

Winkelabhängige K-Röntgenabsorption und Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen



Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades
doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

**von Herrn Serguei Botcharov
geb. am: 12.12.1969 in: Woronesh**

Gutachter:

- 1. Prof. Dr. G. Dräger**
- 2. Prof. Dr. H. R. Höche**
- 3. Prof. Dr. G. Wortmann**

Halle (Saale), den 30. Oktober 2001

urn:nbn:de:gbv:3-000002724

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000002724>]

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

ADC	<i>Analogical-Digital Converter</i>
APW	<i>Augmented Plane Waves</i>
BCS	J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer
BIS	Bremsstrahlungisochromatenspektroskopie
Ch	Chalkogen
CMD	<i>Circular Magnetic Dichroism</i>
DOS	<i>Density Of States</i> , Zustandsdichte
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
LCAO	<i>Local Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LPDOS	<i>Local Partial Density Of States</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
LSDA+U	<i>Local Spin Density Approximation</i> korrigiert durch Berücksichtigung der Hubbardschen Energie U
Me	Metall
MO	<i>Molecular Orbital</i> , Molekülorbital
OPW	<i>Orthogonalized Plane Waves</i>
RS-MS	<i>Real Space Multiple Scattering</i>
TB-LMTO	<i>Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near-Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> , Röntgenabsorptionsspektroskopie
XES	<i>X-ray emission spectroscopy</i> , Röntgenemissionsspektroskopie
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Formelzeichen

A	Wahrscheinlichkeit
A_0	Amplitude des Vektorpotentials
a_{lm}	Quotienten in der Entwicklung eines lokalen Potentials nach Kugelflächenfunktionen
$A_{\mu\mu'}$	Austauschpotential
α	X_α - exchange - Parameter
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
d	Probendicke oder Gitterabstand
$d_i \in \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$	Partielle d-artige Komponente, in einzelнем Kontext Bezeichnung für d-Orbital
$D(E_F)$	Zustandsdichte am Fermi-niveau
$\Delta(0)$	Bindungsenergie eines Cooper-Paares beim absoluten Nullpunkt
E	Energetischer Erwartungswert
E_f	Fermi-niveau
\vec{e}	Polarisationsvektor
Φ	Zustand im Festkörper
\hbar	Plancksche Konstante
\hat{H}	Hamiltonoperator
I	Intensität
J	Stoner-Parameter
\vec{k}	Wellenvektor
l	Bahndrehimpulsquantenzahl

\vec{L}	Gesamtbahndrehimpuls
\bar{l}	Bahndrehimpuls
μ_0	Absorptionskoeffizient
m	Magnetische Quantenzahl, in anderem Kontext Masse
μ_B	Bohr-Magneton
${}_{nlm'} M_{nlm}$	Matrizelement
μ^j	Analytische Bezeichnung eines Spektrensatzes
$n_{m\sigma}$	Besetzung eines Orbitals
N^i bzw. Q^g	Analytische Bezeichnung eines Satzes von partiellen Komponenten
n_0	Mittlere Besetzung
n_i bzw. k_i, q_g	Element der Winkelbasis
$p_i \in \{p_x, p_y, p_z\}$	Partielle p-artige Komponente, in einzeltem Kontext Bezeichnung für p-Orbital
$\rho \downarrow$	Spinabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte
$R_{nl}(r)$	Radialanteil einer Wasserstofffunktion
s	Spinimpulsquantenzahl
\vec{s}	Spindrehimpuls
\vec{S}	Gesamtspindrehimpuls
T	Temperatur
T_C	Übergangstemperatur eines Supraleiters
T_N	Neel-Punkt
T_{SP}	Temperatur des <i>spin-Peierls</i> -Übergangs
U	Hubbard-Energie
V	Potentielle Energie in Eielektronennäherung
U_σ^c	Korrelationsenergie
w	Halbwertsbreite
\hat{W}	Störungsoperator
σ	Analytische Bezeichnung des Spinzustandes oder Abschirmungskonstante
W_i^j bzw. V_g^j	Matrix der Darstellung eines Spektrensatzes in der Basis der partiellen Komponenten
ω	Kreisfrequenz
$Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$	Winkelanteil einer Wasserstofffunktion bzw. eine Kugelflächenfunktion
$\hat{\Psi}, \hat{\Theta}, \hat{\Phi}$	Operatoren der Drehung um die Eulerachsen
Ψ_i	Atomartige Wellenfunktion
\vec{z}	Quantisierungsrichtung
Z	Kernladung
\uparrow	Index des Spinzustandes
(φ, θ, ψ)	Eulersche Winkel

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	1
1 Hintergrund	5
2 Theoretische Beschreibung und Besonderheiten der Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen	8
2.1 Allgemeines	8
2.2 Beschreibung der Einteilchenzustände im Festkörper	8
2.3 Wichtige Wechselwirkungen in 3d-Metallverbindungen und Modelle zu ihrer Beschreibung	10
2.3.1 <i>Spin-Bahn-Wechselwirkung und Auswirkung des Kristallfeldes</i>	10
2.3.2 <i>Austauschwechselwirkung und Modell der spinabhängigen Bänder</i>	10
2.3.3 <i>Untergitterkopplung und antiferromagnetische Ordnung</i>	13
2.3.4 <i>Elektron-Elektron-Korrelationen</i>	16
2.4 Atomartige Eigenzustände in Feldern verschiedener Symmetrien	18
2.5 Angeregte Zustände	25
3 Spektrenanalyse	26
3.1 Partielle Komponenten und ihre Gewichte	26
3.1.1 <i>Allgemeines</i>	26
3.1.2 <i>Lösung in der Dipolnäherung</i>	28
3.1.3 <i>Lösung in der Quadrupolnäherung</i>	30
3.2 Das Problem der gleichzeitigen Auflösbarkeit in Dipol- und Quadrupolanteile	31
3.3 Endliche Lösung für die partiellen Komponenten und Konsistenz der Lösungen	33
4 Experimentelle Anlagen und technische Einzelheiten der Experimente	36
4.1 Vorbemerkung	36
4.2 Ausgewählte Meßstationen und ihre Leistungsfähigkeit	36
4.3 Probenpräparation	38
4.4 Goniometer	39
4.5 Optimierung der experimentellen Parameter	40
4.6 Spektrenbearbeitung und Reproduzierbarkeit des Experimentes	41
5 Untersuchungen an Titandichalkogeniden TiS₂, TiSe₂, TiTe₂	43
5.1 Übersicht	43
5.2 Kristallstruktur und experimentelle Anordnung	43
5.3 Experimentelle Ergebnisse	44
5.4 Interpretation der Spektren und Diskussion	48
6 Untersuchungen an V₂O₅	52
6.1 Übersicht	52
6.2 Kristallstruktur und experimentelle Anordnung	53
6.3 Experimentelle Ergebnisse	54
6.4 Diskussion und Vergleich mit RS-MS-Rechnungen	57

6.4.1	<i>Dipolnäherung</i>	57
6.4.2	<i>Quadrupolübergänge</i>	59
6.4.3	<i>Schlussbemerkung</i>	59
7	Untersuchungen an den Metalloxiden MnO, FeO, CoO und NiO	60
7.1	Motivation und Plan des Experimentes	60
7.2	Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit Rechnungen im Rahmen von LSDA+U	62
7.3	Diskussion	67
8	Untersuchungen an CuO	68
8.1	Übersicht	68
8.2	Kristallstruktur und Bedingungen des Experiments	69
8.3	Experimentelle Ergebnisse	70
8.3.1	<i>Dipolnäherung</i>	70
8.3.2	<i>Quadrupolnäherung</i>	74
8.4	Diskussion und Vergleich mit RS-MS-Rechnungen	76
9	Untersuchungen an CuGeO₃	79
9.1	Übersicht	79
9.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	80
10	Zusammenfassung und Ausblick	82
	Literaturverzeichnis	88
	Anhang I : Einfache Kugelflächenfunktionen	91
	Anhang II : Dreieckregel zur gegenseitigen Projizierbarkeit der Kugelflächenfunktionen	91
	Anhang III : Reelle lineare Kombinationen der Kugelflächenfunktionen	92
	Anhang IV : Darstellung des Übergangsoperators im Quadrupolmatrixelement in der Basis von reellen Kombinationen von Kugelflächenfunktionen	93
	Anhang V: Bildung des linearen Gleichungssystems zur Komponentenauflösung	94

1 Hintergrund

Die Elektronenstruktur von stark korrelierten Substanzen, z. B. der Übergangsmetallverbindungen, ist ein wichtiger Untersuchungsgegenstand der Festkörperphysik seit mehreren Jahrzehnten. Dabei besitzen Metallverbindungen der 3d-Serie ein breites Spektrum technologisch und physikalisch interessanter Eigenschaften, die eine Aufklärung ihrer elektronischen Struktur erforderlich machen.

Ungepaarte, nach den Hundschen Regeln ausgerichtete Spinnomente von 3d-Elektronen erzeugen große resultierende magnetische Momente von z. B. Eisen- oder Nickelatomen. Die Umverteilung der Elektronenladung durch die kovalente und ionische Bindung führt zur Entstehung neuer magnetischer Strukturen. Meist in Verbindungen mit starker Lokalisierung der Valenzelektronen als energetisches Minimum bei indirekter Austauschwechselwirkung (*superexchange*) der benachbarten Metallatome bilden sich unterhalb der Neeltemperatur antiferromagnetisch geordnete Strukturen (z.B. in MnO, FeO, CoO, NiO). Dagegen zeigen die meisten Verbindungen mit schwach lokalisierten Valenzelektronen metallische Eigenschaften und ferromagnetische Ordnung, z. B. CrO₂, das als magnetische Schicht für Informationsspeicher Verwendung findet. In vielen dielektrischen Oxiden entsteht aber eine kompliziertere magnetische Anordnung, indem die gegeneinander ausgerichteten magnetischen Momente der Ionen sich nicht vollkommen kompensieren. Diese sogenannten ferrimagnetischen Substanzen finden z. B. als Kerne von Induktivitätselementen im Hochfrequenzbereich Verwendung (z.B. Fe₃O₄).

Die äußeren nicht abgeschlossenen d-Schalen in 3d-Metallverbindungen werden stark durch die Ladungsverteilung der umgebenden Ionen beeinflusst. Sie sind daher relativ empfindlich auf unterschiedliche Legierungsparameter und Stöchiometrieabweichungen, was die eigentliche Grundlage für metallurgische Technologien ist.

Die Oxide der 3d-Metalle besitzen eine große Bandbreite der Leitungseigenschaften, von TiO (das ein Mott-Hubbard-Metall ist) über Mott-Hubbard-Isolatoren (MnO, FeO) bis zu den *Charge-Transfer*-Isolatoren, wie NiO und CuO. Einige von ihnen (z. B. V₂O₃) zeigen druck- oder temperaturabhängige Phasenübergänge zwischen leitendem und nicht-leitendem Zustand, die auch als Mott-Übergänge bekannt sind. In der Mott-Hubbard-Terminologie ist dieser Übergang mit der Größe der Überlappung von Wellenfunktionen verschiedener Ionen verbunden und letztlich durch das Verhältnis W/U bestimmt, wobei W die Bandbreite und U die Hubbard-Energie sind.

Ein zweiter Effekt, der die Leitungseigenschaften bestimmt, ist die sogenannte Peierls-Instabilität, die in einer periodischen Strukturverzerrung bzw. *Charge Density Wave* besteht. Diese Verzerrung führt zu einer Änderung der Brillouinzone, da nach den Bedingungen des Energieminimums die Zonengrenzen streben mit der Fermioberfläche zusammenzufallen (*surface nesting*). Dieser temperaturabhängige Metall-Halbleiter-Übergang ist allerdings nur für „niederdimensionale“ Verbindungen, wie z.B. die blauen Bronzen (A_{0,3}MoO₃, A=K,Rb,Ti) oder CuGeO₃, charakteristisch.

Ein spezielles Interesse an Übergangsmetalloxiden wurde durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung geweckt. In diesem Zusammenhang unterscheidet man zwei Klassen von oxidischen Substanzen:

Die Kupferoxidklasse mit Lochleitung (La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ u. a.) und die Klasse der auf Nd_2CuO_4 basierenden Substanzen mit Elektronenleitung. Es wurde festgestellt, daß die Übergangstemperatur T_C in erster Linie durch den elektronischen Zustand der CuO_2 -Komplexe in einer **ab**-Ebene bestimmt ist und stark von der Sauerstoffvalenz abhängt.

Eine der wichtigsten Charakteristiken jedes Supraleiters, die seine Übergangstemperatur T_C bestimmt, ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Nach der BCS Theorie ist die Bindungsenergie eines Cooper-Paares beim absoluten Nullpunkt $\Delta(0) = 2\hbar\omega \cdot e^{\frac{-2}{D(E_F)E}}$, wobei $\hbar\omega$ die Energie des ausgetauschten Phonons bezeichnet, $D(E_F)$ die Zustandsdichte am Fermi-Niveau und E der Erwartungswert des Phononenaustauschoperators ist [1]. Die gesamte Kondensationsenergie (Energiegewinn) im supraleitenden Zustand, die die Abweichung T_C vom absoluten Nullpunkt bestimmt, ist $E_{\text{kond.}} = \frac{1}{4} D(E_F) \Delta(0)^2$ [1].

Aus den genannten Gründen konzentriert sich die aktuelle Forschung auf die Suche nach einem theoretischen Modell, das die Zustandsdichte am Fermi-Niveau aus der geometrischen Struktur sicher zu berechnen gestattet. Damit könnten neue supraleitende Strukturen vorhergesagt werden.

Im nichtrelativistischen Bereich wird die Elektronenstruktur eines Atoms grundsätzlich durch die Coulombsche Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kern sowie durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen bestimmt (was auch für die 3d-Metallverbindungen im wesentlichen gilt). Im relativistischen Fall kommen andere Wechselwirkungen hinzu, von denen die Spin-Bahn-Wechselwirkung die entscheidende Rolle spielt (besonders wichtig für schwere Atome, z. B. die Selten-Erden-Elemente).

Obwohl alle atomaren Kräfte aus der Quantentheorie bekannt sind, ist es sehr schwierig, die Elektronenstruktur selbst für ein Mehrelektronenatom genau zu berechnen. Elektron-Elektron-Wechselwirkungen verlangen das Problem im Vielteilchenmodell zu betrachten, wobei die Zahl der Parameter für eine solche Beschreibung drastisch wächst. Schon die Berechnung des Grundzustandes eines He-Atoms verlangte einen außerordentlichen mathematischen Aufwand in den frühen Zeiten der Quantenmechanik [2]. Diese Schwierigkeiten erfordern den Einsatz von Näherungsmethoden, deren Komplexität und Umfang nur durch den Vergleich mit experimentell beobachteten Größen bewältigt werden kann.

Gekoppelt mit der Dichtefunktionaltheorie in der *Local Density Approximation* (LDA), war die Bandtheorie in der Lage, die Elektronenstruktur einer Vielzahl von Materialien mit erstaunlicher Genauigkeit zu beschreiben. Allerdings hat die im Einteilchenmodell arbeitende LDA-Bandtheorie Mängel hinsichtlich der richtigen Wiedergabe der Elektron-Elektron-Korrelationen, wenn sie durch ein selbstkonsistentes Feld nicht beschrieben werden können.

Experimentell untersuchte Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und ihre theoretische Behandlung, z. B. mit dem (LSDA+U)-Verfahren (*local spin density approximation*, korrigiert durch Berücksichtigung der Hubbardschen Energie U) bringen eine Renaissance in die Festkörperphysik hinsichtlich neuer Einblicke in die Struktur und Dynamik des Festkörpers, einschließlich der Wechselwirkung mit Photonen. Es entsteht die Aufgabe, die experimentell beobachteten Besonderheiten der Elektronenstruktur in Zusammenhang mit neuen Festkörpermodellen zu bringen, so daß ein vollständiges Bild aller Prozesse entsteht. Dazu bedarf es einfacher, jedoch effektiver Modelle.

Elektron-Photon-Wechselwirkungen spielten traditionell die zentrale Rolle für das heutige Verständnis der Molekular- und Festkörperstruktur. Mit der Entwicklung des Bragg-Monochromators und später in den frühen 60er Jahren durch die Synchrotronstrahlungsquellen wurden die Röntgenspektroskopie im Absorptionsmodus (XAS) und Emissionsmodus (XES) sowie die Photoelektronenspektroskopie (XPS) bzw. Bremsstrahlungisochromatenspektroskopie (BIS) zu den effektivsten und sichersten Methoden zur Erforschung der Elektronenstruktur.

Linear polarisierte Spektren unterscheiden die räumliche Punktsymmetrie der abgebildeten Zustände und bieten beste experimentelle Möglichkeiten zum Untersuchen der Anisotropie der Elektronenstruktur in verschiedenen Atomkomplexen /3, 4/.

Vergleichsweise einfache Interpretation der Spektren, Abbildung der lokalen Zustandsdichten (*local* oder *site-projected DOS*) im XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) Bereich, Unempfindlichkeit gegenüber Oberflächenzuständen und relativ günstige technische Realisierbarkeit der Experimente bilden die Hauptvorteile der meisten röntgenspektroskopischen Verfahren gegenüber den wichtigsten alternativen Methoden, wie z. B. der optischen Spektroskopie und der Röntgenphotoemission (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Die prinzipiell unvermeidbaren Nachteile der sogenannten *Core-Hole*-Spektroskopien XAS und XES sind: Die Auswirkung des *Core-Hole*-Potentials und die Verbreiterung der experimentellen Spektren durch die relativ kurze Lebensdauer des Rumpflochs. Als experimentelle Methode für die hier behandelten Untersuchungen wurde aus Gründen langjähriger Erfahrung die linear polarisierte K-XANES-Spektroskopie ausgewählt.

Die Aufgabe der vorgelegten Arbeit ist es, für die Spektraldaten eine präzise quantitative Bearbeitungsprozedur zu entwickeln, die einen direkten Vergleich von experimentell abgebildeten symmetrieaufgelösten partiellen Komponenten und theoretischen partiellen Zustandsdichten ermöglicht. Als Ergebnis werden einige neu erhaltene Erkenntnisse hinsichtlich 3d-Metallverbindungen präsentiert.

Die Untersuchung wird in folgenden Schritten dargestellt:

Zunächst wird eine theoretische Beschreibung des Festkörpers gegeben, die adäquat zu der Klasse der untersuchten Substanzen und den verwendeten Untersuchungsmethoden ist. Auf dieser Basis werden die winkelabhängigen Übergangsmatrixelemente für konkrete Fälle berechnet. Es wird auch diskutiert, ob die experimentell abgebildeten Zustände in der orthogonalen Basis aus reellen Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen prinzipiell eindeutig darstellbar sind. Falls dies nicht möglich ist, werden geeignete Basisfunktionen vorgeschlagen. In tiefergehender Diskussion zur Problematik werden die prinzipiellen Schwierigkeiten von Trennung der p- und d-artigen Anteilen in einem K-Spektrum dargestellt. Danach werden die technischen Einzelheiten des Experiments beschrieben. Im letzten Teil werden die konkreten Ergebnisse für ausgewählte Substanzen (TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , V_2O_5 , NiO , MnO , CoO , FeO , CuO , CuGeO_3) präsentiert und Tendenzen in der Ausbildung der Elektronenstruktur und den Auswirkungen des Rumpflochpotentials betrachtet.

Auf die Beschreibung der Synchrotronstrahlungsquellen sowie der experimentellen elektronischen Anlagen und Detektoren wird in dieser Arbeit weitgehend verzichtet, da diese Informationen aus der Fachliteratur bekannt und für die hier behandelte Festkörperproblematik von sekundärer Bedeutung sind. Mehr Wert gelegt wird auf eine möglichst transparente und anschauliche Beschreibung der Methode, die einen detaillierten Einblick in die Problematik der polarisierten K-XANES ermöglicht und eine spezielle Vorbereitung für ähnliche Experimente erlaubt.

2 Theoretische Beschreibung und Besonderheiten der Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen

2.1 Allgemeines

Ein besonderes Problem der Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen ist die Entwicklung geeigneter Modelle zu ihrer quantenphysikalischen Beschreibung. Die Substanzen enthalten in allen Fällen nichtabgeschlossene äußere Schalen mit einer bestimmten $3d^n$ -Elektronenkonfiguration. Im Gegensatz zu den $3d^0$ -Ionenkristallen überlappen sich die Wellenfunktionen verschiedener $3d^n$ -Terme mit p-Termen der Gitternachbarn, d. h. ein starker Anteil an kovalenter Bindung ist möglich. Jedoch sind spinabhängige Einteilchen-Bandrechnungen (LSDA) problematisch für die Beschreibung solcher Substanzen, da sie z. B. kristallines NiO als ein Metall vorhersagen oder sein experimentelles Energiegap von ~ 4 eV nicht reproduzieren. Erforderlich ist ein Modell, das in sich die Eigenschaften des Ionenkristalls und Molekülkristalls bei starken Korrelationseffekten einschließt. Bezüglich der Leitungseigenschaften von stark korrelierten Systemen nimmt man heute an, daß die Korrelationen vom Mott-Hubbard-Typ, die nur in einem Einzelionenzustand beschrieben werden können, die entscheidende Rolle bei den 3d-Isolatoren spielen und sogar im metallischen (*itinerant*) Zustand oft bemerkbar sind.

Röntgenabsorptionsspektroskopie spiegelt die lokalen Zustandsdichten wider, da die Größe des Übergangsmatrixelements $\langle \psi_f | \hat{W} | \psi_i \rangle$ durch die radiale Verteilung der Wellenfunktion des Rump fzustandes ψ_i begrenzt ist (\hat{W} ist die Störung durch das Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle). Unter Berücksichtigung, daß die Röntgenspektren (wie auch viele technisch interessante makroskopische Eigenschaften) nur einen zeitlich und räumlich gemittelten Zustand des Festkörpersystems wiedergeben, wird angenommen, daß die Eielektronennäherung im Bild des lokalen Feldes (*self-consistent field*) zur Spektralanalyse ausreichend ist (ausgeprägte Vielteilcheneffekte werden gesondert behandelt).

Die Punktsymmetrie des lokalen Feldes liefert die nötigen Parameter zur Bestimmung der Winkelsymmetrie der Endzustände in den 3d-Substanzen bei der K-Anregung. In diesem Zusammenhang ist für die Spektralanalyse der K-Kante von 3d-Isolatoren ein Ein-Ion-Modell in Rahmen des selbstkonsistenten Feldes sehr attraktiv.

2.2 Beschreibung der Einteilchenzustände im Festkörper

Da in den XANES-Prozessen nur die lokale Verteilung der Wellenfunktion um einen Gitterplatz eine Rolle spielt, ist der atomare Charakter der Eielektronenzustände von großer Bedeutung. Die Auswahl der Ansätze, die den Bandcharakter der Zustände im Festkörper beschreiben, erscheint (besonders für die d-Bänder) als weniger kritisch.

In den Hubbard-Isolatoren kann die Überlappung zwischen den benachbarten Atomen oft vernachlässigt werden. Die Kristallwellenfunktion, die die Bloch-Bedingung erfüllt, kann nach dem LCAO-Ansatz (*local combination of atomic orbitals*) für den Ortsvektor eines Gitterpunktes \vec{r}_0 geschrieben werden /5/

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_0, li} e^{i\vec{k}\vec{r}_0} \beta_{li} R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|) n_{li} . \quad (1)$$

$R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|) n_{li}$ ist ein abstrakter atomartiger Zustand mit dem Radialanteil $R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|)$ und mit dem Winkelanteil n_{li} , der in einem nichtkugelsymmetrischen Ligandenfeld um den Ort \vec{r}_0 existiert. Die Zahlen n , l , und i sind die Hauptquantenzahl, die Bahndrehimpulsquantenzahl und die Quantenzahl der Ligandenfeldaufspaltung. Die Summation mit den Gewichten β_{li} über die Quantenzahlen l , i berücksichtigt die Tatsache, daß die Bänder, die aus den Zuständen $R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|) n_{li}$ entstanden sind, sich generell überlappen. Die Überlappung von Bändern mit verschiedenen l bzw. von p- und d-artigen kann in guter Näherung vernachlässigt werden. Damit hat die Kristallwellenfunktion das Aussehen einer Kette streng lokalisierter atomartiger Zustände, die mit einem Phasenfaktor $e^{i\vec{k}\vec{r}_0}$ moduliert sind. Die Berechnung der Erwartungswerte für die Funktionen (1) ergibt die Aufspaltung jedes atomaren Niveaus in ein Band. Wellen dieser Art sind aber nicht orthogonal, da die Zustände $R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|) n_{li}$ benachbarter Atome sich etwas überlappen. Für Bandrechnungen ist dieses Modell wenig geeignet.

Das OPW-Konzept (*orthogonalized plane waves*) /5/ betrachtet den Festkörperzustand als eine Superposition einer Welle von besetzten Rump fzuständen und einer ebenen Welle der Energie E

$$\chi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \sum_{\vec{r}_0} \beta_{\vec{r}_0} \sum_{li} e^{i\vec{k}\vec{r}_0} R_{nl}(|\vec{r} - \vec{r}_0|) n_{li} . \quad (2)$$

$\beta_{\vec{r}_0}$ sind die sogenannten Orthogonalisierungskoeffizienten. Der endliche Zustand enthält jedoch alle entartete OPWs, die sich um eine Periode des reziproken Gitters unterscheiden

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{k}-\vec{g}} \chi_{\vec{k}-\vec{g}} .$$

Da eine ebene Welle immer nach Kugelflächenfunktionen bzw. nach Basisfunktionen n_{li} entwickelt werden kann, ist jeder Einteilchenzustand der Form (1), (2) im kristallinen Festkörper mit der Energie E in der nächsten Umgebung eines Gitterplatzes als eine lineare Kombination von Basiselementen n_{li} mit geeigneten Gewichten darstellbar. Dieses gilt auch für das APW-Modell (*augmented plane waves*), das die Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelflächenfunktionen benutzt. Das Koordinatensystem, das die Basis n_{li} darstellt, hat dabei für alle Festkörperzustände verschiedener Energien eine feste räumliche Orientierung. Damit wird es bei der experimentellen Analyse der Zustände in einem Festkörper auf eine atomartige Basis n_{li} projiziert. Zunächst werden aber die Faktoren diskutiert, die die Winkelsymmetrie dieser atomartigen Zustände bestimmen.

Feinere Effekte, wie Gitterschwingungen und Spinwellen, die bei Zimmertemperatur effektiv nur zur Bandverbreitung beitragen, werden implizit angenommen, aber nicht im einzelnen diskutiert. Die Wechselwirkung der Atomkerne wird auch nicht explizit behandelt.

2.3 Wichtige Wechselwirkungen in 3d-Metallverbindungen und Modelle zu ihrer Beschreibung

2.3.1 Spin-Bahn-Wechselwirkung und Auswirkung des Kristallfeldes

Jede nichtabgeschlossene Elektronenschale ist i. allg. nicht kugelsymmetrisch und enthält elektrische Multipole die mit dem Kristallfeld wechselwirken. Da verschiedene Orientierungen der Elektronenhülle sich durch die elektrostatische Einstellenergie der Multipole im Kristallfeld unterscheiden, wird die Richtungsentartung der $(2L+1)$ -fach entarteten Elektronenterme ganz oder teilweise je nach der Symmetrie des Kristallfeldes aufgehoben. Die elektrischen Multipole sind durch die Bahnbewegung von verschiedenen Elektronen mit Bahndrehimpulsen \vec{l} (oder durch den gesamten Bahndrehimpuls \vec{L} des Ions) bestimmt und im Kristallfeld nach den Bedingungen des Energieminimums orientiert.

Die Spin-Bahn-Kopplung stellt einen konkurrierenden Prozeß dar, der im *Russel-Saunders* Schema durch die Wechselwirkung des gesamten Bahndrehimpulses \vec{L} und Spins \vec{S} miteinander die eingestellte Ladungsverteilung verzerrt. Bei den Übergangselementen liegt die nichtabgeschlossene 3d-Schale auf der Ionenoberfläche, wo die abgeschirmte Kernladung nur in der Größenordnung $(Z-\sigma)e \approx 5e$ liegt /1/, und die effektive Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung durch das dominierende Kristallfeld gelöscht ist. D. h., die Näherung des starken Feldes ist berechtigt. Typische Größen der Term aufspaltung bei den 3d-Ionenkristallen sind $\Delta W_{LS} / hc \approx 10^2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 0,01 \dots 0,1 \text{ eV}$) für die Spin-Bahn-Aufspaltung und $\Delta_L / hc \approx 10^4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1 \dots 10 \text{ eV}$) für die Kristallfeldaufspaltung /1/.

Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mindestens um eine Größenordnung kleiner ist, und damit verbundene Aufspaltungen im Gegensatz zum spinabhängigen Austausch ohne besonderes Interesse für die meisten technologischen Anwendungen sind, wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt. Bahndrehimpulse und Spins werden in dieser Arbeit immer als entkoppelt betrachtet. Wie auch aus dem experimentellen Teil der Arbeit folgt, kann diese Art von Spineffekten im Rahmen der angewandten experimentellen Methode nicht untersucht werden. Genauer gesagt, es wird immer angenommen, daß die 3d-artige und weiter außen liegende Schalen in einer 3d-Metallverbindung von der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht beeinflusst werden. Das gilt auch für den 1s-Anfangszustand, da hier die absolute Größe des Bahndrehimpulsvektors $|\vec{l}|$ gleich Null ist. Dieser Umstand zeigt auch einen deutlichen Vorteil der K-Anregung. Nach der Anregung entstehen keine großen unkompenzierten Drehmomente des Rump fzustandes, die merklich den Endzustand beeinflussen könnten. Vielmehr wirkt das Rumpfloch überwiegend durch die Coloumbsche Wechselwirkung.

2.3.2 Austauschwechselwirkung und Modell der spinabhängigen Bänder

Im Rahmen der LSD (*local spin density*) Approximation werden für die Modellierung des lokalen Potentials am Platz eines Ions die spinabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_{\downarrow} und ρ_{\uparrow} eingeführt. Nach Definition wird die räumliche Verteilung der spinabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte durch alle Zustände μ mit bestimmter Spinprojektion s gebildet

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{\mu} |\psi_{\mu s}(\vec{r})|^2 .$$

In diesem Fall wird das Problem durch zwei gekoppelte Eielektron-Schrödinger-Gleichungen für *spin up* und *spin down* Zustände beschrieben /6/:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \mu_B 2\vec{s} \cdot \vec{H}(\vec{r}) + V_s^{eff}(\vec{r}) \right) \psi_{\mu_s}(\vec{r}) = E_s \psi_{\mu_s}(\vec{r}). \quad (3)$$

Der Zeeman-Term $-\mu_B 2\vec{s} \cdot \vec{H}(\vec{r})$ wurde mitgeschrieben, um die Spinabhängigkeit des Potentials explizit auszudrücken. Da die innere Zeeman-Aufspaltung vernachlässigt wurde, und die Experimente ohne äußeres magnetisches Feld durchgeführt wurden, wird dieser Term nicht berücksichtigt.

Die quantenphysikalischen Größen wie \vec{s} , \vec{r} , \vec{e} und \vec{k} (Spinvektor, Ortsvektor, Polarisationsvektor und Wellenvektor) sind im formalen Sinn Operatoren. Da immer im Ortsraum gearbeitet wird, werden diese Größen mit einem Vektorzeichen gekennzeichnet. So werden sie mit den entsprechenden Richtungen der experimentellen Gegebenheiten assoziiert.

Die Spinabhängigkeit ist im Term der effektiven potentiellen Energie $V_s^{eff}(\vec{r})$ ebenfalls enthalten, und bewirkt die Kopplung beider Schrödinger-Gleichungen. Dieser Term wird zunächst näher diskutiert und dafür in einer ausführlichen Form im Gauß-System der Einheiten geschrieben

$$V_s^{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_s^{xc}(\vec{r}). \quad (4)$$

Hier wird die Größe $V(\vec{r})$ die resultierende potentielle Energie eines Elektrons im Coulombschen Feld der Ionenrümpfe, das eine Superposition der durch innere abgeschlossene Schale abgeschirmten Kernpotentiale $\frac{e(Z-\sigma)}{r}$ darstellt und z. B. aus den selbstkonsistenten Kohn-Sham-Gleichungen /6/ zuverlässig berechnet werden kann. Dieses sogenannte *frozen* Potential genügt den Invarianzbedingungen für verschiedene Systeme (Atom, Molekül, Festkörper). Da das Feld einer abgeschlossenen Elektronenschale selbst als kugelsymmetrisch angenommen wird, ist die Punktsymmetrie eines solchen Potentials am Platz eines Ions gleich der Punktsymmetrie des Gitters.

Der zweite Anteil in (4) $e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$ ist die Coulombsche Elektronenabstoßungsenergie pro Elektron.

Der dritte Anteil $v_s^{xc}(\vec{r})$ ist die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron. Sie wird durch verschiedene Ansätze modelliert. Im Grenzfall der delokalisierten (*itinerant*) Zustände oder allgemeiner bei kleinen Gradienten von $\rho(\vec{r})$ ist die Näherung des homogenen Elektronengases berechtigt. Mit der Annahme von unabhängigen (unkorrelierten) Elektronen schreibt sich das Austauschpotential als /6/

$$v^x(\rho(\vec{r})) = \frac{-3e}{2\pi} \alpha (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (5)$$

(Slater'scher X_α -Exchange mit Anpassungskoeffizient α). In diesem Fall entstehen keine Spinpolarisation bzw. keine spinabhängigen Bänder.

Im Falle von lokalisierten Zuständen muß man mit einem Mehrelektronenmodell anfangen. Es wird angenommen, daß die Einelektronenortsfunktionen nur bei den benachbarten Ionen deutlich überlappen und die Austauschkräfte effektiv zwischen nahe benachbarten Ionen wirken. Nach dem Pauli-Prinzip ist die Eigenfunktion des durch Austausch gekoppelten Fermionensystems immer antisymmetrisch. Es muß bei symmetrischem Spinanteil eine antisymmetrische Ortsfunktion sich einstellen und umgekehrt. Weiter wird die Terminologie der Molekularorbitale (MO) benutzt. Die symmetrische Ortsfunktion wird „bindend“ genannt, die antisymmetrische „antibindend“.

Da die Bahndrehimpulse und Spins als entkoppelt betrachtet werden, genügt es, einen isotropen Spin-Hamilton-Operator (sogenannten Heisenberg-Operator)

$$H_{\mu\mu'}^x = -\frac{2A_{\mu\mu'}}{\hbar^2} \vec{s}_\mu \cdot \vec{s}_{\mu'} \quad (6)$$

zu betrachten. Hier bezeichnet $A_{\mu\mu'}$ das Austauschintegral, und $\vec{s}_\mu, \vec{s}_{\mu'}$ sind die Spinvektoren der an der Austauschwechselwirkung beteiligten Zustände. Im Bild von einzelnen Ionen bezeichnen μ und μ' zwei räumliche Einteilchenzustände, lokalisiert bei zwei benachbarten Ionen. Die gesamte durch direkten Austausch zwischen nächsten Nachbarn resultierende Einelektronenergie ist

$$H_{\mu\mu'}^x = -\frac{2}{\hbar^2} \vec{s}_\mu \cdot \sum_{\mu'}^{bes.} A_{\mu\mu'} \vec{s}_{\mu'} \quad (7)$$

Summiert wird über alle besetzten, mit dem Zustand μ räumlich überlappenden Einelektronenzustände, die an den Nachbarionen lokalisiert sind. Dabei hat jedes Austauschintegral $A_{\mu\mu'}$ eine bestimmte räumliche Verteilung, die für die bindenden und antibindenden Fälle zwar im Detail unterschiedlich ist, aber die gleiche Punktsymmetrie hat.

Im Grundzustand sind die Spins $\vec{s}_\mu, \vec{s}_{\mu'}$ parallel (antibindende Raumwellenfunktion) bzw. antiparallel (bindende Raumwellenfunktion) ausgerichtet, und die räumliche Symmetrie des spinabhängigen Potentials in (7) bei den regulären kovalenten Bindungen ist vollkommen durch die räumliche Symmetrie der Verteilung $\sum_{\mu'}^{bes.} A_{\mu\mu'}$ bestimmt.

Damit beschreibt die Summe in (7) ein resultierendes spinabhängiges Austauschfeld des direkten Austauschs. Dieses Feld kann offensichtlich für die Fälle $\vec{s}_\mu \cdot \vec{s}_{\mu'} = \hbar^2 s(s+1)$ und $\vec{s}_\mu \cdot \vec{s}_{\mu'} = -\hbar^2 s(s+1)$ in zwei spinabhängige Komponenten unterteilt werden. Damit entstehen zwei spinabhängige Bänder (siehe Abb. 1).

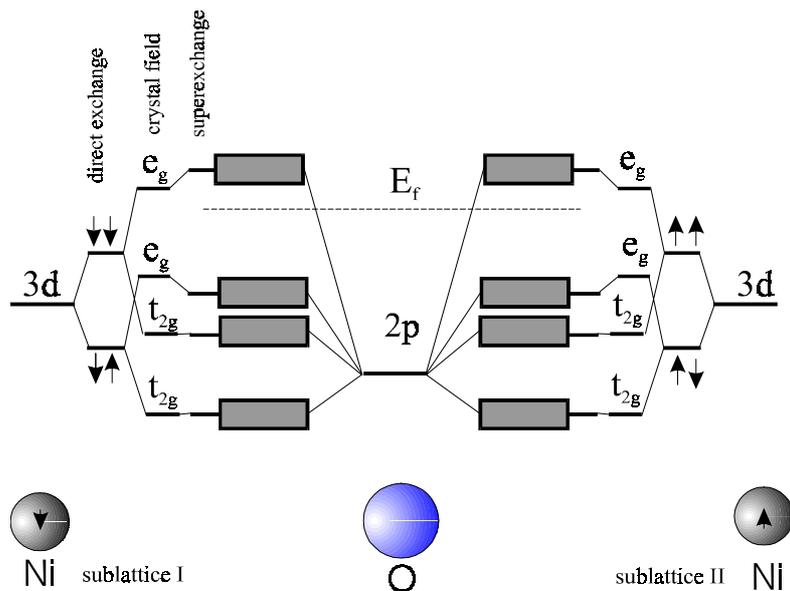


Abb. 1: Zur Entstehung der spinabhängigen Bänder und zum Mechanismus des Superexchange. Elektronenkorrelationen sind nicht berücksichtigt.

Da die Röntgenspektren einen zeitlich und räumlich gemittelten Zustand des Systems wiedergeben, wird näherungsweise angenommen, daß alle der Gittersymmetrie nach äquivalenten Plätze eine gleiche zeitlich gemittelte Größe des Austauschpotentials haben. Mit anderen Worten ist die Mittelung über Amplitude durch die Mittelung über Intensität ersetzt. Näheres dazu siehe auch weiter im Kapitel 2.3.4 „Elektron-Elektron-Korrelationen“.

Die genaue Verteilung $\sum_{\mu'}^{bes.} A_{\mu\mu'}$ kann allgemein nur durch die selbstkonsistente Lösung einer Mehrelektronenschrodingergleichung gefunden werden und bleibt oft ein ungelöstes Problem. Hinsichtlich dieser qualitativen Beschreibung des Austauschpotentials sei erwähnt, daß in diesem experimentellen Verfahren kein Eigenwertproblem für den Austauschoperator steht.

Die qualitativen Voraussetzungen sprechen für Erhaltung der Punktsymmetrie des mittleren Kristallfeldes auch bei Einschluß der Austauschwechselwirkung. Damit werden die bindenden und antibindenden Zustände in Einelektronnäherung wie atomartige Eigenzustände mit relevanten Winkelsymmetrien behandelt. Die spinabhängigen Bänder bzw. Niveaus in Abb. 1 entsprechen den zwei Sätzen von atomartigen Einteilchenzuständen. Obwohl diese Sätze sich in radialer Verteilung unterscheiden, haben sie aber gleiche Winkelsymmetrie.

Zum direkten Austausch addiert sich der indirekte Austausch oder *superexchange*, der die spinabhängigen Bänder weiter energetisch verschiebt (siehe Abb. 1) und die Punktsymmetrie des Austauschfeldes auf die Symmetrie des magnetischen Untergitters reduziert.

2.3.3 Untergitterkopplung und antiferromagnetische Ordnung

Magnetische Isolatoren sind meist antiferromagnetisch. Im einfachsten Fall entstehen zwei Untergitter aus Metallionen mit gegeneinander ausgerichteten resultierenden magnetischen Momenten (siehe Abb. 2), was zu einer Erniedrigung der Gittersymmetrie führt. Die magnetische Suszeptibilität der Substanz verschwindet für Temperaturen unterhalb des Neel-Punktes. Die Symmetrien der entstandenen Untergitter werden durch eine neue vervielfachte Elementarzelle (*magnetic unit cell*) beschrieben. Dabei reduziert sich durch die magnetische Ordnung die Punktsymmetrie des Gitters, wie z. B. in antiferromagnetischem NiO und MnO von O_h auf D_{3d} .

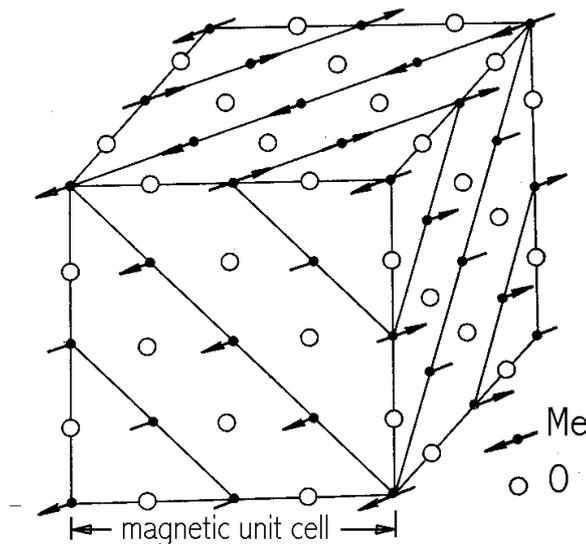


Abb. 2: Schematische Darstellung der antiferromagnetischen Ordnung von FeO, MnO, CoO, und NiO. Die leeren Kugeln bezeichnen die Sauerstoffatome, die Punkte mit Pfeilen bezeichnen die Metallatome und resultierenden Spinmomente.

Die Metallionen mit von Null verschiedenem resultierendem Spin aus beiden Untergittern sind durch diamagnetische O^{2-} -Ionen getrennt, so daß weder ein direkter Austausch durch Überlappung ihrer Elektronenhüllen, noch die elektrostatische Multipol-Kopplung und die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung wirksam werden. Die Spin-Kopplung wird indirekt durch die zwischen den magnetischen Ionen vorhandenen O^{2-} -Ionen bewirkt (*superexchange*), und so die resultierende Spinorientierung erzeugt (siehe Abb. 2). Die Symbole $\uparrow\downarrow$, und $\uparrow\uparrow$ bedeuten, daß der Spin des betrachteten Elektrons parallel oder antiparallel zum Gesamtspin eines magnetischen Ions steht (siehe etwa Ref. /7/).

Die indirekte Spin-Kopplung (*intersublattice coupling*) führt zur Verschiebung der spinabhängigen Energiebänder in antiferromagnetischen Verbindungen, deren Messung eine Aufgabe der modernen Spektroskopie darstellt. Dieses Problem wurde für ferromagnetisch geordnete Substanzen erfolgreich von G. Schütz mit der Methode des zirkularen magnetischen Dichroismus (CMD) gelöst /8/ (siehe Abb. 3 zur Erklärung).

Bei Temperaturen unterhalb des Neel-Punktes (Curie-Punktes) bilden sich antiferromagnetische (ferromagnetische) Domänen mit bevorzugten Richtungen der resultierenden Spinmomente innerhalb des magnetischen Untergitters. Ohne äußere Ausrichtung sind diese Richtungen statistisch verteilt, und die makroskopische Probe ist „nicht polarisiert“. In diesem Fall kann der Mechanismus im Schema der Abb. 3 nicht funktionieren, da die Spinmomente der einfallenden zirkular polarisierten Photonen und Domänen ungeordnet zu einander stehen.

Um die Domänenbildungsenergie zu kompensieren und CMD-Experimente zu ermöglichen, muß die ferromagnetische Probe in ein äußeres magnetisches Feld gebracht werden. Leider kann eine solche Ausrichtung der Momente für die antiferromagnetische Domäne nicht erreicht werden. Dabei bleibt das Konzept „*spin-up*“ und „*spin-down*“ in Antiferromagnetika nur relativ und wird durch die Bezeichnungen „*low spin*“ (antiparallel zum resultierenden Spin des Metallions) und „*high spin*“ (parallel zum resultierenden Spin des Metallions) ersetzt.

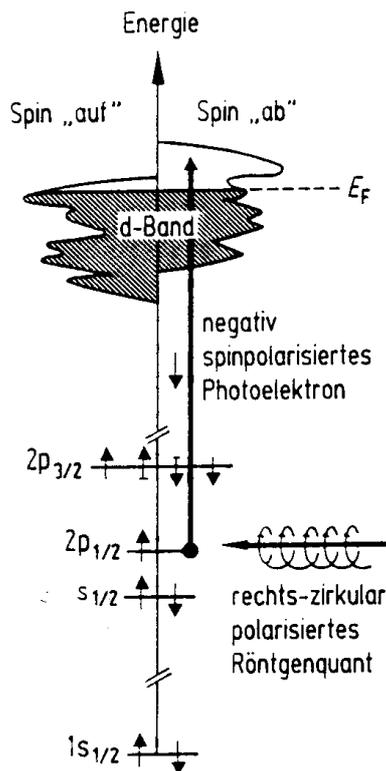


Abb. 3: Schematische Darstellung des CMD-Verfahrens in 3d-Metallverbindungen nach G. Schütz /8/.

