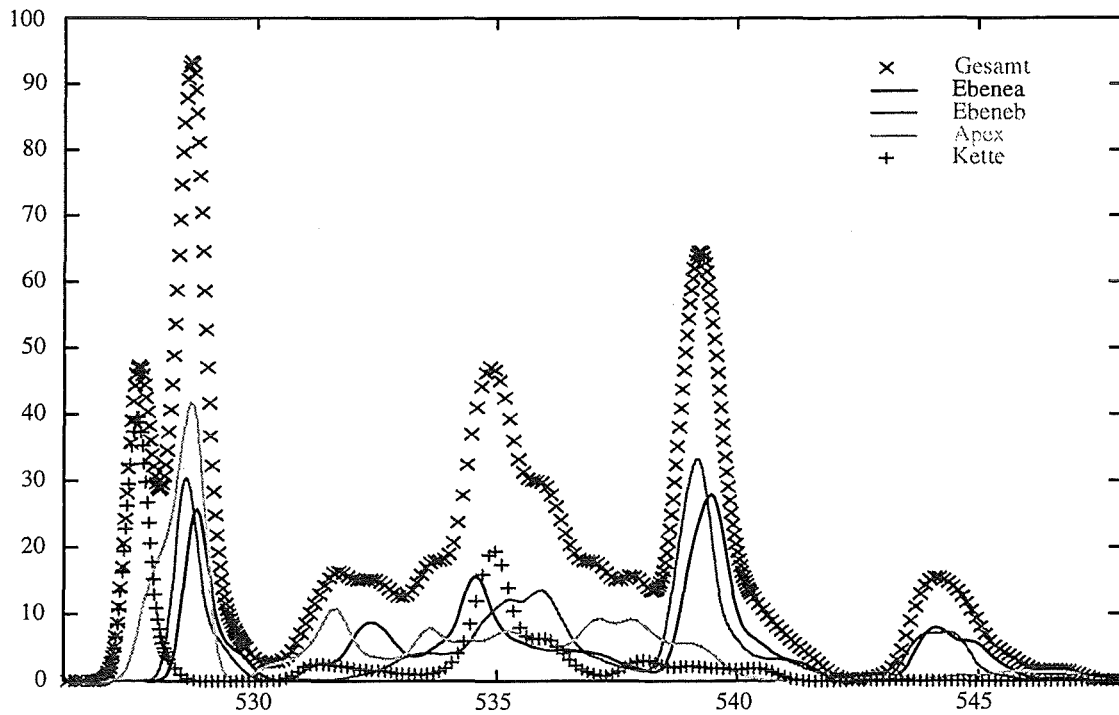
**Bild 7.3.9** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung b, Rechnung 1



**Bild 7.3.10** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung b, Rechnung 2  
Die Sauerstoff-Apex-Atome liefern einen Peak an der Fermikante



**Bild 7.3.11** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung c, Rechnung 1



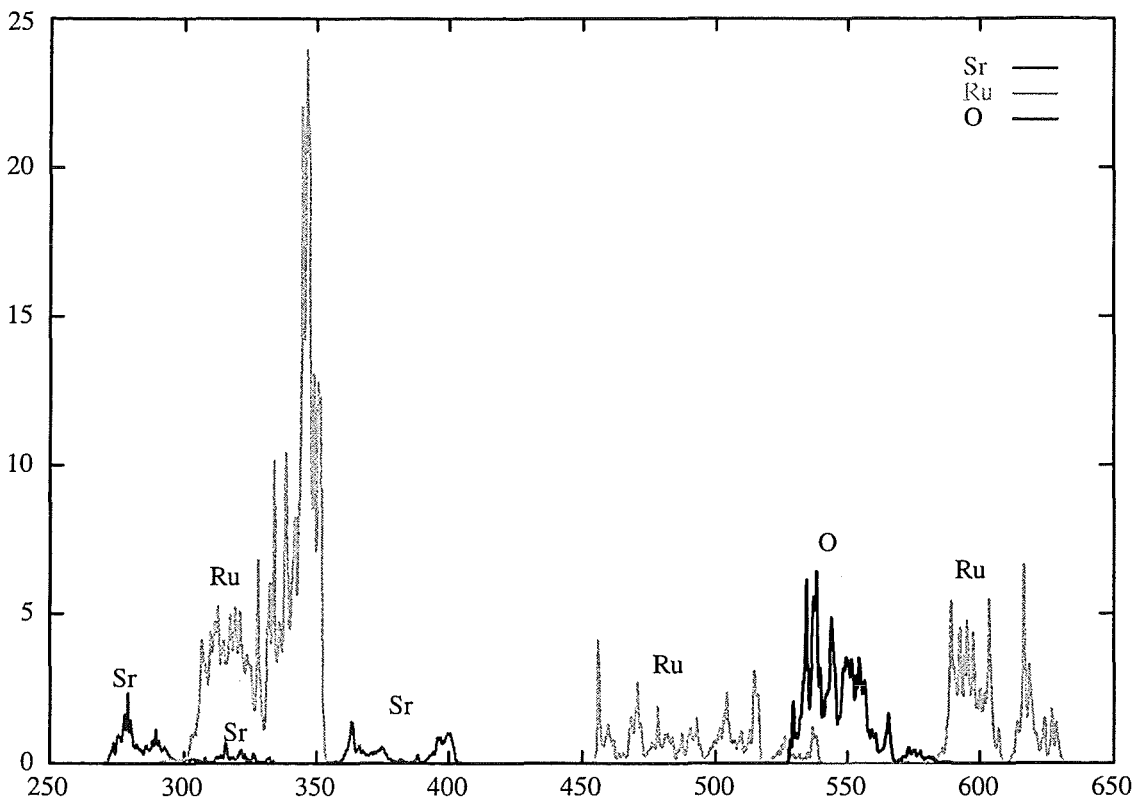
**Bild 7.3.12** PrBCO-Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atombeiträge  
Polarisationsrichtung c, Rechnung 1  
Die Sauerstoff-Ketten-Atome liefern einen Peak an der Fermikante

## §8. Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> Ergebnisse

Alle Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>-XAS-Kurven wurden aus LMTO2-Daten erzeugt (§1.6). Eine Coreenergie-Aufspaltung existiert nur bei Sauerstoff. Die beiden Strontiumatome sind symmetrisch und haben daher die gleiche Umgebung. Ein einzelnes Rutheniumatom kann keine Coreenergie-Aufspaltung besitzen.

### 8.1 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> Gesamtscan

Wir verschaffen uns zunächst einen Überblick, indem wir den weiten Energiebereich  $\omega=200$  eV - 1000 eV berechnen. Es zeigt sich, daß Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> nur Beiträge im schmalen Energiebereich  $\omega=250$  eV - 650 eV besitzt (**Bild 8.1.1**).



**Bild 8.1.1** SrRuO-Gesamtscan (Polarisationsrichtung a, LMTO2)

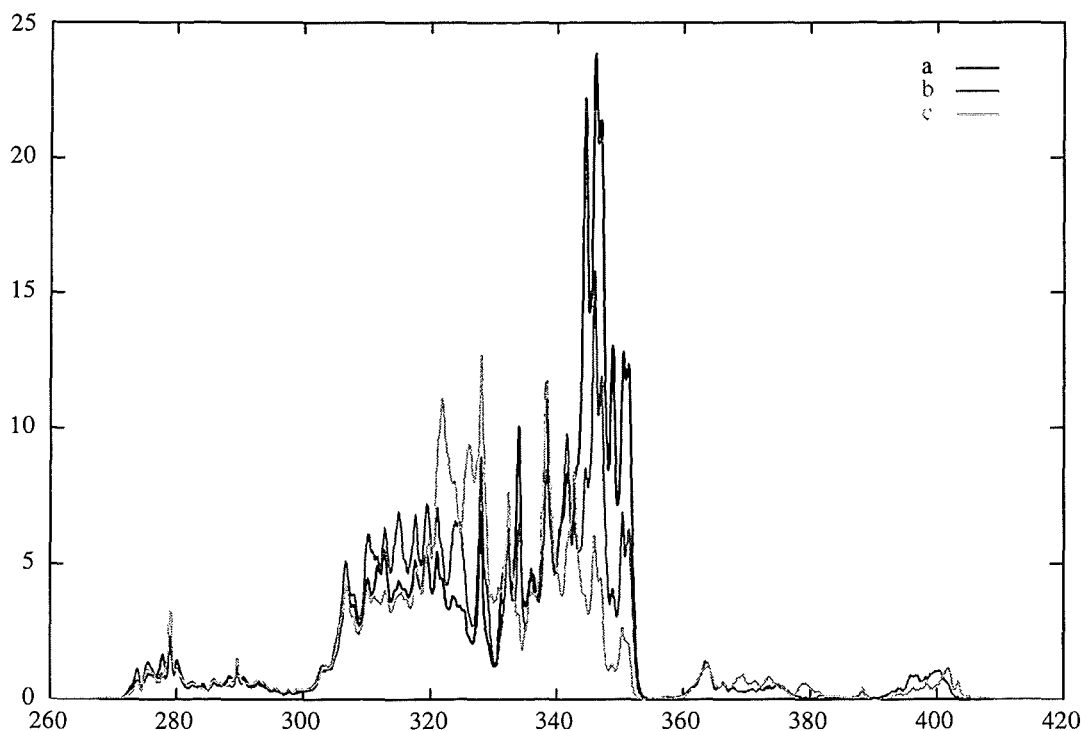
Wir haben bereits eine generelle Coreenergie-Verschiebung von 17.85 eV berücksichtigt. Die Core-Energieniveaus liegen um diesen Betrag energetisch tiefer und damit die XAS-Kurven weiter rechts.

Atomsorte	Energiebereich	Überlagerung mit anderen Atomsorten
Strontium	260-420 eV	ja mit Ruthenium
Ruthenium	280-360 eV 450-650 eV	ja mit Strontium ja mit Sauerstoff
Sauerstoff	520-600 eV	ja mit Ruthenium

Leider treten für jede Atomsorte Überlagerungen mit anderen Atomsorten auf. Dies erschwert die Interpretation von XAS-Experimenten an  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  erheblich.

## 8.2 Scan des unteren Energiebereichs

Wir betrachten jetzt den unteren Energiebereich (260 - 420 eV) genauer (Bild 8.2.1). Die Richtungsabhängigkeit ist gering.



**Bild 8.2.1**  $\text{SrRuO}_4$ : Die Richtungsabhängigkeit der XAS-Kurven im unteren Energiebereich (260-420eV)  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Der untere Energiebereich besteht nur aus Beiträgen von Strontium und Ruthenium.



Zum Strontiumanteil tragen die 3 Coreniveaus  $Sr3s_{1/2}$ ,  $Sr3p_{1/2}$  und  $Sr3p_{3/2}$  bei (Bild 8.2.2).

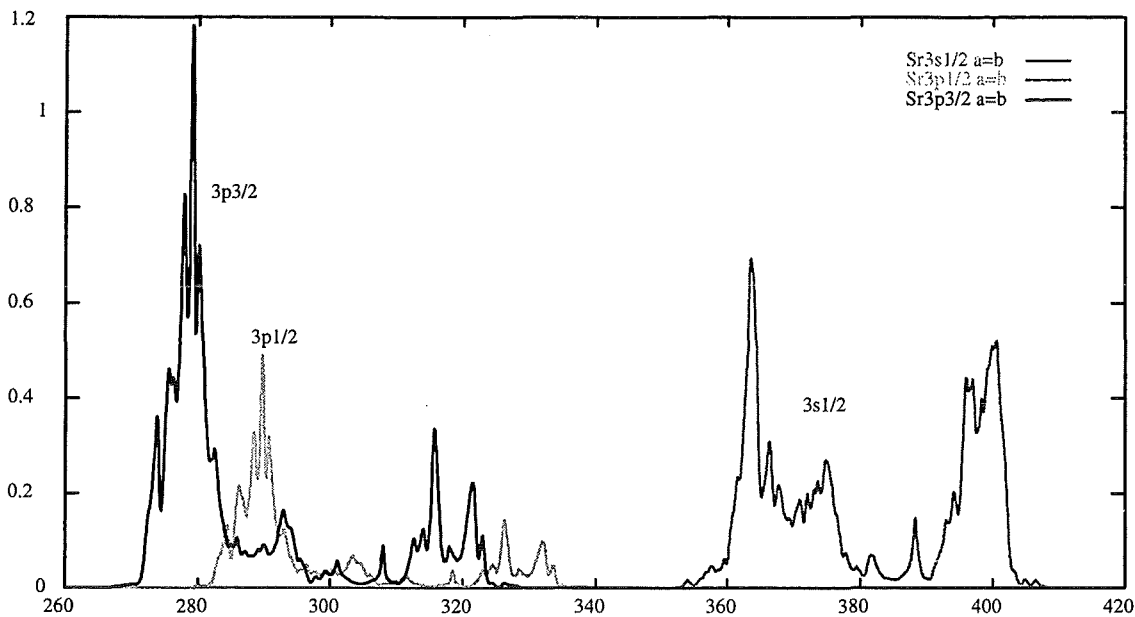


Bild 8.2.2 SrRuO: Die Beiträge der 3 Strontium-Coreniveaus (a=b-Richtung)  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Bild 8.2.3 zeigt die Beiträge des  $Sr3s_{1/2}$ -Coreniveaus für alle Polarisationsrichtungen. Die Beiträge der Polarisationsrichtungen a und b sind gleich.

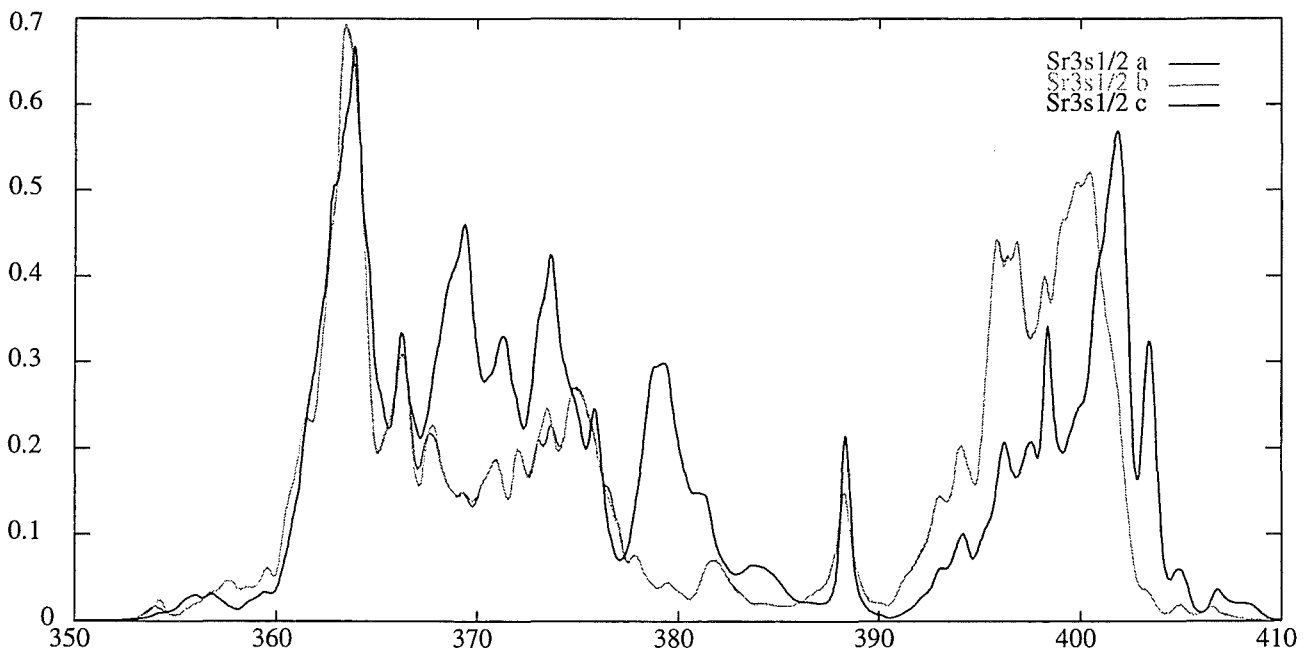
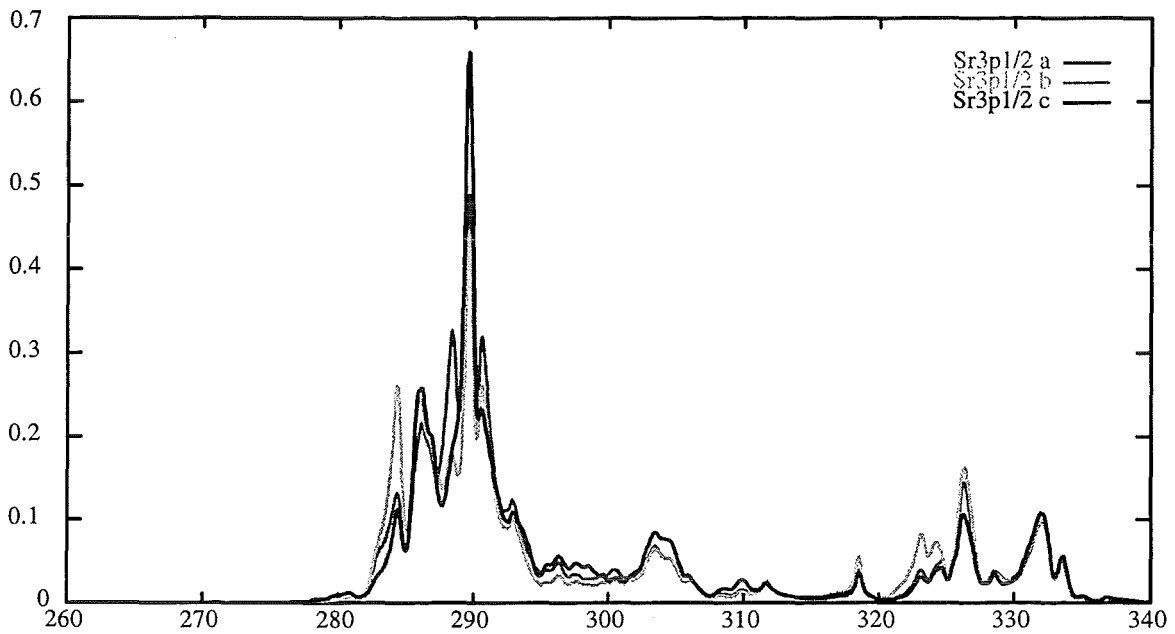
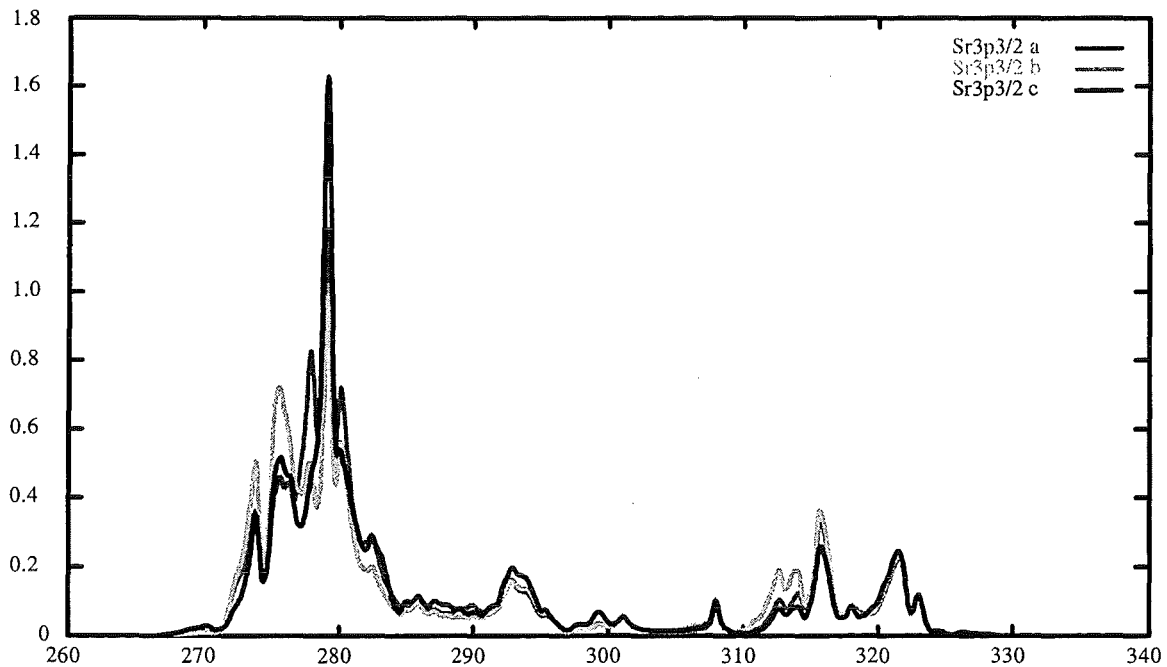


Bild 8.2.3 SrRuO: Der Beitrag des Strontium  $3s_{1/2}$ -Coreniveaus und seine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung. Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Die **Bilder 8.2.4** und **8.2.5** zeigen die Beiträge der  $Sr3p_{1/2}$ - und  $Sr3p_{3/2}$ -Coreniveaus. Da beide p-Orbitale sind, ähneln sich ihre XAS-Kurven sehr. Die Richtungsabhängigkeit ist gering.

