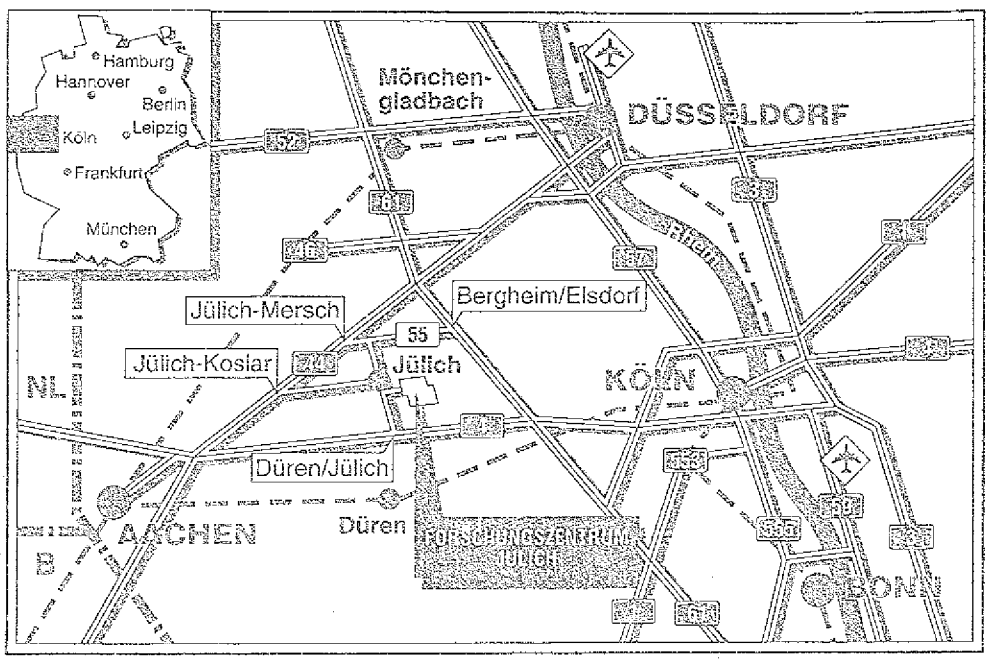
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Festkörperforschung

# Berechnung von Kräften und Gitterrelaxationen für Punktdefekte in Metallen

K. Abraham, B. Drittler
R. Zeller, P.H. Dederichs




**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2451**
ISSN 0366-0885
Institut für Festkörperforschung Jül-2451

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

# Berechnung von Kräften und Gitterrelaxationen für Punktdefekte in Metallen

K. Abraham, B. Drittler
R. Zeller, P.H. Dederichs

## Abstract

The central aim of this report is the calculation of interatomic forces induced by impurities in metals, in particular in Cu, Ni and Pd. Force calculations are an important, but difficult problem in electronic structure calculations. The difficulty arises from the fact, that the standard expression for the force, as given by the Hellmann–Feynman theorem, requires a fully selfconsistent charge density. Contrary to the total energy, first order errors in the density lead to first order errors for the force since the extremal properties with respect to the charge density are lost. We review the different approaches presented in the literature how to deal with this problem. Especially we derive a force formula which is based on a spherical core approximation and which is insensitive against small variations of the core charge density. The present force calculations are based on this expression.

The charge densities entering in the force calculations are determined within local density functional theory. We apply a recently developed full– potential KKR Green's function method and selfconsistently calculate the potential and charge perturbations for the impurity and for six shells of perturbed host atoms. Knowing the forces we use lattice statics in the harmonic approximation in order to estimate the lattice displacements of the neighboring host atoms, as well as the relaxation energy and the volume change induced by the defect. We compare our results with EXAFS data for the nearest neighbor displacements and with X–ray diffraction results for the volume changes. In general we obtain good agreement for impurities with small valence differences. For strongly disturbing defects the calculations overestimate the lattice relaxations. The possible sources of these errors are discussed. For non–magnetic impurities the calculated trends of the volume changes are reasonably well described by Vegard's law, whereas for magnetic 3d–impurities strong deviations are observed due to magneto–elastic effects.

INHALTSVERZEICHNIS

# 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist ein großer Fortschritt im Verständnis der elektronischen Grundzustandseigenschaften sowohl von Idealkristallen als auch komplizierterer Systeme wie Kristallen mit Punktdefekten erzielt worden. Zur Beschreibung realer Systeme ist eine quantenmechanische Behandlung des Vielelektronensystems nötig, welches einen sehr hohen numerischen Aufwand bedeutet. Die Dichtefunktionaltheorie stellt praktisch die einzige Möglichkeit dar, eine Elektronentheorie zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Festkörpers abzuleiten. So basiert der Fortschritt auf der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie mit lokaler Dichtenäherung, den Verbesserungen der Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen und auf der enormen Expansion numerischer Möglichkeiten.

Die Entwicklung der KKR–Greenschen Funktionsmethode, welche auf ein Bandstrukturverfahren von Korringa, sowie Kohn und Rostocker [1, 2] zurückgeht, machte die Behandlung von Punktdefekten in Metallen als Grenzfall verdünnter Legierungen möglich. Die ersten selbstkonsistenten Rechnungen dazu stellten Zeller und Dederichs 1979 vor [3]. Mittlerweile ist die Methode noch entscheidend weiterentwickelt worden. So können die gestörten Potentiale mehrerer Nachbaratome selbstkonsistent berechnet werden [4]. Außerdem ist die Einschränkung durch das Zugrundelegen eines radialsymmetrischen Potentials aufgehoben. Drittler et al. haben den Formalismus so erweitert, daß das Zellpotential mit seiner vollen Anisotropie behandelt werden kann [5].

Allen Defekten ist gemeinsam, daß sie eine Verschiebung der Nachbaratome bewirken, die nach außen hin abklingt und ohne äußere Kräfte bestehen bleibt. Die so entstehenden Gitterrelaxationen sind allerdings bei den obigen Rechnungen durch die Annahme, daß die Atome auf ihren Idealgitterplätzen fixiert bleiben, vernachlässigt worden, obwohl unbestritten ein enger Zusammenhang zwischen einerseits den elektronischen und chemischen Eigenschaften, andererseits aber auch zwischen den elektronischen und elastischen Eigenschaften des Festkörpers besteht. Verantwortlich für die Verschiebung der Nachbaratome ist die durch den Defekt induzierte Ladungsdichteänderung, welches den Zusammenhang zwischen

elektronischer und atomarer Struktur verdeutlicht. So kann die Berücksichtigung der atomaren Geometrie einen entscheidenden Beitrag auch zum Verständnis elektronischer Eigenschaften des Festkörpers leisten.

Untersuchungen zur Festkörperstruktur finden schon seit Jahrzehnten großes Interesse. In ersten Ansätzen wurden empirische oder semiempirische Modelle für das interatomare Wechselwirkungspotential zugrundegelegt [6]. Diese können die experimentellen Daten häufig erfolgreich reproduzieren und bleiben deshalb auch in Zukunft für die Anwendung hilfreich. Mittlerweile ist die Berechnung von interatomaren Kräften zum näheren Verständnis von Gitterrelaxationen auf der Basis von first–principle Rechnungen möglich geworden. Kraftrechnungen haben allerdings in der Vergangenheit zu erheblichen Problemen geführt, da im Vergleich zu Gesamtenergierechnungen die Ansprüche an die Berechnung der Ladungsdichte sehr hoch sind. Rechnungen, die mit Anwendung des Hellmann–Feynman Theorems [7] für die Kräfte durchgeführt wurden, ergaben daher nur sehr unzufriedenstellende Ergebnisse. Die Hellmann–Feynman Formel fordert nämlich eine exakte Lösung des Selbstkonsistenzproblems zur Bestimmung der Ladungsdichte und somit eine präzise Beschreibung der durch die Implantation von Störatomen entstehenden Polarisation von Core– und Valenzelektronen. Eine Reihe von Arbeiten haben sich in der letzten Zeit mit diesem Problem beschäftigt und Alternativen zu Hellmann–Feynman Kräften entwickelt. Eine sehr ausführliche und komplexe Untersuchung der Korrekturen für unvollständige Basissätze im Rahmen einer molekularen Hartree–Fock Methode ist bei P. Pulay zu finden [8, 9]. Diese Korrekturen zum Hellmann–Feynman Ausdruck verschwinden für die exakte Dichte, eleminieren sonst aber Fehler erster Ordnung der Dichte in der Kraftformel. C.Satoko diskutierte entsprechende Anwendungen im Rahmen der LCAO–$X_\alpha$ Clustermethode und berechnete den Gradienten der Gesamtenergie für die Chemisorption eines Sauerstoffatoms auf einer Aluminium (110)–Oberfläche [10]. Bendt und Zunger lieferten einen ähnlichen Vorschlag zur Ermittlung von Kräften im Zusammenhang mit der Diskussion einer gleichzeitigen Relaxation von Kernen und Elektronen [11]. In einer erst kürzlich erschienenen Veröffentlichung leiteten J.M. Soler und A.R. Williams einen Kraftausdruck im Rahmen des APW–Verfahrens ab [12].

Scheffler et al. berechneten Kräfte für eine Leerstelle in Silizium. Die auftretenden Schwierigkeiten bei der Anwendung des Hellmann– Feynman Theorems

wurden hier per Konstruktion umgangen, indem ein Pseudopotentialansatz unter Einschluß der Basissatzableitungen von Gauß Basisfunktionen benutzt wurde [13].

O.H. Nielsen und R.M. Martin stellten in ihrer Arbeit eine andere Möglichkeit vor, wie das Hellmann-Feynman Theorem und die damit auftretenden Probleme umgangen werden könnten. Sie schlagen vor, quantenmechanische Kräfte mit Hilfe eines Oberflächenintegrals über den mikroskopischen Spannungstensor zu berechnen [14].

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Ableitung einer neuen, modifizierten Kraftformel unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie und einer Greenschen Funktionsmethode für das volle Zellpotential, Kräfte für verschiedene Metallegierungen zu berechnen, um damit Aussagen über die elastischen Eigenschaften von Legierungen machen zu können.

Nachdem im anschließenden Kapitel die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie und der KKR–Greenschen Funktionsmethode für ein radialsymmetrisches und ein volles Zellpotential vorgestellt worden sind, wird im dritten Kapitel die generalisierte Kraftformel, die den Berechnungen zugrundeliegt, abgeleitet. Es werden in diesem Zusammenhang die Probleme der Hellmann– Feynman Kraft diskutiert. Im vierten Kapitel werden schließlich die mittels der Kräfte berechneten Ergebnisse, wie Nächstenachbarverschiebung, Volumenänderungen und auch der Beitrag der Relaxationsenergie zur Gesamtenergie, vorgestellt. Diese werden, soweit wie möglich, mit experimentellen Daten verglichen.

# 2. Theoretische Grundlagen

Im ersten Teil dieser Arbeit möchten wir die der Arbeit zugrundeliegenden, theoretischen Methoden vorstellen. Verzichten werden wir dabei auf längere Ableitungen und Beweise. Für eine ausführliche Beschreibung verweisen wir auf die aufgelisteten Referenzen [1–5,15–40].

## 2.1 Dichtefunktionaltheorie

Einen möglichen Rahmen zur quantenmechanischen Behandlung des Vielelektronensystems des Festkörpers liefert die Dichtefunktionaltheorie. Sie hat sich im letzten Jahrzehnt als ein gutes Werkzeug zur Beschreibung von Grundzustandseigenschaften des Festkörpers bewährt [15].

Ausgangspunkt für die in letzter Zeit zahlreich durchgeführten ab-initio-Rechnungen, also Rechnungen, in denen nur die Kernladungszahl und gegebenenfalls die Gitterstruktur als Eingabeparameter eingehen, waren die Arbeiten von Hohenberg und Kohn [16] und Kohn und Sham [17].

Danach ist die Kenntnis der komplizierten Vielteilchenwellenfunktion $\psi(X_1 \ldots X_N)$ (Orts- und Spinkoordinate $X_i := (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$) zur Beschreibung des Grundzustandes nicht erforderlich. Das Vielkörperproblem wird formal durch die Einführung der Einteilchendichte als elementare Größe auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential abgebildet.

Der Hamiltonoperator für ein $N$–Elektronensystem im äußeren Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ lautet in Ortsdarstellung:

$$H(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N) = -\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(\mathbf{r}_i) \tag{2.1}$$

(in atomaren Einheiten: $\hbar = 1$, $m = 1/2$, $e^2 = 2$, Längen in Einheiten des Bohrschen Radius $a_o$).

Das äußere Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ berücksichtigt das elektrostatische Feld der Kerne, welche an ihren Idealgitterplätzen fixiert sind.

### 2.1.1 Theorem von Hohenberg und Kohn

Der Dichtefunktionalformalismus beruht auf zwei Aussagen von Hohenberg und Kohn [16], unter Voraussetzung der Nichtentartung des Grundzustandes:

1) Alle Grundzustandseigenschaften eines Vielteilchensystems sind allein durch die Einteilchendichte $n_o(\mathrm{r})$ bestimmt und lassen sich als eindeutige Funktionale dieser Dichte ausdrücken. So auch die Gesamtenergie $E_o = E[n_o(\mathrm{r})]$, welche zudem noch

2) ein Variationsprinzip erfüllt, so daß $E[n(\mathrm{r})] \geq E[n_o(\mathrm{r})] = E_o$. Dieses Energiefunktional $E[n(\mathrm{r})]$ nimmt also für die exakte Grundzustandsdichte $n_o(\mathrm{r})$ ein absolutes Minimum an, dessen Wert die Grundzustandsenergie $E_o$ ist. Bei der Variation muß als Nebenbedingung die Teilchenzahlerhaltung $\int d\mathrm{r} n(\mathrm{r}) = N$ berücksichtigt werden.

Die Einteilchendichte ist dabei wie folgt definiert (in Dirac Notation):

$$n(\mathrm{r}) = \sum_{i=1}^{N} < \psi(X_1 \ldots X_N)|\delta(\mathrm{r} - \mathrm{r}_i)|\psi(X_1 \ldots X_N) > \qquad (2.2)$$
$$\text{mit} \quad < \psi|\psi >= 1$$

Formal erhält die Theorie hiermit die Struktur einer Einteilchentheorie, obwohl alle Vielteilcheneffekte eingeschlossen sind.

Als Alternative zum indirekten Beweis von Hohenberg und Kohn hat Levy einen einfachen direkten Beweis gegeben, der sich an das Rayleigh–Ritzsche Variationsverfahren anlehnt [18, 19].