Da es keine experimentelle Möglichkeit gibt, die Absorption (bzw. Emission) der Metallionen mit den verschiedenen resultierenden Spinvorzeichen direkt zu trennen, bleibt das Problem bis jetzt experimentell ungelöst. Es gibt jedoch beachtenswerte Ideen zur Lösung dieser Problematik /9/. Z. B. ist die Zahl der entstandenen $1s$ -Rumpflöcher bestimmter Spinprojektion bei der K -Anregung der unbesetzten Zustandsdichte derselben Spinprojektion proportional. Falls die Emissionslinien $3p\uparrow \rightarrow 1s\uparrow$ und $3p\downarrow \rightarrow 1s\downarrow$ bei unterschiedlichen Energien liegen, liefern ihre Intensitäten die Größe der unbesetzten Zustandsdichten entsprechender Spinprojektion. Allerdings besitzen die entsprechenden Methoden eine unzureichende experimentelle Auflösung.

Bei linearer Polarisation der Röntgenstrahlung spiegeln die Absorptionsspektren von 3d-Verbindungen nur die über „*spin-up*“ und „*spin-down*“ Zustände gemittelte Zustandsdichten wider, da die Spinmomente der Photonen bei linearer Polarisation im Mittelwert gleich Null sind, d.h. es existiert keine Spinauswahl. Dazu sei auch bemerkt, daß die meisten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten antiferromagnetischen Substanzen den Neel-Punkt unterhalb Zimmertemperatur haben (z. B. MnO $T_N=120\text{ K}$ /7/) und daher unter den verwendeten experimentellen Bedingungen paramagnetisch sind. Unter den hier genannten Umständen wird keine Art von spinabhängigen Effekten in Rahmen der linear polarisierten K -XANES untersucht. Das Interesse wird zunächst darauf konzentriert, die Festkörperzustände als einen Satz der Funktionen mit atomartigen symmetrieadaptierten Winkelanteilen ungeachtet des Spinraums zu behandeln und die relevanten partiellen Zustandsdichten experimentell abzubilden.

Da die spinabhängigen Komponenten durch die winkelabhängige XANES nicht unterschieden werden können, wird angenommen, daß der *superexchange* die bindenden und antibindenden Niveaus weiter verschiebt, aber die mittlere Symmetrie des Austauschfeldes nicht ändert (die gemittelte Symmetrie der magnetischen Untergittern ergibt die ursprüngliche Gittersymmetrie). Mit anderen Worten, es wird angenommen, daß der *superexchange* die Winkelsymmetrie der Eielektronenzustände nicht ändert.

2.3.4 Elektron-Elektron-Korrelationen

Da die Beschreibung der Röntgenabsorptionsprozesse in einem Vielteilchenmodell kompliziert und wenig anschaulich wäre, wird sie in Rahmen eines korrigierten lokalen Elektronenabstoßungsfeldes $e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{v_s^{xc}(\vec{r})}{e}$ durchgeführt. Zur Erinnerung, der Term $v_s^{xc}(\vec{r})$ stellt die Austausch- und Korrelationskorrekturen dar und ist wahrscheinlich nur für die d-artigen Zustände kritisch, während die oberen p-artigen Zustände schon stark delokalisiert sind. Das Modell des selbstkonsistenten Feldes beinhaltet, daß ein Elektron mit anderen Elektronen über ihre mittlere Ortsverteilung wechselwirkt. In Wirklichkeit erfolgt jedoch eine korrelierte Bewegung von Elektronen gemäß ihren aktuellen Positionen und eine Reduktion der Coulombschen Abstoßung. Diese Besonderheit wird durch den Term $v_s^{xc}(\vec{r})$ im Gegensatz zum unkorrelierten Grenzfall berücksichtigt. Der gleiche Mechanismus für Spin-Spin-Korrelation gilt bei der Betrachtung der Austauschwechselwirkung.

Da die räumliche Ladungsverteilung in einer nichtabgeschlossenen Schale unbekannt ist und vermutlich wegen Korrelationen eine periodische Zeitabhängigkeit hat, kann man über die Symmetrie des Potentials $e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{v_s^{xc}(\vec{r})}{e}$ ohne genaue Lösung der Schrödingergleichung keine genauen Aussagen machen. Jedoch wird aus Symmetrieüberlegungen vermutet, daß das korrigierte zeitlich gemittelte Abstoßungspotential am Platz eines Ions zum großen Teil aus zwei Komponenten besteht: einer isotropen und aus einem Anteil mit der Punktsymmetrie des Gitters. Dazu können die folgenden Überlegungen angestellt werden:

Ohne Kristallfeldpotential wird das System bei $T \cong 290 \text{ K}$ durch ein korreliertes Elektronengas beschrieben, wobei jedes Teilchen um sich herum ein Korrelationsloch hat. In diesem Fall kann für den zeitlich gemittelten Einelektronenzustand des Systems ein isotropes Potential eingeführt werden. Im Falle des Kristallfeldes kommt eine zusätzliche Wirkung mit der Punktsymmetrie des Gitters hinzu. Es wird angenommen, daß das zeitlich gemittelte resultierende lokale Potential der Elektronenkorrelationen und des Kristallfeldes näherungsweise nur die Symmetrien von den beiden Wirkungen enthält. Es wird immer davon ausgegangen, daß die aus unabhängigen Experimenten (z. B. Röntgendiffraktion) gewonnene Kristallstruktur *a priori* bekannt ist.

Eine ähnliche Überlegung wird in /10/ durchgeführt mit der Aussage, daß auch in vielen korrelierten Substanzen das aktuelle Muster der Orbitalanordnung unmittelbar aus der Kristallstruktur folgt. Diese Behauptung wird jedoch zunächst nur als eine Vermutung betrachtet. Andere Hinweise auf diese Vermutung kommen aus einem Vergleich der Bandrechnungen im Rahmen von LSDA und LSDA+U untereinander und mit dem Experiment. Wie es scheint, unterscheiden sich in beiden Fällen die Rechnungen meist nur in der energetischen Lage der Peaks von spinaufgelösten partiellen Zustandsdichten, jedoch bleibt die Form und die Amplitude dieser Peaks relativ konstant. Anders ausgedrückt führt die Einschließung des Elektronenabstoßungsterms nur zu einer energetischen Verschiebung von spinabhängigen Ligandenfeldtermen. Ausnahmen bilden die durch das Fermi-Niveau getrennten DOS, wie z.B. bei CoO und FeO /11/. Das würde bedeuten, daß der Einelektronenhamiltonian der Elektronenwechselwirkung, dargestellt in der Basis der Eigenzustände im Ligandenfeld, zum großen Teil aus diagonalen (bzw. isotropen) Elementen besteht. Damit wird die korrelierte Elektronenwechselwirkung durch ein isotropes

orbitalabhängiges Potential beschrieben. Ein Beispiel zur Erläuterung dieser Idee ist das Potential von Anisimov u.a. /10/:

$$V_{\mu s} = U \sum_{\mu'} (n_{\mu'-s} - n_0) + (U - J) \sum_{\mu'(\neq \mu)} (n_{\mu's} - n_0) + V^{LDA} . \quad (8)$$

Hier kennzeichnet $n_{\mu s}$ die Besetzung eines d-Orbitals, das durch Orbital- und Spinindex μ, s indiziert wird. Die Größe n_0 ist die mittlere Besetzung eines d-Orbitals. U und J sind die Hubbard und Stoner Parameter. V^{LDA} kennzeichnet den LDA-Anteil des Hamiltonians.

Ein tiefes Energieminimum wird in stark korrelierten Systemen durch die Absenkung der räumlichen Ladungsfluktuationen $\Delta\rho(\vec{r})$ erreicht, was zu einer Erhöhung der gemittelten Symmetrie der Ladungsverteilung um einen Gitterpunkt führt und damit den homogenen Anteil des mittleren Abstoßungsfeldes anhebt. Zu Unterstützung dieser Aussage ist in Abb. 4 eine berechnete Abhängigkeit der Besetzungszahlfluktuation von der Besetzung einer d-Schale dargestellt.

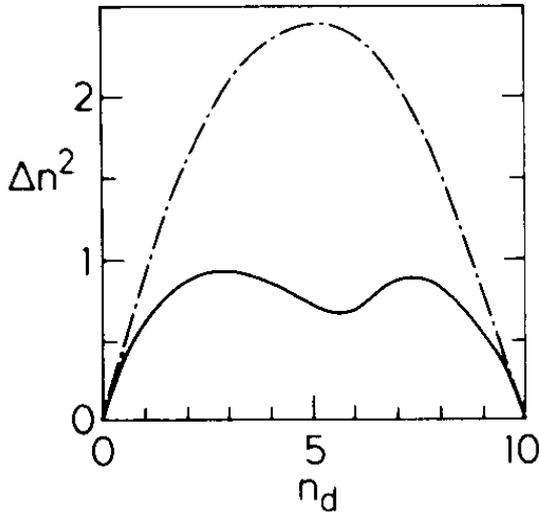


Abb. 4: Mittlere quadratische Abweichung Δn^2 der Ladung von ihrem Mittelwert für eine *bcc*-Struktur als Funktion der Besetzung des d-Bandes. Die obere Kurve ist ohne und die untere Kurve mit Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen für die Parameter $U/W=0,5$ und $J/W=0,1$ berechnet worden (aus /6/).

2.4 Atomartige Eigenzustände in Feldern verschiedener Symmetrie

Nachdem die vermutliche Punktsymmetrie des Einteilchen-Modell-Potentials qualitativ diskutiert wurde, wird zur Analyse der entstehenden Eielektronenzustände übergegangen. Als nullte Näherung wird von einer Basis der Wasserstofffunktionen ausgegangen bzw. von der Lösung des Problems mit voller sphärischer Symmetrie. Dabei wird zunächst die Transformation der atomartigen Winkelanteile unter dem Potential einer bestimmten Punktsymmetrie zur Erklärung demonstriert. Da die quantenphysikalische Beschreibung eines Festkörpers in einer geeigneten Basis, z. B. OPW (*orthogonalized plane waves*) erfolgen muß, werden die radialen Anteile der Basisfunktionen zunächst ohne jede konkrete Form eingesetzt und behandelt. Wenn die unter dem Modellpotential transformierten Winkelanteile bekannt sind, werden sie zu einer Konstruktion der Festkörperzustände benutzt.

Die abgeschlossene Ionenkonfiguration am Platz eines Metallions beträgt in einer 3d-Metallverbindung $[\text{Ar}]3d^n4p^0$. Da nur die aus 3d- und p-Zuständen entstandenen unbesetzten Bänder durch die Me K Kanten effektiv zu untersuchen sind, genügen für die Identifikation der Zustände zunächst nur die beiden Quantenzahlen l (Bahndrehimpulsquantenzahl) und m (magnetische Quantenzahl). Die Hauptquantenzahl wird aus formalen Gründen immer mitgeschrieben, was genau genommen nicht ganz korrekt ist, da die Abschirmungspotentiale für verschiedene Elektronenhüllen unterschiedlich sind. Das induziert aber keine zusätzlichen Fehler, da die radialen Anteile explizit nicht behandelt werden.

Die Basis der Kugelflächenfunktionen wird zunächst auf $l \leq 2$ begrenzt. Obwohl höhere l -Ordnungen üblicherweise für Berücksichtigung der sogenannten „Polarisierbarkeit“ in theoretischen Rechnungen angewendet worden sind, wird vermutet, daß innerhalb der erzielten experimentellen Genauigkeit dieser abgekürzte Satz der Basisfunktionen hinreichend bleibt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit RS-MS (*real space multiple scattering*) Rechnungen mit einem Basissatz von $l \leq 4$ verifiziert.

Die nächste Aufgabe ist es, den Eielektronen-Modell-Hamiltonian \hat{H} in einer Basis $|l, m\rangle$ unter Berücksichtigung der Punktsymmetrie des lokalen Potentials darzustellen. Dafür werden die Matrixelemente der Form

$$\left\langle R_{n'l'}(r')Y_{l'm'}\left(\frac{\vec{r}'}{r'}\right) \left| \hat{H} \right| R_{nl}(r)Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \right\rangle = {}_{n'l'm'}M_{nlm} \quad (9)$$

analysiert. Hier bezeichnet $R_{nl}(r)$ den atomartigen radialen Anteil und $Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ den Winkelanteil bzw. eine Kugelflächenfunktion, von denen die einfachsten im Anhang I dargestellt sind.

Um die Form der Matrix (9) zu untersuchen, wird das Eielektronen-Modell-Potential in (4) in zwei Teile zerlegt:

$$V_s^{eff}(\vec{r}) = \frac{e^2(Z-\sigma)}{r} + \left\{ V'(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_s^{xc}(\vec{r}) \right\}. \quad (10)$$

Der erste isotrope Anteil wird vom Feld des betrachteten Ionenrumpfes erzeugt (und kann in Prinzip alle isotrope Terme des Hamiltonians enthalten). Der zweite Anteil umfaßt alle restlichen Wechselwirkungen, die durch ein mittleres äußeres Potential einer bestimmten

Punktsymmetrie ersetzt wurden. $\frac{V'(\vec{r})}{e}$ wird das resultierende Potential der umgebende Ionenrümpfe (außer dem betrachteten). Offensichtlich liefert der erste Anteil, eingesetzt in die Schrödingergleichung, als Lösung die Ausgangsbasis der Kugelflächenfunktionen, während der zweite Anteil als eine Störung betrachtet werden kann. Genauer gesagt, sind die Eigenzustände in einem sphärischen Feld ohne magnetische Wechselwirkungen nach der magnetischen Quantenzahl m entartet. Es wird aber angenommen, daß eine kleine Feldkomponente entlang der Quantisierungsachse z diese Richtung auswählt.

Um die Gestalt der Matrix (9) zu bekommen, wird das äußere Potential in der nächsten Umgebung einer Atomort in eine Reihe nach sphärischen Harmonischen entwickelt

$$V^{eff}(\vec{r}) = \frac{e^2(Z-\sigma)}{r} + e \sum_l \sum_m a_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (11)$$

Eine Symmetriehauptachse A_p^z transformiert eine sphärische Harmonische wie

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{i \frac{2\pi m}{p}} = Y_{lm}(\theta', \varphi') = Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (12)$$

Das bedeutet, wegen der Symmetriebedingungen kommen in der Entwicklung (11) nur die Harmonischen vor, die die Ordnung der Symmetrieachse p in ihrer Magnetquantenzahl m als Teiler enthalten.

Eine Nebenachse A_2^y fordert die zusätzliche Symmetriebedingung /1/

$$Y_{l-m}(\theta, \varphi) (-1)^{l+m} = Y_{lm}(\theta', \varphi') = Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (13)$$

Damit verlangt eine Nebenachse A_2^y , daß die Quotienten in der Entwicklung (11) immer in der Kombination $a_{l-m}(r) = a_{lm}(r) (-1)^{l+m}$ vorkommen. Andererseits ist das Potential in (11) reell, was verlangt: $a_{l-m}(r) = a_{lm}^*(r) (-1)^m$. Damit sind die Quotienten bei Existenz einer Nebenachse A_2^y reell für gerade l und imaginär für ungerade l

$$a_{lm}^*(r) = a_{lm}(r) (-1)^l \quad (14)$$

Neben den Symmetriebedingungen wird die effektive Zahl der Summanden in der Entwicklung (11) durch die „Projizierbarkeit“ der sphärischen Harmonischen aufeinander begrenzt. Nach den sogenannten Dreieckregeln (siehe Anhang II) sind nur einige Matrixelemente (9) von Null verschieden.

Einelektronenzustände in elektrostatischen Feldern von verschiedenen Symmetrieklassen sind im Rahmen der Kristallfeldtheorie weitgehend untersucht (z.B. /12, 13/). Um die Art des Vorgehens zu demonstrieren, werden aber die Einelektronenzustände im orthorombischen und monoklinen Feld behandelt, da diese Feldsymmetrien relativ komplizierte Fälle darstellen. Unter Berücksichtigung aller erwähnten Symmetriebedingungen hat der effektive Teil der Entwicklung in (11) für ein monoklines/orthorhombisches Kristallfeld die Komposition:

symmetrieangepasste Entwicklung des Kristallfeldpotentials, das für die p-artigen Zustände effektiv ist ($l_{max}=2$)

$$\sum_l \sum_m a_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = a_{00} Y_{00} + a_{10} Y_{10} + a_{20} Y_{20} + a_{2-2} Y_{2-2} + a_{22} Y_{22} \quad ,$$

symmetrieangepasste Entwicklung des Kristallfeldpotentials, das für die d-artigen Zustände effektiv ist ($l_{max}=4$)

$$\sum_l \sum_m a_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = a_{00} Y_{00} + a_{10} Y_{10} + a_{20} Y_{20} + a_{2-2} Y_{2-2} + a_{22} Y_{22} + a_{30} Y_{30} + a_{32} Y_{3-2} + a_{32} Y_{32} + a_{40} Y_{40} + a_{4-2} Y_{4-2} + a_{42} Y_{42} + a_{4-4} Y_{4-4} + a_{44} Y_{44} . \quad (15)$$

Von besonderem Interesse bleibt die mathematische Beschreibung der Eigenzustände in einem monoklinen Feld. Unter Berücksichtigung der Symmetriebedingungen für die monokline Symmetrie C_2 wird der Kristallfeld-Hamiltonian wie eine Matrix auf der Basis der Lösungen für ein kugelsymmetrisches Problem dargestellt:

$R_{40} Y_{00}$	$R_{41} Y_{1-1}$	$R_{41} Y_{10}$	$R_{41} Y_{11}$	$R_{32} Y_{2-2}$	$R_{32} Y_{2-1}$	$R_{32} Y_{20}$	$R_{32} Y_{21}$	$R_{32} Y_{22}$	
${}_{400} M_{400}$	0	${}_{410} M_{400}$	0	${}_{32-2} M_{400}$	0	${}_{320} M_{400}$	0	${}_{322} M_{400}$	$R_{40} Y_{00}$
0	${}_{41-1} M_{41-1}$	0	${}_{411} M_{41-1}$	0	${}_{32-1} M_{41-1}$	0	${}_{321} M_{41-1}$	0	$R_{41} Y_{1-1}$
${}_{410} M_{400}^*$	0	${}_{410} M_{410}$	0	${}_{32-2} M_{410}$	0	${}_{320} M_{410}$	0	${}_{322} M_{410}$	$R_{41} Y_{10}$
0	${}_{411} M_{41-1}^*$	0	${}_{411} M_{411}$	0	${}_{32-1} M_{411}$	0	${}_{321} M_{411}$	0	$R_{41} Y_{11}$
${}_{32-2} M_{400}^*$	0	${}_{32-2} M_{410}^*$	0	${}_{32-2} M_{32-2}$	0	${}_{320} M_{32-2}$	0	${}_{322} M_{32-2}$	$R_{32} Y_{2-2}$
0	${}_{32-1} M_{41-1}^*$	0	${}_{32-1} M_{411}^*$	0	${}_{32-1} M_{32-1}$	0	${}_{321} M_{32-1}$	0	$R_{32} Y_{2-1}$
${}_{320} M_{400}^*$	0	${}_{320} M_{410}^*$	0	${}_{320} M_{32-2}^*$	0	${}_{320} M_{320}$	0	${}_{322} M_{320}$	$R_{32} Y_{20}$
0	${}_{321} M_{41-1}^*$	0	${}_{321} M_{411}^*$	0	${}_{321} M_{32-1}^*$	0	${}_{321} M_{321}$	0	$R_{32} Y_{21}$
${}_{322} M_{400}^*$	0	${}_{322} M_{410}^*$	0	${}_{322} M_{32-2}^*$	0	${}_{322} M_{320}^*$	0	${}_{322} M_{322}$	$R_{32} Y_{22}$

wobei die Matrixelemente die explizite Form

$$\langle R_{n'l'}(r') Y_{l'm'} \left| \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \frac{e^2 (Z - \sigma)}{r''} + e \sum_{l''} \sum_{m''} a_{l''m''}(r'') Y_{l''m''} \right| R_{nl}(r) Y_{lm} \rangle = {}_{n'l'm'} M_{nlm} \quad \text{haben.}$$

Die erste Zeile und die letzte Spalte in (16) kennzeichnen die Einheitsvektoren der Darstellungsbasis. Aus der Hermitizitätsbedingung für den Hamiltonian stehen symmetrisch der Hauptdiagonale komplex konjugierte Elemente. Die kugelsymmetrischen bzw. isotropen Anteile des Potentials tragen ihre Erwartungswerte nur zur Hauptdiagonale bei. Die Elemente mit unterschiedlichem m -Vorzeichen auf der Hauptdiagonale bzw. ${}_{n'l'm'} M_{nlm}$ und ${}_{n'l'-m'} M_{nl-m}$ sind gleich, da die Quantisierung um die z -Richtung die Zustände mit gleicher Größe $|\vec{l}z|$ nach dem Zeitumkehrprinzip entartet hinterläßt. Die Wirkung einer Symmetriehauptachse der Ordnung p besteht darin, daß nur jede p -te Diagonale in der Matrix (16) von Null verschieden wird.

Es ist evident, daß falls s-, p- und d-artige Zustände in einem Festkörper miteinander gemischt sind bzw. ${}_{n'l'm'} M_{nlm} \neq 0 \big|_{l' \neq l}$ existieren, diese Matrix generell nur in linearen Kombinationen von s-, p- und d-Orbitalen diagonalisiert werden kann. Das kompliziert die weitere Analyse hoffnungslos und stellt wahrscheinlich eine Begrenzung der experimentellen Lösbarkeit des Problems dar. Andererseits weisen experimentelle Beobachtungen auf eine sekundäre Bedeutung solcher Mischintegrale hin, was sie für die weitere Analyse zu vernachlässigen erlaubt. Unter Vernachlässigung der s-p-d-Mischungen zerfällt die Matrix (16) in drei unabhängige Blöcke: ${}_{nlm'} M_{nlm}$. Mit anderen Worten, bei schwacher Überlappung der s-, p-, und d-artige Radialanteile zerfällt die Darstellung des Hamiltonians in eine direkte Summe von drei Darstellungen im s-, p-, und d-Unterraum.

Zur besseren Anschaulichkeit sei der einzelne Block ${}_{41m'} M_{41m}$ betrachtet:

$$\begin{array}{cccc}
 R_{41}Y_{1-1} & R_{41}Y_{10} & R_{41}Y_{11} & \\
 {}_{41-1}M_{41-1} & 0 & {}_{411}M_{41-1} & R_{41}Y_{1-1} \\
 0 & {}_{410}M_{410} & 0 & R_{41}Y_{10} \\
 {}_{41-1}M_{411} & 0 & {}_{411}M_{411} & R_{41}Y_{11}
 \end{array} \quad (17)$$

Die Matrix (17) kann zu den Eigenwerten

$$\begin{array}{ccc}
 n_1 & R_{41}Y_{10} & n_2 \\
 {}_{411}M_{411} + |{}_{411}M_{41-1}| & 0 & 0 \\
 0 & {}_{410}M_{410} & 0 \\
 0 & 0 & -{}_{411}M_{411} + |{}_{411}M_{41-1}|
 \end{array} \quad \begin{array}{c} n_1 \\ R_{41}Y_{10} \\ n_2 \end{array} \quad (18)$$

mit Hilfe der normierten Eigenvektoren

$$n_1 = R_{41} \frac{Y_{11} - \frac{{}_{411}M_{41-1}}{|{}_{411}M_{41-1}|} Y_{1-1}}{-\sqrt{1 + \left(\frac{{}_{411}M_{41-1}}{|{}_{411}M_{41-1}|} \right)^2}}, \quad n_2 = R_{41} \frac{Y_{11} + \frac{{}_{411}M_{41-1}}{|{}_{411}M_{41-1}|} Y_{1-1}}{-i \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{{}_{411}M_{41-1}}{|{}_{411}M_{41-1}|} \right)^2}}, \quad R_{41}Y_{10} \quad (19)$$

diagonalisiert werden. Die Wurzeln im Nenner geben die Normierungsfaktoren an.

Zur Vereinfachung der Ausdrücke (19) wird die bekannte Beziehung benutzt

$\frac{{}_{411}M_{41-1}}{|{}_{411}M_{41-1}|} = \cos \beta + i \sin \beta = e^{i\beta}$, wobei β das Winkelargument der komplexen Größe ${}_{411}M_{41-1}$ ist. Damit können die Eigenvektoren neu geschrieben werden:

$$n_1 = R_{41} \frac{Y_{11} - Y_{1-1} + (1 - e^{i\beta})Y_{1-1}}{-\sqrt{2}}, \quad n_2 = R_{41} \frac{Y_{11} + Y_{1-1} + (e^{i\beta} - 1)Y_{1-1}}{-i\sqrt{2}}. \quad (20)$$

Da die isotropen Anteile der Entwicklung (15) effektiv nur zur Hauptdiagonale in (16) und (17) beitragen, werden die Matrixelemente ${}_{411}M_{41-1}$, ${}_{41-1}M_{411}$ nur von den beiden letzten Termen mit $l=2$ und $m=\pm 2$ in der Entwicklung (15) gebildet. Diese zwei Terme haben nach der Bedingung (14) für die orthorhombische Symmetrie reelle, und zwar gleiche Quotienten, und damit ist das Matrixelement ${}_{411}M_{41-1}$ reell, bzw. $\beta = 0$. Als Konsequenz verschwinden für eine orthorhombische Symmetrie die in Klammern eingeschlossenen Quotienten in (20) und die Eigenzustände werden durch die gut bekannten reellen linearen Kombinationen (sozusagen stehenden sphärischen Wellen) angegeben:

$$R_{41}Y_x = R_{41} \frac{Y_{11} - Y_{1-1}}{-\sqrt{2}}, \quad R_{41}Y_y = R_{41} \frac{Y_{11} + Y_{1-1}}{-i\sqrt{2}}. \quad (21)$$

Die reellen p- und d-artigen Orbitalfunktionen sind im Anhang III definiert. Aus (18) folgt, $R_{41}Y_x$ und $R_{41}Y_y$ sind in einem orthorhombischen Feld nicht entartet im Gegensatz zu $R_{41}Y_{1-1}$ und $R_{41}Y_{11}$ in einem homogenen Feld entlang \bar{z} , was letztlich gut bekannt ist. Mit anderen Worten, die Darstellung der orthorhombischen Symmetriegruppe zerfällt innerhalb des p-Unterraums in eine direkte Summe aus drei eindimensionalen irreduziblen Darstellungen.

Im Falle der monoklinen Symmetrie gilt die Bedingung (14) nicht, und es ist auch $\text{Im}(M_{41-1}) \neq 0$ und $\beta \neq 0$. Die Eigenzustände sind dann durch die Formeln (20) oder äquivalente wie die unter (22) dargestellten bestimmt

$$n_1 = R_{41}Y_x - \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i2\pi} - e^{i\beta})R_{41}Y_{1-1}, \quad n_2 = R_{41}Y_y - \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i(\beta-\frac{\pi}{2})} - e^{-i\frac{\pi}{2}})R_{41}Y_{1-1}. \quad (22)$$

Orbitale dieser Art werden im Gegensatz zu Wasserstofffunktionen und reellen Wellenfunktionen „asymmetrische Funktionen“ genannt.

Der Winkel β charakterisiert offensichtlich die Abweichung der monoklinen Achsen von den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems und sorgt für die imaginären Anteile in den nichtdiagonalen Elementen (17). Die für ein monoklines Feld spezifischen Zusätze zu den reellen Orbitalfunktionen entstehen nach (22) wie ein Interferenzbild von zwei sphärischen Harmonischen mit relativ zueinander verschobenen Phasen. Diese Zusätze können bei kleinen Abweichungen der monoklinen Symmetrie von einer rechtwinkligen vernachlässigt werden. Die wichtige Schlußfolgerung ist hier: zu einer universellen und eindeutigen Beschreibung eines Eielektronenzustandes bedarf es der Projektion auf die spezifische Basis $\{n_1, n_2, R_{41}Y_{10} = R_{41}Y_z\}$.

Die trikline Symmetrie tritt in den experimentell untersuchten Substanzen nicht auf, und wird im einzelnen nicht behandelt. Vermutlich werden in diesem Fall die p-artigen Eigenfunktionen von zwei Winkelparametern α und β abhängen.

Zur Verallgemeinerung sei erwähnt, daß für Feldsymmetrien höher als orthorombische für die p-artigen Zustände nach der Bedingung (12) und den Dreieckregeln keine nichtdiagonalen Elemente in (17) entstehen. Damit sind die p-artigen Zustände in der xy -Ebene für die höheren Feldsymmetrien entartet. Für die kubische Symmetrie sind alle drei p-artigen Zustände entartet, da die bevorzugte Richtung \bar{z} verschwindet und alle drei Richtungen äquivalent sind.

Es folgt weiter die analoge Behandlung der d-artigen Zustände. Der ungemischte d-artige Block aus (16) ist:

$$\begin{array}{cccccc}
 R_{32}Y_{2-2} & R_{32}Y_{2-1} & R_{32}Y_{20} & R_{32}Y_{21} & R_{32}Y_{22} & \\
 {}_{32-2}M_{32-2} & 0 & {}_{320}M_{32-2} & 0 & {}_{322}M_{32-2} & R_{32}Y_{2-2} \\
 0 & {}_{32-1}M_{32-1} & 0 & {}_{321}M_{32-1} & 0 & R_{32}Y_{2-1} \\
 {}_{32-2}M_{320} & 0 & {}_{320}M_{320} & 0 & {}_{322}M_{320} & R_{32}Y_{20} \\
 0 & {}_{32-1}M_{321} & 0 & {}_{321}M_{321} & 0 & R_{32}Y_{21} \\
 {}_{32-2}M_{322} & 0 & {}_{320}M_{322} & 0 & {}_{322}M_{322} & R_{32}Y_{22}
 \end{array} \quad (23)$$

Obwohl eine Matrix der fünften Ordnung sich ohne weiteres nicht diagonalisieren läßt, können alle Eigenwerte und Eigenvektoren gefunden werden. Um die Anschaulichkeit nicht zu verlieren wird zunächst zu der folgenden Basis übergegangen:

$$\begin{aligned}
k_1 &= R_{32} \frac{Y_{22} - \frac{322 M_{32-2}}{|322 M_{32-2}|} Y_{2-2}}{i \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{322 M_{32-2}}{|322 M_{32-2}|} \right)^2}} = R_{32} \frac{Y_{22} - Y_{2-2} + (1 - e^{i\gamma}) Y_{2-2}}{i\sqrt{2}} = R_{32} Y_{xy} + \frac{(e^{-i\frac{\pi}{2}} - e^{i\gamma - \frac{\pi}{2}}) Y_{2-2}}{\sqrt{2}} \\
k_2 &= R_{32} \frac{Y_{21} - \frac{321 M_{32-1}}{|321 M_{32-1}|} Y_{2-1}}{-\sqrt{1 + \left(\frac{321 M_{32-1}}{|321 M_{32-1}|} \right)^2}} = R_{32} \frac{Y_{21} - Y_{2-1} + (1 - e^{i\alpha}) Y_{2-1}}{-\sqrt{2}} = R_{32} Y_{xz} - \frac{(e^{i2\pi} - e^{i\alpha}) Y_{2-1}}{\sqrt{2}} \\
k_3 &= R_{32} Y_{20} = R_{32} Y_{z^2} \\
k_4 &= R_{32} \frac{Y_{21} + \frac{32-1 M_{321}}{|32-1 M_{321}|} Y_{2-1}}{-i \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{32-1 M_{321}}{|32-1 M_{321}|} \right)^2}} = R_{32} \frac{Y_{21} + Y_{2-1} + (e^{i\alpha} - 1) Y_{2-1}}{-i\sqrt{2}} = R_{32} Y_{yz} - \frac{(e^{i(\alpha - \frac{\pi}{2})} - e^{-i\frac{\pi}{2}}) Y_{2-1}}{\sqrt{2}} \\
k_5 &= R_{32} \frac{Y_{22} + \frac{322 M_{32-2}}{|322 M_{32-2}|} Y_{2-2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{322 M_{32-2}}{|322 M_{32-2}|} \right)^2}} = R_{32} \frac{Y_{22} + Y_{2-2} + (e^{i\gamma} - 1) Y_{2-2}}{\sqrt{2}} = R_{32} Y_{x^2 - y^2} + \frac{(e^{i\gamma} - e^{i2\pi}) Y_{2-2}}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{24}$$

wobei $Y_{xy}, Y_{xz}, Y_{yz}, Y_{x^2 - y^2}$ und Y_{z^2} die reellen d-artigen Winkelanteile aus dem Anhang III und die Winkel α und γ die imaginäre Argumente der nichtdiagonalen Elemente in (23) sind .

In der neuen Basis erhält der d-artige Block die Gestalt:

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	
$-\frac{322 M_{322}}{ 322 M_{322} } - \frac{322 M_{32-2}}{ 322 M_{32-2} }$	0	c	0	0	k_1
0	$\frac{321 M_{321}}{ 321 M_{321} } + \frac{321 M_{32-1}}{ 321 M_{32-1} }$	0	0	0	k_2
c^*	0	$\frac{320 M_{320}}{ 320 M_{320} }$	0	d	k_3
0	0	0	$-\frac{321 M_{321}}{ 321 M_{321} } + \frac{321 M_{32-1}}{ 321 M_{32-1} }$	0	k_4
0	0	d^*	0	$\frac{322 M_{32-2}}{ 322 M_{32-2} } - \frac{322 M_{322}}{ 322 M_{322} }$	k_5

(25)

wobei $c = \frac{1}{i}({}_{320}M_{322} - {}_{320}M_{32-2}e^{\gamma})$, $c^* = \frac{1}{i}({}_{322}M_{320} - {}_{32-2}M_{320}e^{\gamma'})$, $d = ({}_{322}M_{320} + {}_{32-2}M_{320}e^{\gamma'})$,
 $d^* = ({}_{320}M_{322} + {}_{320}M_{32-2}e^{\gamma'})$.

Dieses Ergebnis wird kurz analysiert. Im Falle einer tetragonalen Feldsymmetrie werden nach der Bedingung (12) alle nichtdiagonalen Elemente außer ${}_{32\pm 2}M_{32\mp 2}$ in der Matrix (23) verschwinden. Nach der Bedingung (14) und den Dreieckregeln sind die Elemente ${}_{32\pm 2}M_{32\mp 2}$ reell und $\gamma = 0$. Es existieren also vier Eigenzustände: $R_{32}Y_{xy}$, $R_{32}Y_{x^2-y^2}$, $R_{32}Y_{z^2} = R_{32}Y_{20}$ und $R_{32}Y_{2\pm 1}$. Der letzte Zustand stellt offensichtlich eine zweidimensionale irreduzible Darstellung der tetragonalen Symmetriegruppe im d-Unterraum dar. Im Falle einer orthorombischen Symmetrie garantiert die Bedingung (14) wegen der imaginären Quotienten a_{32} in (15) die Reellität der nichtdiagonalen Elemente in (23) mit Ausnahme von ${}_{32\pm 2}M_{32\mp 2}$ nicht mehr. Damit haben die Eigenzustände in der monoklinen und orthorombischen Symmetrie eine sehr ähnliche Natur und werden durch die Diagonalisierung der Matrix (25) gefunden, was schließlich eine analytisch lösbare Aufgabe der Diagonalisierung einer Matrix 3x3 darstellt. Das ergibt fünf einfache Eigenzustände in einem monoklinen Feld: eine reelle Funktion $R_{32}Y_{z^2} = R_{32}Y_{20}$, zwei sogenannte asymmetrische Funktionen $R_{32}k_2$, $R_{32}k_4$ und zwei lineare Kombinationen von den asymmetrischen Funktionen $R_{32}(ek_1 + fk_5)$, $R_{32}(gk_1 + hk_5)$. Im Falle einer orthorombischen Symmetrie werden offensichtlich die letzteren zwei Zustände durch lineare Kombinationen der reellen Orbitalfunktionen $R_{32}(eY_{xy} + fY_{x^2-y^2})$, $R_{32}(gY_{xy} + hY_{x^2-y^2})$ gegeben. Die genauen algebraischen Ausdrücke für die Quotienten e, f, g, h sind etwa unübersichtlich, weshalb sie hier nicht angegeben werden.

Wichtig ist aber zu bemerken, daß keine Feldsymmetrien existieren, für die alle d-artigen Eigenzustände einfach sind und zwar nur durch reelle oder sogar asymmetrische Orbitalfunktionen ausgedrückt werden können. Mit anderen Worten, erfolgt die Aufhebung der Entartung zusammen mit der Bildung der reellen Orbitalfunktionen und gleichzeitiger Verformung dieser Orbitale durch die Winkel α, γ . Der physikalische Sinn der Winkel α, γ besteht darin, daß sie die Abweichungen der Gewichtachsen der betreffenden Ladungsverteilung von den charakteristischen Achsen eines Kubus $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, x\bar{y}, x\bar{z}, y\bar{z}$ charakterisieren. Daraus folgen drei praktische Regeln:

- In den Symmetrien, die niedriger als trigonal sind, können d-artige Eigenzustände, wie die reinen reellen, asymmetrischen oder wasserstoffartigen Orbitalfunktionen nicht dargestellt werden, sondern verlangen bestimmte Kombinationen derselben.
- In jeder Feldsymmetrie bilden die einfachen Eigenzustände Ladungsverteilungen deren Gewichtachsen mit den charakteristischen Achsen dieser Symmetrie zusammenzufallen streben.
- Je näher ein betrachtetes Feld dem kubischen kommt, umso besser beschreiben die reinen reellen Orbitalfunktionen die möglichen d-artigen Eigenzustände.

In einer nahezu kubischen Symmetrie beginnen die imaginären Anteile in den nichtdiagonalen Elementen (23) zu verschwinden bzw. es gehen $\alpha, \gamma \rightarrow 0$, jedoch verschwindet gleichzeitig auch die bevorzugte Richtung \bar{z} . Damit sind die d-artigen Eigenzustände zu den drei- und zweidimensionalen irreduziblen Darstellungen der kubischen Symmetriegruppe $R_{32} \cdot t_{2g} = R_{32}(Y_{xy} + Y_{xz} + Y_{yz})$, $R_{32} \cdot e_g = R_{32}(Y_{x^2-y^2} + Y_{z^2})$ entartet.

Die Beschreibung der Eigenzustände in Feldern verschiedener Symmetrien wird in den nächsten Kapiteln wichtig während der Auswahl der Projektionsbasis für den angeregten Anfangszustand.

2.5 Angeregte Zustände

Die vorstehende Diskussion berücksichtigt noch nicht, ob es sich um einen angeregten oder den Grundzustand handelt. Während der K-Anregung entsteht aus dem Anfangszustand $|1s^2, d^n\rangle$ ein angeregter Endzustand $|1s^1, d^{n+1}\rangle$ oder $|1s^1, p^1\rangle$. Es entsteht auch die Frage, wie stark sich der angeregte Zustand vom Grundzustand unterscheidet und ob der angeregte Endzustand sich überhaupt innerhalb des Einelektronenmodells beschreiben läßt. Diese Frage kann beantwortet werden durch den Vergleich der theoretisch berechneten Zustandsdichten und der experimentellen partiellen Spektrenkomponenten. Dabei können die theoretischen Rechnungen verschiedene Ansätze für die Berücksichtigung des Rumpfloches enthalten. Falls die Bandrechnungen einen angeregten Zustand in Übereinstimmung mit dem Experiment richtig beschreiben, kann auch auf den Grundzustand geschlossen werden.

Das Entstehen und die Rekombination des Endzustandes $|1s^1, d^{n+1}\rangle$ oder $|1s^1, p^1\rangle$ ist ein komplexer dynamischer Prozeß. Die geänderte Besetzungszahl einer d-Schale führt offensichtlich zu einer äußeren Ladungsrelaxation, deren Geschwindigkeit stark von der Beweglichkeit der relaxierenden Ladung abhängt. Da die Ladungsrelaxation, die zu einer Abschirmung der entstandenen Ladungsfluktuation führt, durch Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Symmetrien erfolgt (z. B. $O 2p \rightarrow Me 3d$), ist die Wirkung des Rumpfloches generell nicht isotrop.

Der einfachste und bekannteste Ansatz zu einer Einschätzung der Auswirkung des Rumpflochs ist die so genannte *screened and relaxed approximation*, die die Bandrechnungen für den relaxierten Zustand $|1s^1, d^{n+1}\rangle$ realisiert. Mit anderen Worten erfolgt hier die Relaxation unendlich schnell, und keine dynamischen Prozesse sind berücksichtigt.

3 Spektrenanalyse

3.1 Partielle Komponenten und ihre Gewichte

3.1.1 Allgemeines

Die K-Kante eines Röntgenabsorptionsspektrums bildet die Übergänge vom Anfangszustand $\psi_{1s}(\vec{r})$ zum Endzustand $\phi(\vec{r})$ im Störungsfeld der einfallenden elektromagnetischen Welle ab. Eine große Rolle spielen dabei die sogenannten Verbreiterungsprozesse, die eine energetische Verbreiterung eines Zustandes bei einer endlichen Lebensdauer desselben wegen des Heisenbergschen Unschärfepinzips bewirken. Beispielsweise hat ein 1s-Zustand in einem neutralen Atom eine typische energetische Breite ΔE der Größenordnung 10^{-18} eV, während die Breite ΔE eines 1s-Rumpflochs wegen seiner relativ kurzen Lebensdauer nur in der Größenordnung 1 eV ist. Da die experimentellen Spektren alle möglichen Verbreiterungseffekte schon enthalten, wird dieses umfassende Thema nicht näher behandelt. Vielmehr werden alle Zustände zur Vereinfachung als unendlich scharf angesehen.

Nach der zeitabhängigen Störungstheorie wird die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Störung durch das Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle $\hat{W}(t)$ geschrieben

$$A = (2\pi / \hbar) \left| \langle \phi | \hat{W} | \psi_{1s} \rangle \right|^2 \delta(E_\phi - E_{1s} - \hbar\omega). \quad (26)$$

$\hbar\omega$ kennzeichnet die Energie der einfallenden elektromagnetischen Welle, die durch eine ebene Welle approximiert wird

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{e} A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \vec{e}^* A_0 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (27)$$

wobei \vec{k} und \vec{e} der Wellen- bzw. Polarisationsvektor, \vec{r} der Ortsvektor und $\vec{A}(\vec{r}, t)$ das Vektorpotential sind. Die Störungsenergie, bzw. die Energie eines Elektrons in einem äußeren elektromagnetischen Feld wird durch den entsprechenden Hamilton-Operator beschrieben, der aus der Quantentheorie bekannt ist und alle Parameter des äußeren Feldes enthält. Die Form dieses Operators ist beispielsweise bei C. Brouder /14/ zu finden. Nach dem Einsetzen des Hamiltonians in die Formel (26) und Entwicklung der Exponentialfunktion $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, die in dem Hamiltonian enthalten ist, in eine Reihe $1 + i\vec{k}\vec{r} + \dots$, entsteht bei Berücksichtigung der elektrischen Dipol- und Quadrupolterme der Ausdruck für die Absorption /14/

$$\mu(\hbar\omega) \propto \sum_E \left(\left| \langle \phi_E | \vec{e} \cdot \vec{r} | \psi_{1s} \rangle \right|^2 + \left| \langle \phi_E | \frac{1}{4} \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r} | \psi_{1s} \rangle \right|^2 \right) \delta(E - E_{1s} - \hbar\omega). \quad (28)$$

Hier wurden alle magnetischen Terme und von den elektrischen die höher als Quadrupolterme vernachlässigt. Die Berechtigung dieser Vereinfachung ist in /14/ diskutiert. Bei den experimentellen Ergebnissen wurden keine Anomalien beobachtet, die diese Näherung in Zweifel stellten.

Die Größe der Absorption $\mu_0 d = \ln \frac{I_0}{I}$ kann direkt aus dem Experiment nach dem Absorptionsgesetz $\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_0 d}$ bestimmt werden. Hier bezeichnet $\mu_0 d$ die Absorption und μ_0 den Absorptionskoeffizienten. Diese Größen sind energieabhängig. Der Parameter d bezeichnet die effektive Dicke der Probe.

Die Experimente zeigen, daß die Absorption $\mu_0 d$ im allgemeinen richtungsabhängig ist, bzw. daß der Verlauf $\mu_0(\hbar\omega)$ für verschiedene Durchstrahlrichtungen \vec{k} und Lagen des Polarisationsvektors \vec{e} unterschiedlich ist. Eine systematische Analyse dieser Abhängigkeiten liefert eine weitergehende Information über die richtungsabhängigen Eigenschaften der Elektronenstruktur. Um die Zusammenhänge der Absorption und Elektronenstruktur zu untersuchen, müssen die winkelabhängigen Matrixelemente in (28) berechnet werden.