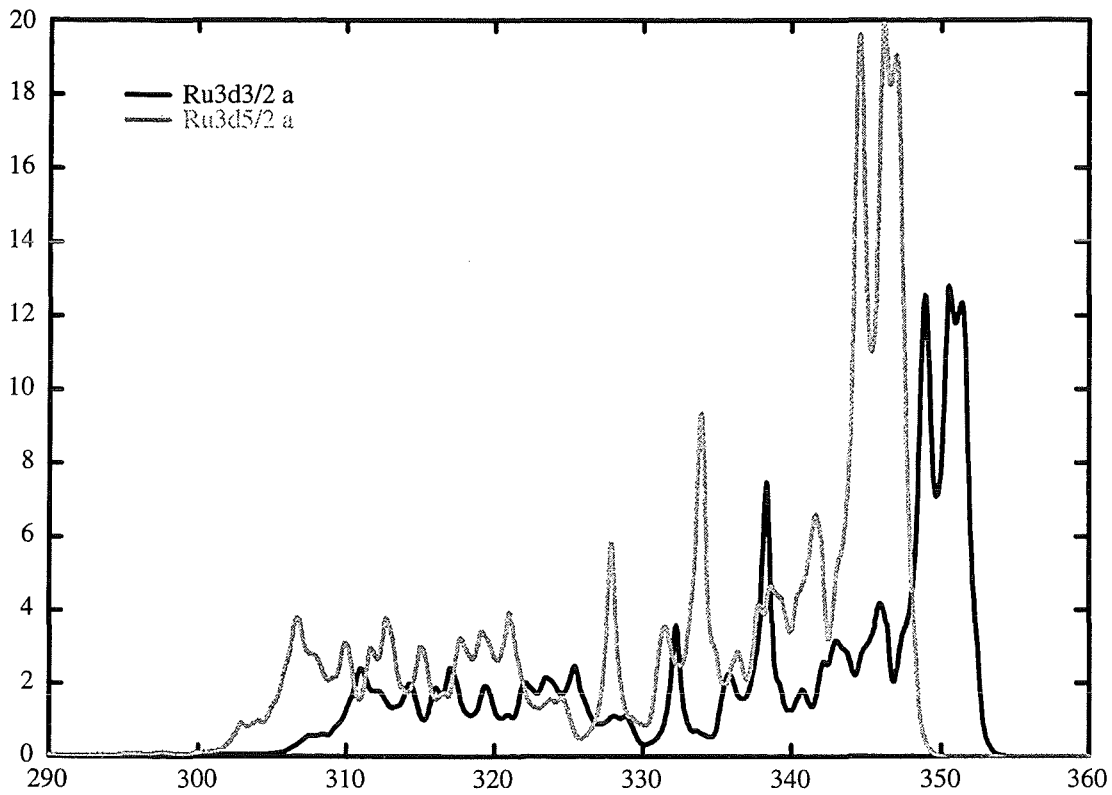


**Bild 8.2.4** SrRuO: Der Beitrag des Strontium  $3p_{1/2}$ -Coreniveaus und seine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



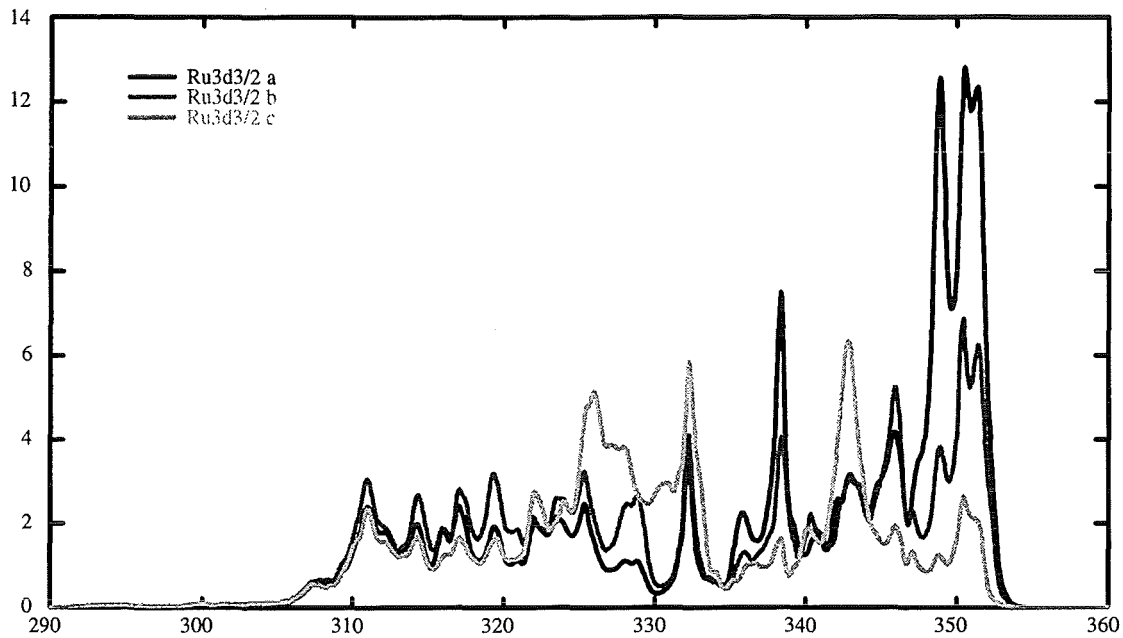
**Bild 8.2.5** SrRuO: Der Beitrag des Strontium  $3p_{3/2}$ -Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Der Rutheniumanteil des unteren Energiebereichs stammt von zwei 3d-Core-niveaus (**Bild 8.2.6**). Die Überlagerung der Beiträge dieser beiden Core-niveaus erzeugt eine Vielzahl von Peaks.

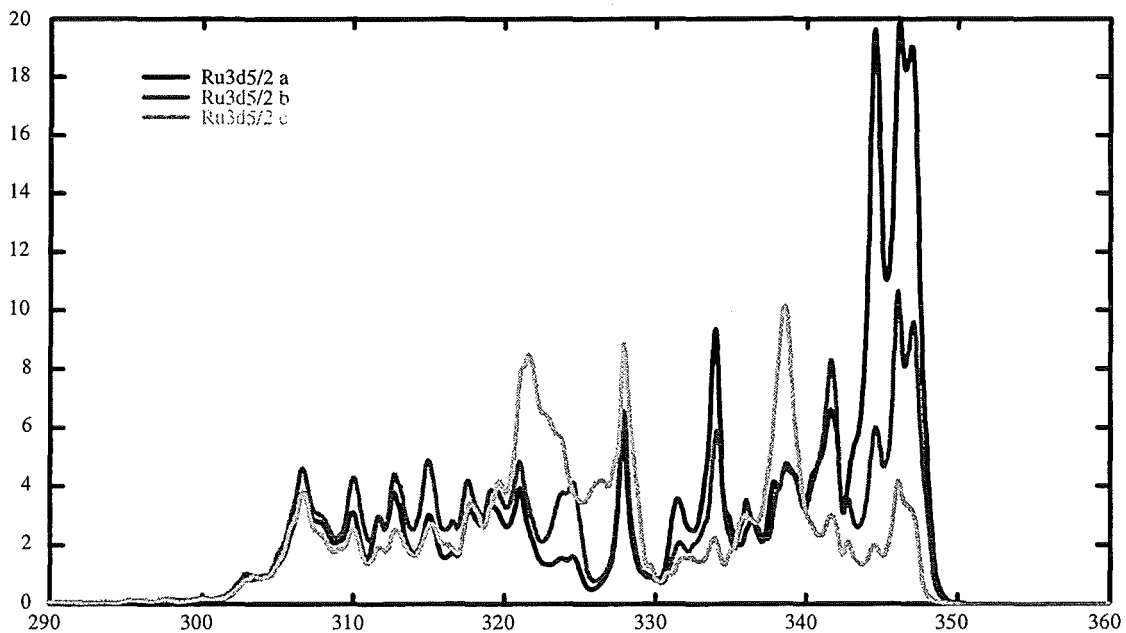


**Bild 8.2.6** Die Beiträge der beiden Ruthenium 3d-Core-niveaus (Polarisationsrichtung a)  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie  
Die Überlagerung der Beiträge der beiden 3d-Core-niveaus erzeugt eine Vielzahl von Peaks.

**Bild 8.2.7** und **Bild 8.2.8** zeigen die Beiträge der  $Ru3d_{3/2}$ - und  $Ru3d_{5/2}$ -Corezustände. Da beide d-Orbitale sind, haben sie das gleiche Aussehen. Der XAS-Wirkungsquerschnitt des  $3d_{5/2}$ -Coreniveaus ist größer als der XAS-Wirkungsquerschnitt des  $3d_{3/2}$ -Coreniveaus, da mehr Coreelektronen angeregt werden können.



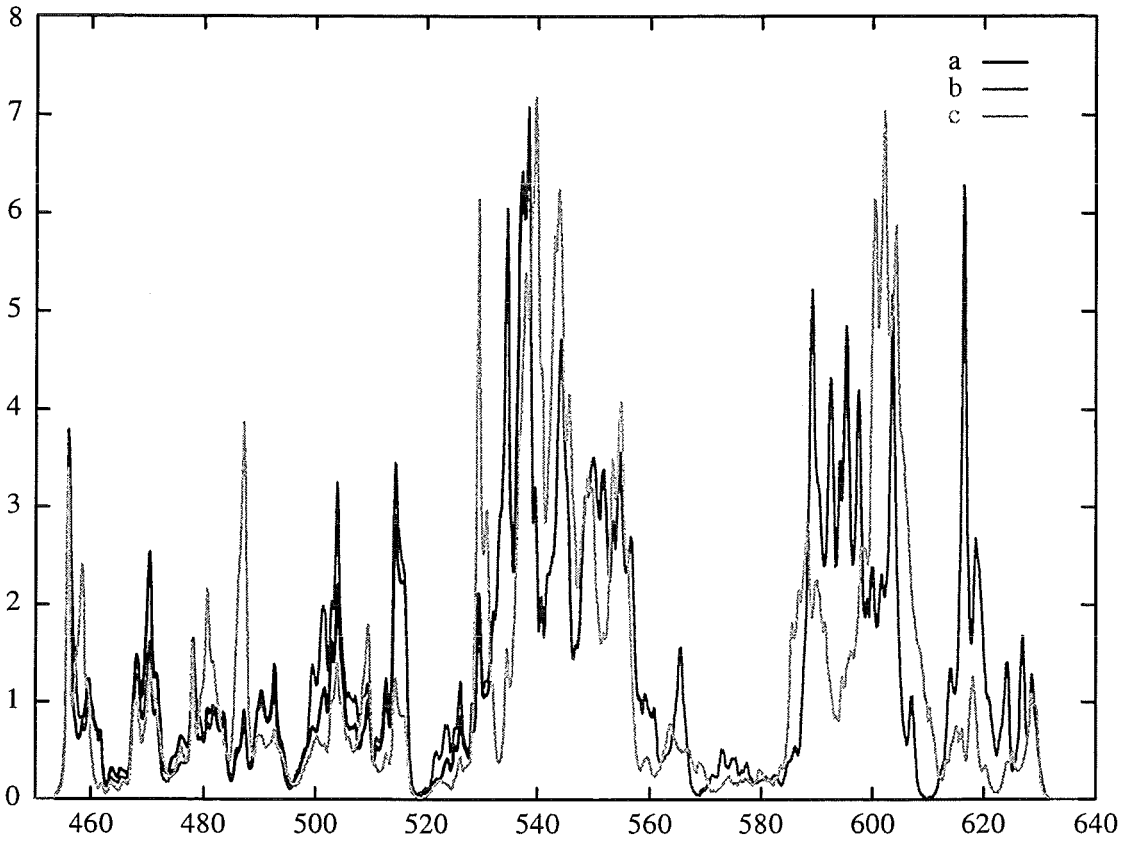
**Bild 8.2.7** SrRuO: Der Beitrag des Ruthenium  $3d_{3/2}$ -Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 8.2.8** SrRuO: Der Beitrag des Ruthenium  $3d_{5/2}$ -Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

### 8.3 Scan des oberen Energiebereichs

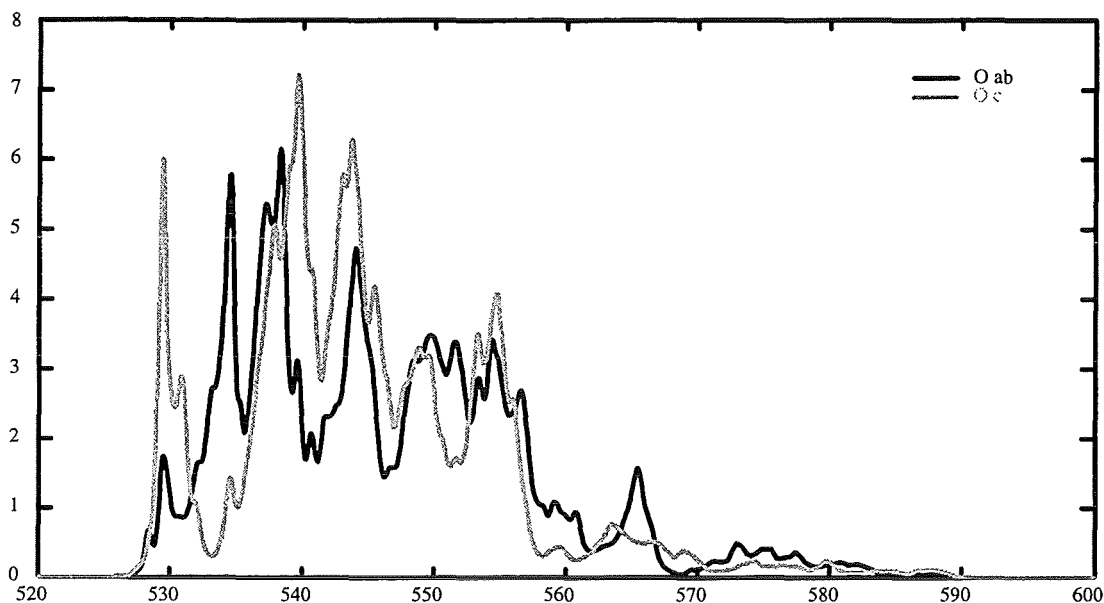
Wir betrachten jetzt den oberen Energiebereich (450 - 640 eV) genauer (**Bild 8.3.1**).



**Bild 8.3.1** SrRuO: Der obere Energiebereich (450-640 eV)  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

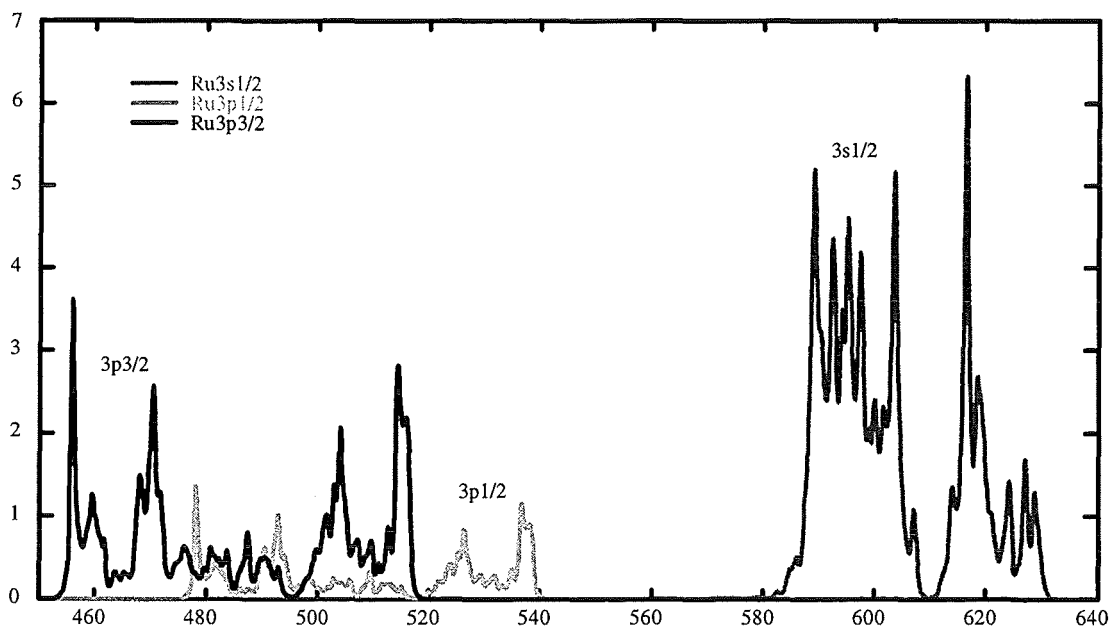
Zum oberen Energiebereich tragen Sauerstoff und Ruthenium bei. Es kommt zu Überlagerungen (**Bild 8.1.1**).

Der Sauerstoffanteil stammt aus einem  $1s_{1/2}$ -Coreniveau (**Bild 8.3.2**). Die feineren Core-Energie-Aufspaltungen betrachten wir erst später im §8.5. Beim Sauerstoff liefern die Polarisierungen in a- und b-Richtung gleiche XAS-Ergebnisse.



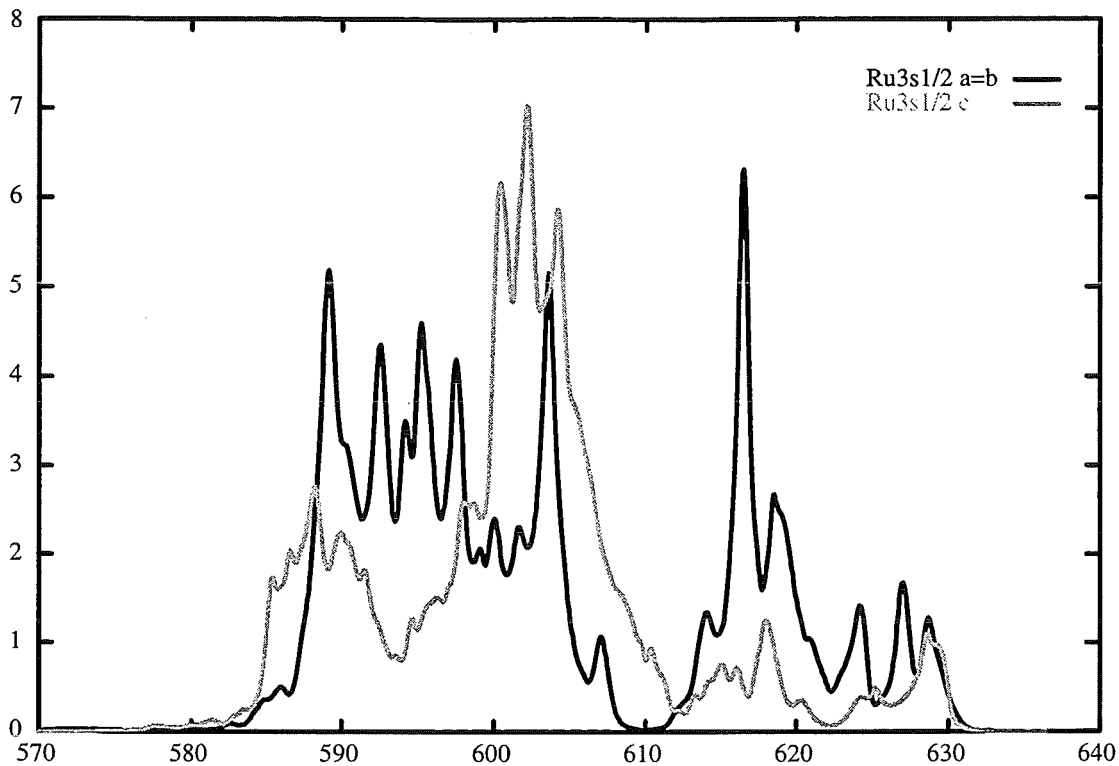
**Bild 8.3.2** SrRuO<sub>3</sub>: Der Beitrag des O1s<sub>1/2</sub>-Coreniveaus und seine Richtungsabhängigkeit  
Theorie mit Coreenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 8.3.3** zeigt die Beiträge der Ruthenium-Coreniveaus zum oberen Energiebereich.



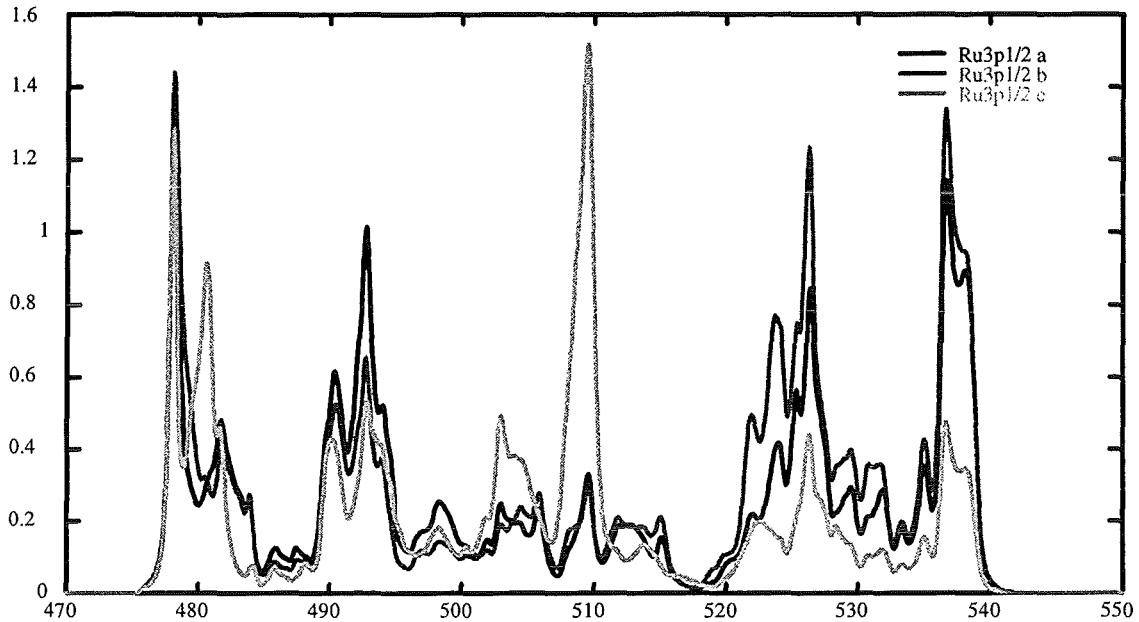
**Bild 8.3.3** SrRuO<sub>3</sub>: Die Beiträge der 3 Ruthenium Coreniveaus (Polarisationsrichtung a)  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

**Bild 8.3.4** zeigt den polarisationsabhängigen Beitrag des Ru3s1/2-Coreniveaus. Die XAS-Wirkungsquerschnitte der a- und b-Polarisationsrichtungen sind gleich.

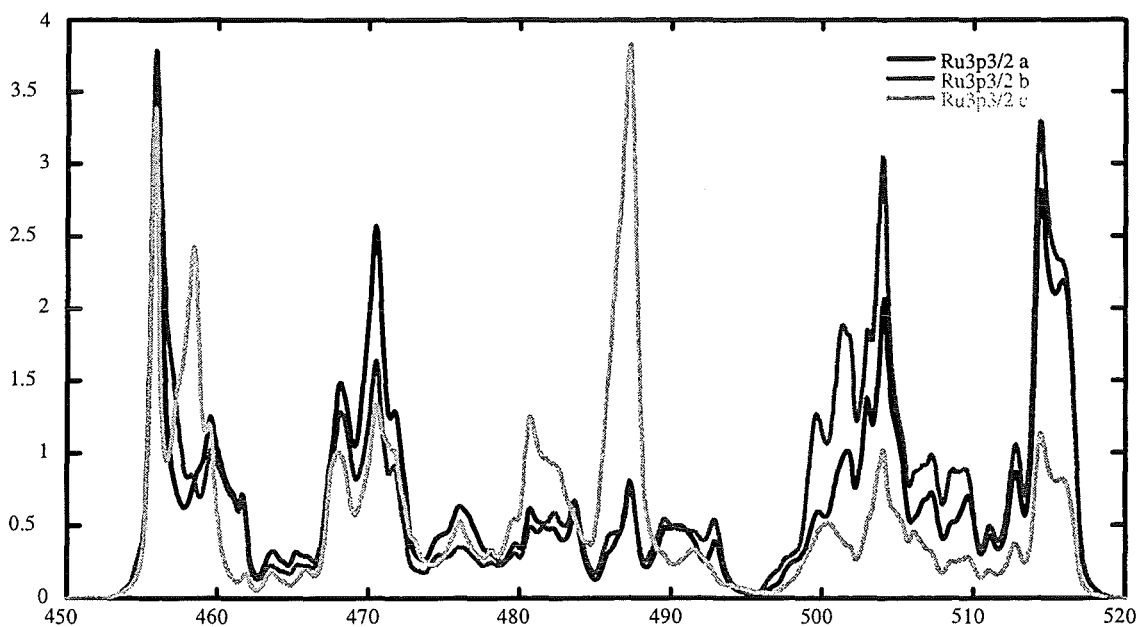


**Bild 8.3.4** SrRuO: Der Beitrag des Ru3s1/2-Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

Die **Bilder 8.3.5** und **Bild 8.3.6** zeigen die XAS-Anteile der Ru3p-Coreniveaus. Da beide die gleiche Drehimpulsquantenzahl haben, sehen sie gleich aus. Die Überlagerung der Beiträge der beiden Coreniveaus erzeugt eine Vielzahl von Peaks (**Bild 8.3.1**).



