

DFT-GUTZWILLER-RECHNUNGEN ZU
FERROMAGNETISCHEM *bcc* NICKEL UNTER
BERÜCKSICHTIGUNG DER SPIN-BAHN-KOPPLUNG

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereiches Physik
der Universität Dortmund

vorgelegt von
Torsten Ohm

10. August 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Oktober 2006

Vorsitzender und Dekan: Prof. Dr. M. Tolan

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Stolze

Vertreter der promovierten
wissenschaftlichen Mitarbeiter: Dr. Carsten Raas

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Struktursequenz der Übergangsmetallserien | 2 |
| 1.1.1 | Nichtmagnetische Übergangsmetalle | 2 |
| 1.1.2 | Einfluss des Bandmagnetismus | 2 |
| 1.2 | Einfluss der Korrelationen | 3 |
| 1.3 | Nickel in der <i>bcc</i> -Struktur | 5 |
| 2 | Material | 7 |
| 2.1 | Darstellung von <i>bcc Ni</i> | 7 |
| 2.2 | Magneto-kristalline Anisotropie | 8 |
| 2.3 | Orbitaler Beitrag zum magnetischen Moment | 9 |
| 2.4 | Magnetische Eigenschaften von <i>bcc Ni</i> | 9 |
| 2.5 | Experimentelle Bandstrukturdaten | 10 |
| 3 | Theoretische Methoden | 13 |
| 3.1 | Dichtefunktionaltheorie | 15 |
| 3.1.1 | Der Formalismus | 15 |
| 3.1.2 | Die Lokale-Dichte-Näherung (<i>LDA</i>) | 18 |
| 3.2 | Die <i>Tight-Binding</i> -Methode | 19 |
| 3.3 | Die Gutzwiller-Methode | 21 |
| 3.3.1 | Der Hamiltonoperator | 21 |
| 3.3.2 | Der atomare Hamiltonoperator | 21 |
| 3.3.3 | Konfigurationszustände | 22 |
| 3.3.4 | Lösung des atomaren Hamiltonoperators | 24 |
| 3.3.5 | Gutzwiller-korrelierte Wellenfunktionen | 25 |
| 3.3.6 | Auswertung des Hamiltonoperators | 27 |
| 3.3.7 | Das Variationsverfahren | 29 |
| 3.3.8 | Durchführung der Variation | 30 |
| 4 | Numerische Ergebnisse | 33 |
| 4.1 | <i>SDFT</i> -Vorstudie | 33 |
| 4.2 | <i>DFT</i> -Rechnungen für paramagnetisches <i>Fe</i> und <i>Ni</i> | 36 |
| 4.3 | Das <i>Tight-Binding</i> Modell | 38 |
| 4.4 | Anwendung des Gutzwiller-Variationsverfahrens | 43 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.5 | Quasiteilchen-Bandstruktur | 50 |
| 4.6 | <i>Fermikörper</i> | 63 |
| 4.7 | Magnetokristalline Anisotropie | 82 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 85 |
| A | Das WIEN2K-Programmpaket | 89 |
| A.1 | Initialisierungsphase einer Selbstkonsistenzrechnung | 89 |
| A.2 | Der Selbstkonsistenzzyklus | 91 |
| A.3 | Verwendete Analysewerkzeuge | 93 |
| B | Unterteilung der <i>Brillouinzone</i> in Tetraeder | 95 |
| B.1 | Unterteilung der <i>Brillouinzone</i> | 95 |
| B.2 | Unterteilung eines Kubus in Tetraeder | 95 |
| B.3 | Anordnung der Tetraeder | 96 |
| | Literaturverzeichnis | 99 |
| | Veröffentlichungen | 109 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Anisotropie-Konstanten K_i für <i>bcc Fe</i> , <i>fcc Ni</i> und <i>bcc Ni</i> | 8 |
| 2.2 | Gyromagnetischer Faktor g , das gyromagnetische Verhältnis g' und das orbitale Moment μ_{Orb} für <i>bcc Fe</i> und <i>fcc Ni</i> | 9 |
| 4.1 | Slater-Koster-Parameter für <i>bcc Ni</i> : Orbitalenergien | 38 |
| 4.2 | Slater-Koster-Parameter für <i>bcc Ni</i> : <i>Hoppings</i> | 38 |
| 4.3 | Slater-Koster-Parameter für <i>fcc Ni</i> : Orbitalenergien | 41 |
| 4.4 | Slater-Koster-Parameter für <i>fcc Ni</i> : <i>Hoppings</i> | 41 |
| 4.5 | Slater-Koster-Parameter für <i>bcc Fe</i> : Orbitalenergien | 41 |
| 4.6 | Slater-Koster-Parameter für <i>bcc Fe</i> : <i>Hoppings</i> | 42 |
| 4.7 | Atomare Parameter für das Gutzwiller-Variationsverfahren | 43 |
| 4.8 | Optimale äußere Variationsparameter für <i>fcc</i> und <i>bcc Ni</i> | 44 |
| 4.9 | g -Faktoren für verschiedene ζ_V | 49 |
| 4.10 | Energien am N -Punkt der <i>LSDA</i> und der <i>Spin-Only</i> -Rechnungen | 53 |
| 4.11 | Anisotropie-Konstanten K_i für <i>bcc Fe</i> , <i>fcc Ni</i> und <i>bcc Ni</i> | 82 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Schematische Darstellung des Einflusses des Bandmagnetismus auf die Zustandsdichte. | 4 |
| 1.2 | Schematische Darstellung des Einflusses des Bandmagnetismus auf die Energiedifferenz zwischen zwei Kristallstrukturen am Beispiel von <i>Co</i> | 4 |
| 2.1 | Energiedispersionskurven für <i>fcc Ni</i> - und <i>bcc Ni</i> -Schichten | 11 |
| 3.1 | Schema der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichung | 17 |
| 3.2 | Schema der inneren Variation des Gutzwiller-Formalismus | 31 |
| 4.1 | <i>LSDA</i> -Gesamtenergie gegen orbitales Moment. | 35 |
| 4.2 | Pfad in der irreduziblen <i>Brillouinzone</i> für die Bandstruktur | 36 |
| 4.3 | <i>bcc Ni</i> -Bandstruktur der paramagnetischen <i>LDA</i> -Rechnung. | 37 |
| 4.4 | <i>bcc Ni</i> -Bandstruktur des <i>Tight-Binding</i> -Modells | 39 |
| 4.5 | <i>bcc Ni</i> -Bandstruktur des benutzten <i>Tight-Binding</i> -Modells. | 40 |
| 4.6 | Variation der $\Delta_{t_{2g}}$ -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$ | 46 |
| 4.7 | Variation der $\Delta_{t_{2g}}$ -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (111)$ | 46 |
| 4.8 | Variation der Δ_{e_g} -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$ | 47 |
| 4.9 | Variation der Δ_{e_g} -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (111)$ | 47 |
| 4.10 | Variation der Δ_{c_f} -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$ | 48 |
| 4.11 | Variation der Δ_{c_f} -Austauschaufspaltung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (111)$ | 48 |
| 4.12 | Variation der effektiven Spinbahnkopplungsstärke ζ_v | 49 |
| 4.13 | Vergleich der Bandstruktur einer <i>LSDA</i> -Rechnung für $\mu_{SO} = 0,51 \mu_B$ mit der einer <i>Spin-Only</i> -Gutzwiller-Bandstruktur. | 51 |
| 4.14 | Vergleich der Bandstruktur einer <i>LSDA</i> -Rechnung für $\mu_{SO} = 0,51 \mu_B$ mit der einer <i>Spin-Only</i> -Gutzwiller-Bandstruktur: Vergrößerte Darstellung um den <i>N</i> -Punkt. | 52 |
| 4.15 | Pfad in der <i>Brillouinzone</i> für die Quasiteilchen-Bandstruktur. | 54 |
| 4.16 | Vergleich der <i>Spin-Only</i> -Bandstruktur mit einer vollen Spinbahn-Rechnung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$ | 55 |
| 4.17 | Vergleich der <i>Spin-Only</i> -Bandstruktur mit einer vollen Spinbahn-Rechnung für $\boldsymbol{\mu} \parallel (111)$ | 56 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.18 | Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Bandabstoßung für $\boldsymbol{\mu} (\text{001}), (\text{010}), (\text{100})$. Vergrößerte Darstellung entlang $N\text{-}\Gamma\text{-}P\text{-}N$. . . | 57 |
| 4.19 | Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Bandabstoßung für $\boldsymbol{\mu} (\text{111}), (\bar{1}\text{11}), (\text{1}\bar{1}\text{1}), (\text{11}\bar{1})$. Vergrößerte Darstellung entlang $N\text{-}\Gamma\text{-}P\text{-}N$. . . | 58 |
| 4.20 | Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Topologie der <i>Fermifläche</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$. Vergrößerte Darstellung entlang der G -Linie. | 59 |
| 4.21 | Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Topologie der <i>Fermifläche</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$. Vergrößerte Darstellung entlang der G -Linie. | 59 |
| 4.22 | Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für verschiedene Hauptachsen-Richtungen des magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu}$ | 60 |
| 4.23 | Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für verschiedene Richtungen des magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu einer dreifachen kubischen Achse. | 61 |
| 4.24 | Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für die Ausrichtungen des magnetischen Momentes $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ und $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ | 62 |
| 4.25 | <i>Fermischnitt</i> in der basalen Ebene für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ | 64 |
| 4.26 | <i>Fermischnitt</i> in der Ebene senkrecht zu (100) für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ | 65 |
| 4.27 | <i>Fermischnitt</i> in der basalen Ebene für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ | 66 |
| 4.28 | <i>Fermischnitt</i> in der Ebene senkrecht zu (111) für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ und $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ | 67 |
| 4.29 | <i>Fermischnitt</i> in der Ebene senkrecht zu ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ und $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ | 68 |
| 4.30 | Sicht auf den <i>Spin-Only-Fermikörper</i> aus der (001)-Richtung. . . . | 70 |
| 4.31 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ aus der (001)-Richtung. . . . | 71 |
| 4.32 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ aus der (010)-Richtung. . . . | 72 |
| 4.33 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ aus der (100)-Richtung. . . . | 73 |
| 4.34 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ aus der (001)-Richtung. . . . | 74 |
| 4.35 | Sicht auf den <i>Spin-Only-Fermikörper</i> aus der (111)-Richtung. . . . | 75 |
| 4.36 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ aus der (111)-Richtung. . . . | 76 |
| 4.37 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ aus der (111)-Richtung. . . . | 77 |
| 4.38 | Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ aus der ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-Richtung. . . . | 78 |
| 4.39 | Perspektivische Sicht auf <i>Spin-Only-Fermikörper</i> | 79 |
| 4.40 | Perspektivische Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{001})$ | 80 |
| 4.41 | Perspektivische Sicht auf den <i>Fermikörper</i> für $\boldsymbol{\mu} (\text{111})$ | 81 |
| A.1 | Schema der Initialisierungsphase des WIEN2K-Programmpaketes. . . | 90 |
| A.2 | Schema eines Selbstkonsistenzzykluses des WIEN2K-Programmpaketes | 92 |
| B.1 | Die zwei unterschiedlichen Realisierungen der Unterteilung eines Kubus in fünf Tetraeder. | 96 |
| B.2 | Anordnung der Tetraeder in einem AB -Gitter. | 97 |

Kapitel 1

Einleitung

Übergangsmetalle besitzen ungewöhnliche physikalische Eigenschaften, die man sich in der Technik zu Nutze macht. Ohne die magnetischen Übergangsmetalle Eisen (*Fe*), Kobalt (*Co*) und Nickel (*Ni*) wären die ersten Computer, die auf mit Magneten arbeitenden Relais basierten, genausowenig denkbar gewesen, wie unsere heutigen magnetischen Datenspeicher. Damit wäre ohne die magnetischen Eigenschaften dieser Übergangsmetalle unser heutiges, sogenanntes Informationszeitalter nicht möglich gewesen. Aber auch in der Natur erfüllen sie wichtige Aufgaben. So gäbe es ohne den flüssigen Eisenkern der Erde nicht das schützende Magnetfeld unseres Planeten. Es ist fraglich, ob sich das Leben auf der Erde ohne diesen magnetischen Schutzschild in dieser Form entwickelt hätte.

Der Magnetismus tritt in den Übergangsmetallen und deren Verbindungen in verschiedenen Formen auf. In den metallischen Systemen verursachen die Leitungselektronen den Band- oder itineranten Magnetismus, während sich der Magnetismus in den magnetischen Isolatoren durch lokalisierte Momente äußert. Daneben gibt es auch Zwischenformen, wie zum Beispiel das halbmetallische Chromdioxid (*CrO₂*).

Nach 50 Jahren Forschung schien zunächst die Frage des itineranten Magnetismus in den Elementkristallen durch Hartree-Fock-Theorie und Dichtefunktionaltheorie (*DFT*) weitgehend geklärt. Jüngere Arbeiten haben dies jedoch in Frage gestellt und postulieren starke Vielteilcheneffekte. In dieser Arbeit wird Nickel in kubisch raumzentrierter Kristallstruktur (*bcc Ni*) mit der Gutzwiller-*DFT*-Methode betrachtet, das heißt mit einer Theorie die Vielteilchenphänomene variationell berücksichtigen kann. Nickel in *bcc* Kristallstruktur wurde erst jüngst für experimentelle Untersuchungen zugänglich. Entsprechend sind nur sehr wenige Daten über *bcc Ni* bekannt. Somit kann die Vorhersagekraft der Gutzwiller-Methode am *bcc Ni* experimentell überprüft werden.

1.1 Struktursequenz der Übergangsmetallserien

1.1.1 Nichtmagnetische Übergangsmetalle

Alle nichtmagnetischen Übergangsmetalle der drei Übergangsmetallserien zeigen nach [Skr85] dieselbe Abfolge der energetisch günstigsten Kristallstrukturen, nämlich *hcp-bcc-hcp-fcc*, wenn das jeweils offene *d*-Band sukzessiv gefüllt wird. Hierbei steht *hcp* für die Kristallstruktur der hexagonal dichtesten Packung, *bcc* für eine kubisch raumzentrierte und *fcc* für die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur.

Für das Verständnis dieser Abfolge erweist sich O. K. Andersens Prinzip der kanonischen Bandstrukturen ([And70, And75, JAM75, Skr84]) als nützlich. Nach [And75] unterscheiden sich die paramagnetischen Bandstrukturen der Übergangsmetalle bei gleicher Kristallstruktur hauptsächlich in den Bandbreiten, zum Beispiel der *d*-Bänder, und der Lage der *Fermienergie*, während sie sich ansonsten sehr ähneln. So haben Andersen und Jepsen in [AJ84] *Tight-Binding*-Parameter für kanonische Bandstrukturen der *hcp*-, *bcc*- und die *fcc*-Kristallstrukturen vorgestellt.

Nach Dalton und Deegan ([Dee68, DD69]) entscheidet die Zustandsdichte an der *Fermikante*, welche Kristallstruktur im Grundzustand des jeweiligen Übergangsmetalls vorliegt. So erklärten sie das Vorkommen der *bcc*-Struktur bei ungefähr halb gefülltem *d*-Band mit dem relativen Minimum der *bcc*-Zustandsdichte bei diesen *d*-Besetzungen. Als weitere Beispiele betrachteten Dalton und Deegan die *bcc*- und die *fcc*-Struktur am Eisen. Pettifor erweiterte in [Pet70] diese Betrachtungen auch auf *hcp*-Strukturen und damit auf die gesamten Übergangsmetalle.

1.1.2 Einfluss des Bandmagnetismus

In der einfachsten Modellannahme für den Einfluss des Bandferromagnetismus auf die Bandstruktur geht man davon aus, dass die Bänder des Minoritätsbandes starr gegen die des Majoritätsbandes verschoben sind. Dadurch sind auch die Zustandsdichten der beiden Spinrichtungen gegeneinander verschoben, wie in Abbildung 1.1 vereinfacht dargestellt.

Das bedeutet, dass sich lediglich die Lagen der *Fermienergie* für die beiden Spinrichtungen unterscheiden und somit auch die Zustandsdichten für Minoritäts- und Majoritätsbänder gegeneinander verschoben sind.

Diese Verschiebung beinhaltet einen neuen Freiheitsgrad des Systems, nämlich das magnetische Moment μ , welches Werte bis zu ca. $2 \mu_B$ erreicht. Die durch den Magnetismus verursachte Energieabsenkung ist im Rahmen einer Hartree-Fock-Abschätzung gegeben durch

$$\Delta E \propto U n_{\downarrow} n_{\uparrow}, \quad (1.1)$$

wobei U die sogenannte *onsite* Elektron-Elektron-Wechselwirkung, das heißt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen an einem Gitterplatz, darstellt und n_{\downarrow}

bzw. n_{\uparrow} die Anzahl der Elektronen in den jeweiligen Spinzuständen, also die Besetzung der Spinzustände, angibt. Diese Absenkung führt zu der sogenannten magnetischen Instabilität.

Nun ist nach Ducastelle und Cyrot-Lackmann ([DCL70, DCL71]) der Energieunterschied zwischen zwei Kristallstrukturen eine Funktion der Elektronenzahl in der offenen d -Schale und damit bei konstanter Aufspaltung der Spinbänder eine Funktion der *Fermienergie* der jeweiligen Spinrichtung, so dass im ferromagnetischen Fall die Energieunterschiede für die beiden Spinrichtungen zu addieren sind. Die schematische Darstellung in Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite zeigt dies am Beispiel von Kobalt. Hiermit gibt es einen Erklärungsansatz dafür, dass der Energievorteil der *hcp*- gegenüber der *fcc*-Kristallstruktur im ferromagnetischen Kobalt um eine Größenordnung kleiner ist, als im paramagnetischen Kobalt ([DCL71]). Es lässt sich aber auch erklären, dass die vier magnetischen $3d$ -Übergangsmetalle nicht in das Abfolgeschema für die jeweils günstigste Kristallstruktur passen, das für die paramagnetischen Elemente aller drei Übergangsmetallserien zutrifft.

Auch in isostrukturellen Fällen gibt es lokale Energieminima bei unterschiedlichen Werten für das magnetische Moment, die sich in ihrer Energie nicht signifikant unterscheiden. Generell gilt, dass die Gitterkonstante mit zunehmendem Moment größer wird. So kommt es zum Beispiel bei bestimmten *Ni-Fe*-Legierungen zur Invar-Anomalie. Bei zunehmender Temperatur T nimmt das magnetische Moment μ und damit auch die Gitterkonstante ab, was der üblichen thermischen Ausdehnung des Gitters durch Anharmonizität entgegenwirkt. So kann der thermische Ausdehnungskoeffizient um Größenordnungen reduziert oder sein Vorzeichen geändert werden ([Was87]). Für die Entdeckung dieses Phänomens ([Gui97]) erhielt Charles Édouard Guillaume 1920 den Nobelpreis für Physik.

1.2 Einfluss der Korrelationen

Die Hartree-Fock-Näherung impliziert, dass die Bandelektronen nur schwach miteinander wechselwirken und sich daher unabhängig, das heisst unkorreliert, voneinander bewegen ([Sla36a, Sla36b, Sla37, Sto46, Sto51, Woh53, Woh80]). Dies gilt weitgehend auch für Weiterentwicklungen, wie Slaters Konzept des gemittelten Austauschs ([Sla51]), das später zur x_{α} -Methode modifiziert wurde ([SJ72, Sch72]), oder die Dichtefunktionaltheorie ([HK64, KS65]), da diese nur mit Elektronendichten arbeiten, nicht aber mit Vielteilchenzuständen.

Obwohl man in der Dichtefunktionaltheorie die Korrelationen des freien Elektronengases zu Grunde legt und dadurch atomare Korrelationen nur pauschal berücksichtigt, erreicht man mit dieser Theorie gute Resultate ([JG89]). Hierbei zeigen sich jedoch Schwächen bei der Behandlung von magnetischen Systemen. So ergibt sich in lokaler Dichtenäherung für Eisen die *fcc*-Kristallstruktur als Grundzustandsstruktur ([Sta94]).

Die Anwendung der Hartree-Fock-Theorie wurde schon früh kritisiert ([vV53]), da sie zu unphysikalisch großen Ladungsfuktuationen führt. Ein weiteres Pro-

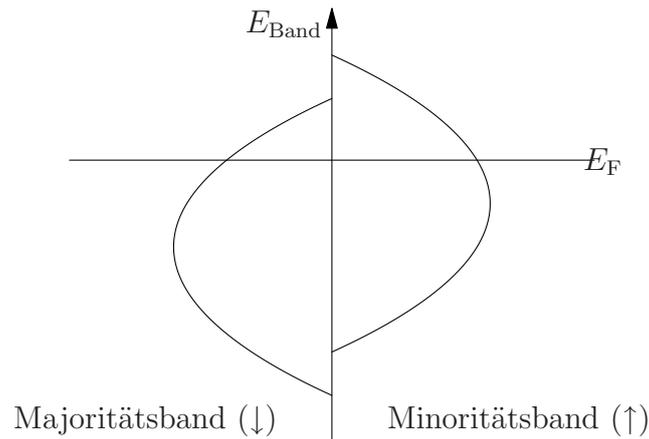


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Einflusses des Bandmagnetismus auf die Zustandsdichte bei starrer Bandverschiebung. Nur die Zustände unterhalb der Fermienergie E_F sind besetzt.

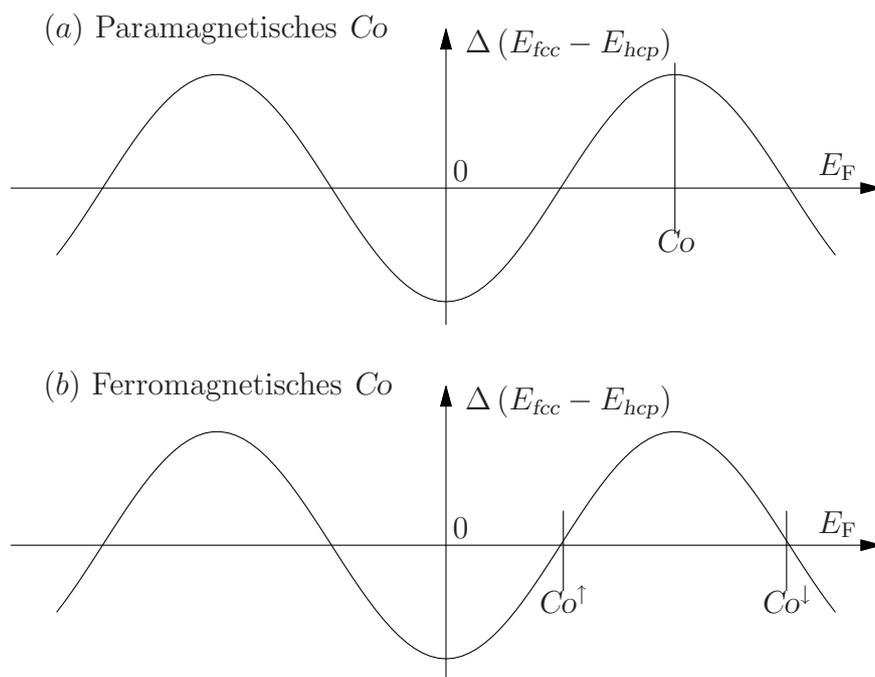


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Einflusses des Bandmagnetismus auf die Energiedifferenz zwischen zwei Kristallstrukturen am Beispiel von *Co*. Zu Beachten ist die unterschiedliche Lage der Fermienergie E_F im Bezug auf $\Delta(E_{fcc} - E_{hcp})$ bei (a) paramagnetischem und (b) ferromagnetischem Kobalt. Nach [DCL71].

blem bei der Verwendung der Hartree-Fock Methode und verwandter Verfahren ist der deutlich zu große Wert für die Curie-Temperatur T_{Curie} , die die Übergangstemperatur zwischen Ferro- und Paramagneten angibt ([BW81]).

Bis in die 1990er Jahre war es jedoch nicht möglich über Modellsysteme hinaus die korrelierte Bewegung der Bandelektronen für d -Band-Systeme zu beschreiben. Das in Abschnitt 3.3 beschriebene Multiband-Gutzwiller-Verfahren stellt eine Methode dar, Vielteilcheneffekte hinreichend genau einzubeziehen. Dies wurde in den Arbeiten [OWU⁺02, BGO⁺03, BGO⁺05] für fcc Ni gezeigt.

1.3 Nickel in der bcc -Struktur

Wie zuvor erwähnt, sind die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Kristallstrukturen für die magnetischen Übergangsmetalle so klein, dass man andere Strukturen als die Grundzustandstruktur zumindest metastabil erzeugen kann. So kann man Fe -Kristalle, die eigentlich in bcc -Struktur vorkommen, mit fcc -Struktur und Co -Kristalle, welche normalerweise in hcp -Struktur kristallisieren, mit fcc - und bcc -Struktur erzeugen. Ni kann im Gegensatz dazu nur in dünnen Schichten in bcc -Struktur dargestellt werden. Tian *et al.* ([TQW⁺05]) gelang es jedoch 2005 erstmals so eine bcc Ni -Schicht, bestehend aus 25 Monolagen, auf Galliumarsenid-Substrat ($GaAs$ -Substrat) so zu präparieren, dass sie aufgrund der geringen Verzerrungen die Eigenschaften eines bcc Ni -Festkörpers besitzt. Damit sind Messungen, ähnlich denen an einem kristallinen Festkörper möglich. Da Tian *et al.* mit $GaAs$ ein nicht-magnetisches Trägermaterial verwendet haben, sind mit diesen Schichten auch die magnetischen Eigenschaften von bcc Ni , wie zum Beispiel die magnetokristalline Anisotropie experimentell zugänglich.

Bisher sind nur unzureichend Quasiteilchenmessungen an bcc Ni durchgeführt worden. Da aber die Gutzwiller-Methode zur Berechnung der Quasiteilchen schon in fcc Ni erfolgreich angewendet worden ist (z.B. [BGO⁺05]), wird in dieser Arbeit versucht, überprüfbare Vorhersagen auch für bcc Ni zu erzeugen. Dies gilt insbesondere auch für den durch die Spinbahnkopplung induzierten Anteil am magnetischen Moment, dem sogenannten orbitalen Moment μ_{Orb} . Dieses ist zum Beispiel durch ferromagnetische Resonanz über den gyromagnetischen Faktor g experimentell bestimmbar.

Kapitel 2

Material

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle *Fe*, *Co* und *Ni* wurden seit langem besonders intensiv erforscht, so dass eine sehr große Anzahl an Veröffentlichungen zu diesen drei Übergangsmetallen existiert ([Woh80]). Die thermodynamisch stabilen Phasen liegen für *Fe* in der *bcc*-, für *Co* in der *hcp*- und für *Ni* in der *fcc*-Struktur vor. Während kristallines *Fe* und *Co* neben ihrer stabilen Kristallstruktur auch in *fcc*-, beziehungsweise *bcc*- und *fcc*-Kristallstruktur darstellbar sind, ist kristallines *Ni* auf *fcc*-Struktur beschränkt.

2.1 Darstellung von *bcc Ni*

Seit den 1980er Jahren wird *bcc Ni* in wenigen monoatomaren Lagen auf Trägersubstraten aufgewachsen. Beispielsweise verwenden Heinrich *et al.* in [HAC⁺86, HPD⁺88], Wang *et al.* in [WLJ87] und Brooks *et al.* in [BCJ92] *bcc Fe* als Trägersubstrat, um darauf *Ni* epitaktisch aufzuwachsen. Heinrich und Wang stimmen darin überein, dass man nur bei bis zu sechs monoatomaren Lagen, das entspricht drei Lagen der kubischen Einheitszelle, von *bcc Ni* sprechen kann. Proben mit einer dickeren *Ni*-Schicht weisen eine kompliziertere Kristallstruktur auf. Lin *et al.* haben in [LST⁺99] periodisch *Ni*-Lagen in einer Dicke von 0,0 – 3,0 nm mit einer 1,2 nm dicken *Fe*-Schicht abgewechselt. Bis zu einer Dicke von ungefähr 1,2 nm stellen sie eine *bct*-Struktur, das heißt eine tetragonal verzernte *bcc*-Struktur, fest, während sie ab etwa 2,0 nm eine *fcc*-Struktur finden. Bei einer Gitterkonstante $c \simeq 0,28$ nm bedeutet dies, dass sich bis zu neun Monolagen in *bct* Struktur bilden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Heinrich und Wang, da bei Lin *et al.* die *Ni*-Lagen zwischen jeweils zwei *Fe*-Lagen liegen. In jüngster Zeit gelang es der Gruppe von Tian *et al.* ([TQW⁺05]) wesentlich dickere *bcc Ni*-Schichten mit bis zu 25 Monolagen auf einem *GaAs*(001)-Substrat herzustellen.

2.2 Magneto-kristalline Anisotropie

Durch die Spinbahnkopplung werden die magnetischen Eigenschaften eines Materials mit der Gitterstruktur verknüpft. Neben dieser Verknüpfung gibt es die Formanisotropie, die durch die Kopplung an das Dipolfeld der atomaren magnetischen Dipole bewirkt wird und leicht berechnet werden kann. Durch die Spinbahnkopplung wird also die Isotropie der magnetischen Eigenschaften gebrochen. Es macht einen Unterschied, ob ein Magnetfeld in kubischer Symmetrie entlang der (001)-, der (110)-, der (111)- oder einer anderen Richtung anliegt. Dies bezeichnet man als magneto-kristalline Anisotropie.

Die dazugehörige Anisotropieenergie wird in kubischer Symmetrie üblicherweise folgendermaßen parametrisiert ([Bru93, Cra95]):

$$\begin{aligned}
 E = K_0 &+ K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \\
 &+ K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \\
 &+ K_3 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)^2 \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Hierbei sind die α_i die Richtungscosinus der betrachteten Kristallrichtung. So gilt für die (111)-Richtung $\alpha_i = 1/\sqrt{3}$. Die Anisotropiekonstanten K_1 , K_2 und K_3 , sowie die sich dadurch ergebende Energiedifferenz zwischen Systemen mit den Spinausrichtungen parallel zur (001)- und (111)-Achse des Kristalls, sind für *bcc Fe* und für *Ni* in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1: Anisotropie-Konstanten K_i für *bcc Fe*, *fcc Ni* ([Esc75]) und *bcc Ni* ([TQW⁺05]), sowie die entsprechende Energiedifferenz Δ zwischen der (001)- und der (111)-Ausrichtung des Spins. Angaben in $\mu\text{eV}/\text{Atom}$.

| | <i>bcc Fe</i> | <i>fcc Ni</i> | <i>bcc Ni</i> |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|
| bei T / K | 4,2 | 4,2 | 5,0 |
| K_1 | 4,02 | -8,63 | 2,80 |
| K_2 | 0,01 | 3,95 | |
| K_3 | 0,0066 | 0,238 | |
| $\Delta [E(001) - E(111)]$ | -1,34 | 2,71 | -0,93 |

Die Achse des Kristalls mit minimaler magneto-kristalliner Anisotropieenergie bezeichnet man als Achse der leichten Magnetisierung (*easy axis*). Betrachtet man Tabelle 2.1, so erkennt man, dass bei *bcc Fe* die Richtung der leichten Magnetisierung die (001)-Richtung ist, während es bei *fcc Ni* die (111)-Richtung ist.

2.3 Orbitaler Beitrag zum magnetischen Moment

Durch die Spinbahnkopplung kommt es zu einem zusätzlichen, orbitalen Beitrag μ_{Orb} zum magnetischen Moment μ . Dadurch wird der gyromagnetische Faktor, der sich nach [RF69] durch

$$g = \frac{2\mu_{\text{tot}}}{\mu_{\text{tot}} - \mu_{\text{Orb}}} \quad (2.2)$$

berechnen lässt und das magnetische Gesamtmoment μ_{tot} mit dem orbitalen Moment verknüpft, ungleich 2, seinem Wert in Abwesenheit eines orbitalen Momentes. Der gyromagnetische Faktor g ist über ferromagnetische Resonanz experimentell zugänglich, während das ähnlich definierte gyromagnetische Verhältnis

$$g' = \frac{2\mu_{\text{tot}}}{\mu_{\text{tot}} + \mu_{\text{Orb}}} \quad (2.3)$$

durch magneto-mechanische Experimente wie *Einstein-de Haas* gemessen werden kann. Sowohl der gyromagnetische Faktor g , als auch das gyromagnetische Verhältnis g' stellen also ein Maß für den Einfluss der Spinbahnkopplung auf das betrachtete System dar. Die beiden Messgrößen sind dabei gemäß folgendem, einfachen Zusammenhang, der als *Kittel-van Vleck*-Formel bekannt ist, miteinander verknüpft:

$$\frac{1}{g'} + \frac{1}{g} = 1. \quad (2.4)$$

Wie an den Werten aus [Woh80] für *bcc Fe* und *fcc Ni* in Tabelle 2.2 zu entnehmen ist, ist die Spinbahnkopplung in kubischer Symmetrie stark unterdrückt, da sie erst in vierter Ordnung Störungstheorie beiträgt. Im Gegensatz dazu trägt die Spinbahnkopplung zum Beispiel bei *Co* in der *hcp*-Struktur in zweiter Ordnung bei. Dies erklärt die geringen Energieunterschiede in Tabelle 2.1 für die im vorherigen Abschnitt eingeführte magneto-kristalline Anisotropie.

Tabelle 2.2: Gyromagnetischer Faktor g , das gyromagnetische Verhältnis g' und das orbitale Moment μ_{Orb} für *bcc Fe* und *fcc Ni* nach [Woh80].

| | <i>bcc Fe</i> | <i>fcc Ni</i> |
|--------------------|---------------|---------------|
| g | 2,091 | 2,183 |
| g' | 1,919 | 1,835 |
| μ_{Orb} | 0,0918 | 0,0507 |

2.4 Magnetische Eigenschaften von *bcc Ni*

Neben dem magnetischen Moment von *bcc Ni* ist daher auch seine magneto-kristalline Anisotropie von Interesse, da nicht von vornherein klar ist, welche

bei *bcc Ni* die Richtung der leichten Magnetisierung ist. Die in den Arbeiten [HAC⁺86, HPD⁺88, WLJ87, BCJ92, LST⁺99] festgestellten magnetischen Eigenschaften der *Ni*-Lagen sind aber nicht die intrinsischen Eigenschaften des *bcc*-Ni. Vielmehr kommt es in der Nähe der *Fe-Ni*-Grenzschicht zu starken Hybridisierungseffekten. Dies wurde theoretisch in [LHFF93] von Lee *et al.* und experimentell in [HPD⁺88, BBJ⁺91, LST⁺99] gezeigt.

Um die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von *bcc Ni* zu bestimmen, muss die *bcc Ni*-Schicht magnetisch isoliert sein. Dies ist bei den Messungen von Tan *et al.* ([TQW⁺02]) und Tian *et al.* ([TQW⁺05]) an der Fudan Universität in Shanghai gelungen. Während Tan *et al.* nur bei 3–4 Monolagen *Ni* eine *bcc*-Struktur feststellen können, sind es bei Tian *et al.* bis zu 25 Monolagen auf dem *GaAs*(001)-Substrat, bei denen noch eine *bcc*-Struktur mit kleiner, zu vernachlässigender tetragonaler Verzerrung festgestellt wurde.

Die gemessene Gitterkonstante ist $a_{bcc} = 0,282$ nm. Dies entspricht einem atomaren Volumen $V_{bcc} = 0,0112$ nm³, während das atomare Volumen von *fcc Ni* $V_{fcc} = 0,0109$ nm³ bei einer Gitterkonstante $a_{fcc} = 0,352$ nm ist ([LHMW86]). Das magnetische Moment ist $\mu_{bcc} = (0,52 \pm 0,08) \mu_B$ im Vergleich zu $\mu_{fcc} = 0,616 \mu_B$ bei *fcc Ni* ([Woh80]). Mittels des magneto-optischen Kerr-Effektes bei rotierendem *B*-Feld (*ROTMOKE*) haben Tian *et al.* auch die Anisotropiekonstante K_1 bestimmt, die in Tabelle 2.1 den Anisotropiekonstanten K_i von *bcc Fe* und *fcc Ni* gegenübergestellt ist. Hierbei ist die uniaxiale magnetische Anisotropie K_u , die immer bei Schichten magnetischer Materialien auf einem III-V-Halbleiter auftritt ([TQW⁺05, BMB02]), berücksichtigt. Es fällt auf, dass das Vorzeichen von K_1 für *bcc Ni* im Gegensatz zu *fcc Ni* positiv ist. Dies hat zur Folge, dass die Richtung der leichten Magnetisierung in *bcc Ni*, wie in *bcc Fe*, die (001)-Richtung ist und nicht, wie in *fcc Ni*, die (111)-Richtung.

Nach [TQW⁺05] ist die Curie-Temperatur von *bcc Ni* mit $T_C^{bcc Ni}(\infty) = 456$ K deutlich niedriger als diejenige von *fcc Ni* mit $T_C^{fcc Ni} = 627$ K, was im Einklang mit dem kleineren magnetischen Moment von *bcc Ni* steht.

2.5 Experimentelle Bandstrukturdaten

Zur Bestimmung von Bandstrukturdaten führten Tian *et al.* Messungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie durch. Die daraus erhaltenen Energiedispersionskurven in (001)-Richtung sind in [TQW⁺05] denjenigen einer *fcc Ni*-Schicht gegenübergestellt und in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite wiedergegeben.

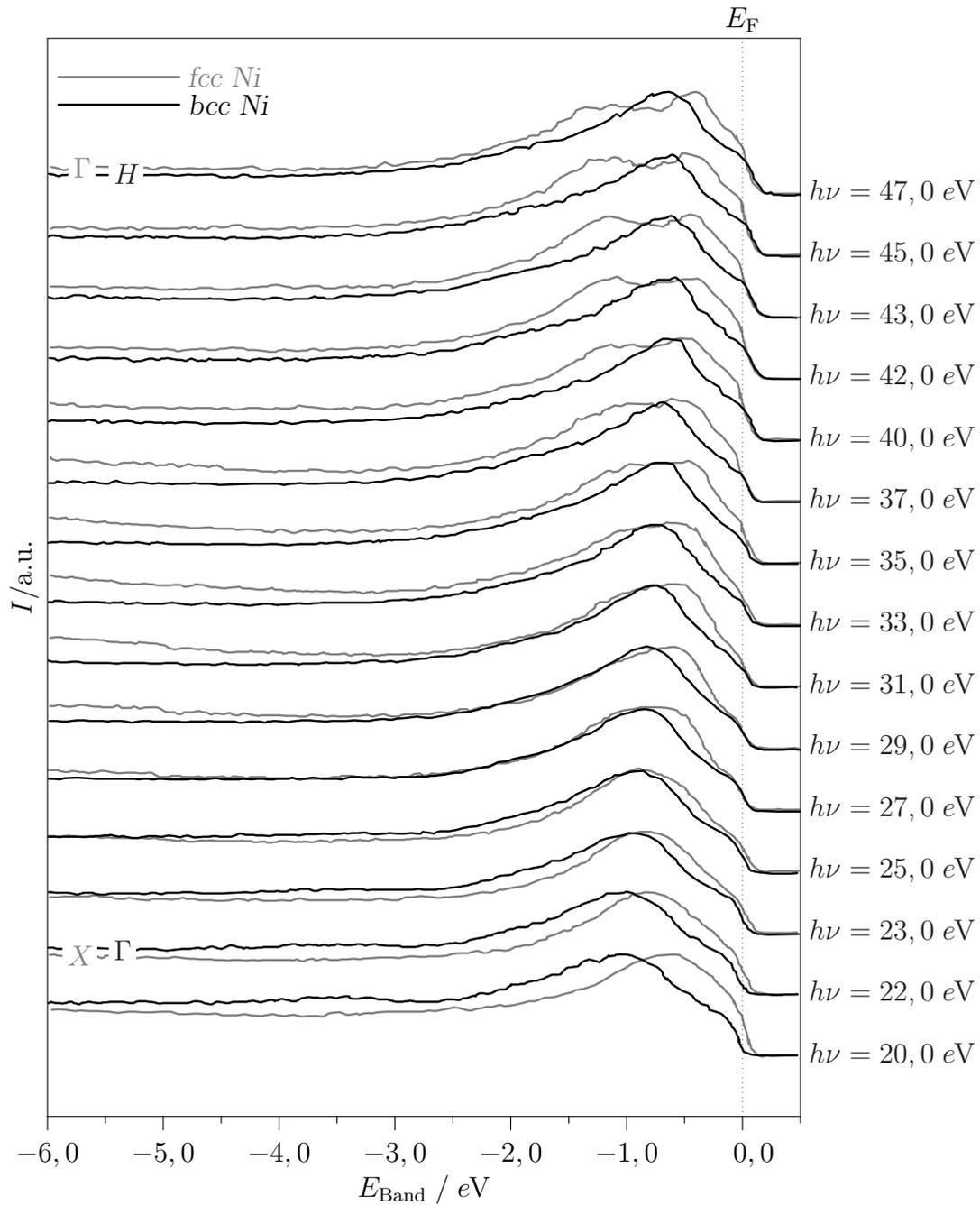


Abbildung 2.1: Gegenüberstellung der Energiedispersionskurven für *fcc Ni/Cu* (001)- und *bcc Ni/GaAs* (001)-Schichten. Energien in eV und die Intensitäten in willkürlichen Einheiten. Daten digitalisiert aus [TQW⁺05].