Zuvor steht aber auch die Frage, auf welche Art des Endzustandes in (28) projiziert wird. Eine Projektion auf eine orthonormierte Basis, die verschieden ist von der Basis der eigenen Winkelanteile im Feld der angegebenen Symmetrie, wäre extrem unpraktisch, da diese Basis immer einzeln beschrieben werden muß, und die Matrixelemente (28) für jede solche Basis neu berechnet werden müßten. Eine einheitliche eindeutige Beschreibung wird offensichtlich erreicht im Falle der Projektion auf die eigenen Winkelanteile des Systems. Andererseits ist diese Basis nicht vollkommen universell, da sie von der Kristallstruktur durch die Winkelparameter α, β, γ usw. abhängt und damit für jede Verbindung neu definiert werden muß. Dazu sind die Basisfunktionen, die die Strukturparameter $\alpha, \beta, \gamma \dots$ enthalten, für theoretische Bandrechnungen etwa ungewöhnlich, was den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen kompliziert. Eine Projektion auf die reellen Orbitalfunktionen, falls diese nicht die eigenen Winkelanteile sind, hat den Nachteil, daß die Information über die Eigenzustände und ihre Ladungsverteilung verloren geht. Als Kompromiß können die reellen Orbitalfunktionen für die Feldsymmetrien nahe der kubischen ausgewählt werden und die vollständigen komplexen Eigenwinkelanteile für die niedrige Symmetrien. Falls nur p-artige Zustände zur Analyse stehen, wird diese Forderung auf nahezu rechtwinklige Feldsymmetrien begrenzt.

Es sei aber auch bemerkt, daß die in dem Koordinatensystem des Kristallgitters ausgedrückten Winkelanteile der Eigenfunktionen nicht immer bekannt sind. Mit anderen Worten, die mathematischen Ausdrücke, die die Winkelanteile beschreiben, sind bekannt. Unbekannt bleibt die Orientierung dieses ganzen Satzes der Orbitale relativ zu den Kristallachsen, die nicht immer trivial ist (die CuO-Struktur ist ein Beispiel dafür). Damit entsteht der zweite Teil des Problems. Nachdem die Matrixelemente (28) mit den Eigenfunktionen des Systems als Endzustand gefunden sind, muß die gegenseitige Orientierung des Systems der Kristallstruktur und des Systems, das den Definitionsbereich der Eigenfunktionen bestimmt, gefunden werden. Nur in diesem Fall kann die experimentelle Orientierung der Probe und die Größe der Matrixelemente (28) verbunden werden. Zuerst werden aber die nötigen Matrixelemente berechnet.

Es wird implizit angenommen, daß C_{li} die Zerlegungsquotienten eines Festkörperzustandes nach den atomartigen Eigenfunktionen $R_{nl}n_{li}$ sind. Jedes Matrixelement in (28) kann in zwei Teile zerlegt werden unter der Berücksichtigung, daß der radiale Anteil und der Winkelanteil verschiedene Definitionsbereiche haben

$$\sum_{li} \left\langle C_{li}(E_\phi) R_{nl}(E_\phi, r) n_{li} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| \hat{W} \right| R_{l_0}(E_{l_0}, r) Y_{00} \right\rangle^2 = \sum_{li} \left\langle C_{li}(E_\phi) R_{nl}(E_\phi, r) \left| R_{l_0}(E_{l_0}, r) \right\rangle^2 \left\langle n_{li} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| \hat{W} \right| Y_{00} \right\rangle^2. \quad (29)$$

Das erste Matrixelement in dem Produkt liefert offensichtlich die partiellen (bzw. auf ein Element der Projektionsbasis bezogene) Zustandsdichte, moduliert durch die radiale Übergangswahrscheinlichkeit. Nach Berechnungen der energetischen Abhängigkeit der radialen Übergangswahrscheinlichkeit ist ihr Verlauf relativ glatt und innerhalb jeder Gruppe von Endzuständen mit gleicher Quantenzahl l gleich. Damit ist eine solche Modulation gewöhnlich vernachlässigbar.

Das zweite Matrixelement in dem Produkt ergibt die winkelabhängigen Auswahlregeln. Somit trägt jede partielle Zustandsdichte zu der gesamten Übergangswahrscheinlichkeit mit einem Gewichtungsfaktor bei, der durch die winkelabhängigen Auswahlregeln bestimmt ist. Aus den Normierungsbedingungen folgt sofort, daß dieser Faktor im Bereich von 0 bis 1 liegt. Da die Darstellung des Störoperators aus (28) bei fixierten \vec{e} und \vec{k} von der Orientierung des Koordinatensystems xyz (bzw. Definitionsbereiches für die Zustandsfunktionen und für den Ortsvektor \vec{r}) abhängt, sind die Gewichtungsfaktoren bei den partiellen Zustandsdichten durch die Orientierung der Probe relativ zu den Vektoren \vec{e} und \vec{k} bestimmt. Die Berechnung der winkelabhängigen Gewichtungsfaktoren erfolgt durch die Auswertung (28) mit den betreffenden Zustandsfunktionen unter Berücksichtigung (29).

3.1.2 Lösung in der Dipolnäherung

Hierzu wird der erste Anteil in (28) ausgewertet:

$$\left\langle n_{li} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \right| Y_{00} \right\rangle^2 = \left\langle n_{li} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| e_x x + e_y y + e_z z \right| \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\rangle^2 = \left\langle n_{li} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e_x x + \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e_y y + \sqrt{\frac{1}{4\pi}} e_z z \right\rangle^2. \quad (30)$$

Falls der Endzustand in dem Winkelmatrixelement durch eine reelle p-artige Orbitalfunktion (siehe Anhang III) gegeben ist, folgen unter Berücksichtigung der Normierungsbedingungen für die reellen Winkelanteile gleicher l $\langle Y_i | Y_{i'} \rangle = \delta_{ii'}$ sofort die analytischen Ausdrücke für die winkelabhängigen Gewichtungsfaktoren

$$\begin{aligned} \langle Y_x | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{3} e_x^2, \\ \langle Y_y | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{3} e_y^2, \\ \langle Y_z | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{3} e_z^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Wenn die Endzustände durch die asymmetrischen Eigenfunktionen gegeben sind, werden die Größen der Matrixelemente ebenfalls gefunden. Dazu wird zuerst eine sphärische Harmonische in Kartesischen Koordinaten dargestellt:

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x - iy) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_x - i Y_y). \quad (32)$$

Die Formeln (20) sind in diesem Fall:

$$\begin{aligned}
 n_1 &= R_{41}Y_x - \frac{1}{2}R_{41}(1 - e^{i\beta})(Y_x - iY_y) = \frac{1}{2}R_{41}Y_x(1 + e^{i\beta}) + \frac{i}{2}R_{41}Y_y(1 - e^{i\beta}), \\
 n_2 &= R_{41}Y_y + \frac{i}{2}R_{41}(e^{i\beta} - 1)(Y_x - iY_y) = \frac{1}{2}R_{41}Y_y(1 + e^{i\beta}) - \frac{i}{2}R_{41}Y_x(1 - e^{i\beta}).
 \end{aligned} \tag{33}$$

Einsetzen dieser Endzustände in das Winkelmatrixelement innerhalb der Dipolnäherung (bzw. der erste Summand in (28)) ergibt:

$$\begin{aligned}
 \langle n_1 | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \left\langle \frac{1}{2}(1 + e^{i\beta})(e_x x Y_x + e_y y Y_y) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} + \frac{i}{2}(1 - e^{i\beta})(e_x x Y_y + e_y y Y_x) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\rangle^2 = \\
 &= \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}(1 + e^{i\beta})e_x + \frac{i}{2\sqrt{3}}(1 - e^{i\beta})e_y \right)^2 = \frac{1}{12}(1 + e^{i\beta})^2 e_x^2 + \frac{1}{12}(1 - e^{i\beta})^2 e_y^2 \\
 \langle n_2 | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \left\langle \frac{1}{2}(1 + e^{i\beta})(e_x x Y_y + e_y y Y_x) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} - \frac{i}{2}(1 - e^{i\beta})(e_x x Y_x + e_y y Y_y) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\rangle^2 = \\
 &= \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}(1 + e^{i\beta})e_y - \frac{i}{2\sqrt{3}}(1 - e^{i\beta})e_x \right)^2 = \frac{1}{12}(1 + e^{i\beta})^2 e_y^2 + \frac{1}{12}(1 - e^{i\beta})^2 e_x^2
 \end{aligned} \tag{34}$$

Eine weitere Vereinfachung dieser Formeln durch die Auswertung des Quadrats der Klammern liefert die winkelabhängigen Gewichtungsfaktoren für die p-artigen Winkelanteile in einem monoklinen Feld:

$$\begin{aligned}
 \langle n_1 | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{6}(1 + \cos \beta)e_x^2 + \frac{1}{6}(1 - \cos \beta)e_y^2, \\
 \langle n_2 | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{6}(1 + \cos \beta)e_y^2 + \frac{1}{6}(1 - \cos \beta)e_x^2, \\
 \langle Y_z | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle^2 &= \frac{1}{3}e_z^2.
 \end{aligned} \tag{35}$$

Die Formeln (35) erlauben, die Gewichtsachsen der mittleren partiellen p-artigen Ladungsverteilung in einem monoklinen Feld zu finden, wie es in Abb. 5 dargestellt ist.

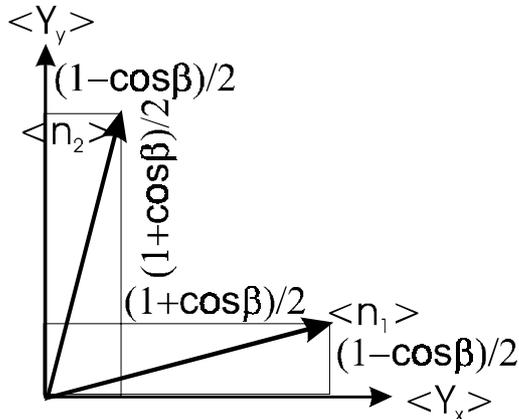


Abb. 5: Interpretation der Formeln (35) in Termen der Achsen der mittleren Ladungsverteilung, die den physikalischen Sinn des Winkels β erklärt.

Falls die monokline Feldsymmetrie in die orthorombische übergeht, verschwindet $\cos\beta$ wegen $\beta=0^\circ$, und die Formeln (35) gehen in (31) über.

3.1.3 Lösung in der Quadrupolnäherung

Die Auswertung der Winkelanteile des Quadrupolmatrixelementes in (28) wird nur für die reellen Orbitalfunktionen als Endzustand durchgeführt. Die Berechnung für die asymmetrischen Eigenfunktionen ist ganz analog dem Fall der Dipolnäherung, wird aber etwa aufwendig und unübersichtlich. Da die Abweichung von der kubischen Struktursymmetrie für die hier untersuchten Substanzen wegen der niedrigen Messgenauigkeit für die Quadrupolanteile eine untergeordnete Rolle spielt, wird auf die asymmetrische Projektionsbasis verzichtet. Die ausführliche Behandlung der Winkelanteile für die monokline Symmetrie in der Dipolnäherung diente vor allem einem breiteren Verständnis der Problematik.

Das Winkelmatrixelement in der Quadrupolnäherung ist:

$$\left\langle n_l \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 = \left\langle Y_l \left| \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right. \right\rangle^2. \quad (36)$$

Die Berechnung des Matrixelementes wird in Kartesischen Koordinaten durchgeführt. Das verlangt eine analytische Darstellung des Störhamiltonians in Kartesischen Koordinaten und des gestörten Anfangszustandes als eines Zustandsvektors in der Basis $xy, yz, xz, x^2 - y^2, z^2$. Die nötigen mathematischen Operationen sind unter Berücksichtigung, daß der Anfangszustand in diesem Fall eine Konstante ist, in Anhang IV durchgeführt. Die winkelabhängigen Gewichtsfaktoren folgen routinemäßig durch die Berechnung der Matrixelemente (36) unter Berücksichtigung der Normierungsbedingungen für die reellen d-artigen Winkelanteile:

$$\begin{aligned} \left\langle Y_{xy} \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 &= \frac{1}{15} (e_x k_y + e_y k_x)^2, \\ \left\langle Y_{xz} \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 &= \frac{1}{15} (e_x k_z + e_z k_x)^2, \\ \left\langle Y_{yz} \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 &= \frac{1}{15} (e_y k_z + e_z k_y)^2, \\ \left\langle Y_{x^2-y^2} \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 &= \frac{1}{15} (e_x k_x - e_y k_y)^2, \\ \left\langle Y_{z^2} \left| \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} \right| Y_{00} \right\rangle^2 &= \frac{3}{15} e_z^2 k_z^2. \end{aligned} \quad (37)$$

3.2 Das Problem der gleichzeitigen Auflösbarkeit in Dipol- und Quadrupolanteile

Die Metall-K-Absorptionsspektren von 3d-Metallverbindungen spiegeln nur die leeren p- und d-artigen Zustände wider. Dabei werden die p-artigen Zustände durch Dipolübergänge und die d-artigen Zustände durch Quadrupolübergänge abgebildet. Die partielle Komponente mit dem Index i , bzw. das quadrierte radiale Matrixelement in (29) wird in der experimentellen Analyse weiter durch die Buchstaben p_i für die p-artige Zustände und d_i für die d-artige Zustände gekennzeichnet. Falls es sich z. B. um die Basis der reellen Orbitalfunktionen handelt, folgen die neuen Kennzeichnungen der Definition: $p_i \in \{p_x, p_y, p_z\}$, $d_i \in \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$, wobei der Index i zwischen Endzuständen von verschiedenen Symmetrien in (29) unterscheidet.

Die partiellen Komponenten spiegeln mit bestimmter Genauigkeit die partiellen Zustandsdichten, die unabhängig durch Bandrechnungen gefunden werden können. Mit den neuen Kennzeichnungen wird die Formel (28) unter Berücksichtigung (29) wiederhergestellt:

$$\mu(\hbar\omega) \propto \sum_i^{x,y,z} p_i(\hbar\omega) \left| \langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle \right|^2 + \frac{1}{4} \sum_i^{xy,yz,xz,x^2-y^2,z^2} d_i(\hbar\omega) \left| \langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{k} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle \right|^2 . \quad (38)$$

Hier ist angenommen, daß die Energieerhaltung durch die δ -Funktion in den Verteilungen für $p_i(\hbar\omega)$, $d_i(\hbar\omega)$ schon berücksichtigt ist.

Mit den Werten der Winkelmatrixelemente (30, 36) wird jede bei einer bestimmten Probenorientierung aufgenommene Spektralkurve durch eine lineare Kombination von acht partiellen Komponenten nach (38) beschrieben (siehe Anhang V). Da die Größen der Winkelmatrixelemente bei verschiedenen Orientierungen der Kristallstruktur bezüglich der Vektoren \vec{e} , \vec{k} unterschiedlich sind, sind auch die linearen Kombinationen (38) sowie die experimentellen Absorptionskurven unterschiedlich.

Zunächst kann man daran denken, daß mit acht Spektren, die unter verschiedenen Probenorientierungen aufgenommen wurden, ein 8x8 lineares Gleichungssystem aus den Zeilen (38) gebildet und gelöst werden kann (siehe Anhang V). Auf der linken Seite des Systems steht die Größe der experimentellen Absorption $\mu(\hbar\omega)$. Die unter Berücksichtigung der experimentellen Anordnung berechneten Winkelmatrixelemente liefern die konstanten Quotienten des Systems. Die partiellen Komponenten $p_i(\hbar\omega)$ und $d_i(\hbar\omega)$ sind die Unbekannten.

Das 8x8 System aus den Zeilen (38) ist leider nicht eindeutig definiert, da der Rang der Hauptmatrix und der erweiterten Matrix des Systems derselbe ist und die 8x8 Determinante gleich Null ist. Die physikalische Ursache dafür ist der Umstand, daß die abgeschlossenen p- und d-Schalen eine Kugelsymmetrie haben und damit eine gleiche (isotrope) Winkelabhängigkeit zeigen. Der Beweis dieser Aussage ist relativ einfach.

Der Ausdruck $\langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle$ bedeutet, daß der Winkelteil Y_{00} des Anfangszustandes nach der Störung durch $\vec{e} \cdot \vec{r}$ auf eine der drei reellen Orbitalfunktionen mit der Quantenzahl $l=1$ projiziert wird. Die Aussage gilt genau so gut für die drei Kugelflächenfunktionen: Y_{10} , Y_{1-1} , Y_{11} wie auch für die asymmetrischen Eigenfunktionen (20): n_1, n_2, Y_z . Der Ausdruck $\langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle$ kennzeichnet also die Koordinaten des gestörten Anfangszustandes Y_{00} in der

Basis Y_i . Es wird angenommen, daß im Experiment der einfallende Röntgenstrahl hinsichtlich \vec{e} und \vec{k} fest ist, während die Probe gedreht wird. Das heißt, daß der Operator $\vec{e} \cdot \vec{r}$ nicht transformiert, aber die Basis Y_i gedreht wird mit der Probendrehung $Y_i' = \hat{\Psi} \hat{\Theta} \hat{\Phi} Y_i$. Für die Koordinaten jedes Vektors in einer orthonormierten Basis und auch für den Zustandsvektor des gestörten Anfangszustandes $|\vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle$ gilt die Normierungsbedingung:

$$\sum_i^{x,y,z} \left[\langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} | Y_{00} \rangle \right]^2 = N, \quad (39)$$

wobei N der Normierungswert ist. Da die Probendrehung eine Unitäroperation ist, gilt die Normierungsbedingung (39) mit dem Wert N auch in jeder gedrehten Basis Y_i' .

Ganz analog gilt die Normierungsbedingung für die Quadrupolmatrixelemente:

$$\sum_i^{xy,yz,z^2} \left[\langle Y_i | \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} | Y_{00} \rangle \right]^2 = n. \quad (40)$$

In Rahmen dieser Arbeit sind alle Normierungswerte gleich 1 gesetzt.

Das lineare 8x8 Gleichungssystem, das aus den Zeilen (38) gebildet wird, und seine charakteristische 8x8 Matrix werden jetzt genauer betrachtet. Die ersten drei Spalten dieser Matrix enthalten die Werte der Dipolmatrixelemente und die nächsten fünf Spalten die Werte der Quadrupolmatrixelemente. Es wird angenommen, daß zu der ersten Spalte die zwei folgenden addiert und zu der letzten Spalte die vier vorhergehenden addiert werden. Nach diesen linearen Operationen besteht die erste Spalte nur aus den Normierungswerten N und die letzte nur aus den Normierungswerten n . Damit enthält die Matrixdeterminante zwei linear abhängige Spalten, und die Matrix ist entartet. Es kann auch bemerkt werden, daß ein bekanntes Verhältnis zwischen den Intensitäten der $p_i(\hbar\omega)$ - und $d_i(\hbar\omega)$ -Komponenten zu keiner Lösung des Problems führen würde sondern nur neue konstante Normierungswerte liefert.

Falls eine andere zusätzliche Bedingung hinzukommt und eine der acht partiellen Komponenten *a priori* bekannt ist, ist das bleibende 7x7 System schon lösbar obwohl numerisch sehr instabil. Leider wäre es nicht korrekt, für diese Zwecke eine partielle Komponente aus theoretischen Rechnungen zu entnehmen, da das experimentelle Verfahren gerade einer unabhängigen Prüfung der theoretischen Rechnungen dienen soll. In einigen speziellen Fällen kann das Problem mit dem 8x8 System umgangen werden. Die Überlegungen dazu sind im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

3.3 Endliche Lösung für die partiellen Komponenten und Konsistenz der Lösungen

Sind der Dipol- und Quadrupolanteil in einem Spektrum von einander getrennt, zerfällt das 8×8 lineare Gleichungssystem in zwei unabhängige 3×3 und 5×5 Systeme. Die Lösungen der beiden linearen Systeme müssen routinemäßig in jedem untersuchten Energiepunkt $\hbar\omega$ gefunden werden und liefern die 8 unbekanntenen partiellen Komponenten.

Das praktische Problem besteht aber darin, daß es keine direkte Trennungsmethode für Dipol- und Quadrupolanteile in einem Spektrum gibt. Andererseits ist bekannt, daß die Intensität der Quadrupolübergänge typischerweise um die Größenordnung 100 niedriger ist als die der Dipolübergänge. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, eine näherungsweise Invertierung des Systems mit den Zeilen (38) unter Vernachlässigung der Quadrupolübergänge durchzuführen. Falls die vernachlässigten Quadrupolübergänge doch merkliche Beiträge zur Gesamtabsorption liefern, werden die Lösungen der 3×3 Systeme für verschiedene dreifache Datensätze der Spektren voneinander abweichen. Diese Abweichungen, hervorgerufen durch die Vernachlässigung der Quadrupolwinkelabhängigkeit, charakterisieren die Stärke der Quadrupolübergänge und ihre Lage auf der Energieachse. Damit können die Quadrupolübergänge zumindest identifiziert werden.

Zugleich entsteht aber die Frage: Welche Konsistenz von verschiedenen Lösungen nach den gemachten Annahmen und Vernachlässigungen bezüglich des lokalen Potentials zu erwarten ist? Es ist daher notwendig, diese Lösungen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen, was in den nächsten Kapiteln praktisch durchgeführt wird. Zuvor sollen aber die Faktoren diskutiert werden, die für die Konsistenz der Lösungen verantwortlich sind.

Der Hauptfaktor ist zweifellos die Berechtigung des vorgeschlagenen Einteilchenmodells zur Beschreibung von 3d-Metalverbindungen. Von besonderer Bedeutung ist die Kenntnis der Punktsymmetrie des lokalen Potentials, sowie die Berechtigung, ein zeitlich mittleres selbstkonsistentes Feld zu betrachten. Da die winkelabhängigen Gewichtsquotienten aufgrund des akzeptierten Festkörpermodells berechnet sind, wird die Konsistenz aller möglichen Lösungen für die partiellen Komponenten die Berechtigung des ganzen Ansatzes unterstützen.

Eine Konsistenz der Lösungen ist allerdings nur in dem Fall möglich, wenn alle Zustandsfunktionen sowie die Darstellung des Störhamiltonians bei der Berechnung von Matrixelementen in dem Koordinatensystem der Probe definiert sind. Wie schon betont wurde, ist das nicht immer der Fall. Eine praktische Lösung entwickelt man dann wie folgt:

Die Orientierung des Koordinatensystems der Zustandsfunktionen wird zunächst aus Struktur- und Symmetriebetrachtungen abgeleitet. Unter der Annahme der Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse werden alle möglichen Lösungen des linearen Systems aus den Zeilen (38) bestimmt. Falls die Konsistenz nicht erreicht ist, wird eine andere Orientierung des Koordinatensystems angenommen. Diese Methode der systematischen Versuche wird bis zum Erreichen einer befriedigenden Konsistenz wiederholt. In der Praxis reichen aber unter Berücksichtigung der Struktursymmetrie 1 – 2 Versuche üblicherweise aus. Voraussetzung ist allerdings, daß die experimentellen Metall-K-Kanten richtig aufeinander normiert und vom natürlichen Untergrund abgetrennt worden sind (siehe Kapitel 4.6).

Wie schon erwähnt, ist die Basis der Eigenwinkelanteile nicht immer bequem zur Analyse der winkelabhängigen Absorption. Daher ist zu prüfen, ob eine Konsistenz der Lösungen auch bei Projektion auf eine von der Basis der Eigenwinkelanteile verschiedene Basis erreicht werden kann.

Mit der Bezeichnung N^i für die partiellen Komponenten, die den wahren Eigenwinkelanteilen entsprechen, kann die Größe der Absorption, gemessen bei der Orientierung j der Probe relativ zur Polarisation und Richtung des einfallenden Röntgenquants, nach (29) geschrieben werden

$$\mu^j = \sum_i N^i \langle n_i | W^j | Y_{00} \rangle^2 . \quad (41)$$

Der Einfachheit halber wird jetzt angenommen, daß bei einer Orientierung j der Probe der Operator der Anstrahlstörung gedreht ist. Es wird weiter angenommen, die Basis n_i besteht aus n Elementen, und es wurden n Spektren μ^j bei verschiedenen Probenorientierungen aufgenommen. Dabei gilt die Beziehung $1 \leq i, j, g \leq n$. Die Absorption eines Spektrensatzes wird durch das lineare Gleichungssystem

$$\mu^j = W_i^j N^i, \quad j=1..n \quad (42)$$

ausgedrückt, wobei die Matrix W_i^j aus Quadraten von winkelabhängigen Matrixelementen in (29) besteht. Die partiellen Komponenten werden durch Invertieren von (42) gefunden.

Falls die Beschreibung in einer von n_i verschiedenen Basis q_g mit den partiellen Komponenten Q^g erfolgt, wird der Spektrensatz aus den neuen Komponenten mit der Quotientenmatrix V_g^j gebildet

$$\mu^j = W_i^j N^i = V_g^j Q^g, \quad j=1..n . \quad (43)$$

Solche Gleichungssysteme gelten für jeden anderen Satz von Spektren die unter anderen Probenorientierungen aufgenommen wurden, und zwar bleiben die partiellen Komponenten N^i und Q^g wegen ihrer Eindeutigkeit immer erhalten

$$\tilde{\mu}^j = \tilde{W}_i^j N^i = \tilde{V}_g^j Q^g, \quad j=1..n . \quad (44)$$

Das ist offensichtlich nur dann möglich, wenn die n -dimensionalen Darstellungen W_i^j, V_g^j zueinander isomorph sind, bzw. die Matrizen $(W), (V)$ gleiche Dimensionen haben und durch eine Matrix (A) konjugiert zueinander sind: $(W) = (A)^{-1} (V) (A)$. Das Gleichungssystem (43) gilt auch bei einem bestimmten Satz $\bar{\mu}^j$ für die Einheitsdarstellungen:

$$\bar{\mu}^j = \delta_i^j N^i = \delta_g^j Q^g \quad j=1..n . \quad (45)$$

Daraus folgt unmittelbar, daß die Vektoren der partiellen Komponenten N^i und Q^g gleich sind. Damit sind die Matrizen W_i^j und V_g^j gleich. Da die winkelabhängigen Matrixelemente in (41) quadriert sind, können die Darstellungsbases q_g und n_i sich nur durch das Vorzeichen bei jedem einzelnen Einheitsselement unterscheiden und bleiben daher physikalisch äquivalent.

Damit wurde gezeigt, daß die Konsistenz der aus verschiedenen Spektrensätzen erhaltenen partiellen Komponenten eine Projektion auf die Basis der Eigenwinkelanteile voraussetzt. Andererseits erlaubt die Konsistenzbedingung, die Gewichtsachsen der existierenden Ladungsverteilung zu finden.

Wie bereits erwähnt wurde, sind jedoch die aktuellen Winkelanteile nicht immer genau bekannt oder arithmetisch kompliziert und werden näherungsweise durch reelle Orbitalfunktionen ersetzt. Die erreichbare Konsistenz der Lösungen wird in den experimentellen Kapiteln anhand verschiedener Fälle demonstriert.

4 Experimentelle Anlagen und technische Einzelheiten der Experimente

4.1 Vorbemerkung

Da diese Arbeit als Untersuchung der Elektronenstruktur korrelierter Materialien in Rahmen einer modernen Thematik der Festkörperforschung geplant wurde, sollen hier weder die umfangreichen technischen Probleme des Speicherringbetriebes noch die Feinheiten des Detektorbetriebes ausführlich diskutiert werden. Vielmehr soll nur ein kurzer Überblick über die Leistungsfähigkeit moderner verfügbarer Meßstationen gegeben werden. Von allen technischen Fragen werden nur diejenigen näher behandelt, die als kritisch und entscheidend für die erfolgreiche Durchführung der Experimente erscheinen und die persönlichen Erfahrungen des Autors widerspiegeln.

4.2 Ausgewählte Meßstationen und ihre Leistungsfähigkeit

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden am Speicherring DORIS (HASYLAB/DESY) durchgeführt. In seiner dritten Version dient der ursprünglich als Doppelspeicherring für Kollisionsexperimente am DESY gebaute Ring DORIS (Abb. 6) jetzt ausschließlich als eine positronenbetriebene Synchrotronstrahlquelle.

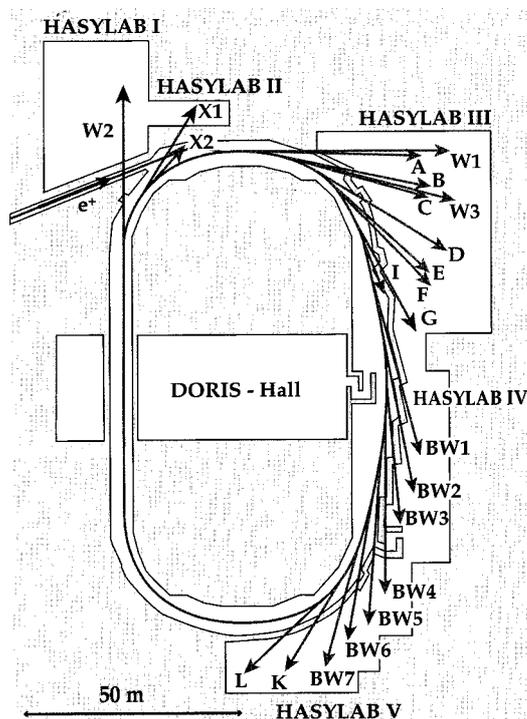


Abb. 6: Planschema des Speicherrings DORIS (ursprünglich *Double Ring Store*) und die Strahlausgänge.

Eine kurze Zusammenfassung der Strahlungsleistung von DORIS ist in Abb. 7 dargestellt.

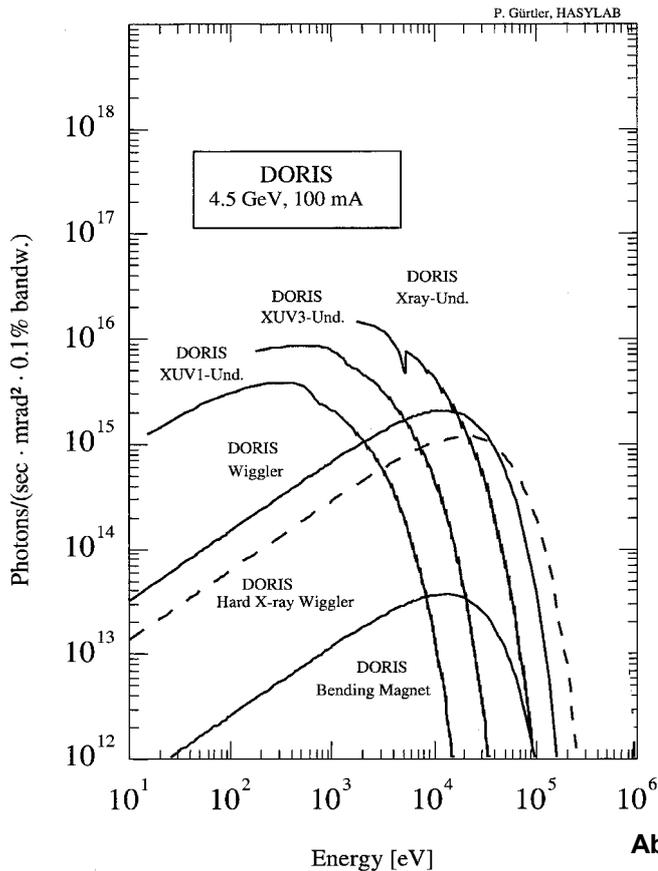


Abb. 7: Brillanz des Speicherrings DORIS /15/.

Die meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spektren wurden an der Station E4 am HASYLAB gemessen. Die Meßstation E4 (bzw. EXAFS II) ist für die Röntgenabsorptionsmessungen konstruiert und liefert hoch intensive fokussierte Röntgenstrahlung im Bereich von etwa 2,8-11 keV, erzeugt von einem *bending magnet*. Der experimentelle Aufbau der Meßstation ist in Abb. 8 dargestellt /15/.

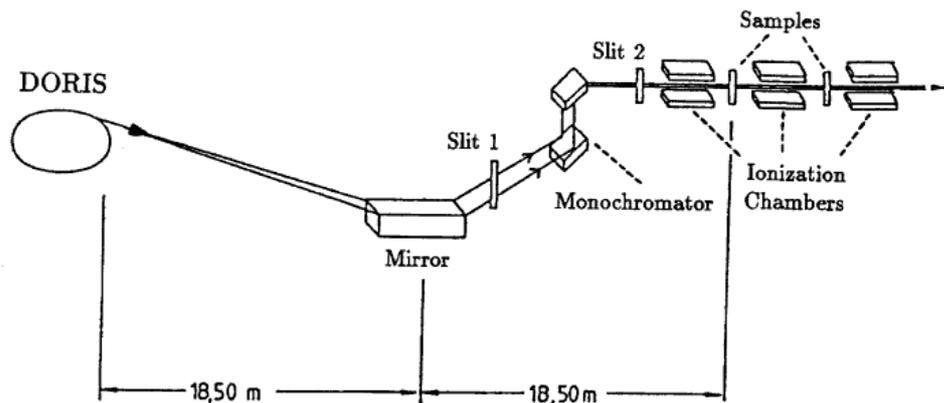


Abb. 8: Experimentelle Anordnung der Meßstation E4.

Das toroidale Spiegel sammelt $\sim 30\%$ der vertikalen Strahlkomponente und 4 mrad aus der horizontalen Strahlkomponente des *bending magnet* und fokussiert diese auf die Probe mit einem Abbildungsverhältnis von ~ 1 . Die Strahlung wird mit Hilfe von zwei durch einen Schrittantrieb positionierten Si (111) Kristalle monochromatisiert. Der erste Kristall ist wassergekühlt und wird fein justiert durch ein piezoelektrisches Element, das funktionell zu dem Stabilisierungssystem des Monochromators (MOSTAB) gehört.

Alle justierfähigen Komponenten (Spiegel, Monochromatoren, Spalte und Probenhalter) werden durch Schrittmotoren angetrieben und durch eine μ Vax III *software* gesteuert. Als Detektoren finden He, N₂, und Ar gefüllte Ionisationskammern Verwendung. Die Signale der Ionisationskammern werden stromverstärkt und auf die ADC (*analogical-digital converter*) der *readout*-Elektronik geschickt. Nach jedem Auslesen der ADC erteilt das Steuerungsprogramm den Befehl, zum nächsten Energiepunkt überzugehen. Der Druck in den Ionisationskammern kann im Bereich niedriger als Atmosphärendruck variiert werden (typische Werte betragen 10..1000 mbar). Der Strahlweg vom *bending magnet* bis zum Austrittsfenster ist evakuiert. Die Evakuierung des Probenraumes ist erwünscht, jedoch bei den Energien der K-Anregung ≥ 5 keV nicht unbedingt erforderlich.

Die wichtigen Arbeitsparameter der Station E4 können wie folgt zusammengefaßt werden /15/:

Photonenfluß auf der Probe	10^{10} Photon/s/mm ²
Fokusdimensionen auf der Probe, total	2x6 mm ²
Strahldurchmesser auf der Probe, FWHM	1,3x3 mm ²
Energieauflösung	$\leq 0,8$ eV bei 3,2 keV

Die Energieauflösung ist über die vertikale Divergenz der konvergenten Röntgenstrahlung durch das Braggsche Gesetz $2d \sin \alpha = n \frac{2\pi c \hbar}{E} = n \lambda$ bestimmt. Die Energieauflösung kann durch die vertikale Verengung der Spalte auf die Kosten der Intensität erhöht werden. Die geschätzte Energieauflösung bei 7 keV beträgt $\sim 1,5$ eV.

Einige Spektren wurden an der Meßstation A1.1 gemessen. A1.1 hat keinen Fokussierungsspiegel, erlaubt jedoch den Vier-Kristall-Modus des Monochromatorbetriebes und damit eine höhere Auflösung. Die damit verbundenen Intensitätsverluste erschweren jedoch eine weiterreichende Benutzung der Anlage.

4.3 Probenpräparation

Erfahrungsgemäß bedarf es für erfolgreiche Experimente bei den verfügbaren Photonenströmen der Messstationen von $\approx 10^{10}$ Photon/s/mm² und dem dynamischen Bereich der Detektorelektronik einer effektiven Probendicke von ≤ 20 μ m. Für die Herstellung von Einkristallproben stellt die Probenpräparation ein gewisses technologisches Problem dar. Das Problem ist relativ einfach lösbar im Falle der niederdimensionalen Schichtverbindungen, z. B. bei Titanchalkogeniden, V₂O₅, CuGeO₃. Wegen der schwachen Bindung zwischen den Schichten kann der Einkristall in ausreichend dünne Plättchen gespalten werden.

Falls eine solche Spaltung nicht möglich ist, können vier alternative Methoden der Probenabdünnung genutzt werden: die chemische Entfernung (Ätzen), die Elektrolyse, das Ionenätzen (Sputtern) und das mechanische Schleifen. Neben einigem technischen Aufwand kann die Herstellung handlicher, fester, ungestörter und reiner Probe mit den genannten drei Methoden problematisch sein. Eine optimale Lösung bietet die aus der Transmissionselektronenmikroskopie gut bekannte Technik des Dimpelns (*dimpling*). Das den Prozeß des Dimpelns erklärende Schema ist in Abb. 9 dargestellt.

Zu den wichtigen Vorteilen der Methode gehört die Herstellung einer relativ bruchfesten massiven Probe mit einer abgedünnten (≤ 20 μ m) Stelle (Spot). Die gewünschte Qualität der

geschliffenen Oberfläche kann je nach dem verwendeten Schleifmittel relativ problemlos erreicht werden.

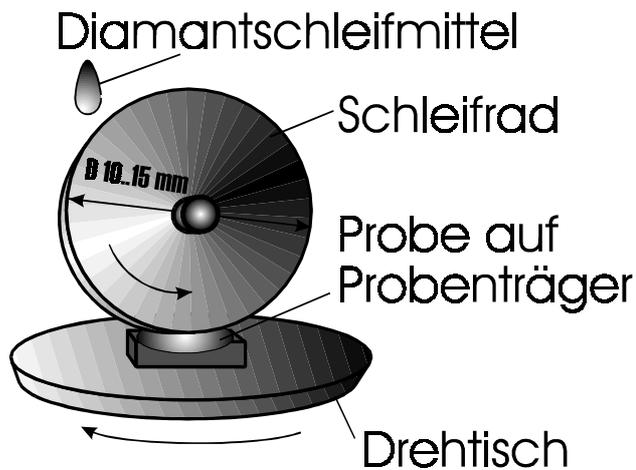


Abb. 9: Schematische Darstellung des Dimpelprozesses. Die Drehungsrichtung der Teile ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Probe ist auf den rotierenden Drehtisch aufgeklebt.

Die Probenpräparation wurde in den folgenden Schritten durchgeführt:

- Orientierung des Einkristalls an Hand der Lauediffraktion,
- Ausschneiden eines Plättchens der Dicke ~ 1 mm unter einer bestimmten Orientierung mit einer Drahtsäge,
- Planschleifen und -polieren des Kristallplättchens,
- Dimpeln des auf den Bleiprobenträger aufgeklebten Plättchens bis zu $20 \mu\text{m}$ Dicke,
- Reinigung der Probe und Prüfung der Orientierung sowie der Kristallqualität an Hand der Lauediffraktion.

Um eine wenig gestörte, polierte Oberfläche des gedimpelten Spots zu erzeugen, muß die Körnung der verwendeten Diamantpasten im Laufe der Bearbeitung von etwa $9 \mu\text{m}$ bis auf $1 \mu\text{m}$ reduziert werden.

4.4 Goniometer

Für die Positionierung der Probe auf bestimmte Winkelstellungen während der Messung wurde ein für diesen Zweck konstruiertes rechnergesteuertes Goniometer (im weiteren „Euler-Wiege“ genannt) verwendet. Die Konstruktion schließt hochpräzise gefertigte mechanische Teile ein sowie Elektromotoren zu ihrem Antrieb. Die Motoren werden mittels eines PC und spezieller Software gesteuert. Der Hauptvorteil dieses technisch aufwendigen Aufbaus ist die Möglichkeit der Steuerung ohne Unterbrechung des Synchrotronstrahlungsbetriebes. Die Genauigkeit der Winkelanstellung des Goniometers liegt im Bereich von $\sim 30'$. Jedoch können die Positionierungsfehler durch die Probenpräparation (beim Orientieren und Schneiden u. s. w.) bis zu ± 3 Grad betragen. Für Illustrationszwecke ist ein technisches Bild des Goniometers in Abb. 10 dargestellt.

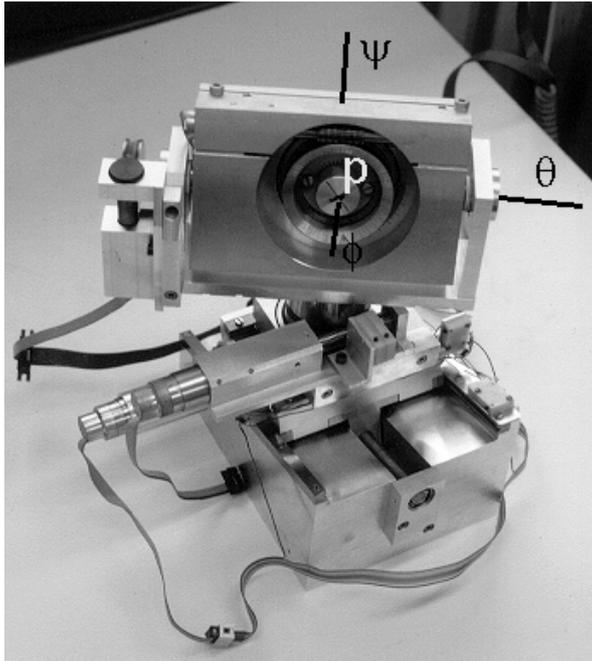


Abb. 10: Aufbau des Goniometers. Der Probenhalter ist durch den weißen Buchstaben „P“ markiert.

4.5 Optimierung der experimentellen Parameter

Die Charakteristik eines Detektors oder eines Verstärkers enthält typischerweise einen Relaxationsbereich für niedrige Intensitäten und einen Sättigungsbereich für hohe Intensitäten. Dazwischen liegt der sogenannte lineare Bereich, der meist als Arbeitsbereich genutzt wird. Zur Beschreibung des Betriebsregimes eines Röntgendetektors (Detektor und Verstärkereinheit) wird die Einwirkung in *Photonen/s* gemessen und die Auswirkung oder Reaktion in *A*. Die Reaktion ist offensichtlich die Stromstärke am Ausgang des Verstärkers bzw. am Eingang des ADC (Analog-Digital-Konverter). Die typische Charakteristik der Kette Detektor-Verstärker ist in Abb. 11 dargestellt.

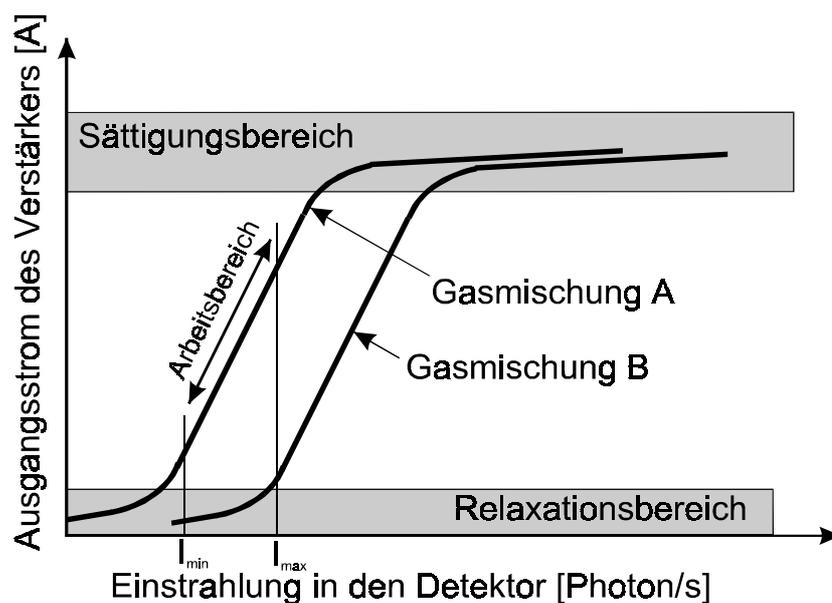


Abb. 11: Einwirkung-Reaktion-Charakteristik eines Röntgendetektorsystems.

Der Relaxationsbereich entsteht durch parasitäre Kapazitäten in der Detektor-Verstärker-Kette. Der Sättigungsbereich spiegelt eine physikalisch bedingte Grenze der Generation von Ladungsträgern wider. Eine Variation des partiellen Gasdrucks in der Ionisationskammer verschiebt die Charakteristik entlang der Abszissenachse (Abb. 11). Die Strahlungsintensität hinter der Probe beträgt bei μ_{\min} vor der Absorptionskante I_{\max} und bei μ_{\max} am Hauptabsorptionsmaximum I_{\min} . Durch eine Änderung des partiellen Gasdrucks in der Ionisationskammer wird der Arbeitsbereich auf die Gerade der Charakteristik in Abb. 11 eingestellt. Die Größe $\ln \frac{I_{\max}}{I_{\min}} = \ln(I_{\max}) - \ln(I_{\min}) = (\mu_{\max} - \mu_{\min})d$ ist der sogenannte Absorptionshub. Der Absorptionshub ist der effektiven Probendicke d proportional. Bei unakzeptabel dicken Proben kann der Absorptionshub so groß werden, daß der Intensitätsbereich $I_{\min}..I_{\max}$ den linearen Bereich der Charakteristik überschreitet. Ein Betrieb im nichtlinearen Bereich fälscht das Absorptionsspektrum. Damit ergibt sich eine Obergrenze für die maximale zulässige effektive Probendicke, die in den vorgehenden Kapiteln genannt wurde.