**Bild 8.3.5** SrRuO: Der Beitrag des Ru3p1/2-Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 8.3.6** SrRuO: Der Beitrag des Ru3p3/2-Coreniveaus  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



## §8.4 Partielle Strontium- und Ruthenium-Zustandsdichten

In diesem Kapitel geben wir die partiellen unbesetzten Zustandsdichten von Strontium und Ruthenium an. Gewonnen wurden diese Zustandsdichten aus den LMT02-Daten, die wir auch für unsere XAS-Rechnungen benutzt haben. Wegen der Vielzahl der Strontium- und Ruthenium-Coreniveaus verzichten wir auf den direkten Vergleich zwischen XAS-Kurven und partiellen Zustandsdichten. Es sei dem Leser überlassen, ob und welche partielle Zustandsdichten er mit den berechneten XAS-Spektren vergleichen will.

Bei  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  verursacht, mit Ausnahme der Sauerstoffkante, die Coreenergie-Aufspaltung keine Komplikationen. Die zahlreichen Überlagerungen der Coreniveau-beiträge machen es jedoch sehr schwierig, korrekte partielle Zustandsdichten aus XAS-Messungen abzuleiten.

Die Bilder 8.4.1 und 8.4.2 zeigen die Zustandsdichten für Strontium.

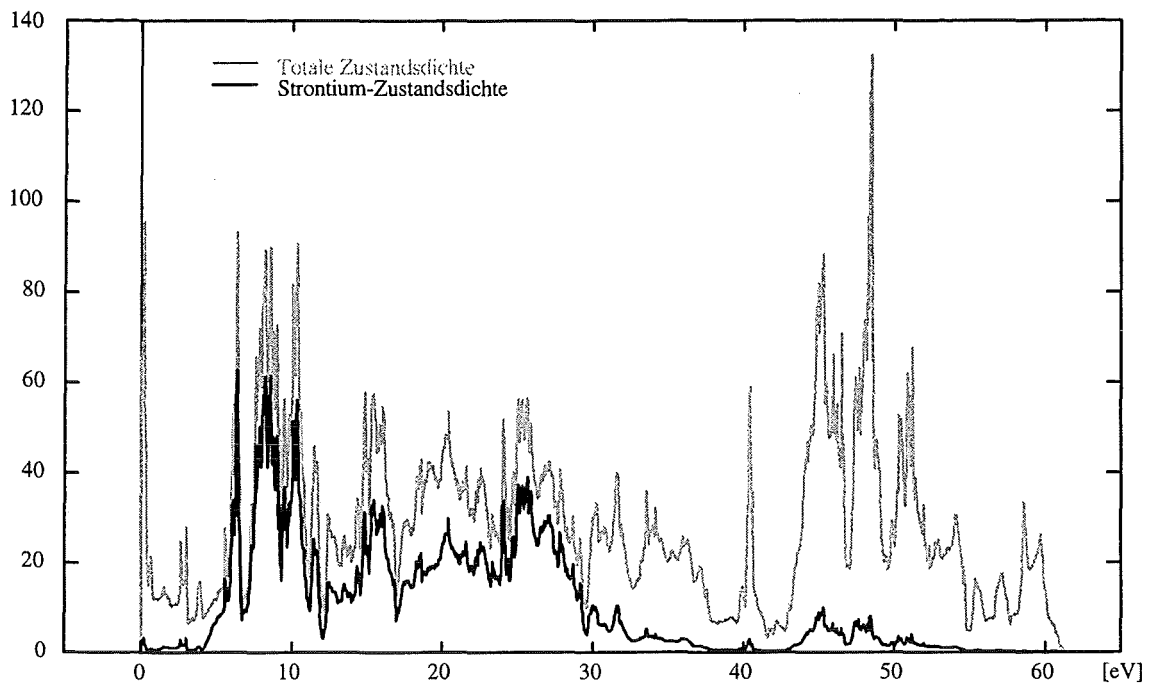


Bild 8.4.1 Der Anteil der Strontium-Zustandsdichte an der totalen Zustandsdichte

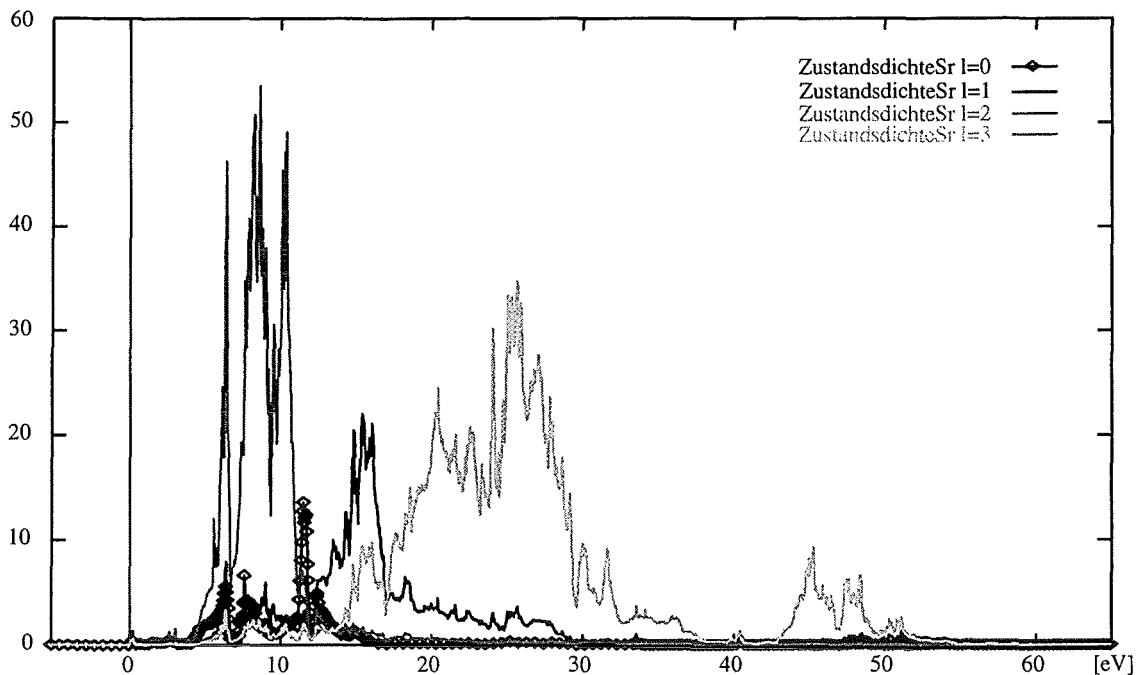
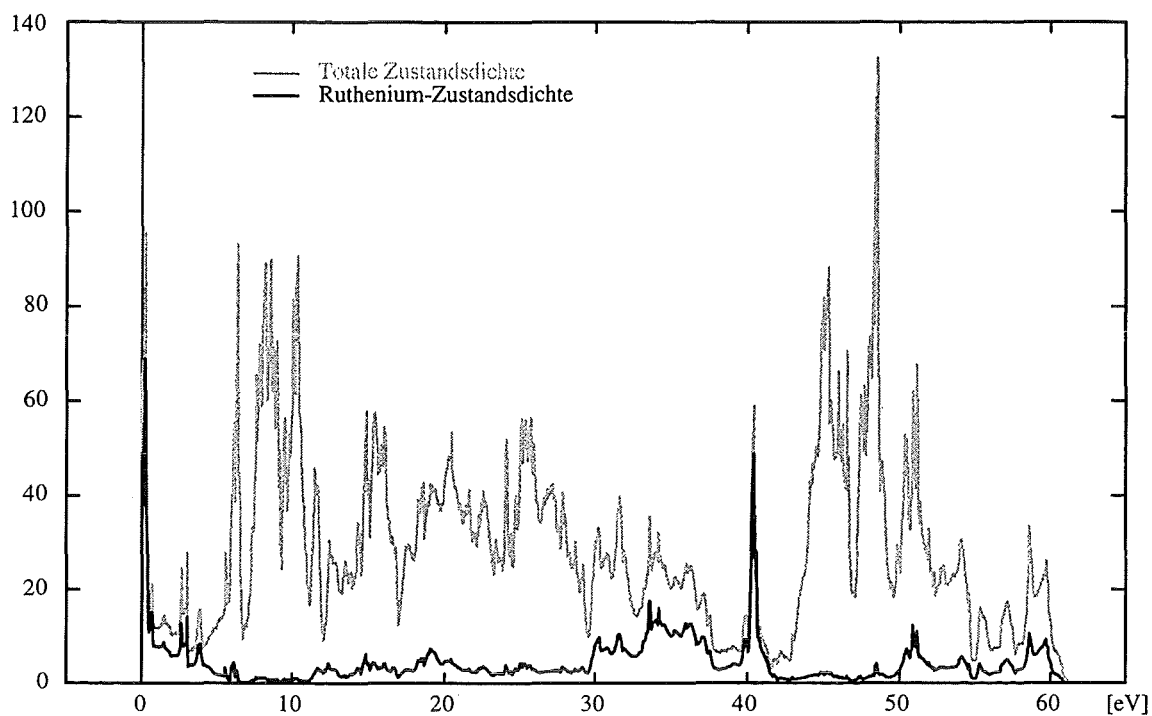


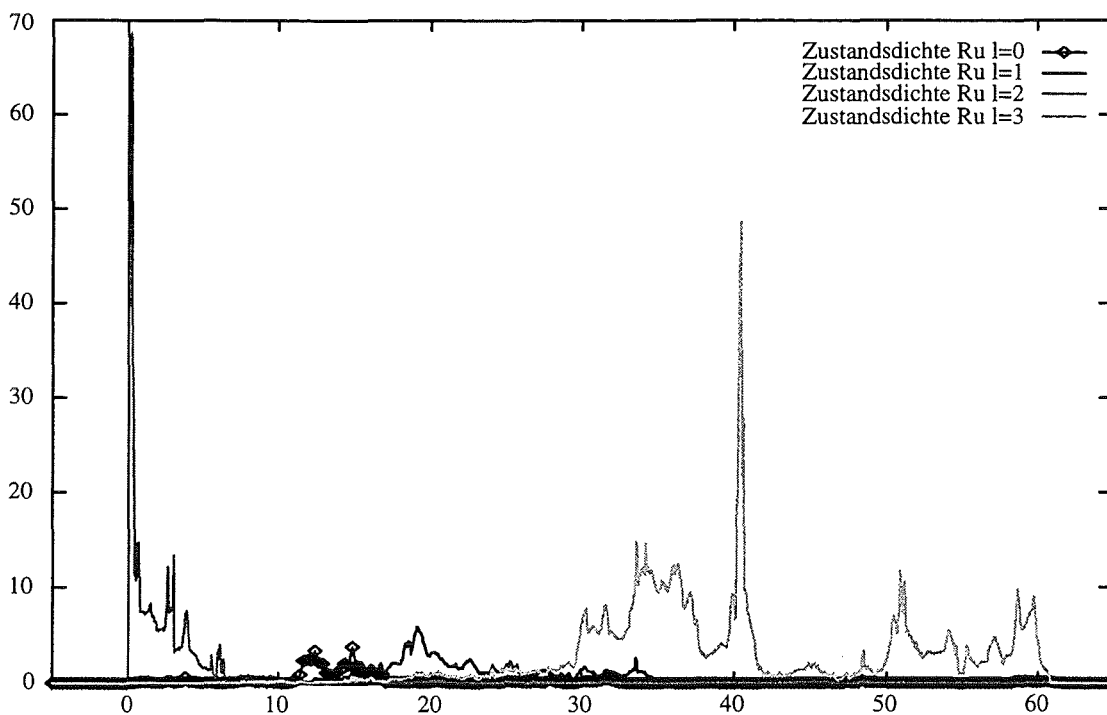
Bild 8.4.2 Drehimpulszusammensetzung der partiellen Strontium-Zustandsdichte

Sr  $l=3$  benötigen wir eigentlich wegen der Dipol-Auswahlregel nicht, geben es aber der Vollständigkeit wegen zusätzlich an.

Die **Bilder 8.4.3** und **Bild 8.4.4** stellen die Ruthenium-Zustandsdichten dar.



**Bild 8.4.3** Der Anteil der Ruthenium-Zustandsdichte an der totalen Zustandsdichte



**Bild 8.4.4** Drehimpulszusammensetzung der partiellen Ruthenium-Zustandsdichte

## §8.5 Sauerstoffscan

Die Entwicklung des  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Sauerstoffscans verläuft wie bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sauerstoffkante in §6.3.1, d. h. die theoretischen Kurven werden um 17.85 eV verschoben und durch die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie verbreitert. Die experimentelle Monochromator-Auflösung beträgt 0.2 eV. Die Selbstenergie wurde von uns zu 0.5 eV bestimmt. Das Core-Energieniveau der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegt um 1 eV tiefer als das der Sauerstoff-Apex-Atome.

Die Überlagerung mit Ruthenium führt zu einer grundsätzlichen Schwierigkeit im Sauerstoffscan. Der Rutheniumanteil im Energiebereich des Sauerstoffs (528-600 eV in **Bild 8.3.3**) ist mit den uns vorliegenden LMTO2-Daten nur in einer geringen Genauigkeit gegeben. Die Ursache hierfür ist, daß die in der LMTO enthaltenen Näherungen mit wachsendem Abstand zur Fermikante immer schlechter werden und die Bandstrukturdaten deshalb 50-70 eV oberhalb der Fermikante ungenau werden. Hinzu kommt, daß die LMTO2-Daten für das  $\text{Ru}3p_{3/2}$ -Coreniveau nur bis 520 eV berechnet wurden, d. h. die  $\text{Ru}3p_{3/2}$ -Beiträge fehlen im ganzen Sauerstoffscan (**Bild 8.3.3**).

Mit den uns zur Verfügung stehenden LMTO2-Daten bildet der Beitrag des  $\text{Ru}3p_{1/2}$ -Coreniveaus im Sauerstoffbereich einen etwa 16 % hohen Untergrund (**Bild 8.3.1**). Ruthenium-Peaks haben sogar eine Höhe von bis zu 50 %, d. h. Ruthenium hat starke Auswirkungen auf den Sauerstoffscan, einige Peaks könnten sogar von Ruthenium stammen.

Auf eine Untergrundrechnung haben wir verzichtet, denn durch die Überlagerung mit Ruthenium müßten bei der Untergrundrechnung zusätzlich zum Sauerstoff-Coreniveau die 3 Ruthenium-Coreniveaus ( $\text{Ru}3s_{1/2}$ ,  $\text{Ru}3p_{1/2}$ ,  $\text{Ru}3p_{3/2}$ ) berücksichtigt werden.

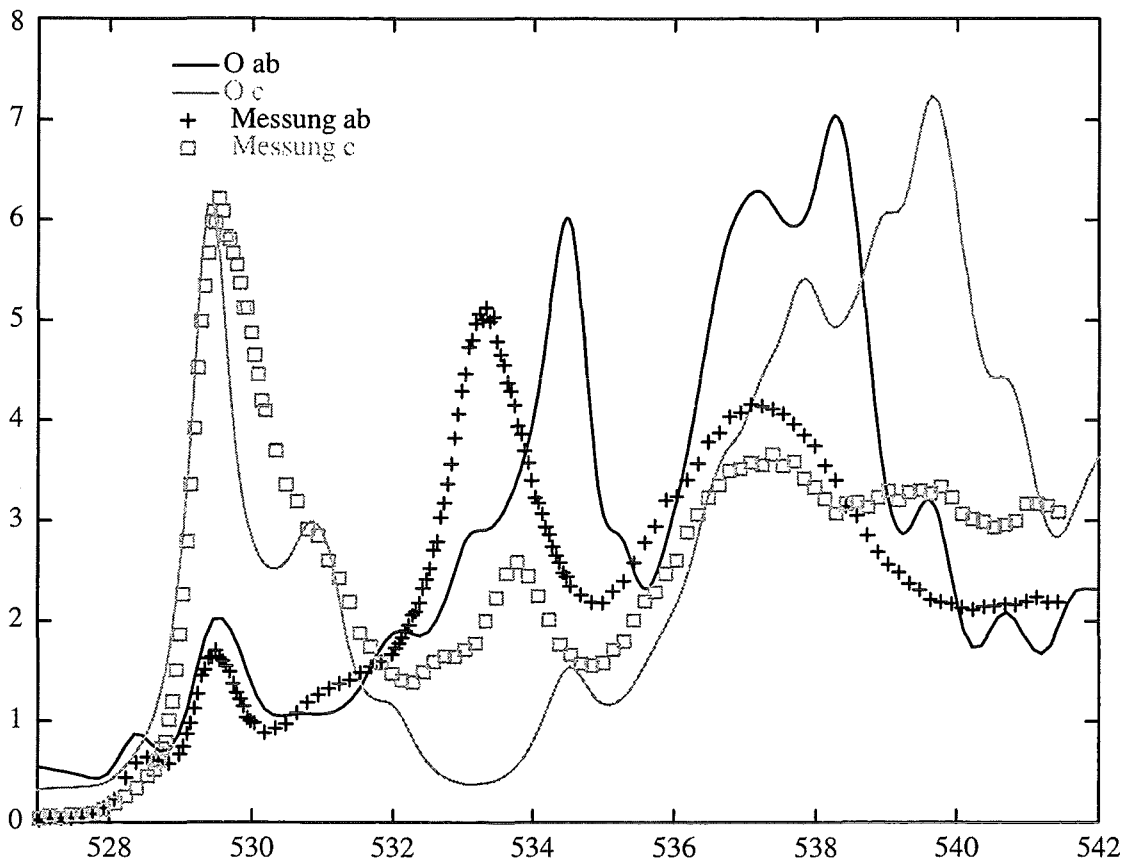
Wir möchten noch bemerken, daß das Ruthenium-Überlagerungs-Problem keine Schwierigkeit für die XAS-Rechnung darstellt, sondern allein durch die Bandstruktur-Input-Daten verursacht wird.

Experimentell ist es ganz unmöglich die Rutheniumbeiträge bzw. die Sauerstoffbeiträge einzeln, d. h. ohne Überlagerung, zu messen.

Die uns zur Verfügung stehenden Bandstruktur-Daten reichen jedoch aus, um auch die XAS-Messungen der  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Sauerstoffkante zu erklären.

### 8.5.1 Der vollständige Sauerstoffscan

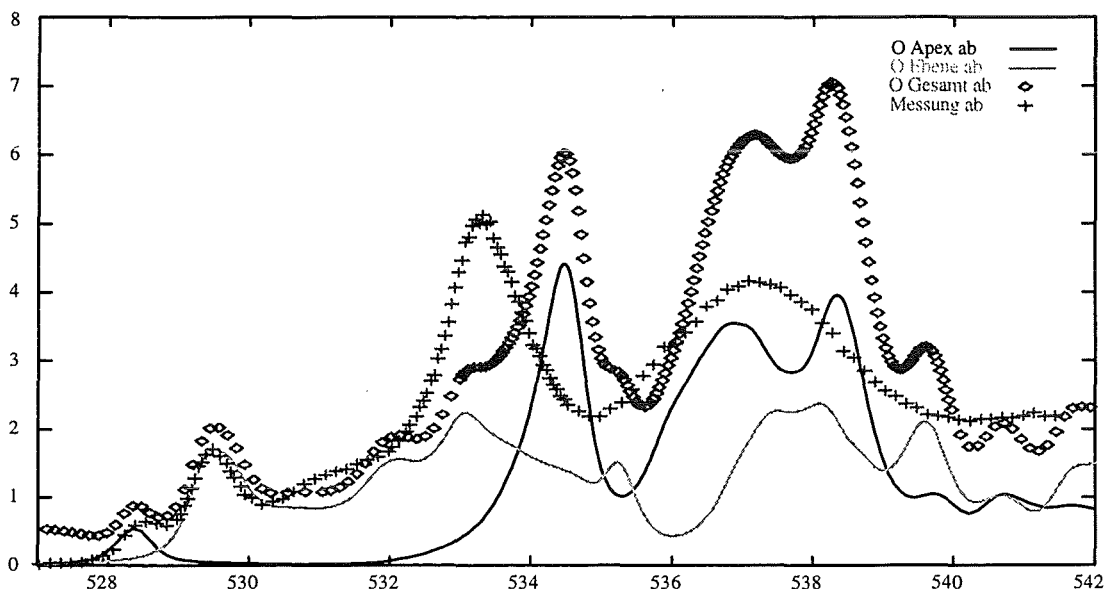
**Bild 8.5.1.1** zeigt unsere vollständigste XAS-Rechnung der  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Sauerstoffkante (LMTO2). Wir vergleichen mit den Fluoreszenzmessungen, da sie die Strukturen deutlicher zeigen als es die total-electron-yield-Messungen tun (**Bild 3.9.1**). Aus Symmetriegründen sind die XAS-Wirkungsquerschnitte der a- und b-Polarisationsrichtung im ganzen Sauerstoffscan identisch. Wir bezeichnen sie mit "ab". Im **Bild 8.5.1.1** hat der  $\text{Ru}3p_{1/2}$ -Untergrund eine Höhe von ca. 10 %. Der Untergrundbeitrag vom  $\text{Ru}3p_{3/2}$  wäre höher, ist im Sauerstoffscan aber nicht enthalten.



**Bild 8.5.1.1** SrRuO-Sauerstoffkante: Vergleich Experiment-Theorie (Fluoreszenzmessung, LMTO2)  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

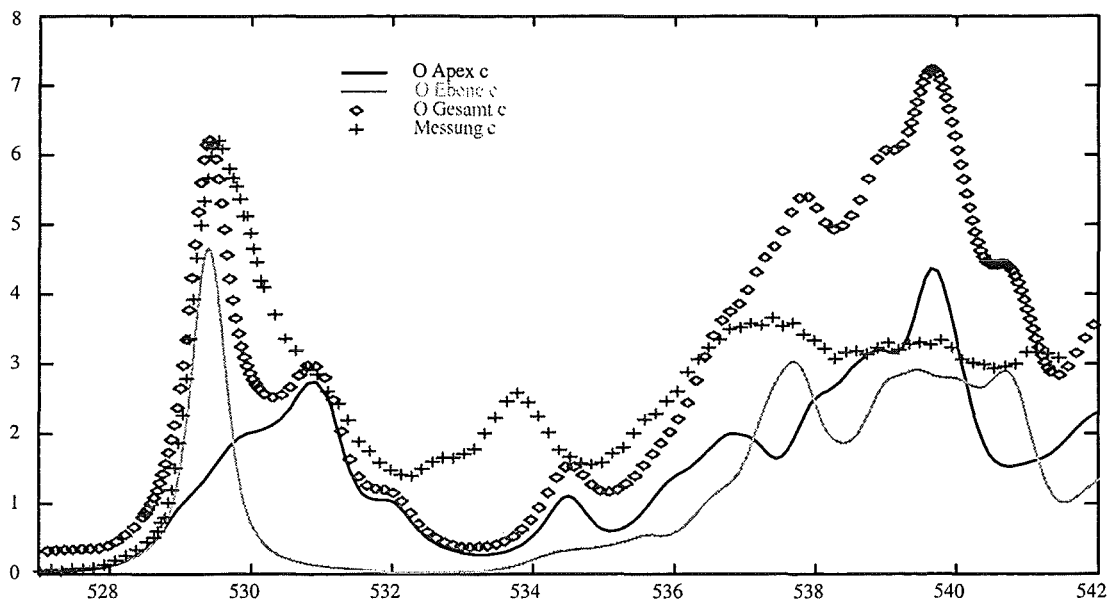
## 8.5.2 Die Verteilung auf die verschiedenen Sauerstoffatome

Wir untersuchen jetzt, aus welchen Anteilen die 3 Polarisationsrichtungen bestehen.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  besitzt 2 Apex- und 2 Ebenen-Sauerstoffatome (**Bild 1.5.1**). **Bild 8.5.2.1** zeigt die Verteilung der atomaren Beiträge in ab-Richtung.