Kapitel 3

Theoretische Methoden

In der theoretischen Festkörperphysik gibt es zwei gegensätzliche Ansätze, die elektronischen Eigenschaften von Übergangsmetallen zu beschreiben. In der Schule von Slater ([Sla36a, Sla36b, Sla37]), Stoner ([Sto46, Sto51]) und Wohlfarth ([Woh53, Woh80]) wird für die Valenzelektronen eine relativ schwache Wechselwirkung untereinander angenommen. Der Magnetismus in Übergangsmetallen wird nach Slater und Stoner als Bandmagnetismus beschrieben, wobei die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung behandelt wird.

Die Schule von van Vleck und Gutzwiller betont in [vV53, Gut63] im Gegensatz dazu den atomar lokalisierten Charakter der $3d$ -Elektronen. Die Kritik von van Vleck an der Hartree-Fock-Näherung ist, dass im Rahmen dieser Näherung die Valenzelektronen der offenen $3d$ -Schale statistisch über alle möglichen Vielteilchenzustände d^n verteilt sind, so dass viel zu starke Ladungsfluktuationen auftreten. Van Vleck schlug stattdessen vor, die durch die starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung verursachten korrelierte Bewegung der Elektronen zu berücksichtigen und so die starken Ladungsfluktuationen zu unterdrücken. Dies ist als „*Minimum-Polarity-Model*“ bekannt.

Aufgrund des Aufwandes, der nötig ist, um die Elektron-Elektron-Wechselwirkung jenseits der Hartree-Fock-Näherung zu behandeln, stehen erst seit Ende der 1980er Jahre Verfahren zur Verfügung, die es erlauben, hiermit reale Materialien zu untersuchen. Bis dahin waren nur Untersuchungen an Störstellen, wie beim Kondoproblem ([Kon64]) oder dem *Single Impurity Anderson Modell* (SIAM,[And61]), und an vereinfachten Modellen, wie dem Einband-Hubbardmodell oder Periodischen Anderson Modell (PAM,[KM84, und Referenzen]), möglich.

Mit dem heute als Hubbardmodell bekannten Modellsystem, das von Hubbard ([Hub63, Hub64a, Hub64b]), Kanamori ([Kan63]) und Gutzwiller ([Gut63, Gut64]) unabhängig voneinander vorgeschlagen wurde, werden sowohl die atomaren Korrelationen als auch die Bewegung der Elektronen im Kristall einbezogen.

Gutzwiller untersuchte das Einband-Hubbardmodell in [Gut63, Gut64, Gut65] mit variationellen Wellenfunktionen. Diese Untersuchung bildet die Grundlage für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gutzwiller-Formalismus.

Im Einband-Hubbardmodell ist der einzige atomare Vielteilchenzustand die Dop-

pelbesetzung, die mit der Wechselwirkungsenergie U verknüpft ist. Die übrigen atomaren Zustände sind die Einfachbesetzung in einer der beiden Spinrichtungen und die Leerbesetzung. Im Gutzwillerformalismus ist die Besetzung des Zweiteilchenzustandes ein wichtiger Variationsparameter. Er bleibt der einzige, sofern man nicht eine symmetriebrochene Vielteilchenwellenfunktion, wie zum Beispiel eine ferromagnetische oder eine anti-ferromagnetische, ansetzt.

Dagegen treten schon in einem Zweibandmodell viel mehr atomare Variationsparameter auf. Dort gibt es sechs Doppelbesetzungskonfigurationen, vier Dreifachbesetzungskonfigurationen und eine Vierfachbesetzung, also insgesamt $2^{2 \cdot 2} - 2 \cdot 2 - 1 = 11$ Vielteilchenkonfigurationen. Bei einem Fünfbandmodell, zum Beispiel für die offene $3d$ -Schale, erhält man entsprechend $2^{2 \cdot 5} - 2 \cdot 5 - 1 = 1013$ Vielteilchenkonfigurationen. Allgemein gibt es bei einem N -Band-Hubbardmodell $2^{2N} - 2N - 1$ Vielteilchenkonfigurationen.

Für alle diese Vielteilchenkonfigurationen muss es analog zur Doppelbesetzung im Einbandfall Variationsparameter im Rahmen der Gutzwiller-Methode geben. Diese sind nötig, da in einem metallischen System die Elektronen von Atom zu Atom hüpfen können, somit die aktuelle Besetzung der offenen $3d$ -Schale an einem Atom zwischen d^0 und d^{10} schwanken kann und ferner innerhalb einer d^n -Besetzung insgesamt $\binom{10}{n}$ Multiplettzustände möglich sind. Dies illustriert die Komplexität der Multiband-Gutzwiller-Methode. Eine ausführliche Betrachtung der Multiplettzustände bei Übergangsmetallen ist in ([STK70] zu finden.

Eine wichtige Eingangsgröße für das Multiband-Gutzwiller-Verfahren ist der Einteilchen-Hamiltonoperator, der den Bandstrukturanteil des Systems richtig wiedergeben soll. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierzu auf Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen zurückgegriffen, die in einem *Tight-Binding*-Modell parametrisiert werden. Man stellt hierbei fest, dass für eine gute Übereinstimmung der Energiebänder eine reine d -Orbitalbasis nicht ausreichend ist, sondern freie-Elektronen-artige Zustände, hier s - und p -artige, hinzugenommen werden müssen. Diese zusätzlichen Zustände werden aber nicht in die atomaren Vielteilchenzustände miteinbezogen, da die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Falle fast freier Elektronen vernachlässigt werden kann. Außerdem würde sich das numerische Problem wesentlich schwieriger gestalten. Die *DFT*-Rechnungen zur Bestimmung des *Tight-Binding*-Modells sind Teil dieses Projekts. Für diese Rechnungen wurde das in Anhang A auf Seite 89 vorgestellte WIEN2K-Programmpaket verwendet.

3.1 Dichtefunktionaltheorie

3.1.1 Der Formalismus

Hohenberg und Kohn haben in [HK64] mit zwei Theoremen die Grundlage für die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gelegt, deren Vorläufer Slaters Konzept des gemittelten Austauschs ([Sla51]) ist, das später zur x_α -Methode weiterentwickelt wurde ([SJ72, Sch72]):

Theorem 3.1 *Der Grundzustandserwartungswert jeder Observablen ist ein eindeutiges Funktional der Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$.*

Theorem 3.1 besagt, dass mit der Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ sowohl Ψ_0 als auch alle Observablen des Systems als Funktionale dieser Grundzustandselektronendichte bestimmt sind. Dies bedeutet insbesondere, dass die Grundzustandsgesamtenergie E_{tot} eines wechselwirkenden Elektronengases bei beliebigem externen Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ als Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ dargestellt werden kann.

Theorem 3.2 *Die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ minimiert das Gesamtenergiefunktional $E_{\text{tot}}[n]$.*

Dieses Theorem ermöglicht die variationelle Minimierung der Gesamtenergie

$$E_{\text{tot}}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | T + V_H + V_{\text{ext}} + E_{\text{xc}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.1)$$

durch die Variation der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ nach Rayleigh-Ritz-Galerkin. Das bedeutet, dass sich auch die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ und damit alle anderen Grundzustandseigenschaften variationell bestimmen lassen.

Hierbei lassen sich der Hartree-Term

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) v_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (3.2)$$

mit der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen

$$v_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.3)$$

und der Ausdruck für den Energiebeitrag des externen Feldes

$$V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r' v_{\text{ext}}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (3.4)$$

hier für den Spezialfall der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen

$$v_{\text{ext}} = v_{\text{ec}} = \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (3.5)$$

leicht als Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ schreiben.

In [KS65] haben Kohn und Sham dieses wechselwirkende Vielteilchensystem auf ein Einteilchen-Modell abgebildet. Dazu wird das unbekannte Funktional der kinetischen Energie $T[n(\mathbf{r})]$ durch das entsprechende Funktional des Einteilchensystems

$$T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int d^3r \Phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

ersetzt und die Differenz $T[n(\mathbf{r})] - T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})]$ wird in das weiterhin unbekannte Funktional der Austausch- und Korrelationsenergie $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ verschoben. Somit erhält man für das Funktional der totalen Energie

$$E_{\text{tot}}[n(\mathbf{r})] = T_{\text{KS}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.7)$$

Mit einem Lagrange-Multiplikator kann nun noch die Teilchenzahl fixiert werden:

$$\mu \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) = 0. \quad (3.8)$$

Als Lösung erhält man folgende Euler-Lagrange-Gleichung mit dem effektiven Potential $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}}{\delta n} + \underbrace{v_{\text{ec}} + \int d^3r v_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}')}_{v_{\text{eff}}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} = \mu. \quad (3.9)$$

Die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ wird approximiert als

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\mathbf{k}} |\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2. \quad (3.10)$$

Durch Variation der $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in Gleichung 3.9 erhält man mit der Kohn-Sham-Gleichung ([KS65]) eine *Schrödinger*-artige Gleichung eines freien Teilchens in einem effektiven äußeren Potential $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

$$\left\{ T_{\text{KS}} + \underbrace{V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}_{V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \right\} \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen müssen selbstkonsistent gelöst werden. Der Ablauf der selbstkonsistenten Lösung ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Dieser Formalismus wurde durch von Barth und Hedin ([vBH72]), Rajagopal und Callaway ([RC73]) und Levy ([Lev79]), sowie andere Autoren auf Spindichtesysteme erweitert (*SDFT*). In jüngerer Zeit wurde die *DFT* auch um relativistische Effekte erweitert, so dass auch die Spinbahnkopplung mittels einer genäherten Lösung der Dirac-Gleichung in den *DFT*-Formalismus einbezogen werden kann. Allerdings sind die so erhaltenen Werte für orbitale Momente und die magnetokristalline Anisotropie unbefriedigend ([Bru93]).

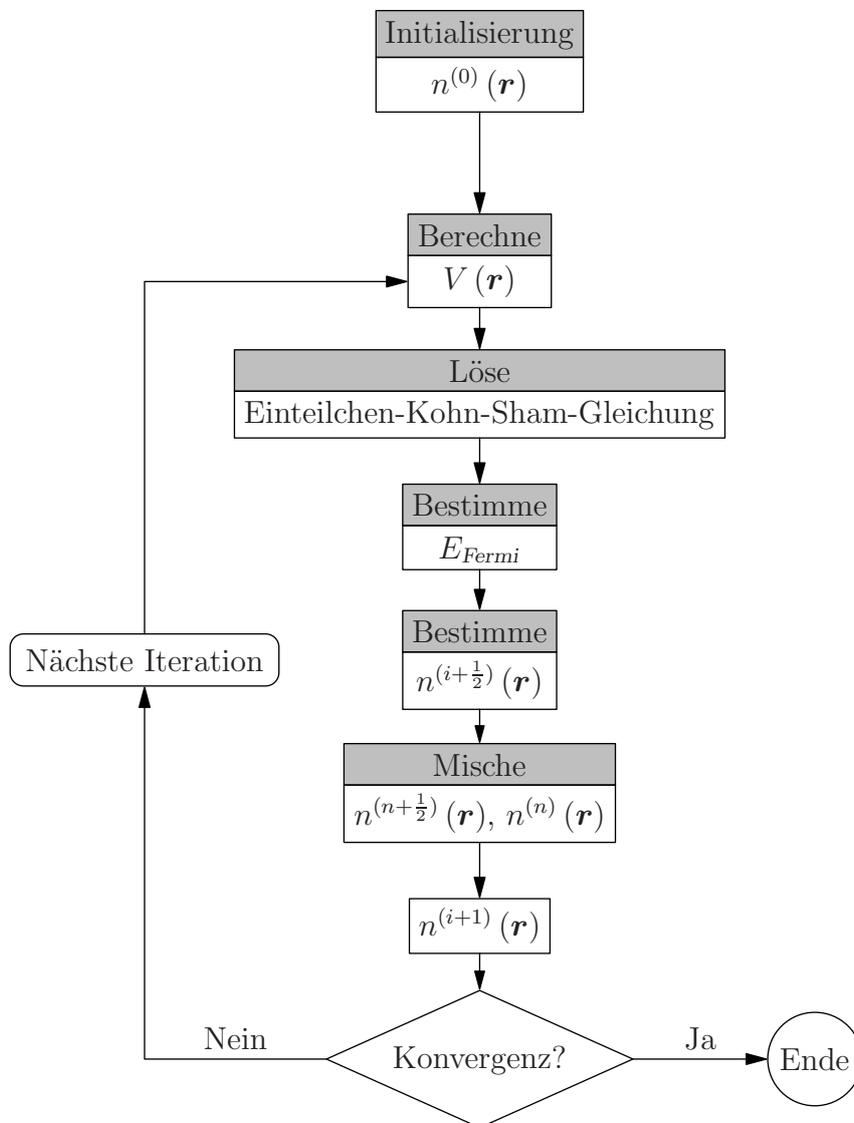


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichung.

3.1.2 Die Lokale-Dichte-Näherung (*LDA*)

Das Austausch- und Korrelationspotential $v_{xc}(\mathbf{r})$ bzw. das Funktional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ sind im Allgemeinen unbekannt. Bei der *LDA* erhält man das Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ aus dem analytisch sehr gut untersuchten homogenen Elektronengas. Die Näherung wird, obwohl sowohl die Austausch-, als auch die Korrelationswechselwirkung an sich nichtlokal sind, als „lokal“ bezeichnet, da keine Gradienten der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ eingehen.

Allgemein lässt sich das Austausch- und Korrelationsfunktional durch

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3.12)$$

ausdrücken. Durch Funktionalableitung erhält man für das Austausch- und Korrelationspotential den Ausdruck

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.13)$$

Die *LDA* wurde in [KS65] eingeführt. Der Austauschanteil

$$\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{16\pi^2\varepsilon_0} \sqrt[3]{3\pi^2} n^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

entnommen aus der Elektronengasttheorie, unterscheidet sich um den Faktor $2/3$ von Slaters Theorie des gemittelten Austauschs ([Sla51]). Für den verbleibenden Korrelationsanteil $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$ wird im Rahmen dieser Arbeit der von Perdew und Wang in [PW92] publizierte Ausdruck verwendet.

Systematisch kann die *LDA* mit der schon in [KS65] eingeführten Gradienten-Entwicklungs-Näherung (*GEA*) durch die Berücksichtigung von Gradienten der Elektronendichte erweitert werden. Es wurde in [SS91] aber gezeigt, dass hierbei in endlicher Ordnung wichtige Summen- und Integralregeln verletzt werden, so dass die *GEA* in der Praxis nicht verwendet wird. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist das sogenannte Austauschloch. Befindet sich ein Elektron am Ort \mathbf{r} , so muss sich die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron am Ort \mathbf{r}' zu finden, reduzieren:

$$n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \geq 0. \quad (3.15)$$

Über das gesamte Volumen integriert muss sich genau ein Elektron weniger im restlichen Volumen befinden:

$$\int d^3r' n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1. \quad (3.16)$$

Bei der Verallgemeinerten-Gradienten-Näherung (*GGA*) behebt man dieses Problem, indem zum Beispiel in [PW92] Abschneideradien eingeführt werden, um Überkorrekturen zu vermeiden. Die *GGA* führt zu Verbesserungen gegenüber der *LDA*. Beispielsweise erhält man als Grundzustandskristallstruktur von *Fe* ein *bcc* Gitter, während man mit *LDA* ein *fcc* Gitter erhält. Diese Verbesserungen sind aber, wie in [EV93] gezeigt, leider nicht systematisch, so dass im Rahmen dieser Arbeit das *LDA*- bzw. *LSDA*-Funktional aus [PW92] verwendet wird.

3.2 Die *Tight-Binding*-Methode

Die *Tight-Binding*-Methode ist die empirische Variante der sogenannten „Linearkombination lokaler Orbitale“ (*LCAO*). Die *LCAO*-Methode verwendet an Atomen lokalisierte Orbitale und kann, wie zum Beispiel in [KE99] von Koepernik und Eschrig vorgestellt, als selbstkonsistentes Verfahren im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie eingesetzt werden. Hierbei wird auch das Kristallpotential als Überlagerung atomarer Potentiale beschrieben. Bei der Bestimmung der Energiebänder tritt ein im Allgemeinen nicht-orthogonales Eigenwertproblem

$$HU = SE \quad (3.17)$$

mit der Überlappmatrix

$$S_{imjn} = \int d^3r \Phi_{im}^*(\mathbf{r}) \Phi_{jn}(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

auf.

Die Komponenten der Hamilton-Matrix werden nach [MW82] folgendermaßen klassifiziert:

Orbital-Energien E_{im} umfassen nur Potentiale und Wellenfunktionen an demselben Gitterplatz \mathbf{i} . Es ist also

$$E_{im} = \langle \Phi_{im} | T + V_i | \Phi_{im} \rangle = \delta_{mn} E_{im}, \quad (3.19)$$

da die Wellenfunktionen $\{\Phi_{im}\}$ am selben Gitterplatz \mathbf{i} orthogonal zueinander sind.

Kristallfeld-Terme E_{imn} enthalten Wellenfunktionen an einem Gitterplatz \mathbf{i} und Potentialbeiträge an Gitterplätzen $\mathbf{j} \neq \mathbf{i}$, somit gilt

$$E_{imn} = \sum_{\mathbf{j}} \langle \Phi_{im} | T + V_{\mathbf{j}} | \Phi_{in} \rangle. \quad (3.20)$$

Wenn man die Potentiale um den Gitterplatz \mathbf{i} herum entwickelt, kann man den sphärisch-symmetrischen Anteil des Potentials demjenigen am Gitterplatz \mathbf{i} zuschlagen. Damit trägt dieser Anteil zur Orbital-Energie bei.

Energie-Transfer-Integrale oder Hoppings E_{ijmkn} sind Terme, die Wellenfunktionen an zwei unterschiedlichen Gitterplätzen $\mathbf{j} \neq \mathbf{k}$ und ein Potential vom Gitterplatz \mathbf{i} enthalten:

$$E_{ijmkn} = \langle \Phi_{jm} | T + V_i | \Phi_{kn} \rangle. \quad (3.21)$$

Hier treten nun Zwei- und Drei-Zentren-Integrale auf. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Zwei-Zentren-Näherung verwendet, das bedeutet, dass Drei-Zentren-Integrale nicht berücksichtigt werden.

In der empirischen Variante werden die Matrixelemente von H und S durch Anpassung an die Ergebnisse von DFT -Rechnungen bestimmt. So werden für die jeweils vorgegebene Basis atomarer Orbitale optimale Matrixelemente gefunden. Beim nicht-orthogonalen Verfahren müsste auf Wannierzustände transformiert werden, um einen geeigneten fermionischen Einteilchenoperator zu erhalten. Dies wird vermieden, indem ein orthogonales *Tight-Binding*-Schema bei der Anpassung verwendet wird. Eine systematische Auswertung von DFT -Ergebnissen zur Gewinnung eines hinreichend einfachen Einteilchen-Hamiltonoperators wurde in den letzten Jahren unter dem Namen „*Downfolding*“ von O. K. Andersen *et al.* in [AJ84, LA86] entwickelt.

3.3 Die Gutzwiller-Methode

3.3.1 Der Hamiltonoperator

Das hier betrachtete Multiband-Hubbardmodell hat folgende Form:

$$\hat{H} = \sum_{\substack{i,j \\ \gamma,\gamma'}} t_{i,j}^{\gamma,\gamma'} \hat{c}_{i,\gamma}^\dagger \hat{c}_{j,\gamma'} + \sum_i \hat{H}_{i;\text{at}} \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_{\text{at}}. \quad (3.22)$$

Der Elektron-Erzeuger $\hat{c}_{i,\gamma}^\dagger$ erzeugt ein Elektron am Gitterplatz i im Spin-Orbital γ , während der Elektron-Vernichter $\hat{c}_{j,\gamma'}$ ein Elektron am Gitterplatz j im Spin-Orbital γ' vernichtet.

Die $t_{i,j}^{\gamma,\gamma'}$ sind die in Abschnitt 3.2 vorgestellten *Tight-Binding*-Parameter. Im Rahmen dieser Arbeit umfassen die $t_{i,j}^{\gamma,\gamma'}$ nur die *Hoppings*, während die *On-Site*-Energien und Kristallfeldterme in den atomaren Operator \hat{H}_{at} einbezogen werden. Somit beschreibt der Operator \hat{H}_1 nur den Transfer von Elektronen zwischen verschiedenen Gitterplätzen.

3.3.2 Der atomare Hamiltonoperator

Der atomare Hamiltonoperator \hat{H}_{at} setzt sich dabei aus zwei Termen ([BGO⁺05]) zusammen:

$$\hat{H}_{\text{at}} = \hat{H}_{\text{at}}^{\text{ET}} + \hat{H}_{\text{at}}^{\text{CW}}. \quad (3.23)$$

Im ersten Summanden sind die Einteilchenbeiträge zusammengefasst. Er umfasst mit $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{ET,CF}}$ die in den atomaren Teil geschobenen *Tight-Binding*-Parameter, also die Einteilchenbeiträge zum lokalen Hamiltonoperator aus der dem *Tight-Binding*-Modell zugrundeliegenden *LDA* Rechnung. Aufgrund der in den *LDA* Rechnungen verwendeten kubischen Symmetrie kommen hierbei, sofern man eine orbitale Basis aus kubisch harmonischen Funktionen wählt, nur Diagonalterme vor:

$$\hat{H}_{\text{at}}^{\text{ET,CF}} = \sum_{i,\gamma} \epsilon_{i\gamma} \hat{c}_{i,\gamma}^\dagger \hat{c}_{i,\gamma}. \quad (3.24)$$

Dieser Einteilchenbeitrag kann um die Spinbahnwechselwirkung erweitert werden:

$$\hat{H}_{\text{at}}^{\text{ET,SB}} = \sum_{i,\gamma\gamma'} \frac{\zeta}{2} \langle \gamma | \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \gamma' \rangle \hat{c}_{i,\gamma}^\dagger \hat{c}_{i,\gamma'}. \quad (3.25)$$

Hier sind ζ die Kopplungsstärke der Spinbahnkopplung, die Komponenten des Vektors $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ die drei Pauli-Matrizen und $\hat{\mathbf{l}}$ der Drehimpulsoperator. In der Basis der sphärisch harmonischen Funktionen hat dieser Einteilchenbeitrag der Spinbahnkopplung $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{ET,SB}}$ eine besonders einfache Form der Darstellung. Er koppelt den Spin mit dem Bahndrehimpuls und damit dem Ortsraum. Dadurch wird die ferromagnetische Bandstruktur abhängig von der Richtung des magnetischen Momentes.

Das bedeutet, dass zum Beispiel die kubische Symmetrie von der Spinbahnkopplung gebrochen wird. Dies führt, wie bereits erwähnt, zur magneto-kristallinen Anisotropie, die daher bei Berücksichtigung der Spinbahnkopplung untersucht werden kann.

Der zweite Summand von (3.23) umfasst die im Hubbardmodell als lokal angenommene Zwei-Teilchen-Coulomb-Wechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{at}}^{\text{CW}} = \sum_i \sum_{\substack{\gamma_1, \gamma_2 \\ \gamma_3, \gamma_4}} U_i^{\gamma_1, \gamma_2; \gamma_3, \gamma_4} \hat{c}_{i, \gamma_1}^\dagger \hat{c}_{i, \gamma_2}^\dagger \hat{c}_{i, \gamma_3} \hat{c}_{i, \gamma_4}. \quad (3.26)$$

In kubischer Symmetrie gibt es zehn unterschiedliche Wechselwirkungsparameter, die in die $U_i^{\gamma_1, \gamma_2; \gamma_3, \gamma_4}$ eingehen. In sphärischer Symmetrie sind es nur drei Parameter, die drei Slater-Condon-Integrale $F^0 = F_0$, $F^2 = \frac{1}{41}F_2$ und $F^4 = \frac{1}{441}F_4$ beziehungsweise die drei *Racah*parameter A , B und C , die nach [STK70] wie folgt mit den Slater-Condon-Integralen zusammenhängen:

$$\begin{aligned} A &= F^0 - \frac{1}{9}F^4 &= F_0 - 49F_4, \\ B &= \frac{1}{49}(F^2 - \frac{5}{9}F^4) &= F_2 - 5F_4, \\ C &= \frac{5}{63}F^4 &= 35F_4. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die atomare Wechselwirkung sphärisch approximiert. Dabei werden die *Racah*parameter verwendet. Wie bereits in [BGO⁺05] dargestellt, stellt dies eine sehr gute Näherung dar.

3.3.3 Konfigurationszustände

In den folgenden Abschnitten wird der Gitterplatzindex i unterdrückt. Zunächst wird eine geeignete Einteilchenbasis gewählt:

$$|\gamma\rangle = \hat{c}_\gamma^\dagger |\emptyset\rangle. \quad (3.28)$$

Bei kubischer Symmetrie bieten sich als Basis kubisch harmonische Funktionen an, da in dieser Basis die Einteilchendichtematrix $C_{\gamma\gamma'}$ diagonal ist:

$$C_{\gamma\gamma'}^0 = \langle \Phi_0 | \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_{\gamma'} | \Phi_0 \rangle = n_\sigma^0 \delta_{\gamma\gamma'}. \quad (3.29)$$

Hierbei ist $|\Phi_0\rangle$ eine geeignet gewählte Slaterdeterminante aus Einteilchenzuständen. Mittels der Einteilchenerzeuger \hat{c}_γ^\dagger kann man Konfigurationszustände I definieren:

$$|I\rangle = |\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{|I|}\rangle = \prod_{\gamma \in I} \hat{c}_\gamma^\dagger |\emptyset\rangle. \quad (3.30)$$

Der Betrag eines Konfigurationszustandes $|I|$ gibt hierbei die Anzahl n der in diesem Konfigurationszustand besetzten Orbitale an:

$$|I| = n. \quad (3.31)$$

Die Orbitale in einem Konfigurationszustand sind geordnet, so dass man

$$\gamma_1 < \gamma_2 < \cdots < \gamma_{|I|} \quad (3.32)$$

definieren kann. Wegen dieser Ordnung erweist sich die Definition der *Fermi*-vorzeichenfunktion f als sinnvoll:

$$f_\gamma^I = \langle I \cup \gamma | \hat{c}_\gamma^\dagger | I \rangle. \quad (3.33)$$

Die *Fermi*vorzeichenfunktion f_γ^I ergibt $+1$, wenn eine gerade Anzahl von Antikommutatoren nötig ist, um den Erzeuger \hat{c}_γ^\dagger an seinen richtigen Platz in der Reihe der Erzeuger des Konfigurationszustandes I zu bringen und -1 bei einer ungeraden Anzahl von Antikommutatoren.

Der in [BGW98] vorgestellte diagrammatische Ansatz erfordert, dass es keine lokalen Fock-Terme gibt. Daher ist es notwendig, eine Basis zu wählen, in der die Dichtematrix diagonal ist.

$$C_{\gamma,\gamma'}^0 = \langle \Phi_0 | \hat{c}_\gamma^\dagger \hat{c}_{\gamma'} | \Phi_0 \rangle \stackrel{!}{=} n_\sigma^0 \delta_{\gamma\gamma'}. \quad (3.34)$$

Dies ist zwar in kubischer Symmetrie gegeben, wenn man kubisch harmonische Funktionen als Basis wählt, aber sobald man die Spinbahnwechselwirkung berücksichtigt, kommt es aufgrund des Bruchs der kubischen Symmetrie zu Nebendiagonalelementen in der Einteilchendichtematrix.

Da die Dichtematrix $C_{\gamma,\gamma'}^0$ hermitesch ist, lässt sie sich, wie in [BGW98] bereits angegeben, immer durch eine unitäre Transformation diagonalisieren:

$$F^\dagger C F = \text{diag} (n_\sigma^{h,0}). \quad (3.35)$$

Mit der unitären Matrix F kann man nun neue Auf- und Absteigeoperatoren

$$\hat{h}_\sigma^\dagger = \sum_\gamma F_{\gamma\sigma}^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger, \quad \hat{c}_\gamma^\dagger = \sum_\sigma F_{\gamma\sigma} \hat{h}_\sigma^\dagger, \quad (3.36a)$$

$$\hat{h}_\sigma = \sum_\gamma F_{\gamma\sigma} \hat{c}_\gamma, \quad \hat{c}_\gamma = \sum_\sigma F_{\gamma\sigma}^\dagger \hat{h}_\sigma. \quad (3.36b)$$

definieren. Mit diesen neuen Operatoren kann eine neue Einteilchendichtematrix

$$H_{\sigma\sigma'}^0 = \langle \Phi_0 | \hat{h}_\sigma^\dagger \hat{h}_{\sigma'} | \Phi_0 \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} n_\sigma^{h,0} \quad (3.37)$$

definiert werden, die diagonal ist.

Die Konfigurationszustände \mathcal{H} werden analog zu den Konfigurationszuständen I durch

$$|\mathcal{H}\rangle = \prod_{\sigma \in \mathcal{H}} \hat{h}_\sigma^\dagger |\emptyset\rangle \quad (3.38)$$

aus dem Vakuum erzeugt.

3.3.4 Lösung des atomaren Hamiltonoperators

Hat man die atomare Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{at}} |\Gamma\rangle = E_{\Gamma} |\Gamma\rangle \quad (3.39)$$

gelöst, so erhält man einen Satz von Energieeigenwerten E_{Γ} und den dazugehörigen Eigenvektoren Γ . Somit lässt sich der atomare Hamiltonoperator \hat{H}_{at} darstellen als

$$\hat{H}_{\text{at}} = E_{\Gamma} |\Gamma\rangle \langle \Gamma| = E_{\Gamma} \hat{m}_{\Gamma}. \quad (3.40)$$

Hierbei erfüllt der Projektionsoperator

$$\hat{m}_{\Gamma} = |\Gamma\rangle \langle \Gamma|, \quad (3.41)$$

der aus einem beliebigen Zustand den Eigenzustand $|\Gamma\rangle$ des atomaren Problems herausprojiziert, folgende Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\Gamma} \hat{m}_{\Gamma} = 1. \quad (3.42)$$

Diese atomaren Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ lassen sich nun mittels unitärer Transformation durch die Konfigurationszustände $|I\rangle$ und $|\mathcal{H}\rangle$ ausdrücken:

$$|\Gamma\rangle = T_{I,\Gamma} |I\rangle \quad |\Gamma\rangle = A_{\mathcal{H},\Gamma} |\mathcal{H}\rangle \quad (3.43)$$

$$|I\rangle = T_{I,\Gamma}^{\dagger} |\Gamma\rangle \quad |\mathcal{H}\rangle = A_{\mathcal{H},\Gamma}^{\dagger} |\Gamma\rangle \quad (3.44)$$

Somit lässt sich der Projektionsoperator \hat{m}_{Γ} durch

$$\hat{m}_{\Gamma} = \sum_{I,I'} T_{I,\Gamma} \hat{m}_{I,I'} T_{I',\Gamma}^{\dagger} \quad \hat{m}_{\Gamma} = \sum_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} A_{\mathcal{H},\Gamma} \hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} A_{\mathcal{H}',\Gamma}^{\dagger} \quad (3.45)$$

mit den Konfigurations-Transferoperatoren

$$\hat{m}_{I,I'} = |I\rangle \langle I'| \quad \hat{m}_{\mathcal{H},\mathcal{H}'} = |\mathcal{H}\rangle \langle \mathcal{H}'| \quad (3.46)$$

darstellen. Solange Konfigurationszustände unterschiedlicher Teilchenzahl, wie im Rahmen dieser Arbeit, nicht mischen, sind die unitären Matrizen T und A blockdiagonal. Die Konfigurationszustände mit den Teilchenzahlen 0 und $2N$ enthalten jeweils nur einen Zustand, so dass

$$T_{\emptyset\emptyset} = T_{2N\ 2N} = A_{\emptyset\emptyset} = A_{2N\ 2N} = 1 \quad (3.47)$$

gesetzt werden. Die Matrizen T und A für $|\Gamma| \geq 2$ werden weitgehend durch den atomaren Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{CW}}$ bestimmt, während die Matrizen T und A für $|\Gamma| = 1$ überhaupt nicht durch $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{CW}}$ bestimmt werden.

3.3.5 Gutzwiller-korrelierte Wellenfunktionen

Wendet man einen Mehrteilchen-Gutzwiller-Korrelator \hat{P}_G auf einen antisymmetrisierten Einteilchen-Produktzustand $|\Phi_0\rangle$, in der Regel eine Slater-Determinante, gemäß

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P}_G |\Phi_0\rangle \quad (3.48)$$

an, so erhält man im Allgemeinen nicht normierte Gutzwiller-korrelierte Wellenfunktionen $|\Psi_G\rangle$, so dass der Erwartungswert in $|\Psi_G\rangle$ eines Operators \hat{A} gegeben ist durch

$$\langle \hat{A} \rangle_G = \frac{\langle \Psi_G | \hat{A} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle}, \quad (3.49)$$

während der Erwartungswert bezüglich $|\Phi_0\rangle$

$$\langle \hat{A} \rangle_0 = \langle \Phi_0 | \hat{A} | \Phi_0 \rangle \quad (3.50)$$

ist.

Der in Gleichung (3.48) eingeführte Gutzwiller-Korrelator \hat{P}_G ist im Allgemeinen das Produkt lokaler Korrelatoren $\hat{P}_{G|i}$ an den Gitterplätzen i :

$$\hat{P}_G = \prod_i \hat{P}_{G|i}. \quad (3.51)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit aber nur monoatomare Einheitszellen betrachtet werden, wird der Gitterplatzindex i unterdrückt.

Der lokale Gutzwiller-Korrelator wird in [BGW98, Bü98] in Anlehnung an Gutzwillers ursprünglichen Ansatz aus [Gut63] als Produkt von Potenzen der Variationsparameter $\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}$ definiert. Durch Taylorentwicklung der Potenzen und Ausnutzung der Idempotenz der Projektoren $\hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}}$ auf die atomaren Eigenzustände $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$ und die Orthogonalität dieser Zustände ergibt sich:

$$P_G = \prod_{\Gamma_{\text{eff}}} (\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}})^{\hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}}} = \prod_{\Gamma_{\text{eff}}} 1 + (\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} - 1) \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} = 1 + \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} (\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} - 1) \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}}. \quad (3.52)$$

Die Zustände $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$ sind hierbei die Eigenzustände eines effektiven atomaren Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$. Dieser effektive Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ ist nicht notwendigerweise identisch mit dem atomaren Hamiltonoperator \hat{H}_{at} des betrachteten Systems. So kann dieser effektive Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ im Vergleich zum atomaren Hamiltonoperator des Systems \hat{H}_{at} verschobene Energieniveaus, andere effektive Kristallfelder und Austauschaufspaltungen, sowie eine effektive Spinbahnkopplungskonstante besitzen.

Durch Ausnutzung der Vollständigkeitsrelation (3.42) vereinfacht sich die Definition (3.52) zu

$$P_G = 1 + \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} - \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} = 1 + \left(\sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} \right) - 1 = \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} \quad (3.53)$$

und entspricht damit der für die Anwendung vereinfachten Definition des lokalen Gutzwiller-Korrelators in [BGO⁺05].

Sind in (3.53) alle Variationsparameter $\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}} = 1$, so erhält man den unkorrelierten Grenzfall. Den Grenzfall starker Korrelation erhält man, wenn man Variationsparameter $\lambda_{\Gamma_{\text{eff}} \notin \{\Gamma_{\text{eff}}^0\}} = 0$ und $\lambda_{\{\Gamma_{\text{eff}}^0\}} \neq 0$ setzt. So wären zum Beispiel bei Ni, mit einer Elektronenzahl $n_d \simeq 8,7$ unter Annahme $A \rightarrow \infty$ nur wenige d^8 - und d^9 -Zustände besetzt. Schon die d^7 - und d^{10} -Zustände sind in diesem Grenzfall nicht mehr besetzt.

Der Erwartungswert $m_{\Gamma_{\text{eff}}}$ ist die Besetzung des Zustandes $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$:

$$\begin{aligned} m_{\Gamma_{\text{eff}}} = \langle \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} \rangle_G &= \frac{\langle \Psi_G | \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \\ &= \frac{\langle \Phi | P_G \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} P_G | \Phi \rangle}{\langle \Phi | P_G^2 | \Phi \rangle} \\ &= \frac{\langle \Phi | \lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \sum_{\Gamma'_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma'_{\text{eff}}}^2 \hat{m}_{\Gamma'_{\text{eff}}} | \Phi \rangle} = \frac{\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0}{\sum_{\Gamma'_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma'_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Mit dem Erwartungswert $m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0 = \langle \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} \rangle_0$ wird hierbei die Besetzung des Zustandes $|\Gamma\rangle$ im unkorrelierten System angegeben. Aus (3.54) erhält man unmittelbar eine Summenregel für die Besetzungszahlen m_{Γ} :

$$\sum_{\Gamma_{\text{eff}}} m_{\Gamma_{\text{eff}}} = \sum_{\Gamma_{\text{eff}} \Gamma'_{\text{eff}}} \frac{\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0}{\lambda_{\Gamma'_{\text{eff}}} m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0} = 1. \quad (3.55)$$

Man kann nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Gutzwiller-Wellenfunktionen $|\Psi_G\rangle$ mit

$$|\tilde{\Psi}_G\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{\Gamma'_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma'_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0}} |\Psi_G\rangle = \frac{\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}}{\sqrt{\sum_{\Gamma'_{\text{eff}}} \lambda_{\Gamma'_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0}} \hat{m}_{\Gamma} |\Phi_0\rangle = \tilde{\lambda}_{\Gamma_{\text{eff}}} \hat{m}_{\Gamma} |\Phi_0\rangle \quad (3.56)$$

umnormieren. Dadurch vereinfacht sich (3.54) zu

$$m_{\Gamma_{\text{eff}}} = \langle \hat{m}_{\Gamma_{\text{eff}}} \rangle = \tilde{\lambda}_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0. \quad (3.57)$$

Somit ist es einfach möglich, die bisherigen Variationsparameter $\lambda_{\Gamma_{\text{eff}}}$ durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten $m_{\Gamma_{\text{eff}}}$ zu ersetzen, die nach (3.55) mit

$$\sum_{\Gamma_{\text{eff}}} m_{\Gamma_{\text{eff}}} = \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \tilde{\lambda}_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0 = 1 \quad (3.58)$$

einer einfachen Summenregel unterliegen.