### 2.1.2 Spindichtefunktionaltheorie

Durch die Einführung der Magnetisierungsdichte $m(\mathrm{r})$ wurde der Dichtefunktionalformalismus von Barth und Hedin [20] erweitert und ermöglichte die Beschreibung von magnetischen Systemen. Der Hamiltonoperator lautet dann:

$$H(\mathrm{r}_1 \ldots \mathrm{r}_N) = -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathrm{r}_i - \mathrm{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\mathrm{r}_i) - \sum_i \mu_B B(\mathrm{r}_i)\mathrm{m}(\mathrm{r}_i) \quad (2.3)$$

Für die Magnetisierungsdichte gilt:

$$\mathrm{m}(\mathrm{r}) =< \psi | \sum_i \sigma_i \delta(\mathrm{r} - \mathrm{r}_i) | \psi > \tag{2.4}$$

wobei $\sigma_i$ der Vektor der Pauli Spinmatrizen ist.

Die Magnetisierungsdichte läßt sich in vielen Fällen auf eine Komponente in Richtung $\mathrm{e}_z$ eines äußeren Feldes zurückführen.

$$\mathrm{m}(\mathrm{r}) = m_z(\mathrm{r})\mathrm{e}_z = m(\mathrm{r})\mathrm{e}_z$$

Für diesen Fall lassen sich Ladungs– und Magnetisierungsdichte in Abhängigkeit der Spindichten der Majoritätsladungsträger $n_+(\mathrm{r})$ und der Minoritätsladungsträger $n_-(\mathrm{r})$ ausdrücken. Aus den zwei grundlegenden Variablen folgt dann:

$$\begin{aligned} n_+(\mathrm{r}) + n_-(\mathrm{r}) &= n(\mathrm{r}) \\ n_+(\mathrm{r}) - n_-(\mathrm{r}) &= m(\mathrm{r}) \end{aligned} \tag{2.5}$$

Die Energie genügt wieder einem Variationsprinzip derart, daß nun gilt:

$$E[n_+(\mathrm{r}), n_-(\mathrm{r})] \geq E[n_{o+}(\mathrm{r}), n_{o-}(\mathrm{r})] = E_o \tag{2.6}$$

Eine ausführliche Behandlung der Dichtefunktionaltheorie, auch für magnetische Systeme, ist in [21] zu finden. Der Übersicht halber werde ich im folgenden auf die explizite Angabe der Spinabhängigkeit verzichten. Es läßt sich grundsätzlich alles leicht auf den Fall der Spinpolarisation verallgemeinern.

### 2.1.3 Kohn–Sham Gleichungen

Zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften ist es nun weiterhin nötig, eine geeignete Darstellung des Energiefunktionals $E[n(\mathrm{r})]$ zu finden, um dieses dann zu minimalisieren. Leider erscheint es unmöglich, eine exakte Darstellung anzugeben. Kohn und Sham spalten das Energiefunktional wie folgt auf [17]:

$$E[n(\mathrm{r})] = T_s[n(\mathrm{r})] + U[n(\mathrm{r})] + E_{xc}[n(\mathrm{r})] \tag{2.7}$$

wobei $T_s[n(\mathrm{r})]$ die kinetische Energie eines Systems nicht wechselwirkender Elektronen mit der Dichte $n(\mathrm{r})$ darstellt. $U[n(\mathrm{r})]$ beschreibt die Wechselwirkung der

Elektronen untereinander in Hartree Näherung und die Wechselwirkung mit den Atomkernen. $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$ enthält definitionsgemäß sämtliche Korrekturen zur kinetischen Energie und zur Hartree Näherung infolge von Austausch und Korrelation. Danach sind alle Vielteilcheneffekte im sogenannten Austausch-Korrelations Energiefunktional $E_{xc}$ konzentriert. Es ist nur unter Annahme geeigneter Näherungen anzugeben (siehe 2.1.4). Die Einführung des Funktionals $T_s[n(\mathrm{r})]$ für hypothetisch nichtwechselwirkende Elektronen ist von besonderer praktischer Bedeutung, da sich zum einen dieses Problem exakt lösen läßt und zum anderen $T_s$ den überwiegenden Teil der kinetischen Energie darstellt.

Für nichtwechselwirkende Elektronen ist die Grundzustandswellenfunktion $\psi(X_1 \ldots X_N)$ eine Slaterdeterminante von Einteilchenfunktionen $\psi_\nu(\mathrm{r}_j, \sigma_j)$ . Die Einteilchendichte $n(\mathrm{r})$ und die kinetische Energie $T_s[n(\mathrm{r})]$ sind dann gegeben durch:

$$n(\mathrm{r}) = 2\sum_{\nu=1}^{N/2} |\psi_\nu(\mathrm{r})|^2 \quad , \quad T_s[n(\mathrm{r})] = 2\sum_{\nu=1}^{N/2} \int d\mathrm{r}\ \psi_\nu^*(\mathrm{r})(-\nabla)^2\psi_\nu(\mathrm{r}) \tag{2.8}$$

Da dies für beliebige Funktionen $\psi_\nu(\mathrm{r})$ gilt, können wir diese Gleichungen als eine implizite Darstellung des Funktionals $T_s[n(\mathrm{r})]$ auffassen. Die Einführung der Einteilchenfunktionen $\psi_\nu(\mathrm{r})$ legt es dann nahe, die Euler–Lagrange Gleichungen des Variationsproblems von $E[n(\mathrm{r})]$ mit der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung umzuschreiben auf eine Variation nach den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_\nu(\mathrm{r})$. Aus den Euler–Lagrange Gleichungen für die Dichte $n(\mathrm{r})$

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathrm{r})}\left(E[n(\mathrm{r})] - E_F\left(\int d\mathrm{r}\ n(\mathrm{r}) - N\right)\right) = 0 \text{ bzw. } \frac{\delta E}{\delta n(\mathrm{r})} = E_F$$

erhält man dann

$$\frac{\delta}{\delta \psi_\nu^*(\mathrm{r})}\left(E[\psi_\nu^*, \psi_\nu] - \epsilon_\nu\left(\int d\mathrm{r}\ \psi_\nu^*(\mathrm{r})\psi_\nu(\mathrm{r}) - 1\right)\right) = 0 \tag{2.9}$$

wobei die Lagrangeparameter $\epsilon_\nu$ die Normierung der Wellenfunktionen $\psi_\nu$ garantieren. Dies führt auf die sogenannte Kohn–Sham Gleichung

$$(-\nabla^2 + V_{eff}[n(\mathrm{r})])\psi_\nu(\mathrm{r}) = \epsilon_\nu\psi_\nu(\mathrm{r}) \tag{2.10}$$

Die $\psi_\nu(\mathrm{r})$ gehorchen also einer schrödingerartigen Gleichung mit effektivem Potential, das gegeben ist durch

$$V_{eff}[n(\mathrm{r})] = V_{ext}(\mathrm{r}) + 2\int d\mathrm{r}'\ \frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathrm{r})]}{\delta n(\mathrm{r})} \tag{2.11}$$

wobei $\mu_{xc} := \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathrm{r})}$, das Austausch–Korrelations–Potential, noch näher zu bestimmen ist. Trotz des scheinbaren Einteilchencharakters ermöglichen die Kohn–Sham–Gleichungen im Prinzip eine exakte Berechnung der Grundzustandsdichte $n(\mathrm{r})$. Das Problem liegt aber in der notwendigen Näherung für $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$, da dieses Funktional nicht exakt bekannt ist. Die $\psi_\nu(\mathrm{r})$ und $\epsilon_\nu$ haben, wie schon kurz erwähnt, keine direkte physikalische Bedeutung, sondern dienen lediglich zur Bestimmung der Dichte $n(\mathrm{r})$. Das heißt, physikalische Größen erhalten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie nur dann auch physikalische Aussagekraft, wenn ihr Zusammenhang mit der Dichte bekannt ist. In Praxis werden die $\psi_\nu(\mathrm{r})$ häufig als Einteilchenwellenfunktionen im Sinne einer Slaterdeterminante für die Grundzustandswellenfunktion und die $\epsilon_\nu$ als Anregungsenergien eines Elektrons (im effektiven Feld der anderen) interpretiert. Die Kohn–Sham Gleichungen werden iterativ gelöst. Da das effektive Potential wieder von der Dichte abhängt, führt dies zu einem Selbstkonsistenzproblem. Mit einer Startdichte $n^1(\mathrm{r})$ wird $V_{eff}[n^1(\mathrm{r})]$ bestimmt und man erhält damit die erste Lösung $\psi_\nu^1(\mathrm{r})$. Mit $\psi_\nu^1(\mathrm{r})$ läßt sich eine neue Dichte $n^2(\mathrm{r})$ berechnen. Das Selbstkonsistenzproblem gilt als gelöst, wenn gilt:

$$n^m(\mathrm{r}) \cong n^{m+1}(\mathrm{r}) \tag{2.12}$$

### 2.1.4 Lokale Dichtenäherung

Ein zentraler Punkt der Dichtefunktionaltheorie ist das Auffinden von geeigneten Näherungen für das Austausch–Korrelations Energiefunktional $E_{xc}[n(\mathrm{r})]$.

Eine recht einfache, doch gute Ergebnisse liefernde Näherung ist die lokale Dichtenäherung. Hierbei werden die Ergebnisse von quantenmechanischen Vielteilchenrechnungen für ein wechselwirkendes homogenes Elektronengas zur Beschreibung von inhomogenen Systemen herangezogen.

homogenes System: $\quad E_{xc} = V \cdot n\ \epsilon_{xc}^{hom}(n) \qquad n = n(\mathrm{r}) = konst$

inhomogenes System : $\quad E_{xc}[n(\mathrm{r})] \cong \int d\mathrm{r}\, n(\mathrm{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathrm{r})) \qquad (2.13)$

$\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ ist hierbei die Energiefunktion des wechselwirkenden homogenen Elektronengases mit der Dichte $n$ und dem Volumen V. Es sind eine Reihe von recht

guten Näherungen für $\epsilon_{xc}^{hom}$ bekannt. Bei unseren Rechnungen haben wir das lokale Spindichtefunktional von v. Barth und Hedin [20] verwendet, welches im paramagnetischen Fall in das von Hedin und Lundquist [22] übergeht. Wir verwendeten dabei nicht die Parameter von Barth und Hedin sondern die von Moruzzi, Janak und Williams [23] vorgeschlagenen Werte.

Das Austausch–Korrelations–Potential $\mu_{xc}(\mathbf{r})$, welches über das effektive Potential in die Kohn–Sham Gleichung (2.10) eingeht, wird somit zu einem lokalen Potential.

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{d}{dn}\left(n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{hom} n(\mathbf{r})\right) \tag{2.14}$$

Die lokale Dichtenäherung liefert in vielen Fällen sehr gute Ergebnisse. Die Randbedingung, daß die Dichte langsam veränderlich sein muß, hat sich in der Praxis als unnötig erwiesen. Rechnungen mit verbesserten Gradientenentwicklungen liefern i.a. schlechtere Ergebnisse als die lokale Dichtenäherung selbst. Im allgemeinen sind die Ergebnisse der lokalen Dichtefunktionaltheorie umso besser je delokalisierter die Elektronen sind. Probleme gibt es daher vor allem bei lokalisierten Systemen, wo die Korrelation eine besondere Rolle spielt und nicht mehr pauschal durch eine mittlere–Feld–Näherung beschrieben werden kann.

## 2.2 KKR–Greensche Funktionsmethode

Bei den Rechnungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, handelt es sich ausschließlich um Rechnungen für Kristalle mit Punktdefekten. Übliche Bandstrukturrechnungen können zur Beschreibung solcher Defektsysteme aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie nicht angewendet werden. Die Greensche Funktionsmethode erlaubt eine sehr effektive Behandlung derartiger Probleme.

Der ursprüngliche KKR–Bandstrukturformalismus wurde von Korringa [1], Kohn und Rostocker [2] vorgestellt. Erweitert wurde dieser von Dupree [24], Beeby [25] und Holzwarth [26] auf Systeme mit lokalisierten Defekten. Sowohl Zeller und Dederichs [3] als auch Terakura [27] entwickelten die Methode zur Anwendung auf reale Systeme weiter.

Eine wesentliche Näherung ist die Annahme von radialsymmetrischen Potentialen (Muffin-tin, Atomic Sphere Potentiale). Es hat sich allerdings gezeigt, daß dies für viele Anwendungen, vor allem bei dicht gepackten Kristallstrukturen, keine kritische Näherung darstellt.

Kürzlich ist von Drittler et al. [5] eine erweiterte Greensche Funktionsmethode entwickelt worden, die das volle Zellpotential berücksichtigt und es erlaubt, Systeme zu behandeln, bei denen die anisotropen Beiträge wichtig werden. Eine glaubwürdige Berechnung der durch den Defekt entstehenden interatomaren Kräfte wäre ohne diese Weiterentwicklung nicht möglich gewesen.

### 2.2.1 Radialsymmetrisches Potential

Das Kristallpotential des idealen, also ungestörten Kristalls ist translationsinvariant. Es gilt für einen beliebigen Gittervektor $\mathbf{R}^n$

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}^n) \;=\; V(\mathbf{r})$$

Durch einen Defekt wird diese Symmetrie gebrochen.

Bei der Muffin–tin Näherung teilt man den Raum auf in sich berührende Muffin–tin Kugeln, die an den Atomlagen $\mathbf{R}^n$ zentriert sind, und in das restliche Zwischengittergebiet. Während man innerhalb der Muffin–tin Kugel sphärisch symmetrische Potentiale annimmt, ersetzt man im Zwischengittergebiet das Potential durch eine Konstante, dem Mittelwert des Potentials in diesem Bereich. Im allgemeinen wählt man den Energienullpunkt so, daß er mit dieser "Muffin–tin–zero Konstanten" übereinstimmt. Das Potential ist dann gegeben durch:

$$V(\mathbf{r}) \;=\; \begin{cases} \sum_n V_n(\mid \mathbf{r}-\mathbf{R}^n \mid) & \mid \mathbf{r}-\mathbf{R}^n \mid \leq R_{MT} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.15}$$

Eine dem Muffin–tin Konzept sehr ähnliche Näherung ist die 'Atomic Sphere Approximation' (ASA). Hierbei wird der Radius der Potentialkugeln so gewählt, daß das Kugelvolumen mit dem Volumen der Wigner– Seitz Kugel übereinstimmt.