**Bild 8.5.2.1**  $\text{SrRuO}$ -Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atome in der ab-Richtung  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

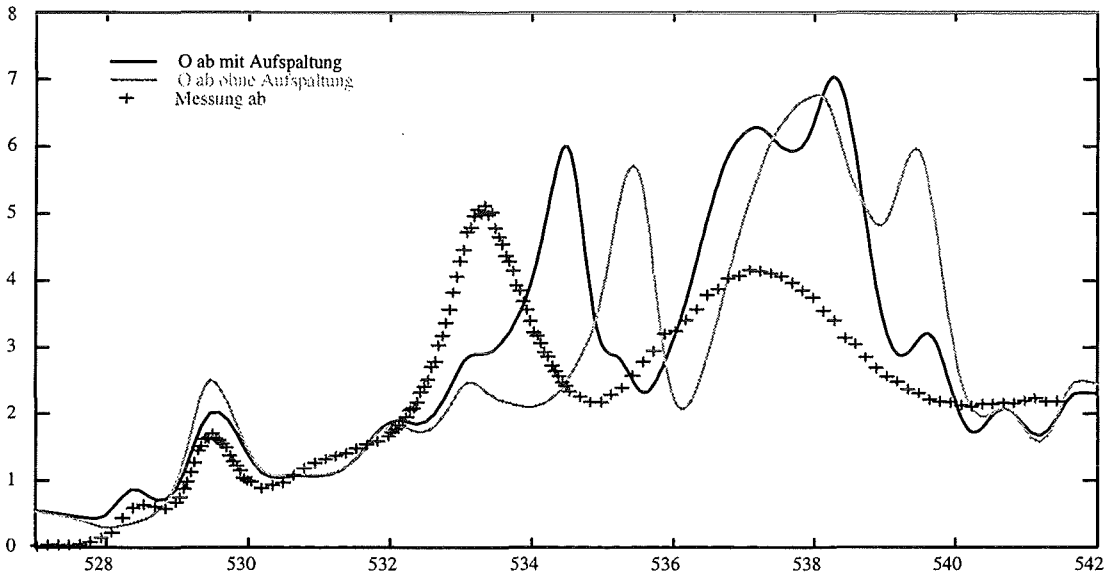
**Bild 8.5.2.2** zeigt die Verteilung der atomaren Beiträge in c-Richtung.



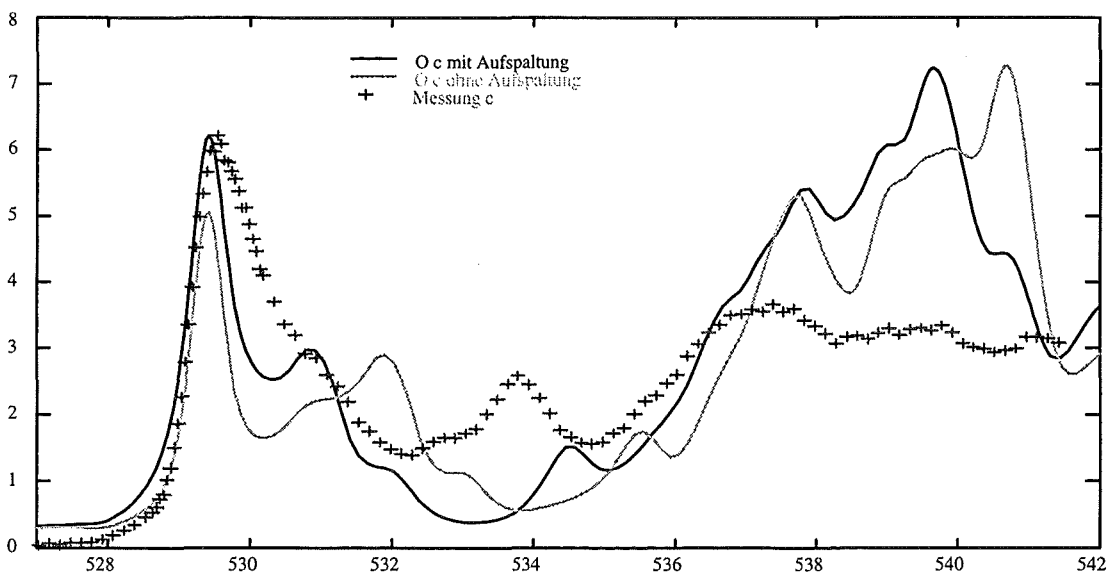
**Bild 8.5.2.2**  $\text{SrRuO}$ -Sauerstoffkante: Die Verteilung der Sauerstoff-Atome in der c-Richtung  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

### 8.5.3 Core-Energie-Aufspaltung und Verbreiterungen

**Bild 8.5.3.1** und **Bild 8.5.3.2** zeigen die Sauerstoffkante mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung. Die Kurvenform verbessert sich beim Hinzufügen der Coreenergie-Aufspaltung wesentlich. Das Core-Energieniveau der Ebenen-Sauerstoffatome liegt um 1,0 eV tiefer als das der Apex-Sauerstoffatome, d. h. die Beiträge der Apex-Atome verschieben sich in den XAS-Kurven um 1,0 eV nach links. Diese Coreenergie-Aufspaltung bezeichnen wir ab jetzt mit Coreenergie-Aufspaltung 1.

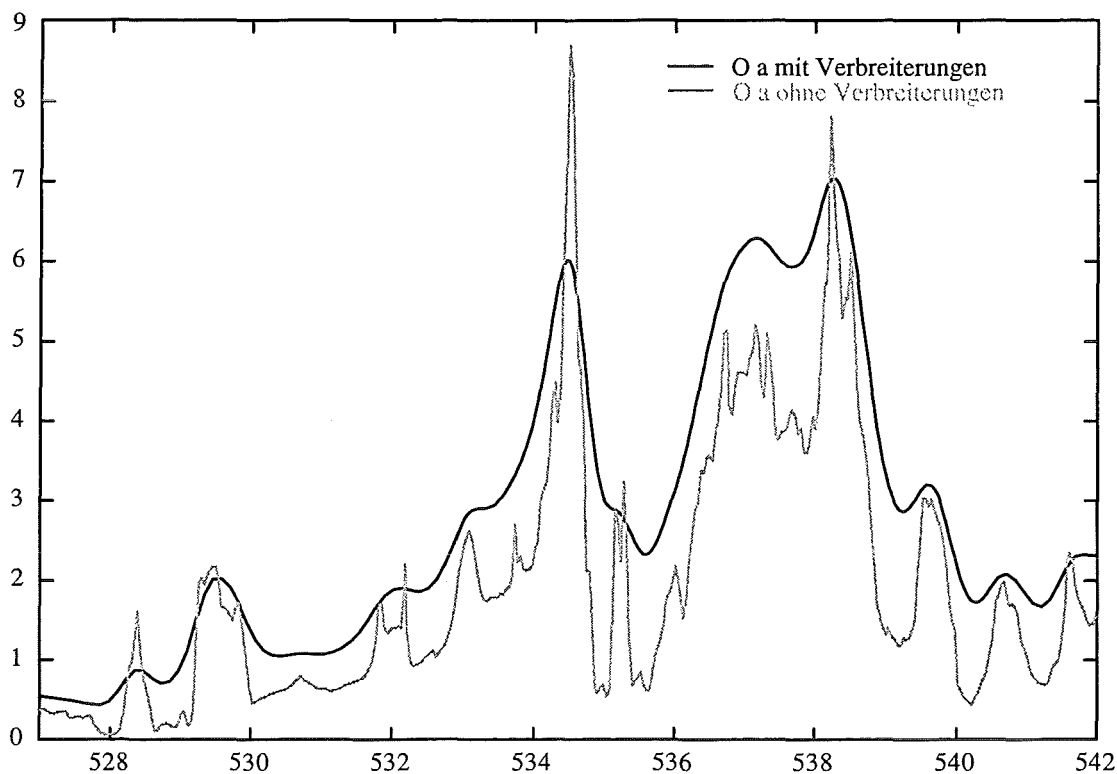


**Bild 8.5.3.1** Vergleich mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung, ab-Richtung  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 8.5.3.2** Vergleich mit und ohne Coreenergie-Aufspaltung, c-Richtung  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie

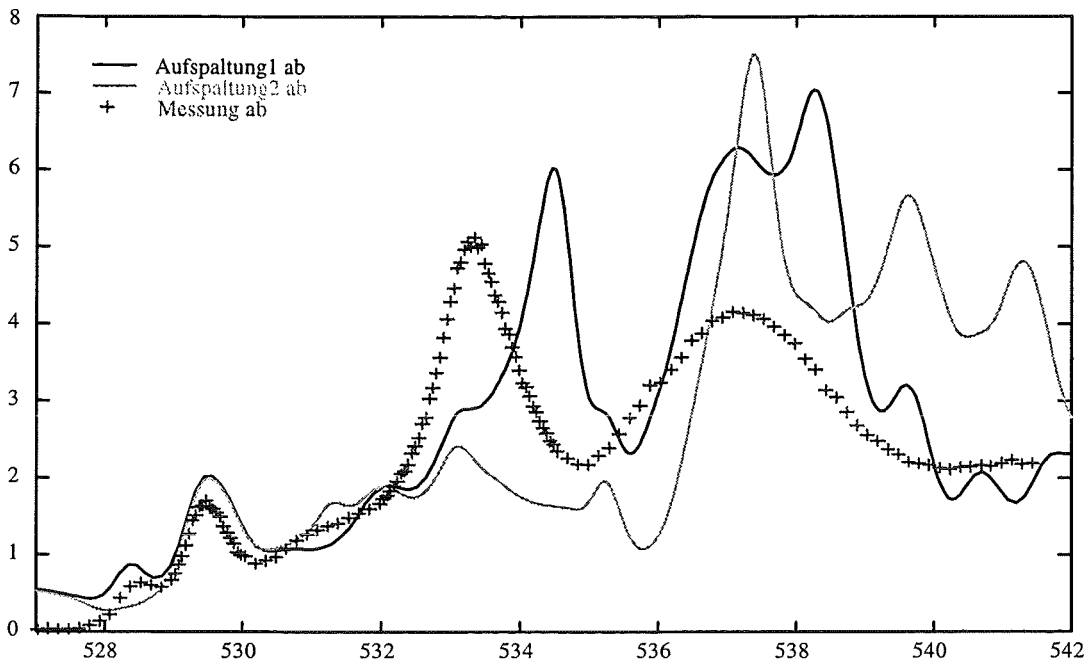
**Bild 8.5.3.3** zeigt die Wirkung der Monochromator- und Selbstenergie-Verbreiterungen. Die experimentelle Monochromator-Auflösung ist proportional zu  $\omega^{\frac{3}{2}}$  und daher für den Sauerstoffscan 0,2 eV. Die Selbstenergie ermittelten wir zu 0,5 eV. Damit hat die Selbstenergie, wie bei der  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sauerstoffkante, auch bei der  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Sauerstoffkante eine stärker verbreiternde Wirkung als die Monochromator-Auflösung.



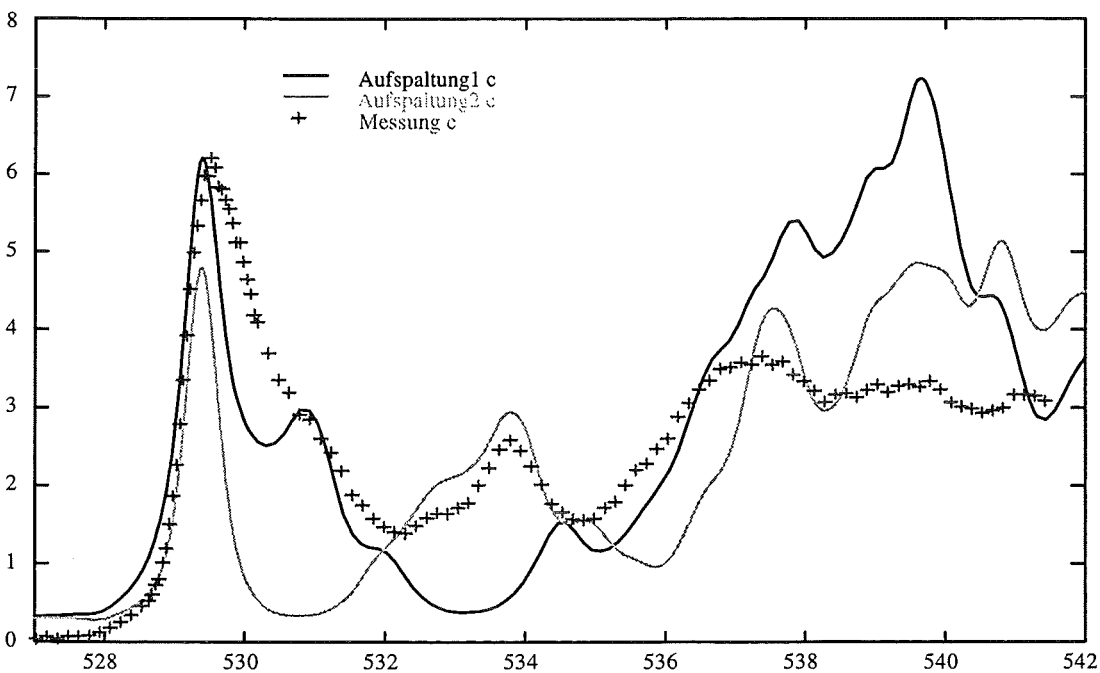
**Bild 8.5.3.3** Vergleich mit und ohne Monochromator/Selbstenergie-Verbreiterungen, a-Richtung

Beim  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Sauerstoffscan ist noch ein zweiter Wert für die Coreenergie-Aufspaltung mit den Messungen kompatibel. Das Core-Energieniveau der Ebenen-Sauerstoffatome liegt dabei um 1,9 eV höher als das der Apex-Sauerstoffatome. Das heißt, in den XAS-Kurven liegen die Beiträge der Ebenen-Sauerstoffatome um 1,9 eV weiter links als die Beiträge der Apex-Sauerstoffatome. **Bild 8.5.3.4** und **Bild 8.5.3.5** zeigen die beiden Coreenergie-Aufspaltungen im Vergleich mit der Messung.





**Bild 8.5.3.4** SrRuO-Sauerstoffkante: Vergleich der beiden Corenergie-Aufspaltungen in ab-Richtung  
Die Corenergie-Aufspaltung1 beschreibt die gemessene XAS-Kurvenform besser als die Corenergie-Aufspaltung2

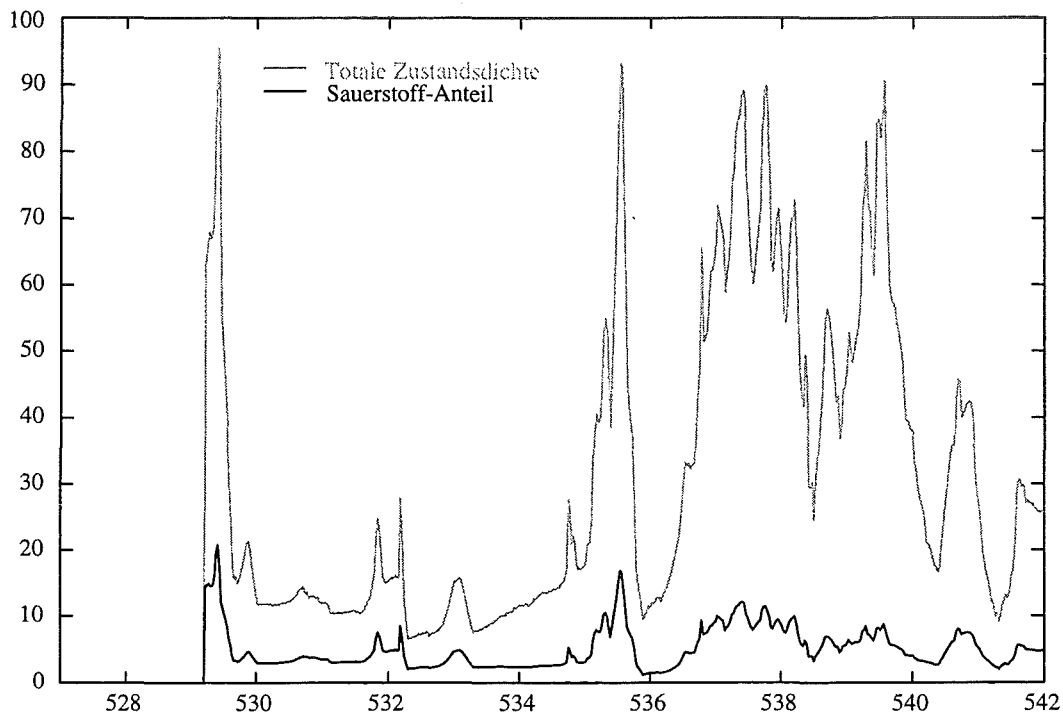


**Bild 8.5.3.5** SrRuO-Sauerstoffkante: Vergleich der beiden Corenergie-Aufspaltungen in c-Richtung  
Die Corenergie-Aufspaltung1 beschreibt die gemessene XAS-Kurvenform ähnlich gut wie die Corenergie-Aufspaltung2

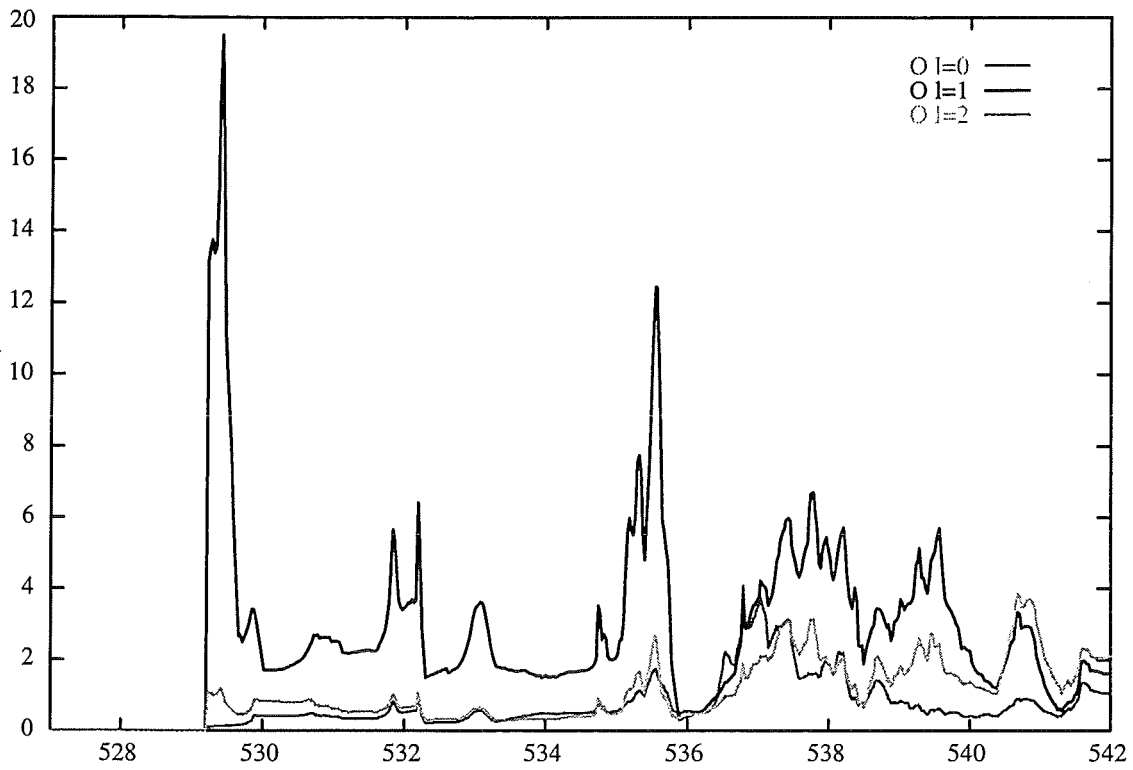
Die Corenergie-Aufspaltung1 liefert eine bessere Übereinstimmung mit den XAS-Messungen als die Corenergie-Aufspaltung2, deshalb ist sie wahrscheinlicher. Aufspaltung2 ist jedoch nicht völlig auszuschließen.

## 8.5.4 Zustandsdichte-Vergleich

In diesem Kapitel wollen wir Zustandsdichten mit XAS-Rechnungen vergleichen. Wir geben die Zustandsdichten in eV an und verschieben sie noch um +529.2 eV. Die Zustandsdichten wurden genauso wie die XAS-Kurven aus LMTO2-Daten berechnet (§1.6). Die Strukturen der totalen unbesetzten Zustandsdichte sind bei  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ähnlich der partiellen Zustandsdichte am Sauerstoffatom (**Bild 8.5.4.1**).