Der zweite Effekt, der bei großen effektiven Probendicken als kritisch erscheint, ist der sogenannte Dickeneffekt. Nach der Bragg-Relation $2d \sin \alpha = n\lambda$ läßt der Monochromator auch Strahlung höherer Ordnung der Wellenlänge durch. Die entsprechenden Energien liegen weit oberhalb der untersuchten K-Kante, und werden innerhalb eines K-Spektrums mit nahezu konstanter Stärke absorbiert. Bei starker Absorption der ersten Ordnung an der K-Kante wächst der relative Anteil der höheren Ordnungen, die die Probe transmittieren. Detektiert wird dabei eine verfälschte, und zwar reduzierte Absorption am K-Hauptmaximum, und damit eine nichtlineare Stauchung der K-Kantenabsorption. Dieser Effekt kann durch elektronisch gesteuerte Abweichung der Monochromatorkristalle mit einem Piezoelement von der vollständigen gegenseitigen Parallelität teilweise reduziert werden. Die Abweichung von der Parallelität unterdrückt die Intensität der höheren Ordnungen, reduziert jedoch auch die gesamte vom Monochromator gelieferte Intensität. Optimale Betriebsbedingungen verlangen auch hier wieder nach einer kleineren effektiven Probendicke oder nach einem größeren Photonenfluß.

Die aktive Probenfläche spielt im Gegenteil zur Dicke nur eine sekundäre Rolle, da die Intensität der Fläche proportional ist bzw. eine schwächere Abhängigkeit von der Fläche als von der Dicke hat.

4.6 Spektrenbearbeitung und Reproduzierbarkeit des Experimentes

Die Aufnahmebedingungen für die Spektren sind bei verschiedenen Probenstellungen generell unterschiedlich. Das Verkippen der Probe um verschiedene Winkel bedingt auch verschiedene effektive Probendicken und damit unterschiedliche Absorptionshübe. Der aktuelle Status des Speicherrings bestimmt wesentlich die Intensität der einfallenden Strahlung und die Größe des konstanten Untergrundes des Spektrums. Außerdem enthält jedes K-Spektrum einen monotonen energieabhängigen Untergrund, der sich aus den L-, M- und den weiteren Absorptionsausläufern zusammensetzt. Für die praktische Spektrenanalyse müssen alle von der L-, M- und weiteren Anregungen hervorgerufene Untergrundanteile entfernt werden. Wenn die Intensitäten innerhalb des linearen Bereiches des Detektors gemessen wurden, können die reinen K-Absorptionsanteile (nach Abzug der anderen Untergrundanteile) linear aufeinander normiert werden. Für die Normierung bedarf es eines Schnittpunktes, in welchem die Größe der Absorption verschiedener Spektren gleich ist.

Erfahrungsgemäß eignen sich für diesen Zweck beliebige Punkte der Spektralkurve im fernen EXAFS-Bereich, da bei den Energien weit oberhalb der Absorptionskante winkelabhängige Effekte weitgehend verschwinden.

Für die Extrapolation der L-, M- Ausläufer wurde die empirische Funktion nach Victoreen $f(E) = a / E^4 + b / E^3 + c$ vorgeschlagen. Hierbei sind a , b , c die Anpassungsparameter. Die experimentellen Ergebnisse und ihre Auswertung zeigen eine völlig ausreichende Anwendbarkeit dieser Funktion. Da die Streueffekte einen relativ breiten Energiebereich im EXAFS-Bereich einnehmen, ist es günstiger, die Anpassung der Untergrundfunktion im Bereich vor der Absorptionskante durchzuführen. Diese Vorgehensweise ist in Abb. 12 illustriert.

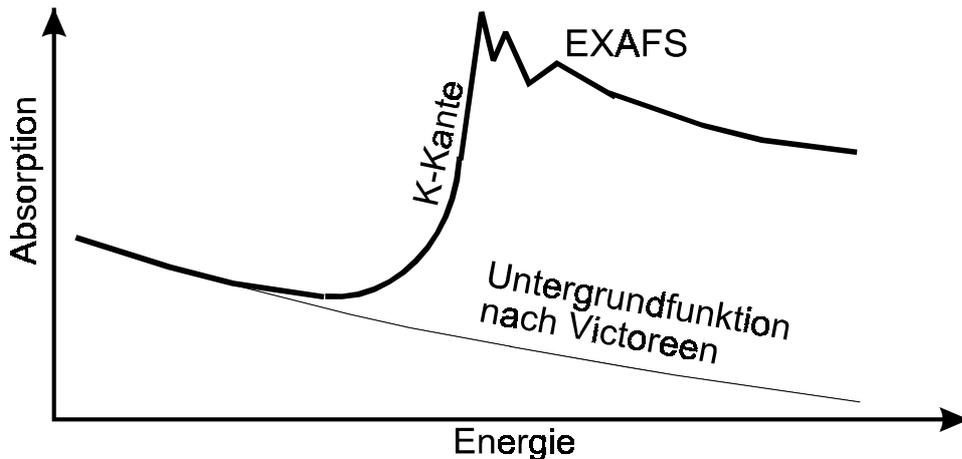


Abb. 12: Anpassung des Untergrundes.

Nachdem die Anpassung des Untergrundes erfolgt ist, wird dieser vom experimentellen Spektrum abgezogen. Der Abzug entfernt automatisch alle konstanten Untergrundanteile und liefert als Ergebnis die reine K-Absorption. Danach sind die Spektren linear zu skalieren, so daß sie weit oberhalb der K-Kante zusammenfallen. Der Untergrundabzug ist eine notwendige Operation, die für die Konsistenz der aufgelösten partiellen Komponenten sehr kritisch ist.

In dieser Weise vorbereitete Spektren, die für äquivalente Probenstellungen aufgenommen wurden, müssen gleich sein. Dieser Umstand gestattet eine objektive Prüfung der Reproduzierbarkeit von Spektren. Erfahrungsgemäß wurde festgestellt, daß bei optimalen experimentellen Bedingungen die statistische Streubreite der Absorption für 10 registrierte Spektren um $\pm 1\%$ liegt.

5 Untersuchungen an den Titandichalkogeniden TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2

5.1 Übersicht

Die Titandichalkogenide TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 sind von aktuellem Interesse als Kathodenmaterialien von Batterien, die auf dem Li^+ -Transport basieren. Li^+ -Ionen können in die Lücken zwischen den Ch-Ti-Ch-Schichten interkaliert werden (Ch = Chalkogen). Die Schichten sind durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander gebunden, wobei die Bindung innerhalb der Schichten sehr stark ist.

Die Titandichalkogenide sind relativ gut erforscht /16-24/, und die Analyse der winkelabhängigen K-XANES bringt wahrscheinlich keinen wesentlichen qualitativen Fortschritt mehr auf diesem Gebiet der Forschung. Da die Titandichalkogenide jedoch eine relativ einfache Kristallstruktur besitzen und eine sehr einfache Probenpräparation ermöglichen, sind sie gute Modellsubstanzen, um die beschriebene Methode der XANES-Analyse zu testen. Außerdem wurde das Vormaximum in der Ti K-XANES von TiS_2 mit Hilfe einfacher winkelabhängiger Ti K-XANES-Aufnahmen und einfacher RS-MS-Clusterrechnungen /16/ als eine dipolerlaubte d-artige Struktur interpretiert. Die Problematik der Natur des Vormaximums fordert aber eine gründliche experimentelle Analyse. In /18/ wurden ähnliche Schlußfolgerungen getroffen, und zwar aufgrund sehr überzeugender RS-MS-Clusterrechnungen. Andere Untersuchungen an Titandichalkogeniden konzentrieren sich im Bereich der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf TiS_2 /17/ und die Interkalate Li_xTiS_2 /19/. Untersuchungen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wurden veröffentlicht für TiSe_2 /20/ und TiTe_2 /21/. Die Unterschiede zwischen der Elektronenstruktur von TiS_2 und TiSe_2 wurden in /22/ theoretisch untersucht. Obwohl die Interpretation der Ti K-XANES von TiS_2 nach /16/ und /18/ als abgeschlossen betrachtet werden kann, fehlt es diesen Ergebnissen an eindeutiger experimenteller Bestätigung. Auch sollte ein Vergleich der experimentell aufgelösten K-XANES von TiS_2 , TiSe_2 und TiTe_2 nützlich sein.

Neben einem ersten Test der Methode hat die hier angegebene Analyse der winkelabhängigen Ti K-XANES die folgenden Aufgaben:

- die Natur des Vormaximums experimentell zu bestimmen,
- alle d-artigen Komponenten in den Ti K-XANES zu identifizieren,
- theoretische RS-MS-Clusterrechnungen zu prüfen,
- die orbitalaufgelösten Ti K-XANES von TiS_2 , TiSe_2 und TiTe_2 zu vergleichen.

5.2 Kristallstruktur und experimentelle Anordnung

Die Titandichalkogenide TiS_2 , TiSe_2 , und TiTe_2 haben eine Schichtstruktur mit der Raumgruppensymmetrie $D_{3d}^3\text{-H}\bar{3}1m$ /25/, bestehend aus Chalkogen-Titan-Chalkogen-Sandwichen. Jede Schicht wird von einem zweidimensionalen hexagonalen Ti-Untergitter mit zwei von beiden Seiten anliegenden hexagonalen Ch-Untergittern gebildet. Eine schematische Darstellung der Ti-Koordination, sowie der experimentellen Anordnung ist in Abb. 13 dargestellt. Das vordere Dreieck repräsentiert die Ebene des ersten zweidimensionalen Ch-Untergitters, das Dreieck hinten die Ebene des zweiten zweidimensionalen Ch-Untergitters. Die Achsen x, y des Koordinatensystems für die Orbitalfunktionen liegen in der Ebene des zweidimensionalen Ti-Untergitters, d. h. in der Schichtebene. Die Achse z steht senkrecht zu

den Schichtebenen. Das Koordinatensystem ist mit der Probe fest verbunden und unterliegt allen Winkeldrehungen.

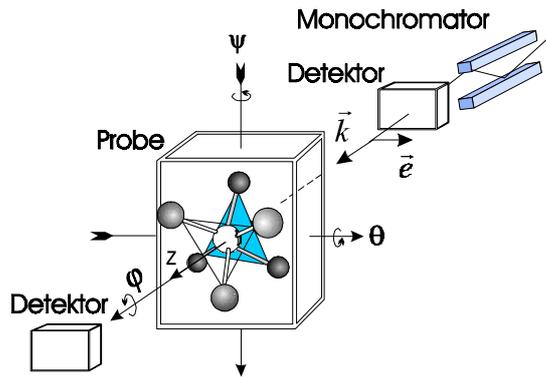
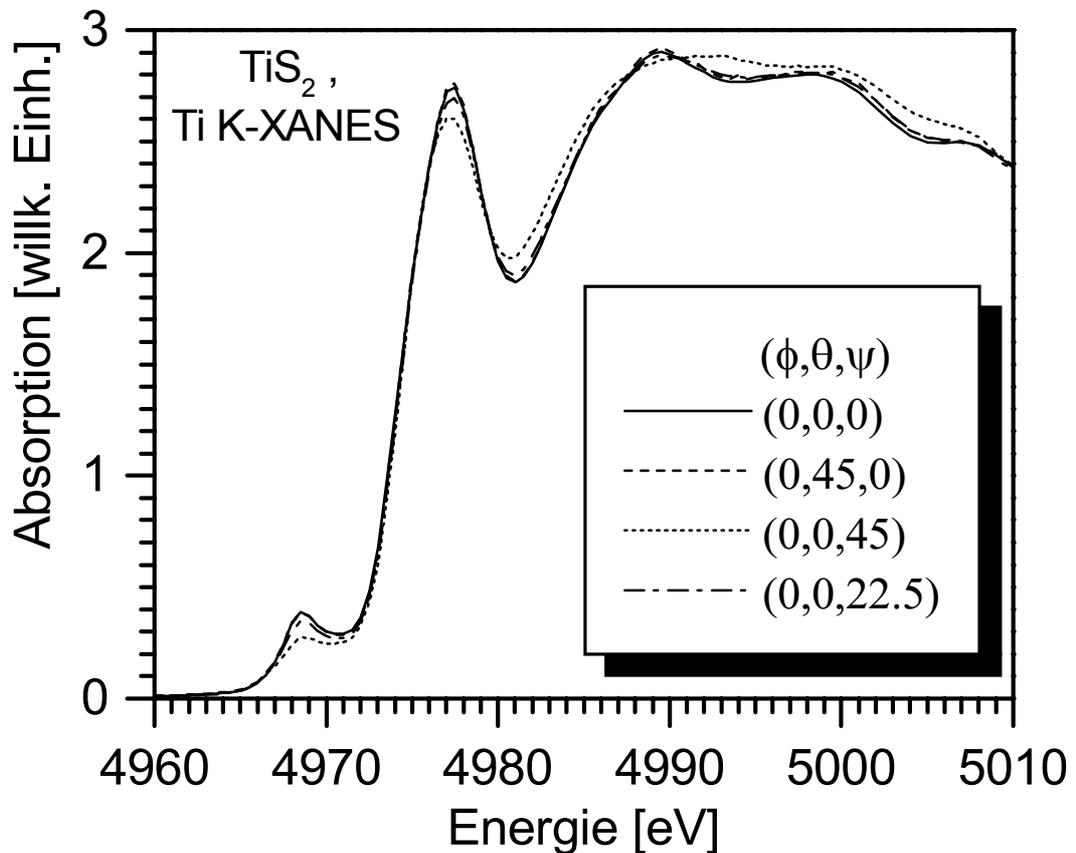


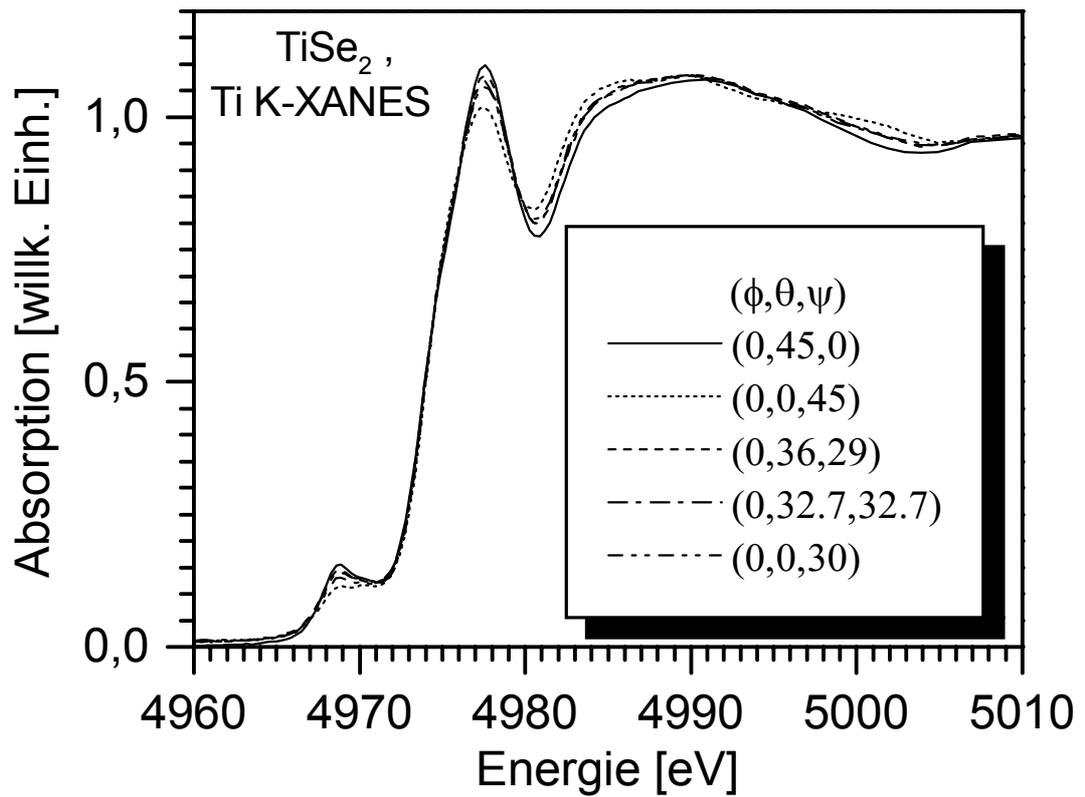
Abb. 13: Schema der experimentellen Anordnung und der Ti-Koordination in den Titandichalkogeniden. Die helle Kugel in der quaderförmig dargestellten Probe stellt das Ti-Atom dar. Die Probe ist im vorliegenden Fall so orientiert, daß die kristallographische z-Achse entlang der \vec{k} -Richtung verläuft, bzw. die Schichtebene senkrecht zur \vec{k} -Richtung steht.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

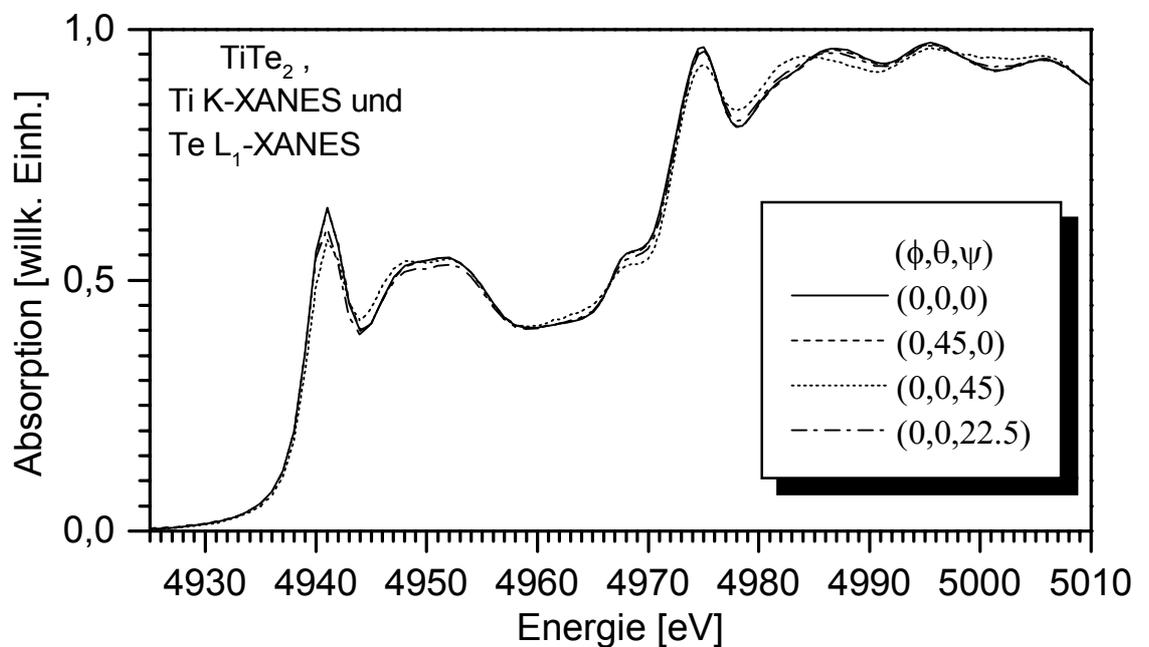
Als Proben dienen die von einem massiven Einzelkristall abgespaltenen Plättchen von etwa $2 \times 2 \times 0,02 \text{ mm}^3$ Abmessung. Die an der Meßstation E4 winkelabhängig aufgenommenen Ti K-XANES-Spektren sind in Abb. 14 dargestellt. Die Spektren wurden nach Untergrundabzug linear normiert. Die Energiekalibrierung erfolgte durch simultane Ti K-XANES-Aufnahmen an einer reinen Ti-Folie. Die energetische Lage der K-XANES-Strukturen des metallischen Ti liegt tabelliert vor /26/.



a)



b)



c)

Abb. 14: Experimentelle Ti K-XANES-Spektren von a) TiS₂, b) TiSe₂, c) TiTe₂. Die Te L₁-Linie von TiTe₂ liegt ca 35 eV vor der Ti K-Kante bei etwa 4938 eV und ist in Abb. 14 c) vollständig dargestellt.

Die jedem Spektrum in Abb. 14 zugeordneten Zahlentripel kennzeichnen die jeweilige Winkelstellung der Probe während der Aufnahme. Die Position der Probe ist nach der Eulerschen Formel $\vec{x}' = \hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi}\vec{x}$ bestimmt, wobei $\hat{\Psi}$, $\hat{\Theta}$, $\hat{\Phi}$ die Operatoren der dreidimensionalen Drehungen um die Eulerschen Winkel ψ , θ , φ darstellen. Die gemeinsame Anfangsposition (0,0,0) der Proben ist durch die parallel zur z-Achse stehende Strahlrichtung charakterisiert, wie es in Abb. 13 dargestellt ist. Die Orientierung der Proben bezüglich der xy-Ebene ist im vorliegenden Fall ohne Bedeutung, da Probendrehungen in dieser Ebene keine winkelabhängigen Effekte hervorrufen. Die Orbitale p_x und p_y sind entartet. Die winkelabhängigen Gewichtungsfaktoren für alle verwendeten Probenstellungen berechnen sich nach den Formeln (31), (37) und sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Winkelabhängige Gewichtungsfaktoren für verschiedene Probenstellungen bei der Messung der K-XANES von TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 .

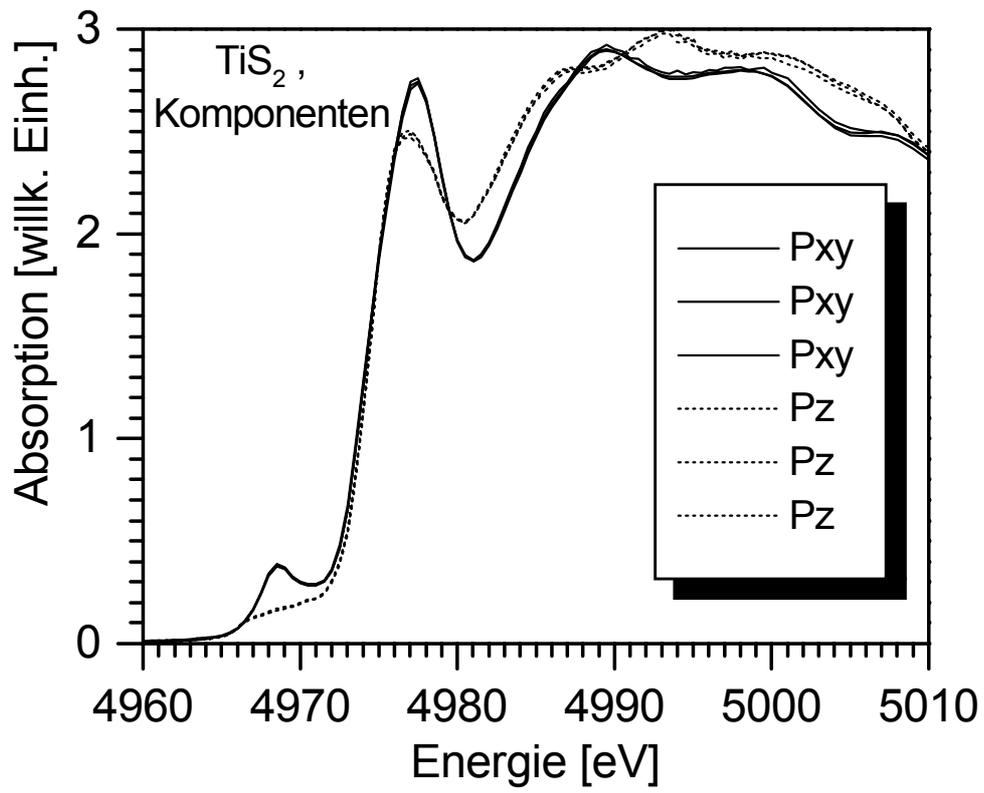
Probenstellungen, (φ, θ, ψ) in Grad	$p_{x,y}$	p_z	$d_{xz,yz}$	d_{xy,x^2-y^2}	d_{z^2}
(0, 0, 0)	1	0	1	0	0
(0, 45, 0)	1	0	0,5	0,5	0
(0, 0, 45)	0,5	0,5	0	0,25	0,75
(0, 0, 22.5)	0,854	0,146	0,5	0,125	0,375
(0, 36, 29)	0,846	0,154	0,346	0,423	0,231
(0, 32.7, 32.7)	0,793	0,207	0,294	0,396	0,310
(0, 0, 30)	0,75	0,25	0,25	0,188	0,562

Die Entartung der Zustände in einem hexagonalen Kristallfeld ist in Tabelle 1 schon berücksichtigt worden. Sie kann den Charaktertabellen für verschiedene Feldsymmetrien entnommen werden /12, 13/.

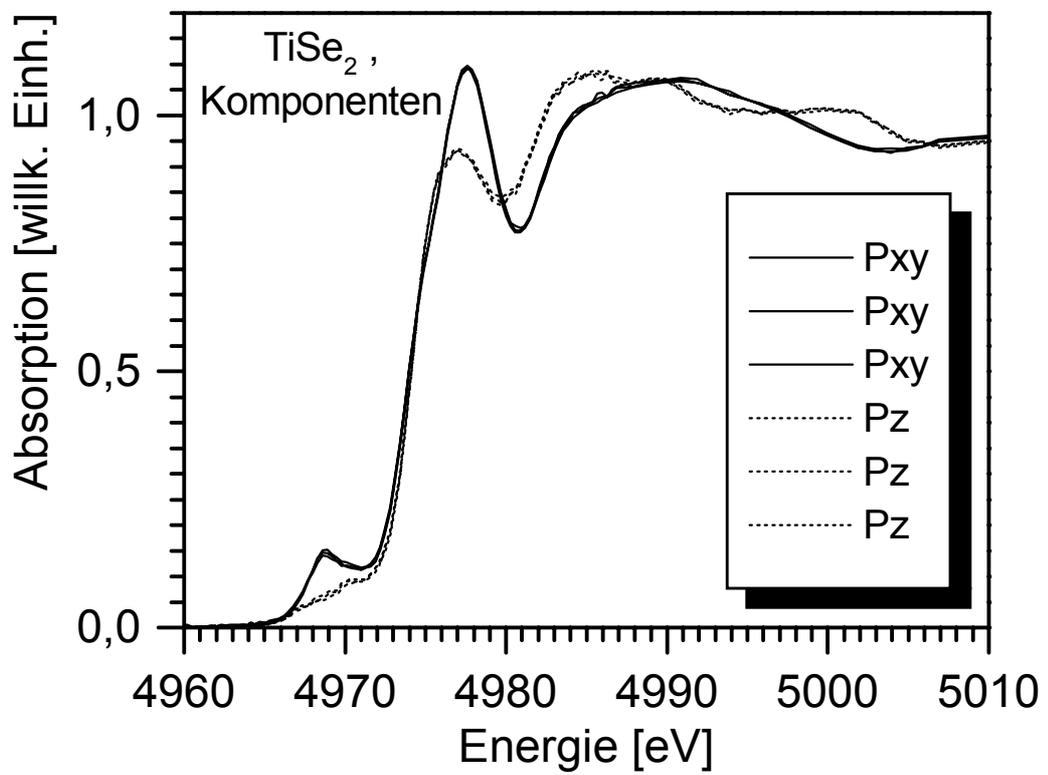
Da die gleichzeitige Zerlegung der Spektren in Dipol- und Quadrupolkomponenten nicht möglich ist, wird im nächsten Schritt eine Zerlegung unter Vernachlässigung der Quadrupolkomponenten durchgeführt. Diese Möglichkeit folgt aus einem Vergleich der Spektren bei den Winkelstellungen (0, 0, 0) und (0, 45, 0) z. B., und der theoretischen Gewichtungsfaktoren. Die Spektralkurven sind bei diesen Winkelstellungen nahezu identisch, obwohl die Gewichtungsfaktoren für die d-artigen Komponenten unterschiedlich sind (Tabelle 1). Das bedeutet, daß d-artige Anteile praktisch nicht zur Absorption beitragen.

Eine Invertierung des Systems 3x3, gebildet aus den Zeilen (38) (siehe auch Anhang V) unter Vernachlässigung der Quadrupolterme für verschiedene, jeweils dreifache Sätze von Spektren, ergibt die in Abb. 15 dargestellten konsistenten Lösungen. Die Winkelabhängigkeit verschiedener Übergänge ist unterschiedlich. Die Dipolabsorption folgt dem Winkelgesetz $I_D(\alpha) \propto a + \cos^2 \alpha$ und die Quadrupolabsorption dem Winkelgesetz $I_Q(\alpha) \propto b + \cos^2 2\alpha$.

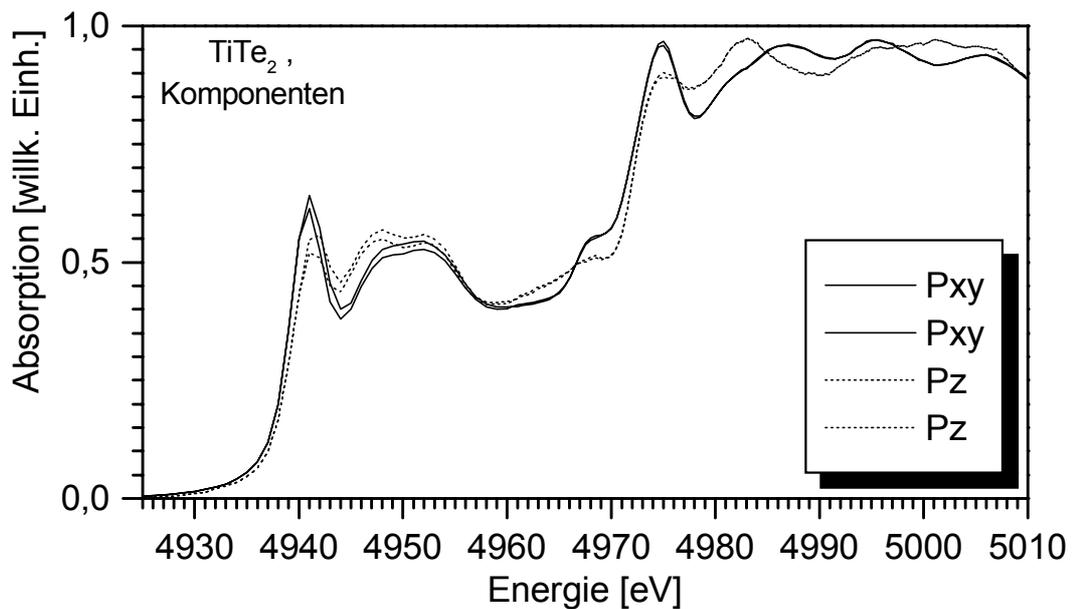
Die winkelabhängige Ti K-XANES folgt ausschließlich dem Winkelgesetz der Dipolabsorption und enthält damit nur p-artige Beiträge. Diese Schlussfolgerung entsteht wegen der ununterbrochenen Konsistenz zwischen den äquivalenten p-artigen partiellen Komponenten verschiedener Zustandssymmetrie in Abb. 15, die unter Vernachlässigung der Quadrupolterme aus verschiedenen Sätzen von Spektren aufgelöst wurden.



a)



b)



c)

Abb. 15: Experimentelle Ti K-XANES von a) TiS_2 , b) TiSe_2 und c) TiTe_2 , zerlegt in die p-artigen partiellen Komponenten. In c) sind auch die p-artigen partiellen Komponenten der Te L_1 -XANES gezeigt (im Energiebereich 4925..4965 eV). Die mit gleicher Linienart gezeichneten Kurven sind aus verschiedenen Spektrensätzen gewonnen, jedoch äquivalent. Diese Kurven entsprechen den p-artigen partiellen Komponenten bestimmter Zustandssymmetrie und sind miteinander konsistent.

5.4 Interpretation der Spektren und Diskussion

Die in Abb. 15 mit gleicher Linienart gezeichneten Kurven sind aus verschiedenen Spektrensätzen von verschiedenen Probenstellungen gewonnen und stellen die äquivalenten aufgelösten partiellen Komponenten dar.

Die Te L_1 -Absorption resultiert aus Te $2s \rightarrow p$ Übergängen. Die dreizählige Umgebung der Te-Atome bewirkt die gleiche Winkelabhängigkeit wie die der Ti-Atome und erlaubt eine gleichzeitige Zerlegung der beiden Ti K- und Te L_1 -Kanten.

Die sehr geringen Unterschiede zwischen den äquivalenten Kurven demonstrieren die erreichte Konsistenz der Zerlegungen (siehe Kapitel 3.3). Die Konsistenz ist offensichtlich sehr gut und in keinem Energiebereich gestört. Da die d-artigen Anteile bei der Zerlegung vernachlässigt wurden, bedeutet die gute Konsistenz im Bereich der Vorkantenabsorption, daß sie in den Spektren sehr klein sind (zumindest nicht größer sind als die experimentellen Genauigkeitsgrenzen).

Eine wichtige Schlußfolgerung hieraus ist, daß das Vormaximum weitestgehend von p-artigen Zustandsdichten gebildet wird. Da bei rein ionischer Bindung das Ti-Ion die Konfiguration $[\text{Ar}]d^0$ hätte, sollten die d-Orbitale im TiCh_2 fast leer sein. Unter diesen Umständen bedeutet der Mangel von d-Beiträgen in den Spektren eine niedrige radiale $1s \rightarrow 3d$ Übergangswahrscheinlichkeit, die auf eine Delokalisierung von d-Elektronen zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung offenbart eine weitgehende Systematik der

Elektronenstruktur in den Übergangsmetallverbindungen verschiedener Ordnungszahl (siehe nächste Kapitel).

Die drei Titandichalkogenide zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf der partiellen Komponenten. Es existiert offensichtlich eine Korrelation zwischen den XANES-Spektren dieser Verbindungen, und qualitative Schlußfolgerungen gelten für die Spektren der drei Verbindungen gleichermaßen.

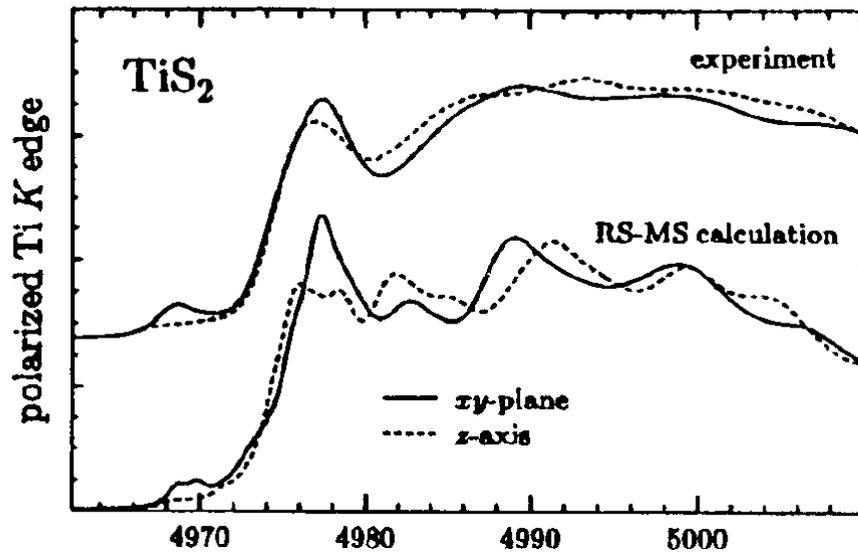
Zum Verständnis der die Elektronenstruktur bestimmenden Mechanismen ist vor allem eine vollständige Interpretation des Vormaximums notwendig. Mit Hilfe von Bandrechnungen im Rahmen des TB-LMTO (*tight-binding linear muffin-tin orbital*)-Modells wurden die relativen Energielagen der durch das Kristallfeld aufgespaltenen p- und d-artigen Zustände von Wu u. a. bestimmt /18/. Wegen einer Mischung von Ti 4p- mit Ti 3d-Zuständen benachbarter Ti-Koordinationsschalen entstehen schwache p-DOS-Anteile bei den Energien der d-DOS /18/. Diese p-artigen DOS-Anteile erzeugen das Vormaximum der Ti K-XANES-Spektren von TiCh_2 , obwohl keine Quadrupolübergänge $1s \rightarrow 3d$ im üblichen Sinn in den Spektren zu sehen sind. Die das Vormaximum erzeugenden $1s \rightarrow p$ -Übergänge werden oft „dipol-erlaubte d-Anteile“ genannt (z. B. Antonangeli u. a. /16/). Obwohl solche Bezeichnungen etwa mißverständlich sind, haben sie jedoch ihren Sinn, da in einem p-d-Superpositionszustand p- oder d-artige Anteile nicht unterscheidbar sind. Die Unterteilung in p- und d-artige Zustände kann nur durch eine Projizierung erfolgen, welche aber den möglichen Superpositionszustand zerstört. Anderes formuliert, kann die p-d-Mischungswolke eine gleichzeitig p- und d-artige Natur zeigen.

Die Interpretation des Vormaximums durch eine p-d-Mischung von Orbitalen der Ti-Ionen in benachbarten Koordinationsschalen, wie sie in den Arbeiten /16, 18/ gegeben wird, erscheint überzeugend. Diese Interpretation erlaubt auch eine qualitative Analyse der Austauschwechselwirkung zwischen den Ti-Ionen. Da die kürzesten Ti-Ti-Abstände innerhalb einer Ti-Schicht liegen, ist es sehr verständlich, den großen Vorpeak bei 4968,5 eV als $p_{x,y}$ -Komponente zu betrachten (Abb. 15), die von den in der xy -Schichtebene liegenden $p_{x,y}$ -Orbitalen herrührt. Gleichzeitig fehlt der Vorpeak für die p_z -Komponente, was für eine verschwindende p-d-Austauschwechselwirkung zwischen den Ti-Ionen in benachbarten Schichten sprechen kann (die z -Achse steht senkrecht zu der Schichtebene). Die Situation scheint anders für TiSe_2 zu sein, wo in Abb. 15 b) ein kleiner Peak bei 4970,5 eV für die Existenz einer p_z -Mischkomponente spricht. Damit kann für TiSe_2 eine schwache Austauschwechselwirkung zwischen den Ti-Schichten vermutet werden. Eine solche Wechselwirkung würde beim Interkalieren den Li^+ -Transport zwischen den Schichten erschweren. Allerdings liegt die Peakamplitude bei 4970,5 eV schon an der Grenze des experimentellen Auflösungsvermögens, so daß keine sichere Aussage getroffen werden kann. Im Falle des TiTe_2 wäre eine solche Aussage über das p_z -Vormaximum zu spekulativ wegen der teilweisen Überlagerung durch die Te L_1 -XANES.

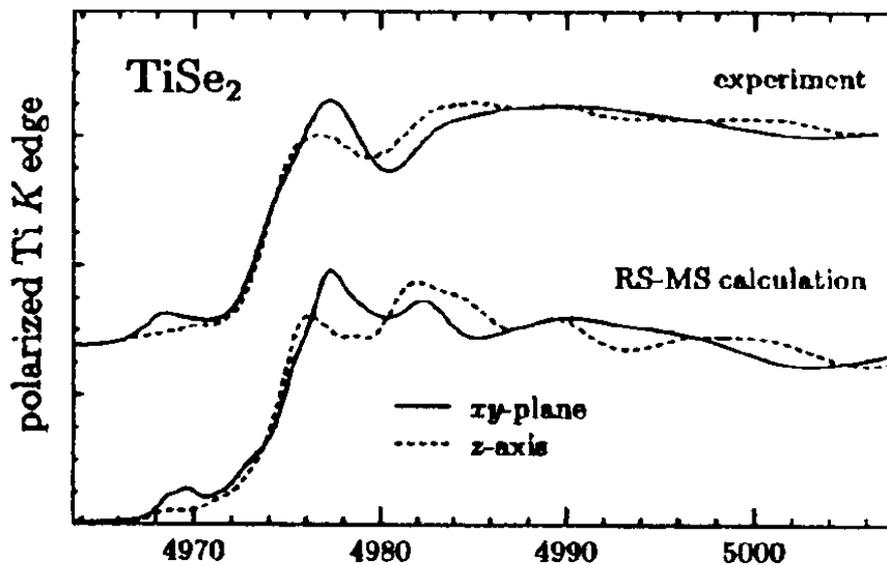
Zur Begründung der oben gezogenen Schlußfolgerungen sind in Abb. 16 die berechneten Ti K-XANES-Komponenten und eine Mittelung von experimentell aufgelösten äquivalenten partiellen Komponenten dargestellt. Die XANES für TiTe_2 ist in zwei Energiebereichen dargestellt, von denen einer nur die Ti K-Kante in Abb. 16 c) enthält und der andere zusätzlich auch die Te L_1 -Kante in Abb. 16 d).

Die theoretische Rechnungen für die Ti-Kante wurden an einem 135-atomigen und für die Te-Kante an einem 138-atomigen Cluster mit der RS-MS-Methode unter Verwendung eines klassischen *Muffin-tin*-Potentials durchgeführt. Der größte berücksichtigte Drehimpuls bei der Streuung an einem Platz ist $L_{\max} = 4$. Der X_α -exchange-Parameter wurde zu $\alpha=2/3$

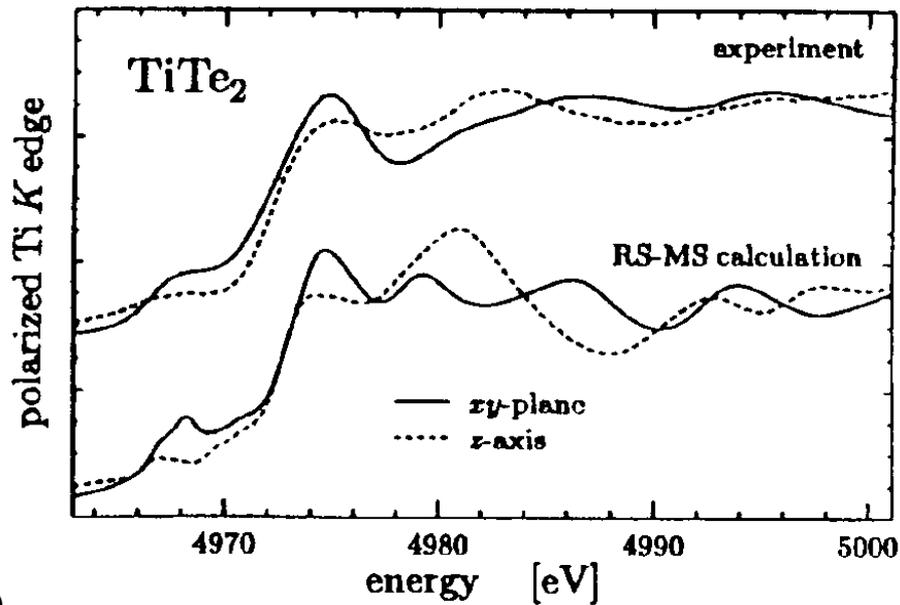
angesetzt, und die Wirkung des Rumpfloches innerhalb der *screened and relaxed* - Näherung berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen aber, daß der Einfluß des Rumpfloches für die Halbmetalle (*semi-metals*) TiCh_2 sehr gering ist. Die berechneten XANES wurden durch eine Lorentzkurve mit der energieabhängigen Halbwertsbreite $w = w_0 + 0,1(E - E_F)$ verbreitert. Der Anteil w_0 berücksichtigt die Lebensdauererweiterung des Rumpfloches (0,94 eV für die Ti K-Kante und 3,32 eV für die Te L_1 -Kante). Der zusätzliche energieabhängige Verbreiterungsterm berücksichtigt die Energieverluste eines gestreuten Photoelektrons mit der Energie $E/24$.



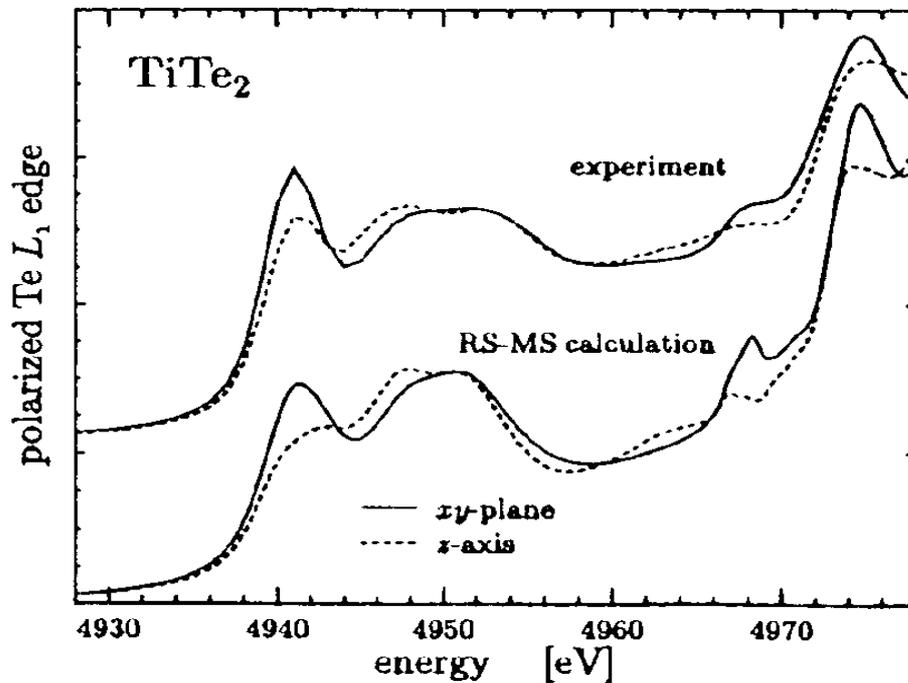
a)



b)



c)



d)

Abb. 16: Experimentelle und theoretische Ti K-XANES von a) TiS_2 , b) TiSe_2 , c) TiTe_2 , sowie d) Te L_1 -XANES und Ti K-XANES von TiTe_2 im Vergleich. Die zerlegten experimentellen Spektren sind als Mittelwerte jeder Gruppe aus Abb. 15 entnommen. Die RS-MS-Rechnungen sind für einen 135-atomigen Cluster durchgeführt und durch eine Lorentzkurve mit einer energieabhängigen Halbwertsbreite verbreitert (aus /24/).