3.3.6 Auswertung des Hamiltonoperators

Man kann nach [BGW98] und [BGO⁺05] den Erwartungswert des Hamiltonoperators des Systems durch

$$\langle \hat{H} \rangle_G = \sum_{i \neq j} \sum_{\substack{\gamma_1 \gamma'_1 \\ \gamma_2 \gamma'_2}} R_{i;\gamma_2}^{\gamma_1} t_{i,j}^{\gamma_2, \gamma'_2} \left(R_{j;\gamma'_2}^{\gamma'_1} \right)^T \langle \Phi_0 | \hat{c}_{i,\gamma_1}^\dagger \hat{c}_{j,\gamma'_1} | \Phi_0 \rangle + \sum_{i,\Gamma} E_\Gamma m_{i,\Gamma} \quad (3.59)$$

ausdrücken. Die Besetzung m_Γ der atomaren Zustände $|\Gamma\rangle$ sind folgendermaßen durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten $m_{\Gamma_{\text{eff}}}$ der effektiven atomaren Zustände $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$ gegeben:

$$m_\Gamma = \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} |\langle \Gamma | \Gamma_{\text{eff}} \rangle|^2 m_{\Gamma_{\text{eff}}} \quad (3.60)$$

Die *Hopping*-Reduktionsmatrizen $R_{\gamma_2}^{\gamma_1}$ werden durch die Basistransformation (3.35) aus den *Hopping*-Reduktionsmatrizen $R_{\sigma_2}^{\sigma_1}$ gewonnen:

$$R_{\gamma_2}^{\gamma_1} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} F_{\gamma_1 \sigma_1}^\dagger R_{\sigma_2}^{\sigma_1} F_{\gamma_2 \sigma_2} \quad (3.61)$$

Um diese *Hopping*-Reduktionsmatrizen $R_{\sigma_2}^{\sigma_1}$ angeben zu können, ist es notwendig, Besetzungszahloperatoren für die Konfigurationen $|\mathcal{H}\rangle$ einzuführen. Für den Spezialfall einer diagonalen Dichtematrix benötigt man die entsprechenden Operatoren für die Konfigurationen $|I\rangle$. Es gibt neben den „Brutto“-Besetzungszahloperatoren

$$\hat{n}_\emptyset = 1, \quad (3.62)$$

$$\hat{n}_I = \prod_{\gamma \in I} \hat{n}_\gamma \text{ für } |I| \geq 1, \quad \hat{n}_\mathcal{H} = \prod_{\sigma \in \mathcal{H}} \hat{n}_\sigma \text{ für } |\mathcal{H}| \geq 1 \quad (3.63)$$

auch „Netto“-Besetzungszahloperatoren, die über die Gleichungen

$$\hat{n}_I = \sum_{I' \supseteq I} \hat{m}_{I'}, \quad \hat{n}_\mathcal{H} = \sum_{\mathcal{H}' \supseteq \mathcal{H}} \hat{m}_{\mathcal{H}'}, \quad (3.64)$$

$$\hat{m}_I = \sum_{I' \supseteq I} (-1)^{|I' \setminus I|} \hat{n}_{I'}, \quad \hat{m}_\mathcal{H} = \sum_{\mathcal{H}' \supseteq \mathcal{H}} (-1)^{|\mathcal{H}' \setminus \mathcal{H}|} \hat{n}_{\mathcal{H}'} \quad (3.65)$$

mit den „Brutto“-Besetzungszahloperatoren zusammenhängen.

Die Elemente der *Hopping*-Reduktionsmatrix $R_\sigma^{\sigma'}$ können nun nach [BGW98, Bü98] angegeben werden als

$$\begin{aligned} R_\sigma^{\sigma'} &= \sqrt{\frac{1}{n_{\sigma'}^{h,0} (1 - n_{\sigma'}^{h,0})}} \sum_{\Gamma_{\text{eff}} \Gamma'_{\text{eff}}} \frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}} m_{\Gamma'_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0 m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0} \\ &\times \sum_{\mathcal{H} \not\ni \sigma} A_{\mathcal{H}, \Gamma'_{\text{eff}}} f_\sigma^\mathcal{H} A_{(\mathcal{H} \cup \sigma), \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger \\ &\times \sum_{\mathcal{H}' \not\ni \sigma'} A_{(\mathcal{H}' \cup \sigma'), \Gamma_{\text{eff}}} f_{\sigma'}^{\mathcal{H}'} \sqrt{m_{(\mathcal{H}' \cup \sigma')}^{h,0} m_{\mathcal{H}'}^{h,0}} A_{\mathcal{H}', \Gamma'_{\text{eff}}}^\dagger. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Im Falle einer diagonalen Dichtematrix sind die *Hopping*-Reduktionsmatrizen $R_\sigma^{\sigma'}$ gegeben durch

$$\begin{aligned}
R_\sigma^{\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} R_\sigma &= \sqrt{\frac{1}{n_\sigma^0 (1 - n_\sigma^0)}} \sum_{\Gamma_{\text{eff}}, \Gamma'_{\text{eff}}} \sqrt{\frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}} m_{\Gamma'_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0 m_{\Gamma'_{\text{eff}}}^0}} \\
&\times \sum_{I \neq \sigma} T_{I, \Gamma'_{\text{eff}}} f_\sigma^I T_{(I \cup \sigma), \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger \\
&\times \sum_{I' \neq \sigma'} T_{(I' \cup \sigma), \Gamma_{\text{eff}}} f_{\sigma'}^{I'} \sqrt{m_{(I' \cup \sigma)}^0 m_{I'}^0} T_{I', \Gamma'_{\text{eff}}}^\dagger.
\end{aligned} \tag{3.67}$$

Hierbei geben die m_I^0 , $m_{\mathcal{H}}^0$ bzw. $m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich die Konfiguration $|I\rangle$, $|\mathcal{H}\rangle$ bzw. der atomare Eigenzustand $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$ im Einteilchenproduktzustand $|\Phi_0\rangle$ befindet.

In früheren Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe wurden die $R_\sigma^{\sigma'}$ als $\sqrt{q_\sigma^{\sigma'}}$ geschrieben. In den dort betrachteten Fällen sind die $q_\sigma^{\sigma'}$ positive reelle Zahlen, so dass der Wurzelausdruck wohldefiniert ist. Die Formulierung geht dabei zurück auf [VWR86].

Für alle diese Besetzungswahrscheinlichkeiten gelten Vollständigkeitsrelationen analog zu (3.55). Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der einfach besetzten Zustände können aus der Differenz zwischen den entsprechenden Einteilchendichten n_γ^0 bzw. n_σ^0 und der Summe der Wahrscheinlichkeiten mit denen die Mehr-Elektronen-Konfigurationen zu n_γ^0 bzw. n_σ^0 beitragen, gewonnen werden:

$$m_\gamma = n_\gamma^0 - \sum_{\substack{\Gamma_{\text{eff}} \ni \gamma \\ |\Gamma_{\text{eff}}| \geq 2}} m_I, \quad m_\sigma = n_\sigma^0 - \sum_{\substack{\Gamma_{\text{eff}} \ni \sigma \\ |\Gamma_{\text{eff}}| \geq 2}} m_{\mathcal{H}}, \tag{3.68}$$

$$m_I = \sum_K \left| \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} T_{I, \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger \sqrt{\frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0}} T_{K, \Gamma_{\text{eff}}} \right|^2 m_K^0, \quad m_{\mathcal{H}} = \sum_{\mathcal{J}} \left| \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} A_{\mathcal{H}, \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger \sqrt{\frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0}} A_{\mathcal{J}, \Gamma_{\text{eff}}} \right|^2 m_{\mathcal{J}}^0. \tag{3.69}$$

Daher gilt für den unbesetzten Zustand (d^0)

$$m_\emptyset = 1 - \sum_{|\Gamma_{\text{eff}}| \geq 1} m_{\Gamma_{\text{eff}}}. \tag{3.70}$$

Es gibt also keine unabhängigen Variationsparameter für die Null- und die Einfachbesetzung. Die Parameter m_\emptyset und m_γ bzw. m_σ werden vollständig durch die übrigen Besetzungszahlwahrscheinlichkeiten bestimmt.

Im Fall von Ni ist es vorteilhaft, an dieser Stelle eine Teilchen-Loch-Transformation durchzuführen. So werden statt den Besetzungen der d^0 - und d^1 -Zustände die d^{10} - und d^9 -Zustände durch die Summenregeln festgelegt. Dies verkleinert einerseits aufgrund der vergleichsweise großen Besetzung der d^9 - und d^{10} -

Zustände die Anzahl der signifikanten Variationsparameter, erleichtert aber ebenfalls durch die stärkere Besetzung gleichzeitig die Erfüllung der Summenregeln während der Variation.

Eine analytische Angabe der m_\emptyset und m_σ ist im Allgemeinen nicht möglich. Sie können aber durch Diagonalisierung der in [BGW98, Bü98] vorgestellten Z -Matrix

$$Z_{\sigma\sigma'} = \frac{n_\sigma^0}{m_\sigma^0} \delta_{\sigma\sigma'} - \sum_{|\Gamma_{\text{eff}}| \geq 2} \frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0} \sum_{\mathcal{H} \ni \sigma, \sigma'} A_{(\mathcal{H} \cup \sigma'), \Gamma_{\text{eff}}} f_{\mathcal{H}}^{\sigma'} f_{\mathcal{H}}^\sigma \frac{m_{\mathcal{H} \cup (\sigma, \sigma')}}{m_{(\sigma, \sigma')}^0} A_{(\mathcal{H} \cup \sigma), \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger \quad (3.71a)$$

gewonnen werden. Dies ist äquivalent zur Forderung, dass die Dichtematrix $H_{\sigma\sigma'}^0$ diagonal ist:

$$H_{\sigma\sigma'}^0 = n_\sigma^0 \delta_{\sigma\sigma'} = \sum_{\Gamma_{\text{eff}}} \frac{m_{\Gamma_{\text{eff}}}}{m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0} \sum_{\mathcal{J}} A_{(\mathcal{J} \cup \sigma'), \Gamma_{\text{eff}}} f_{\mathcal{J}}^{\sigma'} f_{\mathcal{J}}^\sigma m_{\mathcal{J} \cup \{\sigma, \sigma'\}}^{h,0} A_{(\mathcal{J} \cup \sigma), \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger. \quad (3.71b)$$

Im Falle einer diagonalen Dichtematrix $C_{\gamma\gamma'}^0$, d.h. zum Beispiel bei der Verwendung kubisch harmonischer Funktionen in kubischer Symmetrie, ist auch die Z -Matrix diagonal:

$$Z_{\gamma\gamma'} = \frac{n_\gamma^0}{m_\gamma^0} \delta_{\gamma\gamma'}. \quad (3.71c)$$

Die bisher unbestimmte Einteilchen-Untermatrix in A diagonalisiert die Z -Matrix:

$$\sum_{\sigma\sigma'} A_{\sigma, \Gamma_{\text{eff}}} Z_{\sigma, \sigma'} A_{\sigma', \Gamma_{\text{eff}}}^\dagger = \delta_{\Gamma_{\text{eff}} \Gamma_{\text{eff}}} \tilde{\lambda}_{\Gamma_{\text{eff}}} \quad \text{für } |\Gamma_{\text{eff}}| = 1, \quad (3.72)$$

so dass die Besetzungen $m_{\Gamma_{\text{eff}}}$ für $|\Gamma_{\text{eff}}| = 1$ gegeben sind durch

$$m_{\Gamma_{\text{eff}}} = \tilde{\lambda}_{\Gamma_{\text{eff}}}^2 \sum_{\sigma} |A_{\sigma, \Gamma_{\text{eff}}}|^2 m_\sigma^{h,0} \quad \text{für } |\Gamma_{\text{eff}}| = 1. \quad (3.73)$$

Diese Z -Matrix-Näherung ist ein Spezialfall der in [BGO⁺05] vorgestellten Möglichkeit nicht-diagonaler $m_{\Gamma\Gamma'}$, wobei hier die Nicht-Diagonalterme auf die einfache Besetzung, beziehungsweise nach Ausnutzung der Teilchen-Loch-Symmetrie für die offene d -Schale von Ni auf die d^9 -Zustände, beschränkt werden.

3.3.7 Das Variationsverfahren

Die variationelle Grundzustandsenergie ist der Erwartungswert des effektiven Hamiltonoperators

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\substack{i \neq j \\ \gamma_1, \gamma_1'}} \tilde{t}_{i,j}^{\gamma_1, \gamma_1'} \hat{c}_{i, \gamma_1}^\dagger \hat{c}_{j, \gamma_1'} + \sum_{i, \Gamma} E_\Gamma m_{i, \Gamma}. \quad (3.74)$$

Die *Hopping*-Matrixelemente $\tilde{t}_{i,j}^{\gamma, \gamma'}$ sind die durch die entsprechenden *Hopping*-Reduktionsmatrizen $R_{\gamma_2}^{\gamma_1}$ renormierten Matrixelemente des zugrundeliegenden *Tight-Binding*-Modells:

$$\tilde{t}_{i,j}^{\sigma, \sigma'} = R_{\gamma_2}^{\gamma_1} t_{i,j}^{\gamma_2, \gamma_2'} \left(R_{\gamma_2'}^{\gamma_1'} \right)^T. \quad (3.75)$$

Die Wellenfunktion $|\Psi_0^{\text{eff}}\rangle$ beschreibt den Grundzustand des effektiven Variations-Hamiltonoperators mit den äußeren Variationsparametern $\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}$

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{Var}} = \hat{H}_{\text{eff}} + \sum_{i\gamma\gamma'} \lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}^{i\gamma\gamma'} \hat{c}_{i\gamma}^\dagger \hat{c}_{i\gamma'}. \quad (3.76)$$

Zusammengefasst ist die Grundzustandsenergie E_{tot} ein Funktional der Variationsparameter $m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}$ und der Parameter $\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}$ des effektiven atomaren Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$:

$$E_{\text{tot}} \left[\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}\}, \{\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}\} \right] = \langle \Psi_0^{\text{eff}} | \hat{H}_{\text{eff}} | \Psi_0^{\text{eff}} \rangle. \quad (3.77)$$

Für einen gegebenen effektiven atomaren Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ werden die Grundzustandswellenfunktion

$$|\Psi_0^{\text{eff,opt}}\rangle = |\Psi_0^{\text{eff,opt}}\rangle \left[\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}\} \right] \quad (3.78)$$

und die internen Variationsparameter $\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}\}$ selbstkonsistent berechnet. Das Energiefunktional $E_{\text{tot}} \left[\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}\}, \{\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}\} \right]$ wird dann über die Parameter $\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}$ für den effektiven atomaren Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ variiert und liefert für den optimalen Satz von Variationsparametern mit

$$E_{\text{min}} = E_{\text{tot}} \left[\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}^{\text{opt}}\}, \{\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}\} \right] \quad (3.79)$$

den variationellen Grundzustand des Systems. Der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{opt}} \left[\{m_{i,\Gamma_{\text{eff}}}^{\text{opt}}\}, \{\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}^{\text{opt}}\} \right]$ liefert Quasiteilchenbänder im Sinne einer *Fermiflüssigkeit* ([BGT03]). Damit kann die erhaltene Bandstruktur, und wie im vorliegenden Fall von Metallen der *Fermikörper*, mit dem Experiment verglichen werden.

3.3.8 Durchführung der Variation

Für einen gegebenen effektiven atomaren Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ startet man mit einer Wellenfunktion $|\Psi_0^{(0)}\rangle$. Diese ist die Grundzustandswellenfunktion des effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{eff}}^{(0)}$, für dessen Variationsparameter $m_{\Gamma_{\text{eff}}} = m_{\Gamma_{\text{eff}}}^0$ gilt. Damit gilt dann für die *Hopping*-Reduktionsmatrizen

$$R_{\sigma}^{\sigma' (0)} = \delta_{\sigma\sigma'} 1. \quad (3.80)$$

Jetzt wird durch Variation der Parameter $m_{\Gamma_{\text{eff}}}$ der Energieausdruck (3.59) minimiert. Man erhält mit $|\Psi_0^{(1)}\rangle$ die Grundzustandswellenfunktion des effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{eff}}^{(1)}$. Die resultierende Einteilchendichtematrix $H_{\sigma\sigma'}^0$ unterscheidet sich dabei im Allgemeinen von derjenigen der Startwellenfunktion

$|\Psi_0^{(0)}\rangle$ auch dann, wenn die Gesamtteilchenzahl n durch einen Lagrange-Parameter fixiert wird, da es zu Ladungsfluß zwischen den Orbitalzuständen des Atoms kommt.

Da die betrachtete Basis des Modell-Hamiltonoperators weder genügend groß ist, noch alle elektronischen Wechselwirkungen umfasst, kommt es zu Ladungsfluß zwischen s -, p -, d_{e_g} - und $d_{t_{2g}}$ -artigen Zuständen. Um diesen Ladungsfluß zu verhindern, werden im Rahmen dieser Arbeit chemische Potentiale eingeführt. Das Problem des Ladungsflusses wird in [Wei05] näher am Beispiel des antiferromagnetischen Isolatoren NiO untersucht.

Dieses Verfahren wird fortgesetzt, bis Selbstkonsistenz erreicht ist, d.h.

$$m_{\Gamma_{\text{eff}}}^{(i+1)} = m_{\Gamma_{\text{eff}}}^{(i)} \quad \text{und damit} \quad E_{\text{tot}}^{(i+1)} = E_{\text{tot}}^{(i)} \quad (3.81)$$

mit der geforderten numerischen Genauigkeit erreicht und somit die innere Variation erfolgt ist. Diese innere Variation ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Nun wird eine äußere Variation über die Parameter $\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}$ des effektiven atomaren Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}$ durchgeführt. Für jeden äußeren Parametersatz $\{\lambda_{\hat{H}_{\text{at}}^{\text{eff}}}\}$ wird also eine innere Minimierung durchgeführt.

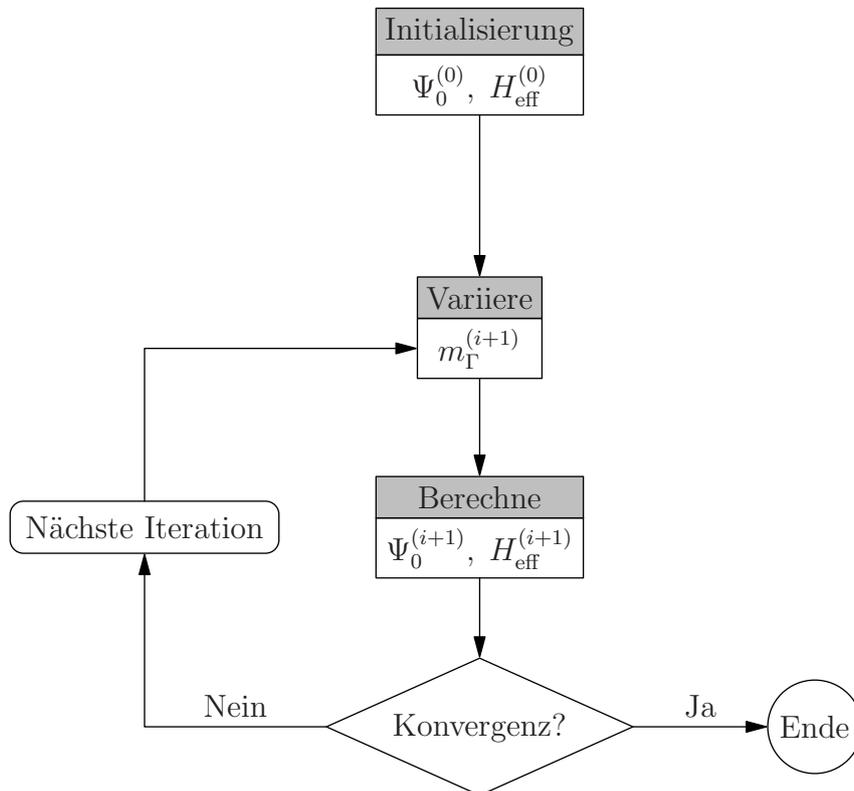


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der inneren Variation des verwendeten Gutzwiller-Formalismus.

Kapitel 4

Numerische Ergebnisse

4.1 *SDFT*-Vorstudie

Zu Beginn der Untersuchung des *bcc Ni* standen keine experimentellen Daten zur Verfügung, bei denen nicht-kubische Verzerrungen vernachlässigbar waren. So musste, um eine optimale theoretische Gitterkonstante zu erhalten, eine *SDFT*-Vorstudie betrieben werden. Hierzu wurden mit dem WIEN2K-Programmpaket ([BSM⁺01]), das in Anhang A auf Seite 89 beschrieben ist, selbstkonsistente Gesamtenergie-rechnungen zu ferromagnetischem *bcc Ni* mit dem in [PW92] von Perdew und Wang veröffentlichten *LSDA*-Funktional durchgeführt. Hierbei zeigten sich Konvergenzprobleme im Bereich der erforderlichen Genauigkeit der totalen Energie. Diese liegt in der Größenordnung von μeV . Bei dem in WIEN2K verwendeten Algorithmen wird dabei die Grenze der Maschinengenauigkeit der benutzten Computer erreicht. Außerdem ist im WIEN2K-Programmpaket die Standardmethode zur Berechnung der *Fermienergie* und der totalen Energie die Tetraedermethode von Blöchl *et al.* ([BJA94]). Bei dieser Methode wird eine nicht-lineare Energie-Interpolationsmethode im ausgedehnten Zonenschema genutzt. Dabei werden Tetraeder verwendet, die sich über zwei unterschiedliche irreduzible *Brillouin*zonen erstrecken können. Hierbei können an der Grenze der irreduziblen Zonen Bandkreuzungen auftreten, die beim Verfahren nach Blöchl ignoriert werden und so das Ergebnis leicht verfälschen. Der dadurch verursachte Fehler ist zwar normalerweise klein, aber bei μeV -Genauigkeit von Bedeutung.

Um nun dieses Problem auszuschließen, wurde das Berechnungsgitter im *k*-Raum auf eine irreduzible *Brillouin*zone beschränkt und diese in 27648 Tetraeder mit 5525 *k*-Punkten passend unterteilt.

Für die Zustandsdichte und die *Fermienergie* wird dabei innerhalb der Tetraeder nach [RF75] die Energie linear interpoliert. Mit diesem selbst erstellten Tetraedergitter wurden deutlich weniger Selbstkonsistenzzyklen benötigt, um die Konvergenz zu erreichen. Die Beachtung der irreduziblen *Brillouin*zone ist demnach im vorliegenden Fall wichtiger, als die Berücksichtigung höherer Terme in der Energie-Interpolation innerhalb der Tetraeder. Aus diesem Grund wurden sämtliche *DFT*-Rechnungen

dieser Arbeit mit dem eigenen Tetraedergitter und linearer Energie-Interpolation durchgeführt. Einige Details der verwendeten Tetraedermethode sind im Anhang B beschrieben.

Die Ergebnisse der *SDFT*-Vorstudien-Rechnungen sind in Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Der angenommene Fehler entspricht dem maximal auftretenden Energieunterschied zwischen mehreren Rechnungen am gleichen Datenpunkt. Diese Unterschiede können auftreten, wenn unterschiedliche Unterversionen des WIEN2K-Programmpaketes verwendet werden, das Paket mit unterschiedlichen Compilern übersetzt wurde, oder unterschiedliche Optimierungsstufen des verwendeten Compilers zum Übersetzen eingesetzt wurden. Hierbei wurden Optimierungen vermieden, die zwar die Ausführungszeit senken, aber gleichzeitig auch die Genauigkeit reduzieren. Ein Beispiel hierfür ist die Ersetzung einer Fließkomma-Division durch die Multiplikation mit dem Kehrwert des Divisors ([Gol91][SM05, Anhang D]). Verursacht wird dieser Unterschied durch Rundungsfehler, die auch dazu führen, dass Fließkommaoperationen im Allgemeinen nicht assoziativ sind. Verstärkt wird dieser Effekt durch ein zu grobes \mathbf{k} -Raum-Gitter bei der Berechnung. Aufgrund der Größe des zu untersuchenden Parameterraumes wurde aber auf eine Verdichtung des \mathbf{k} -Raum-Gitters verzichtet, zumal das Minimum auch so zu lokalisieren war.

Vergleicht man die so errechneten theoretischen Werte für die Gitterkonstante $a_{\text{theo}} = 0,272$ nm mit dem experimentellen Wert $a = 0,282$ nm, so sieht man, dass die verwendete *SDFT*-Methode zu einer um ca. 4 % zu kleinen Gitterkonstante führt. Dies entspricht dem bekannten „*overbinding*“ der *LDA*. Das ermittelte *DFT-Spin-Only*-Moment liegt bei $\mu_{\text{SO}} = 0,51 \mu_{\text{B}}$, wobei der experimentelle Wert für das Gesamtmoment bei $\mu = 0,52 \mu_{\text{B}}$ liegt.

Nachdem die experimentellen Daten von Tian *et al.* aus [TQW⁺05], wie in Kapitel 2 bereits angeführt, zur Verfügung standen, konnten diese Daten als Eingabeparameter für den *DFT*-Gutzwiller-Formalismus verwendet werden.

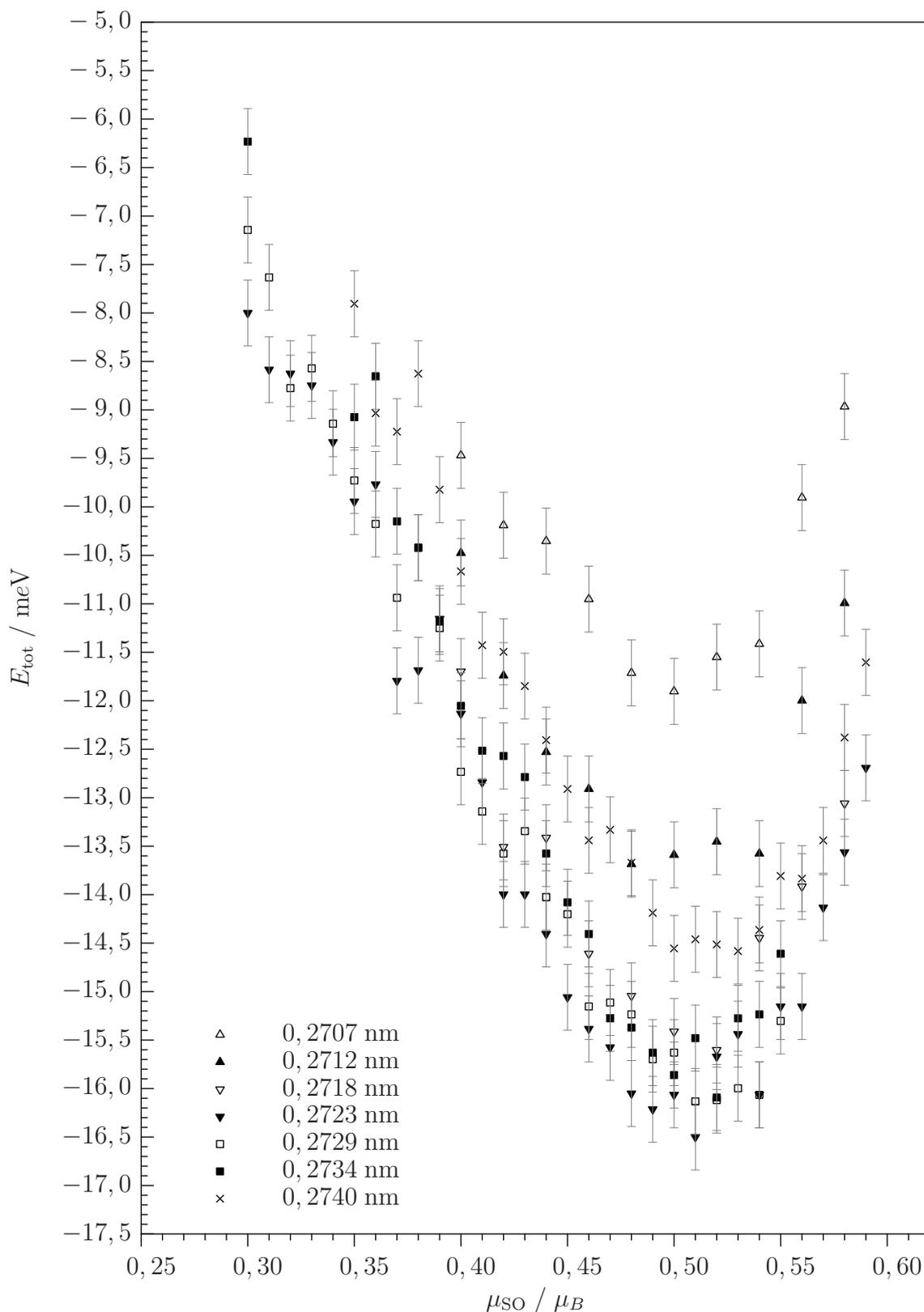


Abbildung 4.1: *LSDA*-Gesamtenergie aufgetragen gegen das orbitale Moment für verschiedene Gitterkonstanten zur Bestimmung der optimalen Gitterkonstante in *DFT*. Fehler abgeschätzt aus den Energieunterschieden unterschiedlicher Rechnungen am gleichen Datenpunkt.

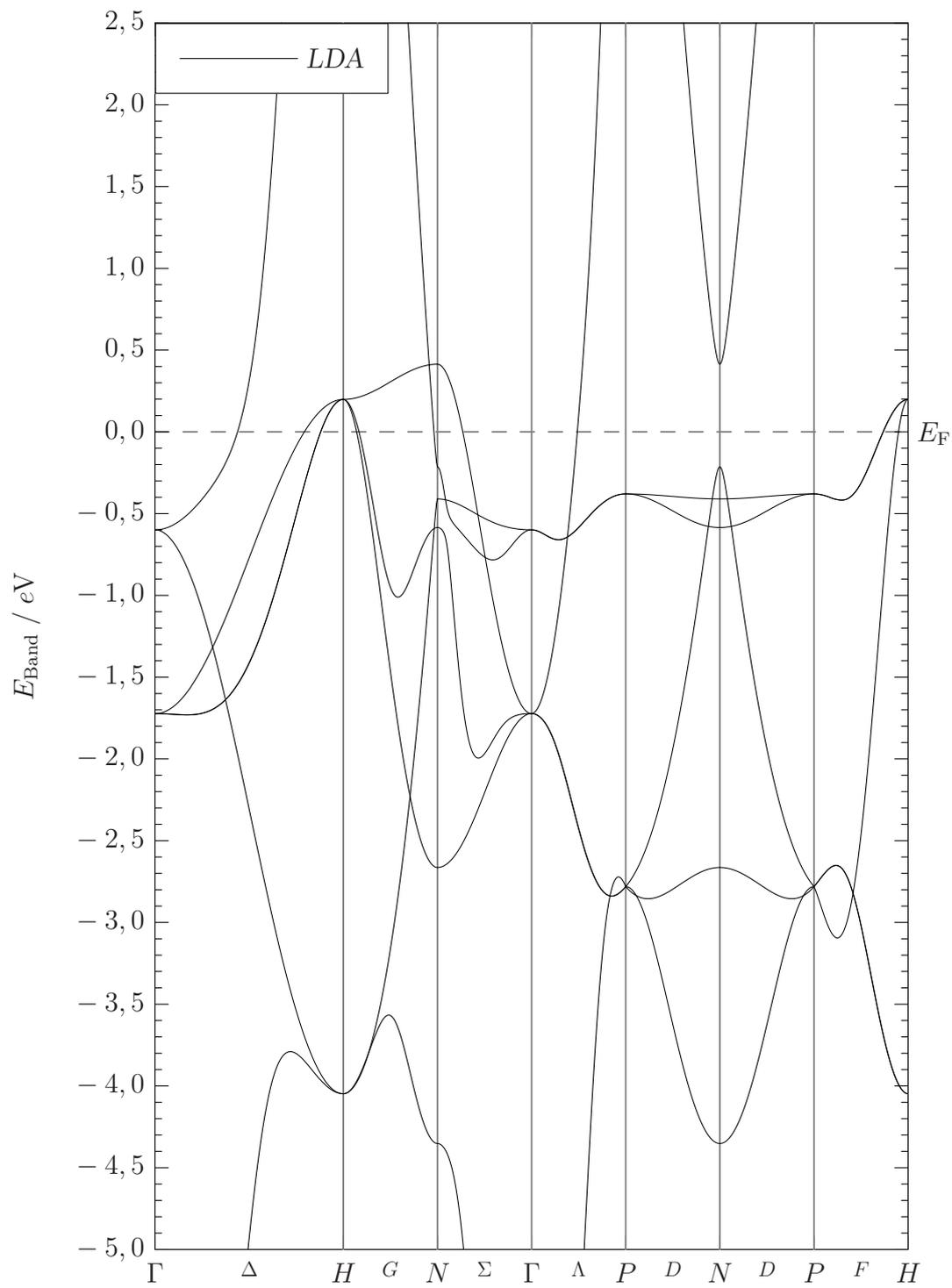


Abbildung 4.3: *bcc Ni*-Bandstruktur der paramagnetischen *LDA*-Selbstkonsistenzrechnung.

4.3 Das *Tight-Binding* Modell

Aus den *LDA*-Bandstrukturdaten wurde unter Berücksichtigung der gruppentheoretischen Analyse der Zustände an Hochsymmetriepunkten und -linien ein *Tight-Binding*-Modell erstellt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten (z.B. [BGO⁺03, BGO⁺05]) wurde für *bcc Ni* das *p*-Niveau nach Gewinnung des *Tight-Binding*-Modells nicht verschoben. Die Slater-Koster-Parameter nach [SK54] des resultierenden *Tight-Binding*-Modells sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 dargestellt. Hierbei sind für *bcc Fe* und *fcc Ni* sowohl das unverschobene, als auch das verschobene *p*-Niveau angegeben.

Tabelle 4.1: Slater-Koster-Parameter für das *bcc Ni Tight-Binding*-Modell: Orbitalenergien. Verwendete *d*-Orbitalenergien sind gekennzeichnet (vgl. Text). Angaben in *eV*.

| s | p^{LDA} | d_{e_g} | $d_{t_{2g}}$ | $d_{e_g}^{used}$ | $d_{t_{2g}}^{used}$ |
|--------|-----------|-----------|--------------|------------------|---------------------|
| 5,6236 | 10,6637 | -0,1184 | 0,0789 | -0,2105 | 0,1403 |

Tabelle 4.2: Slater-Koster-Parameter für das *bcc Ni Tight-Binding*-Modell: *Hoppings*. Angaben in *eV*.

| | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $sd\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|-----|------------|------------|------------|------------|---------|
| 1NN | -1,3396 | 1,7010 | -0,7255 | 2,0052 | -0,4216 |
| 2NN | -0,7005 | 1,0179 | -0,4121 | 1,4481 | -0,1519 |
| 3NN | 0,1293 | -0,2130 | 0,0064 | -0,2916 | 0,0607 |

| | $pd\sigma$ | $pd\pi$ | $dd\sigma$ | $dd\pi$ | $dd\delta$ |
|-----|------------|---------|------------|---------|------------|
| 1NN | -0,8424 | 0,3329 | -0,5091 | 0,3526 | -0,0604 |
| 2NN | -0,5411 | 0,0824 | -0,3150 | 0,1112 | -0,0092 |
| 3NN | 0,0007 | -0,0021 | -0,0070 | 0,0092 | -0,0022 |

Die Bandstruktur dieses *Tight-Binding*-Modells ist in Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite gemeinsam mit der Bandstruktur der dem Modell zugrundeliegenden *LDA*-Rechnung zu sehen.

Es ist von Vorteil, den Schwerpunkt des *d*-Bandes auf 0 *eV* zu setzen. Aufgrund eines Umrechnungsfehlers ist hierbei eine um den Faktor $16/9$ zu große e_g - t_{2g} -Aufspaltung verwendet worden. Die Bandstruktur dieses tatsächlich verwendeten *Tight-Binding*-Modells ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es ist aber davon auszugehen, dass der hierdurch verursachte Fehler klein ist, da die wichtigeren *Hoppings* von diesem Fehler nicht betroffen sind.

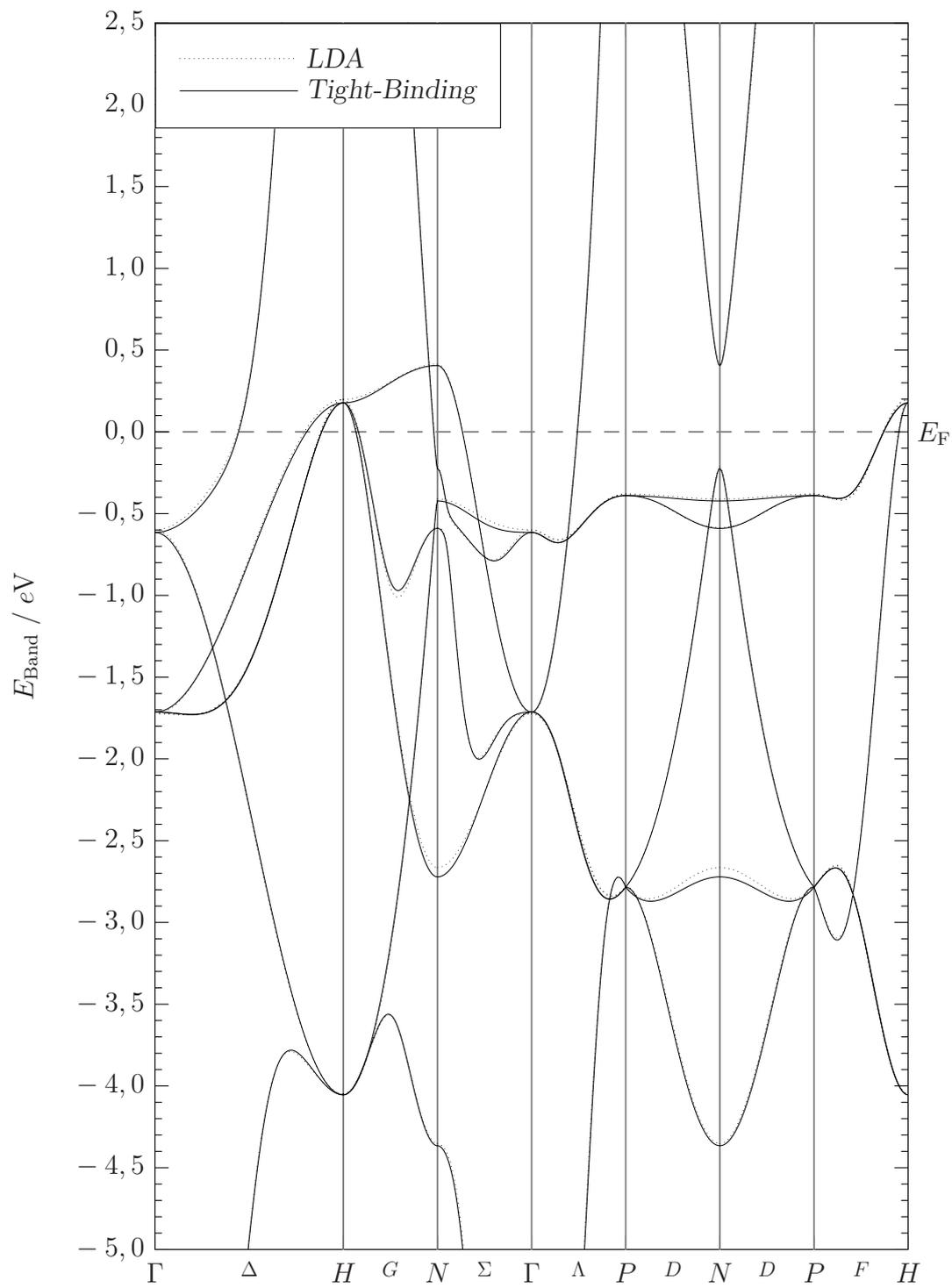


Abbildung 4.4: *bcc Ni*-Bandstruktur des aus der *DFT*-Rechnung gewonnenen *Tight-Binding*-Modells.