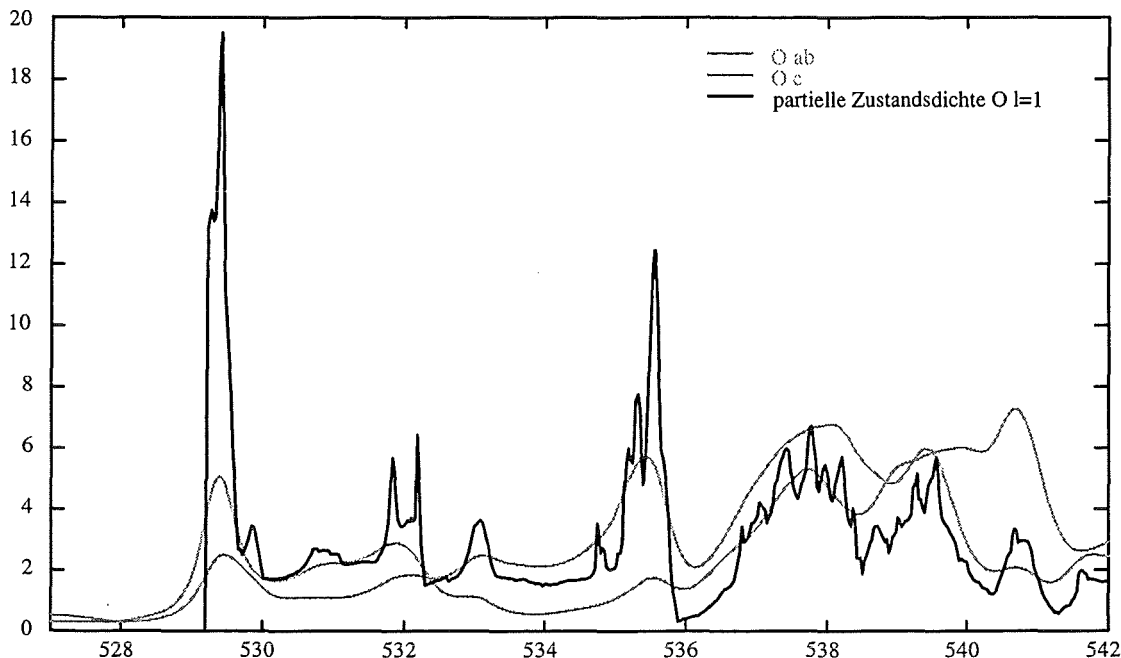
**Bild 8.5.4.1** SrRuO: Totale Zustandsdichte und partielle Sauerstoff-Zustandsdichte im Vergleich (LMTO2)



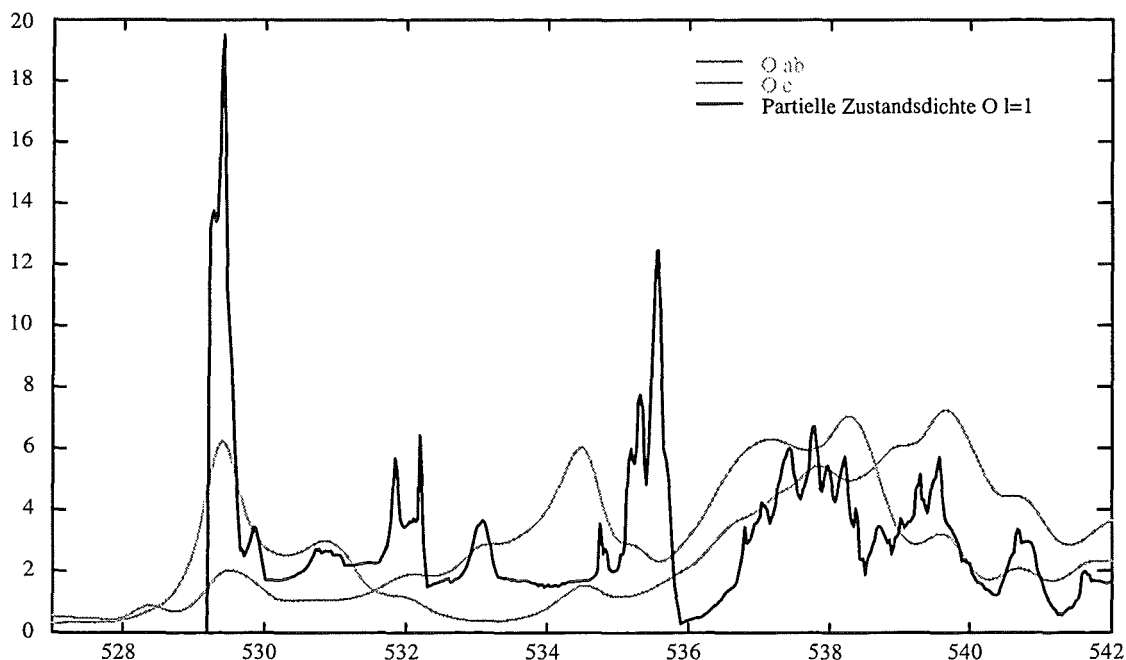
**Bild 8.5.4.2** Drehimpulszusammensetzung der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte (LMTO2)

Die partielle Sauerstoff-Zustandsdichte besteht hauptsächlich aus dem p-Anteil.

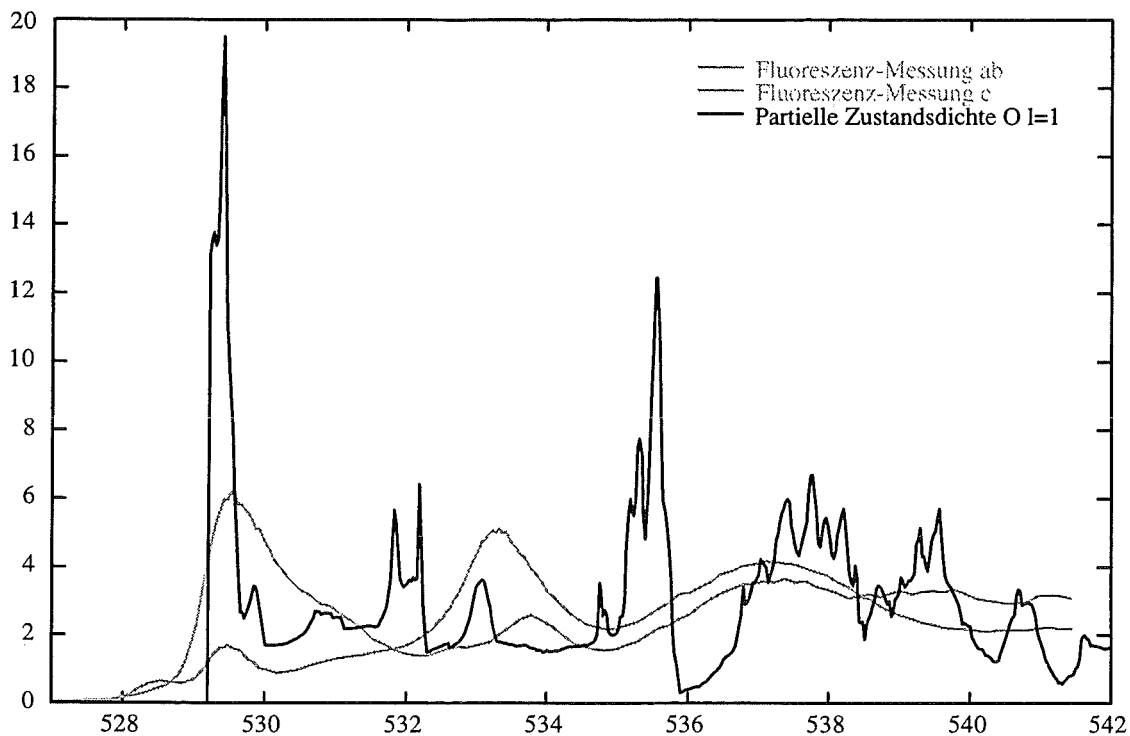
Dennoch sehen XAS-Kurven und partielle Zustandsdichtebilder deutlich verschieden aus. Im **Bild 8.5.4.3** ist die Übereinstimmung noch sehr gut, im **Bild 8.5.4.4** schon deutlich schlechter und im experimentellen Vergleich (**Bild 8.5.4.5**) schließlich nur noch mäßig.



**Bild 8.5.4.3** Vergleich: XAS-Rechnung mit partieller Sauerstoff-Zustandsdichte ( $l=1$ )  
Theorie mit Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 8.5.4.4** Vergleich: XAS-Rechnung mit partieller Sauerstoff-Zustandsdichte ( $l=1$ )  
Theorie mit Corenergie-Aufspaltung, Monochromator-Auflösung und Selbstenergie



**Bild 8.5.4.5** Vergleich: XAS-Fluoreszenzmessung mit partieller Sauerstoff-Zustandsdichte ( $l=1$ )

Der Grund für die schlechte Übereinstimmung der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte mit der XAS-Messung ist wieder die Coreenergie-Aufspaltung. Im **Bild 8.5.4.5** gehört der hohe Zustandsdichtepeak bei 535,5 eV zum Meßpeak bei 533,5 eV. Der Zustandsdichtepeak bei 532 eV liefert die gemessene Schulter bei 531 eV. Dies ist aber ohne Kenntnis der Core-Energie-Aufspaltung nicht erkennbar. **Bild 8.5.4.5** zeigt, wie schwierig es sein kann, aus XAS-Messungen partielle Zustandsdichten zu ermitteln.

## §9. Die Auswirkungen der Matrixelemente und der anderen Terme der XAS-Formel auf die XAS-Kurven

Die XAS-Formel

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \int \frac{d^3\bar{q}}{Vol_{Bz}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \sum_{m_j=-j}^j$$

$$\left| \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} \bar{\epsilon} \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. \left\{ \int_0^{R_{ASA}(\kappa)} \rho^2 d\rho R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \left[ \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) + \frac{R_{l',v}^{\kappa}(\rho)}{\rho} ((2l+3)\delta_{l,l'-1} - l') \right] \right\} \right|^2$$

mit  $m_l = m_j - m_s$

läßt sich durch Einführen des Matrixelements  $M_{n,j,l,\bar{q}}^{\kappa,\lambda,\bar{\epsilon}}$  einfacher schreiben:

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \int \frac{d^3\bar{q}}{Vol_{Bz}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) M_{n,j,l,\bar{q}}^{\kappa,\lambda,\bar{\epsilon}}$$

Das Matrixelement ist dabei

$$M_{n,j,l,\bar{q}}^{\kappa,\lambda,\bar{\epsilon}} = \sum_{m_j=-j}^j$$

$$\left| \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} \bar{\epsilon} \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. \left\{ \int_0^{R_{ASA}(\kappa)} \rho^2 d\rho R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \left[ \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) + \frac{R_{l',v}^{\kappa}(\rho)}{\rho} ((2l+3)\delta_{l,l'-1} - l') \right] \right\} \right|^2$$

mit  $m_l = m_j - m_s$

## Die Auswirkungen der Terme außerhalb des Matrixelements auf den XAS-Wirkungsquerschnitt

Die Deltafunktion und die Fermifunktion legen den Energiebereich fest, in dem der Wirkungsquerschnitt ungleich Null ist. Jedem Coreniveau  $(\kappa, n, j, l)$  wird je ein Energiebereich zugeordnet.

### Die Auswirkungen der Matrixelemente auf den XAS-Wirkungsquerschnitt

-  $\sum_{m_j=-j}^j$  : Bewirkt, daß Coreenergieniveaus mit größerem  $j$  wegen ihrer größeren

Elektronenanzahl  $2j+1$  einen größeren XAS-Wirkungsquerschnitt erhalten. Beispiel: Die  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Absorptionskante ist bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  höher als die  $\text{Cu}2p_{1/2}$ -Absorptionskante (**Bild 6.1.4**).

-Der Polarisationsvektor  $\vec{e}$  (z. B.  $(1,0,0)$  für Polarisationsrichtung  $a$ ) sondert aus dem Gauntzahlenvektor eine Komponente aus. Damit liefern die verschiedenen Polarisationsrichtungen unterschiedliche  $m_l$ - und  $m_l$ -Beiträge zu den XAS-Kurven. Die Clebsch-Gordon-Koeffizienten und die Blochkoeffizienten sind abhängig von  $m_l$  bzw.  $m_l$  und gewichten die Polarisationsrichtungen unterschiedlich. Damit ergeben sich für die drei Polarisationsrichtungen verschiedene Amplituden der XAS-Wirkungsquerschnitte.

-Gauntzahlen: Erzwingen das Einhalten der Dipol-Auswahlregel  $l'=l\pm 1$ .

- $((2l+3)\delta_{l,l'-1} - l')$ : Bewirkt, daß die Anregung in Bänder mit  $l'=l+1$  oftmals eine höhere Wahrscheinlichkeit aufweist als die Bandanregung in Bänder mit  $l'=l-1$ . Beispiel: Die  $\text{Cu}2p$ -Absorptionskanten von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  besteht hauptsächlich aus Anregungen in d-Bänder.

Die Matrixelemente legen die Höhe des XAS-Wirkungsquerschnitts fest.
--

## §10. Zusammenfassung der Core-Energien und Coreenergie-Aufspaltungen

Wir fassen für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  alle von uns ermittelten Core-Energieniveaus und Coreenergie-Aufspaltungen (eV) zusammen. Die Core-Energieniveaus wurden aus den XAS-Messungen<sup>17-19</sup> auf  $\pm 0,5$  eV genau bestimmt. Durch Verschiebung wurden die Coreenergie-Aufspaltungen hochgenau auf  $\pm 0,2$  eV ermittelt. Zum Vergleich dazu geben wir noch die atomaren Energieniveaus aus unserem Atomprogramm an.

### §10.1 Übersichtstabelle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

LMTO+SIC

Atom	Energie aus dem Atomprogramm	Coreenergie	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene
O-Ebene $1s_{1/2}$	-515,15	-528,29	<b>0</b>
O-Apex $1s_{1/2}$	-515,15	-526,95	<b>1,34</b>
O-Kette $1s_{1/2}$	-515,15	-526,95	<b>1,34</b>
Cu-Ebene $2s_{1/2}$	-1068,5	-1079,95	<b>0</b>
$2p_{1/2}$	-938,4	-950,55	
$2p_{3/2}$	-917,9	-930,7	
Cu-Kette $2s_{1/2}$	-1068,5	-1080,4	<b>-0,45</b>
$2p_{1/2}$	-938,4	-951,0	
$2p_{3/2}$	-917,9	-931,15	
Y $3s_{1/2}$	-369,3	-382,25*	
$3p_{1/2}$	-295,9	-308,85*	
$3p_{3/2}$	-283,8	-296,75*	
Ba $3s_{1/2}$	-1242,8	-1255,75*	
$3p_{1/2}$	-1100,5	-1113,45*	
$3p_{3/2}$	-1026,7	-1039,65*	
$3d_{3/2}$	-776,0	-788,95*	
$3d_{5/2}$	-760,3	-773,25*	
$4s_{1/2}$	-243,8	-256,75*	

\* Für Yttrium und Barium stehen uns keine XAS-Messungen zur Verfügung. Deshalb haben wir keine exakten Werte bestimmt, sondern geben Schätzungen basierend auf dem Atomprogramm an.



## LMTO

Atom	Energie aus dem Atomprogramm	Coreenergie	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene
O-Ebene 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-528,45	0
O-Apex 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-527,05	1,4
O-Kette 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-527,05	1,4
Cu-Ebene 2s <sub>1/2</sub>	-1068,5	-1079,95	0
2p <sub>1/2</sub>	-938,4	-950,5	0
2p <sub>3/2</sub>	-917,9	-930,7	0
Cu-Kette 2s <sub>1/2</sub>	-1068,5	-1080,4	
2p <sub>1/2</sub>	-938,4	-951,0	-0,5
2p <sub>3/2</sub>	-917,9	-931,15	-0,45
Y 3s <sub>1/2</sub>	-369,3	-382,3*	
3p <sub>1/2</sub>	-295,9	-308,9*	
3p <sub>3/2</sub>	-283,8	-296,8*	
Ba 3s <sub>1/2</sub>	-1242,8	-1255,8*	
3p <sub>1/2</sub>	-1100,5	-1113,5*	
3p <sub>3/2</sub>	-1026,7	-1039,7*	
3d <sub>3/2</sub>	-776,0	-789,0*	
3d <sub>5/2</sub>	-760,3	-773,3*	
4s <sub>1/2</sub>	-243,8	-256,8*	

\* Für Yttrium und Barium stehen uns keine XAS-Messungen zur Verfügung. Deshalb haben wir keine exakten Werte bestimmt, sondern geben Schätzungen basierend auf dem Atomprogramm an.

## §10.2 Übersichtstabelle PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (LMTO)

Für PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> wurde keine vollständige XAS-Rechnung durchgeführt, sondern die XAS-Kurven wurden näherungsweise aus partiellen Zustandsdichten bestimmt. Die Übereinstimmung mit den Meßkurven ist geringer und deshalb die Ungenauigkeit der Coreenergiewerte größer.

### LMTO

Atom	Energie aus dem Atomprogramm	Coreenergie	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene
O-Ebene 1s <sub>1/2</sub> Rechnung1	-515,15	-529,0	0
O-Apex 1s <sub>1/2</sub> Rechnung1	-515,15	-527,4	1,6
O-Kette 1s <sub>1/2</sub> Rechnung1	-515,15	-527,7	1,3
O-Ebene 1s <sub>1/2</sub> Rechnung2**	-515,15	-528,6	0
O-Apex 1s <sub>1/2</sub> Rechnung2**	-515,15	-527,6	1,0
O-Kette 1s <sub>1/2</sub> Rechnung2**	-515,15	-527,4	1,2
Cu-Ebene 2s <sub>1/2</sub>	-1068,5	-1081,3*	
2p <sub>1/2</sub>	-938,4	-951,2*	
2p <sub>3/2</sub>	-917,9	-930,7*	
Cu-Kette 2s <sub>1/2</sub>	-1068,5	-1081,3*	
2p <sub>1/2</sub>	-938,4	-951,2*	
2p <sub>3/2</sub>	-917,9	-930,7*	
Pr 3d <sub>3/2</sub>	-926	-938,8*	
3d <sub>5/2</sub>	-905	-921,7*	
Ba 3s <sub>1/2</sub>	-1242,8	-1255,6*	
3p <sub>1/2</sub>	-1100,5	-1113,3*	
3p <sub>3/2</sub>	-1026,7	-1039,5*	
3d <sub>3/2</sub>	-776,0	-788,8*	
3d <sub>5/2</sub>	-760,3	-773,1*	
4s <sub>1/2</sub>	-243,8	-256,6*	

\* Für Kupfer, Praseodym und Barium stehen uns keine XAS-Messungen zur Verfügung. Deshalb haben wir keine exakten Werte bestimmt, sondern geben Schätzungen basierend auf dem Atomprogramm an.

\*\* Wegen schwächerer Übereinstimmung mit der Messung etwas unwahrscheinlicher als die Daten aus Rechnung 1.

### §10.3 Übersichtstabelle Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> (LMTO)

Atom	Energie aus dem Atomprogramm	Coreenergie	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene
O-Ebene 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-528,3	<b>0</b>
O-Apex 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-527,3	<b>1,0</b>
O-Apex ** 1s <sub>1/2</sub>	-515,15	-530,2	-1,9
Sr	3s <sub>1/2</sub>	-333,8	
	3p <sub>1/2</sub>	-264,0	
	3p <sub>3/2</sub>	-253,5	
Ru	3s <sub>1/2</sub>	-556,0	
	3p <sub>1/2</sub>	-463,8	
	3p <sub>3/2</sub>	-441,6	
	3d <sub>3/2</sub>	-277,7	
	3d <sub>5/2</sub>	-273,4	

\* Für Strontium und Ruthenium stehen uns keine XAS-Messungen zur Verfügung. Deshalb haben wir keine exakten Werte bestimmt, sondern geben Schätzungen basierend auf dem Atomprogramm an.

\*\*Zweite, wesentlich unwahrscheinlichere Möglichkeit der Core-Energie-Aufspaltung.

# §11. Zusammenfassung der Ergebnisse

## §11.1 XAS

XAS ist eine Meßmethode um Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte oberhalb der Fermienergie zu erhalten. Man mißt jedoch nicht totale Zustandsdichten, sondern näherungsweise partielle Zustandsdichten (Atom,  $l$ ,  $m_l$ ).

### Meßmethoden:

Es gibt zwei XAS-Meßmethoden: Die Fluoreszenzmessung und die total-electron-yield-Messung, wobei die Fluoreszenzmessung deutlichere Strukturen liefert und weniger oberflächenempfindlich ist.

### XAS-Rechnung:

Die in dieser Arbeit vorgestellte XAS-Rechnung bestimmt aus vorgegebenen Bandstrukturdaten in Einteilchennäherung den XAS-Wirkungsquerschnitt und erklärt die Zusammensetzung der XAS-Messungen. Die noch vorhandenen Unterschiede zur Messung haben ihre Ursache in den Input-Daten. Deutliche Verbesserungen erhält man also in erster Linie mit einer genaueren Berechnung der Bandstruktur.

Für s-Coreniveaus, z. B. Sauerstoff, ist eine einfachere, genäherte XAS-Rechnung basierend auf partiellen Zustandsdichten (Atom,  $l$ ,  $m_l$ ) möglich.

### Probleme:

- Überlagerung von Beiträgen verschiedener Atome
- Unbekannte Coreenergie-Aufspaltungen

Diese beiden Hauptprobleme erschweren die Analyse einer XAS-Messung beträchtlich. Ihr Auftreten hängt stark vom untersuchten Material ab. Kleinere Probleme wie Untergrund, Selbstenergie und Monochromator-Auflösung verursachen weniger Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messungen.

### Überlagerung der Beiträge verschiedener Atome:

Wenn bei dem untersuchten Material verschiedene Core-Energieniveaus eng beieinander liegen, überlagern sich ihre Beiträge zu einer gemeinsamen XAS-Kurve. Experimentell ist es kaum möglich, die Messung in ihre Corebestandteile zu zerlegen. Unsere XAS-Rechnung liefert automatisch die einzelnen Corebestandteile. Ein Material, bei dem dieses Problem auftritt, ist  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

**Coreenergie-Aufspaltung:**

In einem Material mit mehreren Atomen der gleichen Sorte, z. B. Sauerstoff in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , sind die Coreenergien oft leicht unterschiedlich. Die XAS-Kurven entstehen dann durch Überlagerung mehrerer leicht verschobener Einzelbeiträge. Wichtig ist, daß sich die Form der XAS-Kurven dadurch ändert. Mit unserem XAS-Programm und den XAS-Messungen sind wir in der Lage, die Coreenergie-Aufspaltung hochgenau zu bestimmen. Unsere Methode der Bestimmung der Coreenergie-Aufspaltung ist die zur Zeit genaueste.

**Untergrund:**

Der Untergrund wird durch unser einfaches Modell ausgezeichnet beschrieben. Er entsteht durch Stöße des angeregten Elektrons mit anderen Bandelekttronen (Elektron-Loch-Paar-Erzeugung). Das angeregte Elektron verliert dabei Energie und landet in einem Bereich hoher, unbesetzter Zustandsdichte. Der Untergrund ist richtungsunabhängig und wirkt sich bereits wenige eV oberhalb der Absorptionskanten aus. Er kann näherungsweise aus den XAS-Messungen entfernt werden.

**Selbstenergie und Monochromator-Auflösung:**

Die XAS-Messungen sind durch die Monochromator-Auflösung und die Selbstenergie verbreitert. Dadurch sind feine Details, z. B. der Doppelpeak an der Absorptionskante von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , nicht erkennbar. Die Monochromator-Auflösung läßt sich mit den Jahren sicher noch experimentell verbessern, die Selbstenergie jedoch führt selbst bei der besten Monochromator-Auflösung zu einer deutlichen Verbreiterung der XAS-Meßkurven.

## §11.2 XAS an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

### Die Sauerstoffkante:

- Unsere XAS-Rechnung erklärt sehr gut das Entstehen der XAS-Ergebnisse.
- Die Coreenergie-Niveaus ( $\text{O}1s_{1/2}$ ) der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegen 1.34-1,4 eV tiefer als die Coreenergie-Niveaus der Apex- und Kettenatome. Die Polarisationsrichtungen a und b erleiden durch die Coreenergie-Aufspaltung eine starke Formänderung.

Atom	Coreenergie LMTO+SIC [eV]	Coreenergie LMTO [eV]	Coreenergie-Auf- spaltung relativ zur Ebene LMTO+SIC [eV]	Coreenergie-Auf- spaltung relativ zur Ebene LMTO [eV]
O-Ebene	-528.29	-528.45	0	0
O-Apex, O-Kette	-526.95	-527.05	1.34	1.40

-Ohne Berücksichtigung der Coreenergie-Aufspaltung kann man aus den XAS-Messungen nur sehr grobe Aussagen über die partielle unbesetzte Zustandsdichte machen.

-Die LMTO+SIC-Daten liefern eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Messung als die LMTO-Daten.

-Der Doppelpeak an der Sauerstoffkante hat mit den LMTO+SIC-Daten eine physikalisch sinnvollere atomare Zusammensetzung als mit den LMTO-Daten.

Polarisationsrichtung	a	b	c
Hauptbeiträge LMTO+SIC	Ebene a	Ebene b, Kette	Apex
Hauptbeiträge LMTO	Ebene a+b, Kette	Ebene a+b, Kette	Apex

-Trotz der unterschiedlichen Atom-Beiträge sind die Doppelpeaks der LMTO und LMTO+SIC ziemlich ähnlich.