Bei Defektproblemen liefern ASA–Rechnungen, trotz eines leichten Überlapps, aufgrund der größeren Raumausfüllung etwas bessere Ergebnisse als Muffin–tin Rechnungen. Dies kommt daher, weil die Muffin–tin– zero Konstante durch den

Wirtskristall bestimmt ist und nicht in der Nähe des Defektes adjustiert werden kann.

Aufgrund des drehinvarianten Potentials lassen sich Lösungen der Kohn–Sham Gleichung in einen Radialanteil $F_\ell^n(r,E)$ und einen Winkelanteil, dargestellt durch Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, aufspalten. Dabei ist $F_\ell^n(r,E)$ die Lösung einer radialen Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$-\frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(rF_\ell^n(r,E)\right) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - E\right] rF_\ell^n(r,E) = 0 \qquad (2.16)$$

Zu jeder Energie $E$, jedem Drehimpuls $\ell$ und jeder Spinrichtung existieren zwei linear unabhängige Lösungen, welche sich durch ihr Verhalten am Ursprung unterscheiden.

$$R_L^n(\mathbf{r},E) = R_\ell^n(r,E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad , \quad r \to 0 \qquad \sim r^\ell$$

reguläre Lösung

und

$$H_L^n(\mathbf{r},E) = H_\ell^n(r,E)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad , \quad r \to 0 \qquad \sim \frac{1}{r^{\ell+1}}$$

irreguläre Lösung

Für ein verschwindendes Potential ($V(r) = 0$) gilt

$$R_\ell(r,E) = j_\ell(\sqrt{E}r)$$
$$H_\ell(r,E) = h_\ell(\sqrt{E}r)$$

$h_\ell(\sqrt{E}r) = n_\ell(\sqrt{E}r) - ij_\ell(\sqrt{E}r)$ – sphärische Hankelfunktion

$j_\ell(\sqrt{E}r)$ – sphärische Besselfunktion

$n_\ell(\sqrt{E}r)$ – sphärische Neumannfunktion

Mit Hilfe der Greenschen Funktion $g(\mathbf{r},\mathbf{r}',E)$, welche die Lösung der Kohn–Sham Gleichung für den potentialfreien Raum darstellt

$$(\nabla^2 + E)g(\mathbf{r},\mathbf{r}',E) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (2.17)$$

läßt sich die Differentialgleichung der $\psi_\nu(\mathbf{r})$ auch als eine Integralgleichung, der Lippmann–Schwinger Gleichung, schreiben.

$$\psi_\nu(\mathbf{r},E) = e^{i\mathbf{kr}} + \int d\mathbf{r}'\, g(\mathbf{r},\mathbf{r}';E)V(r')\psi_\nu(\mathbf{r}',E)$$
$$|\,\mathbf{k}\,| = \sqrt{E} \qquad (2.18)$$

Dabei wird die einfallende ebene Welle $e^{i\mathbf{kr}}$ am Potential $V(r)$ gestreut.

Mit den bekannten Drehimpulsentwicklungen für die einfallende ebene Welle und der freien Greenschen Funktion

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{kr}} &= \sum_L 4\pi i^\ell j_\ell(r\sqrt{E})Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \\ g(\mathbf{r},\mathbf{r}';E) &= -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{i\sqrt{E}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} \qquad r_< = \mathrm{Min}\{r,r'\} \\ &= \sum_L \sqrt{E} j_\ell(\sqrt{E}r_<)h_\ell(\sqrt{E}r_>)Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \qquad r_> = \mathrm{Max}\{r,r'\} \\ &= \sum_L g_\ell(r,r';E)Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \psi_\nu(\mathbf{r},E) &= \sum_L 4\pi i^\ell F_\ell^n(r,E)Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \\ &= \sum_L 4\pi i^\ell F_L^n(\mathbf{r},E)Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \end{aligned}$$

erhält man die radiale Lippmann-Schwinger Gleichung für die reguläre Lösung

$$R_\ell^n(r,E) = j_\ell(r,E) + \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' g_\ell(r,r';E)V^n(r')R_\ell^n(r',E) \tag{2.19}$$

und analog für die irreguläre Lösung

$$H_\ell^n(r,E) = \tilde{H}_\ell^n(r,E) + \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' g_\ell(r,r';E)V^n(r')H_\ell^n(r',E) \tag{2.20}$$

wobei

$$\tilde{H}_\ell^n(r,E) = h_\ell(r,E)\left(1-\sqrt{E}\int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' g_\ell(r,r';E)V^n(r')H_\ell^n(r',E)\right)$$

so gewählt wird, daß

$$H_\ell^n(r,E) \sim \frac{1}{r^{\ell+1}} \qquad r \to 0$$

und

$$H_\ell^n(r,E) = h_\ell(r\sqrt{E}) \qquad r \geq R_{WS}$$

gewährleistet ist.

Aus der Integralgleichung (2.19) für $R_\ell^n(r,E)$ folgt für $r \geq R_{WS}$

$$R_\ell^n(r,E) = j_\ell(\sqrt{E}r) + \sqrt{E}t_\ell^n(E)h_\ell(\sqrt{E}r) \tag{2.21}$$

wobei die $t$–Matrix definiert ist als

$$t_{LL'}(E) := < j_\ell Y_L \mid V \mid R_{L'} > \; = \delta_{LL'} < j_\ell \mid V \mid R_\ell > \\ = \delta_{LL'} t_\ell(E) \tag{2.22}$$

in Ortsdarstellung

$$t_\ell(E) = \int_0^{R_{WS}} r^2 dr j_\ell(\sqrt{E} r) V(r) R_\ell(r, E)$$

d.h., die $t$–Matrix für ein radialsymmetrisches Potential beinhaltet in $L$–Darstellung nur Diagonalelemente.

Analog zur Entwicklung der Greenschen Funktion für den potentialfreien Raum $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ läßt sich die Greensche Funktion $G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ für ein sphärisches Potential $V(r)$ entwickeln

$$G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \;=\; \sqrt{E} \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) R_\ell(r_<, E) H_\ell(r_>, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \tag{2.23}$$

wobei

$$(-\nabla^2 + V(r) - E) G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

gilt. $G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ beschreibt die Ausbreitung von Teilchen der Energie $E$ im Raum mit Potential $V(r)$, welche durch eine stationäre Quelle am Ort $\mathbf{r}'$ erzeugt werden.

Für ein System von Streupotentialen $V^n(r)$ (2.15) erhält man für die Entwicklung der Greenschen Funktion nach den oben abgeleiteten Radialfunktionen in zellzentrierten Koordinaten [28]

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{R}^n \;,\; \mathbf{r}' \to \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'} \qquad r, r' < R_{WS}$$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'}; E) \;&=\; \delta_{nn'} \sqrt{E} \sum_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) R_\ell^n(r_<, E) H_\ell^n(r_>, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \\ &+ \sum_{LL'} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) R_\ell^n(r, E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{\ell'}^{n'}(r', E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \\ &= \delta_{nn'} G_s^n(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + \sum_{LL'} R_L^n(\mathbf{r}, E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{L'}^{n'}(r', E) \end{aligned} \tag{2.24}$$

Die Greensche Funktion läßt sich also in zwei Beiträge aufspalten:

- Der erste Term beschreibt die Streuung an einem einzelnen Streupotential im ansonsten freien Raum.Dieser berücksichtigt den Quellterm $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ in der Schrödingergleichung durch die irreguläre Funktion $H_\ell^n(r,E)$.
- Der zweite Term beschreibt die Vielfachstreuung der Elektronen (Rückstreuung). Er ist quellfrei und enthält daher nur die regulären Einzelstreulösungen $R_L^n(\mathbf{r},E)$ der Kohn–Sham Gleichungen für eine ebene Welle $j_\ell(\sqrt{E}r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ am Potential $V^n(r)$. Die gesamte Information der Vielfachstreuung liegt in den Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{nn'}(E)$, der strukturellen Greenschen Funktion, welcher deshalb auch besonders große Bedeutung zukommt, und auf deren Berechnung wir uns im folgenden konzentrieren.

Bis jetzt sind alle Ausführungen sowohl für den Idealkristall als auch für den defektbehafteten Kristall gültig. Doch im weiteren werden wir die Greensche Funktion des Idealkristalls $\overset{\circ}{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';E)$ von der des mit einem einzelnem Defekt gestörten, aber sonst idealen Kristall $G(\mathbf{r},\mathbf{r}';E)$ unterscheiden. Beide sind über die Dysongleichung miteinander verknüpft.

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}';E) = \overset{\circ}{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}';E) + \int d\mathbf{r}''\, \overset{\circ}{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}'';E)\Delta V(\mathbf{r}'')G(\mathbf{r}'',\mathbf{r}';E) \qquad (2.25)$$

Dabei beschreibt $\Delta V(\mathbf{r})$ die Potentialstörung durch das Fremdatom. Für den Defektkristall gilt

$$V(\mathbf{r}) = \overset{\circ}{V}(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r})$$

Aus der Gleichung (2.25) werden die Vorteile der KKR–Greenschen Funktionsmethode unmittelbar deutlich. Die Integration erstreckt sich nur über das Gebiet der Potentialstörung $\Delta V(\mathbf{r})$. Diese Störung wird in Metallen kurzreichweitig abgeschirmt, und so ist nur in der Nähe des Störatoms die Störung $\Delta V(\mathbf{r})$ deutlich von Null verschieden. Außerdem werden sämtliche Bandstruktureffekte des Wirtskristalls mit $\overset{\circ}{G}(\mathbf{r},\mathbf{r}',E)$ berücksichtigt. Die Störung durch einen Defekt im sonst unendlich idealen Kristall wird so exakt beschrieben. Bei Clusterrechnungen, wo der Wirtskristall durch eine begrenzte Anzahl von Atomen in der Defektumgebung simuliert wird, treten Einbettungsprobleme auf, da bei kleinen Clustern fast alle Wirtsatome an der Oberfläche des Clusters liegen. Dieses Einbettungsproblem wird durch die Einführung der Greenschen Funktion des idealen Kirstalls exakt gelöst. Ähnliche Nachteile wie bei Clusterrechnungen gibt es bei der Superzellmethode, wo die Defektstruktur periodisch wiederholt wird und störende

Wechselwirkungen zwischen den Defekten entstehen. Ein weiterer Vorteil im Vergleich zu diesen Methoden ist die Beschränkung des Selbstkonsistenzproblems auf die Defektpotentiale. Es müssen also nicht nach jeder Iteration alle Potentiale neu berechnet werden.

Setzt man die Entwicklung der gestörten und ungestörten Greenschen Funktion (2.24) in die Dyson Gleichung (2.25) ein, so erhält man nach einigen Umformungen einen Zusammenhang zwischen den strukturellen Greenschen Funktionen [4].

$$G^{nn'}_{LL'}(E) = \overset{\circ}{G}{}^{nn'}_{LL'}(E) + \sum_{L''n''} \overset{\circ}{G}{}^{nn''}_{LL''}(E)\Delta t^{n''}_{\ell''}(E) G^{n''n'}_{L''L'}(E) \tag{2.26}$$

mit

$$\Delta t^n_\ell(E) = t^n_\ell(E) - \overset{\circ}{t}{}^n_\ell(E)$$

Die Bestimmung der Greenschen Funktion des Defektproblems wird somit in mehrere Schritte aufgeteilt:

- Ermittlung von $G^n_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ durch Lösung der radialen Kohn–Sham Gleichungen zu allen Einzelstreupotentialen $V_n(\mid \mathbf{r} - \mathbf{R}^n \mid)$.
- Berechnung der strukturellen Greenschen Funktion $\overset{\circ}{G}{}^{nn'}_{LL'}(E)$ des Wirtskristalls.
- Lösen der Dyson Gleichung (2.26).

Die strukturelle Greensche Funktion des Wirtskristalls, welche die gesamte Information der Kristallstruktur enthält, muß hier einmal für jeden Gittertyp bestimmt werden. Die Berechnung $\overset{\circ}{G}{}^{nn'}_{LL'}(E)$ kann so vom Selbstkonsistenzprozeß für den Defekt entkoppelt werden. Sie wird mit Hilfe eines KKR–Bandstrukturprogramms berechnet. Der Imaginärteil wird über eine Brillouinzonen–Integration bestimmt, und der Realteil ergibt sich dann mit der Kramers–Kronig Relation. Für nähere Einzelheiten zu diesem Verfahren und dabei auftretende Probleme siehe [29].

### 2.2.2 Volles Zellpotential

Im folgenden wird das Kristallpotential dargestellt als Summe von Zellpotentialen, welche nicht mehr als radialsymmetrisch angenommen werden, sondern

innerhalb der Wigner–Seitz Zellen anisotrope Beiträge berücksichtigen. Der ganze Raum ist dann durch nicht überlappende Zellpotentiale aufgefüllt. Analog zu (2.24) läßt sich die Greensche Funktion nach Eigenlösungen entwickeln [30].

$$G(\mathbf{r}+\mathbf{R}^n,\mathbf{r}'+\mathbf{R}^{n'};E) = \sqrt{E}\delta_{nn'}\sum_L H_L^n(\mathbf{r}_>;E)R_L^n(\mathbf{r}_<;E) + \sum_{LL'} R_L^n(\mathbf{r};E)G_{LL'}^{nn'}(E)R_{L'}^{n'}(\mathbf{r}';E) \tag{2.27}$$

Im vorangegangenen Kapitel haben wir gesehen, daß für ein sphärisch symmetrisches Potential, die Eigenlösungen sich als Produkt einer Radialfunktion mit einer Kugelfunktion darstellen lassen.