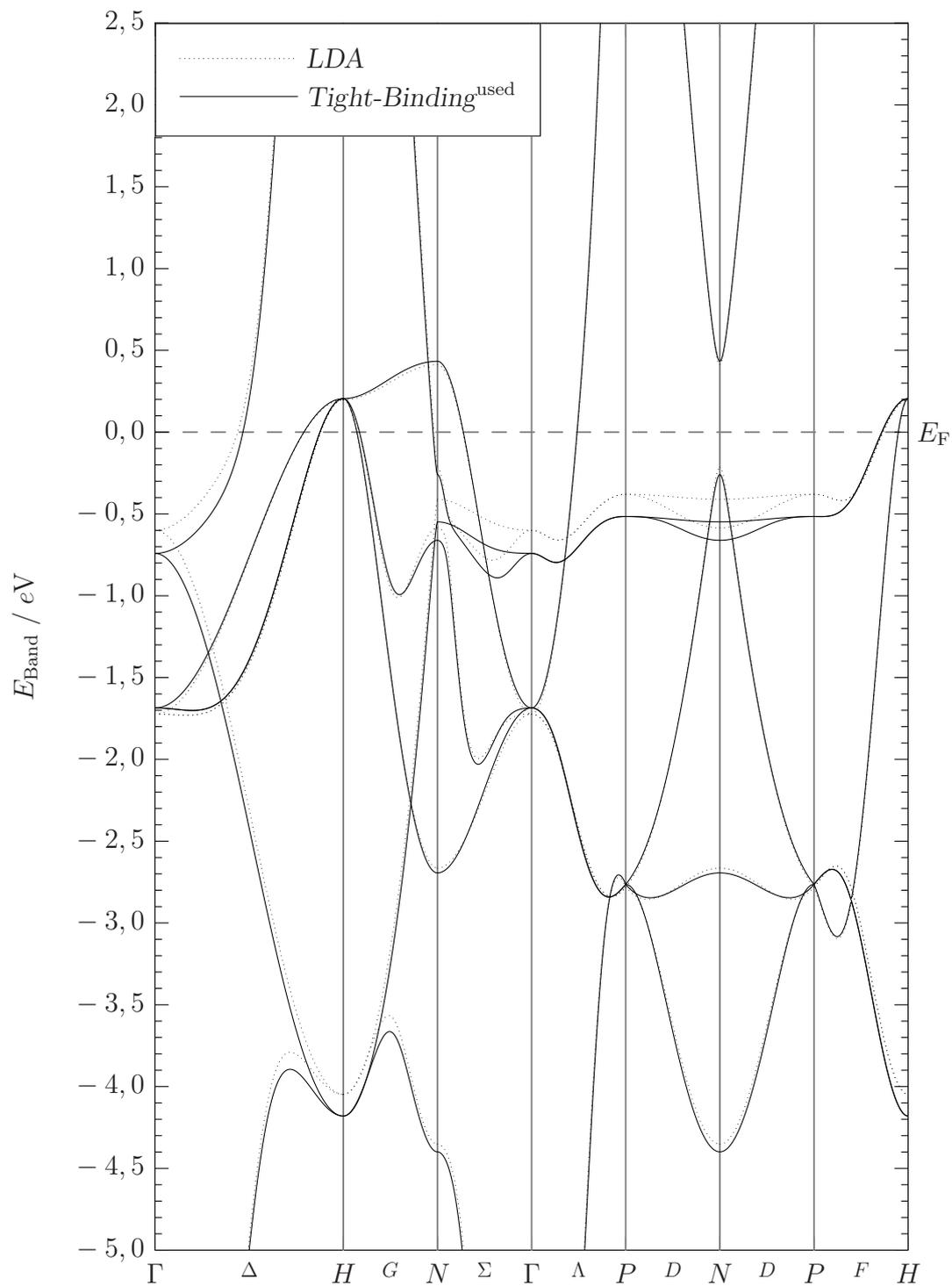


Abbildung 4.5: *bcc Ni*-Bandstruktur des tatsächlich verwendeten *Tight-Binding*-Modells.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch analoge *Tight-Binding*-Modelle, allerdings mit im Vergleich zu den *LDA*-Rechnungen verschobenen p -Niveaus für *fcc Ni* ([BGO⁺03, BGO⁺05]) und *bcc Fe* ermittelt. Die zugehörigen Slater-Koster-Parameter sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 beziehungsweise 4.5 und 4.6 angegeben und beinhalten sowohl das unverschobene, als auch das verschobene p -Niveau.

Tabelle 4.3: Slater-Koster-Parameter für das *fcc Ni Tight-Binding*-Modell: Orbitalenergien. Angaben in eV .

| s | p^{LDA} | p^{shift} | d_{e_g} | $d_{t_{2g}}$ |
|--------|-----------|-------------|-----------|--------------|
| 5,6022 | 8,5335 | 7,7835 | 0,0436 | -0,0290 |

Tabelle 4.4: Slater-Koster-Parameter für das *fcc Ni Tight-Binding*-Modell: *Hoppings*. Angaben in eV .

| | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $sd\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|-----|------------|------------|------------|------------|---------|
| 1NN | -1,0292 | 1,2047 | -0,5933 | 1,2144 | -0,5284 |
| 2NN | -0,1039 | 0,2234 | -0,1089 | 0,5989 | -0,2205 |
| 3NN | -0,0050 | -0,0223 | -0,0223 | 0,0137 | 0,0076 |

| | $pd\sigma$ | $pd\pi$ | $dd\sigma$ | $dd\pi$ | $dd\delta$ |
|-----|------------|---------|------------|---------|------------|
| 1NN | -0,6960 | 0,2300 | -0,4780 | 0,3150 | -0,0481 |
| 2NN | -0,2092 | 0,0524 | -0,0848 | 0,0336 | -0,0007 |
| 3NN | -0,0439 | -0,0023 | -0,0245 | -0,0011 | 0,0024 |

Tabelle 4.5: Slater-Koster-Parameter für das *bcc Fe Tight-Binding*-Modell: Orbitalenergien. Angaben in eV .

| s | p^{LDA} | p^{shift} | d_{e_g} | $d_{t_{2g}}$ |
|--------|-----------|-------------|-----------|--------------|
| 5,7975 | 8,4534 | 7,7034 | -0,2883 | 0,1922 |

Tabelle 4.6: Slater-Koster-Parameter für das *bcc Fe Tight-Binding*-Modell: *Hop-pings*. Angaben in *eV*.

| | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $sd\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|-----|------------|------------|------------|------------|---------|
| 1NN | -1,1576 | 1,3336 | -1,0983 | 1,5099 | -0,6004 |
| 2NN | -0,9043 | 0,9766 | -0,4328 | 0,9718 | -0,3692 |
| 3NN | 0,0931 | -0,0978 | 0,0416 | 0,0194 | -0,0287 |

| | $pd\sigma$ | $pd\pi$ | $dd\sigma$ | $dd\pi$ | $dd\delta$ |
|-----|------------|---------|------------|---------|------------|
| 1NN | -1,2639 | 0,5011 | -0,8529 | 0,5258 | -0,0794 |
| 2NN | -0,6011 | 0,0733 | -0,5091 | 0,0676 | 0,0115 |
| 3NN | 0,0222 | 0,0144 | 0,0351 | 0,0049 | 0,0002 |

4.4 Anwendung des Gutzwiller-Variationsverfahrens

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Anwendung des in Abschnitt 3.3 vorgestellten Gutzwiller-Variationsverfahrens auf *bcc Ni*. Dabei wird für den Bandstrukturanteil das im vorherigen Abschnitt vorgestellte *Tight-Binding*-Modell verwendet. Für den atomaren Anteil des Hamiltonoperators werden, wie in [BGO⁺05] für *fcc Ni* die in Tabelle 4.7 aufgeführten *Racah*parameter verwendet.

Tabelle 4.7: Atomare Parameter für das Gutzwiller-Variationsverfahren: Die *Racah*parameter A , B und C , sowie die Spinbahnkopplungskonstante ζ . Angaben in eV.

| A | B | C | ζ |
|-------|-------|-------|---------|
| 9,000 | 0,090 | 0,400 | 0,080 |

Für eine gute Übereinstimmung der Bandstruktur mit derjenigen der *LDA* müssen, wie bereits ausgeführt, zusätzlich zur betrachteten offenen *d*-Schale *s*- und *p*-Orbitale mitgeführt werden. Um hierbei einen Ladungsfluss zwischen den korrelierten *d*-Orbitalen und den zusätzlichen *s*- und *p*-Orbitalen zu verhindern, werden die drei Partialladungen mittels chemischer Potentiale auf den Wert der paramagnetischen *LDA*-Rechnung fixiert. Eine Untersuchung des Ladungsflussproblems an dem antiferromagnetischen Isolator *NiO* ist Bestandteil der Dissertation [Wei05] von Stefan Weiser.

Auch die Spinbahnkopplung wird nur in den *d*-Orbitalen betrachtet. Dafür wird wie in [BGO⁺05] für *fcc Ni* der in Tabelle 4.7 aufgeführte Wert für die Spinbahnkopplungsstärke ζ verwendet, der dem Wert für ein freies *Ni*-Atom entspricht.

Für die Untersuchung der magnetokristallinen Anisotropie ist es notwendig, verschiedene Gutzwillervariationen durchzuführen, die sich durch die vorgegebene Ausrichtung des magnetischen Moments im Bezug auf die Kristallachsen unterscheiden. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde hierfür das magnetische Moment μ parallel zur (001)- bzw. zur (111)-Achse des Kristallgitters ausgerichtet.

Bei den Rechnungen ist zu beachten, dass durch die Spinbahnkopplung die kubische Symmetrie des Kristallgitters auf tetragonale für $\mu \parallel (001)$ bzw. trigonale Symmetrie für $\mu \parallel (111)$ reduziert wird. Daher wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen in der ganzen *Brillouinzone* durchgeführt, anstatt die Berechnung, wie im Fall von Untersuchungen ohne Berücksichtigung der Spinbahnkopplung, auf die irreduzible *Brillouinzone*, die in kubischer Symmetrie nur $1/48$ des Volumens der ganzen *Brillouinzone* hat, zu beschränken.

Die Berechnung der $|\Psi_{\text{eff}}\rangle$ erfolgt mittels in jeder Iteration neu berechneter, symmetriangepasster Eigenvektoren von Multipletts. Diese basieren auf den durch Clebsch-Gordan-Koeffizienten ermittelten Eigenvektoren von Multipletts in

sphärischer Symmetrie. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind für die hier diskutierten Rechnungen in Form von Wurzeln von Brüchen ganzer Zahlen für alle d^n -Multipletts numerisch exakt ermittelt worden. Es wurde so vermieden, die atomare Hamiltonmatrix numerisch zu diagonalisieren. Diese Präparation war wichtig für die numerische Stabilität der Rechnungen, da hierdurch „Symmetrierverschmutzungen“, das bedeutet durch die Numerik verursachte, nicht der zugrundeliegenden Symmetrie entsprechende Beimischungen, der $|\Psi_{\text{eff}}\rangle$ vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die schwache kubischen Näherung verwendet. Das heißt, dass die sphärischen Eigenvektoren innerhalb eines jeden Multipletts bedingt durch die kubische Störung so gedreht werden, dass sie mit den kubischen A -, E -, T_1 - und T_2 -Zuständen verträglich sind. Dabei wird die kubische Störung jedoch als so klein betrachtet, dass unterschiedliche Multipletts nicht durch die Störung mischen können.

Durch die Berücksichtigung der Spinbahnkopplung ergibt sich durch diese zusätzliche Störung der sphärischen Symmetrie mit dem „Drehwinkel“ α_{SB} für die Beimischung der Spinbahnkopplung ein zusätzlicher Variationsparameter. Er gibt an, wie die Spinbahn-Störung im Vergleich zur kubischen Störung bei der Drehung der Eigenvektoren der Multipletts gewichtet wird.

Auch die Spinbahnkopplung wurde in den atomaren Eigenvektoren berücksichtigt. Da die dreifach entarteten kubischen T_1 - und T_2 -Zustände sich wie $l = 1$ -Zustände bezüglich der Spinbahnkopplung verhalten und wegen der Spinentartung stark mischen, wurde mit einem kleinen effektiven \mathbf{B} -Feld die Spinentartung des Multipletts aufgehoben und die Spinbahnkopplung mit $\alpha_{\text{SB}} = 2 \cdot 10^{-2}$ des \mathbf{B} -Feldes in $H_{\text{at}}^{\text{eff}}$ beigemischt. Diese Beimischung wurde global für alle Multipletts von d^2 bis d^8 durchgeführt.

Die Variation von α_{SB} ergab nicht unwesentliche Änderungen in der Gesamtenergie. Die Empfindlichkeit der Rechnung bezüglich der Präparation optimaler $|\Gamma\rangle$ -Zustände, die auch in den Rechnungen für *fcc Ni* und besonders für *Fe* beobachtet wurde, war einer der Gründe, in [BGO⁺05] die Kopplung von Konfigurationen Γ , Γ' als zusätzliche Variationsparameter einzuführen.

Die so ermittelten optimalen äußeren Variationsparameter sind in Tabelle 4.8 denjenigen für *fcc Ni* gegenübergestellt.

Tabelle 4.8: Optimale äußere Variationsparameter für *fcc* und *bcc Ni*. Angaben in eV.

| | $\Delta_{t_{2g}}$ | Δ_{e_g} | Δ_{cf} | ζ_V |
|--|-------------------|----------------|---------------|-----------|
| <i>bcc Ni</i> $\boldsymbol{\mu} $ (001) | 0,2532 | 0,194 | 0,070 | 0,095 |
| <i>bcc Ni</i> $\boldsymbol{\mu} $ (111) | 0,2530 | 0,193 | 0,070 | 0,095 |
| <i>fcc Ni</i> $\boldsymbol{\mu} $ (111) | 0,2490 | 0,127 | 0,054 | 0,068 |

Während die Variationsparameter für die t_{2g} -Austauschaufspaltung $\Delta_{t_{2g}}$ bei *bcc*

und *fcc Ni* nahezu identisch sind, sind die Werte für die e_g -Austauschspaltung Δ_{e_g} und die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} bei *bcc Ni* deutlich größer als bei *fcc Ni*.

Die Auswirkung der Variation von $\Delta_{t_{2g}}$, Δ_{e_g} und Δ_{cf} auf die Gesamtenergie E_{tot} und das Gesamtmoment μ_{tot} bei konstant gehaltenen, optimalen übrigen Variationsparametern sind in den Abbildungen 4.6 bis 4.11 graphisch dargestellt.

Der größte Variationsparameter $\Delta_{t_{2g}}$ ist für die durchgeführte Variation bei fixiertem Moment weit außerhalb des eigentlichen Minimums, so dass sein Verhalten in der untersuchten Umgebung des optimalen Punktes, wie in den Abbildungen 4.6 und 4.7 zu sehen ist, linear genähert werden kann. Für die übrigen Austauschspaltungsparameter befindet sich das Optimum in der Nähe des energetischen Minimums für diese Parameter, wie an den quadratischen Ausgleichskurven in den Abbildungen 4.8 und 4.9 für Δ_{e_g} bzw. in den Abbildungen 4.10 und 4.11 für Δ_{cf} zu erkennen ist. Das totale Moment verhält sich im untersuchten Parameterbereich für alle Austauschspaltungs-Variationsparameter linear.

Besonders bemerkenswert sind die Werte der variationellen Spinbahnkopplungsstärke ζ_V , also der effektiven Spinbahnkopplung der Variationswellenfunktion Ψ_G . Während ζ_V für *bcc Ni* fast 20 % größer ist als die atomare Stärke der Spinbahnkopplung $\zeta = 0,080 \text{ eV}$, ist ζ_V für *fcc Ni* 15 % kleiner als der atomare Wert ζ .

In Abbildung 4.12 sind die Auswirkungen einer Variation der effektiven Spinbahnkopplungsstärke ζ_V bei konstantem Gesamtmoment dargestellt, während in Tabelle 4.9 die bei der Variation erhaltenen Werte für das orbitale Moment μ_{Orb} angegeben sind.

Die Renormierung der Spinbahnkopplung ist ein Vielteilcheneffekt, der in Einzeltheorien, wie der relativistischen *DFT* nicht enthalten ist. Vorläufige Ergebnisse für *bcc Fe* deuten ebenfalls auf ein signifikant gegenüber dem atomaren Wert $\zeta^{\text{Fe}} = 0,055$ erhöhtes ζ_V . Man sieht, dass bei einer Erhöhung der effektiven Spinbahnkopplungsstärke ζ_V um 20 % sich auch das orbitale Moment um ca. 20 % erhöht. Das große ermittelte orbitale Moment $\mu_{\text{Orb}} = 0,0520 \mu_B$ für *bcc Ni* kann experimentell überprüft werden.

Trifft diese Berechnung zu, so sollte laut den hier vorgestellten Ergebnissen mittels ferromagnetischer Resonanz $g = 2,204$ gemessen werden. Sollte hingegen $\zeta_V = \zeta$ gelten, so müsste ein g -Faktor von $g = 2,172$ gemessen werden.

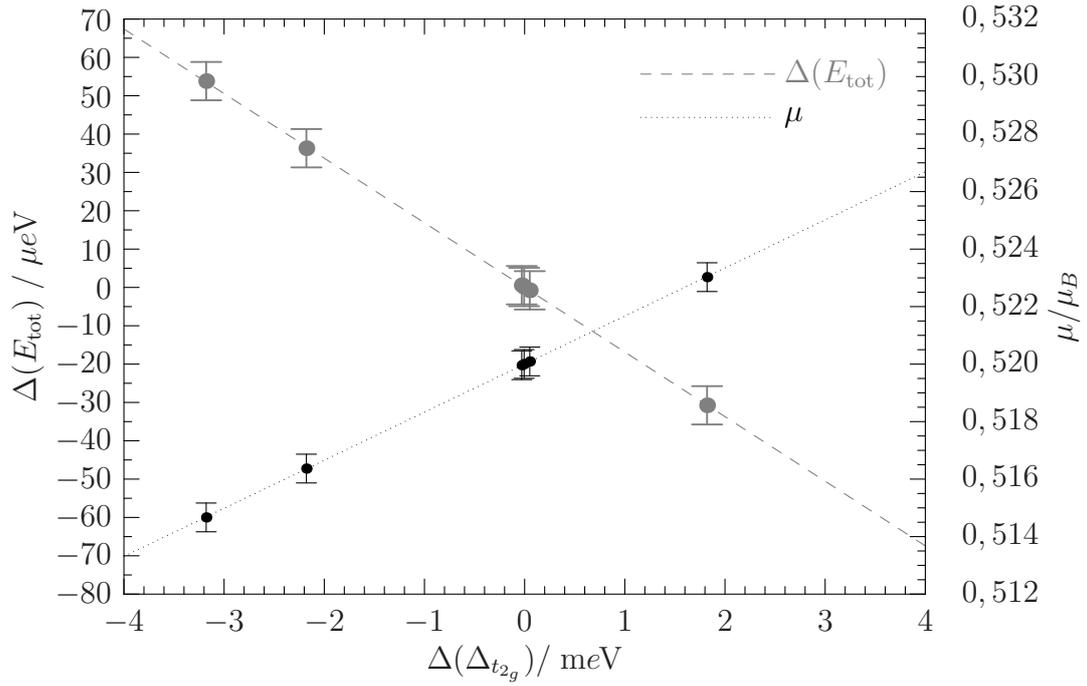


Abbildung 4.6: Variation der $\Delta_{t_{2g}}$ -Austauschspaltung für $\mu || (001)$.

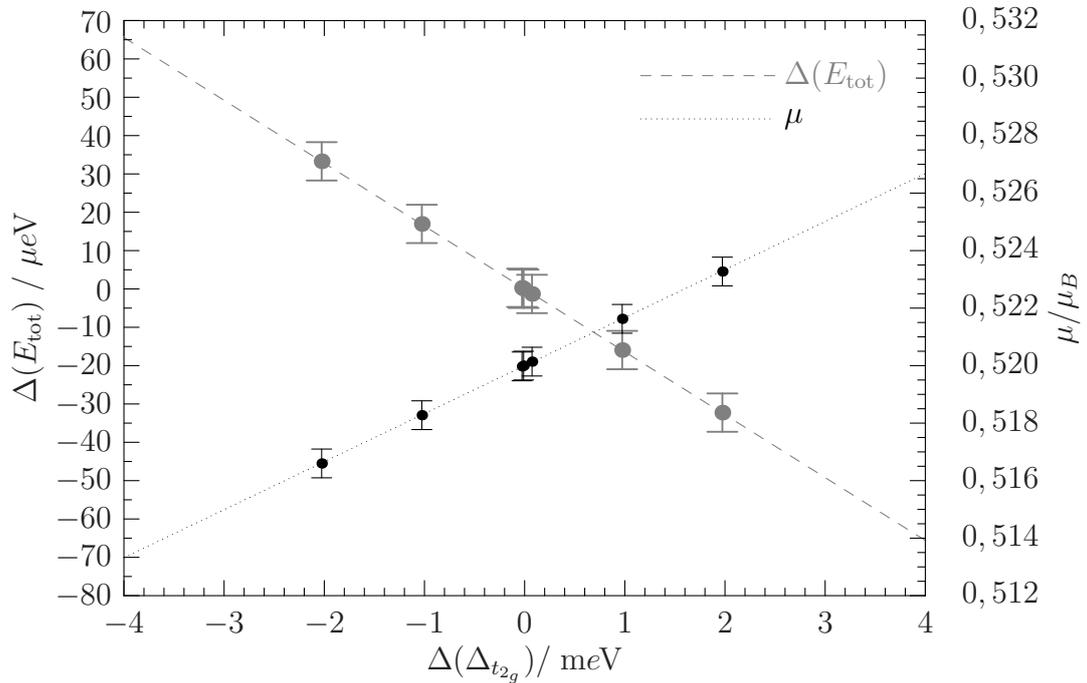


Abbildung 4.7: Variation der $\Delta_{t_{2g}}$ -Austauschspaltung für $\mu || (111)$.

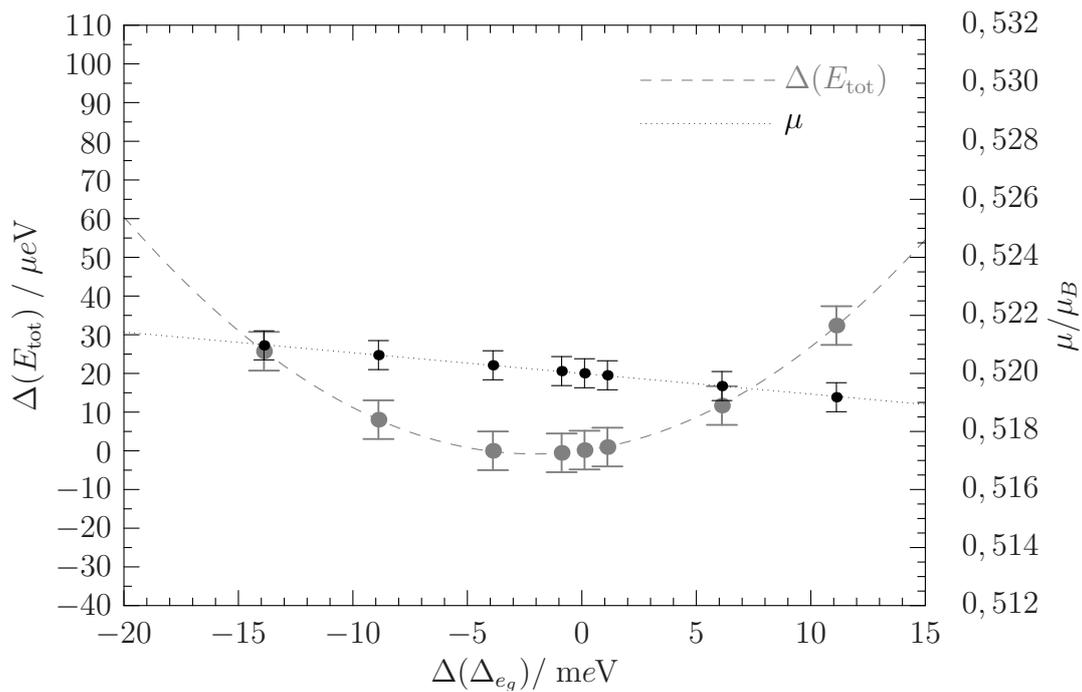


Abbildung 4.8: Variation der Δ_{eg} -Austauschspaltung für $\mu \parallel (001)$.

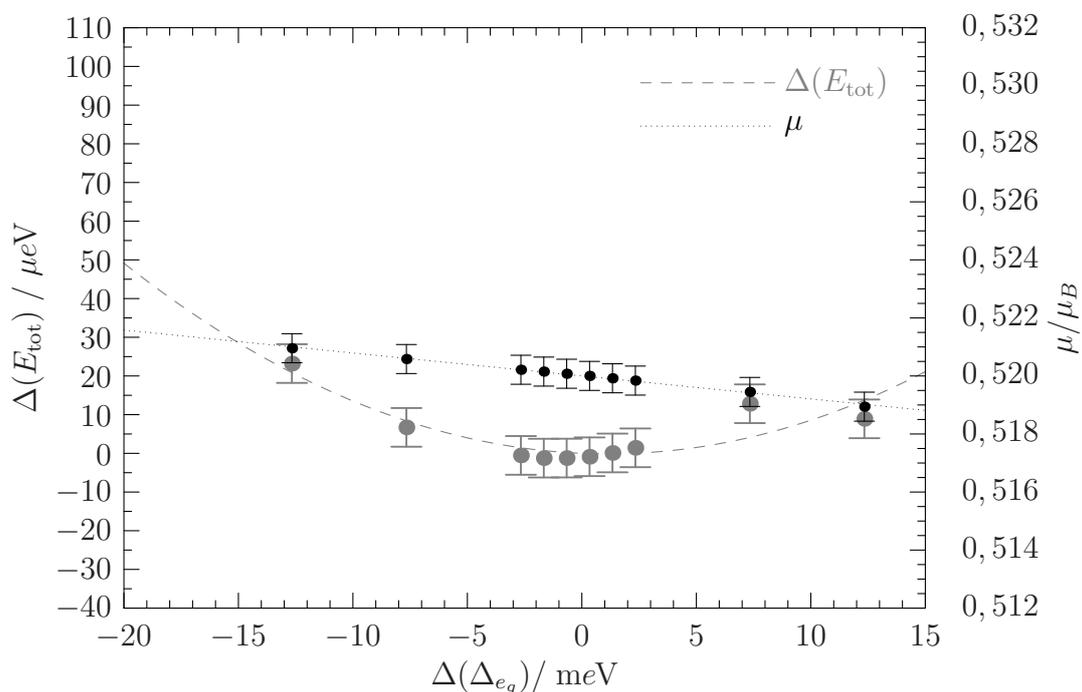
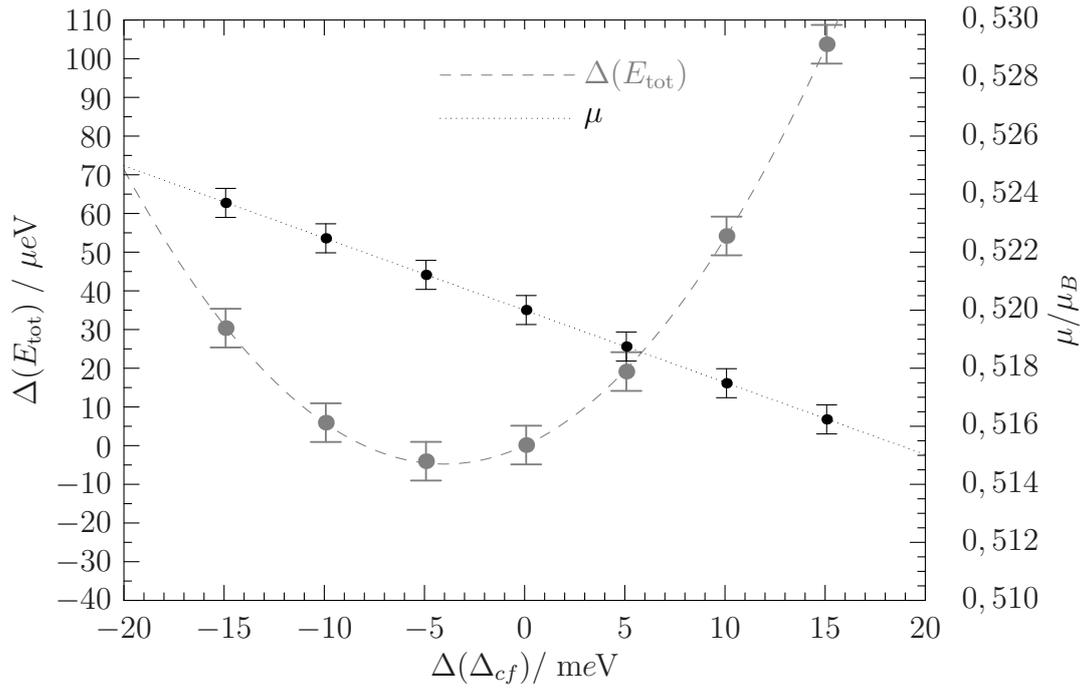
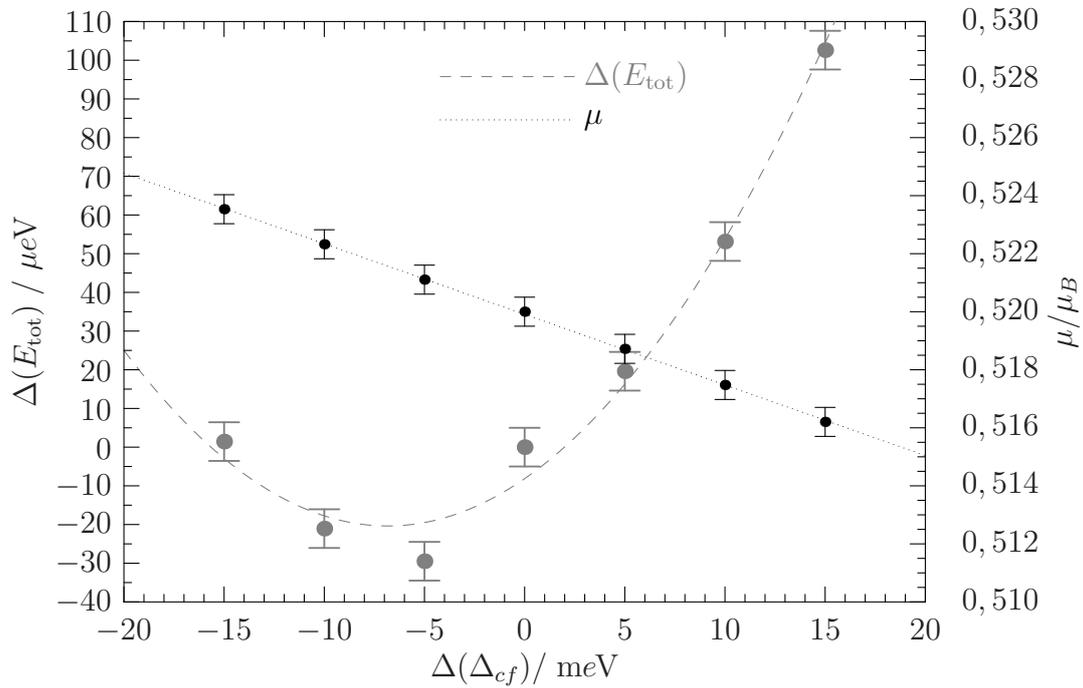


Abbildung 4.9: Variation der Δ_{eg} -Austauschspaltung für $\mu \parallel (111)$.

Abbildung 4.10: Variation der Δ_{cf} -Austauschspaltung für $\mu \parallel (001)$.Abbildung 4.11: Variation der Δ_{cf} -Austauschspaltung für $\mu \parallel (111)$.

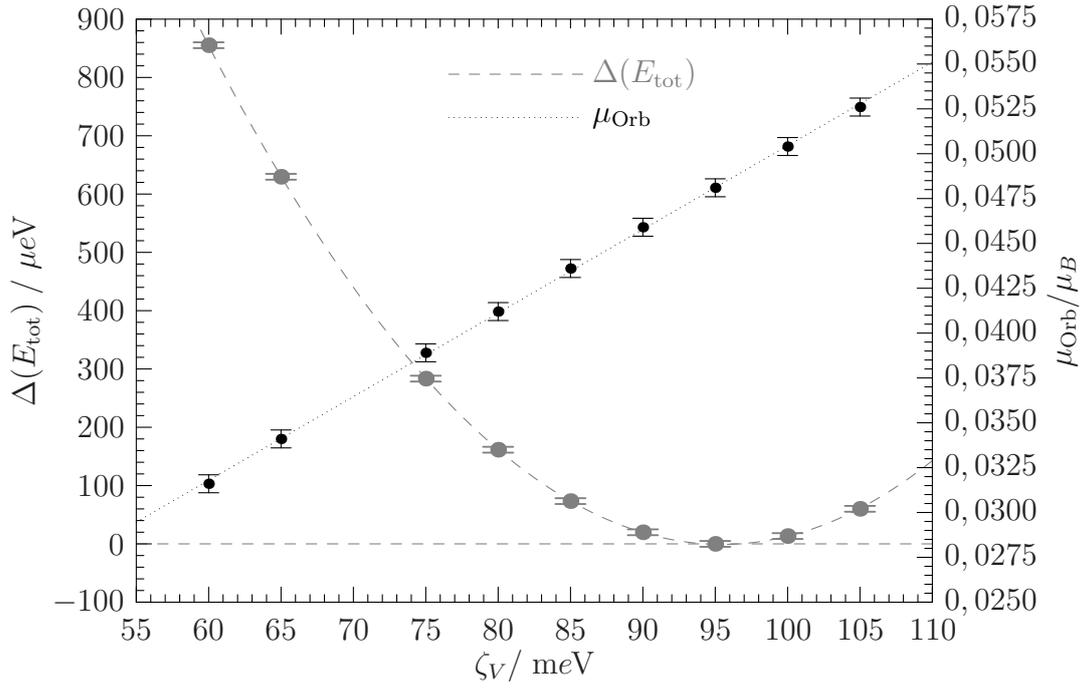


Abbildung 4.12: Variation der effektiven Spinbahnkopplungsstärke ζ_v für $\mu|| (001)$ bei fixiertem totalen Moment $\mu = 0,52 \mu_B$ für $\mu|| (001)$.

Tabelle 4.9: g -Faktoren für verschiedene ζ_V .

| ζ_V / eV | μ_{Orb} / μ_B | g | g' |
|-----------------------|----------------------------|-------|-------|
| 0,060 | 0,0316 | 2,129 | 1,885 |
| 0,065 | 0,0341 | 2,140 | 1,877 |
| 0,075 | 0,0389 | 2,162 | 1,861 |
| 0,080 | 0,0412 | 2,172 | 1,853 |
| 0,085 | 0,0436 | 2,183 | 1,845 |
| 0,090 | 0,0459 | 2,194 | 1,838 |
| 0,095 | 0,0481 | 2,204 | 1,831 |
| 0,100 | 0,0504 | 2,215 | 1,823 |
| 0,105 | 0,0526 | 2,225 | 1,816 |

4.5 Quasiteilchen-Bandstruktur

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gutzwiller-Methode wird, wie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben, eine paramagnetische *LDA*-Rechnung für den Bandstrukturanteil des zugrundeliegenden Mehrband-Hubbardmodells genutzt. Um das durch Variation erhaltene Modell mit *DFT*-Rechnungen zu vergleichen, wurde eine *LSDA*-Rechnung für die experimentelle Gitterkonstante $a = 0,282$ nm bei einem fixierten Spinnmoment $\mu = 0,51 \mu_B$ durchgeführt. Die hierbei erhaltene *LSDA*-Bandstruktur ist in Abbildung 4.13 auf der nächsten Seite der *Spin-Only*-Bandstruktur des Gutzwiller-Modells gegenübergestellt. Für die Berechnung der *Spin-Only*-Bandstruktur wurde die Spinbahnkopplung im Bandstrukturprogramm abgeschaltet. Alle anderen Variationsparameter des Gutzwillermodells, insbesondere die Hüpfreduktionsfaktoren $R_\sigma^{\sigma'}$ sind aber auch in dieser Rechnung berücksichtigt. Trotz unterschiedlicher Variationsparameter für die beiden berechneten Orientierungen des Spinnomentes im Bezug auf den Kristall sind die erhaltenen *Spin-Only*-Bandstrukturen für unterschiedliche Richtungen des magnetisches Momentes optisch nicht voneinander zu unterscheiden.

Während in der *DFT*-Bandstruktur die Majoritäts(\downarrow)- und Minoritäts(\uparrow)-Bänder nahezu konstant gegeneinander verschoben sind, unterscheiden sich die Majoritäts- und Minoritätsbänder der *Spin-Only*-Gutzwiller-Bandstruktur deutlich. So kommt es am N -Punkt, wie in dem vergrößerten Ausschnitt um den N -Punkt in Abbildung 4.14 auf Seite 52 zu erkennen ist, zu einer Invertierung der Reihenfolge der Minoritätszustände N_1^\uparrow und N_4^\uparrow der *Spin-Only*-Gutzwiller-Bandstruktur sowohl im Vergleich zu den Majoritätszuständen N_1^\downarrow und N_4^\downarrow , als auch im Vergleich zu den entsprechenden *DFT*-Zuständen $N_1^{\uparrow\downarrow}$ und $N_4^{\uparrow\downarrow}$. Dieser Korrelationseffekt beruht auf der durch Variation erhaltenen deutlichen Anisotropie der $d_{t_{2g}}$ - und d_{e_g} -Austauschtaufspaltung und der variationellen Kristallfeldaufspaltung, die bereits in Tabelle 4.7 auf Seite 43 vorgestellt wurden, und der unterschiedlichen Größe der Hüpfreduktionsfaktoren $R_\sigma^{\sigma'}$ für die Majoritäts- und Minoritätsbänder:

$$R_{\text{Maj}}^2 - R_{\text{Min}}^2 \simeq 0,04. \quad (4.1)$$

Diese hier vorhergesagte Inversion der Reihenfolge der N_1^\uparrow - und N_4^\uparrow -Zustände kann mittels Photoemissionsspektroskopiemessungen überprüft werden. Der $N_{2'}$ -Zustand liegt in der *DFT*-Bandstruktur sowohl im Majoritätsband, als auch im Minoritätsband oberhalb der *Fermikante*. Die entsprechenden Zustände der Gutzwiller-*Spin-Only*-Bandstruktur liegen im Gegensatz dazu beide unterhalb der *Fermikante*. Demzufolge unterscheiden sich die Topologien des *Fermikörpers* in der Gutzwiller-*Spin-Only*-Rechnung um den N -Punkt deutlich von der der *DFT*-Rechnung. Der Tabelle 4.10 sind die Energien am N -Punkt zu entnehmen.

Da durch die Spinbahnkopplung die kubische Symmetrie des Kristalls reduziert wird, hängen die dargestellten Bandstrukturbander vom genauen Pfad im \mathbf{k} -Raum, und nicht nur vom Pfad im Bereich der kubischen irreduziblen *Brillouinzone* ab.

Die Bandstruktur ist nun abhängig von der Ausrichtung der betrachteten Linien

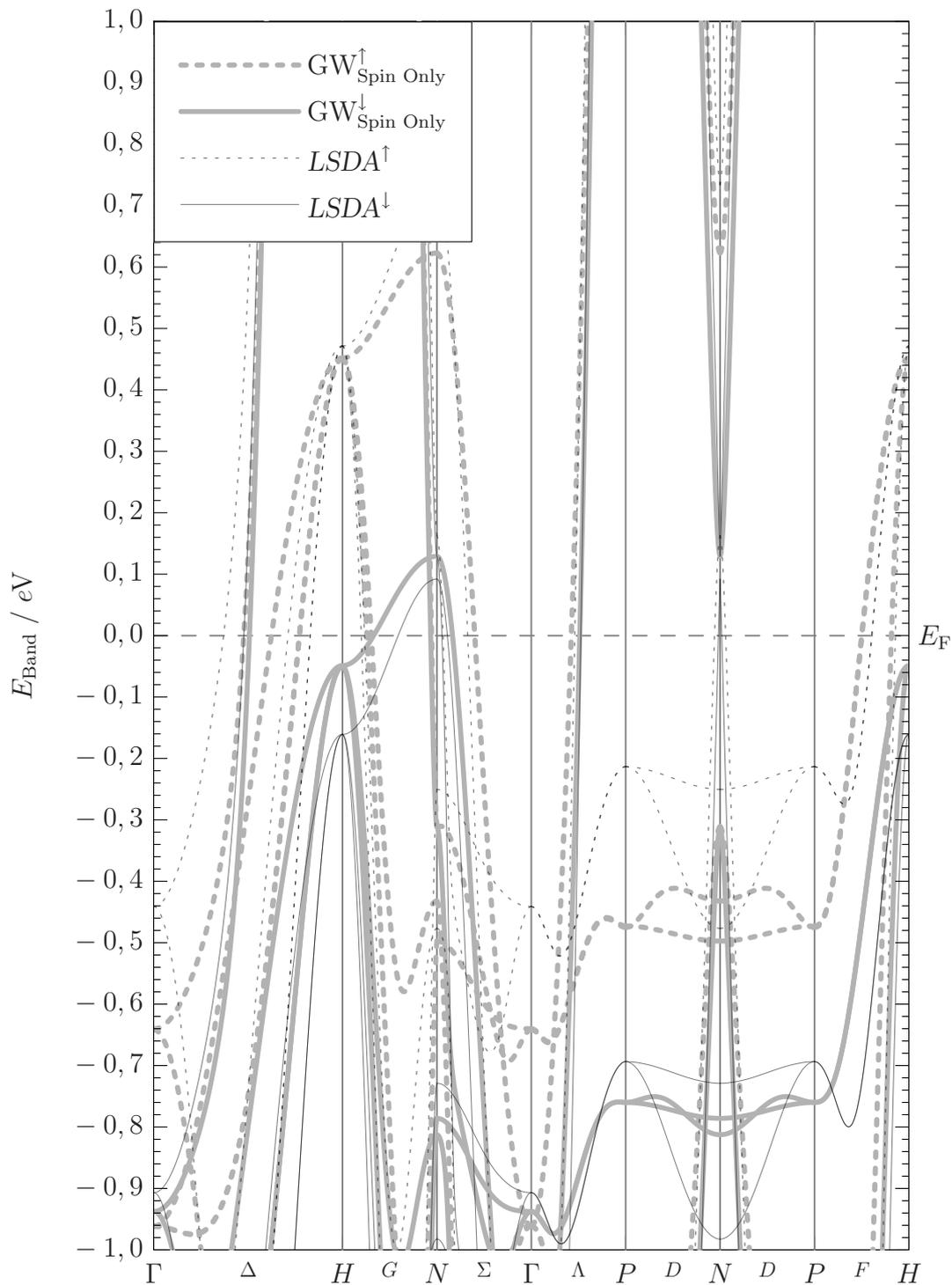


Abbildung 4.13: Vergleich der Bandstruktur einer *LSDA*-Rechnung für $\mu_{\text{SO}} = 0,51 \mu_{\text{B}}$ mit der einer *Spin-Only*-Gutzwiller-Bandstruktur.