-Der Doppelpeak an der Fermikante ist kein Zhang-Rice Singlett. Unsere XAS-Rechnung bzw. die partiellen Sauerstoff-Zustandsdichten der LMTO- und der LMTO+SIC-Daten liefern bereits den Doppelpeak ohne Berücksichtigung eines Zhang-Rice Singletts.

-Der Untergrund wird durch unser einfaches Untergrund-Modell ausgezeichnet wiedergegeben. Er wirkt sich bereits ca. 10 eV oberhalb der Absorptionskante aus, erreicht sein Maximum nach ca. 20 eV und fällt dann langsam ab.

-Der Imaginärteil der Selbstenergie beträgt ca. 0,4 eV.

-Die Bandlücke unserer Bandstrukturdaten wird durch die Coreenergie-Aufspaltung, die Selbstenergie, die Monochromator-Auflösung und den Untergrund aufgefüllt.

-Im Energiebereich 530,3 - 532,6 eV sind die Apex- und Kettenbeiträge zu der XAS-Kurve in a-Richtung größer als in b-Richtung. In c-Richtung ist der Apex-Beitrag zwar hoch, dafür ist der Beitrag der Kette aber vernachlässigbar. Die Ebenenatome liefern in diesem Bereich keine nennenswerte Beiträge.

### Die Kupferkante:

-Unsere XAS-Rechnung erklärt ausgezeichnet das Entstehen der XAS-Messungen.

-Die Coreenergie-Niveaus ( $\text{Cu}2p_{1/2}$ ,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ) der Kupfer-Ketten-Atome liegen 0.45 eV (0.50 eV) tiefer als die Coreenergie-Niveaus der Kupfer-Ebenen-Atome. Bei der Kupferkante hat die Coreenergie-Aufspaltung keine Auswirkungen auf die Kurvenform.

Atom	Coreenergie LMTO+SIC [eV]	Coreenergie LMTO [eV]	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene LMTO+SIC [eV]	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene LMTO [eV]
Cu-Ebene $2p_{3/2}$	-930,7	-930,7	0	0
Cu-Kette $2p_{3/2}$	-931,15	-931,15	-0,45	-0,45
Cu-Ebene $2p_{1/2}$	-950,55	-950,5	0	0
Cu-Kette $2p_{1/2}$	-951,0	-951,0	-0,45	-0,50

-Berücksichtigt man den Untergrund, so läßt sich aus den XAS-Messungen die partielle unbesetzte Zustandsdichte der Drehimpulsquantenzahl  $l=2$  ablesen.

-Die XAS-Kurven von LMTO+SIC und LMTO sind sich sehr ähnlich und liefern deshalb beide eine gute Übereinstimmung mit der Messung.

-Der Doppelpeak an der Fermikante hat bei LMTO+SIC und LMTO dieselbe atomare Zusammensetzung.

Polarisationsrichtung	a	b	c
Hauptbeiträge LMTO+SIC	Ebene	Ebene, Kette	Kette
Hauptbeiträge LMTO	Ebene	Ebene, Kette	Kette

-Der Untergrund wird durch unser einfaches Untergrund-Modell ausgezeichnet wiedergegeben. Er wirkt sich bereits im Bereich zwischen den Core-Niveaus

$\text{Cu}2p_{1/2}$  und  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , d. h. ca. 10 eV oberhalb der Absorptionskante, aus und erreicht sein Maximum nach ca. 45 eV.

-Die Selbstenergie beträgt ca. 0,85 eV.

### **Der Yttriumscan (LMTO+SIC):**

-Leider stehen uns zum Vergleich keine XAS-Messungen der Yttriumkante zur Verfügung.

-Eine Coreenergie-Aufspaltung gibt es bei Yttrium nicht. Deshalb läßt sich aus einer Messung der  $\text{Y}3s_{1/2}$ -Absorptionskante gut die partielle unbesetzte Zustandsdichte der Drehimpulsquantenzahl  $l=1$  ablesen.

-Die Beiträge der Core-Niveaus  $\text{Y}3p_{1/2}$  und  $\text{Y}3p_{3/2}$  überlagern sich stark zu einer gemeinsamen XAS-Kurve. Das  $\text{Y}3s_{1/2}$ -Core-Niveau ist dagegen um +80 eV abgesetzt.

-Die Richtungsabhängigkeit der  $\text{Y}3p$ -Absorptionskanten ist sehr gering.

-Der Untergrund wirkt sich bereits ca. 10 eV oberhalb der Absorptionskante aus, erreicht sein Maximum nach ca. 20 eV und fällt dann langsam ab.

-Unser Untergrund-Modell erzeugt zwei Peaks, d. h. diese zwei Peaks existieren nicht in der LMTO+SIC-Bandstruktur. An diesen Peaks könnte man mit einer XAS-Messung unser Untergrund-Modell testen.

-Eine Messung des  $\text{Y}3s_{1/2}$ -Core-Niveaus ist wegen der fehlenden Überlagerungen und der größeren Richtungsabhängigkeit wesentlich sinnvoller als eine Messung der  $\text{Y}3p$ -Core-Niveaus.

### **Der Bariumscan (LMTO+SIC):**

-Leider stehen uns zum Vergleich keine XAS-Messungen der Bariumkante zur Verfügung.

-Eine Coreenergie-Aufspaltung gibt es bei Barium nicht. Deshalb läßt sich aus einer Messung der  $\text{Ba}3s_{1/2}$ -Absorptionskante gut die partielle unbesetzte Zustandsdichte der Drehimpulsquantenzahl  $l=1$  ablesen.

-Das Meßsignal des Barium 3d-Coreniveaus ist zu schwach um es sinnvoll messen zu können.

-Die Core-Niveaus  $\text{Ba}3s_{1/2}$ ,  $\text{Ba}3p_{1/2}$  und  $\text{Ba}3p_{3/2}$  sind energetisch deutlich voneinander getrennt.

-Die Richtungsabhängigkeiten der  $\text{Ba}3p$ -Absorptionskanten sind sehr gering.

-Der Untergrund wirkt sich bereits ca. 10 eV oberhalb der Absorptionskante aus, erreicht sein Maximum nach ca. 15 eV und fällt dann langsam ab.

-Unser Untergrund-Modell erzeugt zwei Peaks, d. h. diese zwei Peaks existieren nicht in der LMTO+SIC-Bandstruktur. An diesen Peaks könnte man mit einer XAS-Messung unser Untergrund-Modell testen.



-Eine Messung des  $Ba3s_{1/2}$ -Coreniveaus ist wegen der größeren Richtungsabhängigkeit wesentlich sinnvoller als eine Messung der  $Ba3p$ -Coreniveaus.

### §11.3 XAS an $PrBa_2Cu_3O_7$

-Wir haben die  $PrBa_2Cu_3O_7$ -Bandstruktur mit der LMTO-Methode berechnet (Rechnung1). Direkt an der Fermienergie tritt ein sehr hoher  $Pr4f_{5/2}$ -Peak auf. In einer zweiten Rechnung haben wir diesen  $Pr4f_{5/2}$ -Zustand zwangsweise energetisch bis unter die Bänder geschoben. Beide Bandstrukturrechnungen wurden nicht spinpolarisiert durchgeführt. Die so erhaltenen  $PrBa_2Cu_3O_7$ -Bandstrukturdaten sind nicht realistisch genug, um den Aufwand einer vollständigen XAS-Rechnung zu rechtfertigen. Die XAS-Kurven der Sauerstoffkante wurden deshalb aus partiellen Zustandsdichten näherungsweise berechnet, Selbstenergie und Monochromator-Auslösung berücksichtigt.

-Die berechneten XAS-Spektren stimmen aufgrund der unrealistischen Input-Daten nur mäßig mit den Messungen überein.

-Die Core-Energieniveaus ( $O1s_{1/2}$ ) der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegen, wie bei  $YBa_2Cu_3O_7$ , etwa 1,4 eV (1,1 eV) tiefer als die Core-Energieniveaus der Apex- und Kettenatome. Die Polarisationsrichtungen b und c erleiden durch die Core-energie-Aufspaltung eine starke Formänderung.

Atom	Coreenergie LMTO [eV]	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene LMTO [eV]
O-Ebene $1s_{1/2}$ Rechnung1	-529,0	0
O-Apex $1s_{1/2}$ Rechnung1	-527,4	1,6
O-Kette $1s_{1/2}$ Rechnung1	-527,7	1,3
O-Ebene $1s_{1/2}$ Rechnung2*	-528,6	0
O-Apex $1s_{1/2}$ Rechnung2*	-527,6	1,0
O-Kette $1s_{1/2}$ Rechnung2*	-527,4	1,2

\*Wegen schlechterer Übereinstimmung mit der Messung, sind die Daten der Rechnung2 etwas unwahrscheinlicher als die Daten der Rechnung1.

- Kupfer und Praseodym überlagern sich im ganzen Energiebereich zu einem gemeinsamen Absorptionsspektrum.
- Ohne Berücksichtigung der Corenergie-Aufspaltung kann man aus den  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -XAS-Messungen nur sehr grobe Aussagen über die partielle unbesetzte Zustandsdichte machen.
- Die Daten der Rechnung1 ( $\text{Pr}4f_{5/2}$ -Bandzustand) liefern eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Messung als die Daten der Rechnung2 ( $\text{Pr}4f_{5/2}$ -Corezustand).
- Der Doppelpeak an der Fermikante hat unter Verwendung von Daten aus Rechnung1 eine physikalisch sinnvollere atomare Zusammensetzung als bei der Verwendung von Daten aus Rechnung2.

Polarisationsrichtung	a	b	c
Hauptbeiträge Rechnung1	Ebene	Ebene, Kette	Apex, Ebene
Hauptbeiträge Rechnung2	Ebene	Ebene, Kette, Apex	Apex, Ebene, Kette

- Beide Bandstrukturechnungen liefern im XAS-Wirkungsquerschnitt der Polarisationsrichtung c einen großen Ebenen-Anteil, was in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  nicht der Fall ist.
- Die Bandlücke unserer Bandstrukturdaten wird durch die Corenergie-Aufspaltung, die Selbstenergie, die Monochromator-Auflösung und den Untergrund aufgefüllt.

## §11.4 XAS an $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Vom gesamten Scanbereich (200-1000 eV) treten in den Absorptionsspektren nur im Bereich 250-650 eV Beiträge von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  auf. Die XAS-Kurven sind im ganzen Energiebereich Überlagerungen mehrerer Atomsorten. Daher ist ihre experimentelle Analyse und ihre theoretische Berechnung sehr schwierig. Besonders die Untergrund-Rechnung wird durch die Überlagerungen aufwendiger.

### Der untere Energiebereich (260-420 eV)

- Der untere Energiebereich besteht aus Beiträgen von 2 Ruthenium- und 3 Strontium-Coreniveaus.
- Die Beiträge des Rutheniums sind viel größer als die des Strontiums.
- Die zwei Ruthenium3d-Absorptionskanten sind nur um 5 eV voneinander getrennt, ihre Überlagerung erzeugt eine Vielzahl von Peaks.
- Zwei der drei Strontium-Absorptionskanten ( $\text{Sr}3s_{1/2}$  und  $\text{Sr}3p_{1/2}$ ) verschwinden in den höheren Ru3d-Beiträgen und können experimentell nicht ermittelt werden.
- Nur in einem 15eV breiten Bereich um die Fermienergie kann die  $\text{Sr}3p_{3/2}$ -Absorptionskante experimentell beobachtet werden.

### Der obere Energiebereich (450-640 eV)

- Im oberen Energiebereich tauchen nur Beiträge aus drei Ruthenium- und einem Sauerstoff-Coreniveau auf.
- Die zwei Ruthenium3p-Absorptionskanten liegen 22 eV auseinander, ihre Überlagerung erzeugt eine Vielzahl von Peaks. Der 22 eV breite Bereich nahe der Fermienergie der  $\text{Ru}3p_{3/2}$ -Absorptionskante besitzt keine störenden Überlagerungen.
- Die Ruthenium  $3s_{1/2}$ -Absorptionskante hat eine starke Richtungsabhängigkeit und ist praktisch frei von Überlagerungen. Daher ist sie für die experimentelle Messung am besten geeignet.

### Sauerstoffscan

- Im Energiebereich des Sauerstoffscans befinden sich außer der  $\text{O}1s_{1/2}$ -Absorptionskante noch Beiträge von zwei  $\text{Ru}3p$ -Absorptionskanten. Die Höhe dieser Beiträge beträgt ca. 33% des Meßsignals. Das verringert die Sicherheit der experimentellen XAS-Analysen. Nicht alle beobachteten Peaks müssen Sauerstoffpeaks sein; einige kleinere Peaks können auch vom Ruthenium stammen.
- Trotzdem ist die Übereinstimmung von Rechnung und Messung für die Analyse der XAS-Messung gut genug.

- Die Sauerstoffatome liefern für die a- und b-Polarisationsrichtung gleiche Beiträge.
- Die Coreenergie-Niveaus der Sauerstoff-Ebenen-Atome liegen 1,0 eV tiefer als die Coreenergie-Niveaus der Apexatome. Die Coreenergie-Aufspaltung verursacht eine Formänderung in allen  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ -Spektren.

Atom	Coreenergie LMTO [eV]	Coreenergie-Aufspaltung relativ zur Ebene LMTO [eV]
O-Ebene $1s_{1/2}$	-528.3	0
O-Apex $1s_{1/2}$	-527.3	1.0

- Ohne Berücksichtigung der Coreenergie-Aufspaltung kann man aus den XAS-Messungen nur sehr grobe Aussagen über die partielle unbesetzte Zustandsdichte machen.
- Der Imaginärteil der Selbstenergie beträgt ca. 0,5 eV.

# Anhang

## Anhang 1: Ausführliche Herleitung der XAS-Formel

Wir leiten die XAS-Formel im Rahmen der Einteilchennäherung her.

### Fermi's goldene Regel

$$\sigma(\omega) \propto 2\pi \sum_f |\langle i | \delta H | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$$

$\omega$ =Energie des eingestrahlenen Photons

$E_f$ =Energie des Endzustands

$E_i$ =Energie des Anfangszustands

$\delta H$ =Störoperator

Fermi's goldene Regel beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem Anfangszustand  $\langle i |$  in einen Endzustand  $| f \rangle$ . Die Ursache des Übergangs steckt im Störoperator  $\delta H$ . Bei XAS ist ein bestimmter Anfangszustand vorgegeben, während mehrere Endzustände  $| f \rangle$  möglich sind.

### Produktansatz für die Zustände

Lichtfeld und Elektronen koppeln schwach, deshalb benutzen wir einen Produktansatz als Näherung.

Der Anfangszustand ist das Produkt des 1-Photonenzustands des Lichtfelds  $|\vec{k}, \vec{\epsilon}\rangle$  mit dem Grundzustand des Elektronensystems  $|n, j, l\rangle$  (Coreniveau).

$$|i\rangle = |\vec{k}, \vec{\epsilon}\rangle \cdot |n, j, l\rangle$$

$$|i\rangle = a_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}^+ |0\rangle \cdot |n, j, l\rangle$$

$a_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}^+$  erzeugt aus dem Vakuumzustand  $|0\rangle$  den 1-Photonenzustand  $|\vec{k}, \vec{\epsilon}\rangle$ .

Der Endzustand ist das Produkt des Vakuumzustands  $|0\rangle$  mit dem angeregten Zustand des Elektronensystems  $|\vec{q}, \lambda\rangle$  (Leitungsband).

$$|f\rangle = |0\rangle \cdot |\vec{q}, \lambda\rangle$$

$$|f\rangle = |0\rangle \cdot b_{\vec{q}, \lambda}^- + b_{n, j, l}^+ |n, j, l\rangle$$

$b_{n, j, l}$  vernichtet das Elektron im Grundzustand  $|n, j, l\rangle$

$b_{\vec{q}, \lambda}^+$  erzeugt das Elektron im angeregten Zustand  $|\vec{q}, \lambda\rangle$

## Der Störoperator $\delta H$

$$\boxed{\delta H = \int d^3\vec{r} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{j}(\vec{r})}$$

$\vec{A}$ =Vektorpotential des Lichtfelds  
 $\vec{j}$ =Teilchenstromdichte der Elektronen

mit

$$\vec{A} \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \left[ \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} a_{\vec{k}}(t) + \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_{\vec{k}}^+(t) \right]$$

$\vec{\epsilon}_{\vec{k}}$ =Polarisationsvektor des Lichts

$\omega$ =Energie des eingestrahlenen Photons

## Einsetzen in Fermi's goldene Regel

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \left| \langle i | \int d^3\vec{r} \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{j}(\vec{r}) | f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$$

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \delta(E_f - E_i - \omega) \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \langle 0 | a_{\vec{k}} \vec{A}(\vec{r}, t) | 0 \rangle \vec{j}(\vec{r}) | \vec{q}, \lambda \rangle \cdot \\ \langle \vec{q}, \lambda | \langle 0 | \vec{A}^+(\vec{r}', t) a_{\vec{k}}^+ | 0 \rangle \vec{j}^+(\vec{r}') | n, j, l \rangle$$

Mit dem Komutator  $[a, a^+] = 1$ ,  $A^+ = A$  und  $j^+ = j$  erhält man

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \delta(E_f - E_i - \omega) \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) | \vec{q}, \lambda \rangle \cdot \\ \langle \vec{q}, \lambda | \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}(\vec{r}') | n, j, l \rangle$$

Um die Vollständigkeitsrelation verwenden zu können, schreiben wir die  $\delta$ -Funktion als Integral

$$\delta(E_f - E_i - \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} e^{it(E_f - E_i - \omega)} dt$$

und formen um

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) | \vec{q}, \lambda \rangle \cdot \\ \langle \vec{q}, \lambda | \frac{1}{\sqrt{\omega}} \vec{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} e^{iE_f t} \vec{j}(\vec{r}') e^{-iE_i t} | n, j, l \rangle$$

Mit dem Übergang in einen zeitabhängigen Heisenbergbildoperator

$$e^{iHt} \vec{j}(\vec{r}') e^{-iHt} = \vec{j}_H(\vec{r}', t)$$

werfen wir  $E_f$  heraus.

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \bar{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) | \vec{q}, \lambda \rangle \langle \vec{q}, \lambda | \bar{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}_H(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

Wir verwenden die Vollständigkeitsrelation  $\sum_f |\vec{q}, \lambda\rangle \langle \vec{q}, \lambda| = 1$

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \bar{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}) \bar{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}_H(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

und die Identität  $j(\vec{r}) = j_H(\vec{r}, 0)$

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle n, j, l | \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \bar{\epsilon}_{\vec{k}}^* e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, 0) \bar{\epsilon}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \vec{j}_H(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

Wir berechnen die Skalarprodukte und ziehen die Summen nach vorn

$$\bar{\epsilon}_{\vec{k}}^* \vec{j}(\vec{r}, 0) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha, \vec{k}}^* j_{\alpha}(\vec{r}, 0)$$

$$\bar{\epsilon}_{\vec{k}} \vec{j}_H(\vec{r}', t) = \sum_{\beta} \epsilon_{\beta, \vec{k}} j_{\beta}(\vec{r}', t)$$

$$\bar{\epsilon}_{\vec{k}}^* = \bar{\epsilon}_{\vec{k}}$$

Wir erhalten  $\sigma(\omega)$  in Abhängigkeit von der Fouriertransformierten **Strom-Strom-Korrelationsfunktion**:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{1}{\omega} \epsilon_{\alpha, \vec{k}} \epsilon_{\beta, \vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}' - \vec{r})} \langle n, j, l | j_{\alpha}(\vec{r}, 0) j_{\beta}(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$$

$$\alpha, \beta = \{x, y, z\}$$

Der Grundzustand des Elektronensystems ergibt sich aus Bandstrukturechnungen.

Jetzt betrachten wir  $\langle n, j, l | j_\alpha(\vec{r}, 0) j_\beta(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle$  genauer.

Einsetzen von  $\vec{j} = \psi^+ \frac{\nabla}{i} \psi - \psi \frac{\nabla}{i} \psi^+$  liefert

$$\langle n, j, l | j_\alpha(\vec{r}, 0) j_\beta(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle = -\langle n, j, l | T(\psi^+(\nabla_\alpha \psi) \psi'^+(\nabla_\beta \psi') - \psi^+(\nabla_\alpha \psi) \psi'(\nabla_\beta \psi'^+) - \psi(\nabla_\alpha \psi^+) \psi'^+(\nabla_\beta \psi') + \psi(\nabla_\alpha \psi^+) \psi'(\nabla_\beta \psi'^+)) | n, j, l \rangle$$

## Diracbild

wir gehen ins Diracbild über

$$\hat{\psi}(t) = S(t, -\infty) \psi S^+(t, -\infty)$$

$$|\hat{n}, \hat{j}, \hat{l}\rangle = S(t, -\infty) |n, j, l\rangle$$

$$S(t, -\infty) = T e^{i \int_{-\infty}^t dt' H_i(t')}$$

$$H = H_0 + H_i$$

Zur Vereinfachung lassen wir die  $\wedge$  weg. Die Zustände  $|n, j, l\rangle$  sind ab jetzt Zustände des störungsfreien Operators  $H_0$  nicht mehr die vom vollständigen System  $H$ .

$$\langle n, j, l | j_\alpha(\vec{r}, 0) j_\beta(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle = -\frac{1}{\langle n, j, l | S(\infty, -\infty) | n, j, l \rangle} \langle n, j, l | T\{\psi^+ \dots\} S(\infty, -\infty) | n, j, l \rangle$$

$$\text{mit } \{\psi^+ \dots\} = \psi^+(\nabla_\alpha \psi) \psi'^+(\nabla_\beta \psi') - \psi^+(\nabla_\alpha \psi) \psi'(\nabla_\beta \psi'^+) - \psi(\nabla_\alpha \psi^+) \psi'^+(\nabla_\beta \psi') + \psi(\nabla_\alpha \psi^+) \psi'(\nabla_\beta \psi'^+)$$

Wir verwenden nur geschlossene Cluster, deshalb fällt die Vakuumamplitude  $\langle n, j, l | S(\infty, -\infty) | n, j, l \rangle$  im Nenner weg (linked cluster theorem) und erhalten:

$$\langle n, j, l | j_\alpha(\vec{r}, 0) j_\beta(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle = -\langle n, j, l | T\{\psi^+ \dots\} S(\infty, -\infty) | n, j, l \rangle$$

Nun entwickeln wir die S-Matrix:

$$S = 1 + T\left(i \int dt' H_i(t') + \frac{1}{2} \int dt' \int dt'' H_i(t') H_i(t'') + \dots\right)$$



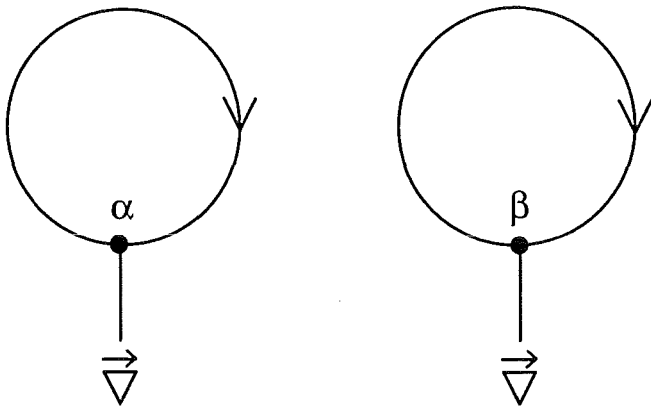
Wie in der linearen Response üblich, nehmen wir keine Störung mit und erhalten  $S = 1$ .

$$\langle n, j, l | j_\alpha(\vec{r}, 0) j_\beta(\vec{r}', t) | n, j, l \rangle = -\langle n, j, l | T\{\psi^+ \dots\} | n, j, l \rangle$$

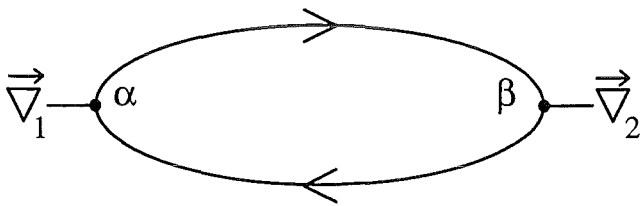
Anhang 2 zeigt die Entwicklung mit Störung.