Im Fall des vollen Zellpotentials ist die Berechnung der Wellenfunktionen durch das Lösen von gekoppelten Radialgleichungen wesentlich schwieriger. Analog zu (2.19) läßt sich $R_L(\mathbf{r},E)$ als Lösung der Lippmann–Schwinger Gleichung für eine einfallende Welle $j_\ell\ (\sqrt{E}r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ darstellen als

$$R_L(\mathbf{r},E) = j_\ell(\sqrt{E}r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + \int d\mathbf{r}' g(\mathbf{r},\mathbf{r}',E)V(\mathbf{r}')R_L(\mathbf{r}',E) \tag{2.28}$$

Entwickelt man alle Größen in (2.28) nach Drehimpulsen $L'$:

$$V(\mathbf{r}') = \sum_{L'} V_{L'}(r)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$V_{L'L''}(r) = \sum_L C_{L'L''L}V_L(r)$$

mit den Gaunt Koeffizienten $C_{LL'L''} := C_{\ell\ell'\ell''}^{mm'm''}$

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\hat{\mathbf{r}})Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}})$$

und $R_L(\mathbf{r},E) = \sum_{L'} R_{L'L}(r,E)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})$, so ergibt sich für jedes $L$

$$R_{L'L}(r,E) = j_\ell(\sqrt{E}r)\delta_{LL'} + \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' g_{\ell'}(\mathbf{r},\mathbf{r}';E)\sum_{L''} V_{L'L''}(r')R_{L''L}(r',E)$$

Für das folgende ist es zweckmäßig, das Potential $V(\mathbf{r})$ in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufzuspalten. So erhält man

$$V(\mathbf{r}) = V_o(r) + \sum_{L\neq 0} V_L(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = V_o(r) + \Delta V(\mathbf{r})$$

$$\Delta V_{L'L''}(r) = \sum_{L\neq 0} C_{L'L''L}V_L(r)$$

Die Lösungen zum sphärisch symmetrischen Potential lassen sich, wie in Kapitel 2.2.1 besprochen, leicht berechnen.

$$R_{L'L}(r,E) = R^o_{\ell'}(r,E)\delta_{L'L} \qquad \text{für} \quad V(\mathrm{r}) = V_o(r)$$

So läßt sich in Anlehnung an (2.28) eine modifizierte radiale Lippmann–Schwinger Gleichung für die reguläre Lösung formulieren

$$R_{L'L}(r,E) = R^o_{\ell'}(r,E)\delta_{L'L} + \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' G^o_{\ell'}(r,r';E) \sum_{L''} \Delta V_{L'L''}(r') R_{L''L}(r',E) \tag{2.29}$$

$G^o_{\ell'}(r,r';E)$ ist dabei die radiale Greensche Funktion zum radialsymmetrischen Potential $V(r)$.

Für die irreguläre Lösung ergibt sich entsprechend

$$\begin{aligned} H_{L'L}(r,E) = H^o_{\ell'}(r,E)\ \Big(\delta_{LL'} - \sqrt{E}\int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' R^o_{\ell'}(r',E) \sum_{L''} \Delta V_{L'L''}(r') H_{L''L}(r',E)\ \Big) \\ + \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' G^o_{\ell'}(r,r';E) \sum_{L''} \Delta V_{L'L''}(r') H_{L''L}(r',E) \end{aligned} \tag{2.30}$$

wobei die Randbedingung

$$H_{L'L}(r,E) = H^o_{\ell'}(r,E)\delta_{LL'} = h_{\ell'}(\sqrt{E}r)\delta_{LL'} \quad \text{für} \quad r \geq R_{WS}$$

erfüllt wird.

Gelöst werden die Gleichungen (2.29) und (2.30) iterativ, wobei $R_{LL'}(r,E)$ und $H_{L'L}(r,E)$ nach Potenzen von $\Delta V(\mathrm{r})$ in eine Bornsche Reihe entwickelt werden

$$R_{LL'}(r,E) = \overset{0}{R}_{LL'}(r,E) + \overset{1}{R}_{LL'}(r,E) + \overset{2}{R}_{LL'}(r,E) + \ldots$$

mit $\overset{0}{R}_{LL'}(r,E) = R^o_{\ell}(r,E)\delta_{LL'}$ und

$$\overset{1}{R}_{LL'}(r,E) = \int r'^2 dr' G^o_{\ell}(r,r';E) \sum_{L''} \Delta V_{LL''}(r) R^o_{\ell''}(r',E)\delta_{LL''}$$

usw.

Für die Berechnung der Leerstellenbildungsenergie reicht die zweite Bornsche Näherung für das Potential aus, außerdem liefert $\Delta V_{LL'}(r_c)$ nur für $r_c > \frac{1}{2}R_{MT}$ deutlich von Null verschiedene Beiträge und für $r_c < \frac{1}{2}R_{MT}$ ist das Potential

nahezu radialsymmetrisch, daher sind die Radialgleichungen (2.29), (2.30) nur für relativ wenige Meshpunkte zu lösen [5]. Bei der Berechnung von Kräften ist die dritte Bornsche Näherung für das Potential erforderlich, und die anisotropen Beiträge sind bis zu einem Radius von $r_c \approx \frac{1}{20} R_{MT}$ zu berücksichtigen (s. Kap. 4.3.3).

Für die strukturelle Greensche Funktion $G^{nn}_{LL'}(E)$ erhalten wir in Anlehnung an Gleichung (2.26)

$$G^{nn'}_{LL'}(E) = \overset{\circ}{G}{}^{nn'}_{LL'}(E) + \sum_{n''L''L'''} \overset{\circ}{G}{}^{nn''}_{LL''}(E) \Delta t^{n''}_{L''L'''}(E) G^{n''n'}_{L'''L'}(E) \tag{2.31}$$

wobei $\Delta t^n_{LL'}(E) = t^n_{LL'}(E) - \overset{\circ}{t}{}^n_{LL'}(E)$ und

$$\begin{aligned} t^n_{LL'}(E) &= \int d\mathrm{r} j_\ell(\sqrt{E}r) Y_L(\mathrm{r}) V^n(\mathrm{r}) R^n_{L'}(\mathrm{r}, E) \\ &= \int r^2 dr j_\ell(\sqrt{E}r) \sum_{L''} V^n_{LL''}(r) R_{L''L'}(r, E) \end{aligned}$$

Auch dies läßt sich wieder in richtungsabhängige und –unabhängige Beiträge aufspalten.

$$t^n_{LL'}(E) = t^o_\ell(E)\delta_{LL'} + \Delta t^n_{LL'}(E)$$

Das heißt, daß sich die Streuung am vollen Zellpotential durch das Auftreten von Nichtdiagonalelementen in der t–Matrix niederschlägt (vergl. (2.22)). Der Formalismus zur Beschreibung der Vielfachstreuung ändert sich daher praktisch nicht.

### 2.2.3 Spektraldarstellung der Greenschen Funktion

Eine zentrale Größe zur Beschreibung von Defektsystemen ist die orts- und energieabhängige Dichte $n(\mathrm{r}, E)$ der Elektronen

$$n(\mathrm{r}, E) = 2 \sum_\nu \mid \psi_\nu(\mathrm{r}) \mid^2 \delta(E - E_\nu) \tag{2.32}$$

wobei $E_\nu$ und $\psi_\nu(\mathrm{r})$ Eigenwert und Eigenfunktion zum Hamiltonoperator H sind. (Faktor 2 wird bedingt durch die Summation über beide Spinrichtungen $\pm$).

Durch entsprechende Integration von (2.32) läßt sich zum einen die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ und zum anderen die zugehörige Zustandsdichte $n(E)$ angeben.

$$n(\mathbf{r}) = 2\sum_{\nu} \mid \psi_\nu(\mathbf{r}) \mid^2 = \int_{-\infty}^{E_F} dE\; n(\mathbf{r}, E) \tag{2.33}$$

$$n(E) = 2\sum_{\nu} \delta(E - E_\nu) = \int d\mathbf{r}\; n(\mathbf{r}, E) \tag{2.34}$$

Für die lokal gerichtete Zustandsdichte folgt aus (2.34) durch Integration über ein Volumen $V$

$$n_{LDOS}(E) = 2\sum_{\nu} \delta(E - E_\nu) \cdot \int_V d\mathbf{r} \mid \psi_\nu(\mathbf{r}) \mid^2 = \int_V d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, E) \tag{2.35}$$

(LDOS - local density of states in volume $V$)

Es läßt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen $n(\mathbf{r}, E)$ und der Greenschen Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ des Systems herstellen, über den der Dichtefunktionalformalismus mit der Greenschen Funktionsmethode verknüpft wird. Die Greensche Funktion in Ortsdarstellung $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ läßt sich mit Hilfe der Einteilchenwellenfunktionen der Kohn–Sham–Gleichung schreiben als:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) = \sum_{\nu} \frac{\psi_\nu(\mathbf{r})\psi_\nu^*(\mathbf{r}')}{E + i\epsilon - E_\nu} \qquad \epsilon \to +0$$

Diese sogenannte Spektraldarstellung der Greenschen Funktion läßt sich mit Hilfe der Dirac–Identität

$$\lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = P(\frac{1}{x}) - i\pi\delta(x) \qquad \text{P–Hauptwert}$$

aufspalten, so daß gilt

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\nu} \psi_\nu(\mathbf{r})\psi_\nu^*(\mathbf{r}')(P\left(\frac{1}{E - E_\nu}\right) - i\pi\delta(E - E_\nu)$$

und somit

$$Im\, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) = -\pi \sum_{\nu} \mid \psi_\nu(\mathbf{r}) \mid^2 \delta(E - E_\nu) \tag{2.36}$$

Durch Vergleich von (2.36) mit (2.33) sieht man sofort, daß sich $n(\mathbf{r}, E)$ als Imaginärteil der Diagonalelemente der Greenschen Funktion ausdrücken läßt.

$$n(\mathbf{r}, E) = -\frac{2}{\pi} Im G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \tag{2.37}$$

In unseren Rechnungen spalten wir die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ in Beiträge der Rumpf- und Valenzelektronen auf.

Die Rumpf- (Core-) Zustände liegen energetisch weit unterhalb des Valenzbandes, so daß die Coreelektronen stark um den Atomkern lokalisiert sind. Aufgrund des geringen Überlapps der Corewellenfunktion verschiedener Atome kann die Rückstreuung vernachlässigt werden. Die Coreladungsdichte wird daher über eine atomare Rechnung bestimmt. Die Bestimmung der Greenschen Funktion über den oben abgeleiteten Zusammenhang wird daher nur für die Valenzelektronen durchgeführt [31].

$$n(\mathbf{r}) = n_C(\mathbf{r}) + n_V(\mathbf{r}) = \sum_{\nu_{core}} \mid \psi_\nu(\mathbf{r}) \mid^2 - \frac{2}{\pi} \int_{E_V}^{E_F} dE\, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \tag{2.38}$$

Damit bleibt eine Energieintegration zur Bestimmung der Valenzladungsdichte über das Valenzband. Durch die Verallgemeinerung auf eine möglicherweise auftretende Spinpolarisation erhalten wir natürlich zwei Potentiale $V_+^n(\mathbf{r})$ für spin up und $V_-^n(\mathbf{r})$ für spin down. Auch Größen wie die Ladungsdichte $n_\pm(\mathbf{r})$ und Greensche Funktion $G_\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ werden spinabhängig.

### 2.2.4 Technisches zur Anwendung der Methode

Der in den beiden ersten Kapiteln (2.1, 2.2) vorgestellte Formalismus bedeutet einen enormen Rechenaufwand. Zu realisieren sind diese Rechnungen zum einen mit der entsprechenden Grundausrüstung, d.h. Rechenkapazität, welche durch das Forschungszentrum Jülich gegeben ist, aber zum anderen auch durch ein systematisches Reduzieren des Rechenumfangs durch geeignete Methoden.

Bei unseren Rechnungen greifen wir dabei u.a. auf folgendes zurück:

- Gruppentheoretische Methoden
- Komplexe Energieintegration
- Broyden Iterationsverfahren.

Diese drei Verfahren werden im folgenden kurz skizziert. Nur mit ihrer Hilfe sind die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen überhaupt durchführbar gewesen. Wir stellen Ergebnisse vor, bei denen immerhin gestörte Cluster mit 99

Atomen behandelt werden, d.h., für ein fcc–Gitter wie bei Kupfer, Nickel und Palladium berücksichtigen wir außer dem Defekt sieben weitere gestörte Nachbarschalen um den Defekt. Nach (2.31) erhält man die gestörte Greensche Funktion durch das Lösen der Dyson–Gleichung

$$\underline{\underline{G}}(E) = \overset{\circ}{\underline{\underline{G}}}(E)\left(\underline{\underline{I}} - \overset{\circ}{\underline{\underline{G}}}(E)\Delta\underline{\underline{t}}(E)\right)^{-1} \tag{2.39}$$

Neben der Berücksichtigung einer begrenzten Anzahl von gestörten Atomen wird auch die Drehimpulsentwicklung bei einem Wert lmax abgebrochen.

Wir haben die meisten Rechnungen für lmax = 3 durchgeführt, obwohl auch der Einfluß der Drehimpulsentwicklung, durch Rechnungen für lmax = 4, überprüft wurde.

Das heißt zur Berechnung von (2.39) müssen für jeden Energiepunkt Matrizen der Dimensionen

$$\begin{array}{lll} 2475 \times 2475 & \text{für} & lmax = 4 \\ 1584 \times 1584 & \text{für} & lmax = 3 \end{array}$$

invertiert werden.

Braspenning hat ein Symmetrisierungsprogramm entwickelt, welches die Matrizen blockdiagonalisiert, und so den Rechenaufwand durch die Invertierung von Blockmatrizen niedrigeren Ranges verringert [4, 32]. Die Dimension der größten zu invertierenden Matrizen wird dadurch auf 114 × 114 für lmax = 3 reduziert. Die komplexe Energieintegration zur Berechnung der Valenzdichte $n_V(\mathbf{r})$ (2.38) reduziert ebenfalls den Rechenaufwand ganz erheblich.

Aufgrund der starken Strukturierung der Greenschen Funktion für d– und f–Elektronen wären brauchbare Dichten nur für eine große Anzahl von Energiestützpunkten zu erhalten und die Dyson–Gleichung müßte für die entsprechende Anzahl von Energiepunkten in jeder Iteration gelöst werden.

Auf einen Vorschlag von König [33] und Dreysse und Riediger [34] zurückgehend wird die Greensche Funktion durch ein Konturintegral in der komplexen Energieebene berechnet.

$$n_V(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\pi}\oint dz G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z)$$

Die Kontur startet unterhalb der Valenzzustände auf der reellen Achse. Sie verläuft in der komplexen Halbebene mit $Im\ z > 0$ und endet wieder bei $E_F$ auf der reellen Achse. Aufgrund der analytischen Eigenschaften von $G(\mathrm{r}, \mathrm{r}'; z)$ hat diese fernab der reellen Achse kaum Struktur und so ist eine drastische Reduzierung der erforderlichen Stützstellen für eine zuverlässige Integration gewährleistet. In den vorgestellten Rechnungen werden 64 komplexe Energiepunkte verwendet, wobei ein Drittel in der Nähe der Fermienergie liegt. Nähere Einzelheiten sind in der Dissertation von Deutz zu finden [29].