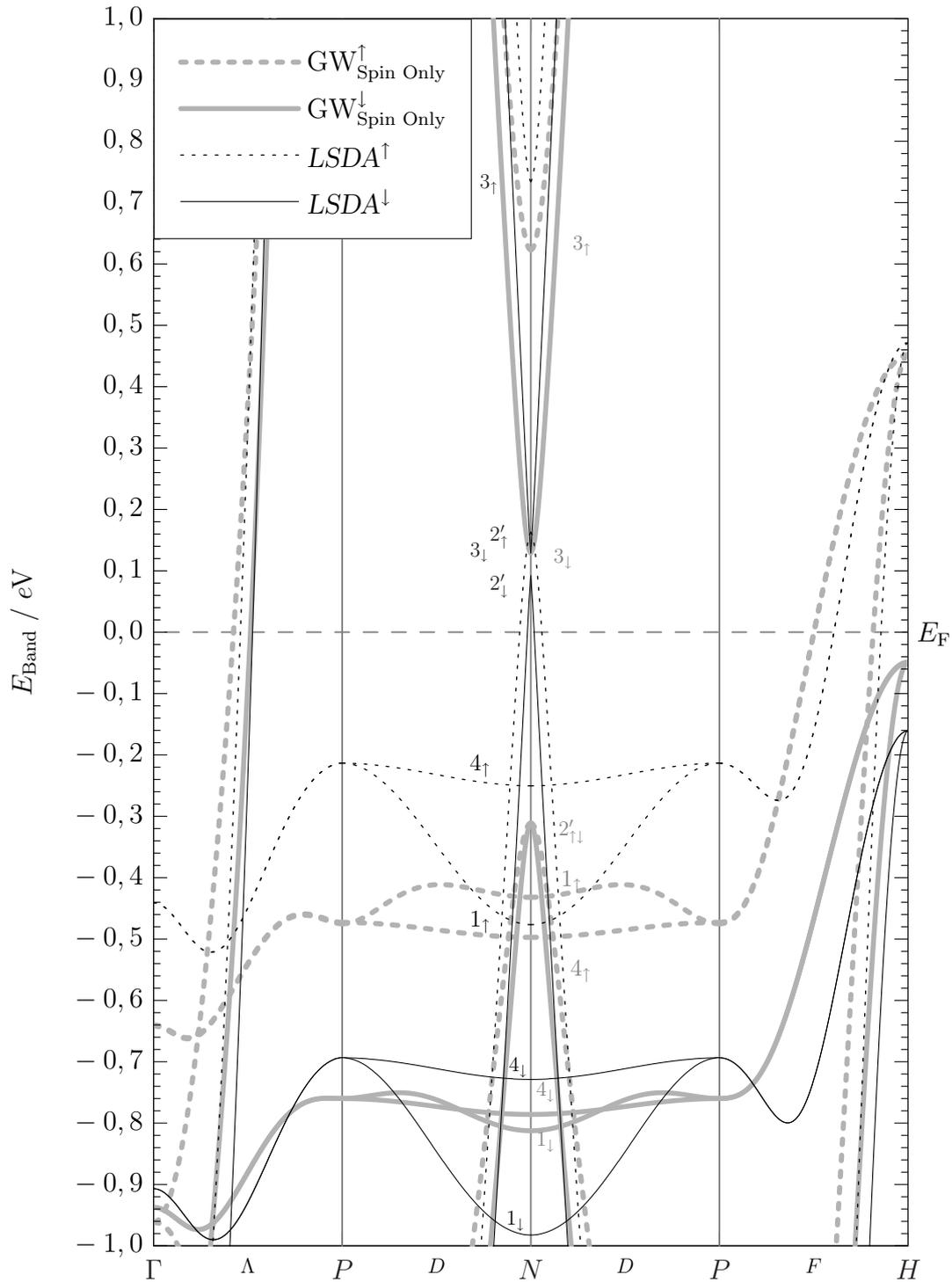


Abbildung 4.14: Vergleich der Bandstruktur einer *LSDA*-Rechnung für $\mu_{\text{SO}} = 0,51 \mu_B$ mit der einer *Spin-Only-Gutzwiller*-Bandstruktur: Vergrößerte Darstellung um den *N*-Punkt.

Tabelle 4.10: Energien am N -Punkt der *LSDA* und der *GW-Spin-Only*-Rechnungen des Spins. Angaben in eV.

| | <i>LSDA</i> | <i>GW-Spin-Only</i> |
|---------------------|-------------|---------------------|
| N_3^\uparrow | 0,734 | 0,627 |
| $N_{2'}^\uparrow$ | 0,163 | -0,311 |
| N_3^\downarrow | 0,129 | 0,126 |
| $N_{2'}^\downarrow$ | 0,092 | -0,311 |
| N_4^\uparrow | -0,250 | -0,517 |
| N_1^\uparrow | -0,477 | -0,440 |
| N_4^\downarrow | -0,729 | -0,765 |
| N_1^\downarrow | -0,982 | -0,801 |

im Bezug auf die Richtung von $\boldsymbol{\mu}$. Der für die folgenden Bandstrukturdarstellungen verwendete Pfad ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

Wie in Abschnitt 4.4 auf Seite 43 erwähnt, beziehen sich die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Richtungsangaben für das magnetische Moment auf die realen Kristallachsen. Diese sind aber in kubischer Symmetrie wegen der identisch langen orthogonalen Achsen x , y bzw. z parallel zu den Achsen k_x , k_y und k_z im reziproken Raum, so dass auch die Richtung des magnetischen Moments im Vergleich zu den Achsen der *Brillouinzone* im reziproken Raum betrachtet werden kann.

In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind die Bandstrukturen entlang dieses Pfades für $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$ bzw. $\boldsymbol{\mu} \parallel (111)$ dargestellt. Durch die Spinbahnkopplung kommt es je nach Richtung des magnetischen Momentes relativ zu den Kristallachsen zu unterschiedlichen Hybridisierungen der *Spin-Only*-Bänder, die zum Vergleich auch in den beiden Abbildungen wiedergegeben sind.

Um diese deutlicher darzustellen ist in den Abbildungen 4.18 auf Seite 57 und 4.19 auf Seite 58 der Pfadabschnitt $N - \Gamma - P - N$ vergrößert dargestellt. Die zusätzlich dargestellten Magnetisierungsrichtungen entsprechen der Betrachtung eines anderen nicht-äquivalenten Pfades in der *Brillouinzone*. So entspricht die Betrachtung der (010)-Richtung in Abbildung 4.18 für die Magnetisierung einer zyklischen Linksverschiebung der Achsen des betrachteten Pfades für die (001)-Ausrichtung des magnetischen Momentes; die $(\bar{1}11)$ -Richtung in 4.19 entspricht dabei einem Pfad mit negierter k_x -Achse für die (111)-Richtung.

An der G -Linie, die in den Abbildungen 4.20 und 4.21 auf Seite 59 vergrößert abgebildet ist, unterscheiden sich im Bereich um die *Fermikante* alle Bandstrukturen für die untersuchten Richtungen des magnetischen Moments von der *Spin-Only*-Bandstruktur. Während sich bei der *Spin-Only*-Bandstruktur ein Majoritäts- und ein Minoritätsband ca. 20 meV unterhalb der *Fermikante* kreuzen, hybridisieren sie

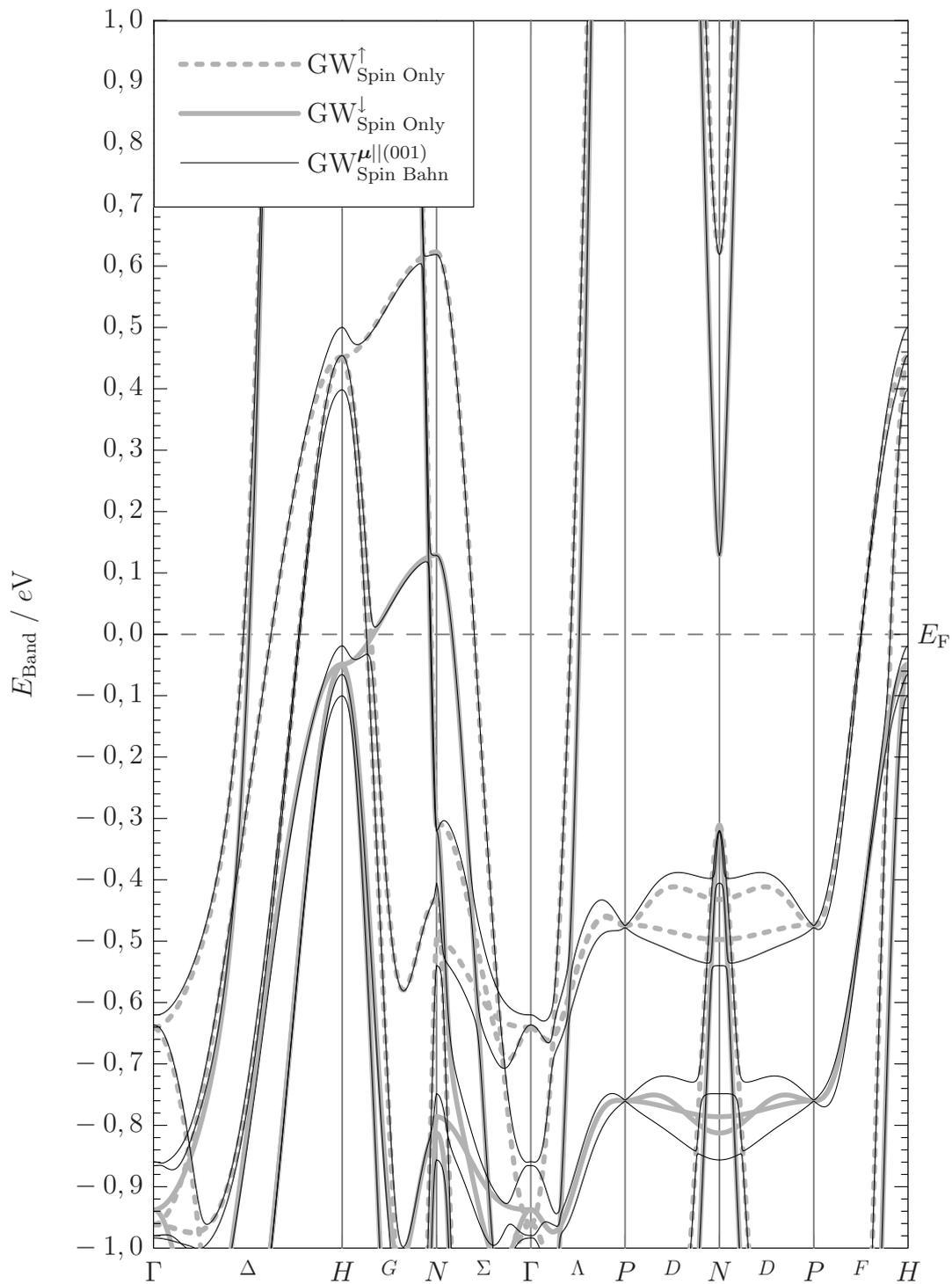


Abbildung 4.16: Vergleich der *Spin-Only*-Bandstruktur mit einer vollen Spinbahn-Rechnung für $\mu||\langle 001 \rangle$.

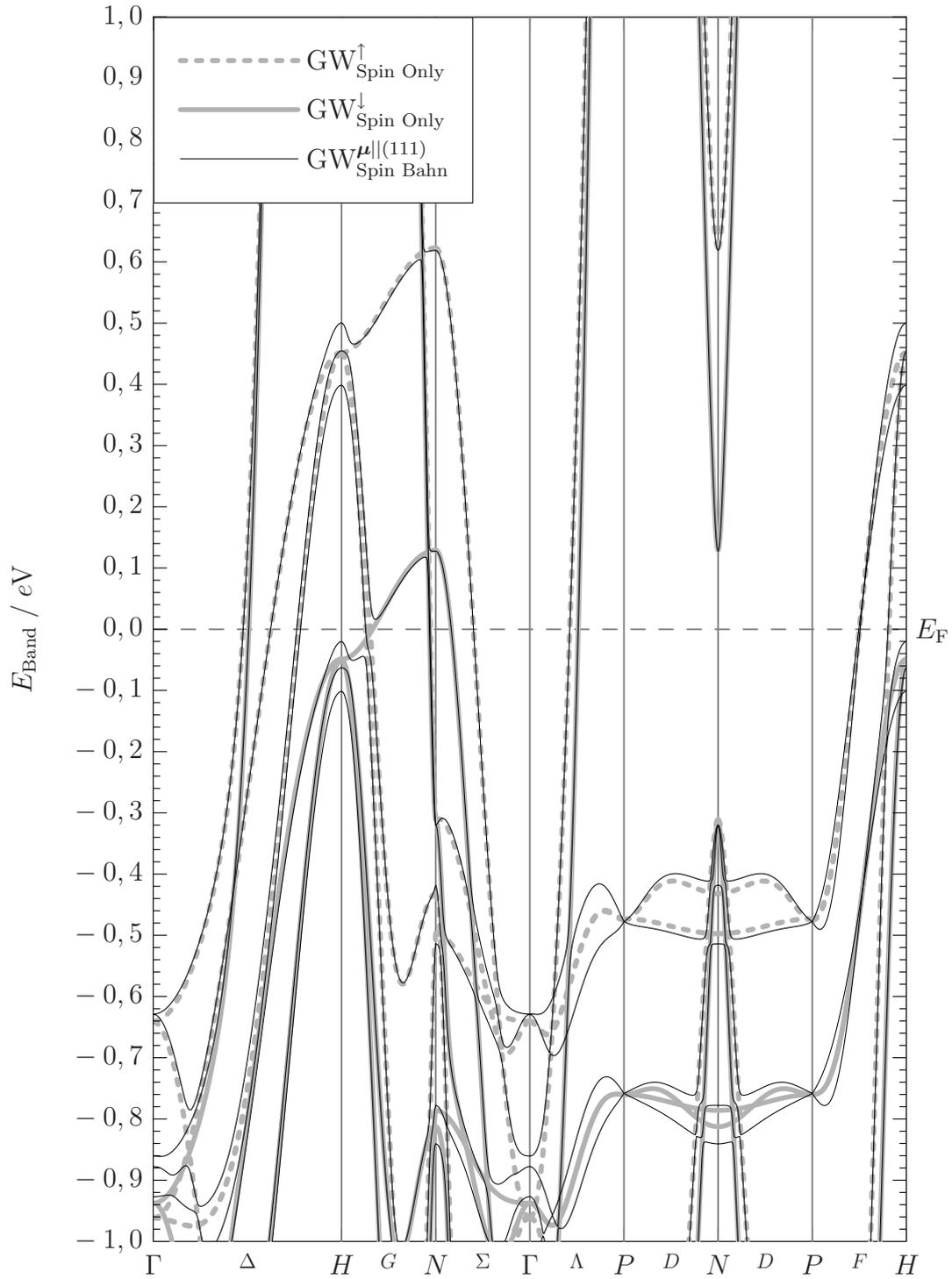


Abbildung 4.17: Vergleich der *Spin-Only*-Bandstruktur mit einer vollen Spinbahn-Rechnung für $\mu || (111)$.

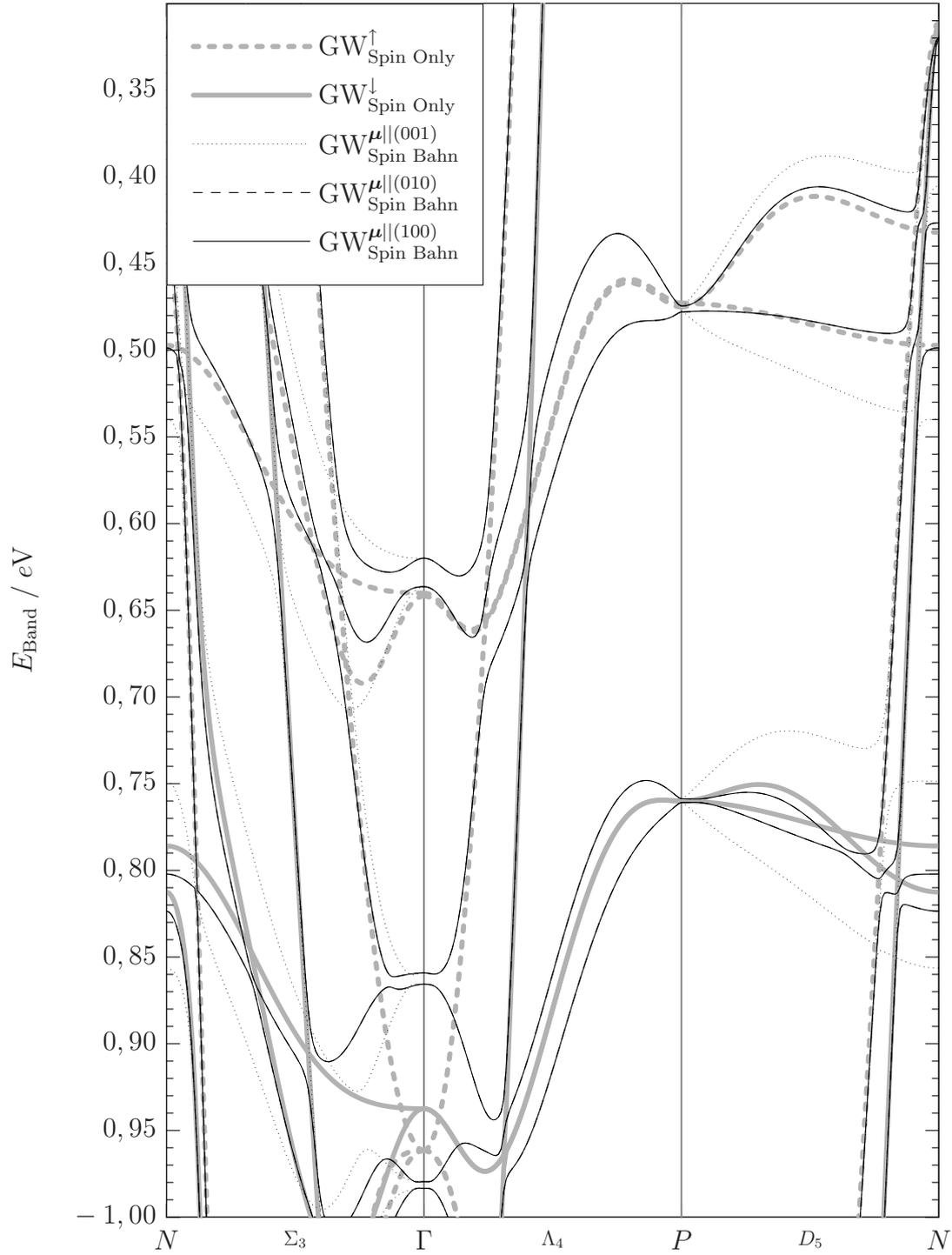


Abbildung 4.18: Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Bandabstoßung für $\mu|| (001), (010), (100)$. Vergrößerte Darstellung entlang $N-\Gamma-P-N$.

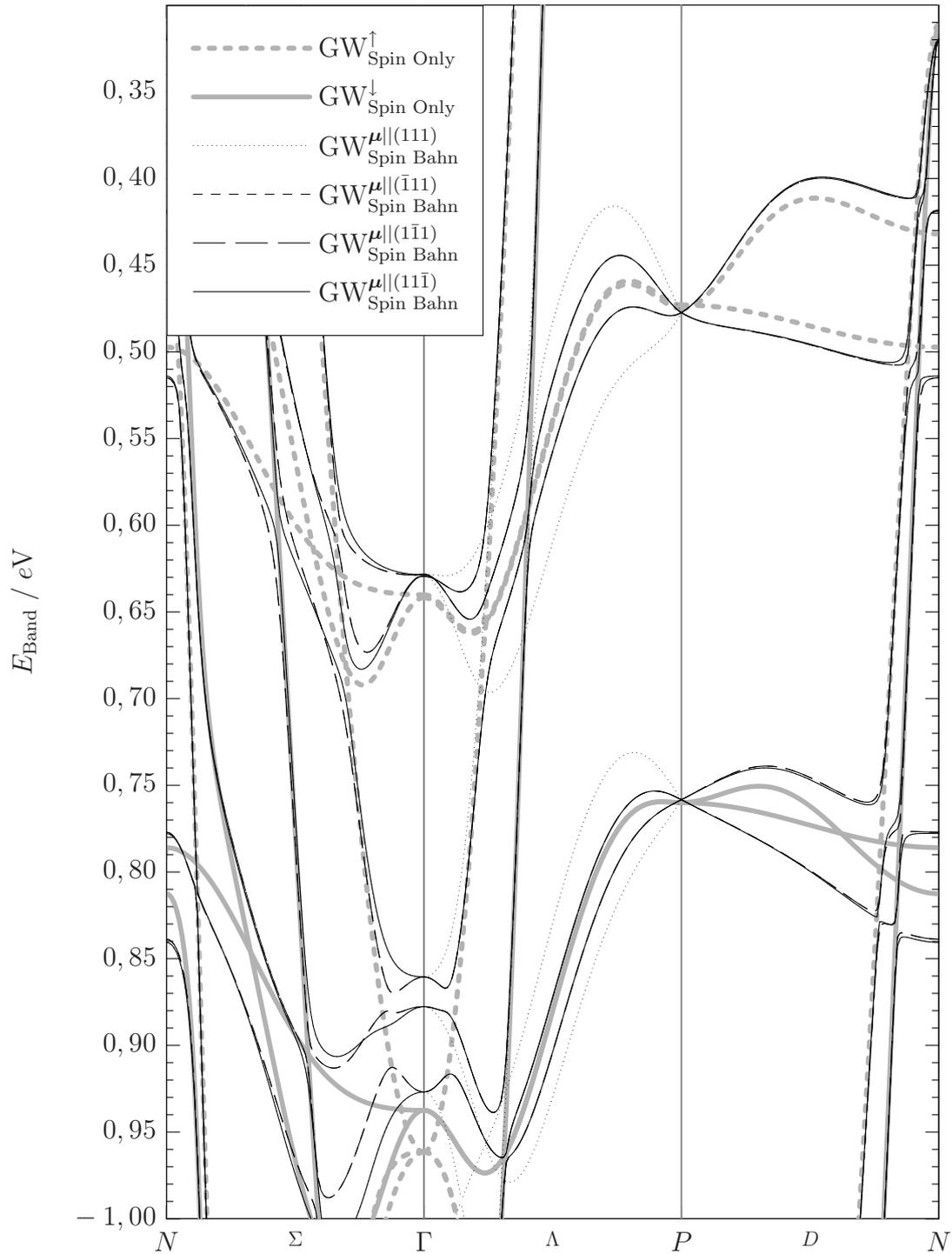


Abbildung 4.19: Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Bandabstoßung für $\mu||(\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Vergrößerte Darstellung entlang $N-\Gamma-P-N$.

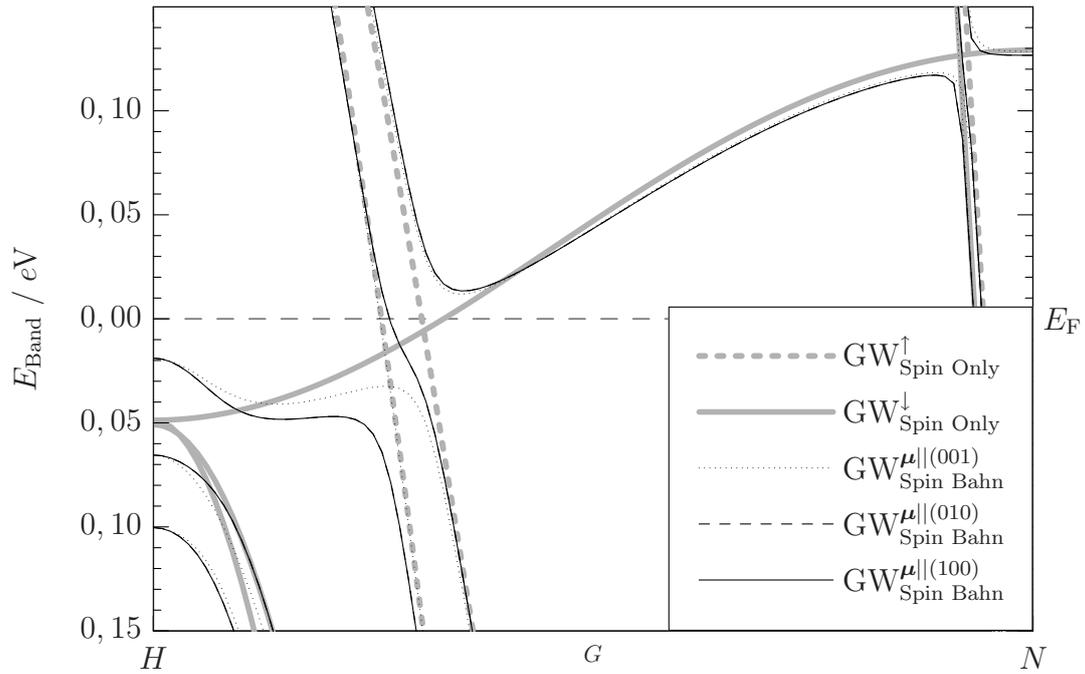


Abbildung 4.20: Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Topologie der *Fermifläche* für $\mu \parallel (001)$. Vergrößerte Darstellung entlang der G -Linie.

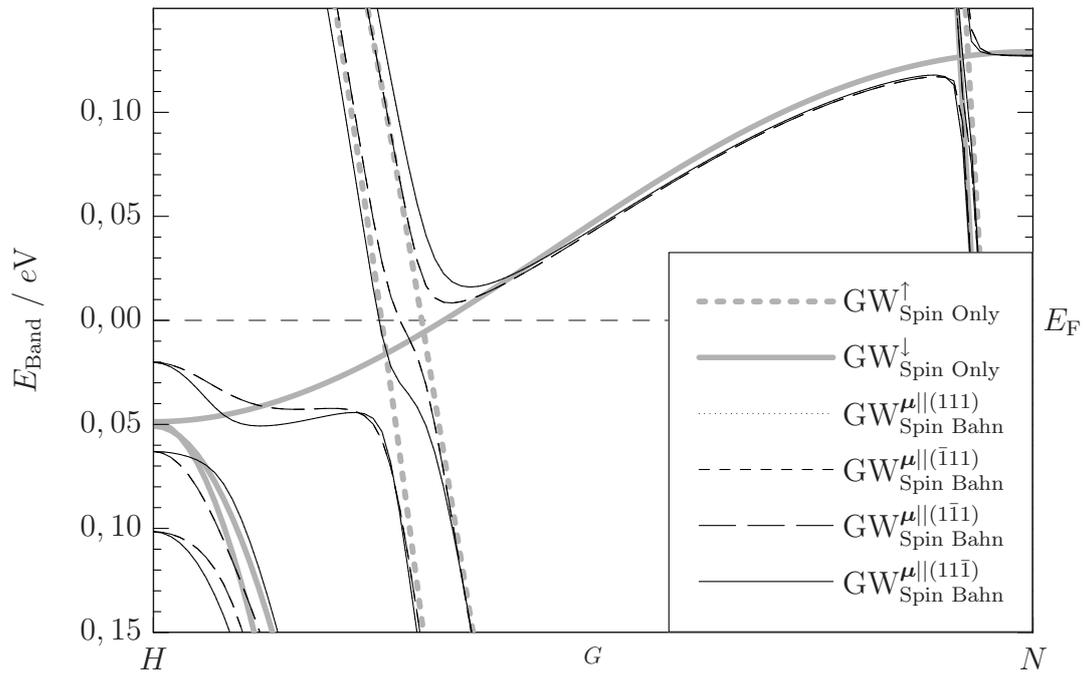


Abbildung 4.21: Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Topologie der *Fermifläche* für $\mu \parallel (111)$. Vergrößerte Darstellung entlang der G -Linie.

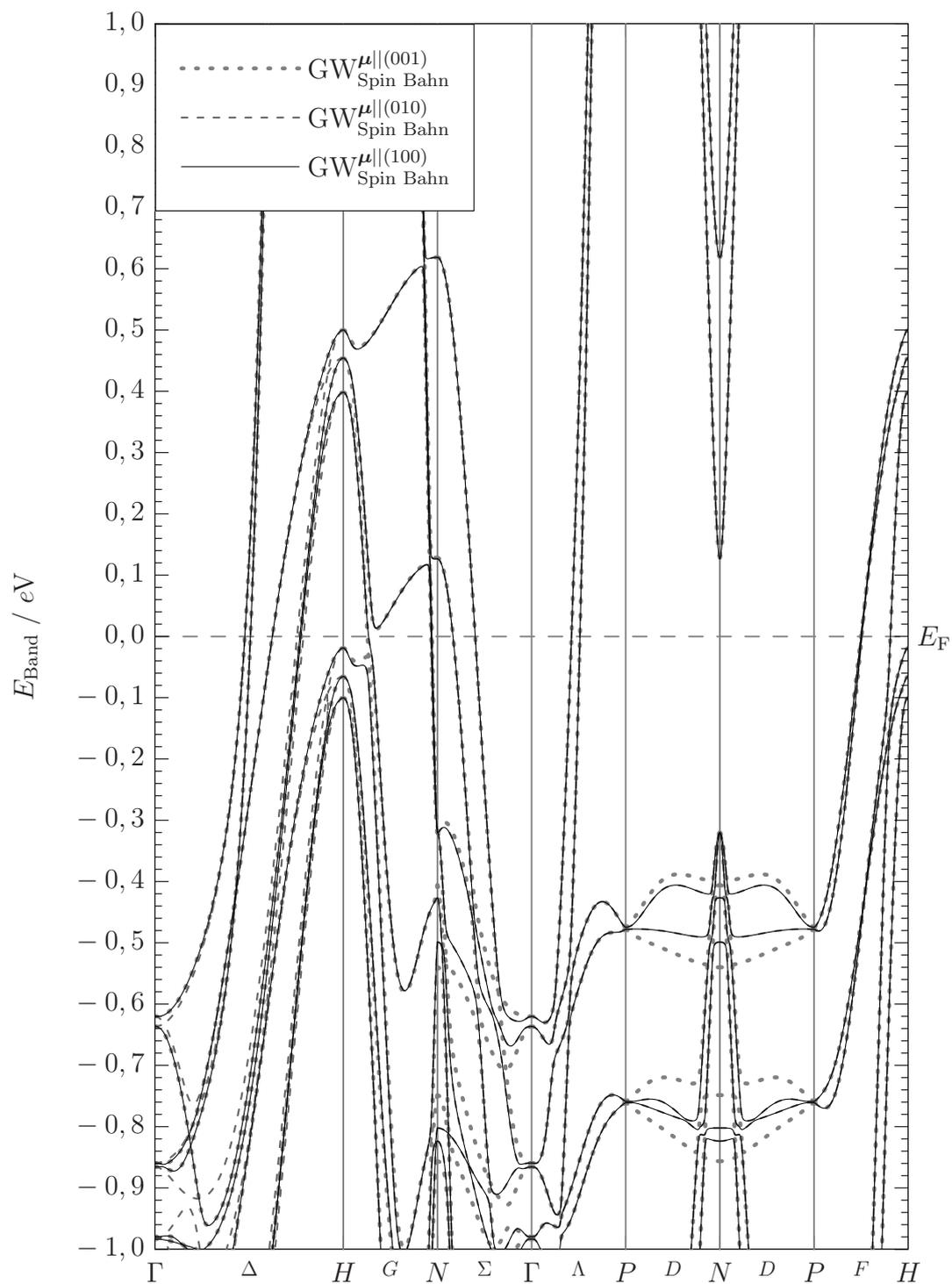


Abbildung 4.22: Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für verschiedene Hauptachsen-Richtungen des magnetischen Momentes μ .

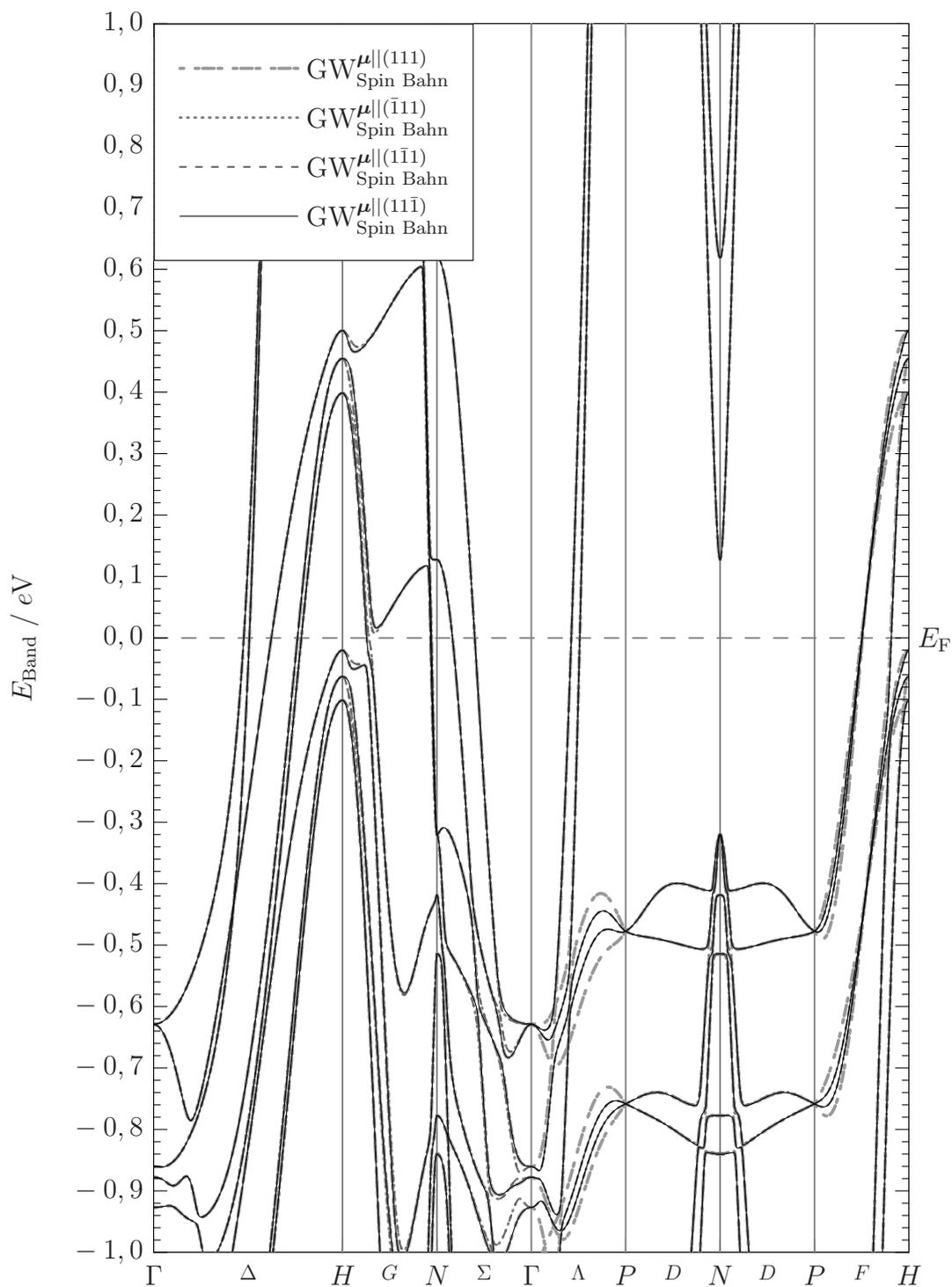


Abbildung 4.23: Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für verschiedene Richtungen des magnetischen Momentes μ parallel zu einer dreifachen kubischen Achse.

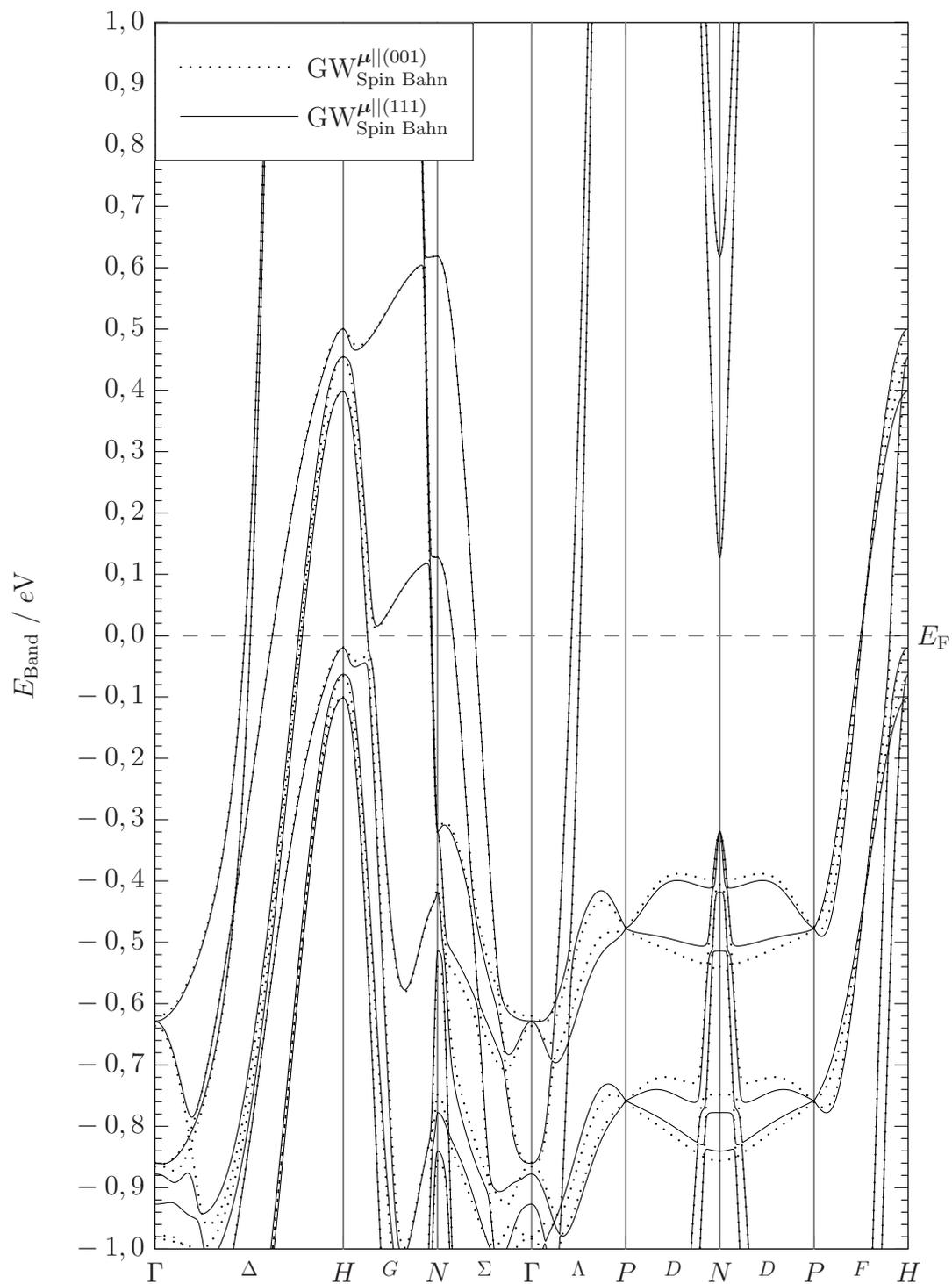


Abbildung 4.24: Vergleich der Quasiteilchenbandstruktur für die Ausrichtungen des magnetischen Momentes $\mu || (001)$ und $\mu || (111)$.