### Feynmangraphen

Mit dem Wick'sche Theorem formen wir die Terme  $\langle n, j, l | T\{\psi^+ \dots\} | n, j, l \rangle$  in die Form  $\psi \nabla \psi^+$  um. Wir finden unverbundene und verbundene Cluster (**Bild 5.8.1**, **Bild 5.8.2**).



**Bild 5.8.1** Unverbundene Cluster



**Bild 5.8.2** Verbundener Cluster

Nur der verbundene Cluster liefert einen Beitrag zum XAS-Wirkungsquerschnitt.

Wir erhalten

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 e^{-i\omega t_2} \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \cdot$$

$$\langle n, j, l | T \psi^+(\vec{r}_1, 0) (\nabla_{\beta} \psi(\vec{r}_2, t_2)) | n, j, l \rangle \cdot$$

$$\langle n, j, l | T (\nabla_{\alpha} \psi(\vec{r}_1, 0)) \psi^+(\vec{r}_2, t_2) | n, j, l \rangle$$

Anhang 2 zeigt Feynman-Graphen höherer Ordnung.

### Greensche Funktionen

Mit den Greenschen Funktionen

$$\langle n, j, l | T \psi(\vec{r}_1, t_1) \nabla_{\beta} \psi^+(\vec{r}_2, t_2) | n, j, l \rangle = \nabla_{\beta} G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1, t_2)$$

erhalten wir durch Fourierintegration

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \sum_{\mu} (\nabla_{\beta} G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})) \cdot$$

$$(\nabla_{\alpha} G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu}))$$

$G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu})$  ist die Greenfunktion des leeren Leitungsbands

$G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})$  ist die Greenfunktion des Coreniveaus

**Näherung: Räumliche Anregung an einem Atom**  $\left| e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \right| \approx 1$

Der Übergang findet räumlich an einem Atom statt, da die Corewellenfunktion räumlich auf ein Atom lokalisiert ist. Damit ist  $\vec{r}_2 - \vec{r}_1 \approx 0,5 \cdot 10^{-10} m$ . Bei einer typischen Energie (Sauerstoffkante) von  $E \approx 530 eV$  ist  $|\vec{k}| \approx 2,6 \cdot 10^9 \frac{1}{m}$  und damit

$$\left| e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \right| \approx 0,99.$$

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \vec{k}} \varepsilon_{\beta, \vec{k}} \sum_{\mu} (\nabla_{\beta} G_{21}(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \varepsilon_{\mu})) (\nabla_{\alpha} G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_{\nu} + \varepsilon_{\mu}))$$

Wir formen mit dem Cauchy-Satz in geschlossene Linienintegrale um und erhalten durch das Ausführen der Linienintegration

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \int d^3 \bar{r}_1 \int d^3 \bar{r}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon)\} \cdot \\ \text{Im}(\nabla_{\beta} G_{21}^R(\bar{r}_2, \bar{r}_1, \varepsilon)) \text{Im}(\nabla_{\alpha} G_{12}^R(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \omega + \varepsilon))$$

$f(\varepsilon)$ : Fermifunktion

Bei diesen retardierten Greenschen Funktionen handelt es sich bereits fast um diejenigen, welche man aus den Bandstrukturrechnungen kennt. Dort werden nur andere Ortsvektoren verwendet und die retardierten Greenschen Funktionen sind blochfouriertransformiert.

## Ortsvektoren

Wir verwenden nun die gleichen Ortsvektoren wie die Bandstrukturrechnungen.

$$\bar{r} = \bar{R}_j + \bar{r}_{\kappa} + \bar{\rho}$$

$\bar{R}_j$  zeigt auf die j-te Elementarzelle

$\bar{r}_{\kappa}$  zeigt innerhalb der Elementarzelle auf das Atom  $\kappa$

$\bar{\rho}$  ist der Ortsvektor innerhalb des Atoms  $\kappa$

Dieser Ortsvektor wird also durch 3 Parameter beschrieben  $(\bar{\rho}, \kappa, j)$  und die Greensche Funktion heißt  $G(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2, \omega)$

$j_1$  wählen wir Null, da wir von einer Elementarzelle ausgehen.

mit  $\int d^3 \bar{r}_1 = \sum_{\kappa_1} \int d^3 \bar{\rho}_1$  und  $\int d^3 \bar{r}_2 = \sum_{\kappa_2} \sum_{j_2} \int d^3 \bar{\rho}_2$  eingesetzt ergibt sich

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \sum_{j_2} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon)\} \cdot \\ \text{Im}(\nabla_{\beta} G_{21}^R(\bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon)) \cdot \\ \text{Im}(\nabla_{\alpha} G_{12}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon))$$

## Blochfouriertransformation

Mit der Zerlegung der Ortsvektoren nutzen wir die Periodizität des Gitters aus und Bloch-Fourier-transformieren die Greenschen Funktionen.

$$G(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2, \varepsilon) = \int_{Bz} \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} e^{-i\bar{q}(R_{j_1} - R_{j_2})} G_{\bar{q}}(\bar{\rho}_1, \kappa_1; \bar{\rho}_2, \kappa_2; \varepsilon)$$

$Bz$ : Brillouin-Zone

$Vol_{Bz}$ : Volumen der Brillouin-Zone

$\bar{R}_j$ : Gittervektor im Ortsraum

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \sum_j \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \{f(\varepsilon) - f(\omega + \varepsilon)\} \cdot \\ & \int \frac{d^3 \bar{q}_1}{Vol_{Bz}} \int \frac{d^3 \bar{q}_2}{Vol_{Bz}} e^{-i(\bar{q}_2 - \bar{q}_1) \bar{R}_j} \cdot \text{Im} \left( \nabla_{\beta} G_{21, \bar{q}_2}^R(\bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon) \right) \cdot \\ & \text{Im} \left( \nabla_{\alpha} G_{12, \bar{q}_1}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon) \right) \end{aligned}$$

## Greensche Funktion in Bandstrukturnäherung:

$$G_{\bar{q}}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, \bar{\rho}_2, \kappa_2, \varepsilon) = \sum_{\lambda} \Psi_{\bar{q}, \lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \frac{1}{\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda} + i\eta} \Psi_{\bar{q}, \lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa_2)$$

$\sum_{\lambda}$ : Summe über die Bänder  $\lambda$

$E_{\bar{q}, \lambda}$ : Energie des Bandes  $\lambda$  an der Stelle  $\bar{q}$  in der Brillouin-Zone

$\Psi_{\bar{q}, \lambda}$ : Blochzustände

$\eta$ : sehr kleine Zahl,  $\eta \rightarrow 0$

Mit der komplexen Division

$$\frac{1}{\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda} + i\eta} = \frac{\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda}}{(\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda})^2 + \eta^2} - i \frac{\eta}{(\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda})^2 + \eta^2}$$

und

$$\frac{\eta}{(\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda})^2 + \eta^2} = \pi \delta(\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda})$$

ergibt sich

$$\text{Im} \left( G_{\bar{q}}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, \bar{\rho}_2, \kappa_2, \varepsilon) \right) = \sum_{\lambda} -\pi \Psi_{\bar{q}, \lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \delta(\varepsilon - E_{\bar{q}, \lambda}) \Psi_{\bar{q}, \lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa_2)$$

und damit für  $\text{Im}(G_{21,\bar{q}}^R)$  und  $\text{Im}(G_{12,\bar{q}}^R)$ :

$$\text{Im}(G_{12,\bar{q}}^R(\bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \omega + \varepsilon)) = -\pi \sum_{\lambda} \Psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \delta(\varepsilon - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa_2)$$

$$\text{Im}(G_{21,\bar{q}}^R(\bar{\rho}_2, \kappa_2, j_2; \bar{\rho}_1, \kappa_1, j_1 = 0; \varepsilon)) = -\pi \sum_{n,\tilde{j},l} \Phi_{n,\tilde{j},l}(\bar{\rho}_2, \kappa_2) \delta(\varepsilon - E_{n,\tilde{j},l}) \Phi_{n,\tilde{j},l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa_1)$$

$\Psi_{\bar{q},\lambda}$ : Bandwellenfunktionen

$\Phi_{n,\tilde{j},l}$ : Corewellenfunktionen

$n, \tilde{j}, l$ : Quantenzahlen des Coreniveaus

Damit ergibt sich der Wirkungsquerschnitt zu

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\kappa_1,\kappa_2} \sum_j \int d^3\bar{\rho}_1 \int d^3\bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha,\bar{k}} \varepsilon_{\beta,\bar{k}} \left\{ f(E_{n,\tilde{j},l}) - f(\omega + E_{n,\tilde{j},l}) \right\} \int \frac{d^3\bar{q}_1}{Vol_{Bz}} \\ & \int \frac{d^3\bar{q}_2}{Vol_{Bz}} e^{-i(\bar{q}_2 - \bar{q}_1) \bar{R}_j} \cdot \sum_{\lambda} \sum_{n,\tilde{j},l} \nabla_{\alpha} \Psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa_2) \cdot \\ & \delta(E_{n,\tilde{j},l} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \nabla_{\beta} \Phi_{n,\tilde{j},l}(\bar{\rho}_2, \kappa_2) \Phi_{n,\tilde{j},l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \end{aligned}$$

$$\text{Mit } \sum_j \frac{1}{Vol_{Bz}} e^{-i(\bar{q}_2 - \bar{q}_1) \bar{R}_j} = \delta(\bar{q}_2 - \bar{q}_1)$$

fallen  $\sum_j$  und  $\int d^3\bar{q}_2$  weg.

Die Fermifunktion hat für ein Coreenergieniveau weit unter der Fermienergie den Wert eins. Wir benennen noch um  $\tilde{j} \rightarrow j; \bar{q}_1 \rightarrow \bar{q}$  und erhalten

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \propto & \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\kappa_1,\kappa_2} \int d^3\bar{\rho}_1 \int d^3\bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha,\bar{k}} \varepsilon_{\beta,\bar{k}} f(\omega + E_{n,j,l}) \int \frac{d^3\bar{q}}{Vol_{Bz}} \cdot \\ & \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \nabla_{\alpha} \Psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa_2) \nabla_{\beta} \Phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa_2) \Phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa_1) \cdot \\ & \delta(E_{n,j,l} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \end{aligned}$$

## Symmetrisierung

**Näherung:**  $\kappa_1 = \kappa_2$

Die Corewellenfunktion ist räumlich stark lokalisiert. Eine Anregung ist nur am gleichen Atom wahrscheinlich.

Mit  $\kappa_1 = \kappa_2$  fällt  $\sum_{\kappa_2}$  weg, wir benennen noch um  $\kappa_1 \rightarrow \kappa$

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \cdot \\ \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) \cdot \\ \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$$

$$\int d^3 \bar{q} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) (\nabla_{\beta} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa)) : \\ \int d^3 \bar{q} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) (\nabla_{\beta} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa)) = \int d^3 \bar{q} \nabla_{\beta} (\psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa)) - \\ \int d^3 \bar{q} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)$$

$\int d^3 \bar{q} \nabla_{\beta} (\psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa))$  wandeln wir mit dem Satz von Gauß in ein Oberflächenintegral um

$$\iiint_V \dot{\rho} dV = - \iint_A \bar{v} d\bar{A}$$

Die Oberfläche legen wir  $\infty$  weit weg, dort ist  $\psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) = 0$  und deshalb  $\iint_A \bar{v} d\bar{A} = 0$ . Es verbleibt nur noch der zweite Summand:

$$\int d^3 \bar{q} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) (\nabla_{\beta} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa)) = - \int d^3 \bar{q} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)$$

Einsetzen ergibt

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\kappa} \int d^3 \bar{\rho}_1 \int d^3 \bar{\rho}_2 \frac{1}{\omega} \varepsilon_{\alpha, \bar{k}} \varepsilon_{\beta, \bar{k}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \cdot \\ \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) \cdot \\ \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega)$$

Wir fassen  $\sum_{\alpha,\beta}$  als Skalarprodukte zusammen

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha,\bar{k}} \nabla_{\alpha} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa) = \bar{\varepsilon}_{\bar{k}} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa)$$

$$\sum_{\beta} \varepsilon_{\beta,\bar{k}} \nabla_{\beta} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa) = \bar{\varepsilon}_{\bar{k}} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)$$

Mit

$$\left[ \int d^3 \bar{\rho}_1 \phi_{n,j,l}^*(\bar{\rho}_1, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}(\bar{\rho}_1, \kappa)) \right] \cdot \left[ \int d^3 \bar{\rho}_2 \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}_2, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}_2, \kappa)) \right] = \left| \int d^3 \bar{\rho} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}, \kappa)) \right|^2$$

erhalten wir:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\kappa} \frac{1}{\omega} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \cdot \left| \int d^3 \bar{\rho} \phi_{n,j,l}(\bar{\rho}, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\bar{\rho}, \kappa)) \right|^2$$

### Einführung der LMTO-Bandstruktur-Wellenfunktionen

Mit  $\int d^3 \bar{\rho} = \int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho}$  zerlegen wir das Raumintegral in ein Integral über den Radius  $\rho$  und in ein Winkelintegral:

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{\kappa} \frac{1}{\omega} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \cdot \left| \int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \phi_{n,j,l}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) (\bar{\varepsilon} \bar{\nabla} \psi_{\bar{q},\lambda}^*(\rho, \hat{\rho}, \kappa)) \right|^2$$

Mit der LMTO-Darstellung der Bandwellenfunktion

$$\Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} Y_{l',m'_l}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$$

$l_{\max}(\kappa)$ : Das größte in der Bandstrukturrechnung verwendete  $l$

$c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda}$ : Blochkoeffizient

$Y_{l',m'_l}(\hat{\rho})$ : Reelle Kugelwellenfunktionen

$R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$ : Reelle Radialwellenfunktionen

und der atomaren Darstellung der Corewellenfunktionen

$$\phi_{n,j,l,m_j}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho)$$

(Vergleiche **Anhang 3**)

$\tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l}$ : Clebsch-Gordon-Koeffizient für reelle Kugelfunktionen und Spinoren

$Y_{l,m_l}(\hat{\rho})$ : Reelle Kugelwellenfunktion

$R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho)$ : Reelle Radialwellenfunktion

berechnen wir den Term im  $|\cdot|^2$ :

$l', m'_l$ : Quantenzahlen der Bänder

$n, j, l, m_j, m_l$ : Quantenzahlen der Core

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \phi_{n,j,l}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) (\bar{\epsilon} \bar{\nabla} \Psi_{\bar{q},\lambda}^*(\rho, \hat{\rho}, \kappa)) = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \bar{\epsilon} \bar{\nabla} c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} Y_{l',m'_l}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)$$

Wir verwenden

$$\nabla (Y_{l',m'_l}^{\kappa}(\hat{\rho}) R_{l',v}^{\kappa}(\rho)) = \hat{\rho} Y_{l',m'_l}^{\kappa}(\hat{\rho}) \left( \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \right) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{2l'+1}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \sum_{\tilde{m}=-l'+1}^{l'-1} Y_{l'-1,\tilde{m}}^{\kappa}(\hat{\rho}) \vec{G}$$

$$\text{und } \hat{\rho} = \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}}$$



wobei  $\bar{G} = \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix}$  und  $G(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3) =$  Gauntzahlen

und erhalten:

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} \int \rho^2 d\rho \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l', m'_l, v, \kappa}^{*\bar{q}, \lambda} \int d\hat{\rho} Y_{l, m_l}(\hat{\rho}) \cdot R_{n, j, l}^{\kappa}(\rho) \bar{E} \begin{pmatrix} Y_{11} \\ Y_{1-1} \\ Y_{10} \end{pmatrix} \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{l', m'_l}^{\kappa}(\hat{\rho}) \left( \partial_{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) \right) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{2l+1}{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) \sum_{\tilde{m}=-(l'-1)}^{l'-1} Y_{l'-1, \tilde{m}}^{\kappa} \bar{G} \Big]$$

Mit  $\int d\hat{\rho} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) = \delta_{l_1 l_2} \cdot \delta_{m_1 m_2}$   
 $\int d\hat{\rho} Y_{l_1 m_1}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_2 m_2}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l_3 m_3}(\hat{\rho}) = G(l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3)$

Die Gauntzahlen sind ungleich Null falls:

$$l_1 + l_2 + l_3 = \text{gerade}$$

$$l_2 = l_1 \pm 1$$

$$m_2 = m_1 \pm 1$$

$$\text{zusätzlich gilt } |l_2 - l_1| \leq l_3 \leq l_2 + l_1$$

eingesetzt ergibt sich:

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} \int \rho^2 d\rho \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l', m'_l, v, \kappa}^{*\bar{q}, \lambda} R_{n, j, l}^{\kappa}(\rho) \bar{E} \cdot \left[ \left( \partial_{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) \right) \begin{pmatrix} G(lm, 11, l'm') \\ G(lm, 1-1, l'm') \\ G(lm, 10, l'm') \end{pmatrix} + \frac{2l'+1}{\rho} R_{l', v}^{\kappa}(\rho) \sum_{\tilde{m}=-(l'-1)}^{l'-1} \delta_{l, l'-1} \delta_{m, \tilde{m}} \bar{G} \right]$$

Unter Verwendung von

$$\delta_{l, l'-1} \delta_{m_l, \tilde{m}} \begin{pmatrix} G(l'm'_l, l'-1\tilde{m}, 11) \\ G(l'm'_l, l'-1\tilde{m}, 1-1) \\ G(l'm'_l, l'-1\tilde{m}, 10) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix}$$

ergibt sich

$$\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \int \rho^2 d\rho \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \bar{\epsilon} \cdot$$

$$\begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \left[ \left( \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) - \frac{l'}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \right) + \frac{2l+3}{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) \delta_{l,l'-1} \right]$$

Nun setzen wir  $\int \rho^2 d\rho \int d\hat{\rho} \dots$  in  $\sigma \propto \sum_{\kappa}$  ein und erhalten die XAS-Endformel in Einteilchennäherung:

$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \sum_{n,j,l} \int \frac{d^3 \bar{q}}{Vol_{Bz}} \left\{ 1 - f(\omega + E_{n,j,l}^{\kappa}) \right\} \delta(E_{n,j,l}^{\kappa} - E_{\bar{q},\lambda} + \omega) \sum_{m_j=-j}^j$$

$$\left| \sum_{m_l} \tilde{c}_{j,m_j}^{l,m_l} \sum_{l'=0}^{l_{\max}(\kappa)} \sum_{m'_l=-l'}^{l'} \sum_{v=1}^2 c_{l',m'_l,v,\kappa}^{*\bar{q},\lambda} \bar{\epsilon} \begin{pmatrix} G(lm_l, 11, l'm'_l) \\ G(lm_l, 1-1, l'm'_l) \\ G(lm_l, 10, l'm'_l) \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. \left\{ \int_0^{R_{ASA}(\kappa)} \rho^2 d\rho R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) \left[ \partial_{\rho} R_{l',v}^{\kappa}(\rho) + \frac{R_{l',v}^{\kappa}(\rho)}{\rho} \left( (2l+3) \delta_{l,l'-1} - l' \right) \right] \right\}^2 \right|$$

mit  $m_l = m_j - m_s$

## Anhang 2: Feynman-Diagramme höherer Ordnung

Wir entwickeln die S-Matrix:

$$S = 1 + T\left(i \int dt' H_i(t') + \frac{1}{2} \int dt' \int dt'' H_i(t') H_i(t'') + \dots\right)$$

Die Störung ist durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben:

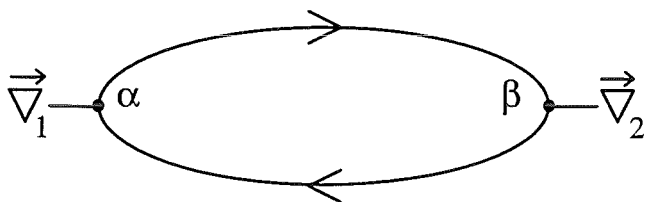
$$S = T\left(1 - i \int dt' \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \psi^\dagger(\vec{r}, t') \psi^\dagger(\vec{r}', t') \frac{2zn(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}', t') \psi(\vec{r}, t') + \dots\right)$$

$n(\vec{r}')$ : Elektronendichte

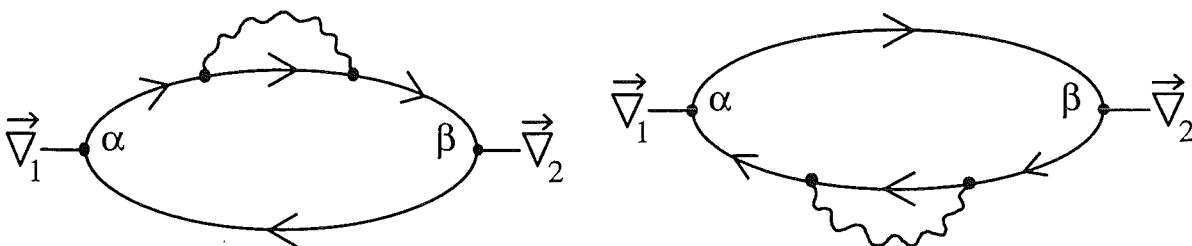
$z$ : Kernladungszahl

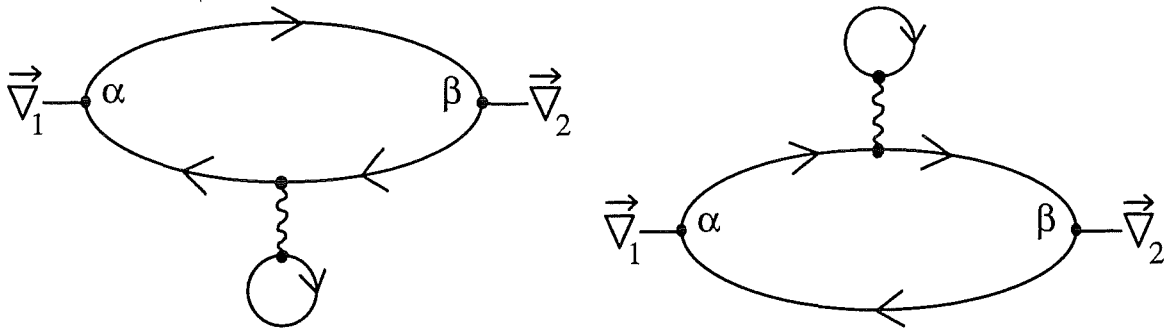
Es ist jedoch mühselig, von dieser Entwicklung ausgehend die Terme aufzusummieren. Leichter ist es von den Feynman-Diagrammen höherer Ordnung auszugehen und aus ihnen die Terme abzulesen. Wir geben die Feynman-Graphen bis zur 1. Ordnung an (nur verbundene Cluster).