Die Kohn-Sham Gleichungen werden für jeden Energiepunkt und jedes Potential iterativ gelöst (2.1.3). Daher ist die ganze Prozedur in jeder Iteration zu wiederholen und das Auffinden von schnell konvergierenden Iterationsverfahren von größter Bedeutung. In unseren Rechnungen wird ausschließlich das sogenannte Broyden-Verfahren verwendet [35], das sich durch eine schnelle Konvergenz und gute Stabilität auszeichnet.

## 2.3 Berechnung des effektiven Potentials

Eine wichtige Größe, die in die später abgeleitete Kraftformel eingeht, ist das effektive Potential, dessen Berechnung wir in diesem Kapitel etwas näher vorstellen möchten.

Nach (2.7) erhält man für die elektrostatische Energie ohne weitere äußere Felder (bis auf den Beitrag der Atomkerne)

$$\begin{aligned} U[n(\mathrm{r})] = & \int d\mathrm{r} d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} - 2 \sum_n Z^n \int d\mathrm{r} \frac{n(\mathrm{r})}{\mid \mathrm{R}^n - \mathrm{r} \mid} \\ & + \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{Z^n Z^{n'}}{\mid \mathrm{R}^n - \mathrm{R}^{n'} \mid} \end{aligned} \tag{2.40}$$

Das effektive Potential geht demnach in die Kohn-Sham Gleichung wie folgt ein:

$$V_{eff}(\mathrm{r}) = 2 \int d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r}')}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} - 2 \sum_n \frac{Z^n}{\mid \mathrm{R}^n - \mathrm{r} \mid} + \mu_{xc}(\mathrm{r}) \tag{2.41}$$

### 2.3.1 Exakte Zellintegration

Das Ersetzen von Integralen über Wigner–Seitz Zellen durch Integrale über Wigner–Seitz Kugeln führt zu systematischen und schwer abschätzbaren Fehlern, da man in den Überlappbereichen den Integranden doppelt zählt, während man die Beiträge von den nicht überstrichenen Bereichen vernachlässigt.

Bei Gesamtenergierechnungen hat sich die exakte Zellintegration als eine wichtige Verbesserung der bis dahin erzielten Ergebnisse herausgestellt [36]. Auch bei der Berechnung von interatomaren Kräften geht die Form der Elementarzelle als Berandung des Integrationsgebietes ein. So sind die vorgestellten Rechnungen mit einer exakter Zellintegration durchgeführt worden.

Man bedient sich hierbei der sogenannten Formfunktion der Wigner–Seitz–Zelle

$$\Theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \epsilon \Omega_{WS} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und kann damit ein Integral einer Funktion $f^n(\mathbf{r})$ über die Wigner–Seitz Zelle $\Omega_{WS}$ in folgender Form schreiben

$$\int_{\Omega_{WS}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r})$$

Dabei ist $V$ als Integrationsgebiet beliebig, mit der Einschränkung, daß es die Zelle vollständig enthalten muß. Mit der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen

$$\Theta(\mathbf{r}) = \sum_L \Theta_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$$
$$f(\mathbf{r}) = \sum_L f_L(r) Y_L(\mathbf{r})$$

läßt sich das Integral in folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_{WS}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) &= \sum_L \int_0^{R_C} dr\, r^2\, \Theta_L(r) f_L(r) \\ &= \int_{\Omega(R_{MT})} dr\, f(\mathbf{r}) + \sum_L \int_{R_{MT}}^{R_C} r^2\, dr\, f_L(r)\, \Theta_L(r) \end{aligned} \tag{2.42}$$

$R_{MT}$ ist dabei der Radius der einbeschriebenen Kugel mit Volumen $\Omega(R_{MT})$ .

Der Satz aller Formfunktionen $\Theta_L(r)$, der die Zelle vollständig beschreibt, ist von Andersen et al. [37] eingeführt worden. Dieser läßt sich zuverlässig berechnen [38] und braucht nur einmal für jedes kubische System (fcc, bcc) bestimmt zu werden, da er mit der Gitterkonstanten des jeweiligen Kristalls skaliert.

Ein Problem bei der Berechnung dieser Integrale könnte die schlechte $L$–Konvergenz der Drehimpulsentwicklung der $\Theta_L(r)$ sein. Falls jedoch $f_L(r)$ eine Funktion mit guter $L$–Konvergenz ist, die z.B. keine Unstetigkeiten am Zellrand aufweist, dann wird die $L$–Konvergenz von (2.42) durch die Funktion $f_L(r)$ bestimmt. So bricht z. B. für die Dichte $n(\mathbf{r})$ oder für das Coulombpotential $V_C(\mathbf{r})$ die Drehimpulsentwicklung bei 2lmax ab, wenn lmax den maximalen Drehimpuls bei der Entwicklung der Wellenfunktion und der Greenschen Funktion darstellt. Für lmax = 3 oder 4 werden daher bei solchen Integralen nur Formfunktionen $\Theta_{L'}(r)$ bis l'max = 6 oder 8 benötigt. Bei der Berechnung der potentiellen Energiebeiträge muß man entsprechend Formfunktionen bis zu l'max = 4 · lmax mitnehmen, da diese Ausdrücke Produkte der Form $n(\mathbf{r})\,V_C(\mathbf{r})$, usw. enthalten.

### 2.3.2 Berechnung des Coulombpotentials

Häufig wird das Coulombpotential $V_C(\mathbf{r})$ vom verallgemeinerten Madelungpotential $V_M(\mathbf{R}^n)$, als Coulombpotential am Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ ohne Selbstwechselwirkung, unterschieden.

$$V_C(\mathbf{r}) := 2\int d\mathbf{r}'\,\frac{n(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r}-\mathbf{r}' \mid} - 2\sum_{n'}\frac{Z^{n'}}{\mid \mathbf{r}-\mathbf{R}^{n'} \mid} \tag{2.43}$$

$$V_M(\mathbf{R}^n) := 2\int d\mathbf{r}'\,\frac{n(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{R}^n-\mathbf{r}' \mid} - 2\sum_{n'\neq n}\frac{Z^{n'}}{\mid \mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'} \mid} \tag{2.44}$$

Die Ableitung des Madelungpotentials wird später für die Berechnung der Hellmann–Feynman Kraft benötigt.

Das Coulombpotential wird in jeder Iteration aus der Dichte $n(\mathbf{r})$ berechnet und geht in das effektive Potential der nächsten Iteration ein. Es ist mit der Dichte über die Poisson Gleichung verknüpft. Deren Lösung lautet in zellzentrierten Koordinaten nach (2.43)

$$V_C^n(\mathbf{r}) = 2\sum_{n'}\int_{\Omega^{n'}} d\mathbf{r}'\,\frac{n^{n'}(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r}+\mathbf{R}^n-\mathbf{r}'-\mathbf{R}^{n'} \mid} - 2\sum_{n'}\frac{Z^{n'}}{\mid \mathbf{r}+\mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'} \mid} \tag{2.45}$$

Die Dichte $n^{n'}(\mathbf{r})$ der Zelle $n'$ und das Coulombpotential werden im weiteren nach

Kugelflächenfunktionen entwickelt.

$$n^n(\mathbf{r}) = \sum_L n_L^n(r)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}})$$
$$V_C^n(\mathbf{r}) = \sum_L V_L^n(r)\, Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \tag{2.46}$$

Für die Entwicklungen der Nenner im Coulombpotential gilt

$$\frac{1}{|\,\mathbf{r}+\mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'}\,|} = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{für } n=n' \\ \sum_L B_L^{nn'}(-r)^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.47}$$

$$\frac{1}{|\,\mathbf{r}+\mathbf{R}^n-\mathbf{r}'-\mathbf{R}^{n'}\,|} = \begin{cases} 4\pi \sum_L \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\mathbf{r}') & \text{für } n=n' \\ \sum_{L,L'} (-r)^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) A_{LL'}^{nn'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') r'^{\ell'} & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.48}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $B_L^{nn'}$ sind gegeben durch [39]

$$B_L^{nn'} = \frac{4\pi}{(2\ell+1)\,|\,\mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'}\,|^{\ell+1}}\, Y_L(\hat{\mathbf{S}}) \qquad \hat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'}}$$

und $A_{LL'}^{nn'}$ aus der Entwicklung der freien Greenschen Funktion für $E \longrightarrow 0$ nach [29]

$$A_{LL'}^{nn'} = \frac{(4\pi)^2}{(2\ell+1)!!(2\ell'+1)!!} \sum_{L''} \delta_{\ell+\ell',\ell''} C_{LL'L''} \frac{(2\ell''-1)!!}{|\,\mathbf{R}^n-\mathbf{R}^{n'}\,|^{\ell''+1}}\, Y_{L''}(\hat{\mathbf{S}})$$

Um eine bessere numerische Genauigkeit bei der Potentialberechnung zu erzielen, wird der im Zentrum der Zelle divergente Kernbeitrag abgespaltet. Daher werden alle Potentiale durch Hilfsgrößen $\tilde{V}(\mathbf{r})$ ausgedrückt [40].

$$\tilde{V}^n(\mathbf{r}) = V^n(\mathbf{r}) + \frac{2Z^n}{r} \tag{2.49}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $V_L^n(r)$ lassen sich nach Intra- und Interzellbeiträgen ($n=n'$ bzw. $n \neq n'$) aufspalten. Es gilt

$$\tilde{V}_L^n(r) = \tilde{V}_{intra,L}^n(r) + \tilde{V}_{inter,L}^n(r) \tag{2.50}$$

Setzt man die Gleichungen (2.47) bis (2.50) in (2.46) ein und führt die auftretenden Integrationen als exakte Zellintegrationen, wie in 2.3.1 vorgestellt, durch, so erhält

man schließlich für die beiden Beiträge

$$\begin{aligned}\tilde{V}^{n}_{inter,L} &= 2(-r)^{\ell} \sum_{n\neq n'} \Big[-Z^{n'} B^{nn'}_{L} + \\ &\sum_{L'} A^{nn'}_{LL'} \Big( \int_0^{R_{MT}} dr'\, r'^{\ell'+2}\, n^{n'}_{L'}(r') + \\ &\sum_{L''L'''} C_{L'L''L'''} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr'\, r'^{\ell'+2} n^{n'}_{L''}(r') \Theta_{L'''}(r') \Big) \Big] \qquad (2.51)\end{aligned}$$

für $0 \leq r \leq R_{MT}$

$$\begin{aligned}\tilde{V}^{n}_{intra,L} &= \frac{8\pi}{2\ell+1} \Bigg[ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_o^r dr' r'^{\ell+2} n^{n}_{L}(r') + r^{\ell} \int_r^{R_{MT}} dr' r'^{-\ell+1} n^{n}_{L}(r') + \\ &r^{\ell} \sum_{L'L''} C_{LL'L''} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr' r'^{-\ell+1} n^{n}_{L'}(r') \Theta_{L''}(r') \Bigg]\end{aligned}$$

für $R_{MT} \leq r \leq R_C$

$$\begin{aligned}\tilde{V}^{n}_{intra,L} &= \frac{8\pi}{2\ell+1} \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_o^{R_{MT}} dr' r'^{\ell+2} n^{n}_{L}(r') + \\ &\frac{8\pi}{2\ell+1} \sum_{L'L''} C_{LL'L''} \Bigg[ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_{R_{MT}}^{r} dr' r'^{\ell+2} n^{n}_{L'}(r') \Theta_{L''}(r') \\ &r^{\ell} \int_r^{R_C} dr' r'^{-\ell+1} n^{n}_{L'}(r') \Theta_{L''}(r') \Bigg] \qquad (2.52)\end{aligned}$$

Das Austausch-Korrelationspotential $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ wird im Rahmen der lokalen Dichtenäherung nach (2.14) berechnet.

# 3. Berechnung von interatomaren Kräften

In den folgenden Kapiteln werden wir einen quantenmechanischen Ausdruck für Kräfte ableiten, mit deren Hilfe wir die Kraftrechnungen in dieser Arbeit durchgeführt haben. Außerdem werden alternative Ansätze anderer Autoren diskutiert.

## 3.1 Hellmann–Feynman Kräfte

Das Interesse an Kraftrechnungen ist vor allem in den letzten Jahren ganz erheblich gestiegen. Dies liegt daran, daß die Berechnung von Kräften eine attraktive Alternative zur Minimalisierung der Gesamtenergie darstellt und besonders bei komplexen Systemen die einzig realistische und durchführbare Methode darstellen kann.

Das Auffinden des Energieminimums zur Bestimmung der Gleichgewichtskonfiguration wird ersetzt durch die Suche nach der Konfiguration, bei der die Kraft auf das einzelne Atom verschwindet. Die Kraft als die negative Ableitung der Energie vergrößert die verfügbare Information erheblich, da sie eine lokale Größe mit Vektorcharakter ist, wogegen die Gesamtenergie als globale und skalare Größe Information über den Zustand des Gesamtkristalls liefert [41].

Häufig werden zur Minimierung der Gesamtenergie mehrere selbstkonsistente Rechnungen in Abhängigkeit von den verschiedenen Atompositionen durchgeführt und die Ableitung numerisch bestimmt. Diese Technik ist allerdings sehr aufwendig, da sie für die Berechnung einer einzigen Kraft wegen deren Vektorcharakters i.a. mindestens vier selbstkonsistente Rechnungen verlangt. Einen sehr einfachen Ansatz für Kraftrechnungen liefert das Hellmann–Feynman Theorem (H.–F. Theorem) [7]. Es erlaubt im Prinzip aus einer einzigen selbstkonsistenten Rechnung die Kräfte auf alle Atome zu berechnen. Für numerische Anwendungen muß der damit abgeleitete Kraftausdruck allerdings noch modifiziert werden.

### 3.1.1 Hellmann–Feynman Theorem

Die erste Formulierung der Kraft für ein quantenmechanisches System lieferte

Ehrenfest, der im Rahmen des Ehrenfestschen Theorems [42] einen Zusammenhang zwischen den klassischen und quantenmechanischen Bewegungsgleichungen herstellte. Demnach stimmen die Gleichungen formal mit den Hamiltonschen Gleichungen überein, allerdings müssen die in den klassischen Gleichungen auftretenden Größen durch ihre quantenmechanischen Mittelwerte ersetzt werden. Die Kraft ist danach gleich dem Erwartungswert des negativen Gradienten des Potentials:

$$< \psi \mid \mathbf{F} \mid \psi > = \; - < \psi \mid \nabla V \mid \psi >$$

Hellmann baute auf das Theorem von Ehrenfest auf und leitete daraus unter Berücksichtigung der Variationseigenschaften der Energie das nach ihm und Feynman benannte H.–F. Theorem ab.