Die Untersuchungen an TiCh_2 demonstrieren grundsätzlich die Anwendbarkeit des Einelektronenmodells für die experimentelle und die theoretische Analyse von Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle niedriger Ordnungszahl. Dabei wurden keine Anomalien gefunden, die an der Objektivität der Komponentenauflösung zweifeln lassen.

Eine ausführlichere Beschreibung des Verfahrens an Titandichalkogeniden, einschließlich der Konstruktion des *muffin-tin*-Potentials, sowie eine Analyse der lokalen Zustandsdichten auf der Anionenseite und Bandrechnungen an TiS_2 sind in /23/ und /24/ zu finden.

6 Untersuchungen an V_2O_5

6.1 Übersicht

Beim Übergang zu 3d-Metallverbindungen mit höherer Ordnungszahl steigen i. allg. die dielektrischen Eigenschaften dieser Substanzen. Dabei spielt die Elektronenabstoßungsenergie eine immer größere Rolle. Die Abstoßung der lokalisierten Elektronen beeinflusst die Abschirmungsbedingungen stark und begrenzt die Anwendbarkeit der Einelektronennäherung. Für die V_2O_5 -Schichtstruktur mit einer niedrigen Punktsymmetrie der Ionenplätze können die *non-muffin-tin* Effekte sowie die ausgewählten Parameter des selbstkonsistenten Feldes kritisch werden. Deshalb werden die aus der Zerlegung der experimentellen K-XANES erhaltenen partiellen Komponenten mit detaillierten RS-MS-Rechnungen im Rahmen eines Einteilchenmodells verglichen.

V_2O_5 existiert in zwei Formen, als Kristall und als Gel. Es zeigt im Gegensatz zu seinen Nachbarn VO_2 oder V_2O_3 keinen Metall-Isolator-Übergang, obwohl diese eine dem V_2O_5 vergleichbare V-Koordination besitzen, und es wird als Halbleiter eingeordnet. Das V_2O_5 besitzt eine Vielzahl von technisch nutzbaren Eigenschaften, die bei der Herstellung von Katalysatoren, Festkörperbatterien, Solarzellen und Schaltelementen Anwendung finden /27/. Zu den Besonderheiten zählt eine stark anisotrope Leitfähigkeit in kristallinem V_2O_5 , die mit den Sauerstoffketten in der Schichtebene verbunden ist. Das stoichiometrische Interkalationssystem α' - NaV_2O_5 zeigt einen *spin-Peierls*-Übergang bei $T_{SP}=33,5$ K /28/.

Als eine der ersten XANES-Untersuchungen an Vanadiumverbindungen kann die Arbeit von Wong u. a. /29/ erwähnt werden mit nicht winkelabhängigen V K-Spektren für verschiedene V-Koordinationen. Winkelabhängige Messungen der V K-Kanten von V_2O_5 wurden zuerst von Cherkashenko u. a. veröffentlicht /30/. Die früheren V K-XANES-Rechnungen /31-34/ gaben die Besonderheiten der winkelabhängigen Spektren grob wieder, hatten jedoch auch einige technische Mängel, wie z. B. eine nicht hinreichende Clustergröße. Poumellec u. a. /35/ haben die experimentellen winkelabhängigen V K-Spektren von V_2O_5 in der Kristall- und der Gel-Form, sowie von $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ Gel miteinander verglichen. Dabei wurde gezeigt, daß im Falle, daß der Polarisationsvektor der Röntgenstrahlung in der V-O-Schichtebene liegt, das Vormaximum der K-Kante teilweise durch Quadrupolübergänge gebildet wird. Der Hauptanteil des Vormaximums hat, wie im Falle des $TiCl_2$, eine p-artige Natur und spiegelt die p-d-Mischung wider, die bei einer Verzerrung der vollständigen oktaedrischen Symmetrie O_h am V-Platz entsteht. Obwohl diese Schlußfolgerung theoretisch gut begründbar ist, wurden bisher keine zuverlässigen experimentellen Beweise für den Fall des V_2O_5 in der Literatur berichtet. Eine neuere Untersuchung der winkelabhängigen V K-Kante von $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ Gel /36/ enthält schon eine weitgehende Richtungsanalyse. Die Diskussion über die Rolle der Symmetrieverzerrung in der Ausbildung des Vormaximums bleibt aber noch aktuell. Zu Beantwortung der offenen Fragen ist damit notwendig:

- alle d-artigen Komponenten in der V K-XANES experimentell zu identifizieren,
- die Natur des Vormaximums experimentell zu bestimmen.

6.2 Kristallstruktur und experimentelle Anordnung

Vanadiumpentoxid V_2O_5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe D_{2h}^{13} -Pmmn mit den Gitterkonstanten $a=11,512 \text{ \AA}$, $b=3,564 \text{ \AA}$, $c=4,368 \text{ \AA}$. Die Koordination des V-Atoms bildet eine stark verzerrte Bipyramide mit drei Typen von Sauerstoffatomen, wie in Abb. 17 a), b), c) dargestellt. Die Sauerstoffatome, die in der Schichtebene ab Zick-Zack-Ketten bilden, werden in der Literatur *chain oxygens* genannt. Die Sauerstoffatome, die auf den Spitzen der Bipyramide liegen, sind die *vanadyl oxygens* und die, die zwischen den Ketten liegen, die *bridge oxygens*. Die *chain-* und *bridge-*Atome liegen nicht exakt in einer ab -Ebene. In Abb. 17 c) sind die kürzesten Atomabstände in der V-Koordination angegeben.

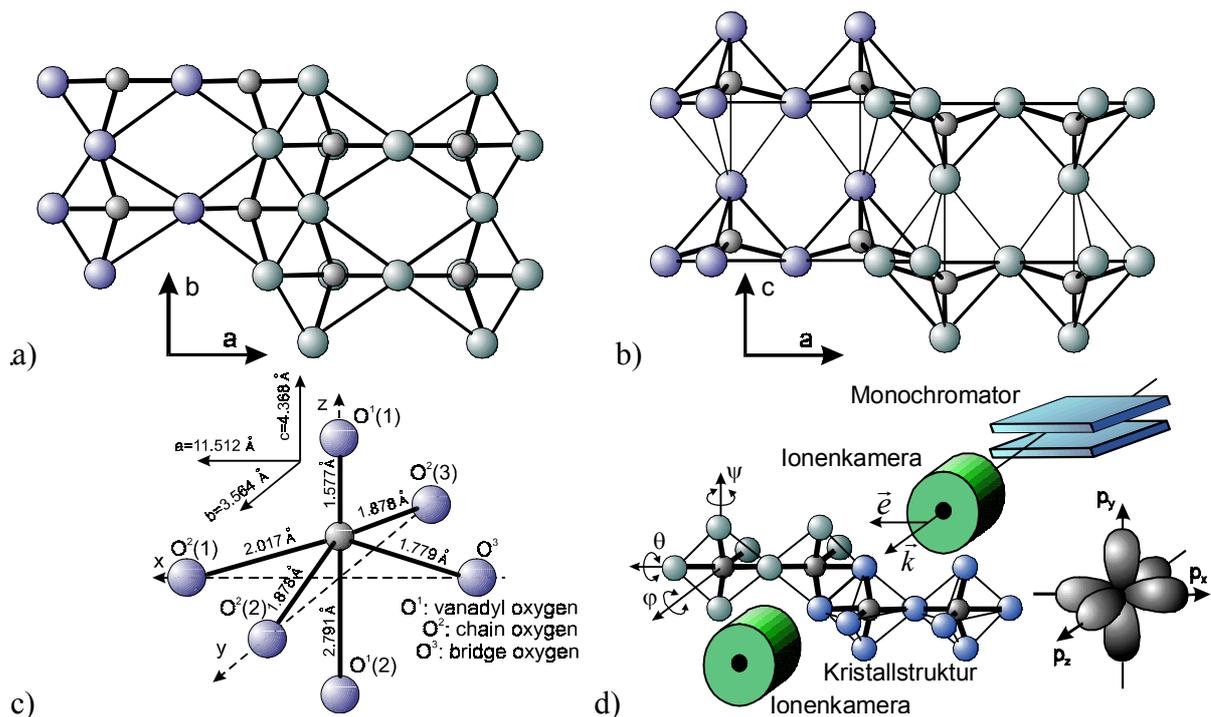


Abb. 17: Schematische Kristallstruktur von V_2O_5 a) in ab -Projektion, b) in ac -Projektion, c) dargestellt durch die Umgebung (Koordination) des Vanadiumatoms; d) die experimentelle Anordnung in der Anfangsposition der Probe. Die Vanadiumatome werden durch die kleineren Kugeln dargestellt.

Jedes Spektrum ist durch die drei Winkel der Probenstellung (φ, θ, ψ) charakterisiert. Die Position der Probe wird durch Drehungen um die drei Eulerschen Achsen nach der Formel $\vec{x}' = \hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi}\vec{x}$ bestimmt. Die gemeinsame Anfangsposition, d.h. die Winkelposition $(0,0,0)$, enthält den Wellenvektor \vec{k} parallel zur Kristallachse c und den Polarisationsvektor \vec{e} parallel zur Kristallachse a , wie in Abb. 17 d) dargestellt.

Als Probe diente ein von einem massiven Einkristall abgespaltenes Plättchen von etwa $4 \times 4 \times 0,015 \text{ mm}^3$ Größe.

6.3 Experimentelle Ergebnisse

Die an der Meßstation E4 winkelabhängig aufgenommenen V K-XANES-Spektren sind in Abb. 18 dargestellt. Die Spektren wurden nach Untergrundabzug normiert. Die Energiekalibrierung erfolgte durch simultane V K-XANES-Aufnahmen an einer reinen V-Folie. Da die Punktsymmetrie am V-Platz sehr niedrig ist, muß die Auswahl des Koordinatensystems (bzw. des Definitionsbereiches der Zustandsfunktionen) speziell diskutiert werden.

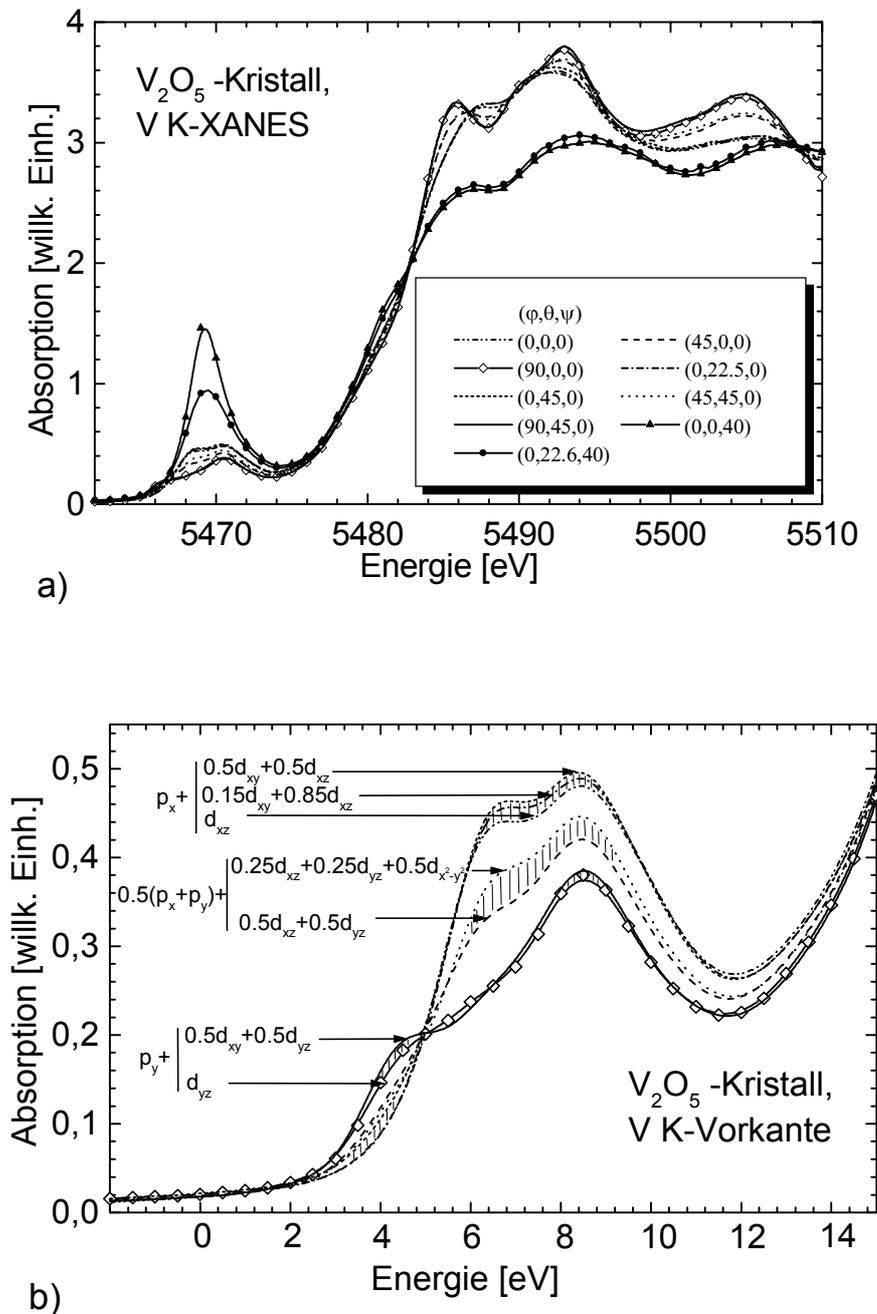


Abb. 18: Normierte winkelabhängig gemessene V K-XANES-Spektren von V_2O_5 nach dem Untergrundabzug. a) Übersicht, b) Vorkantenbereich für ausgewählte Spektren vergrößert und in einer relativen Energieskala dargestellt. Gleiche Spektren in a) und b) sind mit gleicher Linienart gezeichnet.

Die p-artigen Zustände sind im orthorhombischen Feld quantenphysikalisch einfach. Als z -Achse wird die c -Achse der gewöhnlichen Elementarzelle aus Abb. 17 b) gewählt, da diese Richtung die kürzeste V-O-Bindung enthält. Die x -Achse wird entlang der Bindungsrichtung a entsprechend Abb. 17 a) ausgerichtet. Die Achse y liegt entlang die Gitterachse b , weicht aber von den Bindungsrichtungen ab. Andererseits ist zu erwarten, daß die Gewichtsachsen der mittleren partiellen Ladungsverteilung entlang der V-O-Bindungen liegen. Daher charakterisiert die p_y -Komponente einen winkelabhängigen Eigenzustand nicht exakt, da Bindungsrichtung und y -Achse verschieden sind. Bei einer Beschreibung der p-artigen Zustände durch die reellen Orbitalfunktionen RY_x , RY_y , RY_z , ist damit eine verschlechterte Konsistenz für die partielle p_y -Komponente zu erwarten. Diese Abweichung wird aber durch die zur bc -Ebene symmetrisch liegenden V-Plätze stark kompensiert (die bc -Ebene läuft durch die *bridge oxygens*).

Wegen der stark begrenzten Radialverteilung des Rumpfzustandes $1s$ findet keine wesentliche Superposition der äußeren Einelektronenwellenfunktionen von verschiedenen V-Plätzen bei der Absorptionsanalyse statt. Eine Superposition entsteht aber für die Intensitäten. Jedes Spektrum besteht aus der direkten Summe der Absorptionsbeiträge von den beiden V-Plätzen, die symmetrisch zur bc -Ebene liegen. Damit misst man eine Winkelabhängigkeit, als ob die Gewichtsachse eines Orbitals entlang der y -Achse läge. Damit wird die Konsistenz für die p_y -Komponenten wieder hoch, allerdings spiegeln diese Komponenten jetzt die Zustandsdichte, gemittelt über die beiden symmetrisch zur bc -Ebene liegenden V-Plätze wider. Bei der im nachfolgenden durchgeführten Zerlegung wird dieser Tatsache Rechnung getragen.

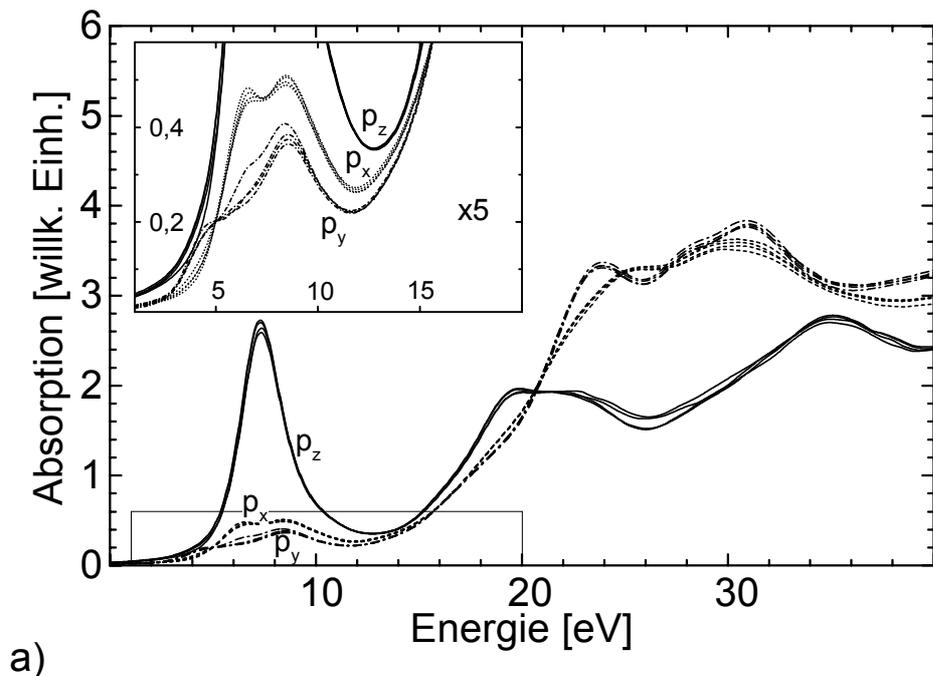
Obwohl die Dipolnäherung bei XANES-Analysen oft als hinreichend betrachtet wird, existiert das Problem der Quadrupolkomponenten bei der Interpretation des Vormaximums. Ein überzeugender Nachweis von Quadrupolkomponenten im Vorkantenbereich begründet auf ihrer Winkelabhängigkeit, wurde für die in einem Komplexkristall enthaltenen $CuCl_4^{2-}$ -Planareinheiten in /37/ gegeben. Quadrupolkomponenten wurden auch durch einen Vergleich der experimentellen Ti K-XANES mit den *full-potential cluster calculations* für TiO_2 (Rutil) in /38/ nachgewiesen.

Um Quadrupolübergänge im Falle des kristallinen V_2O_5 nachzuweisen, wurden die partiellen Gewichtungsfaktoren in Abhängigkeit von der Probenstellung berechnet und mit den experimentellen Spektren in Abb. 18 b) verglichen. Jede der drei Gruppen enthält die Spektren mit ihren jeweiligen Gewichtungsfaktoren, die für die p-artigen Zustände innerhalb der Gruppen gleich aber für die d-artigen Zustände jeweils unterschiedlich sind. Die Gewichtungsfaktoren sind in der Legende angegeben. Die relative Energieskala der Abszisse hat zum bequemen Vergleich mit Clusterrechnungen ihren Nullpunkt bei 5462 eV. Die Spektralkurven einer Gruppe sind außer im Vormaximum einander sehr ähnlich. Die Abweichungen im Vormaximum sind ein Maß für die Größe der Quadrupolbeiträge.

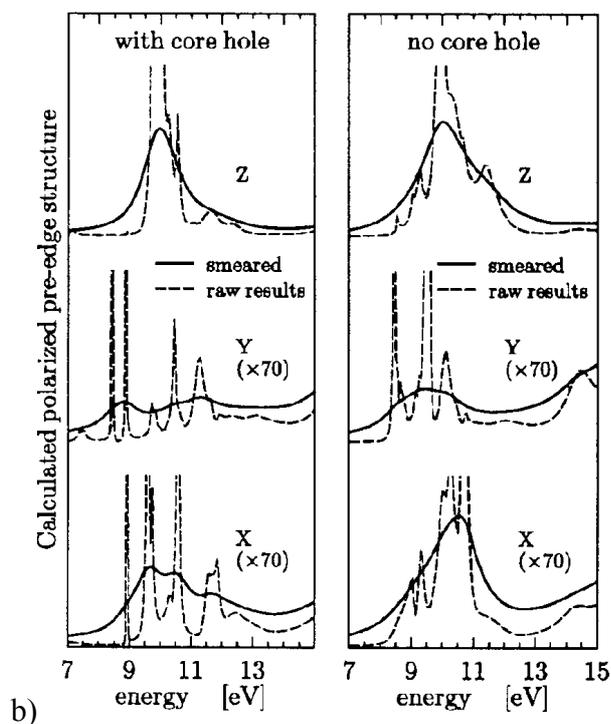
Eine andere Möglichkeit zur Identifikation der Quadrupolbeiträge wurde im Kapitel 5.3 am Beispiel der Titandichalkogenide vorgeschlagen. Dabei wurde zuerst eine Zerlegung unter Vernachlässigung der Quadrupolübergänge durchgeführt. Das Ergebnis dieser Prozedur ist für V_2O_5 in Abb. 19 a) dargestellt. Eine Unterbrechung der Konsistenz zwischen den äquivalenten partiellen p-artigen Komponenten im Vorkantenbereich (2..12 eV) wird dabei durch die Quadrupolübergänge hervorgerufen, wie es in der Ausschnittsvergrößerung von Abb. 19 a) links oben angegeben ist.

Die Zerlegung wurde über vier 3×3 Gleichungssysteme für vier dreifache Sätze von Spektren ausgeführt. Die absolute Abweichung zwischen äquivalenten Komponenten einer

Gruppe steigt mit größeren Energien wegen der Fehler bei der Untergrundanpassung. Die weitgehende Konsistenz der Zerlegung beweist, daß das Vormaximum eine überwiegend p-artige Natur besitzt, d. h. eine starke p-d-Mischung in der z-Richtung auftritt. Jedoch bleibt der Einfluss der reinen d-Anteile meßbar. Dabei ist zu beachten, daß die reine ionische Konfiguration in V_2O_5 am V-Platz der von $[Ar]d^0$ entspricht. Der Besetzungsgrad der d-Schalen im V_2O_5 ist nicht niedriger als für $TiCl_2$ zu erwarten, obwohl die Quadrupolübergänge stärker sind. Das würde eine größere radiale Überlappung des angeregten 1s-Zustandes im Vanadiumoxid mit den d-Zuständen bedeuten.



a)



b)

Abb. 19: a) V K-XANES von V_2O_5 , zerlegt in die p-artigen partiellen Komponenten. b) Berechnete Komponenten im Vorkantenbereich (aus /42/).

6.4 Diskussion und Vergleich mit RS-MS-Rechnungen

6.4.1 Dipolnäherung

Zur Übersicht sind in Abb. 20 a) die experimentellen Komponenten den entsprechenden Ergebnissen von RS-MS-Rechnungen gegenübergestellt.

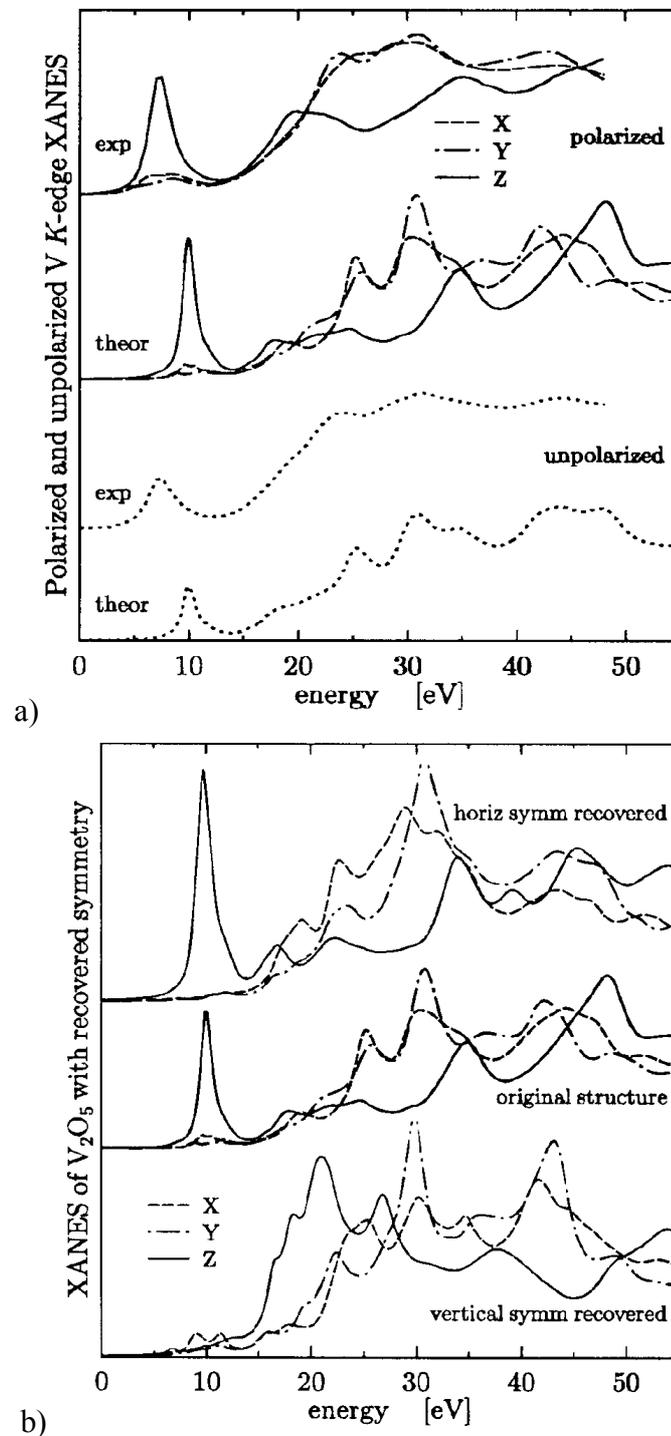


Abb. 20: a) Vergleich zwischen den experimentellen V K-XANES-Komponenten und Ergebnissen von RS-MS-Clusterrechnungen an V_2O_5 . Die *unpolarized*-Kurven wurden durch eine Mittelung der *polarized*-Komponenten erzeugt. b) RS-MS-Rechnungen für eine angenommene veränderte Symmetrie der V-Koordination in V_2O_5 (aus [42]).

Alle Rechnungen wurden für einen Cluster aus 119..148 Atomen nach der RS-MS-Methode basierend auf dem klassischen *Muffin-Tin*-Potential bei der maximalen Drehimpulsquantenzahl $L_{max}=4$ auf einem Streuplatz durchgeführt. Es wurde ein energieunabhängiges $X\alpha$ -Potential mit $\alpha=0,66$ benutzt. Die *Muffin-Tin*-Radien wurden so gewählt, das eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment entsteht. Dabei wurde festgestellt, daß die Ergebnisse nicht empfindlich von der Wahl dieser Radien abhängen. Der Nullpunkt der relativen Energieskala wurde willkürlich ausgewählt. Die theoretische und die experimentelle Energieskala wurden so verschoben, daß die Hauptpeaks übereinanderliegen. Die berechneten Kurven wurden zur Berücksichtigung der 1s-Rumpflochverbreiterung durch eine Lorentzverteilung mit der Halbwertsbreite 1,01 eV verbreitert.

Offensichtlich ist die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment für die nicht winkelabhängigen (*unpolarized*) Spektren viel besser. Die winkelabhängigen RS-MS-Rechnungen können aber die Vorkantenstruktur für die p_x - und p_y -Komponente in Abb. 19 nicht richtig wiedergeben. Der Fehler kann auch nicht durch Berücksichtigung der Quadrupolkomponenten in der Rechnung beseitigt werden. Da die Clustergröße schon ausreichend ist, spricht diese Beobachtung eher für Mängel des *non-self-consistent*-Potentials in den Rechnungen. Wie bekannt, verschärfen sich diese Probleme mit steigender Ordnungszahl der 3d-Übergangsmetalle. Eine ähnliche Tendenz zeigt auch der Einfluß des Rumpflochs, da die Beweglichkeit der Ladungsträger und damit die abschirmende Relaxation in Übergangsmetallverbindungen bei höherer Ordnungszahl kleiner werden. Die Rechnungen unter Berücksichtigung des Rumpflochs zeigen, daß sein Einfluß i.a. nur im Vorkantenbereich sichtbar wird und im Laufe der weiteren ~ 15 eV nach dem Vormaximum praktisch verschwindet. Die Einflüsse des Rumpflochs in Abb. 19 b) sind innerhalb des *full relaxed and screened* Modells behandelt. Andere Autoren schlagen dafür ein *partly screened* Modell mit dem Abschirmungsparameter $\sim 0,7..0,8$ vor /36/. Damit stellen die experimentell aufgelösten partiellen Komponenten neue Forderungen an die Rechenmethoden.

Eine große Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie zeigt sich beim Anstieg der Hauptkante für die p_z -Komponente bei 20 eV. Die Schulter bei 20 eV am Anstieg der V K-Kante von Vanadiumoxiden wurde durch die sogenannten *Shakedown*-Phänomene erklärt /29/, die sich nur in einem Vielteilchenmodell beschreiben lassen. Für Cu-Komplexe wurde eine ähnliche *Shakedown*-Schulter am Hauptanstieg in /39, 40/ beobachtet. Vorläufig sei angenommen, daß eine der partiellen p-artigen Komponenten in Cu K-XANES von CuO (siehe das Kapitel 8 über CuO) an derselben Stelle eine sehr ähnliche Diskrepanz gegenüber den Einteilchenrechnungen zeigt. Dabei können deutliche Beiträge des Vielteilchencharakters zu dieser Schulter mit großer Sicherheit bestätigt werden. Interessant ist auch die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der *Shakedown*-Phänomene.

In Abb. 20 b) sind zwei Varianten mit einer angenommenen erhöhten Symmetrie der V-Koordination dargestellt. Der Fall *horiz. symm. recovered* wurde für eine künstliche gerade Sauerstoffkette aus Abb. 17 a) berechnet (das bedeutet, die Koordinationssymmetrie in der *ab*-Ebene ist fast vierzählig). Bei dem Fall *vertical symm. recovered* wurde angenommen, daß die V-Ionen in der Basis der Bipyramide aus Abb. 17 b) liegen. Offensichtlich gilt, je näher die Symmetrie einer Richtung zur Zentralsymmetrie steht, umso geringer ist der p-d-Mischungsanteil, der in der Vorkante für die relevanten partiellen Komponenten zu erwarten ist. Die Natur des p-d-Mischungsanteils ist im V_2O_5 anderes als in $TiCl_2$. In einem nichtzentrosymmetrischen Feld gilt die Erhaltung der Bahndrehimpulsquantenzahl l nicht mehr und die deformierte d-Schale enthält ein Dipolmoment. Die $p_{x,y}$ -Komponente in $TiCl_2$ ist jedoch in diesem Sinne eine Ausnahme. Die p-d-Mischung entsteht hier zwischen den p-

und d-artigen Zuständen von zwei benachbarten Ti-Ionen, nicht jedoch zwischen Metall- und Sauerstoffionen, wie es sonst oft der Fall ist. Dank der Symmetriereduzierung durch die thermischen Vibrationen bzw. die magnetische Anordnung findet man p-d-Mischanteile des Vormaximums auch bei der zentrosymmetrischen Koordination des absorbierenden Ions. Das große Vormaximum in der V K-XANES von V_2O_5 wird z. B. durch eine sehr starke Verzerrung des p_z -Orbitals auf der kürzesten Bindung zwischen Vanadium und *vanadyl*-Sauerstoff bei fehlender Inversionssymmetrie gebildet. Die Rechnungen zeigen, daß der p-d-Austausch zwischen benachbarten V-Ionen sehr gering ist.

6.4.2 Quadrupolübergänge

Die Intensitäten der reinen Quadrupolbeiträge sind offensichtlich sehr niedrig und gestatten wegen ungenügender experimenteller Genauigkeit keine quantitative Analyse der d-artigen Zustände. Eine vereinfachte qualitative Betrachtung der Quadrupolbeiträge in Abb. 18 b) ist aber sehr nützlich. Ein Vergleich der Gewichtsquotienten und der Intensitäten für die mittlere Gruppe der Kurven in Abb. 18 b) ergibt, daß die $d_{x^2-y^2}$ -Komponente vergleichsweise groß ist, da ein Wachstum ihres Gewichtes zu einer deutlichen Absorptionserhöhung führt. Im gleichen Sinne folgt aus den zwei anderen Gruppen in Abb. 18 b), daß die d_{xy} -Komponente auch etwa größer als d_{xz} und d_{yz} ist. Das widerspricht leider den Bandrechnungen in /41/, die die Komponenten d_{xz} und d_{yz} größer als die $d_{x^2-y^2}$ -Komponente vorhersagen.

Um zu entscheiden, welche der zwei Aussagen richtig ist, fehlt einerseits den experimentellen Ergebnissen die notwendige energetische Auflösung, andererseits kann das Modell des selbstkonsistenten Feldes bei den Bandrechnungen an V_2O_5 /41/ wegen einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung versagen. Für das Zusammenbrechen des Bandmodells spricht z. B. das Versagen der RS-MS-Rechnungen im Vorkantenbereich schon für die p-artigen Komponenten. Die Komponenten $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} wurden im Falle von $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (Gel) in /36/ als die größten erkannt. Da die Gewichtsachsen der entsprechenden Orbitale nahe den wichtigsten Bindungsrichtungen liegen und damit die Richtungen der größten Austauschspaltung vorgeben, erscheint dieser Gesichtspunkt als logisch. Die Argumentation eines totalen Umbaus der Elektronenstruktur durch die Wirkung des Rumpflochs bei der 1s-Anregung wäre für die sogenannten Halbmetalle (*semimetals*) sehr zweifelhaft.

6.4.3 Schlussbemerkung

Abschließend sei noch einmal angemerkt, daß das Problem der Qualität der Rechnungen im Vorkantenbereich sowie des Einflusses des Rumpflochs bei nichtwinkelabhängigen bzw. integralen Spektren gar nicht auftritt. In diesem Fall überdeckt das große p_z -Vormaximum alle Feinheiten, und die Rechnungen bleiben scheinbar immer in Übereinstimmung mit dem Experiment. Insofern liefert die winkelabhängige Analyse der Spektren eine größere Information und damit verbesserte Möglichkeiten zu einer Prüfung der Bandrechnungen.

Weitere Einzelheiten der hier beschriebenen Untersuchung am V_2O_5 einschließlich der verschiedenen getesteten Varianten der *Muffin-Tin*-Konstruktion sind in Referenz /42/ zu finden.

7 Untersuchungen an den Metalloxiden MnO, FeO, CoO und NiO

7.1 Motivation und Plan des Experimentes

Nachdem die Zerlegungsmethode an Übergangsmetallverbindungen mit niedriger Ordnungszahl relativ erfolgreich angewendet wurde, soll die Problematik durch Untersuchungen auf Mott/*Charge-Transfer*-Isolatoren erweitert werden.

Das Problem der Natur des verbotenen Bandes bei antiferromagnetisch geordneten 3d-Metallmonoxiden ist weitgehend gelöst. Die Ideen zur Erklärung des Energiegaps gehen von zwei verschiedenen Mechanismen aus.

Der erste Mechanismus besteht in einer Aufspaltung der Energiebänder unter Austauschwechselwirkung (siehe Abb. 1). Dabei sind die im Rahmen des selbstkonsistenten Feldes einzeln beschriebenen spinabhängigen Bänder durch die Austauschenergie voneinander getrennt. Wegen der physikalisch begrenzten Größe der Austauschenergie wird die Bandlücke dabei jedoch stark unterschätzt.

Der zweite Mechanismus (heute als der Realität näherkommend anerkannt) schließt den ersten ein, betrachtet aber als die bestimmende Ursache für die große Energielücke die Elektronenabstoßungsenergie. Eine umfassende Argumentation für die Gültigkeit des zweiten Mechanismus findet man in /7/. Diese Meinung wird auch durch die Experimente dieser Arbeit unterstützt. Anschaulich sind die Ergebnisse, die man nach dem ersten Modell erhält, in /43/ dargestellt und die nach dem zweiten in /11, 44/ demonstriert.

Es ist zu beachten, daß bei einer Messung des Energiegaps das System in einen angeregten Zustand übergeht, der nur innerhalb des Hubbard-Modells beschrieben werden kann. Mit anderen Worten, bei der Messung wird der stationäre Einteilchen-Bandzustand zerstört. Das experimentell gefundene verbotene Energiegap hätte in dem Fall mit einem inneren ungestörten Energiegap nichts zu tun. Eine weitergehende Diskussion zu dieser Problematik findet man in Referenz /45/. Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit Rechnungen im Rahmen des LSDA+U-Modells für den Grundzustand /11/ verglichen.

In einem kubischen Ligandenfeld sind die p-artigen Zustände vollkommen entartet, und die d-artigen teilen sich nur auf e_g - und t_{2g} -Symmetrie auf. Aufgrund dieses verhältnismäßig einfachen Aufbaus der Elektronenstruktur ist bei hochsymmetrischen Strukturen, wie MnO, FeO, CoO und NiO, eine Bestimmung der d-artigen Komponenten zuverlässiger möglich. Dann können die d-artigen Komponenten direkt aus zwei K-XANES-Aufnahmen bei geeigneten Winkeleinstellungen entnommen werden. So ist es möglich zu prüfen, in wieweit die Korrekturen des LSDA-Modells durch die Hubbardsche Wechselwirkung U die wahren Verhältnisse wiedergeben. Wenn das der Fall ist, kann damit das im Einteilchenmodell entwickelte und für die zustandsabhängigen Einteilchenpotentiale geltende Zerlegungsverfahren auf die stark korrelierten Systeme ausgedehnt werden.

Wegen der neuen ins Spiel gebrachten Effekte, ist zu erwarten, daß die Genauigkeit des Einteilchenmodells für die stark korrelierten Systeme immer niedriger ist. Erfahrungsgemäß geben auch in stark korrelierten Isolatoren die zerlegten partiellen Komponenten die wichtigsten Besonderheiten des LPDOS-Verlaufs (*local partial density of states*) wieder. Die Konsistenz dieser Komponenten kann jedoch geringer als in V_2O_5 oder $TiCh_2$ sein.

Unter der Annahme, daß die mittlere Ladungsverteilung in stark korrelierten Systemen hauptsächlich durch die Symmetrie des Gitters bestimmt ist, wird zur Messung der d-artigen Komponenten eine einkristalline Probe zunächst mit der $[100]$ Richtung parallel zum Polarisationsvektor \vec{e} und mit der $[010]$ Richtung parallel zum Wellenvektor \vec{k} orientiert. Bei dieser Winkelstellung wird die Absorptionskante von MnO, FeO, CoO bzw. NiO (siehe Struktur in Abb. 21) durch die entartete p-Komponente und die t_{2g} -Komponente abgebildet. Die zweite vermessene Winkelstellung wird nach einer Drehung um 45° um die $[010]$ Richtung erreicht. Hier liegt der Polarisationsvektor \vec{e} entlang der $[110]$ Richtung und der Wellenvektor \vec{k} entlang der $[-110]$ Richtung. Die Absorptionskante wird dann durch die entartete p-Komponente und die e_g -Komponente gebildet.

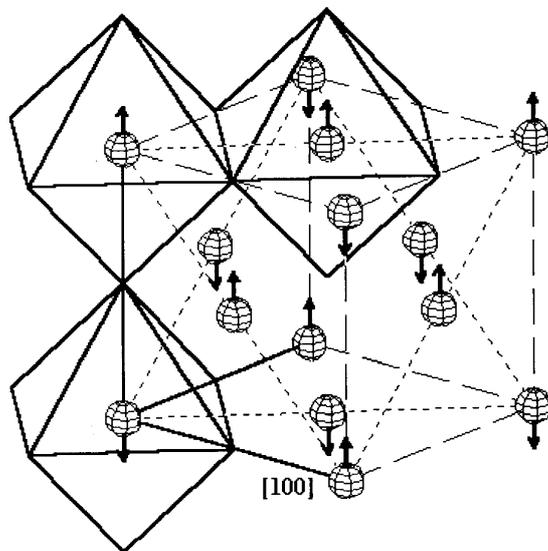


Abb. 21: Steinsalzstruktur von MnO, FeO, CoO und NiO. Die Sauerstoffionen liegen in den Spitzen der Oktaeder und sind nicht gezeichnet. Die Pfeile zeigen das Vorzeichen der resultierenden Spinmomente an jedem Metallplatz.

Direkte Messungen von partiellen Quadrupolkomponenten wurde im Laufe der Entwicklung der winkelabhängigen Analyse mehrfach durchgeführt /46 - 48/. Um die experimentellen Fehler, die durch die unterschiedlichen effektiven Dicken der Probe bei verschiedenen Probenstellungen entstehen, zu reduzieren, wurde eine Kristallplatte von etwa $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^2$ Größe mit einem Winkel der Oberfläche von $22,5^\circ$ zur (100) Ebene als Probe verwendet. In diesem Fall haben dann die zwei hier vorgeschlagenen Probenstellungen eine gleiche effektive Probendicke. Die Proben wurden bis zur Dicke von $\sim 20 \mu\text{m}$ gedimpelt.

Entsprechend Kapitel 3.2 ist eine direkte arithmetische Trennung der p- und d-artigen Komponenten nicht möglich. Allerdings wurde mehrfach rechnerisch und experimentell bestätigt, daß die d-artigen Komponenten nur im Vorkantenbereich vorkommen. Für eine gut ausgebildete oktaedrische Symmetrie der Metallkoordination haben die charakteristischen Querschnitte der p-d-Mischungswolke die räumliche Geometrie eines Quadrupols. Mit anderen Worten, es tragen alle $s \rightarrow p-d$ Übergänge im räumlichen Mischungsbereich (energetischer Vorkantenbereich) einen Quadrupolcharakter.

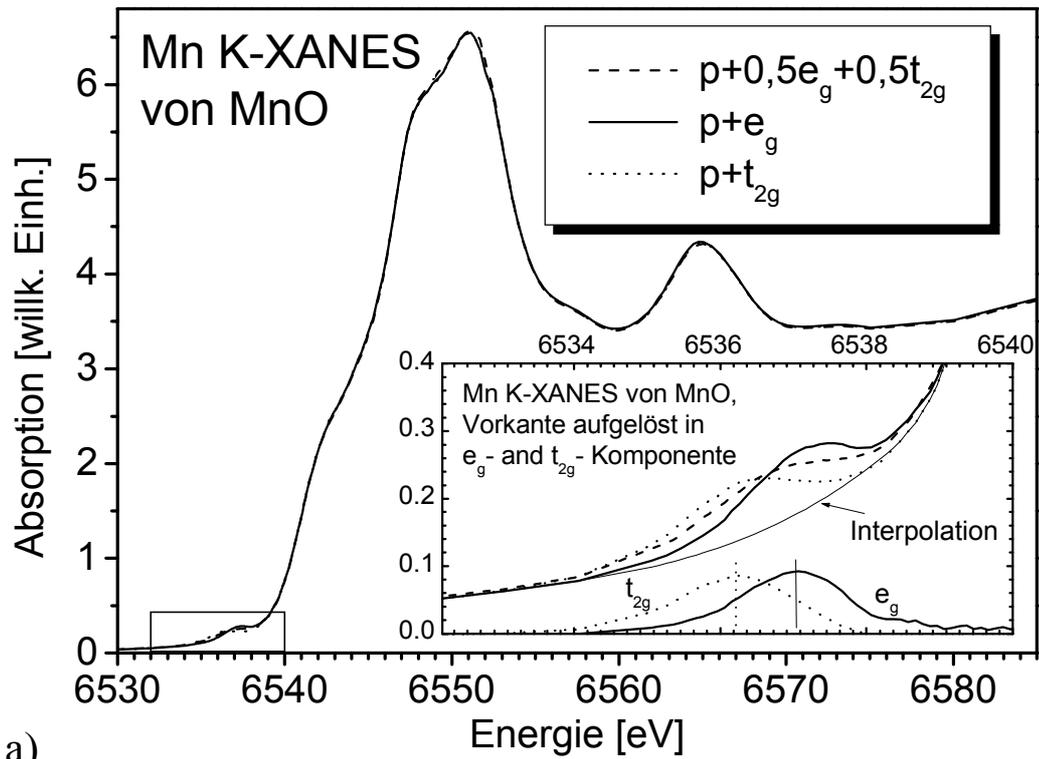
Die winkelabhängige Ni K-XANES von NiO bestätigt diese Überlegung. Im NiO ist nur eine DOS-Komponente, nämlich die *high spin* e_g , unbesetzt. Damit fehlt das Vormaximum in dem zweiten Spektrum, das die t_{2g} -Komponente abbildet, fast vollständig. Das spricht dafür, daß keine merklichen p-artigen Beiträge im K-Vormaximum von NiO enthalten sind. Zur Analyse wird das Vormaximum durch eine Interpolation vom übrigen Spektrum abgetrennt

und als eine reine Quadrupolabsorption betrachtet. Im Falle von MnO, FeO und CoO ist die Situation nicht so anschaulich, da es unbesetzte Zustände beider Symmetrien e_g und t_{2g} gibt. Das Vormaximum verschwindet dann bei keiner der Winkelstellungen, die beiden Komponenten sind aber energetisch gegeneinander verschoben.