### Feynman-Graphen 0. Ordnung

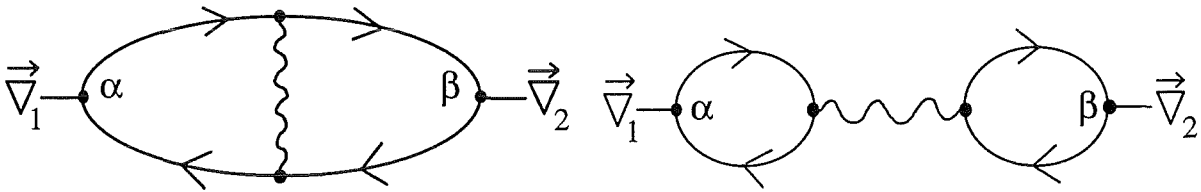


### Feynman-Graphen 1. Ordnung





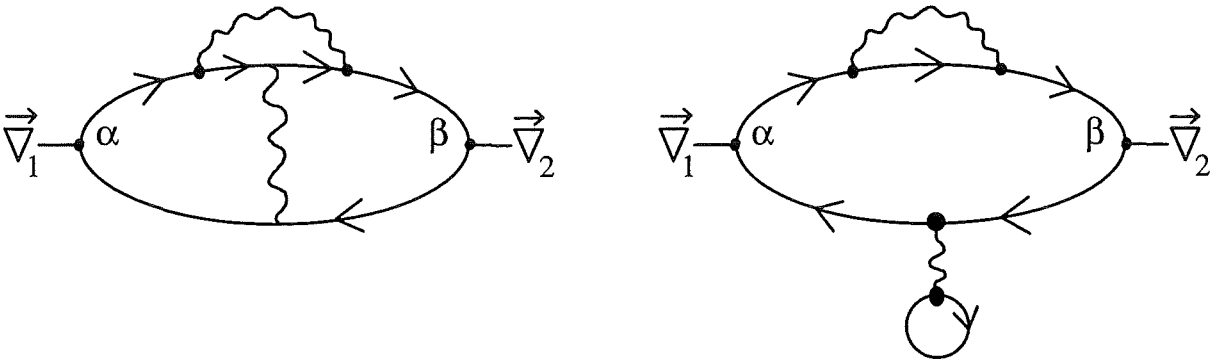
Bei diesen 4 Graphen wurde je ein Propagator durch einen Zusatz (Hartree-Fock-Beiträge) teilweise selbstenergiekorrigiert.



Diese beiden Graphen entstehen durch Vertex-Korrektur aus dem Graph 0. Ordnung.

### Feynman-Graphen 2. Ordnung

Insgesamt 38 Graphen. Z. B.:



### Anhang 3: Clebsch-Gordon-Koeffizienten für reelle Kugelfunktionen

**Problem:**

Wir kennen aus unserem Atomprogramm

$$\Phi_{n,j,l,m_l}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = Y_{l,m_l}(\hat{\rho}) R_{n,j,l}^{\kappa}(\rho) = |n, \kappa, j, l, m_l\rangle$$

Wir brauchen aber  $\Phi_{n,j,l,m_j}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = |n, \kappa, j, l, m_j\rangle$  da  $2j+1$  Elektronen pro Coreniveau zum XAS-Bild beitragen.

**Lösung für komplexe Kugelfunktionen:**

Wir schreiben statt  $|n, \kappa, s = \frac{1}{2}, j, l, m_j\rangle$  kürzer  $|j, l, m_j\rangle$

$$|j, l, m_j\rangle = 1 \cdot |j, l, m_j\rangle$$

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} |j, l, m_l\rangle \langle j, l, m_l| \cdot |j, l, m_j\rangle$$

Mit der Nebenbedingung  $m_j = m_l + m_s$  fällt einer der beiden Summen weg, da  $m_j$  fest vorgegeben ist. Wir wählen  $\sum_{m_l}$ .

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_s} |j, l, m_l = m_j - m_s\rangle \langle j, l, m_l = m_j - m_s| \cdot |j, l, m_j\rangle$$

Mit den Clebsch-Gordon-Koeffizienten

$$c_{j,m_j}^{l,m_l} = \langle j, l, m_l = m_j - m_s | j, l, m_j \rangle$$

ergibt sich

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_s} |j, l, m_l = m_j - m_s\rangle c_{j,m_j}^{l,m_l}$$

**Lösung für reelle Kugelfunktionen:**

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_s} 1 \cdot |j, l, m_l = m_j - m_s\rangle^{\text{komplex}} c_{j, m_j}^{l, m_l}$$

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_s} \sum_{\tilde{m}} |j, l, \tilde{m}\rangle^{\text{reell}} \langle j, l, \tilde{m} |^{\text{reell}} \cdot |j, l, m_l = m_j - m_s\rangle^{\text{komplex}} c_{j, m_j}^{l, m_l}$$

Mit den neuen Clebsch-Gordon-Koeffizienten

$$\tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} = \sum_{m_s}^{\text{reell}} \langle j, l, \tilde{m} | j, l, m_l = m_j - m_s \rangle^{\text{komplex}} c_{j, m_j}^{l, m_l}$$

ergibt sich:

$$|j, l, m_j\rangle = \sum_{\tilde{m}} |j, l, \tilde{m}\rangle^{\text{reell}} \tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l}$$

$\langle j, l, \tilde{m} | j, l, m_l = m_j - m_s \rangle^{\text{komplex}}$  ist orthogonal d. h.

$\langle j, l, \tilde{m} | j, l, m_l = m_j - m_s \rangle^{\text{komplex}}$  nur für  $\tilde{m} = m_l$

und damit:

$$\boxed{|j, l, m_j\rangle = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} |j, l, m_l\rangle^{\text{reell}}}$$

bzw.

$$\boxed{\Phi_{n, j, l, m_j}(\rho, \hat{\rho}, \kappa) = \sum_{m_l} \tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} Y_{l, m_l}(\hat{\rho}) R_{n, j, l}^{\kappa}(\rho)}$$

mit

$$\tilde{c}_{j, m_j}^{l, m_l} = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \langle j, l, m_l | j, l, m_l = m_j - m_s \rangle^{\text{komplex}} c_{j, m_j}^{l, m_l}$$

$$c_{j, m_j}^{l, m_l} = \langle j, l, m_l = m_j - m_s | j, l, m_j \rangle$$

und der Nebenbedingung für die  $\sum_{m_l}$

$$m_j = m_l \pm \frac{1}{2}$$

## Anhang 4: Atomare Einheiten

Bei unseren Herleitungen verwenden wir atomare Einheiten.  
In atomaren Einheiten gilt

$$\boxed{E = \omega = k^2}$$

Berechnung der atomaren Einheiten aus SI-Einheiten ( $E', \omega', k', t'$ )

$$\omega = \frac{2ma_B^2}{\hbar} \omega', \quad E = \frac{2ma_B^2}{\hbar^2} E', \quad k = a_B k', \quad t = \frac{\hbar}{2ma_B^2} t'$$

Die verwendete Längeneinheit ist der Bohrradius:

$$\boxed{1 \text{ AE} = 0,52918 \cdot 10^{-10} \text{ m}}$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung hat in atomaren Einheiten folgende Form:

$$(-\nabla^2 + V)\psi = i\delta_t \psi$$

Die Energieeinheit ist Rydberg

$$\boxed{1 \text{ Ryd} = 13.60580302 \text{ eV}}$$

## Anhang 5: Der Zusammenhang zwischen den Polarisationsrichtungen und den Bandorbitalen

Wir gehen der Frage nach, in welche Orbitale die Coreelektronen abhängig von der Polarisationsrichtung des eingestrahlenen Röntgenlichts angeregt werden. Dazu betrachten wir in der XAS-Formel (§5.2) das Produkt

$$\bar{\epsilon} \begin{pmatrix} G(l_{m_l}, 11, l' m'_l) \\ G(l_{m_l}, 1-1, l' m'_l) \\ G(l_{m_l}, 10, l' m'_l) \end{pmatrix} \quad (1)$$

mit den 3 Polarisationsvektoren

$$\bar{\epsilon}_a = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \bar{\epsilon}_b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \bar{\epsilon}_c = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

und den Gauntzahlen  $G(l_{\text{Core}} m_{l,\text{Core}}, 1 \{1, -1, 0\}, l_{\text{Band}} m_{l,\text{Band}})$   
(Die folgende Tabelle enthält nur Gauntzahlen ungleich Null)

1	1,-1,0	$l_{\text{Core}}$	$m_{l,\text{Core}}$	$l_{\text{Band}}$	$m_{l,\text{Band}}$	Gauntzahl
1	1	0	0	1	1	0,28209877
1	1	1	1	0	0	0,28209877
1	1	1	-1	2	-2	0,21851265
1	1	1	1	2	0	-0,12615824
1	1	1	0	2	1	0,21851259
1	1	1	1	2	2	0,21851265
1	-1	0	0	1	-1	0,28209877
1	-1	1	-1	0	0	0,28209877
1	-1	1	1	2	-2	0,21851265
1	-1	1	0	2	-1	0,21851259
1	-1	1	-1	2	0	-0,12615824
1	-1	1	-1	2	2	-0,21851265
1	0	0	0	1	0	0,28209877
1	0	1	0	0	0	0,28209877
1	0	1	-1	2	-1	0,21851259
1	0	1	0	2	0	0,25231653
1	0	1	1	2	1	0,21851259



### Anregung aus s-Coreniveaus ( $l=0, m_l=0$ ):

In dem Produkt (1) wählt der Polarisationsvektor abhängig von der Polarisationsrichtung eine Komponente aus dem Gauntzahlenvektor aus. Die Gauntzahlen selbst haben für die meisten Quantenzahlkombinationen ( $l', m'_l$ ) den Wert Null, sodaß für jede Polarisationsrichtung nur **eine einzige Quantenzahlkombination** zum XAS-Wirkungsquerschnitt beiträgt. Wir lesen aus der obigen Tabelle für die Gauntzahlen die Quantenzahlkombinationen ab.

Polarisationsrichtung	$l'$	$m'_l$	Orbital
a	1	1	$p_x$
b	1	-1	$p_y$
c	1	0	$p_z$

### Anregung aus p-Coreniveaus ( $l=1, m_l=-1,0,1$ ):

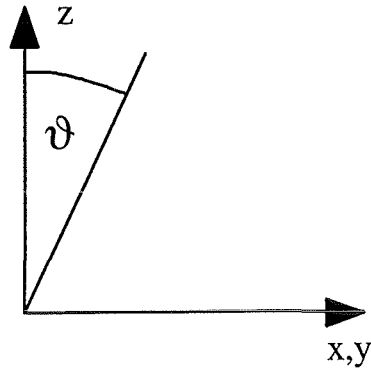
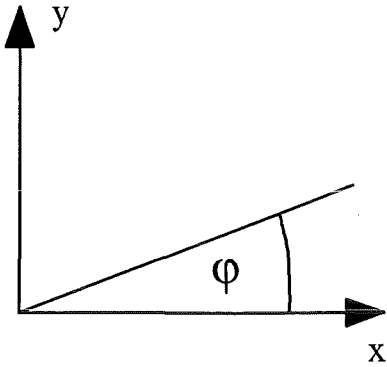
Im Gegensatz zu Anregungen aus einem s-Coreniveau gibt es für Anregungen aus einem p-Coreniveau **mehrere Quantenzahlkombinationen** für jede Polarisationsrichtung. Unter Verwendung der Gauntzahlentabelle ergeben sich folgende Quantenzahlkombinationen:

Polarisationsrichtung	$l'$	$m'_l$	$m_l$	Orbital
a	0	0	1	s
	2	-2	-1	$d_{xy}$
	2	0	1	$d_{3z^2-r^2}$
	2	1	0	$d_{xz}$
	2	2	1	$d_{x^2-y^2}$
b	0	0	-1	s
	2	-2	1	$d_{xy}$
	2	-1	0	$d_{yz}$
	2	0	-1	$d_{3z^2-r^2}$
	2	2	-1	$d_{x^2-y^2}$
c	0	0	0	s
	2	-1	-1	$d_{yz}$
	2	0	0	$d_{3z^2-r^2}$
	2	1	1	$d_{xz}$

Vergleicht man mit den reellen Kugelfunktionen auf den nächsten Seiten, so verdeutlicht sich die Tatsache, daß Licht immer nur Orbitale anregt, deren räumliche Ausrichtung parallel zur Polarisationsrichtung des Lichts liegt.

# Reelle Kugelfunktionen

$\varphi, \vartheta$ :

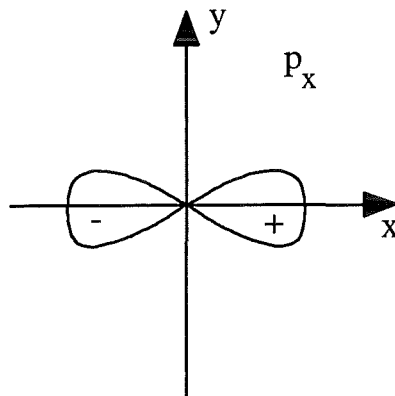


## Reelle Kugelfunktionen $Y_l^m$

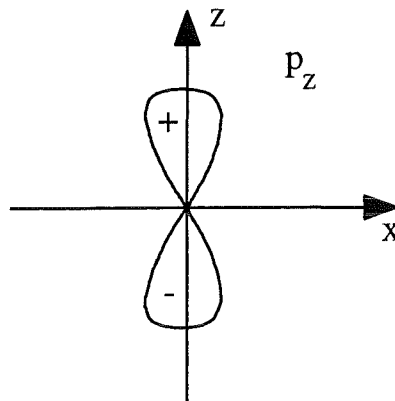
$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

kugelsymmetrisch

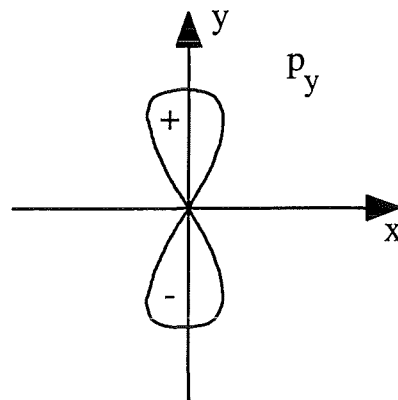
$$Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$$



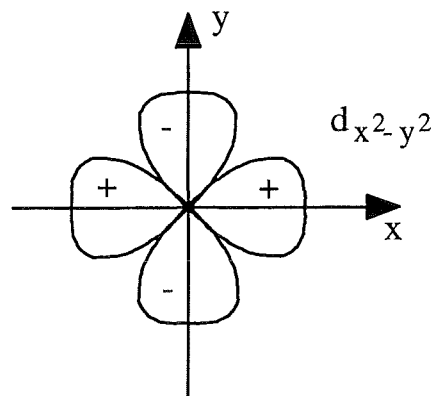
$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$



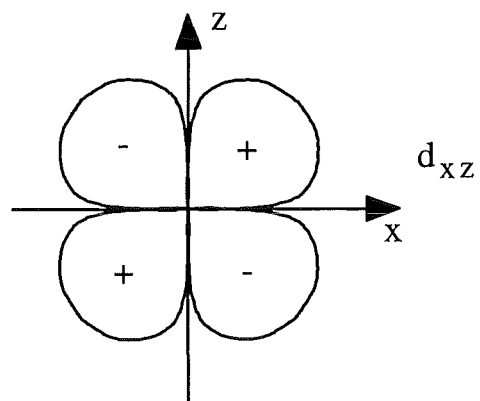
$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$$



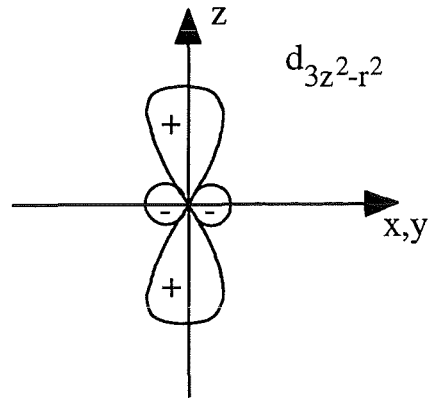
$$Y_2^2 = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$$



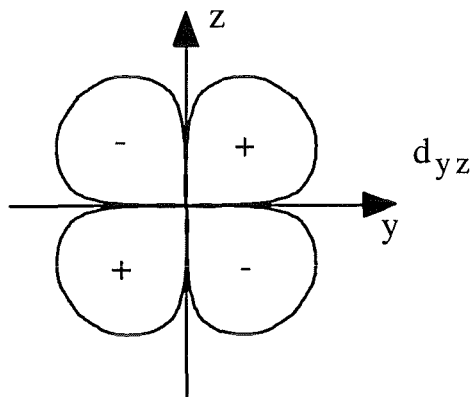
$$Y_2^1 = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$$



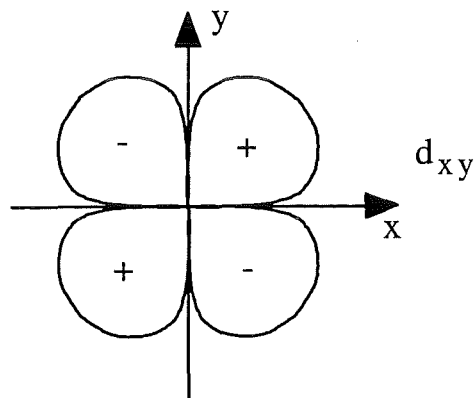
$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\vartheta - 1)$$



$$Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\varphi$$



$$Y_2^{-2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\vartheta \sin 2\varphi$$



## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup>M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Goa, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, und C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987); P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassilios, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, Phys. Rev. Lett. **58**, 911 (1987).
- <sup>3</sup>W-H. Li, K. J. Chang, W. T. Hsieh, K. C. Lee, J. W. Lynn, H. D. Yang, Phys. Rev. B **48**, 519 (1993).
- <sup>4</sup>N. Rosov, J. W. Lynn, G. Cao, J. W. O'Reilly, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow, Physica C 204 (1992) 171-178.
- <sup>5</sup>H. Romberg, Dissertation, KfK 4926, Dezember 1991, S.137f.
- <sup>6</sup>R. Courths, S. Huefner, Physics Reports 112, No 2 (1984) 53-171, S.72.
- <sup>7</sup>M. Knupfer, Dissertation, KfK 5280, Januar 1994, S.19f.
- <sup>8</sup>E. J. H. A. Pellegrin, Dissertation, FZKA 5604, Juli 1995, S48-51.
- <sup>9</sup>L. Tröger, D. Arvanitis, H. Rabus, L. Wenzel, K. Baberschke, Phys. Rev. B **41**, 7297 (1990).
- <sup>10</sup>E. Seibel, Dissertation, FZKA 5893, 1997.
- <sup>11</sup>W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- <sup>12</sup>K. Kohn und N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- <sup>13</sup>J. Korrynga, Physika, **13**, 392 (1947).
- <sup>15</sup>O. K. Anderson, Solid State Commun. **13**, 133 (1973).  
O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3084 (1975).
- <sup>16</sup>Z. Szotek, W. M. Temmerman, H. Winter,  
Phys. Rev. B **47**, 1184 (1993)  
Phys. Rev. B **47**, 4029 (1993)  
Phy. Rev. Lett. **72**, 1244 (1994)
- <sup>17</sup>M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, C. T. Chen, V. Chakarian, Y. U. Idzerda, A. Erb, unveröffentlicht (1997)
- <sup>18</sup>N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiß, J. Fink, S. L. Molodtsov, C. T. Simmons, G. Kaindl, W. Frentrup, C. Thomsen, A. Erb, G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B **51**, 8529 (1995)
- <sup>19</sup>M. Schmidt, T. R. Cummins, M. Bürk, D. H. Lu, N. Nücker, S. Schuppler, F. Lichtenberg, Phys. Rev B **53**, 14761 (1996)
- <sup>20</sup>M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, Z. Phys. B (Condensed Matter) 90, 13-17 (1993)
- <sup>21</sup>H. M. Meyer III, D. M. Hill, T. J. Wagener, Y. Gao, J. H. Weaver, D. W. Capone, K. C. Goretta, Phys. Rev. B **38**, 6500 (1988)

- <sup>22</sup>R. P. Vasquez, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **66**, 241-255 (1994)
- <sup>23</sup>P. Mikusik, S. Pick, C. Demangeat, *Phys. Rev. B* **49**, 14032 (1994)
- <sup>24</sup>Carlos F. Bungle, José A. Barrientos, Annik Vivier Bungle, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **53**, 113-162 (1993)
- <sup>25</sup>A. D. McLean, R. S. McLean, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **26**, 197-381 (1981)
- <sup>26</sup>Keh-Ning Huang, Michio Aoyagi, Mau Hsiung Chen, Bernd Crasemann, Hans Mark, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **18**, 243-291 (1976)
- <sup>27</sup>J. B. Mann, J. T. Waber, *Atomic Data* **5**, 201-229 (1973)
- <sup>28</sup>Joseph B. Mann, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **12**, 1-86 (1973)
- <sup>29</sup>J. P. Desclaux, *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **12**, 311-406 (1973)
- <sup>30</sup>Charlotte Froese Fischer, *Atomic Data* **4**, 301-399 (1972)
- <sup>31</sup>F. C. Smith, W. R. Johnson, *Phys. Rev* **160**, 136 (1967)
- <sup>32</sup>D. Liberman, J. T. Waber, Don T. Cromer, *Phys. Rev* **137**, A27 (1965)
- <sup>33</sup>John C. Fuggle, Nils Mårtensson, *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* **21**, 275-281 (1980)
- <sup>34</sup>J. A. Bearden, A. F. Burr, *Reviews Of Modern Physics* **39**, 78 (1967)
- <sup>35</sup>J. A. Bearden, A. F. Burr, *Reviews Of Modern Physics* **39**, 125 (1967)
- <sup>36</sup>C. C. Lu, T. A. Carlson, F. B. Malik, T. C. Tucker, C. W. Nestor, *Atomic Data* **3**, 1-131 (1971)
- <sup>37</sup>Arne Rosén, Ingvar Lindgren, *Phys. Rev.* **176**, 114 (1968)
- <sup>38</sup>Rittaporn Itti, F. Munakata, K. Ikeda, H. Yamauchi, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **43**, 6249 (1991)
- <sup>39</sup>David Nordfors, Hans Ågren, *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* **56**, 1-11 (1991)
- <sup>40</sup>Frederick A. Grimm, Thomas A. Carlson, J. Jimenez-Mier, B. Yates, James W. Taylor, B. P. Pullen, *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* **47**, 257-269 (1988)
- <sup>41</sup>L. Pedocchi, G. Roviida, N. Russo, *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* **69**, 81-87 (1994)
- <sup>42</sup>M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* **69**, 197-206 (1994)
- <sup>43</sup>K. Karlsson, O. Gunnarsson, O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 895-909 (1992)
- <sup>44</sup>J. Jorgensen, B. Veal, A. Paulikas, L. Nowicki, G. Grabtree, H. Claus, W. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990)
- <sup>45</sup>T. Vogt, D. Buttrey, *Phys. Rev. B* **52**, 52 (1995)
- <sup>46</sup>David J. Singh, *Phys. Rev. B* **50**, 4106 (1994)

- <sup>47</sup>Claudia Ambrosch-Draxl, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 2347-2356 (1994)
- <sup>48</sup>Ming Li, International Journal Of Quantum Chemistry, Vol **48**, 49-58 (1993)
- <sup>49</sup>M. Biagini, C. Calandra, Stefano Ossicini, Phys. Rev. B **52**, 10468 (1995)