Falls ein beliebiger Hamiltonoperator $H$ von einem äußeren Parameter $\lambda$ (z.B. Kernort $\mathbf{R}^n$, Kernladungszahl $Z^n$, Form und Größe eines begrenzenden Volumens $V$) abhängt, dann hängen auch die zugehörigen Eigenzustände $\psi_\nu$ und –werte $E_\nu$ von diesem Parameter $\lambda$ ab.

Die Schrödinger–Gleichung lautet:

$$H(\lambda)\psi_\nu(\lambda) = E_\nu(\lambda)\psi_\nu(\lambda) \quad , \quad < \psi_\nu \mid \psi_\nu > = \; 1 \tag{3.1}$$

Für die Ableitung der Energieeigenwerte $E_\nu$ nach $\lambda$ muß dann sowohl die Abhängigkeit des Hamiltonoperators, wie auch die der Eigenfunktionen vom Parameter $\lambda$ berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} \frac{dE_\nu}{d\lambda} &= < \psi_\nu(\lambda) \mid \frac{\partial H}{\partial \lambda} \mid \psi_\nu(\lambda) > + \; < \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \lambda} \mid H(\lambda) \mid \psi_\nu(\lambda) > \\ &\qquad + \; < \psi_\nu(\lambda) \mid H(\lambda) \mid \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \lambda} > \\ &= < \psi_\nu(\lambda) \mid \frac{\partial H}{\partial \lambda} \mid \psi_\nu(\lambda) > \; + \; 2\mathrm{Re} < \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \lambda} \mid H \mid \psi_\nu > \end{aligned} \tag{3.2}$$

wobei aufgrund der normierten Eigenfunktionen (3.1) gilt

$$< \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \lambda} \mid H \mid \psi_\nu > + < \psi_\nu \mid H \mid \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \lambda} > = E_\nu \frac{\partial}{\partial \lambda} < \psi_\nu \mid \psi_\nu > = \; 0$$

und somit die Ableitung der Gesamtenergie durch den Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators $H$ gegeben ist. Das H.–F. Theorem lautet:

$$\frac{dE_\nu}{d\lambda} = < \psi_\nu \mid \frac{\partial H}{\partial \lambda} \mid \psi_\nu > = \overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda}} \tag{3.3}$$

Eine der Dichtefunktionaltheorie angepaßte Formulierung des H.–F. Theorems erhält man wie folgt [29]. Man betrachtet die Grundzustandsenergie $E[n_o(\mathrm{r})]$ eines System von $N$ wechselwirkenden Teilchen in einem Potential $V(\mathrm{r},\lambda)$, welches von einem Parameter $\lambda$ abhängt und damit auch die $\lambda$–Abhängigkeit der Ladungsdichte $n_o = n_o(\mathrm{r},\lambda)$ bedingt. Das bedeutet, daß bei der Ableitung der Energie $E[n_o(\mathrm{r},\lambda),\lambda]$ nach $\lambda$ sowohl die explizite, als auch die implizite Ableitung über die Dichte zu berücksichtigen ist.

Man erhält entsprechend (3.2) für die Energieableitung

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda}|_{n_o(\mathrm{r})=\mathrm{const}} + \int d\mathrm{r} \frac{\partial E}{\partial n_o(\mathrm{r})} \frac{\partial n_o(\mathrm{r})}{\partial \lambda} \tag{3.4}$$

Nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn ist die Energie stationär bezüglich Variationen um die exakte (!) Grundzustandsdichte. Mit (2.9) und der Teilchenzahl $N(\lambda) = \int d\mathrm{r} n(\mathrm{r},\lambda)$ folgt:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda}|_{n_o(\mathrm{r})=\mathrm{const}} + E_F \frac{\partial N(\lambda)}{\partial \lambda} \tag{3.5}$$

Bleibt die Teilchenzahl erhalten, was bei Kraftrechnungen trivialerweise erfüllt ist, folgt für das H.–F. Theorem:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda}|_{n_o(\mathrm{r})=\mathrm{const}} \tag{3.6}$$

Der zweite Term in (3.4) verschwindet somit für ein exakt gelöstes Variationsprinzip. Das heißt unter Voraussetzung exakt gelöster Kohn–Sham Gleichungen ist bei der totalen Ableitung der Energie nur noch die explizite Abhängigkeit vom Parameter $\lambda$ von Bedeutung, welches leichten Zugang zu verschiedenen Größen liefert ($\lambda = Z^n$: Energiedifferenzen, $\lambda = \mathbf{R}^n$: Kraft).

### 3.1.2 H.–F. Kraftformel

Identifiziert man den Parameter $\lambda$ mit dem Kernort $\mathbf{R}^n$, so erhält man aus Gleichung (3.6) die Kraft auf den Atomkern $n$ durch die partielle Ableitung der Energie

$$\mathbf{F}^n = -\frac{\partial E[n(\mathrm{r},\mathbf{R}^n),\mathbf{R}^n]}{\partial \mathbf{R}^n}|_{n(\mathrm{r})=\mathrm{const}} \tag{3.7}$$

Mit der bekannten Darstellung für das Energiefunktional (2.7) und der potentiellen Energie $U[n(\mathrm{r})]$ (2.40)

$$E[n(\mathrm{r}), \mathbf{R}^n] = T_s[n(\mathrm{r})] + \int d\mathrm{r}d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r})n(\mathrm{r}')}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} - 2\sum_n Z^n \int d\mathrm{r} \frac{n(\mathrm{r})}{\mid \mathbf{R}^n - \mathrm{r} \mid}$$
$$+ \sum_n \sum_{n \neq n'} \frac{Z^n Z^{n'}}{\mid \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'} \mid} + E_{xc}[n(\mathrm{r})] \tag{3.8}$$

erhält man für die Kraft durch die Ableitung nach $\mathbf{R}^n$ einen Ausdruck, bei dem nur $U[n(\mathrm{r})]$ einen Beitrag liefert.

$$\mathbf{F}^n = Z^n \left( 2 \cdot \int d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r}')}{\mid \mathbf{R}^n - \mathrm{r}' \mid^3} (\mathbf{R}^n - \mathrm{r}') - 2 \cdot \sum_{n \neq n'} \frac{Z^{n'}}{\mid \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'} \mid^3} (\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}) \right)$$
$$= -Z^n \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} V_M(\mathbf{R}^n) \tag{3.9}$$

wobei $V_M(\mathbf{R}^n)$ das verallgemeinerte Madelungpotential aus Gleichung (2.44) ist.

Die Kraft läßt sich also durch das elektrische Feld aller Ladungen bis auf die Kernladung selbst am Kernort darstellen. Dies geschieht analog zur klassischen Elektrostatik, bis auf den Unterschied allerdings, daß die Ladungsdichte $n(\mathrm{r})$ im Rahmen der Quantenmechanik berechnet werden muß. Aus dieser Formel für die Kraft geht sofort hervor, daß Elektronen–Elektronenwechselwirkung, Austausch und Korrelation keinen direkten Beitrag zur Kraft auf den Kern liefern. Dies heißt auch, daß gängige Näherungen des Vielteilchenproblems, wie Hartree– und lokale Dichtenäherung die Gültigkeit des H.–F. Theorems nicht beeinträchtigen. Wichtig ist jedoch, daß das Ergebnis nur für exakte Wellenfunktionen bzw. Dichten gilt. Fehler in der Dichte führen zu Fehlern der gleichen Größenordnung in den Kräften, da man nicht, wie bei der Gesamtenergie, durch Extremaleigenschaften geschützt ist (s. Kap. 3.1.3).

Das verallgemeinerte Madelungpotential $V_M(\mathbf{R}^n)$ läßt sich lediglich durch die $\ell = 0$ Terme der Entwicklung für Dichte und Coulombpotential ausdrücken und somit leicht berechnen [43]. Betrachtet wird dabei ein elektrostatisches Randwertproblem mit Dirichletscher Randbedingung. Auf einer Kugel um $\mathbf{R}^n$ mit Radius $\mathrm{R} = R_{WS}$ wird das Potential $V(\mathbf{R}^n)$ aller Ladungen des Kristalls und innerhalb der Kugel die Ladungsdichte vorgegeben. Bei der Lösung der Poissongleichung

$$V(\mathrm{r}) = 2 \cdot \int d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r}')}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid}$$

ist insbesondere das Potential im Zentrum von Interesse. Als Ergebnis erhält man mit $Y_{oo}(\hat{\mathrm{r}}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$V_M(\mathbf{R}^n) = 2\sqrt{4\pi}\int_0^{R_{WS}} dr' r' n^n_{\ell=0}(r')\left(1-\left(\frac{r'}{R_{WS}}\right)\right) + V_{\ell=0}(R_{WS}) + \frac{2Z^n}{R_{WS}} \tag{3.10}$$

Der erste Term stellt dabei den Zellbeitrag dar. Den Beitrag aller übrigen Ladungen des Kristalls auf der Kugel liefert das Coulombpotential $V_{\ell=0}(R_{WS})$. Dies liegt schon aus den vorangegangenen Rechnungen zur Bestimmung des effektiven Potentials vor. Berücksichtigt werden muß, daß alle Ladungen bis auf die Kernladung an $\mathbf{R}^n$ zum Madelungpotential beitragen. Deshalb muß deren Beitrag $\frac{2Z^n}{R_{WS}}$ zum Coulombpotential am Rand substrahiert werden.

Die für die H.–F. Kraft relevante Größe ist die Ableitung des Madelungpotentials nach dem Kernort (3.9). Diese läßt sich in ähnlicher Form durch die Dipolbeiträge ($\ell = 1$ Terme) von Dichte und Coulombpotential ausdrücken. Die Ableitung des Madelungpotentials läßt sich in zellzentrierten Koordinaten schreiben als

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} V_M(\mathbf{R}^n) = \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} V(\mathrm{r})|_{\mathrm{r}=0} \tag{3.11}$$

Entwickelt man nach Drehimpulsen

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} V(\mathrm{r}) = \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} \sum_L V_L(r) Y_L(\hat{\mathrm{r}}) = \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} \sum_L r^\ell \phi_L(r) Y_L(\hat{\mathrm{r}}) \tag{3.12}$$

erhält man für die $\alpha$– Komponente der Ableitung ($\alpha$ = x, y oder z)

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_\alpha} V(\mathrm{r})|_{r=0} &= \sum_L \left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha}\frac{V_L(r)}{r^\ell}\right)\cdot r^\ell Y_L(\hat{\mathrm{r}}) + \frac{V_L(r)}{r^\ell}\left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} r^\ell Y_L(\hat{\mathrm{r}})\right) \\ &= \sum_L \frac{V_L}{r^\ell}\left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} r^\ell Y_L(\hat{\mathrm{r}})\right)|_{r=0}\end{aligned} \tag{3.13}$$

Die erste Summe in (3.13) verschwindet, da $\frac{V_L(r)}{r^\ell}|_{r=0}$ konstant ist.

Bei der Ableitung von $r^\ell Y_L(\hat{\mathrm{r}})$ liefern nur die $\ell = 1$ Terme einen konstanten Beitrag.

$$\begin{aligned}|\,\mathrm{r}\,| &= \left(\sum_\alpha r_\alpha^2\right)^{1/2} = \left(x^2+y^2+z^2\right)^{1/2} \\ Y_{1x} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}\,,\; Y_{1y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r}\,,\; Y_{1z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}\end{aligned} \tag{3.14}$$

Für die $\alpha$–Kraftkomponente ergibt sich damit

$$F_\alpha^n = Z^n \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\, \phi_{1\alpha}(0) \tag{3.15}$$

Das Potential $\phi_{1m}$ erhält man durch das Verhalten von $V_{1m}$ für kleine $r$ (am Kernort)

$$\phi_{1m}(0) = \lim_{r\to 0} \frac{V_{1m}(r)}{r}$$

Die $L$–te Komponente des Potentials, im Zentrum einer Kugel mit Radius $R = R_{WS}$ läßt sich schreiben als

$$\lim_{r\to 0} \frac{V_L(r)}{r^\ell} = \frac{8\pi}{2\ell+1} \int_0^R r'^{-\ell+1} n_L(r') \left(1 - \left(\frac{r'}{R_{WS}}\right)^{2\ell+1}\right) + \frac{\tilde{V}_L(R_{WS})}{R_{WS}} \tag{3.16}$$

Das Madelungpotential der Form (3.10) erhält man sofort durch Einsetzen von $\ell = 0$.

Die H.-F. Kraftformel kann so durch Einsetzen von (3.16) in (3.15) und ausgedrückt durch die Dipolterme von Ladungsdichte und Coulombpotential schließlich geschrieben werden als

$$F_\alpha^n = 2 \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot Z^n \left( \int_0^R dr' n_{1\alpha}(r') \left(1 - \left(\frac{r'}{R_{WS}}\right)^3\right) + \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{V}_{1\alpha}(R_{WS})}{R_{WS}} \right) \tag{3.17}$$

### 3.1.3 Grenzen der Hellmann–Feynman Kraft

Die Berechnung von Kräften mit Hilfe des H.–F. Theorems hat sich in der Praxis als problematisch herausgestellt. Der Hauptgrund liegt in den i.a. immer vorhandenen Fehlern bei der Berechnung der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$. Die H.–F. Kraft ist nicht wie die Gesamtenergie durch Extremaleigenschaften geschützt; Fehler in der Ladungsdichte verursachen daher Fehler der gleichen Größenordnung in den Kräften. Dies ist besonders deswegen von Bedeutung, da die Kraft nur durch den anisotropen Anteil $n_{1m}(r)$ der Ladungsdichte bestimmt ist, der i.a. sowieso besonders schwierig zu berechnen ist. Das verschiedene Verhalten der Gesamtenergie und der Kräfte in bezug auf Fehler der Dichte $n(\mathbf{r})$ wird im folgenden eingehend erläutert.