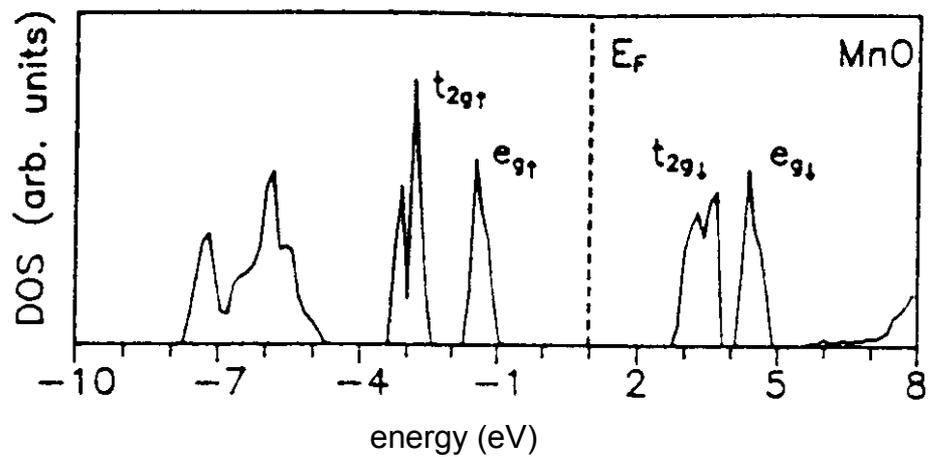
Die Abtrennung des Vormaximums vom übrigen Spektrum erfolgte für MnO, FeO und CoO analog zum NiO durch Interpolation. Da die p-artigen Zustände entartet sind und in der Vorabsorption nur als ein konstanter energieabhängiger Untergrund teilnehmen, kann die Interpolation nur quantitative Fehler für die Intensitäten der partiellen d-artigen Komponenten einbringen. Das eingeschätzte Intensitätsverhältnis zwischen den e_g - und t_{2g} -artigen Peaks sowie ihre energetische Lage bleibt jedoch experimentell bestimmt. Da die bisherigen Rechnungen an MnO, FeO, CoO und NiO keine Berücksichtigung des Rumpflochs enthalten, werden die experimentellen Ergebnisse direkt mit den berechneten lokalen partiellen Zustandsdichten verglichen.

7.2 Experimentelle Ergebnisse im Vergleich mit Rechnungen im Rahmen von LSDA+U

Die winkelabhängigen K-Kanten wurden an der Meßstation A1.1 aufgenommen und zunächst normiert. Die Ergebnisse der Spektrenanalyse sind in Abb. 22-25 a) dargestellt. Die experimentellen K-XANES-Kurven wurden im Vorkantenbereich interpoliert, und die Interpolation wurde zur Abtrennung des Vormaximums von den Spektren abgezogen, wie es in den Ausschnittsvergrößerungen zu Abb. 22-25 a) gezeigt ist. Zum Vergleich sind in Abb. 22-25 b) die Ergebnisse der relevanten LCAO-Rechnungen im Rahmen von LSDA+U /11/ dargestellt.

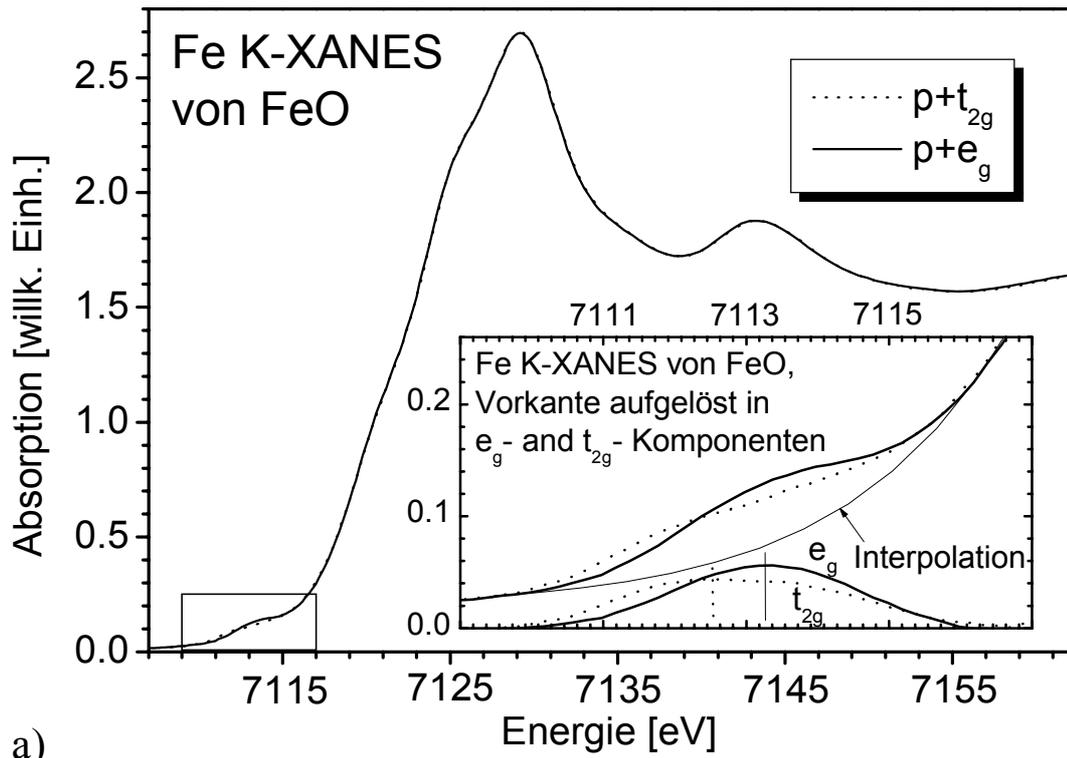


a)

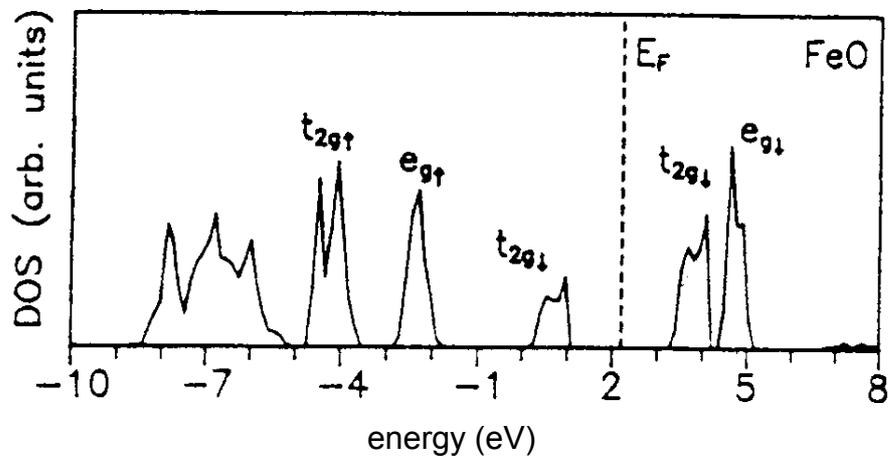


b)

Abb. 22: a) Mn K-XANES von MnO. In der Ausschnittsvergrößerung: Interpolation der Vorkante und Ergebnisse des Interpolationsabzuges. b) Spinaufgelöste LCAO-Rechnungen in Rahmen von LSDA+U für die d-artigen LPDOS von MnO (aus /11/).

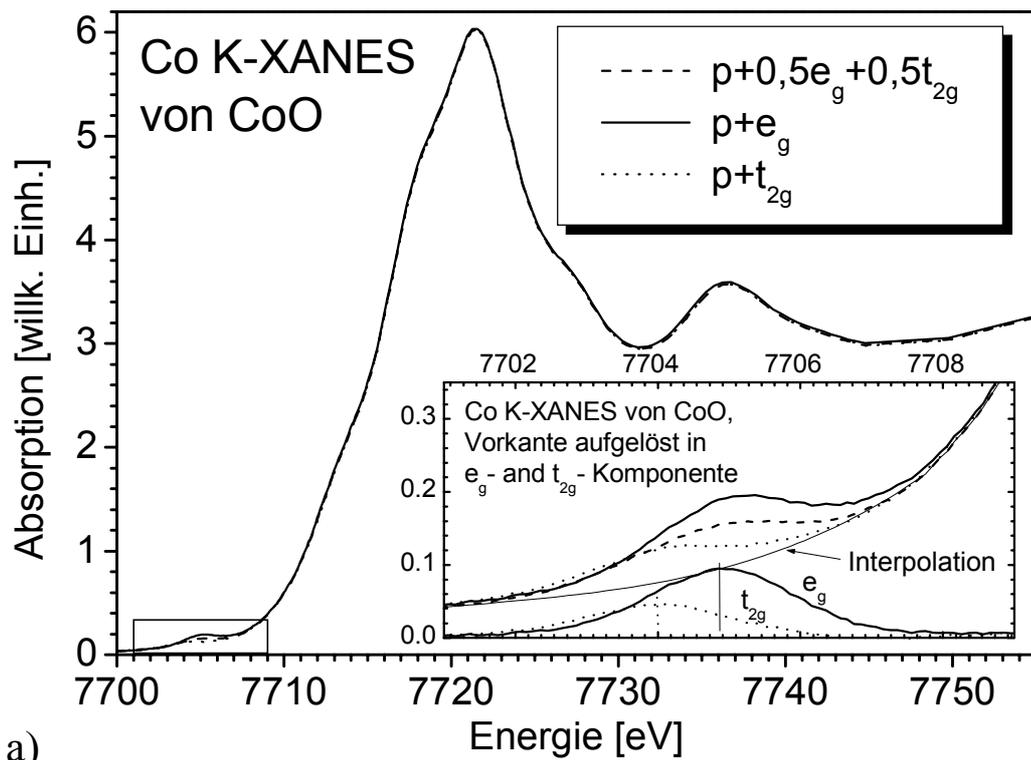


a)

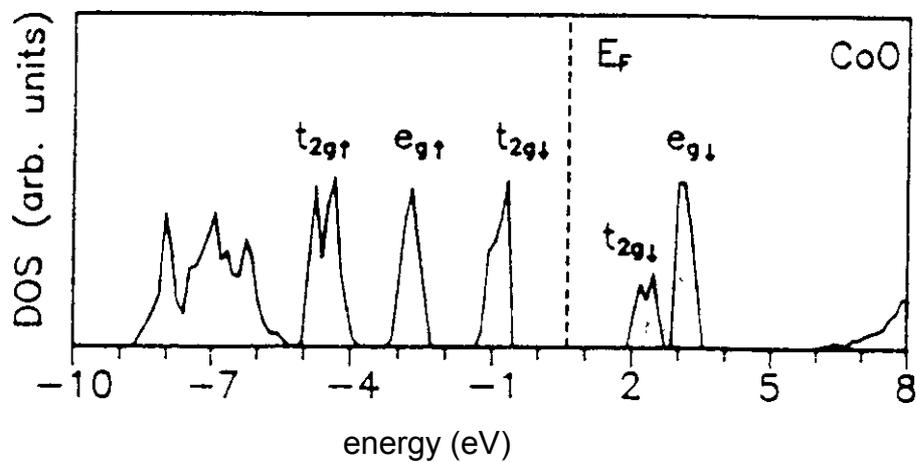


b)

Abb. 23: a) Fe K-XANES von FeO. In der Ausschnittsvergrößerung: Interpolation der Vorkante und Ergebnisse des Interpolationsabzuges. b) Spinaufgelöste LCAO-Rechnungen in Rahmen von LSDA+U für die d-artigen LPDOS von FeO (aus [11]).

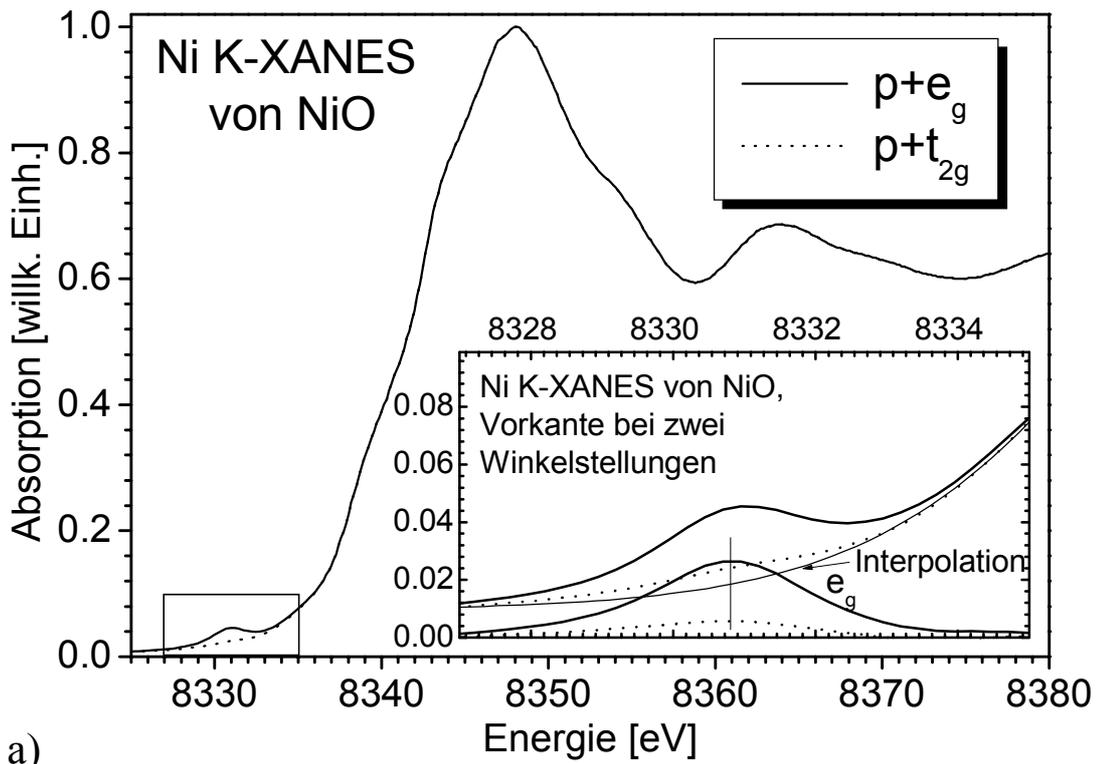


a)

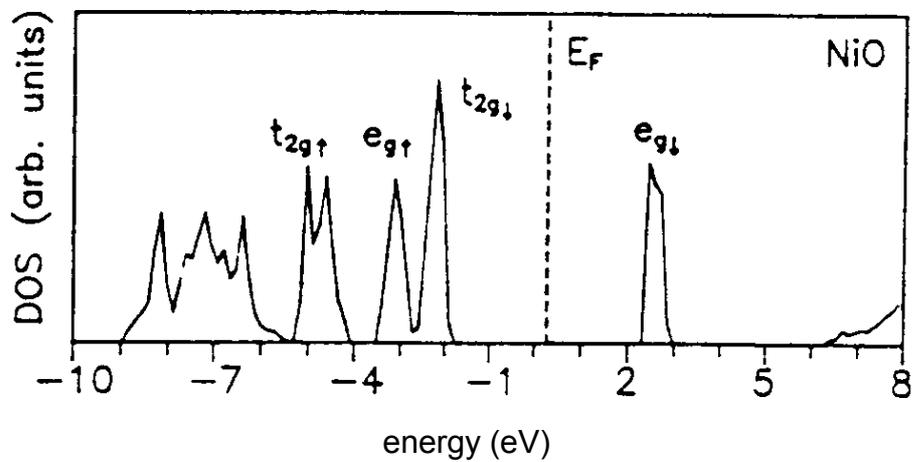


b)

Abb. 24: a) Co K-XANES von CoO. In der Ausschnittsvergrößerung: Interpolation der Vorkante und Ergebnis des Interpolationsabzuges. b) Spinaufgelöste LCAO-Rechnungen in Rahmen von LSDA+U für die d-artigen LPDOS von CoO (aus /11/).



a)



b)

Abb. 25 : a) Ni K-XANES von NiO. In der Ausschnittsvergrößerung: Interpolation der Vorkante und Ergebnis des Interpolationsabzuges. b) Spinaufgelöste LCAO-Rechnungen in Rahmen von LSDA+U für die d-artigen LPDOS von NiO (aus /11/).

7.3 Diskussion

Die winkelabhängigen Spektralkurven jeder Verbindung sind im ganzen Energiebereich mit Ausnahme des Vormaximums gleich. Das spricht für eine perfekte experimentelle Reproduzierbarkeit der Spektrenmessungen.

Die Komponente der Ni-Vorkante bei 8361 eV, die die t_{2g} -Zustandssymmetrie in der Ausschnittsvergrößerung von Abb. 25 a) darstellen sollte, entspricht wahrscheinlich keiner t_{2g} -DOS. Da das Maximum dieser Komponente (Punktierlinie) bei gleicher Energie wie e_g -Maximum liegt, entspricht diese Komponente auch der e_g -DOS. Sie entsteht als Folge verschiedener experimentellen Faktoren:

- die Ungenauigkeiten des Interpolationsansatzes,
- die Fehler bei der Probenpräparation und der Winkeleinstellung,
- eine schwache p-d-Mischung wegen der inneren Störungen der oktaedrischen Symmetrie.

Berücksichtigt man diese möglichen Ursachen, zeigt der Vergleich zwischen dem Experiment und der Theorie eine weitgehende Übereinstimmung in den Amplituden der Peaks und in ihren gegenseitigen energetischen Abständen. Die Abstände zwischen den Maxima betragen experimentell wie theoretisch $\sim 0,8..1$ eV. Das theoretische Fermi-Niveau liegt um etwa $2..2,5$ eV vom ersten Maximum der unbesetzten DOS entfernt. Da das Rumpfloch nicht berücksichtigt wurde, kann die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für eine nur geringe Auswirkung des Rumpflochs sprechen.

Besonders informativ sind aber die Amplituden der Komponenten. Die Amplitude der experimentellen t_{2g} -Komponente ist für die MnO, FeO und CoO kleiner als e_g und entspricht damit den rechnerischen Ergebnissen. Gleichzeitig liefern alle Rechnungen im Rahmen der LSDA /44, 49/ die totale $t_{2g\downarrow}$ -Komponente größer als $e_g\downarrow$. Offensichtlich kann das experimentelle Verhalten durch diese Rechnungen nicht erklärt werden. Die Erklärung für das experimentelle Verhältnis von $t_{2g\downarrow} < e_g\downarrow$ setzt nur eine Aufspaltung der $t_{2g\downarrow}$ -DOS am Fermi-Niveau im Rahmen von LSDA+U voraus /11/. Einer der aufgespaltenen Anteile ist besetzt und liefert zur K-XANES keine Beiträge.

Die Analyse zeigt keine Anomalien, die das (LSDA+U)-Konzept in Frage stellen, d.h. die stark korrelierten Systeme können im Modell des zustandsabhängigen Einteilchenpotentials mit hoher Zuverlässigkeit beschrieben werden. In diesem Fall können die in den ersten Kapiteln vorgeschlagenen Zerlegungsverfahren für die 3d-Isolatoren angewendet werden.

8 Untersuchungen an CuO

8.1 Übersicht

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Möglichkeiten der Zerlegungstechnik auf die partiellen Komponenten noch nicht vollständig sichtbar, da die Komponenten für alle untersuchten Verbindungen auch direkt durch Aufnahme bei bestimmten Winkelstellungen gefunden werden können. Die komplexe Struktur des kristallinen CuO demonstriert dagegen einen Fall, bei dem eine solche vereinfachte Analyse keine eindeutige Lösung des Problems mehr liefert. Die CuO-Struktur enthält zwei unterschiedliche Cu-Plätze. Das Spektrum der Cu K-Kante bildet daher eine lokale Zustandsdichte ab, die über die beiden Cu-Plätze gemittelt ist.

Mit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung entwickelte sich auch ein neues Interesse an den Grundeigenschaften der Kupferoxide. Das Kupfermonoxid CuO, das wie auch alle supraleitende Kuprate CuO₂-Komplexe enthält, kann als Modellsubstanz für die Untersuchung der Elektronenstruktur dieser Komplexe dienen.

Die Ionenkonfiguration von Kupfer im CuO entspricht im Grenzfall der von [Ar]d⁹. Die fast abgeschlossene d-Schale hat eine erhöhte Symmetrie im Gegensatz zu den vier vorher untersuchten Monoxiden und damit liegt die Vermutung nahe, daß CuO ein geeigneter Kandidat für das Modell des selbstkonsistenten Feldes ist. Diese Vermutung soll durch Vergleich der experimentellen aufgelösten Komponenten mit den relevanten Rechnungen nach diesem Modell beantwortet werden.

Die qualitativen Unterschiede zwischen CuO und den vier vorher untersuchten Monoxiden drücken sich auch in einer starken Erniedrigung der Gittersymmetrie auf monoklin aus. Das CuO besitzt unterhalb der Néel-Temperatur T_N=230 K eine antiferromagnetische Ordnung /50, 51/ und kann wegen seines experimentellen Bandgaps von ~1,6 eV /52/ als Halbleiter betrachtet werden.

Die tiefsten unbesetzten Elektronenzustände im CuO wurden bisher mit der winkelintegrierten Röntgenabsorption an Pulverproben untersucht /53, 54/. Die Bedeutung der Elektron-Elektron-Korrelationen im CuO wurde von verschiedenen Autoren betont /52, 55, 56/. Winkelabhängige Cu K-XANES-Messungen an CuCl₄²⁻-Komplexen /37/ erlaubten, das Vormaximum durch Quadrupolbeiträge zu erklären. Gleichzeitig sagten die früheren Rechnungen /57, 58/ ein deutliches p-artiges Maximum im Vorkantenbereich des CuO voraus. Leider reproduzieren diese Rechnungen /57, 58/ den Gesamtverlauf der Cu K-XANES des CuO nur unbefriedigend. Dasselbe Problem existiert beim Vergleich mit Bremsstrahlungisochromatenspektren (BIS) /52, 59/. Bis jetzt wurden keine XANES-Berechnungen für CuO veröffentlicht, welche die Quadrupolübergänge berücksichtigen, obwohl die Elektronenstruktur schon relativ oft untersucht wurde /52, 10/. Es sind keine winkelabhängigen Cu K-XANES-Aufnahmen von CuO aus der Literatur bekannt. Über isotrope /56, 59/ und winkelabhängige /53/ O K-Kanten von CuO wurde jedoch schon berichtet. Die winkelabhängigen Cu K-Kanten von supraleitendem Bi₂Sr₂CaCuO_{8+δ} /61, 62/ oder La_{2-x}Sr_xCuO₄ und Nd₂CuO₄ /63/ sind gleichfalls auch aus der Literatur bekannt.

Die konkreten Ziele der folgenden Untersuchung sind deshalb:

- die Natur des Cu K-Vormaximums im CuO zu bestimmen,
- die Cu K-XANES vollständig zu interpretieren,

- die LPDOS (*local partial DOS*) auf dem Cu-Platz im CuO experimentell abzubilden und damit die Symmetrie der unbesetzten d-artigen Zustände zu bestimmen,
- zu entscheiden, ob die LSDA in der Nähe des Fermi-Niveaus noch anwendbar ist, bzw. ob CuO dem Modell des selbstkonsistenten Feldes entspricht.

8.2 Kristallstruktur und Bedingungen des Experiments

Im Gegensatz zu den schon betrachteten kubischen Monoxiden kristallisiert das CuO in einer monoklinen tetramolekularen Elementarzelle. Die Struktur besitzt die Raumgruppe $C_{2h}^6 - 2/m$ mit den Gitterparametern $a=4,6837 \text{ \AA}$, $b=3,4226 \text{ \AA}$, $c=5,1288 \text{ \AA}$ und $\beta=99,54^\circ /60/$. Das Cu- Ion ist von vier O-Ionen umgeben, welche die kürzesten Cu-O-Bindungen der Längen $1,88 \text{ \AA}$ und $1,96 \text{ \AA}$ bilden. Die Koordination des Cu-Atoms hat die Form eines Parallelogramms in Abb. 26 a) oben und kann aufgrund der Bindungswinkel von $86,02^\circ$ quasi als Quadrat betrachtet werden. Die zwei längeren Cu-O-Bindungen in Abb. 26 a) unten stehen nicht senkrecht zu der Parallelogrammebene und verbinden zwei Spitzen eines verzerrten Koordinationsoktaeders.

Die Parallelogramme teilen sich ein Sauerstoffion und bilden zwei geometrisch konjugierte Systeme von Ketten die in den Richtungen $[110]$ sowie $[-110]$ verlaufen und die kürzesten Cu-O-Bindungen enthalten, wie es in Abb. 26 b) gezeigt ist. Die Kettenebenen (*chain planes*) der beiden Kettenarten sind in Abb. 26 b) als Ebenen $x'y'$ und $x''y''$ dargestellt und liegen zueinander in einem Winkel von 78° . Damit lassen sich zwei Cu-Untergitter (jedes mit einer eigenen Sorte von Cu-Plätze) unterscheiden.

Die kürzesten Cu-O-Bindungen innerhalb jeder Kette sind coplanar und besitzen eine außerordentlich große Bindungsstärke, wie es auf dem Stadium der Probenpräparation beobachtet wurde. Der äußere Habitus des CuO-Kristalls ist nicht durch die Ebenen der Elementarzelle sondern durch die Flächen, die von den Kettenebenen erzeugt werden, gestaltet, wie in Abb. 26 b) dargestellt.

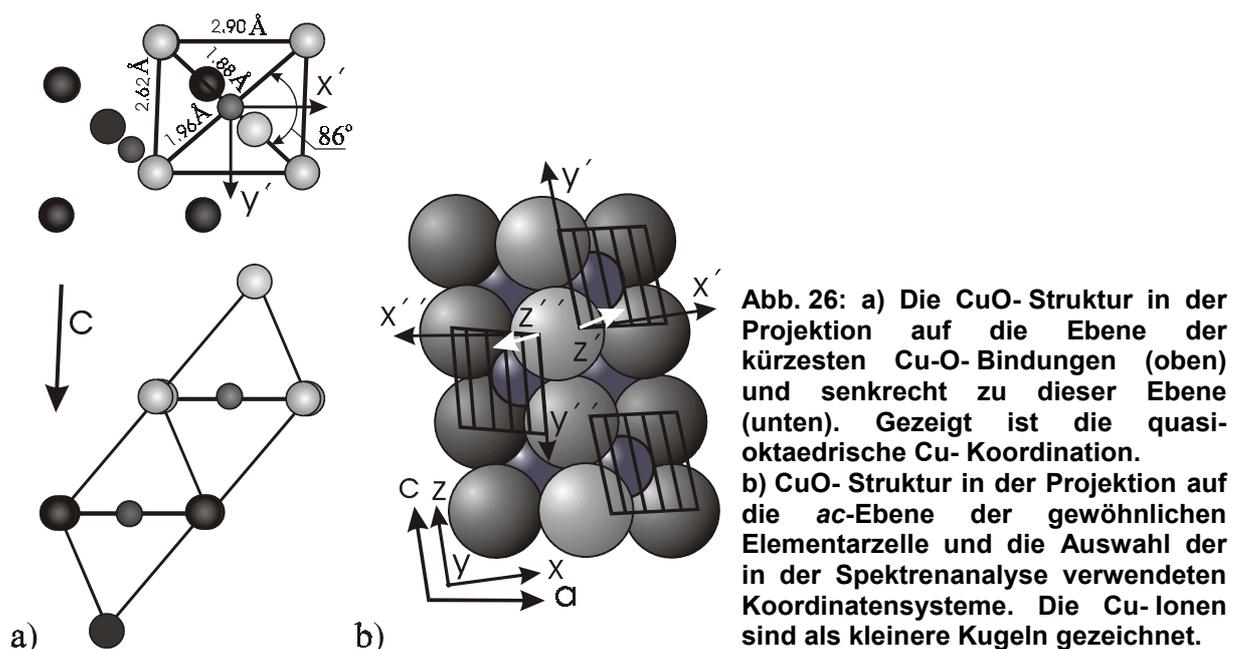


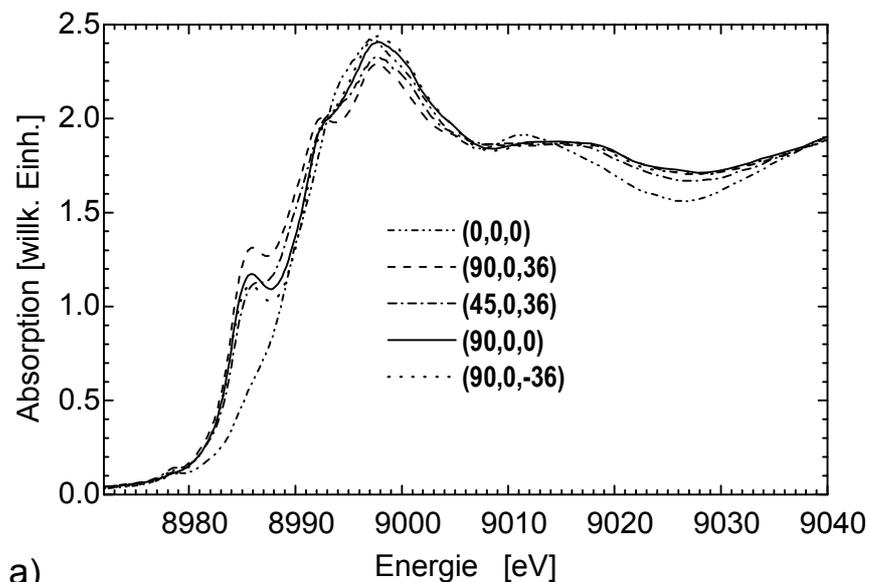
Abb. 26: a) Die CuO- Struktur in der Projektion auf die Ebene der kürzesten Cu-O-Bindungen (oben) und senkrecht zu dieser Ebene (unten). Gezeigt ist die quasioctaedrische Cu- Koordination. b) CuO- Struktur in der Projektion auf die ac -Ebene der gewöhnlichen Elementarzelle und die Auswahl der in der Spektrenanalyse verwendeten Koordinatensysteme. Die Cu- Ionen sind als kleinere Kugeln gezeichnet.

Ein dünnes Plättchen von etwa $4 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ Größe wurde aus einem CuO-Einkristall parallel zu einer Kettenebene (z. B. $x'y'$) ausgeschnitten. Nach dem Dimpeln auf eine Dicke von $\sim 10 \mu\text{m}$ wurde das Plättchen, eingesetzt in das Goniometer, als die Absorptionsprobe benutzt. Die Cu K-XANES-Aufnahmen wurden an den Meßstationen E4 und A1.1 durchgeführt. Die Winkelposition der Probe wird wie bei früheren Experimenten nach der Formel $\vec{x}' = \hat{\Psi} \hat{\Theta} \hat{\Phi} \vec{x}$ bestimmt. In der Ausgangsposition (0,0,0) liegt die Kristallachse c parallel zum Polarisationsvektor \vec{e} und auch parallel zur Eulerschen Achse θ , während das Plättchen bzw. die $x'y'$ -Ebene senkrecht zur Strahlrichtung \vec{k} steht. Für die Kalibrierung wurde simultan die Cu K-XANES einer reinen Cu-Folie gemessen.

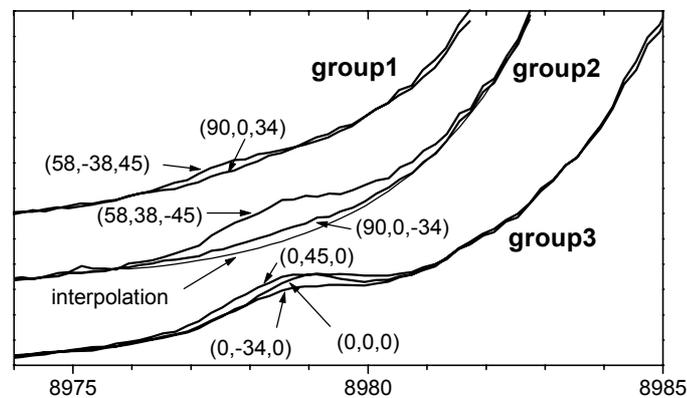
8.3 Experimentelle Ergebnisse

8.3.1 Dipolnäherung

Die normierten Cu K-Absorptionsspektren von CuO mit Untergrundabzug nach Victoreen sind in Abb. 27 dargestellt.



a)



b)

Abb. 27: Normierte winkelabhängige Cu K-XANES-Spektren eines CuO-Einkristalls nach dem Untergrundabzug a) Übersicht, b) Vorkantenbereich stark vergrößert und gruppenweise gegeneinander versetzt (die Ordinate stellt die Absorption in willkürlichen Einheiten dar).

Die gute Qualität der Normierung wird durch das Auftreten eines magischen Punktes bei 8993 eV demonstriert. Die Spektralkurven werden durch die jeweiligen drei Anstellwinkel in Klammern (φ, θ, ψ) indiziert.

Nach Kapitel 2.4 können die Eigenzustände in einem monoklinen Feld durch einen Satz von reellen Orbitalfunktionen nicht vollständig beschrieben werden (vergl. auch /64/). Da die Beschreibung durch die asymmetrischen Zustandsfunktionen relativ kompliziert wäre, wird versucht, die Projektionsbasis auf den Satz von reellen Orbitalfunktionen zu begrenzen. Die monokline Elementarzelle mit einer Abweichung vom rechtwinkligen System von $9,54^\circ$ kann approximativ wie eine orthorhombische Struktur behandelt werden. Dann ergibt die Zerlegung in die drei einfachen p-artigen Komponenten p_x , p_y und p_z eine befriedigende Konsistenz. Dagegen muß für eine Zerlegung in die fünf einfachen d-artigen Komponenten d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_x^2 - y^2$ und d_z^2 die monokline Struktur zu einer kubischen approximiert werden, was jedoch zu einer schlechten Konsistenz führt. Andererseits ist die Intensität der d-artigen Beiträge sehr niedrig und gestattet keine Unterscheidung der Feinstruktur. Es wird angenommen, daß eine Beschreibung auf der Basis von reellen d-artigen Orbitalfunktionen hinreichend ist, um die Symmetrie der unbesetzten d-artigen Zustände insgesamt zu bestimmen. Die erreichte Konsistenz der Auflösungsprozedur wird *a posteriori* zeigen, ob diese Annahme berechtigt war. Diese Überlegung gilt ebenfalls für die lokalen Komponenten, bezogen auf einen Cu-Platz, da sich die Cu-Koordination, wie in Abb. 26 a) gezeigt, durch ein Oktaeder approximieren läßt.

Es existieren zwei natürliche Koordinatensysteme in CuO: das xyz -System, das fest an die Elementarzelle gebunden ist, und das $x'y'z'$ -System, das durch die Geometrie der lokalen Cu-Koordination in Abb. 26 b) bestimmt ist. Im xyz -System der Elementarzelle liegen die Achsen y und z entlang den kristallographischen Achsen z. B. $y \parallel b$, $z \parallel c$, und die x -Achse liegt senkrecht zu den beiden. Im lokalen $x'y'z'$ -Koordinatensystem liegt die x' -Achse entlang der längeren Kante ($\sim 2,9 \text{ \AA}$) des O-O-Koordinationsparallelogramms. Die y' -Achse liegt innerhalb der Parallelogrammebene und verläuft zur x' -Achse senkrecht bzw. fast parallel der kürzeren Kante ($\sim 2,6 \text{ \AA}$) des O-O-Koordinationsparallelogramms. Die z' -Achse ist senkrecht zur $x'y'$ -Ebene. Das $x''y''z''$ -System ist in Analogie zu $x'y'z'$ definiert, aber an einem Cu-Platz der zweiten Art.

Ein experimentelles Absorptionsspektrum entspricht einer Mittelung der Absorptionen an den Cu-Plätzen der beiden Arten (bzw. gehörend zu den verschiedenen Arten von Ketten bzw. Cu-Untergittern) und spiegelt damit direkt keine lokale Zustandsdichte wider. Die beiden Sorten der Cu-Plätze sind aber bis auf eine Symmetrieoperation kristallographisch äquivalent, und die in den Systemen $x'y'z'$ und $x''y''z''$ definierten lokalen partiellen Komponenten sind deshalb als gleich anzunehmen. Da die beiden Systeme relativ zueinander um den Winkel 78° gedreht sind, gehen die partiellen Komponenten (bezüglich der verschiedenen Koordinatensysteme) in das Gleichungssystem bei der Zerlegung mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren ein. D. h., die Gewichtungsfaktoren werden bei allen Probenstellungen unabhängig für jedes System (Untergitter) berechnet und dann summiert. Dabei bestimmen die neuen Gewichtungsfaktoren die Beiträge der gemeinsamen lokalen partiellen Komponenten invariant zu der Sorte des Cu-Platzes. Die in dem System xyz definierten Komponenten sind nicht lokal, sondern spiegeln die über die beiden Cu-Untergitter gemittelten DOS wider.

Die berechneten Gewichtungsfaktoren der Komponenten, bezogen auf die Elementarzelle (gekennzeichnet mit den Indizes x , y , z) und die der invarianten lokalen Komponenten (gekennzeichnet mit den Indizes x' , y' , z') sind in Tabelle 2. für die Probenstellungen aus Abb. 27 a) und in Tabelle 3 für die Probenstellungen aus Abb. 27 b) zusammengestellt.

Ein Vergleich zwischen den Intensitäten in Abb. 27 b) und den relevanten Gewichtungsfaktoren der partiellen Komponenten aus Tabelle 3. gestattet schon, die Größen der d-Beiträge jeder Zustandssymmetrie qualitativ einzuschätzen. Innerhalb jeder Gruppe in Abb. 27 b) bleiben die Gewichtungsfaktoren der p-artigen Komponenten konstant.

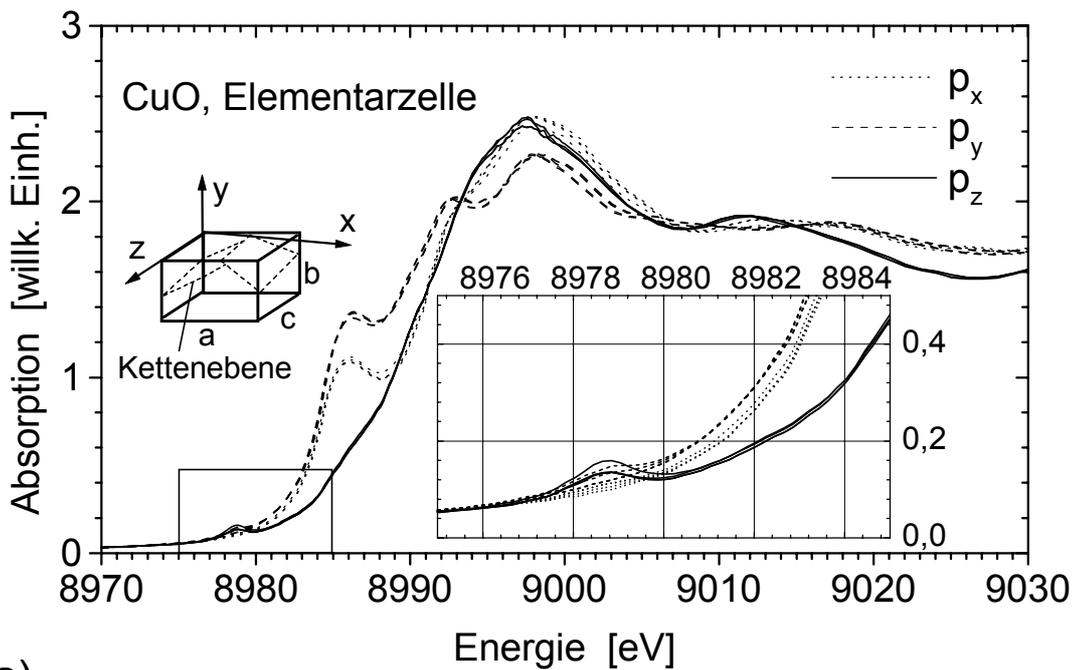
Tabelle 2: Winkelabhängige Gewichtungsfaktoren für die Probenstellungen des CuO aus Abb. 27 a). Die obere Reihe in jeder Zeile bezieht sich auf das System der Elementarzelle. Die untere Reihe in jeder Zeile bezieht sich auf das lokale System des Cu-Platzes.

Probenstellung, (φ, θ, ψ) in Grad	p_x $p_{x'}$	p_y $p_{y'}$	p_z $p_{z'}$	d_{xy} $d_{x'y'}$	d_{xz} $d_{x'z'}$	d_{yz} $d_{y'z'}$	$d_{x^2-y^2}$ $d_{x'^2-y'^2}$	d_{z^2} $d_{z'^2}$
(0,0,0)	0,0 0,01	0,0 0,96	1,0 0,03	0,0 0,39	0,32 0,03	0,68 0,48	0,0 0,05	0,0 0,05
(90,0,36)	0,11 0,35	0,89 0,04	0,0 0,61	0,60 0,02	0,0 0,42	0,0 0,02	0,40 0,14	0,0 0,40
(45,0,36)	0,0 0,24	0,65 0,34	0,35 0,42	0,34 0,31	0,27 0,19	0,0 0,02	0,22 0,12	0,17 0,36
(90,0,0)	0,68 0,56	0,32 0,01	0,0 0,42	0,13 0,02	0,0 0,73	0,0 0,03	0,87 0,07	0,0 0,15
(90,0,-36)	1,0 0,68	0,0 0,0	0,0 0,32	1,0 0,03	0,0 0,13	0,0 0,01	0,0 0,21	0,0 0,62

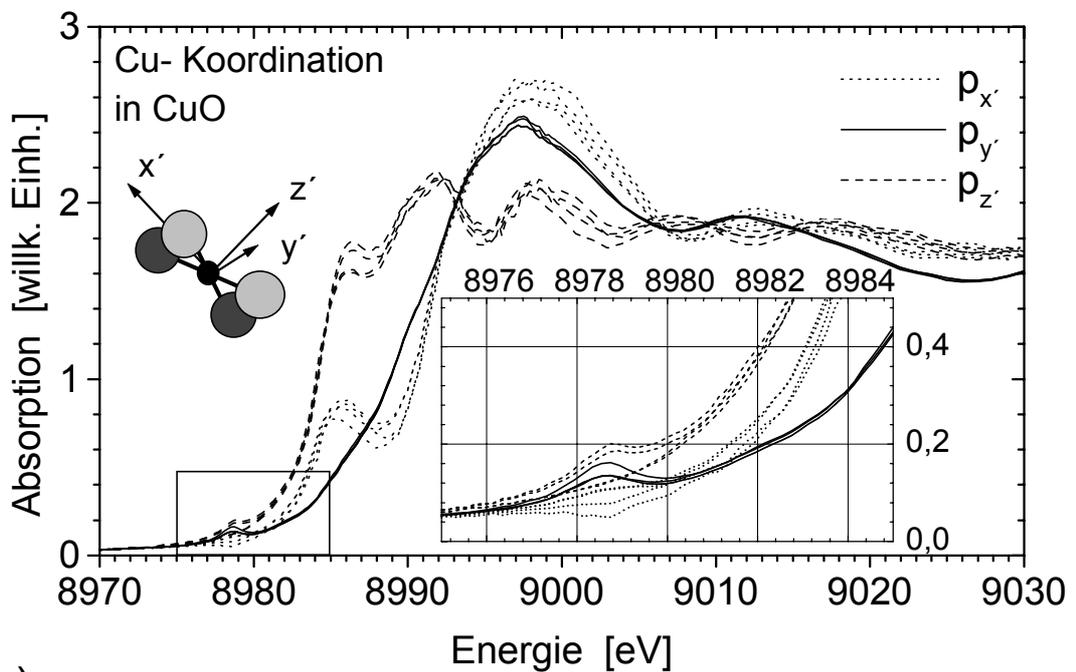
Tabelle 3. Winkelabhängige Gewichtungsfaktoren für die Probenstellungen des CuO aus Abb. 27 b). Die obere Reihe in jeder Zeile bezieht sich auf das System der Elementarzelle. Die untere Reihe in jeder Zeile bezieht sich auf das lokale System des Cu-Platzes.