4.6 Fermikörper

Die Oberfläche des *Fermikörpers* ist eine Isoenergiefläche im \mathbf{k} -Raum bei der *Fermienergie* E_F . Experimentell ist der *Fermikörper* zum Beispiel über *de Haas-van Alphen*-Experimente oder über die winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (*ARPES*) zugänglich. In begrenztem Umfang können aber auch die winkelintegrierte Photoemissionsspektroskopie (*AIPES*) zur Datengewinnung verwendet werden.

Wie schon im vorherigen Abschnitt herausgestellt, unterscheiden sich der *Fermikörper* einer *Spin-Only*-Rechnung in seiner Topologie von dem der Rechnung mit Spinbahnkopplung. In den Bandstrukturen trat dies bereits deutlich an der *G*-Linie zu Tage.

In den Abbildungen 4.25 bis 4.29 sind mehrere Schnitte durch den *Fermikörper* dargestellt. In den Schnitten kann man Hybridisierungen zwischen den Majoritäts- und Minoritätsbändern der *Spin-Only*-Rechnung infolge der Spinbahnkopplung erkennen. Diese führen ähnlich der Hybridisierung an der *G*-Linie, die oberhalb der *Fermienergie* liegt, zu einer Änderung der Topologie des *Fermikörpers*. In Abbildung 4.25 liegt die Schnittfläche, in diesem Fall die basale Ebene, senkrecht zur Richtung des magnetischen Momentes. Daher bleibt innerhalb dieses Schnittes die volle Symmetrie erhalten, so dass acht identische Teilflächen $X\Gamma N$ vorhanden sind.

Der zweite *Fermischnitt* in Abbildung 4.26 liegt in der k_y - k_z -Ebene, wobei die Magnetisierungsrichtung wieder parallel zur (001)-Richtung des Kristalls ist. Hier gibt es auch Hybridisierungen zwischen zwei Minoritätsbändern in der Nähe der gedachten, vertikalen Verbindungslinien zweier *N*-Punkte. Dieser Schnitt ist identisch zu einem Schnitt in der basalen Ebene bei dem die Magnetisierungsrichtung parallel zur (010)-Achse des Kristalls liegt. Da die Magnetisierungsrichtung parallel zur Schnittfläche liegt, werden die ursprünglich vier Spiegelgeraden der Schnittebene auf zwei $\bar{X}\bar{X}$ -Geraden reduziert.

Ähnliches gilt für die dritte Schnittfläche, mit der basalen Ebene und der Magnetisierungsrichtung parallel zur (111)-Richtung des Kristalls, in Abbildung 4.27. Auch hier bleiben zwei Spiegelgeraden übrig, die beiden $\bar{N}\bar{N}$ -Geraden. Zusätzlich gibt es in diesem Schnitt keinerlei Kreuzung von Bändern. Alle Bandkreuzungen sind durch Hybridisierungen aufgehoben.

In den Abbildungen 4.28 und 4.29 liegen die Schnittebenen senkrecht zur (111)- bzw. (1 $\bar{1}$ 1)-Achse im reziproken Raum und verlaufen durch den Γ -Punkt. In diesen Ebenen, jeweils senkrecht zu einer dreifachen Achse der *Brillouinzone*, liegen die Bänder der *Spin-Only*-Rechnung deutlich voneinander getrennt, so dass es durch die im Vergleich zum Kristallfeld schwache Spinbahnkopplung nicht zu Hybridisierungen kommen kann. Es treten aber leichte, richtungsabhängige Verzerrungen auf, die jedoch in den Abbildungen nicht zu erkennen sind.

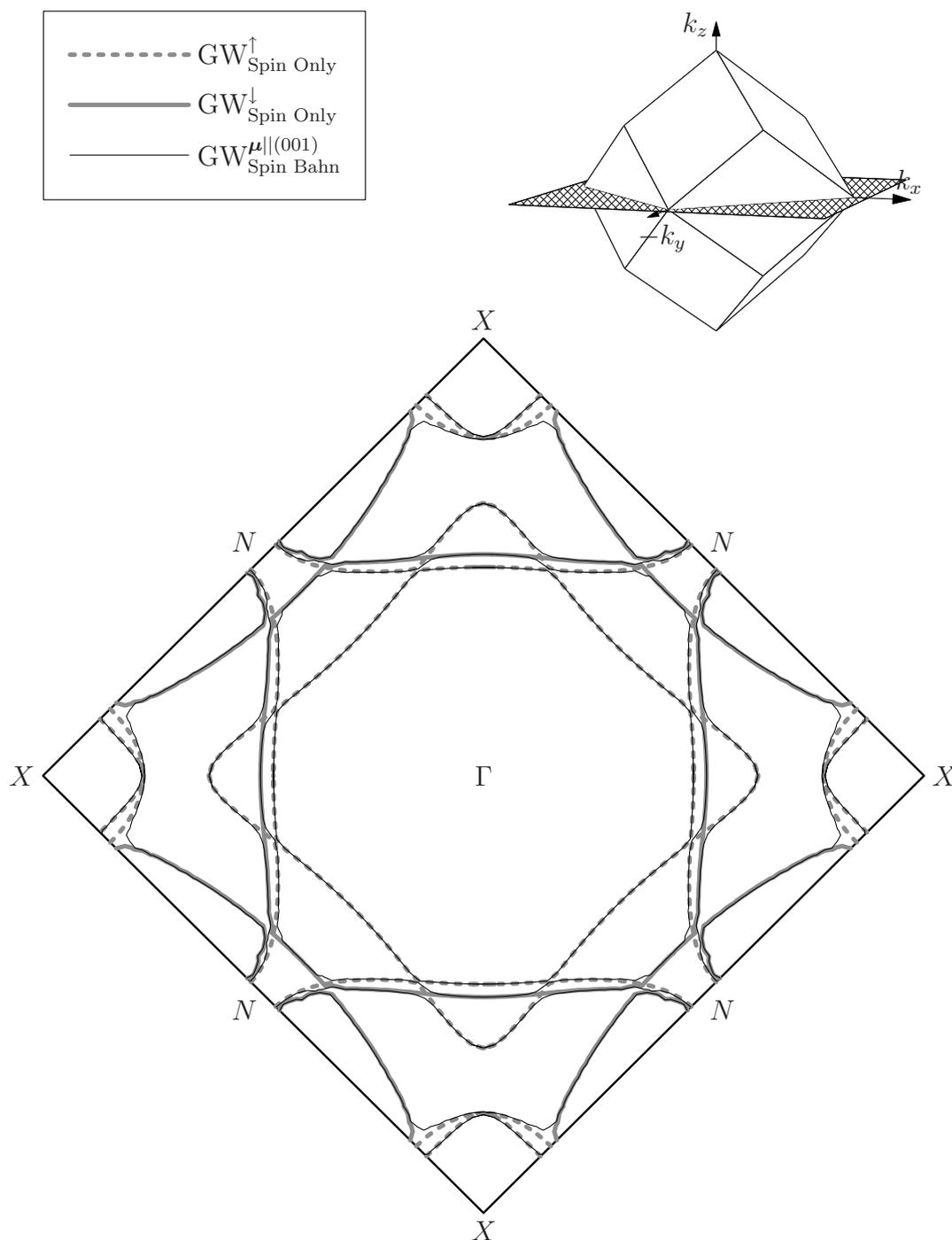


Abbildung 4.25: *Fermischnitt* in der basalen Ebene für das magnetische Moment $\mu \parallel (001)$.

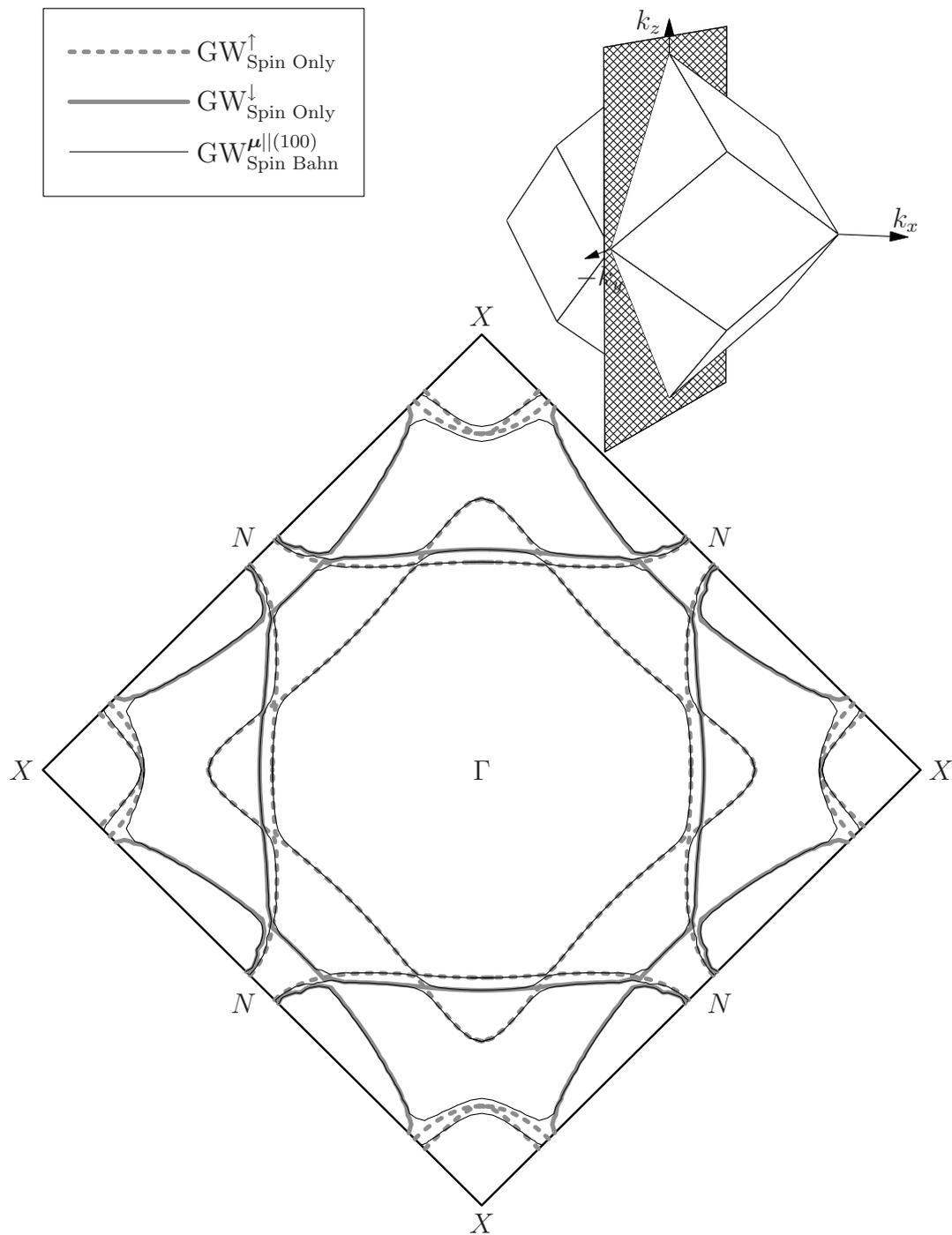


Abbildung 4.26: *Fermischnitt* in der Ebene senkrecht zu (100) für das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu} \parallel (001)$.

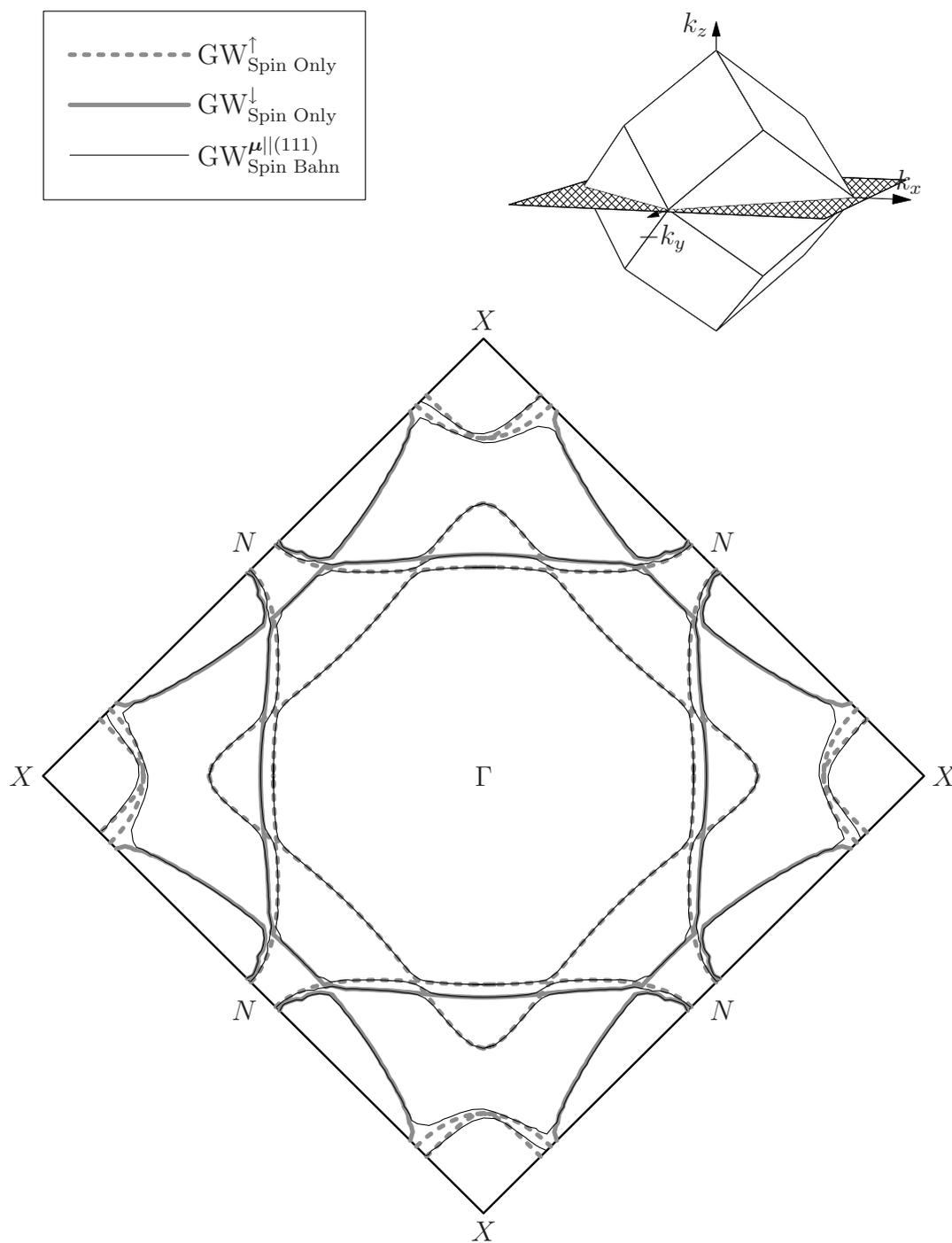


Abbildung 4.27: *Fermischnitt* in der basalen Ebene für das magnetische Moment $\mu \parallel (111)$.

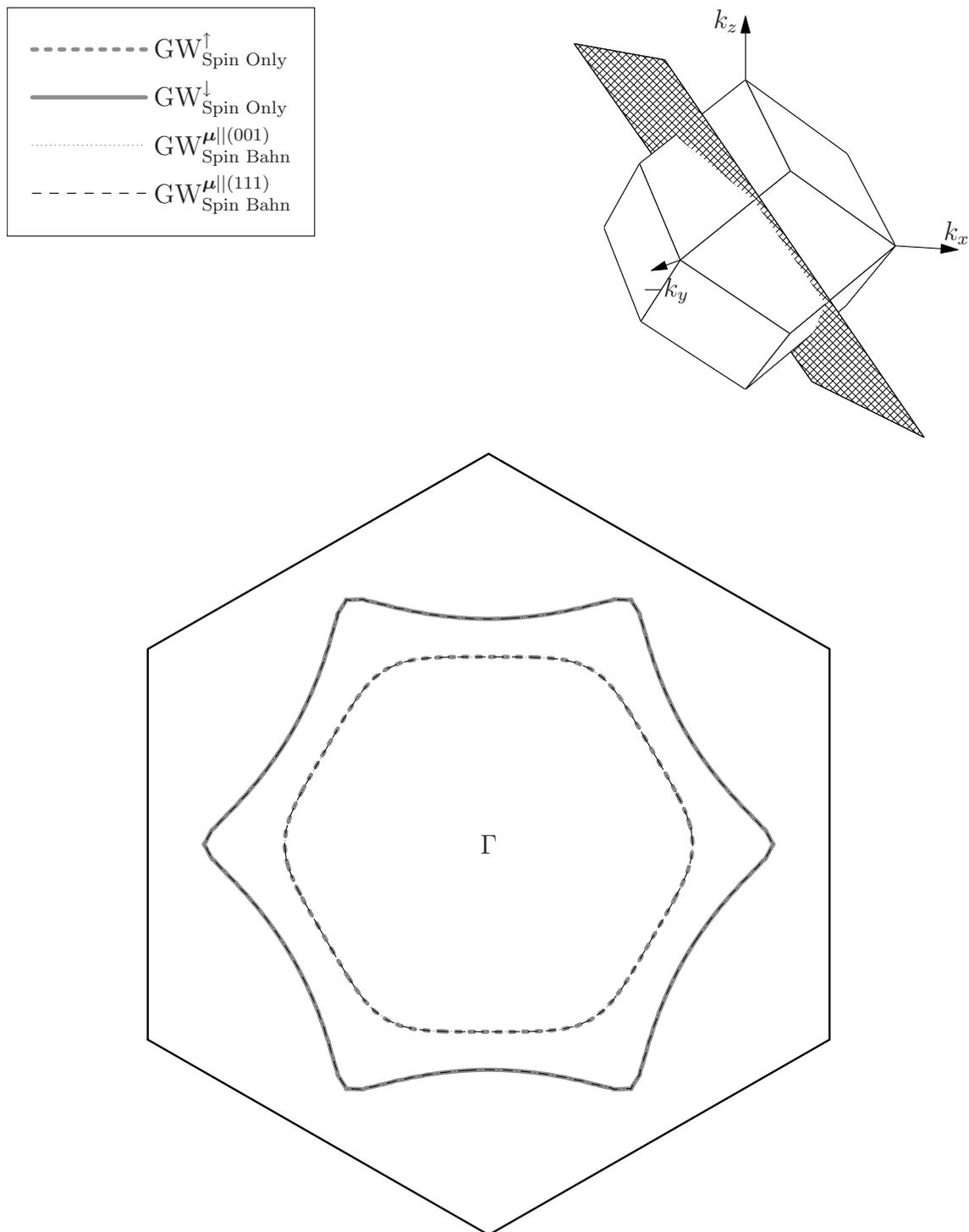


Abbildung 4.28: *Fermischnitt* in der Ebene senkrecht zu (111) für das magnetische Moment $\mu||(\text{001})$ und $\mu||(\text{111})$.

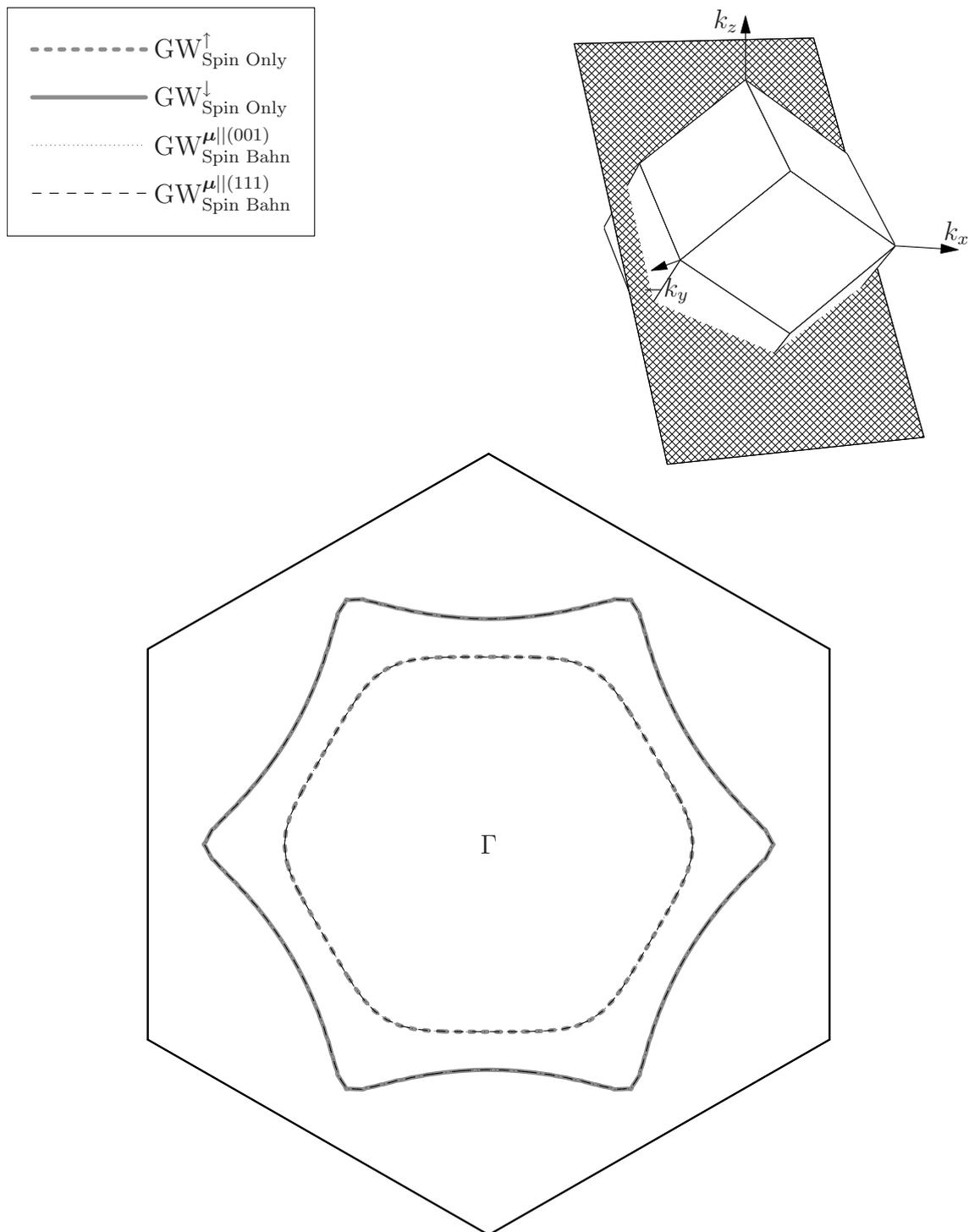


Abbildung 4.29: *Fermischnitt* in der Ebene senkrecht zu $(\bar{1}\bar{1}1)$ für das magnetische Moment $\mu||(\text{001})$ und $\mu||(\text{111})$.

Die Abbildungen 4.30 bis 4.38 zeigen in orthogonaler Projektion verschiedene Aufsichten auf die drei betrachteten Fermikörper. Diese Projektionen können so verallgemeinert werden, dass sie *2D-ARPES*-Analysen von *3D Fermiflächen* entsprechen ([Gre01]).

Die einzelnen *Fermiflächen* sind hierbei fast transparent dargestellt, so dass die dargestellte Sättigung in den Abbildungen die Anzahl der an dem Punkt übereinanderliegenden *Fermiflächen* widerspiegelt und somit eine Art Integraldarstellung bietet.

Während in Abbildung 4.30 der innere Teil des *Fermikörpers* der *Spin-Only*-Rechnung mit dem äußeren deutlich überlappt, ist dies in den Abbildungen 4.31 bis 4.36 nicht der Fall. Die Separation ist dabei am deutlichsten beim *Fermikörper* für die Magnetisierungsrichtung parallel zur (111)-Achse des Kristalls in Abbildung 4.36.

Die Ansichten des *Fermikörpers* für die Magnetisierungsrichtung parallel zur (001)-Achse des Kristalls in den Abbildungen 4.31 aus der (001)-Richtung, 4.32 aus der (010)-Richtung und 4.33 aus der (100)-Richtung unterscheiden sich aufgrund der Auszeichnung der (001)-Achse des reziproken Raumes durch die Ausrichtung des magnetischen Momentes parallel zu dieser Achse. So weist die in Abbildung 4.31 dargestellte Ansicht eine achtfache Symmetrie auf, die in den anderen beiden Ansichten gebrochen ist.

In den Ansichten aus der (111)- bzw. ($\bar{1}\bar{1}1$)-Richtung in den Abbildungen 4.35 bis 4.38 blickt man immer auf mindestens eine *Fermifläche*. Der Einfluss der Spinbahnkopplung auf die Topologie und die Form des jeweiligen *Fermikörpers* ist durch Vergleich dieser Ansichten zu erkennen.

Auch hier unterscheiden sich für $\mu \parallel (111)$ die Ansichten aus der (111)-, in Abbildung 4.37, und der ($\bar{1}\bar{1}1$)-Richtung, in Abbildung 4.38, leicht, da durch die Richtung des magnetischen Momentes die (111)-Richtung ausgezeichnet ist.

Die drei Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 sind perspektivische Ansichten des *Fermikörpers*. Auch hier sind die *Fermiflächen* transparent gehalten.

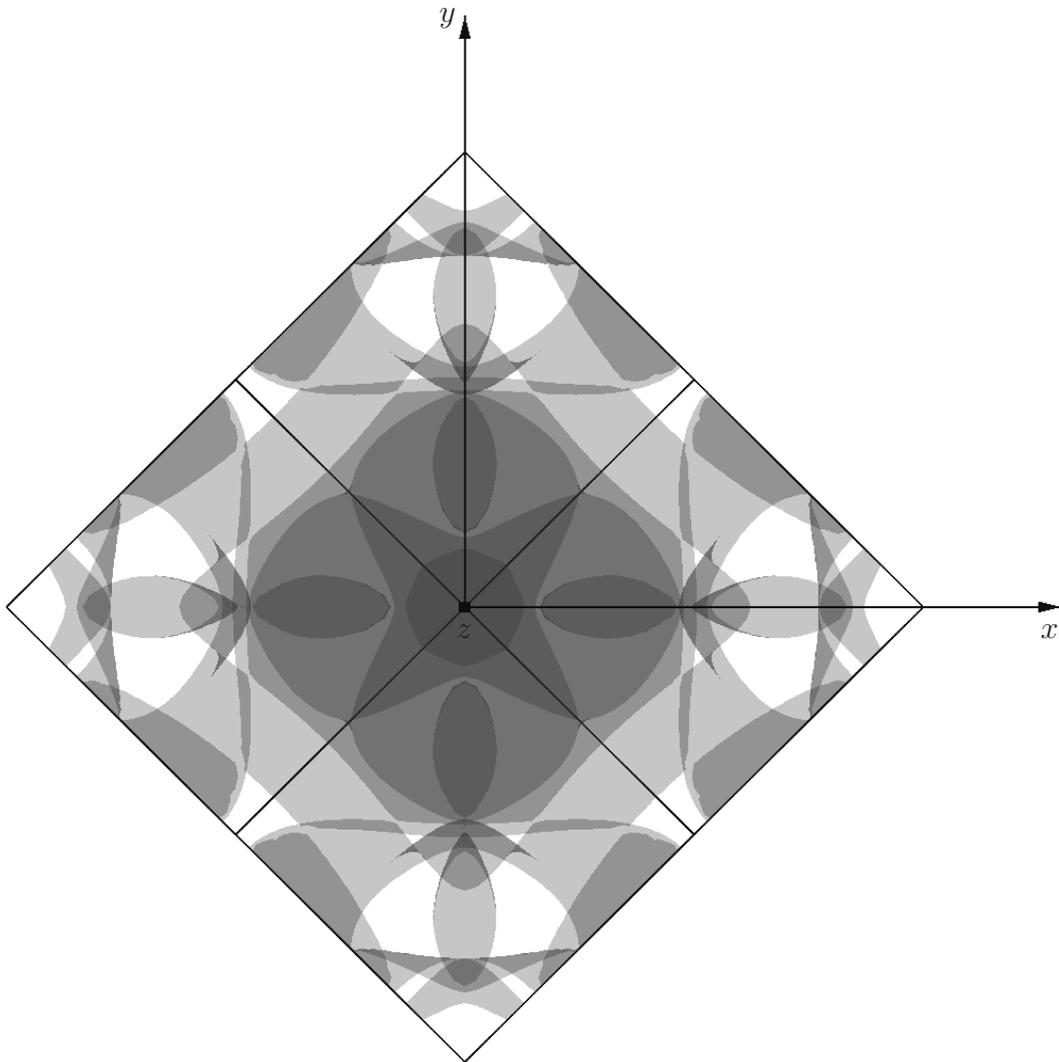


Abbildung 4.30: Sicht auf den *Spin-Only-Fermikörper* aus der (001)-Richtung.

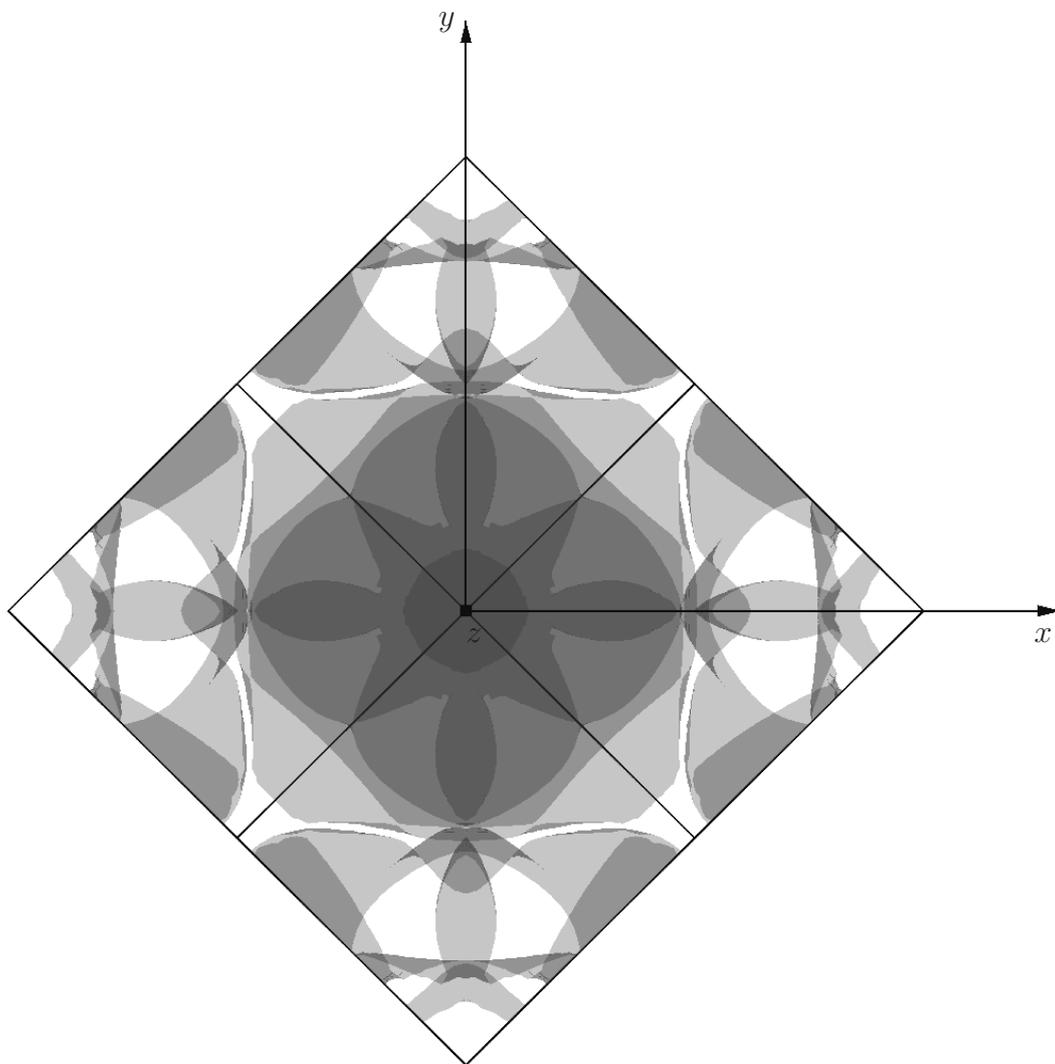


Abbildung 4.31: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (001)$ aus der (001) -Richtung.

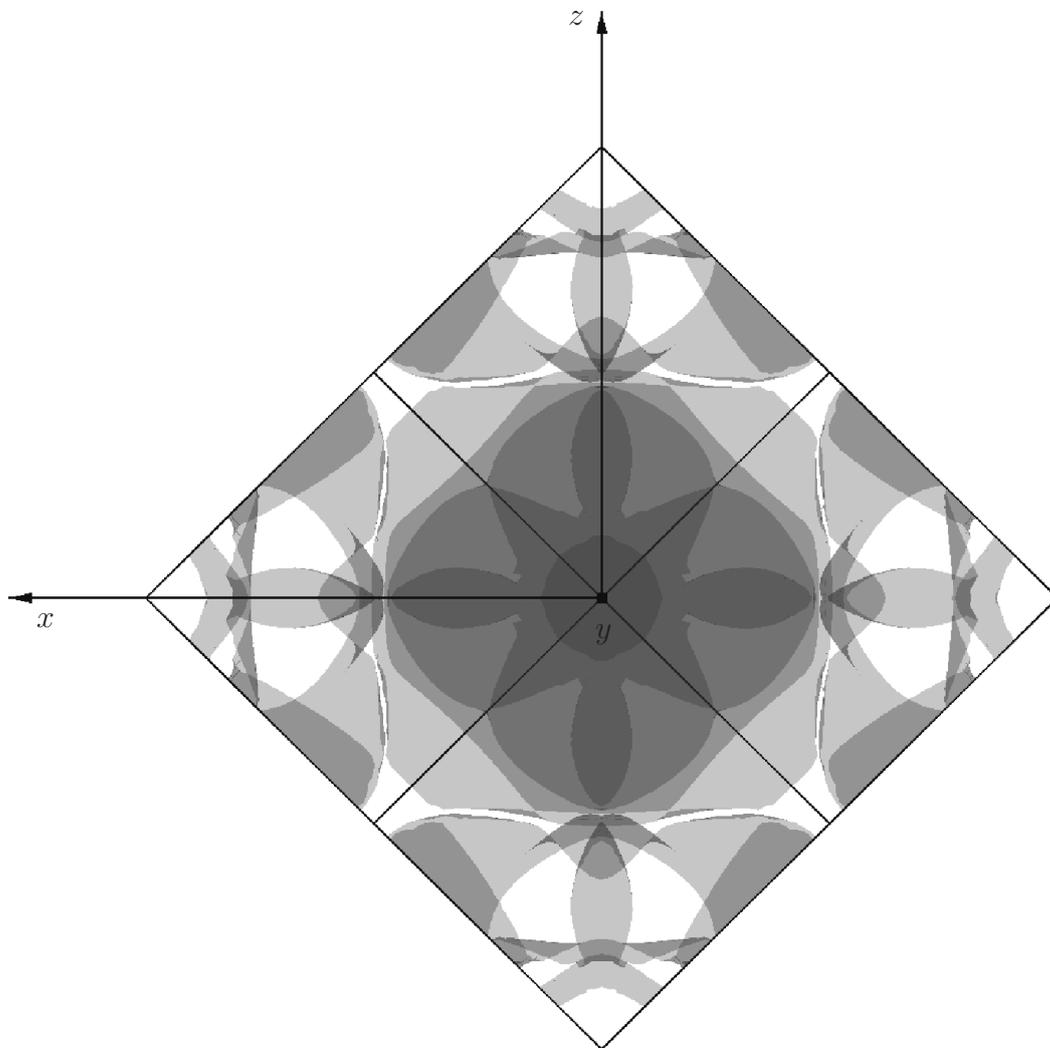


Abbildung 4.32: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (001)$ aus der (010) -Richtung.

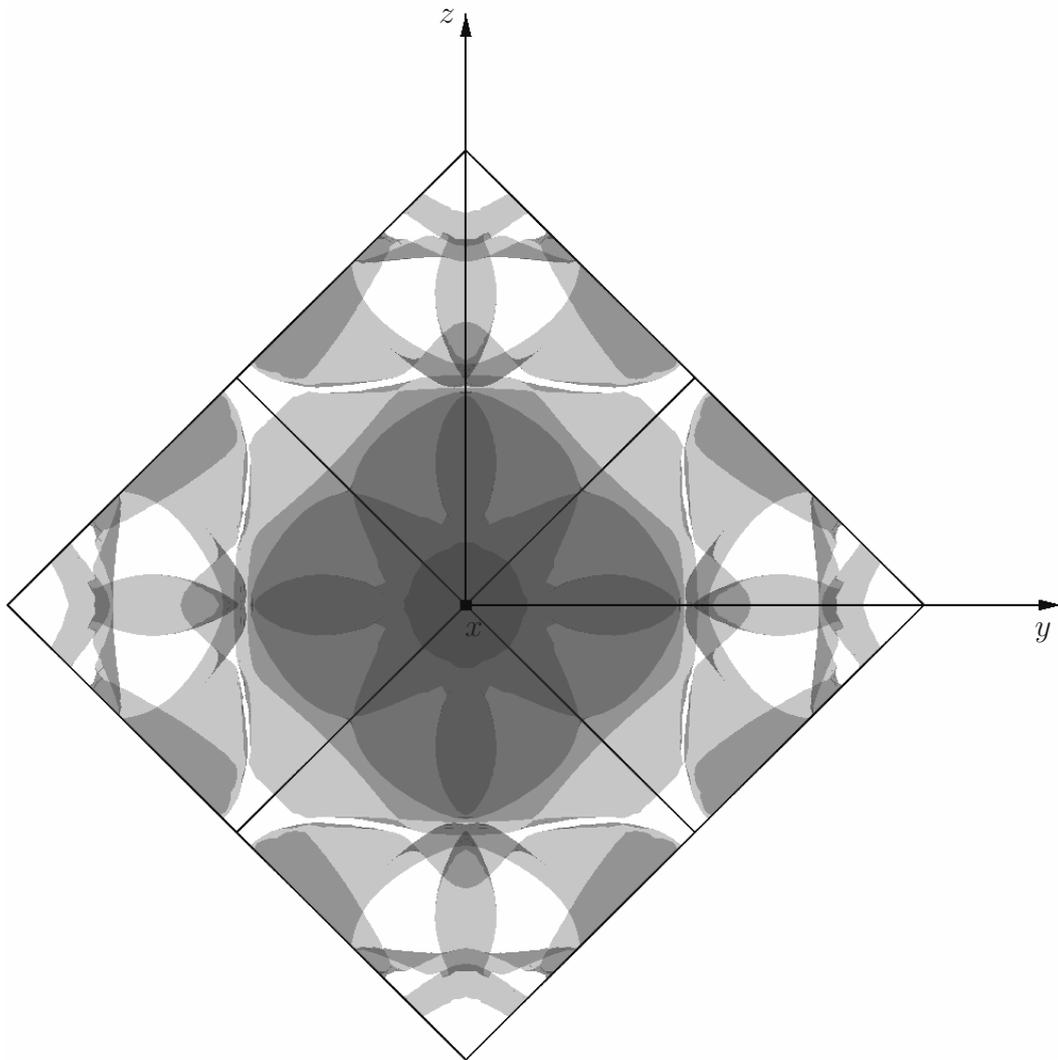


Abbildung 4.33: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (001)$ aus der (100) -Richtung.