Die Energie $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$ ist aufgrund des Kohn–Sham Variationsverfahrens extremal für solche Dichtevariationen $\Delta n(\mathbf{r})$ um die Grundzustandsdichte $n_o(\mathbf{r})$, bei der die Teilchenzahl $N$ erhalten bleibt. Das großkanonische Energiefunktional

$$\tilde{E}[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r})] - E_F(\int d\mathbf{r}\; n(\mathbf{r}) - N) \tag{3.18}$$

garantiert die Erhaltung der Extremaleigenschaften auch für allgemeine, die Teilchenzahl nicht erhaltende, Dichtevariationen $\delta n(\mathbf{r})$ [44, 45]

$$\delta\tilde{E} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E}{\delta n} - E_F\right) \delta n(\mathbf{r}) = 0 \tag{3.19}$$

so daß Dichteabweichungen $\Delta n = n - n_o$ von der Grundzustandsdichte $n_o(\mathbf{r})$ erst in quadratischer Ordnung eingehen

$$\Delta\tilde{E} = O\left\{(\Delta n)^2\right\} \tag{3.20}$$

Die Gesamtenergie ist also aufgrund der Extremaleigenschaften um eine Größenordnung genauer als die Versuchsdichte $n(\mathbf{r})$, mit der die Energie berechnet wird.

Die Problematik wird durch die H.–F. Kraft in der Form (3.9) verdeutlicht. Daraus geht hervor, daß sie die Kraft auf den nackten Kern (Multiplikation mit $Z^n$) angibt und außerdem zwei sich stark kompensierende Beiträge beinhaltet. Der eine rührt von der Elektronenverteilung, der andere von den übrigen Kernen her. Diese Terme sind nun Größenordnungen größer als ihre Differenz und somit würde schon ein kleiner Fehler in der Berechnung der Dichte das Endergebnis nutzlos machen. Als besonders relevant sei hier noch einmal erwähnt, daß für die Ableitung der H.–F. Kraft der zweite Term in (3.4)

$$\int d\mathbf{r} \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial \lambda} = E_F \frac{\partial N}{\partial \lambda} = 0 \tag{3.21}$$

wirklich nur dann verschwindet, wenn das Variationsproblem (2.9) exakt gelöst worden ist.

$$\mathbf{F}^n = -\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}^n}\Big|_{n(\mathbf{r})=\mathrm{const}} - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{R}^n} = \mathbf{F}_{HF} + \mathbf{F}_K \tag{3.22}$$

D. h. die Korrekturkräfte $\mathbf{F}_K$, welche Korrekturen zu Fehlern in der Dichte beinhalten, verschwinden nur dann, wenn das Selbstkonsistenzproblem vollständig gelöst worden ist. Schnell sind hier die Grenzen der Numerik erreicht, so daß das

H.–F. Theorem zur numerischen Ermittlung von interatomaren Kräften in seiner Anwendbarkeit fragwürdig ist. Die Einfachheit der Hellmann–Feynman Formel geht einher mit dem Verlust der Extremaleigenschaften. Ein Fehler in der Dichte führt zu Fehlern der gleichen Größenordnung für die Kraft

$$\Delta \mathbf{F} \;=\; O\{(\Delta n)\} \tag{3.23}$$

Daraus folgt, daß Kraftrechnungen bessere Dichten als Gesamtenergierechnungen brauchen.

Eine Hauptschwierigkeit bei der Berechnung der Dichte liegt in der Behandlung der Core–Elektronen, welche in der Nähe des Kerns starke Felder verursachen. Im Gegensatz zu chemischen Eigenschaften, welche hauptsächlich durch die Valenzelektronen geprägt sind, ist die Corerelaxation, wenn auch klein, bei Kraftrechnungen mittels des H.–F. Theorems von größter Bedeutung. Üblicherweise behandelt man den Rumpf als kugelsymmetrisch. In dieser i.a. sehr guten Näherung liefern die Rumpfelektronen keinen Beitrag zur Kraft, da nur die $\ell = 1$ Komponente der Ladungsdichte in die H.–F. Kraft eingeht. Die Benutzung der H.–F. Formel bedingt aber eine anisotrope Behandlung des Atomrumpfes im Feld aller anderen Teilchen des Festkörpers, da nur so die abschirmende Wirkung der Rumpfelektronen in bezug auf die Kraft beschrieben werden kann. Diese anisotrope Polarisation ist zwar klein, aber zur Anwendung des H.–F. Theorems entscheidend. Wie dieses Problem umgangen werden kann und wie man auch mit sphärisch symmetrischem Rumpf Kräfte ausrechnen kann, wird im nächsten Kapitel an Hand einer wichtigen Modifikation der H.–F. Formel erläutert.

## 3.2 Generalisierte Kraftformeln

Die Überlegungen aus Kap. 3.1 zeigen, daß die Anwendung der H.–F. Formel zu großen Fehlern für die Kräfte führen kann, wenn die Dichte nicht durch Lösung der Kohn–Sham Gleichungen exakt berechnet wird. Wir werden im folgenden mehrere Verfahren besprechen, wie man dieses Problem wenigstens teilweise umgehen kann. Die Strategie dabei ist, bei der Berechnung der Kräfte als Ableitung der Gesamtenergie soviel wie möglich von deren Extremaleigenschaften zu retten,

indem man von den Euler–Lagrange–Gleichungen $\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} = E_F$ bei der Ableitung nicht oder nur teilweise Gebrauch macht.

Im nächsten Unterkapitel 3.2.1 werden wir eine Kraftformel für radiale Rumpfrelaxation ableiten, die Ausgangspunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist. Bei der Ableitung starten wir mit der Gesamtenergie $E[n_C(\mathbf{r})+n_V(\mathbf{r})]$, wobei wir die Rumpfdichte $n_C(\mathbf{r}) = \sum_n n_C^n(\mid \mathbf{r} - \mathbf{R}^n \mid)$ als eine Summe zentralsymmetrischer und nichtüberlappender Atomdichten ansetzen. Diese können entweder "eingefroren" oder in der Rechnung zentralsymmetrisch relaxiert werden. Für die Valenzdichten $n_V(\mathbf{r})$ wird dagegen eine exakte Lösung der entsprechenden Euler–Lagrange–Gleichungen vorausgesetzt. Auf diese Weise ist das resultierende Ergebnis für die Kraft noch extremal in bezug auf kleine Variationen der Rumpfdichten, so daß man zuverlässige Kräfte auch mit zentralsymmetrischen Ansätzen für den Rumpf berechnen kann.

In den Unterkapiteln 3.2.2 und 3.2.3 werden darüber hinausgehende Korrekturen zu den Hellmann–Feynman Kräften besprochen, die bei einer näherungsweisen Lösung der Kohn–Sham Gleichungen für die Valenzelektronen angebracht werden müssen, wenn man die Extremaleigenschaften für die Kräfte erhalten will. Es sind dies vor allem Korrekturen, die bei einer nicht selbstkonsistenten Bestimmung des effektiven Potentials der Kohn–Sham Gleichungen auftreten (Kap. 3.2.2) und Korrekturen infolge der Einführung einer unvollständigen Basis für die Wellenfunktionen (Kap. 3.2.3). Diese Korrekturen zu den Hellmann–Feynman Kräften sind in der Literatur unter dem Namen Pulay–Kräfte bekannt [8,9].

### 3.2.1 Verallgemeinerte Hellmann–Feynman Formel für radiale Rumpfrelaxation

Ausgangspunkt ist die Ableitung der Gesamtenergie (3.4), die sowohl die explizite als auch die implizite Abhängigkeit der Energie von der Kernkoordinate $\mathbf{R}^n$ enthält.

$$\mathbf{F}^n = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}^n}\Big|_{n(\mathbf{r})} - \int d\mathbf{r}\, \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})}\, \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^n} = \mathbf{F}^n_{HF} + \mathbf{F}^n_K \tag{3.24}$$

Der erste Term stellt die H.–F. Kraft $F^n_{HF}$ dar, der zweite die entsprechende

Korrektur $\mathbf{F}_K^n$. Die Dichte spalten wir auf in Core– und Valenzanteile,

$$n(\mathrm{r}) \;=\; n_C(\mathrm{r}) + n_V(\mathrm{r})$$

wobei wir die Kohn–Sham Gleichungen für die Valenzelektronen als gelöst ansehen, so daß $\frac{\delta E}{\delta n_V(\mathrm{r})} = E_F$ gilt. Für die Korrekturkraft $\mathbf{F}_K^n$

$$\mathbf{F}_K^n = -\int d\mathrm{r} \frac{\delta E}{\delta n_C(\mathrm{r})} \frac{\partial n_C(\mathrm{r})}{\partial \mathbf{R}^n} - \int d\mathrm{r} \frac{\delta E}{\delta n_V(\mathrm{r})} \frac{\partial n_V(\mathrm{r})}{\partial \mathbf{R}^n} = -\int d\mathrm{r} \frac{\delta E}{\delta n_C(\mathrm{r})} \frac{\partial n_C(\mathrm{r})}{\partial \mathbf{R}^n} \tag{3.25}$$

liefert daher nur die Rumpfdichte $n_C(\mathrm{r})$ einen Beitrag. Im folgenden nehmen wir an, daß diese eine Summe von nichtüberlappenden Einzelrumpfdichten ist und daß sich nur die Dichte in der Zelle $n$ mit $\mathbf{R}^n$ ändert, und zwar derart, daß sie sich starr verschiebt. Im Sinne eines Variationsverfahrens ist dies eine sehr gute Näherung. Für die Dichte in der Zelle $n$ schreiben wir daher nach (2.38)

$$n_C(\mathrm{r}) \;\cong\; \sum_\nu \mid \psi_\nu(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) \mid^2 \tag{3.26}$$

Damit kann die Corekorrektur $\mathbf{F}_K^n$ auch durch die Einteilchenwellenfunktionen $\psi_\nu(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n)$ analog zu (3.2) ausgedrückt werden.

$$\mathbf{F}_K^n = -2\mathrm{Re} \sum_\nu \langle \frac{\partial \psi_\nu}{\partial \mathbf{R}^n} \mid H - \epsilon_\nu \mid \psi_\nu \rangle \tag{3.27}$$

Der Hamiltonoperator $H$ besteht aus einem isotropen Anteil $H_o$, dessen Eigenfunktionen gerade die $\psi_\nu$ sind, und aus einem Störpotential $\Delta V$, das alle nicht–sphärisch symmetrischen Anteile des Potentials $V_{eff}(\mathrm{r})$ mit $\ell \geq 1$ in der Zelle $n$ enthält.

$$H_o \psi_\nu = \epsilon_\nu \psi_\nu \quad , \quad n_C(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) = n_C(\mid \mathrm{r} - \mathbf{R}^n \mid) \tag{3.28}$$

Wegen dieser Beziehung entfällt in (3.27) der Term $H_o - \epsilon_\nu$ und man erhält:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_K^n &= -2\mathrm{Re} \int d\mathrm{r} \frac{\partial \psi_\nu^*(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n)}{\partial \mathbf{R}^n} \Delta V(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) \psi_\nu(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) \\ &= -\int d\mathrm{r} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} n_C(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) \right) \Delta V(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) = \int d\mathrm{r}' \frac{\partial n_C(\mathrm{r}')}{\partial \mathrm{r}'} \Delta V(\mathrm{r}') \\ &= \int d\mathrm{r}' \frac{\partial n_C(r')}{\partial r'} \frac{\mathrm{r}'}{r'} \Delta V(\mathrm{r}') \end{aligned} \tag{3.29}$$

Mit der Drehimpulsentwicklung (2.46) für das Potential $\Delta V(\mathrm{r})$ ergibt sich für die $\alpha$–Komponente der Kraftkorrektur $F^n_{K\alpha}$:

$$F^n_{K\alpha} = \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' d\Omega \frac{\partial}{\partial r'}(n_C(r')) \cdot \sum_L \Delta V_L(r') Y_L(\hat{\mathrm{r}}') \frac{r_\alpha}{|\mathrm{r}|} \tag{3.30}$$

wobei wegen der Lokalisierung der Rumpfdichten die Abschneidung der Integration bei $R_{WS}$ unerheblich ist. Mit (3.14) läßt sich $\frac{r_\alpha}{|\mathrm{r}|}$ durch $Y_{1m}(\hat{\mathrm{r}})$ Kugelflächenfunktionen ausdrücken und damit:

$$\begin{aligned} F^n_{K\alpha} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{WS}} r'^2 dr' \frac{\partial}{\partial r'}(n_C(r')) \Delta V_{1\alpha}(r') \\ &= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{WS}} dr' n_C(r') \frac{\partial}{\partial r'}(r'^2 \Delta V_{1\alpha}(r')) \end{aligned} \tag{3.31}$$

Setzt man weiter

$$\tilde{n}_C(r) = \int d\Omega r^2 n_C(r) = 4\pi r^2 n_C(r) \tag{3.32}$$

und berücksichtigt, daß der Core keinen Beitrag zu den $\ell = 1$ Termen des gesamten effektiven Potentials $V_{eff}(\mathrm{r})$ liefert, so erhält man sofort durch Einsetzen von (3.32) in (3.31)

$$F^n_{K\alpha} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{WS}} dr' \frac{\tilde{n}_C(r')}{4\pi} \left( \frac{2}{r'} V_{eff,1\alpha}(r') + \frac{\partial}{\partial r'} \left( V_{eff,1\alpha}(r') \right) \right) \tag{3.33}$$

Die generalisierte Kraftformel läßt sich schließlich schreiben mit (3.9), (3.11), (3.22) und (3.29)

$$\mathbf{F}^n = \mathbf{F}^n_{HF} + \mathbf{F}^n_K = Z^n \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} V(\mathrm{r})|_{\mathrm{r}=0} - \int d\mathrm{r}' n_C(\mathrm{r}') \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}'} \left( V_{eff}(\mathrm{r}') \right)_{\ell=1} \tag{3.34}$$

bzw. ausführlich in Komponenten mit (3.17), (3.33)

$$\begin{aligned} F^n_\alpha =& 2 \cdot \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot Z^n \left( \int_0^{R_{WS}} dr' n_{1\alpha}(r') \left( 1 - \left( \frac{r'}{R_{WS}} \right)^3 \right) + \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{V}_{1\alpha}(R_{WS})}{R_{WS}} \right) \\ & - \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{R_{WS}} dr' \frac{\tilde{n}_C(r')}{4\pi} \left( \frac{2}{r'} V_{eff,1\alpha}(r') + \frac{\partial}{\partial r'} \left( V_{eff,1\alpha}(r') \right) \right) \end{aligned} \tag{3.35}$$

Der H.–F. Beitrag zur Kraft stellt, wie in Kap. 3.1 versprochen die Kraft auf den Kern dar, wobei nur elektrostatische Anteile berücksichtigt werden. Der zweite Beitrag liefert die gewünschte Korrektur für die nicht vollständige Selbstkonsistenz der Rumpfelektronen und läßt sich als die Kraft auf die Coreelektronen

des $n$–ten Kerns interpretieren. Diese besteht aus einem elektrostatischen Anteil analog zur H.–F. Kraft und einer Austausch–Korrelationskraft aufgrund der Austauschwechselwirkung zwischen den Rumpf– und Valenzelektronen. Beide Anteile sind in $V_{eff}(\mathrm{r})$ enthalten.