Probenstellung, (φ, θ, ψ) in Grad	p_x $p_{x'}$	p_y $p_{y'}$	p_z $p_{z'}$	d_{xy} $d_{x'y'}$	d_{xz} $d_{x'z'}$	d_{yz} $d_{y'z'}$	$d_{x^2-y^2}$ $d_{x'^2-y'^2}$	d_{z^2} $d_{z'^2}$
(90,0,34)	0,14 0,35	0,86 0,04	0,0 0,61	0,52 0,02	0,0 0,44	0,0 0,02	0,48 0,14	0,0 0,38
(58,-38,45)	0,14 0,35	0,86 0,04	0,0 0,61	0,23 0,15	0,08 0,25	0,47 0,34	0,22 0,18	0,0 0,08
(90,0,-34)	1,0 0,68	0,0 0,0	0,0 0,32	1,0 0,03	0,0 0,12	0,0 0,02	0,0 0,21	0,0 0,62
(58,38,-45)	1,0 0,68	0,0 0,0	0,0 0,32	0,45 0,37	0,55 0,06	0,0 0,18	0,0 0,1	0,0 0,29
(0,45,0)	0,0 0,02	0,0 0,95	1,0 0,03	0,0 0,64	0,96 0,01	0,04 0,31	0,0 0,01	0,0 0,03
(0,-34,0)	0,0 0,02	0,0 0,95	1,0 0,03	0,0 0,27	0,0 0,04	1,0 0,56	0,0 0,07	0,0 0,06
(0,0,0)	0,0 0,02	0,0 0,95	1,0 0,03	0,0 0,39	0,31 0,03	0,69 0,48	0,0 0,05	0,0 0,05

Für die Zerlegung werden wie im Falle des V_2O_5 die Quadrupolanteile zunächst vernachlässigt. Die Ergebnisse der Zerlegung in der Dipolnäherung für die zwei Koordinatensysteme (lokal und bezogen auf die Elementarzelle) sind in Abb. 28 dargestellt. Die Zerlegung wurde aus vier dreizähligen Spektrensätzen durchgeführt.



a)



b)

Abb. 28: a) Cu K-XANES von CuO, zerlegt in der Dipolnäherung in die p-artigen partiellen Komponenten in Bezug auf die Punktsymmetrie der Elementarzelle. b) Cu K-XANES von CuO, zerlegt in der Dipolnäherung in die p-artigen partiellen Komponenten in Bezug auf die lokale Symmetrie des Cu-Platzes. Die Skizzen in den Abbildungen illustrieren die Auswahl der Koordinatensysteme. Die Abweichung von dem dipolartigen Verlauf der Winkelabhängigkeit ist in den Ausschnittsvergrößerungen deutlich zu erkennen.

Die relativ gute Gesamtkonsistenz der aufgelösten Komponenten bestätigt die Berechtigung der Approximation, beruhend auf den p-artigen reellen Orbitalfunktionen. Gleichzeitig weisen die ausgeprägten inkonsistenten Auswürfe im Vorkantenbereich (bei ~ 8979 eV) auf deutliche Beiträge der d-artigen Komponenten hin. Besonders hervorzuheben ist, daß, wie sich aus der Konsistenz der Komponentenzerlegung ergibt, die Gewichtssachsen der p-artigen partiellen Ladungsverteilung am Cu-Platz entlang der Achsen des lokalen Koordinatensystems $x'y'z'$ verlaufen. Mit anderen Worten wird die Konsistenz der äquivalenten p-artigen partiellen Komponenten nur für die Orientierung des lokalen Koordinatensystems $x'y'z'$ entsprechend Abb. 26 b) erreicht.

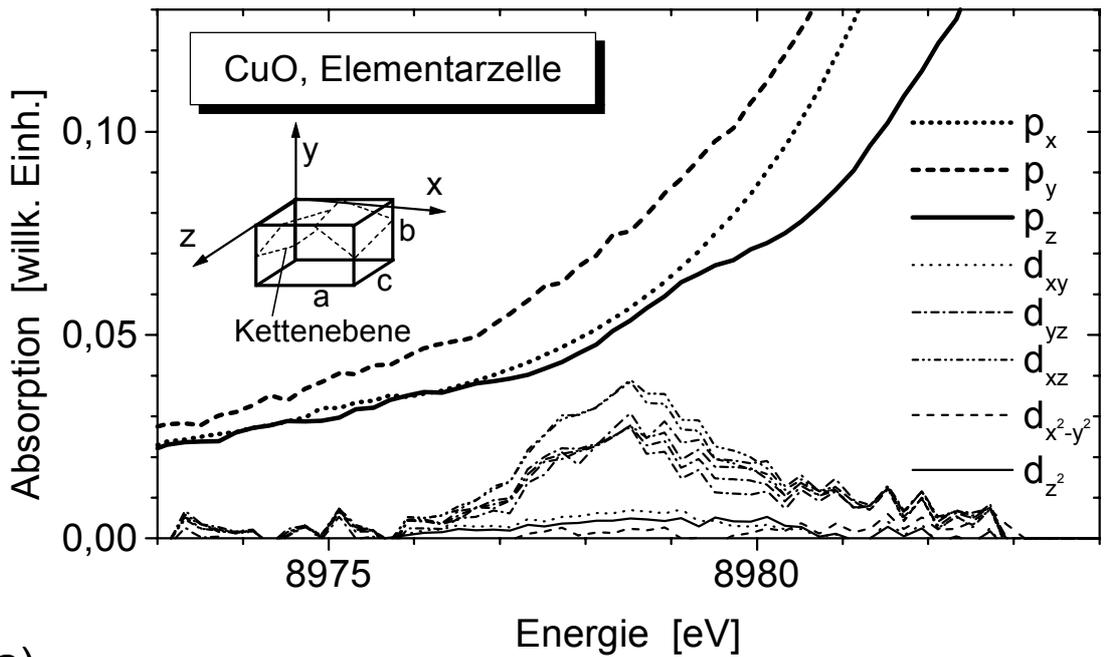
Diese Achsen verlaufen jedoch nicht, wie i. allg. angenommen wird, entlang der Richtungen der kürzesten Bindungen Cu-O, sondern liegen dazwischen. Eine Zerlegung mit der Achsen x^* und y^* entlang (genau genommen fast entlang) der kürzesten Cu-O-Bindungen liefert keine Konsistenz der aufgelösten partiellen Komponenten. Im Einteilchenmodell beschreibt das System $x'y'z'$ den Definitionsbereich der Eigenwinkelanteile!

8.3.2 Quadrupolnäherung

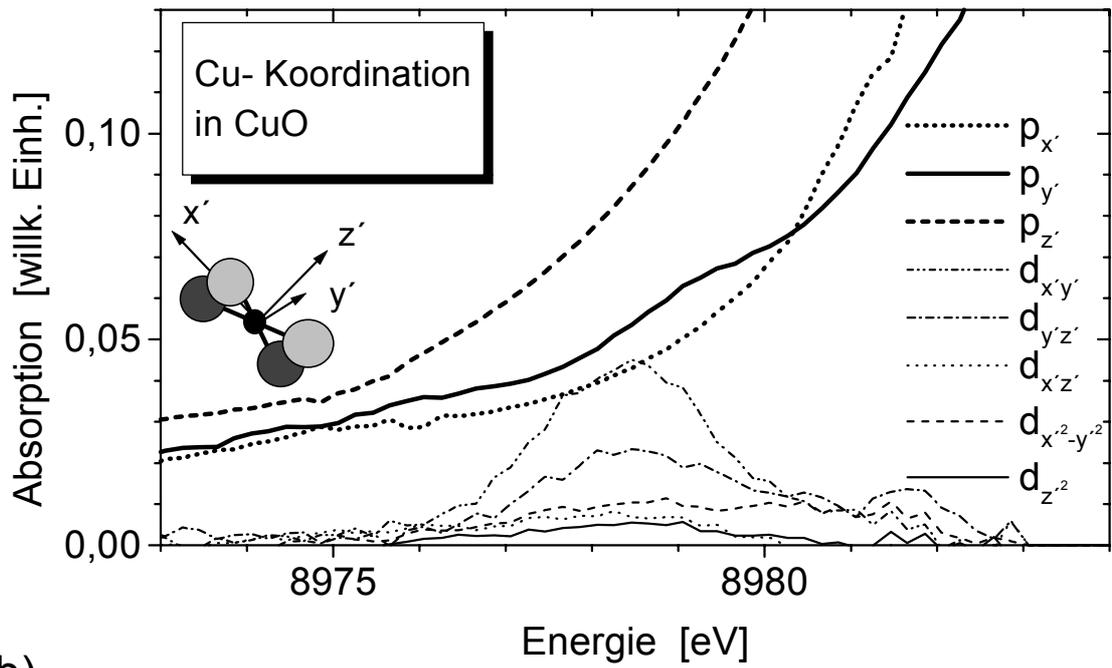
Obwohl die Energielage der Quadrupolbeiträge aus den Abbn. 27 b) und 28 durch die Abweichungen der Dipolzerlegung im Bereich des Vormaximums gegeben ist, können sie entsprechend den Angaben in Kapitel 3.2 nicht ohne weiteres voneinander getrennt werden. Deshalb ist es i. allg. notwendig, eine der acht Komponenten *a priori* zu kennen. Das übrig bleibende 7×7 lineare Gleichungssystem ist dann lösbar.

Aus Abb. 27 b) folgt aufgrund des fehlenden Vormaximums, daß für die Winkelstellungen $(90,0,34)$ und $(90,0,-34)$ die d-artigen Beiträge minimal sind. Für eine quantitative Analyse wurde die Kurve $(90,0,-34)$ in Abb. 27 b) interpoliert. Dabei werden für die nach Tabelle 3 allein beitragende d_{xy} -Komponente zwei Grenzfälle angenommen. Entweder ist sie Null oder gleich der Differenz zwischen der Kurve $(90,0,-34)$ und der Interpolation. In beiden Fällen ist die Komponente d_{xy} damit bekannt. Das verbleibende 7×7 System wurde für die beiden Alternativen gelöst. Es wurde *a posteriori* festgestellt, daß die Ergebnisse der Auflösung nicht kritisch sind in Bezug auf die Auswahl der Grenzfälle für die d_{xy} -Komponente (die Abweichungen überschreiten die 10%-Grenze nicht). Obwohl die Genauigkeit des Verfahrens keine exakte Analyse der d-artigen Komponenten gestattet, werden die totalen partiellen d-artigen Beiträge (bzw. die Flächen unter den Peaks in Abb. 29) bestimmt.

Es ist auch zu erwähnen, daß das 7×7 Gleichungssystem mit einer Determinante in der Größenordnung von 0,01 numerisch instabil ist. Die praktische Lösung erfolgte deshalb stufenweise unter Auswahl von Winkelstellungen bei denen möglichst viele Gewichtsfaktoren verschwinden (vergl. Tabelle 3). Ganz analog folgt die Zerlegung auf die lokalen Komponenten in dem System $x'y'z'$. Die Ergebnisse dieser Prozedur bezogen auf die Elementarzelle und lokal sind in Abb. 29 a), b) dargestellt. Zu einer Prüfung der Konsistenz wurde die d_{yz} -Komponente aus vier weiteren und die d_{xz} -Komponente aus zwei weiteren linearen Gleichungssystemen bzw. den relevanten Spektrensätzen bestimmt. Eine Wiederholung dieses Verfahrens für die anderen Komponenten erfordert jeweils eine große Zahl von Aufnahmen (oft unter experimentell unerreichbaren Winkelstellungen) und wurde deshalb nicht durchgeführt.



a)



b)

Abb. 29: a) Cu K-XANES (Vorkantenbereich) von CuO, zerlegt in Quadrupolnäherung in die partiellen Komponenten in Bezug auf die Punktsymmetrie der Elementarzelle. b) Cu K-XANES (Vorkantenbereich) von CuO, zerlegt in Quadrupolnäherung in die partiellen Komponenten in Bezug auf die lokale Symmetrie des Cu-Platzes. Die eingefügten Skizzen illustrieren das jeweilige Koordinatensystem.

8.4 Diskussion und Vergleich mit RS-MS-Rechnungen

Wegen der Approximation der Winkelanteile der Eigenfunktionen in einem monoklinen Kristallfeld durch reelle Wellenfunktionen ist die Konsistenz der Zerlegung offensichtlich schlechter als für TiCh_2 und V_2O_5 . Dazu verschlechtern Vielteilcheneffekte, die bei Mott/*Charge-Transfer*-Isolatoren deutlicher werden, die Konsistenz.

Die Konsistenz für die d-artigen Komponenten in Abb. 29 a) ist noch nicht überzeugend, da die statistische Genauigkeit zu gering ist. Die kleine Besonderheit von d-Komponenten bei etwa 8981,7 eV in Abb. 29 b) kann wegen der begrenzten experimentellen Genauigkeit nicht eindeutig bewiesen werden.

Ähnlich dem Fall von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ /62/ wird das Vormaximum von CuO durch reine d-artigen Beiträge gebildet. Es ist zu vermuten, daß die drei schwächsten d-artigen Komponenten in Abb. 29 keine entsprechende LPDOS abbilden und nur die Fehlerbreite des Bearbeitungsverfahrens demonstrieren. Bei der Komponente $d_{x'z'}$ bleibt die Frage über ihre Existenz noch offen, da sie bei der experimentell erzielten Genauigkeit auch wie ein Artefakt, entstanden durch die Einführung der reellen Winkelanteile, betrachtet werden kann. Als Ergebnis der Spektrenanalyse ergibt sich jedoch, daß die unbesetzten d-artigen „Hohlräume“ (bzw. die räumliche $d_{x'y'}$ -Dichteverteilung) in Richtung der kürzesten Cu-O-Abstände liegen. Eine ähnliche Beobachtung wurde aus der Sauerstoffperspektive im Rahmen winkelabhängiger XANES in /65, 66/ gemacht. Diese Ergebnisse zeigen, daß die p-artigen Löcher an der Sauerstoffseite in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ /65/ und in La_2CuO_4 /66/ ausschließlich $x'y'$ -Symmetrie haben, bzw. an den kürzesten Cu-O-Bindungen liegen. Ein Vergleich mit den winkelabhängigen O K-XANES-Analysen von $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ /67/ und von $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ /68/ läßt vermuten, daß beim Wechsel von den *Charge-Transfer*-Isolatoren zu den Mott-Metallen sich die Löcher räumlich vom Metall- zum Sauerstoffplatz verschieben, aber die Symmetrie ihrer Anordnung nicht ändern. Gleichzeitig schließt sich die verbotene Energielücke, und die unbesetzte Zustandsdichte nähert sich dem Fermi-Niveau.

In diesem Bild wird die besondere Rolle der kürzesten Cu-O-Bindungen für die Supraleitung verständlicher. Die Zustände mit der Symmetrie des dichten CuO_4 -Komplexes in Kupraten haben Energien, die am nächsten zum Fermi-Niveau liegen. Diese Energien sind sehr empfindlich auf Legierungen, da sie nach der (LSDA+U)-Theorie stark von der Gleichgewichtsbesetzung der relevanten d-artigen Zustände abhängen /10/.

Die unbesetzten p-artigen Orbitale in der $x'y'$ -Ebene verteilen sich, nicht wie erwartet, entlang den kürzesten Cu-O-Bindungen, sondern dazwischen. Da das d-Orbital mit den um 45° relativ zu den Achsen der p_x - und p_y -Orbitale in der xy -Ebene gedrehten Achsen, mit „ d_{xy} “ bezeichnet wird, liegen die d_{xy} -Gewichtsachsen im CuO in den Richtungen der kürzesten Cu-O-Bindungen. Diese Beobachtung widerspricht der üblichen Meinung, z. B. in /10, 53/ vertreten, daß das Orbital mit den Gewichtsachsen, die entlang (genau genommen fast entlang) der kürzesten Cu-O-Bindungen in den Kupraten bzw. CuO ausgerichtet sind, „ $d_{x^2-y^2}$ “ heißt. Eine solche Bezeichnung würde annehmen, daß die p_x - und p_y -Gewichtsachsen entlang der kürzesten Cu-O-Bindungen liegen. Nach Meinung des Autors liegen in allen „rechtwinkligen“ Gittern, z. B. in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ und CuGeO_3 die p_x - und p_y -Gewichtsachsen entlang der kürzesten Cu-O-Bindungen, was auch durch die Untersuchung an CuGeO_3 im nächsten Kapitel unterstützt wird. Dabei ist die niedersymmetrische Struktur von CuO eine Ausnahme. Die physikalische Ursache der Verdrehung der Eigenbasis um 45° ist bis jetzt unklar. Eine mögliche Erklärung liegt in einer energetisch optimalen magnetischen Anordnung oder in einer schwachen Austauschkopplung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale mit den p-

Orbitalen von entfernteren Sauerstoffionen in einer relativ zur z -Achse stark asymmetrischen Koordination des Cu durch die Apexsauerstoffatome. Offensichtlich hat diese Besonderheit für die fehlende Supraleitereigenschaften von CuO keine Bedeutung, da diese Eigenschaften vermutlich durch die starke „Abstoßung“ der Zustandsdichten von dem Fermi-Niveau wie in allen ausgeprägten Mott/Charge-Transfer-Isolatoren (bzw. Halbleitern) verhindert sind.

Zur Unterstützung dieser etwas widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen sind in Abb. 30 die RS-MS-Rechnungen im Vergleich mit dem Experiment für das lokale Koordinatensystem $x'y'z'$ dargestellt.

Die Rechnungen sind für einen 95-atomigen Cluster mit Drehimpulsen $l \leq 4$ an jedem Streuplatz durchgeführt. Dabei enthält ein klassisches *Muffin-Tin*-Potential den $X\alpha$ -Austauschparameter $\alpha=0,66$. Um das Rumpfloch zu berücksichtigen, wurde die *relaxed and screened* Approximation angewendet sowie eine Verbreiterung durch eine Lorentz-Funktion mit der Halbwertsbreite 1,5 eV durchgeführt.

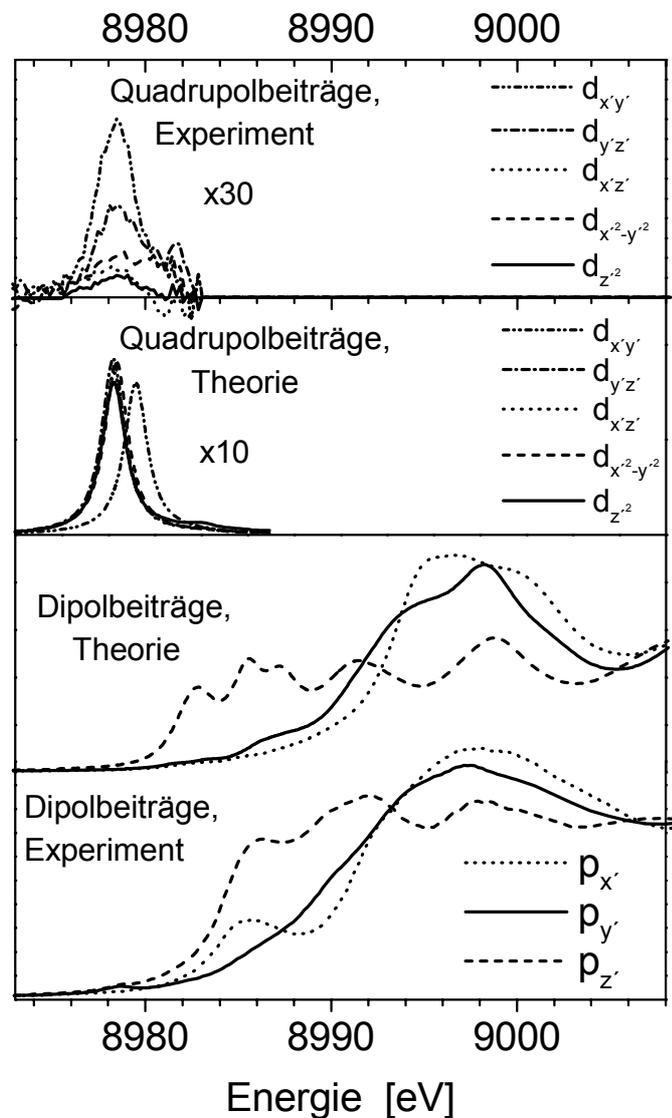


Abb. 30: Experimentelle und theoretische Cu K-XANES von CuO im Vergleich. Die experimentellen Kurven sind die Mittelwerte jeder Gruppe aus den Abbn. 28 und 29. Die RS-MS-Rechnungen sind für einen 95-atomigen Cluster durchgeführt und durch eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite 1,5 eV verbreitert worden (aus /70/).

Offensichtlich ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für die p-artigen Komponenten in Abb. 30 noch befriedigend. Die stärksten Abweichungen treten erwartungsgemäß im Vorkantenbereich auf, was wieder für die Mängel des *Muffin-Tin*-Modells am Fermi-Niveau spricht. Das theoretische p_z -Maximum bei 8983 eV weist deutlich auf einen Fehler des rechnerischen Modells hin. Bemerkenswert sind die relativ großen Fehler für die Komponenten p_z in CuO und p_z in V_2O_5 , obwohl in den „relativ freien“ Richtungen z' für CuO und z für V_2O_5 keine großen räumlichen Gradienten der Ladungsdichte zu erwarten sind. Ähnlich wie im Falle des V_2O_5 besteht eine große Diskrepanz zwischen dem Experiment und der Theorie für die p_x -Komponente bei 8986 eV, obwohl die RS-MS-Rechnungen für größeren Abstand vom Fermi-Niveau schon zuverlässiger sind. Unter Berücksichtigung der früheren Diskussion über *Shake-Down*-Phänomene /40, 41, 69/ wird das Auftreten der charakteristischen p_x -Schulter bei 8986 eV Vielteilcheneffekten zugeschrieben.

Die RS-MS-Rechnungen können das experimentelle Bild der Verteilung der d-artigen Komponenten nicht wiedergeben. Nach den RS-MS-Ergebnissen liefern alle fünf theoretischen d-artigen unbesetzten Dichten vergleichbare Beiträge (Abb. 30). Die Ursachen dafür sind definitiv die innere Begrenzungen des *Muffin-Tin*-Potentials. Jedoch sei bemerkt, daß nach Abb. 30 schon im Rahmen von LDA die theoretische $d_{x'y'}$ -Komponente, von den anderen in Richtung höherer Energie abgespalten ist. Die Wirkung des Zusatzes +U im Rahmen von LSDA+U besteht in einer energetischen „Absenkung“ der niederenergetischen LSDA-Dichten mit daraus folgender Auffüllung einerseits, und einem Anheben und Entleeren der hochenergetischen LSDA-Dichten (bzw. $d_{x'y'}$) andererseits. In dieser Hinsicht sind die Ergebnisse der RS-MS-Rechnungen in Rahmen von LDA konsistent mit den *linear Muffin-Tin-Orbital*-Rechnungen (LMTO) in Rahmen von LSDA+U /10/. Die Rechnungen /10/ sind auch mit den experimentellen Ergebnissen in Abb. 29 b) konsistent.

Der Einfluß des Rumpflochs konnte hier leider nicht untersucht werden, da dieser durch die inneren Mängel des *Muffin-Tin*-Modells überlagert ist.

Weitere Einzelheiten der winkelabhängigen Analyse von CuO sowie eine ausführliche Beschreibung der relevanten RS-MS-Rechnungen sind in Referenz /70/ zu finden.

9 Untersuchungen an CuGeO_3

9.1 Übersicht

Dieses Kapitel enthält keine umfassende Analyse der Cu K-XANES von CuGeO_3 , sondern dient v. a. einer Klärung des Problems der Orientierung der Eigenbasis in verschiedenen Gittersymmetrien von Kupraten, sowie einem Vergleich zwischen den partiellen Komponenten in den verwandten Substanzen CuO und CuGeO_3 .

Nach Entdeckung der ersten anorganischen Verbindung CuGeO_3 , die einen Spin-Peierls-Übergang zeigt /71/, entstand ein besonderes Interesse an den Mechanismen, die die Elektronenstruktur von CuGeO_3 bilden /72-79/.

Eine umfassende Untersuchung der optischen und magnetischen Eigenschaften, sowie Hartree-Fock-Rechnungen am CuGeO_3 wurden in /80/ durchgeführt. Die später berichteten Rechnungen im Rahmen von LSDA+U /81/ gaben für CuGeO_3 das experimentellen Energiegap von 3,5 eV /82/ wieder. Die winkelabhängigen K-Absorptionskanten von Sauerstoff und von Kupfer in CuGeO_3 findet man in /83/ bzw. /84/. Die Interpretation der winkelabhängigen Spektren erfolgte wegen der Existenz von zwei Arten von Absorberplätzen nur unvollständig. Eine weiterführende Analyse ermöglicht die Abbildung der invarianten lokalen partiellen Komponenten, die am Beispiel des CuO im letzten Kapitel demonstriert wurde.

Die Kristallstruktur des CuGeO_3 mit orthorhombischer Elementarzelle (D_{2h}^5 -Pbmm, $a=4,81 \text{ \AA}$, $b=8,47 \text{ \AA}$, $c=2,941 \text{ \AA}$ nach /85/) enthält ähnlich dem CuO, zwei Arten von Cu-Plätzen in einer annähernd oktaedrischen Koordination. In ihr sind die vier kürzesten Cu-O-Bindungen in dem CuO_4 -Quadrat gleich und betragen je $1,94 \text{ \AA}$. Die zwei Apexsauerstoffatome sind von dem Cu-Ion $2,76 \text{ \AA}$ entfernt und liegen nah aber nicht genau auf der Normale zur CuO_4 -Ebene. Damit ist die Cu-Koordination im CuGeO_3 weitaus symmetrischer als im CuO, obwohl das Oktaeder, das die Koordination approximiert, in Richtung der Normale zur CuO_4 -Ebene stark gedehnt ist. Die zwei Arten von Cu-Plätzen mit ihrer relevanten Koordination, sowie die Orientierung der Koordinatensysteme xyz und $x'y'z'$ sind in Abb. 31 dargestellt.

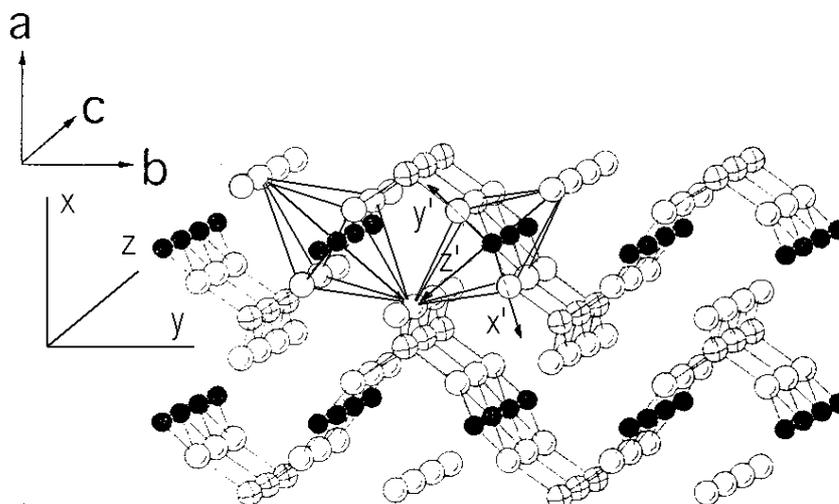


Abb. 31: Struktur des CuGeO_3 und die Orientierung der Koordinatensysteme. Die Cu-Ionen sind mit schwarzen und die O-Ionen mit weißen Kugeln gezeichnet. Die Ge-Ionen sind durch die Kugeln mit Kreuz dargestellt.

Das System xyz charakterisiert, ähnlich wie beim CuO, die Achsen der gewöhnlichen Elementarzelle. Das System $x'y'z'$ wurde jedoch im Unterschied zum CuO so gewählt, daß seine Achsen x' , y' entlang den kürzesten Cu-O-Bindungen (und nicht dazwischen) liegen. Die Festlegung dieser Achsen erfolgte dabei so, daß sich später bei der Komponentenzerlegung eine Konsistenz für die partiellen aufgelösten Komponenten im CuGeO₃ ergibt. Dazu wurden die beiden Alternativlagen für $x'y'z'$ im CuGeO₃ sowie im CuO getestet.

9.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Aufnahmetechnik der Cu K-XANES von CuGeO₃ und ihre numerische Bearbeitung (Normierung und Untergrundabzug) erfolgte analog zum CuO. Dabei gestattet die Schichtstruktur des CuGeO₃ eine optimal dünne kristalline Probe von einem massiven Stück abzuspalten.

Auf die Demonstration der Zerlegungsprozedur wird in diesem Kapitel verzichtet, auch sie entspricht dem Fall des CuO. Die normierten Cu K-XANES-Aufnahmen des CuGeO₃ sind in Referenz /86/ veröffentlicht worden.

Die aufgelösten partiellen Komponenten sind für die beiden Koordinatensysteme xyz und $x'y'z'$ in Abb. 32 dargestellt. Ähnlich wie beim CuO wurde die Annahme gemacht, daß die partiellen Komponenten der beiden Cu-Untergitter einander gleich sind. Damit liefert die Zerlegung die lokalen, platzinvarianten Komponenten. Es wurde festgestellt, daß eine Konsistenz bei der Zerlegung nur im Falle der Orientierung der x' - und y' -Achsen entlang der kürzesten Cu-O-Bindungen existiert. Das bedeutet einen prinzipiellen Unterschied zwischen den CuO₆-Clustern im CuO und im CuGeO₃. Mit anderen Worten, die lokale Eigenbasis im CuGeO₃ ist relativ zu der im CuO um 45° gedreht.

Die Zerlegung wurde mit drei verschiedenen Spektrensätzen durchgeführt. Einige Kurven wurden dabei jedoch am Hauptanstieg abgebrochen und nicht weiter gezeigt, da der Dickeneffekt einen falschen Absorptionsverlauf am Hauptmaximum verursacht.

Die lokalen Komponenten $p_{x'}$ und $p_{y'}$ sind ähnlich aber nicht gleich, was offensichtlich auf die gemeinsame Ungleichheit der lokalen Achsen x' und y' in Abb. 31 zurückzuführen ist, dies allerdings erst außerhalb der CuO₄-Ebene.

Sowohl im Falle des CuGeO₃, als auch bei anderen Substanzen mit höherer 3d-Ordnungszahl, entsteht kein p-artiges Vormaximum, was für eine geringe p-d-Mischung spricht.

Die lokalen partiellen p-artigen Komponenten vom CuGeO₃ in Abb. 32 b) sind insgesamt ähnlich denen des CuO in Abb. 28 b), obwohl die Komponenten $p_{x'}$, $p_{y'}$ des CuO und des CuGeO₃ nicht geometrisch analog sind.

Das Vormaximum von CuGeO₃ konnte wegen seiner geringen Intensität leider nicht analysiert werden. Die Ursache für das im Gegensatz zum CuO schwache Vormaximum ist nicht ganz klar, da der CuO₆-Cluster in CuGeO₃ diesem in CuO ähnlich ist. Eine solche Tendenz wurde z. B. für die Reihe MnO - NiO nicht beobachtet. Eine stärkere Delokalisierung von d-Elektronen als im CuO ist nicht anzunehmen, da das CuGeO₃ experimentell ein noch besserer Isolator als das CuO ist. Eine Lokalisierung von d-Elektronen näher am Sauerstoffion ist auch unwahrscheinlich, da die O K-Kanten vom CuGeO₃ /83/ kein Vormaximum zeigen.

Eine mögliche Erklärung liegt in einem höheren Besetzungsgrad der d-artigen Zustandsdichten. Die energetisch höchstliegende partielle d-artige Zustandsdichte kann ähnlich wie im Falle des FeO und des CoO durch das Fermi-Niveau aufgespalten werden. Die Rechnungen im Rahmen von LSDA+U /81/ sprechen allerdings nicht dafür.

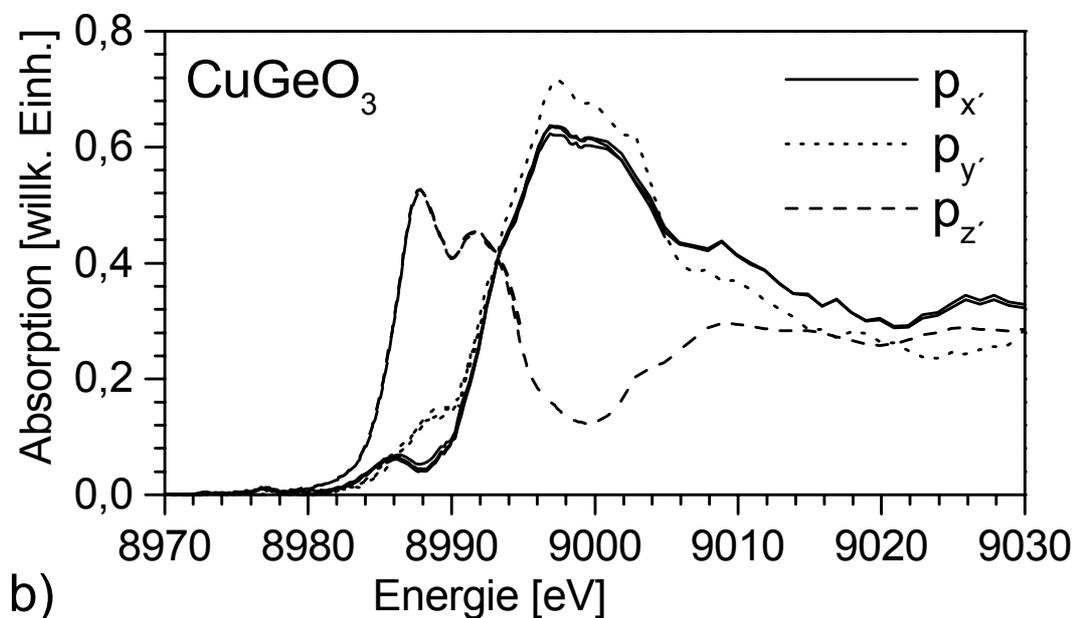
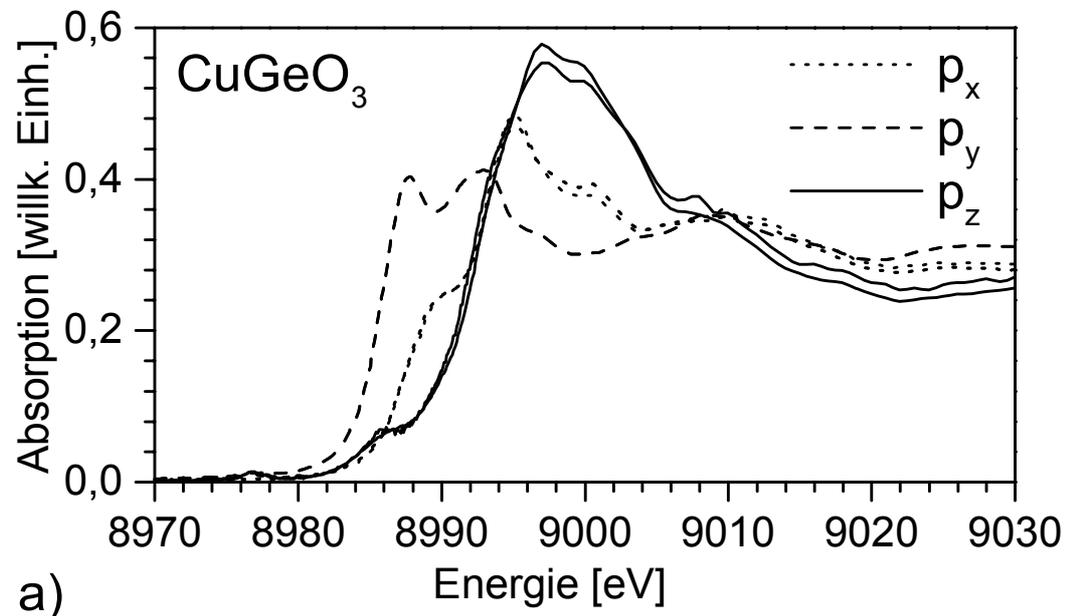


Abb. 32: a) Cu K-XANES von CuGeO_3 , zerlegt in der Dipolnäherung in die p-artigen partiellen Komponenten in Bezug auf die Punktsymmetrie der Elementarzelle. b) Cu K-XANES von CuGeO_3 , zerlegt in der Dipolnäherung auf die p-artigen partiellen Komponenten in Bezug auf die lokale Symmetrie des Cu-Platzes.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das winkelabhängige K-XANES-Verfahren kann die Winkelsymmetrie der unbesetzten Zustände unterscheiden und ermöglicht damit eine Untersuchung der lokalen räumlichen Verteilung ihrer Ladungsdichte in verschiedenen Atomkomplexen. Wegen der hohen Winkelsymmetrie (Kugelsymmetrie) des 1s-Anfangszustandes ist die winkelabhängige Interpretation der K-Spektren einfacher als die für Spektren mit anderen Anfangszuständen, einschließlich der optischen Spektren. Die modernen Synchrotronquellen mit ihrer hochpolarisierten Strahlung liefern eine ausreichende Intensität, um die winkelabhängigen Experimente an präzise hergestellten einkristallinen Proben in der klassischen Transmissionsanordnung durchzuführen. Die K-XANES-Spektralkurven bilden die lokalen unbesetzten Zustandsdichten (mit einer begrenzten Genauigkeit) ab. Durch eine Analyse von mehreren winkelabhängigen K-XANES-Spektren können sie in partielle Komponenten mit bestimmter Winkelsymmetrie aufgelöst werden.

Die Auflösung beruht auf der Möglichkeit, die Festkörperzustände ϕ bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und in der Eielektronennäherung durch lineare Kombinationen aus atomartigen Wellenfunktionen darzustellen. Diese Funktionen besitzen die Form $\psi_E = C_{l,i}(E)R_{E,l}(r)n_{li}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ und bilden bei jedem Energieeigenwert E eine orthogonale Basis. Der Winkelanteil $n_{li}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ entspricht einem abstrakten atomartigen Eigenzustand im Ligandenfeld am Platz eines absorbierenden Ions und wird durch die Punktsymmetrie dieses Feldes (bzw. die Punktsymmetrie des Gitters an diesem Platz) analytisch bestimmt.

Die reellen linearen Kombinationen von Kugelflächenfunktionen $Y_{x^2-y^2}, Y_{xy}, Y_{z^2}$ stellen bei höheren Symmetrien des Ligandenfeldes die Winkelanteile $n_{li}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ exakt oder in befriedigender Näherung dar.

Genau genommen, existieren keine Ligandenfelder, wo die fünf d-artigen Winkelanteile einfach sind und gleichzeitig ausschließlich durch die reellen linearen Kombinationen von Kugelflächenfunktionen Y_{xy}, Y_{z^2} eindeutig dargestellt werden können.

Der energieabhängige Anteil $R_{E,l}(r)$ ist aber hier experimentell nicht bestimmbar und erzeugt eine glatte Modulation der Dipol- und Quadrupolabsorption durch die relevante radiale Übergangswahrscheinlichkeit $\left| \langle R_{E,l}(r) | R_{1s}(r) \rangle \right|^2$.

Nach Anisimov u. a. /10/ bleibt die Winkelsymmetrie der Eielektronenzustände im Kristallfeld nach Einbeziehung der Elektronenkorrelationen erhalten. Die Elektronenkorrelationen beeinflussen nur die Verteilung $C_{li}(E)$. Die Winkelanteile $n_{li}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ wurden als Projektionsbasis bei der Analyse der winkelabhängigen K-XANES benutzt.

Der Absorptionsquotient ist der Übergangswahrscheinlichkeit $\left| \langle \psi_E | \hat{H}_{h\omega} | \psi_{1s} \rangle \right|^2$ proportional und kann als Summe der partiellen Komponenten $\left| C_{l,i}(E) \langle R_{E,l}(r) | R_{1s}(r') \rangle \right|^2$,

multipliziert mit den relevanten Winkelfaktoren $\left| \langle n_{li} | \hat{H}_{h\omega} | Y_{00} \rangle \right|^2$, dargestellt werden (\hat{H} ist die Störung durch das Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle). Der Energieerhaltungssatz $E_\phi - E_{1s} - \hbar\omega = 0$ bestimmt die jeweilige Energie im Absorptionsspektrum.

Die Spektren erfahren eine Lebensdauererweiterung, die hier aber nicht explizit behandelt wurde.

Die Winkelfaktoren charakterisieren das Gewicht aller Übergänge in einen Endzustand bestimmter Winkelsymmetrie. Sie werden durch die Symmetrie der Störung $\hat{H}_{h\omega}$ in Bezug auf die Basis n_{li} bestimmt. Die Winkelfaktoren können für die explizite Form des Störoperators $\hat{H}_{h\omega}$ /14/ analytisch berechnet werden. Eine partielle Komponente mit dem Index li spiegelt die lokale Dichte von Zuständen ψ_E wider, die den Winkelanteil n_{li} enthalten.

In der Arbeit wird anhand von mehreren Beispielen gezeigt, dass mit einem Satz von experimentellen K-XANES-Spektren, aufgenommen bei verschiedenen Winkelstellungen der Probe und mit den berechneten relevanten Winkel- oder Gewichtsfaktoren ein lineares Gleichungssystem für die unbekanntes p- und d-artigen partiellen Komponenten aufgestellt werden kann. Die partiellen Komponenten spiegeln die LPDOS am Platz des Absorberatoms wider und ermöglichen eine unabhängige experimentelle Prüfung von Elektronenstrukturrechnungen.

Wegen der Kugelsymmetrie des integralen p- und d-artigen Zustandes ist das gesamte lineare Gleichungssystem (mit p- und d-artigen Komponenten) nicht lösbar. Die Lösung des Problems verlangt in diesem Fall eine zusätzliche Bedingung, z. B. eine *a priori* bekannte partielle Komponente. Eine experimentelle Auflösung in die partiellen Komponenten, entsprechend den Zuständen mit unterschiedlichen Bahnquantenzahlen l , ist nur in einzelnen speziellen Fällen möglich (zu Einzelheiten siehe /70/).

Bei Auflösung der partiellen Komponenten aus mehreren Gruppen experimenteller K-XANES-Aufnahmen und entsprechend mehreren Gleichungssystemen stimmen äquivalente aufgelöste partielle Komponenten nur dann miteinander überein, wenn sie den Eigenwinkelanteilen entsprechen (zu Einzelheiten siehe /24, 70/).

Unter Berücksichtigung, daß die Quadrupolübergänge $1s \rightarrow d$ eine deutlich niedrigere Intensität als die Dipolübergänge $1s \rightarrow p$ haben, und daß nur diese beiden Arten der Anregung zur K-XANES von 3d-Metallverbindungen effektiv beitragen, wurden die Quadrupolübergänge zunächst vernachlässigt. Ihre Vernachlässigung erzeugte ein lösbares 3x3 Gleichungssystem für die p-artigen partiellen Komponenten. Es wurde gezeigt, dass falls die Orientierung der Winkelbasis richtig gewählt ist, die aus mehreren Spektrensätzen gewonnenen p-artigen partiellen Komponenten weitgehend übereinstimmen bzw. in sich konsistent sind, während die vernachlässigten Quadrupolübergänge diese Konsistenz bei bestimmten Energien zerstören. Das erklärt sich aus der unterschiedlichen Winkelabhängigkeit der Dipol- und Quadrupolübergänge. So gelten z. B. für die reellen Kombinationen von Kugelflächenfunktionen $Y_x \dots Y_y, Y_{xy} \dots Y_{z^2}$ als Endzustand n_{li} die Winkelabhängigkeiten $\mu_i^{Dip.}(\alpha) \propto a + \cos^2 \alpha$ und $\mu_i^{Quadr.}(\alpha) \propto b + \cos^2 2\alpha$.

Die Unterbrechung der Konsistenz zwischen den p-artigen partiellen Komponenten zeigt deutlich die Energielage der Quadrupolbeiträge. Aus den Experimenten ergab sich, daß die Quadrupolübergänge ausschließlich zum Vormaximum beitragen. Die Größe der Abweichungen zwischen den äquivalenten partiellen Komponenten im Vormaximumbereich charakterisiert die Intensität der Quadrupolübergänge.

Eine andere Möglichkeit, die Existenz von Quadrupolübergängen nachzuweisen, bietet der Vergleich von Spektren bei solchen Probenstellungen, die die gleichen Winkelfaktoren für die partiellen p-artigen Anteile, jedoch unterschiedliche für die d-artigen liefern. Auftretende Unterschiede zwischen diesen Spektralkurven werden durch die $1s \rightarrow d$ Quadrupolbeiträge erzeugt /36, 42/.

In einigen Strukturen befinden sich die absorbierenden Ionen in zwei verschiedenen Untergittern, die bis auf eine Punktsymmetrieeoperation äquivalent sind. In diesem Fall sind zwei unterschiedlich orientierte, aber physikalisch äquivalente Projektionsbasen zu betrachten. Zur Auflösung in die partiellen Komponenten wurden hier die Winkelfaktoren in Bezug auf jedes Untergitter berechnet und summiert. Die Auflösung des Gleichungssystems mit den summierten Winkelfaktoren liefert die lokalen, für beide Untergitter gleichen partiellen Komponenten. Dabei wurde die erforderliche Konsistenz der aufgelösten Komponenten ebenfalls erreicht (zu Einzelheiten siehe /70/).

Die Einflüsse des Rumpflochs konnten wegen der Unzuverlässigkeit der K-XANES-Berechnungen im Rahmen von LDA im Fermi-Niveau-Bereich nicht genau bestimmt werden. Über K-XANES-Berechnungen im Rahmen von LSDA+U oder eines Mehrteilchenmodells mit einer Behandlung des Rumpflochs wurde bisher in der Literatur nicht berichtet. Indirekte Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Einflüsse des Rumpflochs auf die K-XANES von 3d-Metallverbindungen (Mott-Metalle sowie Mott/*charge transfer*-Isolatoren) minimal sind.