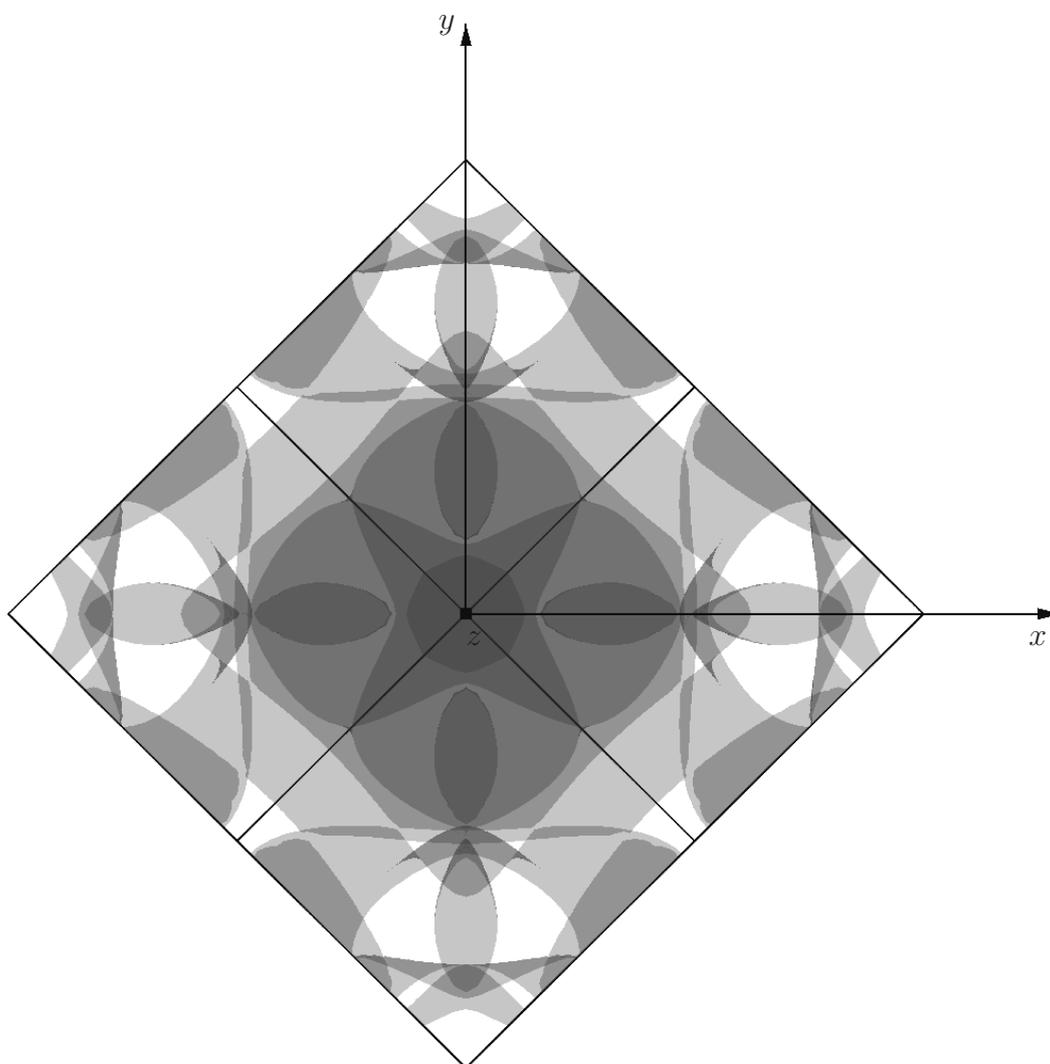


Abbildung 4.34: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (111)$ aus der (001)-Richtung.

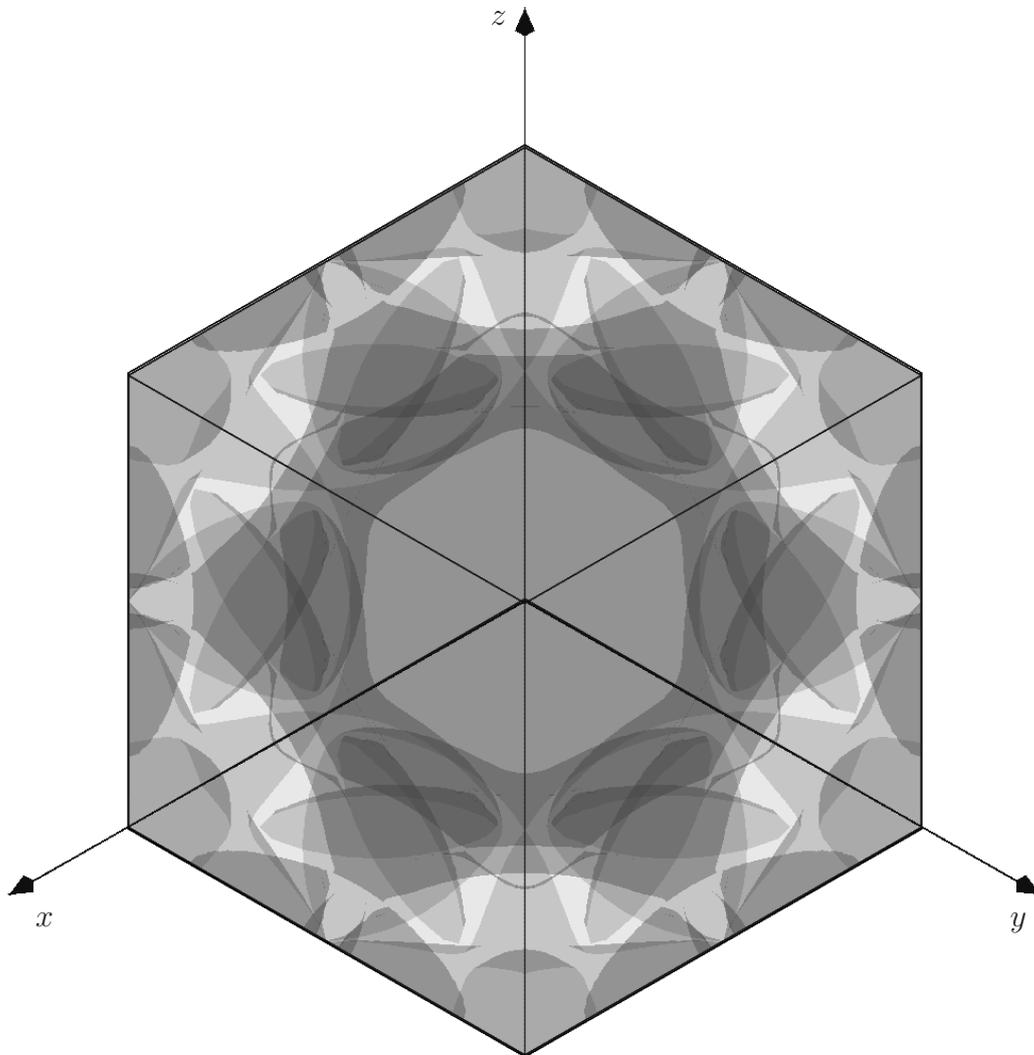


Abbildung 4.35: Sicht auf den *Spin-Only-Fermikörper* aus der (111)-Richtung.

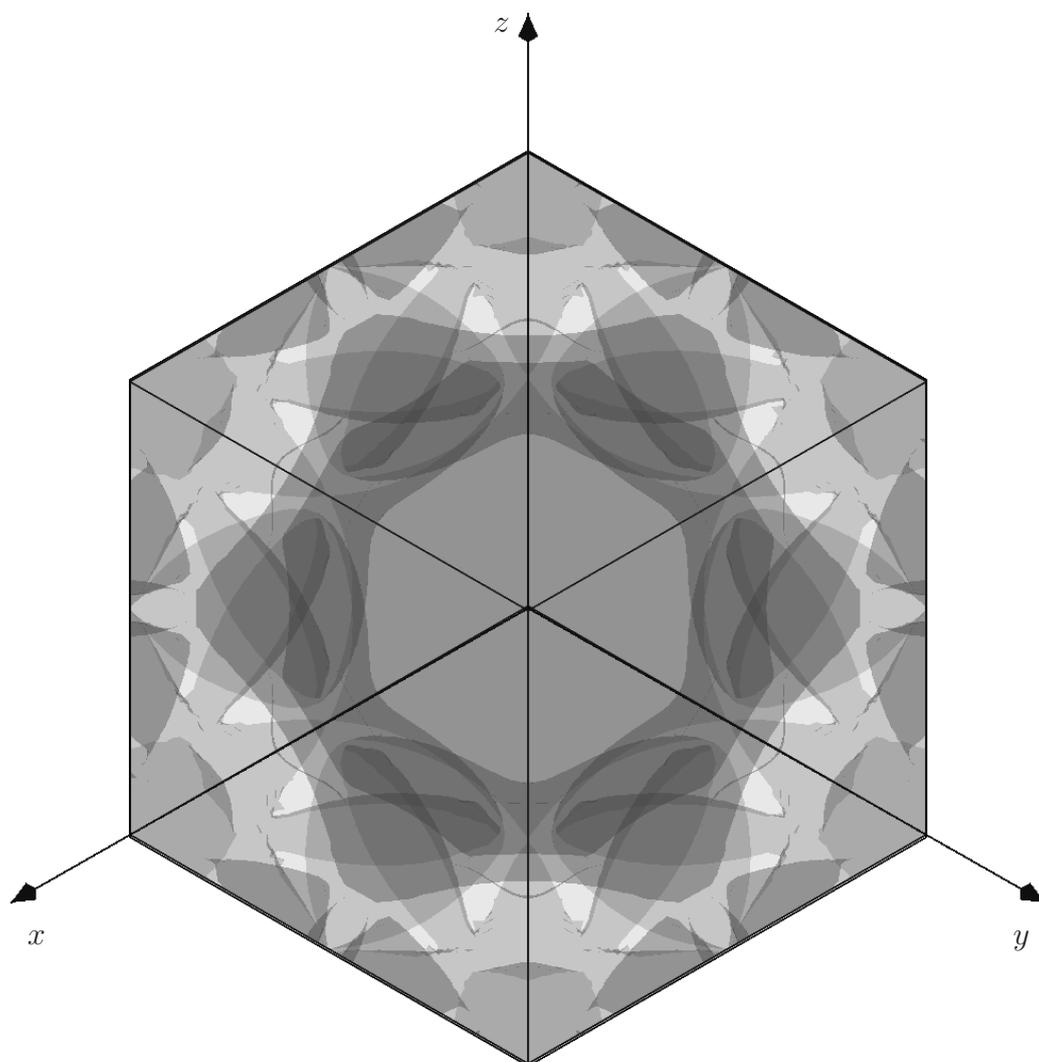


Abbildung 4.36: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (001)$ aus der (111) -Richtung.

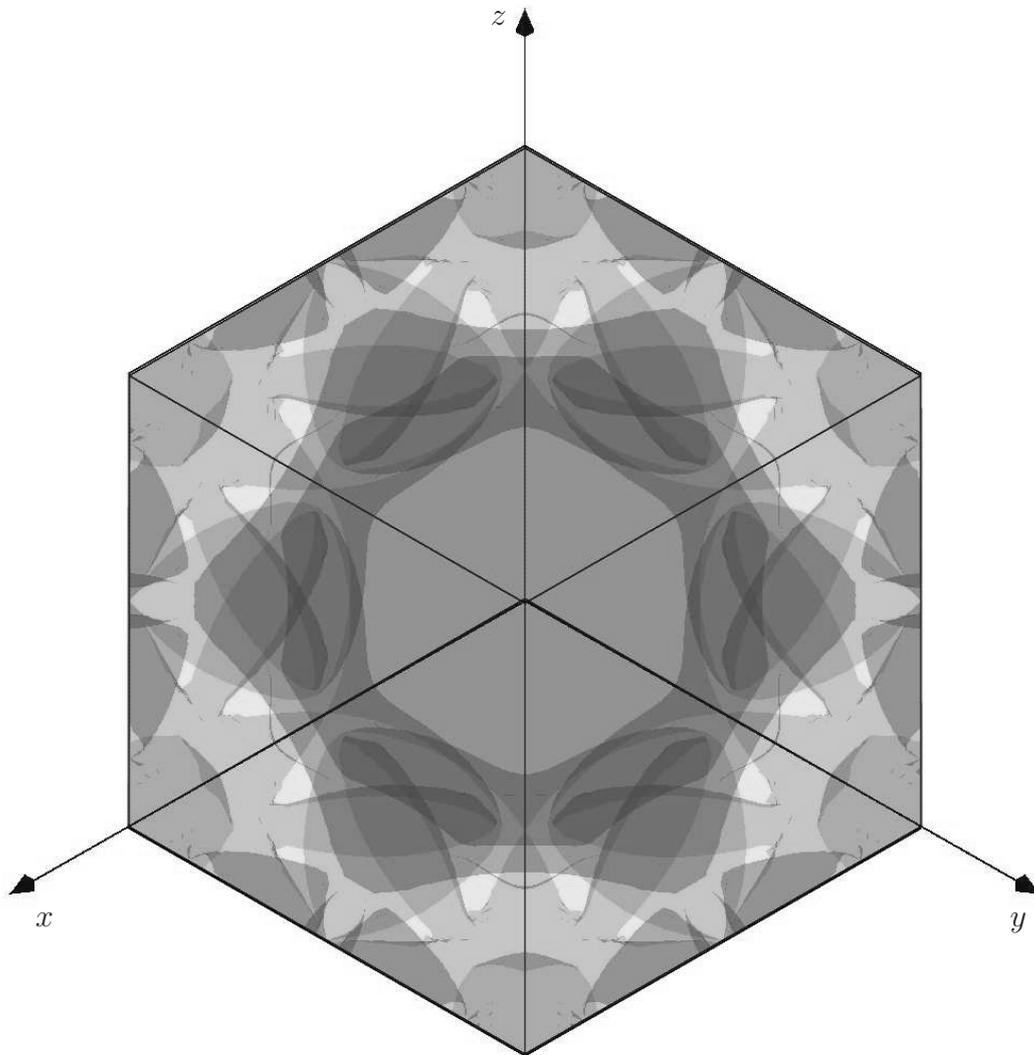


Abbildung 4.37: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (111)$ aus der (111) -Richtung.

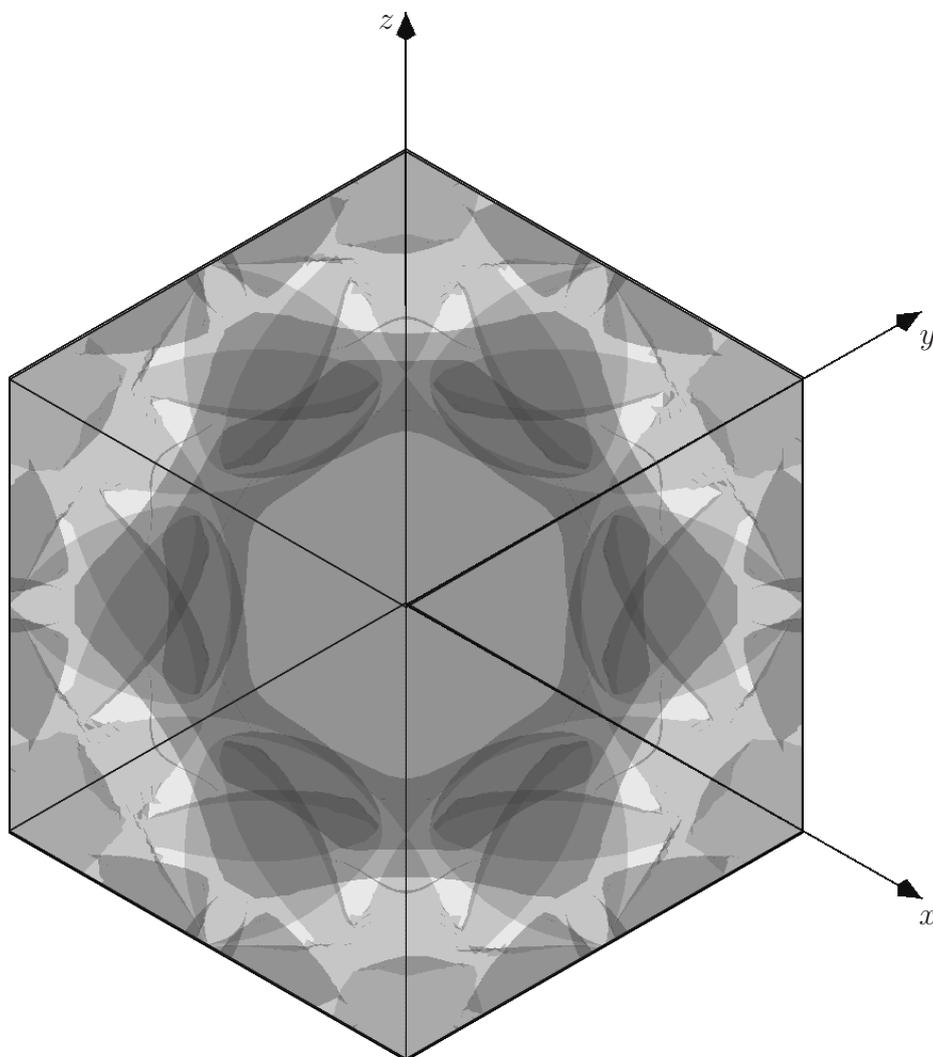


Abbildung 4.38: Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (111)$ aus der $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Richtung.

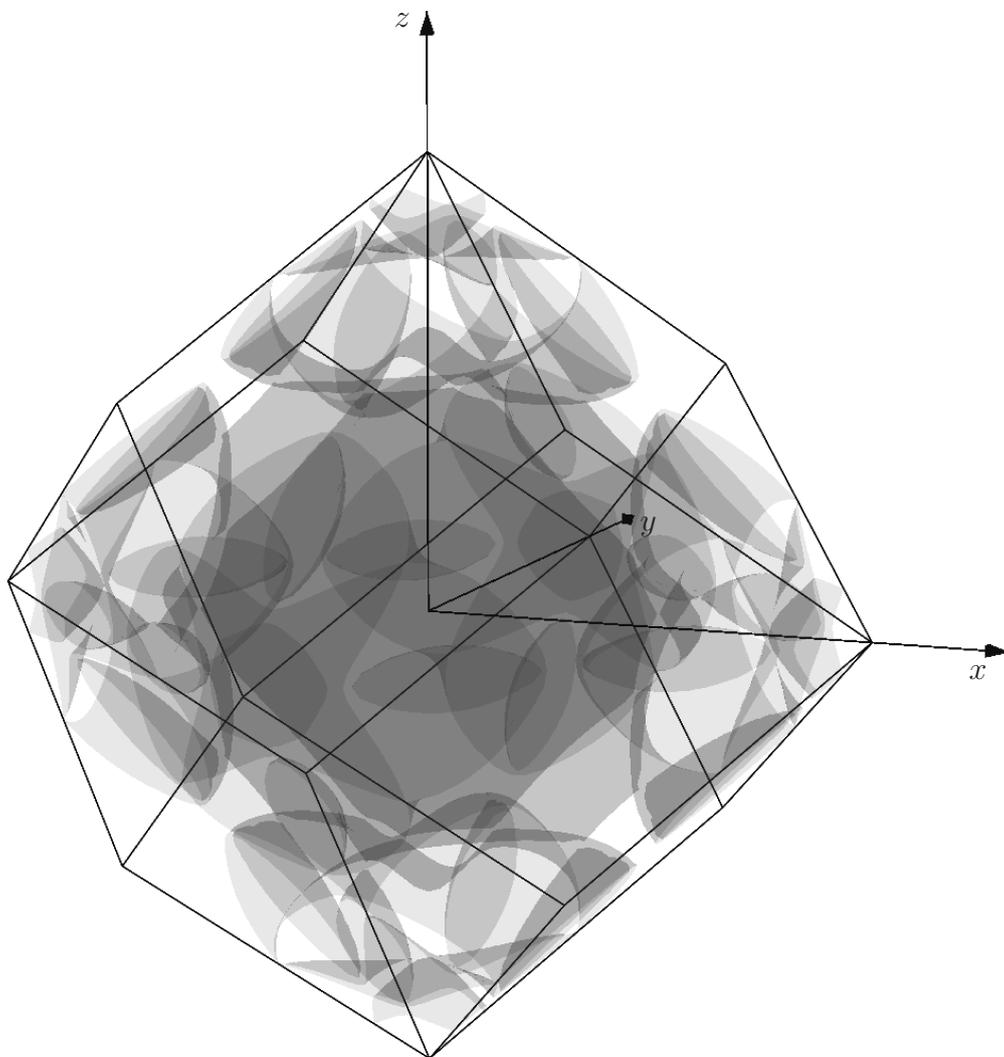


Abbildung 4.39: Perspektivische Sicht auf *Spin-Only-Fermikörper*.

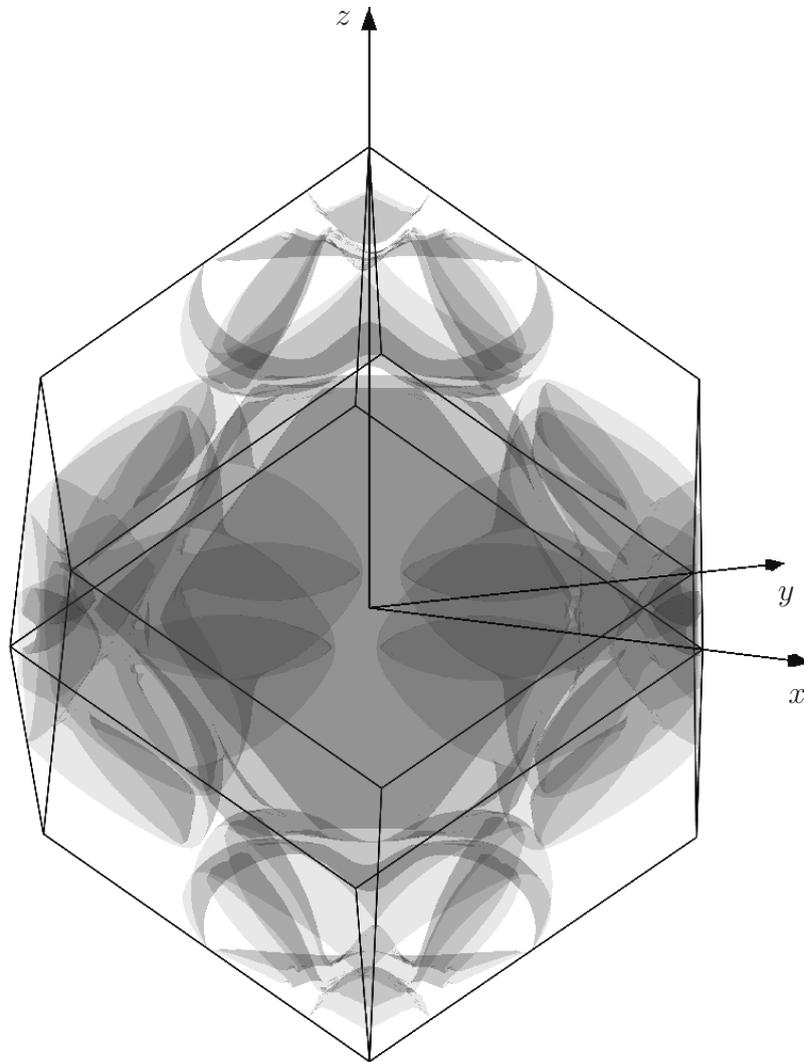


Abbildung 4.40: Perspektivische Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (001)$.

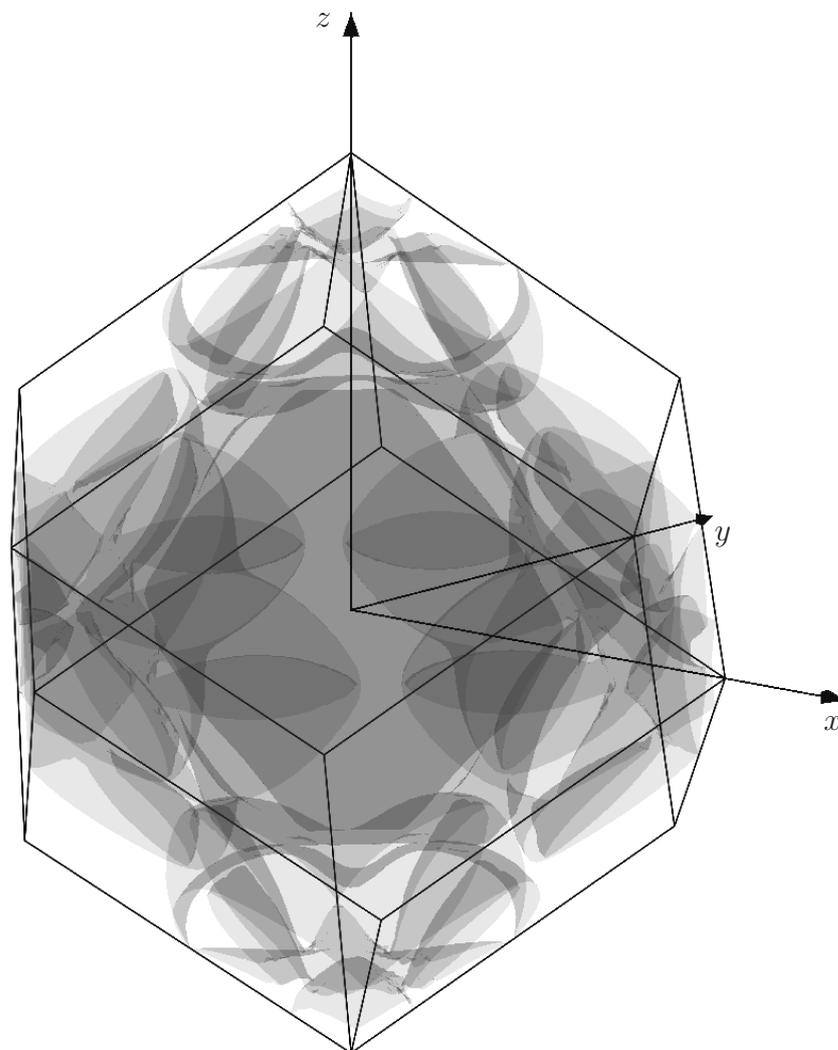


Abbildung 4.41: Perspektivische Sicht auf den *Fermikörper* für $\mu \parallel (111)$.

4.7 Magnetokristalline Anisotropie

Für jede der beiden untersuchten Richtungen des magnetischen Momentes wurden die betrachteten Variationsparameter variiert. Die Differenz der mit den optimalen Variationsparametern ermittelten totalen Energie

$$\Delta^{\text{GW}} [E(001) - E(111)] = E_{\text{tot}}^{(001)} - E_{\text{tot}}^{(111)} = -11,0 \mu\text{eV} \quad (4.2)$$

bestimmt den Anisotropieparameter K_1 zu

$$K_1 = 3 \cdot \Delta^{\text{GW}} [E(001) - E(111)] = -33,0 \mu\text{eV}. \quad (4.3)$$

Diese Werte sind in Tabelle 4.11 den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt. Wie man sieht, ist zwar der Betrag des Anisotropieparameters K_1 um eine Größenordnung zu groß, das Vorzeichen aber richtig.

Tabelle 4.11: Anisotropie-Konstanten K_i für *bcc Fe*, *fcc Ni* ([Esc75]) und *bcc Ni* ([TQW⁺05]), sowie die entsprechende Energiedifferenz Δ zwischen der (001)- und der (111)-Ausrichtung des Spins. Angaben in $\mu\text{eV}/\text{Atom}$.

| | <i>bcc Fe</i> | <i>fcc Ni</i> | <i>bcc Ni</i> |
|--|---------------|---------------|---------------|
| bei T / K | 4,2 | 4,2 | 5,0 |
| K_1 | 4,02 | -8,63 | 2,80 |
| K_1^{GW} | | 36 | -33 |
| K_2 | 0,01 | 3,95 | |
| K_3 | 0,0066 | 0,238 | |
| $\Delta [E(001) - E(111)]$ | -1,34 | 2,71 | -0,93 |
| $\Delta^{\text{GW}} [E(001) - E(111)]$ | | 12 | -11 |

Eine Ursache hierfür kann in der Nichtbeachtung der Magnetostriktion gesehen werden. Das magnetische Moment bewirkt je nach Material eine Stauchung oder eine Streckung des Kristalls entlang der zum Moment parallel liegenden Richtung. Dies hat in der Regel eine Veränderung der totalen Energie im μeV -Bereich zur Folge und kann damit die kleinere Anisotropieenergie, die ja die Differenz zweier totaler Energien ist, beeinflussen. Die Behandlung der Magnetostriktion ist mit dem zur Zeit vorliegenden Programm nicht möglich. Dafür wäre zum Beispiel für jede einzelne Verzerrung ein neues *Tight-Binding*-Modell als Eingabe für das verwendete Gutzwillerverfahren notwendig.

Eine weitere mögliche Ursache liegt in der verwendeten Z -Matrix-Näherung. Nach der allgemeineren Definition des Gutzwillervariationsverfahrens in [BGO⁺05]

ist es möglich, nicht nur bei d^9 - oder d^1 -Zuständen, sondern bei allen d^n -Konfigurationen die atomaren Zustände $|\Gamma_{\text{eff}}\rangle$ variationell zu drehen. Untersuchungen mit dem verallgemeinerten Multiband-Gutzwiller-Verfahren werden derzeit in der Arbeitsgruppe an *fcc Ni* und *bcc Fe* durchgeführt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gutzwiller-*DFT*-Methode auf *bcc Ni* angewandt. Dazu waren zunächst Dichtefunktionalrechnungen im Rahmen der lokalen Dichtenäherung erforderlich. Zum einen wurden die *DFT*-Energiebänder für paramagnetisches *bcc Ni* bei der experimentellen Gitterkonstante $a = 0,282$ nm berechnet. Daraus wurde ein *Tight-Binding*-Modell mit *s,p,d*-Basis für das Multiband-Gutzwillerverfahren gewonnen. Zum anderen waren zuvor zusätzlich Spindichtefunktional-Rechnungen, ebenfalls in lokaler Dichtenäherung, für ferromagnetisches *bcc Ni* durchgeführt worden, um die Gitterkonstante und das magnetische *Spin-Only*-Moment in Dichtefunktionaltheorie zu bestimmen, da zu diesem Zeitpunkt die experimentellen Daten noch nicht zur Verfügung gestanden hatten. Die Durchführung des Multiband-Gutzwillerverfahrens geschah unter Einbeziehung der Spinbahnkopplung, wobei das Gesamtmoment auf den experimentellen Wert $\mu_{\text{tot}} = 0,52 \mu_B$ fixiert wurde.

Neben dem orbitalen Moment konnte auch der Anisotropieparameter K_1 bestimmt werden, da für zwei unterschiedliche Richtungen des magnetischen Moments, einmal parallel zur (001)-Achse und einmal parallel zur (111)-Achse des Kristalls, Variationen durchgeführt wurden.

Bei den Spindichtefunktional-Rechnungen zur Bestimmung der *DFT*-Gitterkonstante traten Konvergenzprobleme auf. Diese Probleme wurden durch die Verwendung eines alternativen, an die Kristallstruktur angepassten Tetraederverfahrens reduziert. Desweiteren stießen die Rechnungen für den gewünschten Genauigkeitsbereich von μeV bei den im verwendeten WIEN2K-Programmpaket benutzten Algorithmen an die Grenzen der zur Verfügung stehenden Maschinengenauigkeit. Als Resultat der Rechnungen ergab sich eine im Vergleich zum experimentellen Wert um 4 % zu kleine Gitterkonstante $a^{\text{DFT}} = 0,272$ nm, bei einem *Spin-Only*-Moment von $\mu_{\text{SPO}}^{\text{DFT}} = 0,51 \mu_B$.

Als Eingabeparameter für die Gutzwiller-Rechnungen waren neben dem aus der Dichtefunktionaltheorie gewonnenen *Tight-Binding*-Modell die Wechselwirkungsintegrale in Form der *Racah*-Parameter des *Ni*, sowie die Größe der Spinbahnkopplungskonstante ζ erforderlich. Die *Racah*-Parameter $A = 9$ eV, $B = 0,090$ eV, $C = 0,400$ eV und die Spinbahnkopplungsstärke $\zeta = 0,080$ eV wurden aus den früher

durchgeführten Rechnungen für *fcc Ni* übernommen. Für diese *fcc Ni*-Rechnungen waren B , C und ζ aus atomaren Daten genommen worden, während A auf die Breite der d -Bänder angepasst worden war. Somit gab es für *bcc Ni* keine anpassbaren Eingabeparameter.

In den Gutzwiller-Rechnungen wurden die vier „äußeren Variationsparameter“ $\Delta_{t_{2g}}$, Δ_{e_g} , Δ_{CF} und ζ_V verwendet, also die Austauschaufspaltungen der t_{2g} - und e_g -Bänder, die Verschiebung der Kristallfeldaufspaltung vom Wert des *DFT-Tight-Binding*-Modells, sowie die gegenüber dem atomaren Wert veränderte, variationelle Spinbahnkopplungskonstante.

Ferner wurden für die Gutzwiller-Rechnungen die volle Anzahl der ca. 1000 Multiplettbesetzungen verwendet. Hierzu wurde die sogenannte Z -Matrix-Näherung für die d^9 -Zustände benutzt. Es wurde die Näherung des schwachen kubischen Feldes benutzt, das heißt das kubische Kristallfeld wurde nur dazu benutzt, die Eigenvektoren der einzelnen, im Allgemeinen hoch entarteten Multipletts in die mit der kubischen Symmetrie verträglichen A -, E -, T_1 - und T_2 -Zustände zu drehen. Außerdem wurde ein globaler Drehwinkel für die Beimischung der Spinbahnkopplung in den atomaren Multipletts verwendet.

Die ermittelten, optimalen Werte für die e_g - und die t_{2g} -Austauschufspaltung sind deutlich anisotrop: Der Wert für die t_{2g} -Austauschufspaltung ist ca. 25 % größer als der entsprechende Wert für die e_g -Austauschufspaltung. Diese Anisotropie ist aber kleiner als in *fcc Ni*.

Die erhebliche Verschiebung der Kristallfeldaufspaltung führt zu einem Ladungsfluss zwischen e_g - und t_{2g} -Zuständen im Vergleich zur *DFT*. Dadurch kommt es zu einer Inversion der N_1 - und N_4 -Zustände der Minoritätsbänder. Dieser Effekt wird durch die unterschiedlichen Hüpfreduktionsfaktoren für Minoritäts- und Majoritätsbänder noch verstärkt. Diese vorhergesagte Inversion der Zustände ist mittels Photoemissionsspektroskopie zugänglich und kann daher experimentell überprüft werden.

Für die effektive Spinbahnkopplung wird $\zeta_V = 0,095 \text{ eV}$ gefunden. Sie wird also im Vergleich zum atomaren Wert $\zeta = 0,080 \text{ eV}$ durch Vielteilcheneffekte erheblich renormiert. Im Gegensatz zu *fcc-Ni*, wo $\zeta_V = 0,068 \text{ eV}$ kleiner ist als der atomare Wert $\zeta = 0,080 \text{ eV}$, ist ζ_V bei *bcc Ni* und in noch nicht veröffentlichten *bcc Fe*-Rechnungen größer als der jeweilige atomare Wert. Diese Renormierung führt zu einer Veränderung des orbitalen Momentes. So sollte das orbitale Moment für *bcc Ni* mit dieser Renormierung $\mu_{\text{Orb}} = 0,0481 \mu_B$ betragen. Dies entspricht einem gyromagnetischen Faktor $g = 2,204$ und einem gyromagnetischen Verhältnis $g' = 1,831$. Der gyromagnetische Faktor kann mittels ferromagnetischer Resonanz experimentell bestimmt werden.

Durch die Spinbahnkopplung kommt es zum Beispiel entlang der G -Linie der Brillouinzone durch Hybridisierungen zu einer Topologieänderung des Fermikörpers. Auch wird die Symmetrierniedrigung durch die Spinbahnkopplung beim Vergleich der Fermikörper der beiden betrachteten Magnetisierungsrichtungen und dem der *Spin-Only*-Rechnung deutlich.

Der berechnete Anisotropieparameter $K_1 = -33 \mu\text{eV}$ ist um eine Größenordnung

größer als der im Experiment ermittelte Wert für $K_1 = -2,80 \mu\text{eV}$, hat aber das richtige Vorzeichen. Neben der zur Zeit nicht zu behandelnden Magnetostriktion kann diese Diskrepanz auch durch die verwendete Z -Matrix-Näherung mitverursacht werden. Die Verwendung des in [BGO⁺05] vorgestellten allgemeineren Verfahrens wird derzeit in der Arbeitsgruppe untersucht. Erste Ergebnisse für *fcc Ni* und *bcc Fe* zeigen eine deutliche Verbesserung der Werte für K_1 .

Insgesamt sind mit dieser Arbeit eine Vielzahl experimentell überprüfbarer Resultate entstanden. Gerade in der Struktur der Quasiteilchenbänder unterscheiden sich die Ergebnisse des Gutzwiller-Variationsverfahrens deutlich von denen der Spindichtefunktionaltheorie. Die Struktur der Bänder kann mit winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie-Messungen überprüft werden, die auch bei DELTA, der Dortmunder Elektronen Speicherring Anlage, durchgeführt werden können.

Anhang A

Das WIEN2K-Programmpaket

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem WIEN2K-Programmpaket ([BSM⁺01]) durchgeführt. Daher werden die verwendeten Teile dieses Programmpaketes im Folgenden kurz vorgestellt.

A.1 Initialisierungsphase einer Selbstkonsistenzrechnung

Zur Vorbereitung der *DFT*-Selbstkonsistenzrechnung muss zunächst die Geometrie der betrachteten Struktur dem Programmpaket bekannt gemacht werden und auf Inkonsistenzen geprüft werden. Der Ablauf dieser Initialisierungsphase ist in Abbildung A.1 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt und im Folgenden beschrieben.

Mit dem Programm `nn` wird die vom Anwender angegebene Geometrie daraufhin überprüft, ob sich die Radien der *Muffin-Tin*-Kugeln der Atome überlappen und vom Nutzer als äquivalent angegebene Atome auch äquivalent sein können. Gleichzeitig können bei komplizierteren Strukturen die einzelnen *Muffin-Tin*-Radien mit Hilfe dieses Programmes leicht so optimiert werden, dass das Volumen der Einheitszelle möglichst vollständig mit den *Muffin-Tin*-Kugeln gefüllt ist. Diese Optimierung verringert den Rechenzeitbedarf für jeden Selbstkonsistenzzyklus, da die innerhalb der *Muffin-Tin*-Kugeln verwendete Basis aus atomaren Orbitalen weniger Rechenaufwand erfordert, als die im Bereich zwischen den *Muffin-Tin*-Kugeln verwendete *LAPW*-Basis.

In einem nächsten Schritt werden mittels des Programmes `sgroup` automatisch die für die vorgegebene Struktur zutreffende kristallographische Punkt- und Raumgruppen bestimmt.

Mit dem Programm `symmetry` werden diese Informationen weiterverarbeitet. Die erlaubten Symmetrieoperationen für die zuvor ermittelte Raumgruppe, sowie für die Punktgruppen der einzelnen inäquivalenten Atome werden bestimmt. Ferner werden zur Reduzierung des Rechenaufwandes die erlaubten *LM*-Terme der Gitterharmischen ermittelt, damit keine unerlaubten Terme, das bedeutet Terme, die aus

Symmetriegründen identisch null sein müssen, berechnet werden. Bei Berechnung dieser verbotenen Terme kann es aber auch zu Symmetrierverschmutzungen kommen, die dazu führen, dass das berechnete Ergebnis der Selbstkonsistenzrechnung nicht mehr die vorgegebene Symmetrie erfüllt. Ferner werden für Zellen mit mehreren äquivalenten Atomen sogenannte lokale Rotationsmatrizen berechnet, damit diese äquivalenten Atome durch identische atomare Orbitalfunktionen beschrieben werden können und diese Funktionen sich nicht durch eine Rotation im reellen Raum unterscheiden.