Zur Entstehung des K-Vormaximums, das sowohl eine p- als auch eine d-artige Natur der Endzustände zeigt, tragen die folgenden Mechanismen bei:

- Die reinen Quadrupolübergänge $1s \rightarrow d$.
- In einem nichtzentrosymmetrischen Ligandenfeld gilt die Erhaltung der Bahndrehimpulsquantenzahl l nicht mehr und eine d-Schale deformiert sich so, daß eine p-artige Symmetriekomponente entsteht. Eine solche deformierte Schale erzeugt einen Dipol- und einen Quadrupolbeitrag zum Vormaximum, wie z. B. im V_2O_5 (zu Einzelheiten siehe /42/).
- Falls eine d-Schale mit p-Schalen von koordinierenden Ionen überlappt, kann das Vormaximum einen Dipolanteil erhalten, da die Mischungswolke eine elektrische Dipolkomponente enthalten kann, wie z. B. im $TiCh_2$.

Aufgrund der Untersuchungen an den Titandichalkogeniden TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$ konnte eine ausschließlich p-artige Natur des Ti K-Vormaximums in diesen Substanzen nachgewiesen werden. Entsprechend den Rechnungen in /18/ entsteht das p-artige Vormaximum bei einer zentrosymmetrischen Ti-Koordination von Sauerstoffionen durch eine p-d-Mischung zwischen den benachbarten Ti-Ionen. Dabei existiert in Richtung senkrecht zu den Schichtebenen keine Mischung, d. h. die relevante partielle Komponente zeigt kein Vormaximum. Obwohl die d-artigen Zustände in den Titandichalkogeniden nahezu unbesetzt sind, liefern sie keine Beiträge zum Vormaximum. Eine deutliche Delokalisierung von d-Zuständen reduziert vermutlich ihre effektive radiale Überlappung mit dem angeregten $1s$ -Zustand, was auch die extrem schwachen Vormaxima in der K-XANES der reinen Metalle verursacht /26/. Die RS-MS-Rechnungen unter Anwendung eines *muffin-tin*-Potentials geben

die p-artigen partiellen Komponenten von Titandichalkogeniden relativ gut wieder (zu Einzelheiten siehe /23, 24/).

In kristallinem V_2O_5 wurde eine gemischte p-d-Natur des Vormaximums nachgewiesen. Ein sehr starkes Vormaximum durch die p_z -Komponente ist Ausdruck einer Deformation der Schalen d_{xz} , d_{yz} und d_{z^2} in der ausgeprägt „nichtzentrosymmetrischen z-Richtung“ (zu Einzelheiten siehe /42/). In der xy -Ebene zeigt die V_2O_5 -Struktur geringere Abweichungen von der Zentralsymmetrie, so daß geringere Deformationen der relevanten d-Orbitale auftreten. Die nachweisbaren Quadrupolanteile sprechen für eine beschränkte Lokalisierung von d-Elektronen, was das V_2O_5 zu einem Halbleiter macht. Die größte unbesetzte d-artige Zustandsdichte besitzt nach den experimentellen Ergebnissen $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie. Das bedeutet, daß sich die leeren „Aufenthaltshohlräume“ im V_2O_5 in den nahezu parallel zur xy -Ebene liegenden V-O-Bindungen befinden. Am Hauptanstieg der V K-XANES wurde eine Besonderheit beobachtet, die sich innerhalb eines Einteilchenmodells nicht erklären läßt. Unter Bezugnahme auf die früheren Vielteilchenansätze /39, 40, 69/ konnte diese Besonderheit dem sogenannten *Shake-Down*-Phänomen zugeordnet werden. Es wurde auch festgestellt, daß das *Muffin-Tin*-Modell die p-artigen partiellen aufgelösten Komponenten im V_2O_5 relativ gut beschreibt; es bricht aber zum Teil im Fermi-Niveau-Bereich zusammen.

Die innerhalb dieser Arbeit erstmalig durchgeführten winkelabhängigen K-XANES-Untersuchungen an der Reihe der Monoxiden MnO, FeO, CoO, und NiO bestätigen die Anwendbarkeit von LSDA+U zur Beschreibung der stark korrelierten Isolatoren ausdrücklich. Die experimentellen und theoretischen d-artigen Peaks verschiedener Zustandssymmetrien zeigen eine weitgehende Übereinstimmung in den relativen Energielagen und Amplituden auch ohne Berücksichtigung des Rumpflochs. Das NiO mit der einzigen unbesetzten Zustandsdichte $e_g \downarrow$ /11/ zeigt bei einer Probenstellung kein Vormaximum. Das bedeutet, daß die entartete isotrope p-Komponente zum Vormaximum in NiO keine Beiträge liefert. Damit hat das Vormaximum des NiO (und damit sehr wahrscheinlich auch der MnO, FeO, und CoO) eine reine d-artige Natur, die für eine starke Lokalisierung von d-Elektronen in den typischen Mott/*Charge-Transfer*-Isolatoren spricht.

Aus den K-XANES-Untersuchungen des CuO ergab sich eine Reihe von Anomalien. Die äquivalenten p-artigen lokalen partiellen Komponenten erreichen ihre Konsistenz bei einer Orientierung der x' - und y' -Koordinatenachse entlang (bzw. fast entlang) den Seiten des Cu-Koordinationsparallelogramms in der CuO_4 -Komplexebene.

Bei dieser Orientierung des Koordinatensystems wird das d-Orbital, dessen Gewichtsachsen der Ladungsverteilung entlang (bzw. fast entlang) den kürzesten Cu-O-Bindungen liegen, mit „ $d_{x'y'}$ “ bezeichnet. Das widerspricht der gewöhnlichen Angabe „ $d_{x^2-y^2}$ “ für dieses Orbital im CuO /10, 53/. Wahrscheinlich ist das CuO eine Ausnahme bei den Kupraten, mit seiner um 45° gedrehten Winkelbasis. Die Untersuchungen am $CuGeO_3$ unterstützen diese Aussage. Sie zeigen, daß hier das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital seine Gewichtsachsen in den Richtungen der kürzesten Cu-O-Bindungen hat. Die Bezeichnung „ $d_{x^2-y^2}$ “ wurde vermutlich durch Analogie-betrachtungen für die CuO_4 -Komplexe in verschiedenen Kupraten einfach auf das CuO übertragen ohne konkrete Betrachtung der Einzelheiten der Elektronenstruktur.

Das K-Vormaximum im CuO hat eine reine Quadrupolnatur. Die Zustände mit der Symmetrie $d_{x'^2-y'^2}$, $d_{x'z'}$ und $d_{z'^2}$ sind aber besetzt und liefern keine Beiträge zum

Vormaximum. Die Komponente $d_{y'z'}$ konnte nicht eindeutig bestimmt werden, besitzt aber eine experimentelle Intensität, die zwischen der von $d_{x^2-y'^2}$, $d_{xz'}$, d_{z^2} und $d_{x'y'}$ liegt. Die größte Komponente $d_{x'y'}$ zeigt, daß die leeren d-artigen „Aufenthaltshohlräume“ in den kürzesten Cu-O-Bindungen liegen, was mit den LSDA+U-Rechnungen /10/ in Übereinstimmung steht.

Diese Untersuchungen am CuO unterstützen die Ergebnisse der bisher aus der Literatur bekannten und sowohl von der Metallseite /62, 76/ als auch von der Sauerstoffseite /65/ aus durchgeführten Untersuchungen an anderen Kupraten. Sie zeigen, daß die d-artigen „Aufenthaltshohlräume“ in Kupraten in den kürzesten CuO-Bindungen liegen.

Aus dieser Sicht wird die besondere Rolle der CuO₄-Komplexe für die Supraleitung etwas verständlicher. Dank ihrer starken Austauschwechselwirkung (bzw. Austauschaufspaltung) erzeugen die kürzesten Cu-O-Bindungen die obersten unbesetzten Zustandsdichten. Die unbesetzten Zustandsdichten ermöglichen bei verschwindendem Energiegap den Phononen- oder Magnonenaustausch. Mit der Wirkung des +U-Anteils im Rahmen von LSDA+U ist die Energieverteilung der an den kürzesten Cu-O-Bindungen lokalisierten d-artigen Zustände sehr stark von der Besetzung dieser Zustände abhängig. Das erzeugt eine starke Abhängigkeit der DOS-Verteilung am Fermi-Niveau von den Dotierungen, die die Gleichgewichtsbesetzung der d-Schalen ändern. Die LSDA+U erklärt die Natur des verbotenen Bandes und die fehlenden Supraleitereigenschaften der Mott/*Charge-Transfer*-Isolatoren. Eine Aufspaltung der Zustandsdichte durch das Fermi-Niveau macht nach LSDA+U das Gap zu breit für einen Phononenaustausch.

Obwohl ein Metall eine endliche DOS am Fermi-Niveau hat, ist diese DOS wegen der stark delokalisierten d-Elektronen nicht scharf bzw. nicht groß genug, um eine höhere T_C zu erzeugen (vgl. Kapitel 1). Als Konsequenz haben die supraleitenden Metalle relativ niedrige T_C.

Ein idealer Supraleiter besitzt wahrscheinlich einen scharfen DOS-Peak am Fermi-Niveau. Diese Forderung ist offensichtlich in sich widersprüchlich. Ein scharfer DOS-Peak kann bei einer starken Elektronenlokalisierung entstehen. Mit der starken Lokalisierung verschärft sich aber die Bedeutung der Hubbard-Wechselwirkungen und damit nach dem (LSDA+U)-Modell die „Abstoßung“ des besetzten und des unbesetzten Anteils des scharfen Peaks vom Fermi-Niveau. Damit würde das Gap wieder zu breit für einen Phononenaustausch.

Was für einen Supraleiter bestimmend ist, die Schärfe der Peaks am Fermi-Niveau oder eine qualitativ andere Erscheinung, kann hier leider nicht beantwortet werden. Für die erste Annahme spricht z. B. die Supraleitfähigkeit zahlreicher Metalle, die aber bei Isolatoren fehlt. Für die zweite Annahme spricht die fehlende Supraleitfähigkeit der Ni- oder Co-Verbindungen unabhängig von der Legierung.

Die RS-MS-Rechnungen geben die p-artigen partiellen Komponenten, außer in einem Bereich in der Nähe des Fermi-Niveaus, befriedigend wieder. Durch Vergleich der Einteilchenrechnungen mit dem Experiment wurde für das CuO eine *Shake-Down*-Besonderheit beobachtet, die eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit zeigt. Die RS-MS-Rechnungen können die d-artigen partiellen Komponenten nicht richtig wiedergeben. Die Ursachen dafür sind wahrscheinlich die inneren Mängel des *Muffin-Tin*-Potentialmodells (zu Einzelheiten siehe /70/).

Eine Analyse verschiedener Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle /23, 24, 36, 42, 62, 70, 76/ zeigt eine Dominanz der p-artigen Beiträge zum K-Vormaximum bei niedrigen

Ordnungszahlen und eine Dominanz der d-artigen Beiträge bei den höheren Ordnungszahlen. Mit Erhöhung der Ordnungszahl findet eine Lokalisierung der d-artigen Zustände in den inneren Gebieten des Metallions statt.

Literaturverzeichnis

- /1/ K.-H. Hellwege, „Einführung in die Festkörperphysik“. 3. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer; 1988. 642 S.
- /2/ E. Hylleraas, *Z. Phys.* 54, 347 (1929); 65, 209 (1930)
- /3/ G. Dräger, „Untersuchung der Röntgen-K-Absorptionsspektren von Einkristallen mit linear polarisierter Strahlung“. Doktorarbeit, Halle; 1967. 62 S.
- /4/ G. Dräger, „Polarisierte K-Emissionsspektren von Einkristallen“. Habilitationsarbeit, Halle; 1981. 108 S.
- /5/ J. M. Ziman, „Prinzipien der Festkörpertheorie“. In dt. Sprache hrsg. von P. Rennert. Autoris. und gemeinsam mit dem Verf. überarb. dt. Übers., Frankfurt am Main: 2. Aufl.-Thun; Deutsch, 1992. 442 S.
- /6/ P. Fulde, „Electron Correlations in Molecules and Solids“. Berlin, Heidelberg: Springer; 1991. 422 S.
- /7/ P. A. Cox, „Transition Metal Oxides“. Oxford, New York: Clarendon Press; 1992. 284 S.
- /8/ G. Schütz, *Phys. Bl.* 12, 46 (1990)
- /9/ K. Hämäläinen, C.-C. Kao, J. B. Hastings, D. P. Siddons, L. E. Berman, V. Stojanoff und S. P. Cramer, *Phys. Rev. B* 46, 14274 (1992)
- /10/ V. Anisimov u.a., *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- /11/ J. Hugel und M. Kamal, *Solid State Communications*, Vol. 100, No.7, 457 (1996)
- /12/ C. J. Ballhausen, „Introduction to Ligand Field Theory“. McGraw-Hill, London-New York 1962
- /13/ H. L. Schläfer und G. Gliemann, „Einführung in die Ligandfeldtheorie“. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig; 1967. 535 S.
- /14/ C. Brouder *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 701 (1990)
- /15/ Zahlreiche technische Information zu HASYLAB, auch unter www-hasyllab.desy.de
- /16/ F. Antonangeli, M. Piacentini, R. Girlanda, G. Martino, und E. S. Giuliano, *Phys. Rev. B* 32, 6644 (1985)
- /17/ Z. Y. Wu, F. Lemoigno, P. Gressier, G. Ouvrard, P. Moreau, J. Rouxel, und C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* 54, R11 009 (1996)
- /18/ Z. Y. Wu, G. Ouvrard, P. Moreau, und C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* 55, 9508 (1997)
- /19/ Z. Y. Wu, G. Ouvrard, S. Lemaux, P. Moreau, P. Gressier, F. Lemoigno, und J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2101 (1996)
- /20/ A. Bodicker und W. S. Schattke, *Phys. Rev. B* 55, 5045 (1997)
- /21/ R. Claessen, R. O. Anderson, G.-H. Gweon, J. W. Allen, W. P. Ellis, C. Janowitz, C. G. Olson, Z. X. Shen, V. Eyert, M. Skibowski, K. Friemelt, E. Bucher, und S. Hüfner, *Phys. Rev. B* 54, 2453 (1996)
- /22/ C. M. Fang, R. A. de Groot, und C. Haas, *Phys. Rev. B* 56, 4455 (1997)
- /23/ A. Šimůnek, O. Šipr, S. Bocharov, D. Heumann, and G. Dräger, *Phys. Rev. B* 56, 12232 (1997)
- /24/ S. Bocharov, G. Dräger, D. Heumann, A. Šimůnek, and O. Šipr, *Phys. Rev. B* 58, 7668 (1998)
- /25/ Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik“. Band 1, Teil 4, 6. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer; 1955. 1007 S.
- /26/ „Reference X-ray Spectra of Metal Foils“. EXAFS materials 871, EL BLVD, Danville, Ca 94526; S.1-19. HASYLAB-Wiedergabe
- /27/ R. M. Abdel-Latif, *Physica B* 254, 273 (1998)
- /28/ A. N. Vasil'ev, A. I. Smirnov, M. Isobe, und Y. Ueda, *Phys. Rev. B* 56, 5065 (1997)

- /29/ J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, und D. H. Maylotte, *Phys. Rev. B* 30, 5596 (1984)
- /30/ V. M. Cherkashenko, V. E. Dolgikh, und V. L. Volkov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 30, 386 (1988) [*Sov. Phys. Solid State* 30, 220 (1988)].
- /31/ S. Stizza, M. Benfatto, I. Davoli, G. Mancini, A. Marcelli, A. Bianconi, M. Tomellini, und J. Garcia, *J. Phys. (France)* 46, Colloq. C8, 255 (1985)
- /32/ S. Stizza, M. Benfatto, A. Bianconi, J. Garcia, G. Mancini, R. Natoli, *J. Phys. (France)* 47, Colloq. C8, 691 (1986)
- /33/ V. L. Kraizman, A. A. Novakovich, V. I. Popov, V. M. Cherkashenko, und E. Z. Kurmaev, *Ukr. Fiz. (Russ. Ed.)* 35, 915 (1990)
- /34/ V. L. Kraizman, und A. A. Novakovich, „X-Ray Absorption Fine Structure“, *Proceedings an der XAFS VI Konferenz, York, 1990, Redaktion von S. S. Hasnain (Ellis Horwood, Chichester, 1991), s. 70*
- /35/ B. Poumellec, R. Cortes, C. Sanchez, J. Berthon, und C. Fretigny, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 751 (1993)
- /36/ B. Poumellec, V. Kraizman, Y. Aifa, R. Cortes, A. Novakovich, und R. Vedralinskii, *Phys. Rev. B* 58, 6133 (1998)
- /37/ J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, und E. I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.* 88, 595 (1982)
- /38/ Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, und C. R. Natoli, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2398 (1999)
- /39/ N. Kosugi, T. Yokoyama, K. Asakura, und H. Kuroda, *Chem. Phys.* 91, 249 (1984)
- /40/ T. Yokoyama, N. Kosugi, und H. Kuroda, *Chem. Phys.* 103, 101 (1986)
- /41/ V. Eyert und K.-H. Höck, *Phys. Rev. B* 57, 12727 (1998)
- /42/ O. Šipr, A. Šimůnek, S. Bocharov, Th. Kirchner, und G. Dräger, *Phys. Rev. B* 60, 14115 (1999)
- /43/ K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, und J. Kuebler, *Phys. Rev. B* 30, 4734 (1984)
- /44/ O. Bengone, M. Alouani, P. Blöchl, und J. Hugel, *Phys. Rev. B* 62, 16392 (2000)
- /45/ S. Hüfner, *Advances in Physics, Vol. 43, No. 2, 183-356 (1994)*
- /46/ G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmner, *phys. stat. sol. (b)* 146, 287 (1988)
- /47/ G. Dräger, *AIP Conf. Proceed. 215 “X-ray and inner-shell processes”, Knoxville, TN 1990*
- /48/ D. Heumann, G. Dräger, und S. Bocharov, *J. PHYS. IV France* 7, C2-481 (1997)
- /49/ R. Vedralinskii u. a., wird veröffentlicht in *Phys. Stat. Sol.*
- /50/ J. B. Forsyth, P. J. Brown, und B. M. Wanklyn, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 2917 (1988)
- /51/ P. J. Brown, T. Chattopadhyay, J. B. Forsyth, V. Nunez und F. Tasset, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3 4281 (1991)
- /52/ W. Y. Ching, Y.-N. Xu und K. W. Wong, *Phys. Rev. B* 40, 7684 (1989)
- /53/ M. Grioni, M. T. Czyzyk, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle und B. E. Watts, *Phys. Rev. B* 39, 4886 (1989)
- /54/ M. Grioni, J. B. Goedkoop, R. Schoorl, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, F. Schäfers, E. E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteva, und R. C. Karnatak, *Phys. Rev. B* 39, 1541 (1989)
- /55/ J. Zaanen, G. A. Sawatzky, und J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985)
- /56/ L. H. Tjeng, C. T. Chen und S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 45, 8205 (1992)
- /57/ D. Norman, K. B. Garg und P. J. Durham, *Solid State Commun.* 56, 895 (1985)
- /58/ O. Šipr, *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 9389 (1992)
- /59/ J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes und M. T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* 38, 11322 (1988)
- /60/ S. Åsbrink und L.-J. Norrby, *Acta Cryst. B* 26, 8 (1970)

- /61/ A. Bianconi, Chenxi Li, F. Campanella, S. Della Longa, I. Pettiti, M. Pompa, S. Turtu und D. Udron, *Phys. Rev. B* 44, 4560 (1991)
- /62/ N. L. Saini, A. Lanzara, A. Bianconi und H. Oyanagi, *Phys. Rev. B* 58, 11768 (1998)
- /63/ A. Sahiner, M. Croft, S. Guha, I. Perez, Z. Zhang, M. Greenblatt, P. A. Metcalf, H. Jahns und G. Liang, *Phys. Rev. B* 51, 5879 (1995)
- /64/ M. Nelhiebel, P.-H. Louf, P. Schattschneider, P. Blaha, K. Schwarz und B. Jouffrey, *Phys. Rev. B* 59, 12807 (1999)
- /65/ P. Kuiper, M. Grioni, G. A. Sawatzky, D. B. Mitzi, A. Kapitulnik, A. Santaniello, P. de Padova, und P. Thiry, *Physica C* 157, 260 (1989)
- /66/ J. M. Chen, P. Nachimuthu, R. S. Liu, S. T. Lees, K. E. Gibbons, I. Gameson, M. O. Jones, und P. P. Edwards, *Phys. Rev. B* 60, 6888 (1999)
- /67/ P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, und H. Verweij, *Phys. Rev. Lett.* 62, 221 (1989)
- /68/ P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, M. Grioni, P. J. Weijs, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, H. Verweij, L. F. Feiner, und H. Petersen, *Phys. Rev. B* 38, 6483 (1988)
- /69/ R. A. Bair und W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* 22, 2767 (1980)
- /70/ S. Bocharov, Th. Kirchner, G. Dräger, O. Šipr, und A. Šimůnek, *Phys. Rev. B* 63, 045104 (2001)
- /71/ M. Hase, I. Terasaki, und K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3651 (1993)
- /72/ A. K. Hassan, L. A. Pardi, G. B. Martins, G. Gao, und L.-C. Brunel, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1984 (1998)
- /73/ M. Braden, E. Ressouche, B. Büchner, R. Keßler, G. Heger, G. Dhalenne, und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 57, 11497 (1998)
- /74/ I. Tsukada, N. Koide, Y. Sasago, und K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 57, 11927 (1998)
- /75/ T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada, und K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4566 (1998)
- /76/ E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez und P. Alemany, *Phys. Rev. B* 61, 54 (2000)
- /77/ I. Terasaki, R. Itti, N. Koshizuka, M. Hase, I. Tsukada und K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 52, 295 (1995)
- /78/ M. Bassi, P. Camagni, R. Rolli, G. Samoggia, F. Parmigiani, G. Dhalenne, und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 54, 11030 (1996)
- /79/ F. Parmigiani, L. Sangaletti, A. Goldoni, U. del Pennino, C. Kim, Z.-X. Shen, A. Revcolevschi, und G. Dhalenne, *Phys. Rev. B* 55, 1459 (1997)
- /80/ S. Zagoulaev und I. Tupitsyn, *Phys. Rev. B* 55, 13528 (1997)
- /81/ Ž. V. Šljivančanin, Z. S. Popović und F. R. Vukajlović, *Phys. Rev. B* 56, 4432 (1997)
- /82/ M. Bassi, P. Camagni, R. Rolli, G. Samoggia, F. Parmigiani, G. Dhalenne, und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 54, 11030 (1996)
- /83/ L.-C. Duda, J. Downes, C. McGuinness, T. Schmitt, A. Augustsson, K. E. Smith, G. Dhalenne, und A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* 61, 4186 (2000)
- /84/ D. Z. Cruz, M. Abbate, H. Tolentino, P. J. Schilling, E. Morikawa, A. Fujimori, und J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* 59, 12450 (1999)
- /85/ H. Völlenkne, A. Wittmann, und H. Nowotny, *Mh. Chem.*, Bd. 98 H. 4, 1352 (1967)
- /86/ S. Bocharov, Th. Kirchner, und G. Dräger, *HASYLAB-Jahresbericht 2000*, S. I 299

Anhang I: Einfache Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\
 Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \\
 Y_{20} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}, \\
 Y_{30} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \quad Y_{3\pm 1} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}, \\
 Y_{3\pm 2} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}, \quad Y_{3\pm 3} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}, \\
 Y_{40} &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3), \quad Y_{4\pm 1} = \mp \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
 Y_{4\pm 2} &= \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{8\pi}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi}, \quad Y_{4\pm 3} = \mp \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \theta \cos \theta e^{\pm 3i\varphi}, \\
 Y_{4\pm 4} &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{8\pi}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi}.
 \end{aligned}$$

Anhang II: Dreieckregel zur gegenseitigen Projizierbarkeit der Kugelflächenfunktionen

Das Matrixelement $\langle Y_{l'm'} | Y_{l''m''} | Y_{lm} \rangle$ ist verschieden von Null, wenn gleichzeitig die vier folgenden Bedingungen erfüllt sind:

1. $m'' = m - m'$,
2. $|l - l'| \leq l'' \leq l + l'$,
3. $|l'' - l'| \leq l \leq l'' + l'$,
4. $|l - l''| \leq l' \leq l + l''$.

Anhang III: Reelle lineare Kombinationen der Kugelflächenfunktionen

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z = Y_z$$

$$\frac{Y_{11} + Y_{1-1}}{-i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \left(\frac{-e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{-2i} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y = Y_y$$

$$\frac{Y_{11} - Y_{1-1}}{-\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \left(\frac{-e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{-2} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x = Y_x$$

$$Y_{20} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3z^2 - 1) = Y_{z^2}$$

$$\frac{Y_{21} + Y_{2-1}}{-i\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \left(\frac{-e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{-2i} \right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} yz = Y_{yz}$$

$$\frac{Y_{21} - Y_{2-1}}{-\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \left(\frac{-e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{-2} \right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} xz = Y_{xz}$$

$$\frac{Y_{22} - Y_{2-2}}{i\sqrt{2}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \left(\frac{e^{i2\varphi} - e^{-i2\varphi}}{2i} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi =$$

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cdot 2 \sin \varphi \cos \varphi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} xy = Y_{xy}$$

$$\frac{Y_{22} + Y_{2-2}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \left(\frac{e^{i2\varphi} + e^{-i2\varphi}}{2} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi =$$

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} (x^2 - y^2) = Y_{x^2-y^2}$$

Anhang IV: Darstellung des Übergangsoperators im Quadrupolmatrixelement in der Basis von reellen Kombinationen von Kugelflächenfunktionen.

$$\begin{aligned}
 \vec{e} \cdot \vec{r} \vec{r} \cdot \vec{k} &= (e_x x + e_y y + e_z z)(k_x x + k_y y + k_z z) = \\
 &= e_x k_x x^2 + e_x k_y xy + e_x k_z xz + e_y k_x xy + e_y k_y y^2 + e_y k_z yz + e_z k_x xz + e_z k_y yz + e_z k_z z^2 = \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + e_x k_x x^2 + e_y k_y y^2 + e_z k_z z^2 = \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \\
 &+ e_x k_x x^2 - \frac{1}{2} e_x k_x y^2 + e_y k_y y^2 - \frac{1}{2} e_y k_y x^2 + e_z k_z z^2 + \frac{1}{2} e_x k_x y^2 + \frac{1}{2} e_y k_y x^2 = \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \\
 &+ \frac{1}{2} e_x k_x x^2 + \frac{1}{2} e_y k_y y^2 + e_z k_z z^2 + \frac{1}{2} e_x k_x y^2 + \frac{1}{2} e_y k_y x^2 = \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \\
 &+ (\frac{1}{2} e_x k_x + \frac{1}{2} e_y k_y)(x^2 + y^2) + e_z k_z z^2 = \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \\
 &+ e_z k_z z^2 - \frac{1}{2} e_z k_z (x^2 + y^2) = \langle\langle \text{Orthogonalitätsbedingung } e_x k_x + e_y k_y + e_z k_z = 0! \rangle\rangle \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \\
 &e_z k_z (z^2 - \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2} y^2) = \langle\langle \text{Berücksichtigen } x^2 + y^2 + z^2 = r^2! \rangle\rangle \\
 &= (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \\
 &+ e_z k_z (\frac{3}{2} z^2 - \frac{1}{2} r^2) = (e_x k_y + e_y k_x)xy + (e_y k_z + e_z k_y)yz + (e_x k_y + e_y k_x)xy + \\
 &+ \frac{1}{2} (e_x k_x - e_y k_y)(x^2 - y^2) + \frac{1}{2} e_z k_z (3z^2 - r^2)
 \end{aligned}$$

Anhang V: Bildung des linearen Gleichungssystems zur Komponentenauflösung

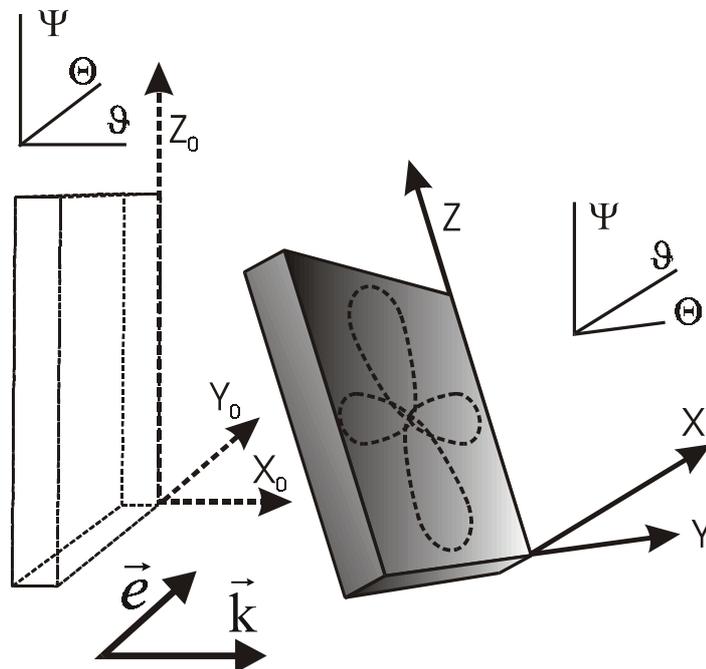


Abb. 33: Koordinatensysteme bei der Berechnung der winkelabhängigen Gewichtungsfaktoren von partiellen Komponenten.

Das System XYZ dient als Definitionsbereich der Zustandsfunktionen und wird mit jeder Probendrehung gegen seiner Anfangslage $X_0Y_0Z_0$ gedreht, wie es in Abb. 33 dargestellt ist. Dagegen sind die Koordinaten des Polarisations- und Wellenvektors im System $X_0Y_0Z_0$ durch die experimentelle Anordnung festgelegt. Zur Berechnung der Gewichtungsfaktoren müssen die Projektionen des Polarisationsvektors und des Wellenvektors auf die Achsen des gedrehten Koordinatensystems XYZ gefunden werden.

Die Drehung der Probe transformiert die Einheitsbasis $x_0y_0z_0$ in die Basis xyz wie $(x_0y_0z_0) = \hat{T}(xyz)$, wobei \hat{T} der Drehoperator ist. Die Koordinaten jedes Vektors in der neuen transformierten Basis werden durch seine Koordinaten in der ursprünglichen Basis $x_0y_0z_0$ nach den Regeln der Linearalgebra bestimmt $(xyz) = \hat{T}^{-1}(x_0y_0z_0)$.

Damit findet man auch die Koordinaten des Polarisations- und Wellenvektors im gedrehten System XYZ. Diese Koordinaten (bzw. Projektionen auf die Achsen XYZ) werden in die Formeln für die partiellen Gewichte (31, 35, 37) eingesetzt.

Beispiel:

Die Konstruktion des hier benutzten Goniometers entspricht der Drehformel $\vec{x} = \hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi}\vec{x}_0$, wobei die Anordnung von Drehachsen in Abb. 33 dargestellt ist.

Die Koordinaten des Polarisations- und Wellenvektors im System $X_0Y_0Z_0$ sind:

$$\vec{e} : (0,1,0)$$

$$\vec{k} : (1,0,0).$$

Der Drehoperator erzeugt drei Drehungen um die drei orthogonalen Achsen entsprechend

$$\hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi} = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}.$$

Die Koordinaten des Polarisations- und Wellenvektors im gedrehten System XYZ sind:

$$\vec{e} : (\hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{k} : (\hat{\Psi}\hat{\Theta}\hat{\Phi})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Diese Koordinaten werden in die Formeln für partielle Gewichtsfaktoren (31, 35, 37) eingesetzt. Die berechneten Gewichtsfaktoren sind die Koeffizienten im linearen Gleichungssystem nach Zeile (38) gebildet für acht gemessene Spektren:

$$\begin{pmatrix} {}^I \mu(\hbar\omega) \\ {}^{II} \mu(\hbar\omega) \\ {}^{III} \mu(\hbar\omega) \\ {}^{IV} \mu(\hbar\omega) \\ {}^V \mu(\hbar\omega) \\ {}^{VI} \mu(\hbar\omega) \\ {}^{VII} \mu(\hbar\omega) \\ {}^{VIII} \mu(\hbar\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^I e_x^2 & {}^I e_y^2 & {}^I e_z^2 & {}^I (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^I (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^I (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^I (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^I (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{II} e_x^2 & {}^{II} e_y^2 & {}^{II} e_z^2 & {}^{II} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{II} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{II} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{II} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{II} (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{III} e_x^2 & {}^{III} e_y^2 & {}^{III} e_z^2 & {}^{III} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{III} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{III} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{III} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{III} (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{IV} e_x^2 & {}^{IV} e_y^2 & {}^{IV} e_z^2 & {}^{IV} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{IV} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{IV} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{IV} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{IV} (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^V e_x^2 & {}^V e_y^2 & {}^V e_z^2 & {}^V (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^V (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^V (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^V (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^V (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{VI} e_x^2 & {}^{VI} e_y^2 & {}^{VI} e_z^2 & {}^{VI} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{VI} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{VI} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{VI} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{VI} (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{VII} e_x^2 & {}^{VII} e_y^2 & {}^{VII} e_z^2 & {}^{VII} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{VII} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{VII} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{VII} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{VII} (3e_z^2 k_z^2) \\ {}^{VIII} e_x^2 & {}^{VIII} e_y^2 & {}^{VIII} e_z^2 & {}^{VIII} (e_x k_y + e_y k_x)^2 & {}^{VIII} (e_x k_z + e_z k_x)^2 & {}^{VIII} (e_y k_z + e_z k_y)^2 & {}^{VIII} (e_x k_x - e_y k_y)^2 & {}^{VIII} (3e_z^2 k_z^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{pmatrix}$$

Herrn Prof. G. Dräger danke ich für die interessante Aufgabenstellung sowie für das Ermöglichen von Experimenten mit der Synchrotronstrahlungsquelle.

Den Herren Dr. A. Šimůnek und Dr. O. Šipr aus Prag danke ich für die Bereitstellung der Elektronenstrukturrechnungen sowie für die ausführlichen Diskussionen über die Problematik der Elektronenstruktur von 3d-Metallverbindungen.

Herrn Prof. W. Hergert danke ich für die hilfreiche Kritik dieser Arbeit und für die wertvolle Diskussion über die Theorie der winkelabhängigen K-XANES

Herrn Dr. F. Heyroth danke ich für die wertvollen Diskussionen während der Korrekturphase dieser Arbeit.

Ich danke den Strahlplatzbetreuern und Technikern bei HASYLAB/DESY vor allem Dr. L. Tröger und Dr. K. Attenkofer für ihre Hilfsbereitschaft und für die Einführung in die Betriebsgrundlagen der Messstationen.

Ich danke Dr. Th. Kirchner für seine Unterstützung während der Betriebsschichten am HASYLAB.

Ich erkläre an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle den anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Halle (Saale), am 3. Mai 2001

Lebenslauf

Botcharov Serguei, geboren am 12. Dezember 1969, Woronesh, Russland

Schulbildung:

Ab September 1977
bis Juni 1987 Mittlere Gesamtbildungsschule Nr. 19 Woronesh,
Abschluß: Abitur (sehr gut).

Hochschulbildung:

Ab September 1987
bis Juni 1988 Polytechnisches Institut Woronesh.

Ab Juni 1988
bis September 1989 Militärdienst

Ab September 1989
bis Juli 1994 Staatsuniversität Woronesh
Abschluß: „mit Auszeichnung“, Dipl. Ingenieurphysiker,
sowie Magister Physik im Spezialgebiet „Halbleitergeräte und
Mikroelektronik“.

Diplomarbeit:

1994 An der Staatsuniversität Woronesh, Sektion Physik, Bereich
Festkörperphysik,
Titel: „Untersuchung von dünnen V-Si-Schichten mittels
ultraweicher Röntgenspektroskopie“.

November 1994 Eintritt in die Aspirantur der Staatsuniversität Woronesh.

Ab Juli 1995
bis April 1996 Forschungsaufenthalt auf der Grundlage eines
Kontaktstipendiums an der Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Fachbereich Physik, Experimentelle Physik V
(Prof. Dr. G. Dräger).

Oktober 1995 XAFS-Kurs am HASYLAB (Deutsches Elektronensynchrotron,
Hamburg).

Ab April 1996
bis Juli 1998 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Fachbereich Physik, Experimentelle Physik V/
Festkörperspektroskopie.
Beginn der Doktorarbeit zum Thema: „Winkelabhängige K-
Röntgenabsorption und Elektronenstruktur von 3d-
Metallverbindungen“ am Fachbereich Physik, Experimentelle
PhysikV/Festkörperspektroskopie, Betreuer Prof. Dr. G. Dräger.

Ab Juli 1998 Wiss. Mitarbeiter am Fachbereich Physik, Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg.

Halle (Saale) am 3. Mai 2001

Publikationsliste

1. Миловидова С. Д., Либерман З. А., Бочаров С. А., "Распределение внутренних полей смещения при росте кристаллов ТГС", Тез. докл. Всесоюзной 13 конференции по физике сегнетоэлектриков. Тверь, т.2, с.94, 1992
2. Миловидова С. Д., Либерман З. А., Бочаров С. А., Вавресюк И. В. "Диэлектрические свойства твердого раствора ТГС — ТГФ", Тез. докл. Всесоюзной 13 конференции по физике сегнетоэлектриков. Тверь, т.2, с.95, 1992
3. S. Bocharov, A. Bocharov, Patent: „Wasserentsalzungsprozeß“, registriert am 08.12.91 unter N 1724586 in Staatserfindungsregister der UDSSR, publiziert am 7.04.92 im Bulletin N 13, Antragstellung N 4460105 vom 27.05.88.
4. E. P. Domashevskaya, Yu. A. Yurakov, G. A. Veligura, S. A. Bocharov, "AES and USXES investigations of the phase transition in the surface layers of V-Si/SiO₂/Si thin films structure stimulated by oxygen annealing", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 76, 511 (1995) .
5. G. Dräger, D. Heumann, S. Bocharov, L.-C. Duda, J. Guo, N. Wassdahl, and J. Nordgren, "Resonantly excited polarization dependent soft X-ray emission spectra (RPSXES): Some experimental results.", In: Proceedings of the International Workshop „Raman Emission by X-Ray Scattering“, World Scientific, New Orleans 1995, p.101.
6. D. Heumann, G. Dräger, S. Bocharov, and D. Hofmann, "Angular-dependence in K pre-edge XANES of cubic crystals: The separation of the empty eg and t_{2g} states of Ni in NiO", In: Hasylab-Jahresbericht 1995, S. II-135.
7. G. Dräger, D. Heumann, S. Bocharov, L.-C. Duda, J. Guo, N. Wassdahl, and J. Nordgren, "Resonantly excited polarization dependent soft X-ray emission spectra (RPSXES): Some experimental results.", In: Hasylab-Jahresbericht 1995, S. II-145.
8. S. Bocharov, G. Dräger, D. Heumann, L.-C. Duda, J. Guo, N. Wassdahl, and J. Nordgren, "Angular dependent resonantly excited soft X-ray emission spectra of FeO, α-Fe₂O₃ and La₂CuO₄", In: Hasylab-Jahresbericht 1996, S. I-279.
9. D. Heumann, G. Dräger, S. Bocharov, and Th. Kirchner, "New Approach to the angular-dependence in the K pre-edge XANES: The separation of the empty eg and t_{2g} states of Fe in FeOx", In: Hasylab-Jahresbericht 1996, S. I-311.
10. S. Bocharov, G. Dräger, D. Heumann, D Hofmann, L.-C. Duda, J. Guo, N. Wassdahl, and J. Nordgren Poster Session, Konferenz X-96, 9/96, Hamburg

11. A. Šimůnek, O. Šipr, **S. Bocharov**, D. Heumann, and G. Dräger, “Unoccupied electron states of TiS₂ studied by means of polarized x-ray absorption”, *Phys. Rev. B* 56, 12232 (1997).
12. G. Dräger, D. Heumann, **S. Bocharov**, L.-C. Duda, J. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, “Polarization analysis of angular dependent resonantly excited soft x-ray emission spectra of FeO, α -Fe₂O₃ and La₂CuO₄”, *J. Phys. IV France* 7, C2-373 (1997).
13. D. Heumann, G. Dräger, **S. Bocharov**, “Angular-Dependence in the K pre-edge XANES of cubic Crystals: The separation of the empty metal empty eg and t_{2g} states of NiO and FeO”, *J. Phys. IV France* 7, C2-481 (1997).
14. **S. Bocharov**, Th. Kirchner, G. Dräger, “The electronic structure of correlated 3d transition metal compounds investigated by angular-dependent metal K-XANES”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1997*, S. I-303.
15. Th. Kirchner, **S. Bocharov**, G. Dräger, L.-C. Duda, C. Sathe, A. Agui, J. Guo, J. Nordgren, “Angular dependent resonantly excited soft X-ray emission spectra: first results from FeCO₃”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1997*, S. I-305.
16. **S. Bocharov**, Th. Kirchner, M. Henke, N. Kounakova, G. Dräger, “Polarized K-XANES analysis for investigating of the electronic structure of strongly correlated 3d compounds: Application to CuO”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1998*, S. I-307.
17. G. Dräger, Th. Kirchner, **S. Bocharov**, L.-C. Duda, J. Guo, A. Agui, C. Sathe, J. Nordgren, “Resonantly scattered soft X-ray spectra of NiO, CuO and CuGeO₃”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1998*, S. I-305.
18. Th. Kirchner, **S. Bocharov**, M. Henke, G. Dräger, “Strong polarization dependence of resonantly scattered X-ray core lines: The Cu K_{α1,2} of CuO”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1998*, S. I-309.
19. **S. Bocharov**, G. Dräger, D. Heumann, A. Simunek, O. Šipr, “Polarized X-ray-absorption spectra of TiS₂, TiSe₂, and TiTe₂”, *Physical Review B* 58, 7668 (1998).
20. L.-C. Duda, G. Dräger, S. Tanaka, A. Kotani, J. Guo, D. Heumann, **S. Bocharov**, N. Wassdahl, J. Nordgren, “Symmetry selection in polarized resonant X-ray emission spectroscopy in La₂CuO₄”, *Journal of the Physical Society of Japan* 67, 416 (1998).
21. **S. Bocharov**, Th. Kirchner, N. Kounakova, G. Dräger, and L.-C. Duda, “Quantitative analysis of dipole and quadrupole transitions in angular resolved Cu K-XANES: Application to CuO and CuGeO₃”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1999*, S. I 299.
22. G. Dräger, Th. Kirchner, **S. Bocharov**, and C.-C. Kao, “Spin-resolved X-ray spectra from resonant X-ray scattering”, In: *Hasylab-Jahresbericht 1999*, S. I 311.
23. O. Šipr, A. Simunek, **S. Bocharov**, D. Heumann, and G. Dräger, “Polarized XANES spectra of titanium dichalcogenides - experiment and theory”, *J. Synchrotron Rad.* 6, 518-520 (1999).

24. O. Sivr, A. Simunek, **S. Bocharov**, Th. Kirchner, and G. Dräger, “Geometric and electronic structure effects in polarized V K-edge absorption near-edge structure spectra of V₂O₅”, Phys. Rev. B 60, 14115 (1999).
25. **S. Bocharov**, Th. Kirchner, and G. Dräger, “Quantitative analysis of polarized K-XANES of complex structures of copper compounds: Application to CuPc and CuGeO₃”, In: Hasylab-Jahresbericht 2000, S. I 299.
26. Th. Kirchner, **S. Bocharov**, and G. Dräger, “X-ray spectrometer with a variable Johann-crystal and an energy sensitive CCD-detector ”, In: Hasylab-Jahresbericht 2000, p.I 1031.
27. L.-C. Duda, J. Nordgren, G. Dräger, **S. Bocharov**, and Th. Kirchner, “Polarized resonant inelastic X-ray scattering from single crystal transition metal oxides”, J. Electr. Spectr. Relat Phen. 110-111, 275 (2000).
28. G. Dräger, Th. Kirchner, **S. Bocharov**, C. -C. Kao, “Spin-resolved NEXAFS from resonant X-ray scattering (RXS)”, XAFS XI, Ako/Japan 2000: Paper and Proceed.
29. G. Dräger, **S. Bocharov**, Th. Kirchner, N. Kirchner, “Linear dichroism in 3d transition metal NEXAFS of correlated materials”, XAFS XI, Ako/Japan 2000: Poster and Proceed.
30. O. Sivr, A. Simunek, **S. Bocharov**, Th. Kirchner, G. Dräger, “Polarised Cu K-edge XANES spectra of CuO – theory and experiment”, XAFS XI, Ako/Japan 2000: Poster and Proceed.
31. **S. Bocharov**, Th. Kirchner, G. Dräger, O. Sivr, A. Simunek, “Dipole and quadrupole contributions to polarized Cu K X-ray absorption near-edge structure spectra of CuO”, Phys. Rev. B 63, 045104 (2001).
32. R. V. Vedrinskii, V. L. Kraizman, A. A. Novakovich, Sh. M. Elyafi, **S. Bocharov**, Th. Kirchner and G. Dräger, “Experimental and theoretical studies of fine structure in polarised Ni K X-ray absorption spectra of NiO single crystal”, Phys. Stat. Sol (b) 226, 203 (2001)