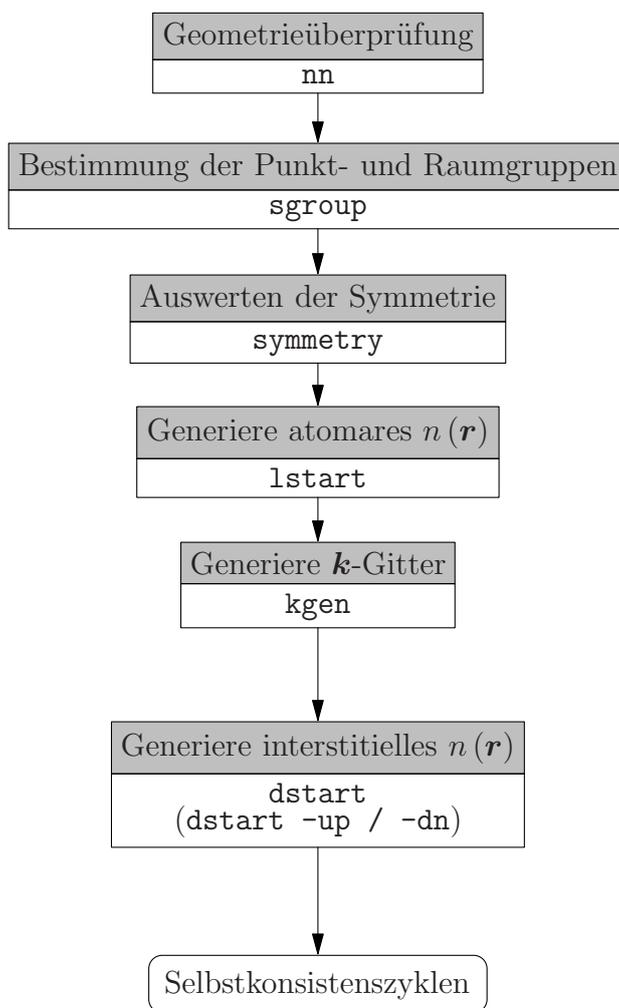


Abbildung A.1: Schema der Initialisierungsphase des WIEN2K-Programmpaketes.

Das Programm `lstart` generiert die atomaren Elektronendichten für die Initialisierungsphase. Mit diesen Dichten werden die Rumpfstände von den Valenzständen separiert und lokale Orbitale zur Optimierung der Rechnung vorgeschlagen. Bei der Benutzung dieses Programmes muss sich der Anwender auch für das zu verwendende Dichtefunktional entscheiden.

An dieser Stelle wird normalerweise das Programm `kgen` benutzt, um ein k -Raum-Gitter mit Tetraedern zu füllen. Dabei wird in der Regel das Tetraederverfahren von Blöchl et al. aus [BJA94] verwendet. Da sich aber im Rahmen dieser Arbeit eine eigene symmetrieangepasste Wahl des k -Raum-Gitters innerhalb der ersten Brillouinzone als besser konvergierend herausgestellt hat, werden stattdessen die dafür benötigten Dateien von einem selbst geschriebenen Programm angelegt.

Als letzter Schritt der Vorbereitung einer paramagnetischen Rechnung wird dann das Program `dstart` verwendet, um durch Superposition der atomaren Elektronendichten aus `lstart` die Startelektronendichte für den Selbstkonsistenzzyklus zu berechnen.

Im Falle einer *SDFT*-Rechnung muss das abschließende `dstart` noch jeweils einmal für jede der beiden Spinrichtungen ausgeführt werden.

A.2 Der Selbstkonsistenzzyklus

Der weitaus größte Rechenaufwand wird im Selbstkonsistenzteil der Rechnung benötigt. Der Selbstkonsistenzzyklus wird von einem `csh`-Skript gesteuert. Dabei ist der Ablauf einer paramagnetischen von einer so genannten *fixed-spin-moment*-Rechnung zu unterscheiden. Diese beiden Varianten sind in Abbildung A.2 auf der nächsten Seite einander gegenübergestellt.

Im einfacheren paramagnetischen Fall wird zunächst mit `lapw0` aus der Elektronendichte der letzten Iteration bzw. aus der durch `dstart` erhaltenen Dichte der Initialisierungsphase der Rechnung das Austausch- und Korrelationspotential bestimmt.

Mit diesem Potential werden dann mittels `lapw1` die Eigenwerte und Eigenvektoren der Valenzbänder berechnet.

Aus diesen Valenzbändern wiederum ermittelt `lapw2` die Ladungsdichte der Valenzelektronen.

Die Rumpfstände und die Rumpfelektronenladungsdichte wird dann mit `lcore` bestimmt. Dabei werden skalarrelativistische Korrekturen berücksichtigt.

Mit dem `mixer` werden die Ladungsdichten der letzten Iteration mit der aktuellen mit dem von Singh *et al.* in [SKW86] adaptierten Verfahren nach Broyden ([Bro65]) gemischt, um eine möglichst schnelle Konvergenz zu erreichen. Dabei wird die Beimischung der jeweils aktuellen Iteration von Iteration zu Iteration immer kleiner.

Im Falle einer *fixed-spin-moment* Rechnung werden die Programme `lapw1`, `lapw2` und `lcore` direkt aufeinander folgend für jede der beiden Spinrichtungen verwendet. Dabei wird die Gesamtelektronenzahl für jeden dieser beiden Blöcke auf den doppelten Wert der jeweiligen Spinrichtung gesetzt. Auf diese Weise wird erreicht, dass das Spinmoment fixiert wird.

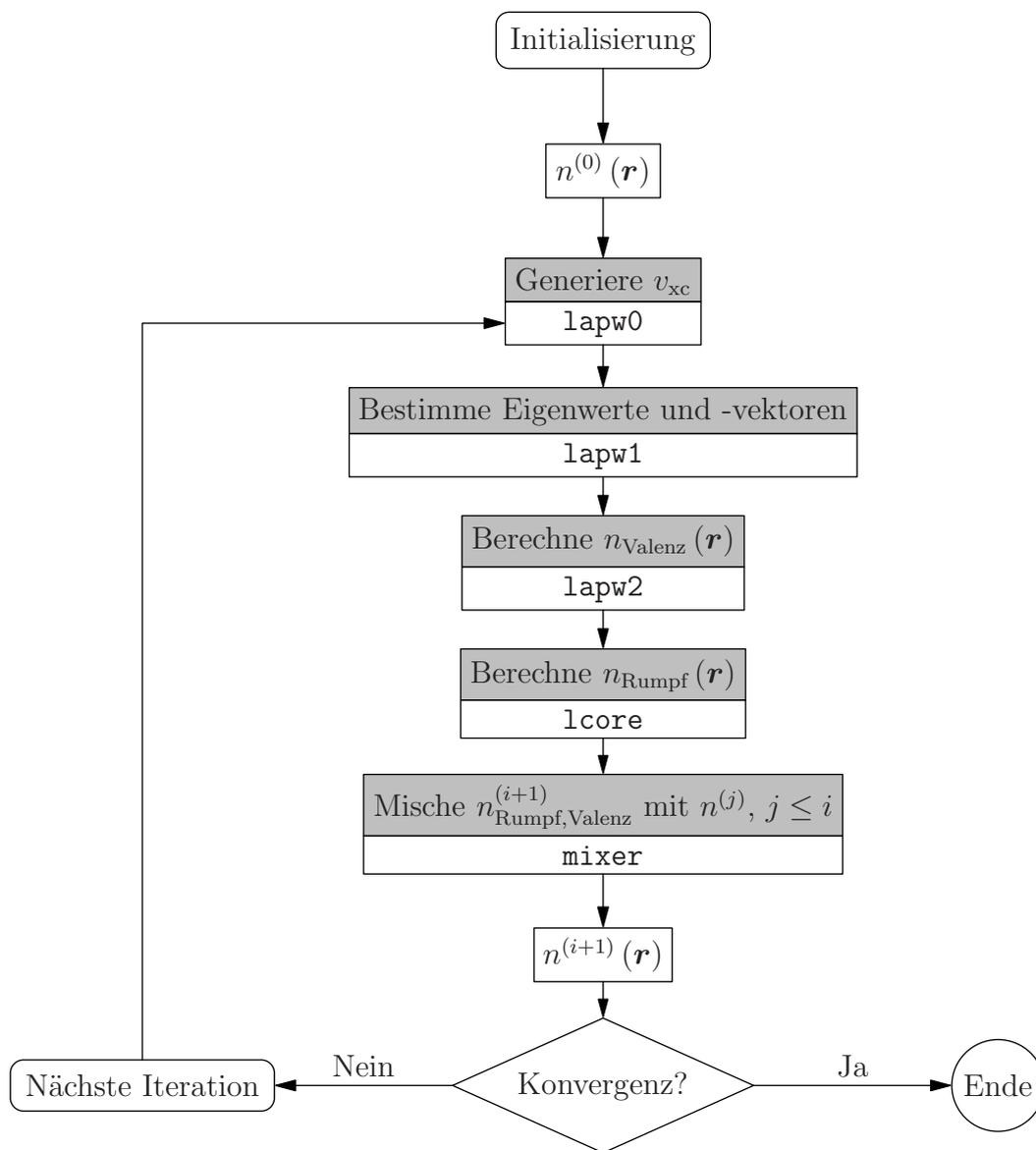


Abbildung A.2: Schema eines paramagnetischen Selbstkonsistenzzykluses des WIEN2K-Programmpaketes.

A.3 Verwendete Analysewerkzeuge

Das WIEN2K-Programmpaket bietet verschiedene Analysewerkzeuge an, um die errechneten Daten auszuwerten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werkzeuge werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Mit `irrep` von Clas Persson [Per99] hat man die Möglichkeit im Falle symmorpher Raumgruppen seine Daten gruppentheoretisch untersuchen zu lassen. Dies ist einerseits für die graphische Darstellung der Bandstruktur wichtig, da so Bandkreuzungen erkannt und entsprechend berücksichtigt werden können. Es macht auch andererseits die Entwicklung eines *Tight-Binding*-Modells deutlich einfacher als noch mit der Vorgängerversion WIEN97 ([BSL99]), die dieses Programm noch nicht beinhaltete, da man Zustände nun meist einfach einander zuordnen kann.

Bandstrukturen können mit Hilfe von `spaghetti` dargestellt werden. Dabei wird optional die Ausgabe von `irrep` berücksichtigt. Dazu werden Kompatibilitätsbedingungen zwischen den Darstellungen benachbarter Punkte im k -Raum benutzt, um die Eigenwerte der beiden Punkte miteinander verbinden zu können. Leider gibt es in der verwendeten Version einen Fehler in den im Programm verwendeten Kontinuitätsbedingungen um den N -Punkt von *fcc*-Strukturen. Dieser Fehler konnte aber leicht im zu Verfügung stehenden Quelltext behoben werden.

Wichtig ist auch die Berechnung und graphische Darstellung der Zustandsdichte. Beides ist mit `tetra` sowohl für partielle als auch totale Zustandsdichten der ganzen Einheitszelle oder eines einzelnen Atoms möglich.

Anhang B

Unterteilung der *Brillouinzone* in Tetraeder

B.1 Unterteilung der *Brillouinzone* in Kuben und andere Teilvolumina

Bei kubischer Symmetrie erweist es sich als praktisch, ein sogenanntes gerades Gitter zu verwenden. Dazu wählt man eine gerade ganze Zahl nn für die Unterteilung der *Brillouinzone* in Gitterpunkte. So entspricht dann (nn, nn, nn) dem $(1, 1, 1)$ -Punkt im \mathbf{k} -Raum. Nun wird für jeden ungeraden Punkt (k, l, m) , d.h. einen Punkt nur mit ungeraden Koordinaten, innerhalb des $(\pm nn, \pm nn, \pm nn)$ -Kubus überprüft, ob er innerhalb der *Brillouinzone* oder ihrem zu untersuchenden irreduziblen Teil liegt. Ist dies der Fall, so bildet dieser Punkt das Zentrum des nun zu untersuchenden Teilkubus $(k \pm 1, l \pm 1, m \pm 1)$. Liegen alle Ecken des Teilkubus innerhalb des gewünschten Bereiches, so wird er wie im folgenden Abschnitt beschrieben in Tetraeder unterteilt. Gehören nicht alle Eckpunkte zu der gewünschten Zone, so bilden die Ecken, die innerhalb der Zone liegen, die Ecken des gesuchten Teilvolumens, also z.B. eines Dreiecksprismas, einer vierseitigen Pyramide oder eines Tetraeders.

B.2 Unterteilung eines Kubus in Tetraeder

Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten einen Kubus in Tetraeder zu unterteilen. Da die Ecken des Kubus Stützstellen für die durchgeführten Rechnungen sind, kommen nur solche Unterteilungen des Kubus in Tetraeder in Frage, bei denen die Ecken des Kubus auch sämtlich Ecken der einbeschriebenen Tetraeder sind. Wenn man sechs gleichgroße Tetraeder verwenden möchte, um den Kubus auszufüllen, so hat man 24 Möglichkeiten, dies zu tun. Eine derartige Unterteilung liegt nahe, da bei dem von uns verwendeten Berechnungsverfahren für die Zustandsdichte nach [RF75] neben den Energien an den Ecken eines Tetraeders nur dessen Volumen eingeht. Bei Untersuchungen des Sterns eines allgemeinen \mathbf{k} -Punktes zeigte sich aber,

dass diese Unterteilung des Kubus bei der Berechnung der Zustandsdichte und der Fermienergie zu numerischem Rauschen führt.

Daher unterteilen wir die Kuben in unserem Stützstellengitter in fünf Tetraeder, wobei einer dieser Tetraeder das doppelte Volumen der anderen besitzt. Für diese Unterteilung gibt es nur zwei unterschiedliche Realisierungen, die in Abbildung B.1 dargestellt sind. Numerische Untersuchungen am Stern eines allgemeinen \mathbf{k} -Punktes zeigten nur vernachlässigbare Unterschiede.

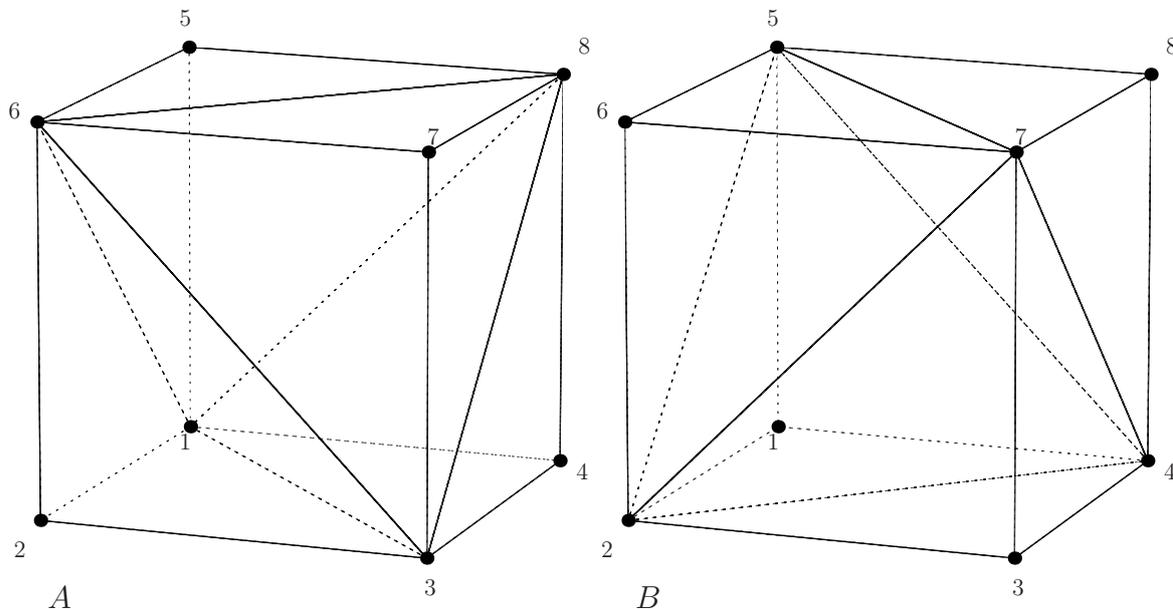


Abbildung B.1: Die zwei unterschiedlichen Realisierungen der Unterteilung eines Kubus in fünf Tetraeder.

B.3 Anordnung der Tetraeder für das Darstellen von Isoenergieflächen

Wenn man mit Tetraedern Isoenergieflächen, wie zum Beispiel *Fermi*flächen, berechnen und darstellen möchte, so muss man darauf achten, dass benachbarte Tetraeder jeweils eine ihrer vier Dreiecksflächen gemeinsam haben. Ist dies nicht der Fall, so kommt es aufgrund der linearen Interpolation zwischen den Ecken der Tetraeder an den Grenzflächen des Kubus zu unterschiedlich interpolierten Isoenergieflächen. Dies führt dazu, dass die interpolierten Isoenergieflächen, Dreiecke oder Vierecke, benachbarter Tetraeder nicht eine gemeinsame Oberfläche bilden, sondern windschief zueinander sind.

Innerhalb eines Kubus kann durch eine geeignete Wahl der Tetraeder erreicht werden, dass die eingeschriebenen Tetraeder jeweils eine ihrer Dreiecksflächen mit

ihren Nachbarn gemeinsam haben. Für die zuvor aufgeführte Einteilung eines Kubus in fünf Tetraeder ist dies zum Beispiel der Fall.

Zwischen den Kuben erreicht man dies durch die Anordnung der beiden Realisierungen in einem 3-dimensionalen AB -Gitter. Der hierdurch entstehende Superkubus ist in Abbildung B.2 dargestellt.

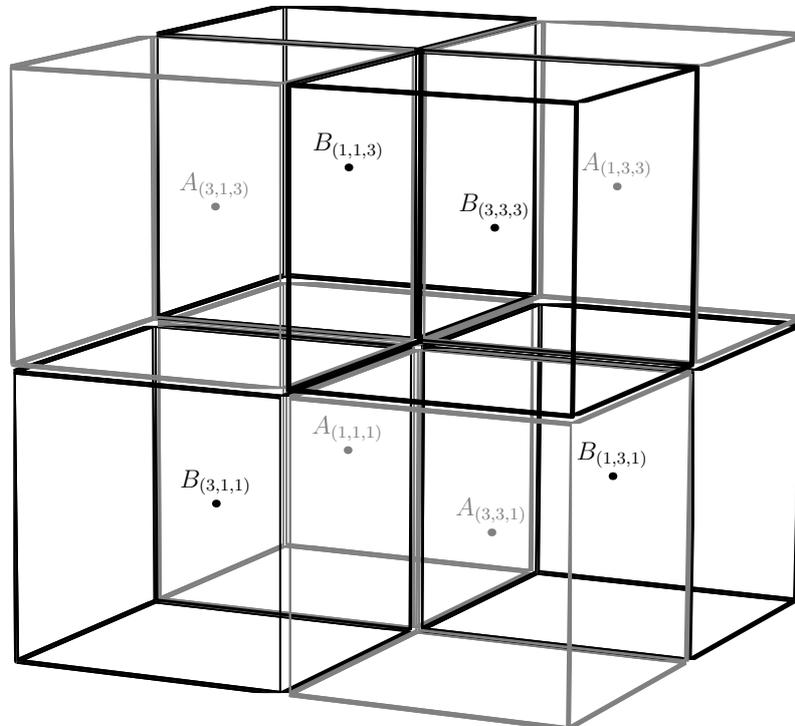


Abbildung B.2: Anordnung der Tetraeder in einem AB -Gitter. Dieser Superkubus wird in der Zelle periodisch wiederholt.

Es ist außerdem darauf zu achten, dass diese Anordnung der äußeren Dreiecksflächen eines Kubus auch am Zonenrand beachtet wird. Auch diese besonders behandelten Teilvolumina müssen also dem AB -Gitter entsprechend in Tetraeder unterteilt werden.

Literaturverzeichnis

- [AJ84] Ole Krogh Andersen und Ove Jepsen: *Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory*. Physical Review Letters, **53**(27): 2571–2574, Dezember 1984. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v53/p2571>.
- [And61] Philip Warren Anderson: *Localized Magnetic States in Metals*. Physical Review, **124**(1): 41–53, Oktober 1961. <http://link.aps.org/abstract/PR/v124/p41>.
- [And70] Ole Krogh Andersen: *Electronic Structure of the fcc Transition Metals Ir, Rh, Pt, and Pd*. Physical Review B, **2**(4): 883–906, August 1970. http://prola.aps.org/abstract/PRB/v2/i4/p883_1.
- [And75] Ole Krogh Andersen: *Linear methods in band theory*. Physical Review B, **12**(8): 3060–3083, Oktober 1975. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v12/p3060>.
- [BBJ⁺91] J. A. C. Bland, R. D. Bateson, Anthony D. Johnson, Bretislav Heinrich, Zbigniew Celinski und H. J. Lauter: *Magnetic properties of ultrathin bcc Fe(001) films grown epitaxially on Ag(001) substrates*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **93**: 331–335, Februar 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90356-F](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(91)90356-F).
- [BCJ92] N. B. Brookes, A. Clarke und P. D. Johnson: *Electronic and magnetic structure of bcc nickel*. Physical Review B, **46**(1): 237–241, Juli 1992. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v46/p237>.
- [BGO⁺03] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Ohm, R. Umstätter, S. Weiser, W. Weber, R. Claessen, D. Ehm, A. Harasawa, A. Kakizaki, A. Kimura, G. Nicolay, S. Shin und V. N. Strocov: *Atomic Correlations in Itinerant Ferromagnets: Quasi-Particle Bands of Nickel*. Europhysics Letters, **62**(5): 667–673, März 2003. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-00128-3>.
- [BGO⁺05] Jörg Bünemann, Florian Gebhard, Torsten Ohm, Stefan Weiser und Werner Weber: *Gutzwiller-Correlated Wave Functions: Application to Ferromagnetic Nickel*. In: Anant V. Narlikar (Herausgeber): *Frontiers in Magnetic Materials*, S. 117–151. Springer, Berlin, Heidelberg,

New York, 2005, ISBN 3 540 24512 X. <http://www.springer.com/sgw/cda/frontpage/0,11855,1-40109-22-41988013-0,00.html>.

- [BGT03] Jörg Bünemann, Florian Gebhard und Rüdiger Thul: *Landau-Gutzwiller quasiparticles*. Physical Review B, **67**(7): 075103, Februar 2003. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v67/e075103>.
- [BGW98] Jörg Bünemann, Florian Gebhard und Werner Weber: *Multiband Gutzwiller wave functions for general on-site interactions*. Physical Review B, **57**(12): 6896–6916, März 1998. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v57/p6896>.
- [BJA94] Peter E. Blöchl, Ove Jepsen und Ole Krogh Andersen: *Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations*. Physical Review B (Condensed Matter), **49**(23): 16223–16233, Juni 1994. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v49/p16223>.
- [BMB02] F. Bensch, R. Moosbühler und G. Bayreuther: *Onset of magnetic anisotropy in epitaxial Fe films on GaAs(001)*. Journal of Applied Physics, **91**(10): 8754–8756, Mai 2002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1456391>.
- [Bro65] C. G. Broyden: *A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations*. Mathematics of Computation, **19**(92): 577–593, Oktober 1965.
- [Bru93] P. Bruno: *Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy*, Band **24** der Reihe *IFF Ferienkurs*, Kapitel 24, S. 24.1–24.27. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993, ISBN 3 89336 110 3.
- [BSL99] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz und Joachim Luitz: *WIEN97, A full potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties*. Technische Universität Wien, Austria, 1999.
- [BSM⁺01] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka und Joachim Luitz: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Technische Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3 9501031 1 2.
- [BW81] P. S. Bagus und A. R. Williams: *Electronic Structure Theory*. IBM Journal of Research and Development, **25**(5): 793–810, September 1981.
- [Bü98] Jörg Bünemann: *Verallgemeinerte Gutzwiller-Wellenfunktion*. Dissertation, Universität Dortmund, Juni 1998. <http://hdl.handle.net/2003/2387>.

- [Cra95] Derek Craik: *Magnetism - principles and applications*. John Wiley & Sons Inc., April 1995, ISBN 0 471 92959 X, 0 471 95417 9 (PAPERBACK). <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471954179.html>.
- [DCL70] Francois Ducastelle und Françoise Cyrot-Lackmann: *Moments developments and their application to the electronic charge distribution of d bands*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **31**(6): 1295–1306, Juni 1970. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90134-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(70)90134-4).
- [DCL71] Francois Ducastelle und Françoise Cyrot-Lackmann: *Moments developments: II. Application to the crystalline structures and the stacking fault energies of transition metals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **32**(1): 285–301, Januar 1971. [http://www.dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80031-8](http://www.dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80031-8).
- [DD69] N. W. Dalton und R. A. Deegan: *On the structure of the transition metals II. Computed densities of states*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **2**(12): 2369–2372, Dezember 1969. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0022-3719/2/12/321>.
- [Dee68] R. A. Deegan: *On the structure of the transition metals*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **1**(3): 763–766, Juni 1968. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0022-3719/1/3/326>.
- [Esc75] P. Escudier: *L'anisotropie de L'aimantation: Un paramètre important del l'études de l'anisotropie magnétocristalline*. Annales de Physique, **9**(3): 125, 1975.
- [EV93] Eberhard Engel und Seymour H. Vosko: *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*. Physical Review B (Condensed Matter), **47**(20): 13164–13174, Mai 1993. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v47/p13164>.
- [Gol91] David Goldberg: *What Every Computer Scientist Should Know About Floating-Point Arithmetic*. ACM Computing Surveys, **23**(1): 5–48, März 1991. <http://doi.acm.org/10.1145/103162.103163>.
- [Gre01] Thomas Greber: *Probing the Electronic States of Band Ferromagnets with Photoemission*, Band **850** der Reihe *Lecture Notes in Physics*, S. 94–110. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Januar 2001, ISBN 3 540 42389 3. <http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article&issn=1616-6361&volume=580&spage=94>.
- [Gui97] Charles Édouard Guillaume: *Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux températures élevées; résistance électrique*. Académie

des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie, **125**: 235–238, 1897.

- [Gut63] Martin C. Gutzwiller: *Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals*. Physical Review Letters, **10**(5): 159–162, März 1963. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v10/p159>.
- [Gut64] Martin C. Gutzwiller: *Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals*. Physical Review, **134**(4A): A923–A941, Mai 1964. <http://link.aps.org/abstract/PR/v134/pA923>.
- [Gut65] Martin C. Gutzwiller: *Correlation of Electrons in a Narrow s Band*. Physical Review, **137**(6A): A1726–A1735, März 1965. <http://link.aps.org/abstract/PR/v137/pA1726>.
- [HAC⁺86] Bretislav Heinrich, A. S. Arrot, J. F. Cochran, C. Liu und K. Myrtle: *Ferromagnetic resonance in ultrahigh vacuum: Effect of epitaxial overlayers on Fe*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, **4**(3): 1376–1379, Mai 1986. <http://dx.doi.org/10.1116/1.573574>.
- [HK64] Pierre Hohenberg und Walter Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, **136**(3B): B864–B871, November 1964. <http://link.aps.org/abstract/PR/v136/pB864>.
- [HPD⁺88] Bretislav Heinrich, S. T. Purcell, J. R. Dutcher, K. B. Urquhart, J. F. Cochran und A. S. Arrott: *Structural and magnetic properties of ultrathin Ni/Fe bilayers grown epitaxially on Ag(001)*. Physical Review B, **38**(18): 12879–12896, Dezember 1988. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v38/p12879>.
- [Hub63] John Hubbard: *Electron correlations in narrow energy bands*. Proceedings of the Royal Society A, **276**: 238–257, 1963.
- [Hub64a] John Hubbard: *Electron correlations in narrow energy bands: II. The degenerate band case*. Proceedings of the Royal Society A, **277**: 237–259, 1964.
- [Hub64b] John Hubbard: *Electron correlations in narrow energy bands: III. An improved solution*. Proceedings of the Royal Society A, **281**: 401–419, 1964.
- [JAM75] Ove Jepsen, Ole Krogh Andersen und Allan Roy Mackintosh: *Electronic structure of hcp transition metals*. Physical Review B, **12**(8): 3084–3103, Oktober 1975. http://prola.aps.org/abstract/PRB/v12/i8/p3084_1.

- [JG89] Robert O. Jones und Olle Gunnarsson: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Review of Modern Physics, **61**(3): 689–746, Juli 1989. <http://link.aps.org/abstract/RMP/v61/p689>.
- [Kan63] Junjiro Kanamori: *Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals*. Progress of Theoretical Physics, **30**(3): 275–289, September 1963. <http://ptp.ipap.jp/link?PTP/30/275/>.
- [KE99] Klaus Koepernik und Helmut Eschrig: *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*. Physical Review B, **59**(3): 1743–1757, Januar 1999. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v59/p1743>.
- [KM84] Hellmut Keiter und Giuseppe Morandi: *Thermodynamic perturbation theory for systems with strong local correlations*. Physics Reports, **109**(5): 227–308, July 1984. [http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573\(84\)90039-5](http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573(84)90039-5).
- [Kon64] Jun Kondo: *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*. Progress of Theoretical Physics, **32**(1): 37–49, März 1964. <http://ptp.ipap.jp/link?PTP/32/37/>.
- [KS65] Walter Kohn und Lu Jeu Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, **140**(4A): A1133–A1138, November 1965. <http://link.aps.org/abstract/PR/v140/pA1133>.
- [LA86] Walter R. L. Lambrecht und Ole Krogh Andersen: *Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si, and Ge*. Physical Review B, **34**(4): 2439–2449, August 1986. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v34/p2439>.
- [Lev79] Mel Levy: *Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the v -Representability Problem*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **76**(12): 6062–6065, Dezember 1979. <http://www.pnas.org/cgi/content/abstract/76/12/6062>.
- [LHFF93] J. I. Lee, Soon C. Hong, A. J. Freeman und C. L. Fu: *Enhanced surface and interface magnetism of bcc Ni overlayers on Fe(001)*. Physical Review B, **47**(2): 810–817, Januar 1993. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v47/p810>.
- [LHMW86] Hans Landolt, K. H. Hellwege, O. Madelung und H. P. J. Wijn (Herausgeber): *Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series III: Crystal and Solid State Physics*, Band **19a**. Berlin ; Heidelberg ; New York ; Barcelona ;

Budapest ; Hong Kong ; London ; Milan ; Paris ; Singapore ; Tokyo : Springer, 1986, ISBN 3 540 15904 5.

- [LST⁺99] Tao Lin, M. M. Schwickert, M. A. Tomaz, H. Chen und G. R. Harp: *X-ray magnetic-circular-dichroism study of Ni/Fe (001) multilayers*. Physical Review B, **59**(21): 13911–13918, Jun 1999. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v59/p13911>.
- [MW82] Leonard F. Mattheiss und Werner Weber: *Electronic structure of cubic V₃Si and Nb₃Si*. Physical Review B (Condensed Matter), **25**(4): 2248–2269, Februar 1982. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v25/p2248>.
- [OWU⁺02] Torsten Ohm, Stefan Weiser, Richard Umstätter, Werner Weber und Jörg Büneemann: *Total Energy Studies for Ferromagnetic Nickel: What Is the Optimum Combination of the Multi-Band Gutzwiller Method and Density Functional Theory?* Journal of Low Temperature Physics, **126**(3–4): 1081–1089, Februar 2002. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013863129039>.
- [Per99] Clas Person: *Electronic Structure of Intrinsic and Doped Silicon Carbide and Silicon*. Dissertation, Linköpings Universitet, 1999. <http://www.bibl.liu.se/liupubl/disp/disp99/tek568s.htm>.
- [Pet70] D. G. Pettifor: *Theory of the crystal structures of transition metals*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **3**(2): 367–377, Februar 1970. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0022-3719/3/2/018>.
- [PW92] John P. Perdew und Yue Wang: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B (Condensed Matter), **45**(23): 13244–13249, Juni 1992. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v45/p13244>.
- [RC73] A. K. Rajagopal und J. Callaway: *Inhomogeneous Electron Gas*. **7**(5): 1912–1919, März 1973. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v7/p1912>.
- [RF69] R. A. Reck und D. L. Fry: *Orbital and Spin Magnetization in Fe-Co, Fe-Ni, and Ni-Co*. Physical Review, **184**(2): 492–495, August 1969. <http://link.aps.org/abstract/PR/v184/p492>.
- [RF75] J. Rath und Arthur J. Freeman: *Generalized magnetic susceptibilities in metals: Application of the analytic tetrahedron linear energy method to Sc*. Physical Review B (Solid State), **11**(6): 2109–2117, März 1975. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v11/p2109>.

- [Sch72] Karlheinz Schwarz: *Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb*. Physical Review B, **5**(7): 2466–2468, April 1972. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v5/p2466>.
- [SJ72] John C. Slater und Keith H. Johnson: *Self-Consistent-Field $X\alpha$ Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids*. Physical Review B, **5**(3): 844–853, Februar 1972. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v5/p844>.
- [SK54] John C. Slater und George F. Koster: *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Physical Review, **94**(6): 1498–1524, Juni 1954. <http://link.aps.org/abstract/PR/v94/p1498>.
- [Skr84] Hans L. Skriver: *The LMTO Method - Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*, Band **41** der Reihe *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Verlag – Berlin Heidelberg, 1984, ISBN 3 540 11519-6.
- [Skr85] Hans L. Skriver: *Crystal structure from one-electron theory*. Physical Review B, **31**(4): 1909–1923, Februar 1985. http://prola.aps.org/abstract/PRB/v31/i4/p1909_1.
- [SKW86] David Singh, Henry Krakauer und C. S. Wang: *Accelerating the convergence of self-consistent linearized augmented-plane-wave calculations*. Physical Review B, **34**(12): 8391–8393, Dezember 1986. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v34/p8391>.
- [Sla36a] John C. Slater: *The Ferromagnetism of Nickel*. Physical Review, **49**(7): 537–545, April 1936. <http://link.aps.org/abstract/PR/v49/p537>.
- [Sla36b] John C. Slater: *The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects*. Physical Review, **49**(12): 931–937, Juni 1936. <http://link.aps.org/abstract/PR/v49/p931>.
- [Sla37] John C. Slater: *The Theory of Ferromagnetism: Lowest Energy Levels*. Physical Review, **52**(3): 198–214, August 1937. <http://link.aps.org/abstract/PR/v52/p198>.
- [Sla51] John C. Slater: *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Physical Review, **81**(3): 385–390, Februar 1951. <http://link.aps.org/abstract/PR/v81/p385>.
- [SM05] Inc. Sun Microsystems: *SunTM Studio 11 – Numerical Computation Guide*. iUniverse Inc., November 2005, ISBN 0595353347. <http://docs.sun.com/app/docs/doc/819-3693>.

- [SS91] Marlina Slamet und Virahat Sahni: *Generalized gradient-expansion approximation for the exchange energy*. Physical Review B (Condensed Matter), **44**(19): 10921–10924, November 1991. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v44/p10921>.
- [Sta94] Julie B. Staunton: *The electronic structure of magnetic transition metallic materials*. Reports on Progress in Physics, **67**(12): 1289–1344, Dezember 1994. <http://stacks.iop.org/0034-4885/57/1289>.
- [STK70] Satoru Sugano, Yukito Tanabe und Hiroshi Kamimura: *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Band **33** der Reihe *Pure and Applied Physics*. Academic Press, New York and London, 1970.
- [Sto46] Edmund C. Stoner: *Ferromagnetism*. Reports on Progress in Physics, **11**(1): 43–112, 1946. <http://www.iop.org/EJ/abstract/0034-4885/11/1/304>.
- [Sto51] Edmund C. Stoner: *Collective Electron Ferromagnetism in Metals and Alloys*. Le Journal de Physique et Le Radium, **12**: 372–388, März 1951.
- [TQW⁺02] W. X. Tang, D. Qian, D. Wu, Y. Z. Wu, G. S. Dong, X. F. Jin, S. M. Chen, X. M. Jiang, X. X. Zhang und Z. Zhang: *Growth and magnetism of Ni films on GaAs(0 0 1)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **240**(1–3): 404–405, Februar 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00844-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00844-7).
- [TQW⁺05] C. S. Tian, D. Qian, D. Wu, R. H. He, Y. Z. Wu, W. X. Tang, L. F. Yin, Y. S. Shi, G. S. Dong, X. F. Jin, X. M. Jiang, F. Q. Liu, H. J. Qian, K. Sun, L. M. Wang, G. Rossi, Z. Q. Qiu und J. Shi: *Body-Centered-Cubic Ni and Its Magnetic Properties*. Physical Review Letters, **94**(13): 137210, April 2005. <http://link.aps.org/abstract/PRL/v94/e137210>.
- [vBH72] Ulf von Barth und Lars Hedin: *A local exchange-correlation for the spin polarized case: I*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **5**(13): 1629–1642, Juli 1972. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- [vV53] John Hasbrouck van Vleck: *Models of exchange coupling in ferromagnetic media*. Review of Modern Physics, **25**(1): 220–227, Januar 1953. <http://link.aps.org/abstract/RMP/v25/p220>.
- [VWR86] Chandra M. Varma, Werner Weber und Lisa J. Randall: *Hybridization in correlated bands studied with the Gutzwiller method: Application to fluctuating valence and heavy fermions*. Physical Review B, **33**(2): 1015–1019, Januar 1986. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v33/p1015>.

- [Was87] Eberhard F. Wassermann: *Invar: A new approach to an old problem of magnetism*. Festkörperprobleme – Advances in Solid State Physics, **27**: 85–107, 1987, ISSN 04030 3393.
- [Wei05] Stefan Weiser: *Multiband-Gutzwiller-Methode für Nickeloxid*. Dissertation, Universität Dortmund, Juli 2005. <http://hdl.handle.net/2003/21624>.
- [WLJ87] Z. Q. Wang, Y. S. Li und F. Jona: *Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron*. Solid State Communications, **61**(10): 623–626, März 1987. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)90374-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(87)90374-7).
- [Woh53] Erich Peter Wohlfarth: *The theoretical and experimental status of the collective electron theory of ferromagnetism*. Review of Modern Physics, **25**(1): 211–219, Januar 1953. <http://link.aps.org/abstract/RMP/v25/p211>.
- [Woh80] Erich Peter Wohlfarth: *Iron, Cobalt and Nickel*, Band **1** der Reihe *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*, Kapitel 1, S. 1–70. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980, ISBN 0 444 85311 1.

Veröffentlichungen

- [BGO⁺03] J. Bünemann, F. Gebhard, T. Ohm, R. Umstätter, S. Weiser, W. Weber, R. Claessen, D. Ehm, A. Harasawa, A. Kakizaki, A. Kimura, G. Nicolay, S. Shin und V. N. Strocov: *Atomic Correlations in Itinerant Ferromagnets: Quasi-Particle Bands of Nickel*. Europhysics Letters, **62**(5): 667–673, März 2003. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-00128-3>.
- [BGO⁺05] Jörg Bünemann, Florian Gebhard, Torsten Ohm, Stefan Weiser und Werner Weber: *Gutzwiller-Correlated Wave Functions: Application to Ferromagnetic Nickel*. In: Anant V. Narlikar (Herausgeber): *Frontiers in Magnetic Materials*, S. 117–151. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, ISBN 3 540 24512 X. <http://www.springer.com/sgw/cda/frontpage/0,11855,1-40109-22-41988013-0,00.html>.
- [OWU⁺02] Torsten Ohm, Stefan Weiser, Richard Umstätter, Werner Weber und Jörg Bünemann: *Total Energy Studies for Ferromagnetic Nickel: What Is the Optimum Combination of the Multi-Band Gutzwiller Method and Density Functional Theory?* Journal of Low Temperature Physics, **126**(3–4): 1081–1089, Februar 2002. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013863129039>.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen herzlich Bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Prof. Dr. Werner Weber für die interessante Themenstellung und seine Bereitschaft, mich stets bei Problemen und offenen Fragen zu unterstützen.

Herrn Prof. Dr. Joachim Stolze möchte ich für die Bereitschaft danken, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.

Meinem langjährigen Zimmernachbarn Dr. Stefan Weiser danke ich für die unzähligen gemeinsam getrunkenen Tassen Kaffee und die während dessen geführten Gespräche. Dabei wurden viele Probleme bei der Implementierung des Gutzwillerformalismus in ein Programm gelöst. Ohne ihn wäre auch die Wartung und Pflege der Rechnerinfrastruktur des „Lehrstuhls für Theoretische Physik II“ deutlich schwieriger gewesen. Auch nach seinem Weggang stand er mir immer hilfreich zur Seite.

Herrn Rolf Wöste möchte ich für die vielen Gespräche am Mittagstisch danken, bei denen die Physik häufiger in den Hintergrund trat.

Im übrigen möchte ich allen Angehörigen der Lehrstühle für Theoretische Physik I und II für das angenehme Arbeitsklima und die Bereitschaft von allen Seiten, bei der Lösung aufgetretener Probleme behilflich zu sein, danken.

Außerhalb der Universität gilt mein Dank vor allem der Familie. Ohne die Unterstützung meiner Eltern, Marlies und Wilfried Ohm, meiner Schwiegereltern, Rita und Klaus Justus, sowie meiner Schwägerin, Sabine Justus, wäre vieles während dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ganz besonders möchte ich meiner Frau Heike danken. Ohne ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Bereitschaft, während der Phase des Zusammenschreibens, fast alle privaten Aufgaben alleine zu schultern, wäre alles viel schwieriger geworden. Ihre Fähigkeit, meine Launen in dieser Phase zu ertragen, ist beneidenswert. Danke!