Die generalisierte Kraftformel durch Eliminieren der Corebeiträge von der H.–F. Kraft läßt sich als die Kraft auf das Ion, bestehend aus der Summe der Kern– und Rumpfladungen interpretieren, und ist deshalb physikalisch plausibel, da zu erwarten ist, daß hauptsächlich die Ionen des Festkörpers für innere Kraftwirkungen verantwortlich sind.

Ein etwas anderer Ansatz, um das Core–Problem zu lösen, wird bei der Berechnung von Kräften mit Hilfe der frozen–core Approximation gewählt, mit dem auch die Rechnungen von H. Harris und R.O. Jones [46] durchgeführt wurden.

Die frozen–core Approximation geht davon aus, daß die Orbitale der Coreelektronen als in ihrer Atomkonfiguration gefroren angenommen werden können. Die Coreeigenfunktionen sind also lokalisiert um den entsprechenden Kern und haben die gleiche räumliche Ausdehnung wie z.B. im neutralen Atom. Sie sind damit fest vorgegeben. Die Coreladungsdichte besteht aus sich nicht überlappenden Coredichten einzelner Kerne und wird zudem als sphärisch symmetrisch angenommen. Wird das Energiefunktional entsprechend aufgespaltet, also zunächst der frozen– core Ansatz durchgeführt und dann die Differentation nach dem Kernort vollzogen, so wird die Kraft auf Kern plus Core, also das Ion, berechnet.

Es zeigt sich (s. Anhang A), daß dieser Ansatz auf die gleiche Kraftformel wie (3.34) führt, wo wir einen radial relaxierenden Core zugelassen haben. Das heißt, in der generalisierten Kraftformel (3.34) kann man die Rumpfdichte $n_C(\mathrm{r})$ entweder durch eine relaxierende Dichte oder durch eine eingefrorene Dichte ersetzen, ohne daß man merklich verschiedene Ergebnisse erhält. Dies kann man als eine Folge der Erhaltung der Extremaleigenschaften in bezug auf die Rumpfdichte bei der Ableitung dieser Kraftformel auffassen.

### 3.2.2 Korrekturen für Extremaleigenschaften

Wie die vorangegangene Diskussion gezeigt hat, ist es ein wichtiges Problem,

modifizierte Formeln für Kräfte auf die Kerne zu finden, bei denen im Gegensatz zur Hellmann–Feynman Formel noch die Extremaleigenschaften erhalten bleiben, so daß Fehler in der Dichte $n(\mathbf{r})$ das Ergebnis erst in zweiter Ordnung beeinflussen. Im letzten Kapitel haben wir gesehen, wie man dieses Ziel für die Rumpfelektronen erreichen kann. Hier wollen wir eine allgemeinere Ableitung geben, die vor allem auf die Extremaleigenschaften der Valenzelektronen abzielt.

Dazu starten wir mit dem verallgemeinerten Funktional $\tilde{E}(n(\mathbf{r}))$. Die kinetische Energie $T_s[n(\mathbf{r})]$ wechselwirkungsfreier Elektronen (2.8) läßt sich mit den Kohn–Sham–Gleichungen (2.10) derart umformen, daß der Laplace Operator umgangen werden kann. $T_s[n]$ wird dann durch die Summe der Einteilchenenergien und den Erwartungswert des effektiven Potentials ausgedrückt:

$$\begin{aligned} T_s[n] &= 2\sum_\nu \epsilon_\nu - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) \\ &= \int^{E_F} d\epsilon\, \epsilon n(\epsilon) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) \\ &= E_F N(E_F) + \int^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) n(\epsilon) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) \\ \text{und } N(E) &= \int^{E} d\epsilon\, n(\epsilon) \end{aligned} \tag{3.36}$$

Das großkanonische Energiefunktional zerfällt damit in Einteilchen– (single particle) und Doppelzähl– (double counting) Beiträge:

$$\tilde{E}[n(\mathbf{r})] = E_{sp} + E_{dc} \tag{3.37}$$

mit

$$\begin{aligned} E_{sp} &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) - E_F(N(E_F) - N) \\ &= E_F N - \int^{E_F} d\epsilon N(\epsilon) \end{aligned} \tag{3.38}$$

und

$$E_{dc} = -\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \tag{3.39}$$

Durch Ersetzen der kinetischen Energie durch die Einteilchenenergien hängen sowohl $E_{sp}$ als auch $E_{dc}$ explizit von $V_{eff}$ ab, aber derart, daß $\tilde{E} = E_{sp} + E_{dc}$ unabhängig von einer expliziten Variation von $V_{eff}$ ist [29].

Das Energiefunktional kann man so mit $T_s[n(\mathrm{r})]$ aus (3.36) und dem externen Potential $V_{ext}(\mathrm{r})$, in dem sich die Elektronen bewegen, schreiben als

$$\tilde{E}[n] = E_F N - \int^{E_F} d\epsilon N(\epsilon) - \int d\mathrm{r} V_{eff}(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}) + \int d\mathrm{r} V_{ext}(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}) + \int d\mathrm{r} d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} + \int d\mathrm{r} \epsilon_{xc}(n) n(\mathrm{r}) \tag{3.40}$$

und

$$\frac{\delta(U[n] + E_{xc}[n])}{\delta n(\mathrm{r})} = V_{eff}(\mathrm{r}) = 2 \cdot \int d\mathrm{r}' \frac{n(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} + V_{ext}(\mathrm{r}) + \mu_{xc}(\mathrm{r}) \tag{3.41}$$

Bei der Berechnung der Energie im Rahmen einer Greenschen Funktionsmethode stellen wir sowohl die Dichte $n(\mathrm{r})$ als auch die Zustandsdichte $n(\epsilon)$ durch den Imaginärteil der Greenschen Funktion $G(\mathrm{r}, \mathrm{r}'; E)$ dar

$$n(\mathrm{r}) = -\frac{2}{\pi} \int^{E_F} d\epsilon \mathrm{Im}\, G(\mathrm{r}, \mathrm{r}; \epsilon) \tag{3.42}$$

$$n(\epsilon) = -\frac{2}{\pi} \int d\mathrm{r} \mathrm{Im}\, G(\mathrm{r}, \mathrm{r}; \epsilon) \tag{3.43}$$

Dabei ist $G(\mathrm{r}, \mathrm{r}'; E)$ die Greensche Funktion zu einem fest vorgegebenen Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}$, daß nicht notwendigerweise mit dem exakten, d.h. selbstkonsistent bestimmten, Potential $V_{eff}$ identisch ist. Ferner lassen wir zu, daß auch $G$ kleine Fehler enthält, d.h. nicht unbedingt die exakte Greensche Funktion zu $\tilde{V}_{eff}$ ist.

Im Sinne einer Kraftberechnung betrachten wir die Änderung $\delta\tilde{E}$ der totalen Energie $\tilde{E}$ infolge einer Änderung $\delta V_{ext}$ des externen Potentials. Im Gegensatz zur Ableitung des H.-F. Theorems berücksichtigen wir dabei auch die implizite Abhängigkeit über die Dichteänderungen $\delta n(\mathrm{r})$ und $\delta n(\epsilon)$. Diese sind im Rahmen der Greenschen Funktionsmethode durch die Änderung $\delta\tilde{V}_{eff}$ des Versuchspotentials gegeben. Bezeichnen wir mit $G_o$ die Greensche Funktion zu $\tilde{V}_{eff}$, so ist wegen der Dyson–Gleichung

$$G = G_o + G_o \delta\tilde{V}_{eff} G$$

die Änderung $\delta G$ in erster Ordnung gegeben durch

$$\delta G(\mathrm{r}, \mathrm{r}'; E) = \int d\mathrm{r}'' G_o(\mathrm{r}, \mathrm{r}''; E) \delta\tilde{V}_{eff}(\mathrm{r}'') G_o(\mathrm{r}'', \mathrm{r}'; E) \tag{3.44}$$

woraus sich mit Hilfe von Gleichung (3.42) und (3.43) die entsprechenden Änderungen $\delta n(\mathrm{r})$ und $\delta n(\epsilon)$ ergeben. Für die Änderung $\delta E_{sp}$ der Einteilchenenergien erhält man

$$\delta E_{sp} = -\int d\mathrm{r}\hat{n}(\mathrm{r})\delta\tilde{V}_{eff}(\mathrm{r}) \tag{3.45}$$

wobei $\hat{n}(\mathrm{r})$ gegeben ist durch

$$\hat{n}(\mathrm{r}) \;=\; \frac{2}{\pi}\mathrm{Im}\int^{E_F} d\epsilon \int^{\epsilon} d\epsilon' \int d\mathrm{r}' G(\mathrm{r}',\mathrm{r};\epsilon')G(\mathrm{r},\mathrm{r}';\epsilon') \tag{3.46}$$

Für die Doppelzählkorrekturen erhält man

$$\delta E_{dc} \;=\; \int d\mathrm{r}n(\mathrm{r})\delta V_{ext}(\mathrm{r}) - \int d\mathrm{r}n(\mathrm{r})\delta\tilde{V}_{eff}(\mathrm{r}) + \int d\mathrm{r}V_{eff}(\mathrm{r},n(\mathrm{r}))\delta n(\mathrm{r}) - \int d\mathrm{r}\tilde{V}_{eff}(\mathrm{r})\delta n(\mathrm{r}) \tag{3.47}$$

Dabei ist $V_{eff}(\mathrm{r},\{n(\mathrm{r})\})$ das mit der Versuchsdichte $n(\mathrm{r})$ berechnete effektive Potential, das weder mit dem Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}$ noch mit dem exakten effektiven Potential $V_{eff}$ identisch ist, da $n(\mathrm{r})$ nicht die korrekte Dichte darstellt. Zusammenfassend erhält man für $\delta\tilde{E}$ drei verschiedene Beiträge, die durch die Änderung $\delta V_{ext}$ des externen Potentials, $\tilde{V}_{eff}$ des Versuchspotentials und $\delta n(\mathrm{r})$ der Ladungsdichte charakterisiert sind.

$$\begin{aligned}\delta\tilde{E} \;&=\; \int d\mathrm{r}n(\mathrm{r})\delta V_{ext}(\mathrm{r}) + \int d\mathrm{r}(V_{eff}(r,n(\mathrm{r})) - \tilde{V}_{eff}(\mathrm{r}))\delta n(\mathrm{r}) + \int d\mathrm{r}(\hat{n}(\mathrm{r}) - n(\mathrm{r}))\delta\tilde{V}_{eff}(\mathrm{r}) \\ &=\; \delta E_{HF} \quad + \quad \delta E_{NSC} \quad + \quad \delta E_{GFC}\end{aligned} \tag{3.48}$$

Der erste Term $\delta E_{HF}$ entspricht dem H.–F. Ergebnis. Bei einer Verschiebung eines Kernes ergibt er die Kraft der Elektronen auf den Kern. Hinzuzufügen ist noch die Kraft von den anderen Kernen, da die potentielle Energie der Kerne in $\tilde{E}$ nicht enthalten ist. Die beiden anderen Terme ergeben Korrekturen zur H.–F. Kraft, die die Erhaltung der Extremaleigenschaften beinhalten.

$\delta E_{NSC}$ (no selfconsistency): Dieser Term verschwindet, wenn das unverschobene System voll selbstkonsistent berechnet wurde, so daß $\tilde{V}_{eff} = V_{eff}(n(\mathrm{r}))$, d.h. in– und out–put Potential übereinstimmen. Wenn dies nicht der Fall ist, verlangt dieser Term die Berechnung der Dichteänderung $\delta n(\mathrm{r})$ für die verschobene Kernlage.

$\delta E_{GFC}$ (Greens function correction): Dieser Term verschwindet, wenn $\hat{n}(\mathrm{r})$ mit $n(\mathrm{r})$ übereinstimmt. Dies ist immer dann der Fall, wenn die in Gleichung

(3.48) verwandte Greensche Funktion $G(E)$ die Operatoridentität

$$G(E)G(E) = \left(\frac{1}{E+i\epsilon-H}\right)^2 = -\partial_E \frac{1}{E+i\epsilon-H} = -\partial_E G(E)$$

erfüllt, da dann nach Gleichung (3.46) $\hat{n}(\mathbf{r})$ mit $n(\mathbf{r})$ übereinstimmt. Falls dies nicht erfüllt ist, erfordert diese Korrektur die Berechnung der Versuchspotentiale $\delta\tilde{V}_{eff}$ für die verschobene Kernposition.

Beide Korrekturen haben daher den großen Nachteil, daß sie die Berechnung der Dichte $\delta n(\mathbf{r})$ und des Potentials $\delta\tilde{V}_{eff}$ für die verschobene Lage erfordern. Die gleichzeitige Berechnung der Kräfte auf alle Kerne mittels einer einzigen selbstkonsistenten Rechnung, wie sie die H.–F. Formel ermöglicht, ist daher nicht mehr möglich, da jede Auslenkung $\delta\mathbf{R}^n$ eine eigene Berechnung von $\delta\tilde{V}_{eff}$ und $\delta n(\mathbf{r})$ erfordert. In dieser Hinsicht entspricht das Ergebnis (3.48) genau der Differenz zweier Gesamtenergierechnungen für die ausgelenkte Lage $\mathbf{R}^n + \delta\mathbf{R}^n$ und für die Referenzlage $\mathbf{R}^n$, wobei die Linearisierung in $\delta\mathbf{R}^n$ in Gleichung (3.22) exakt ausgeführt wurde, während man bei den beiden Gesamtenergierechnungen eine endliche Auslenkung voraussetzen müßte.

### 3.2.3 Korrekturen zur unvollständigen Basis

Sehr häufig werden die Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ nach einem Basissatz $\{\chi_\alpha(\mathbf{r})\}$ entwickelt. Mit

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\nu |\,\psi_\nu(\mathbf{r})\,|^2 \qquad \text{und} \qquad \psi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_\alpha C_{\nu\alpha}\chi_\alpha(\mathbf{r})$$

Dieser Satz ist im allgemeinen unvollständig und daher müssen, um Fehler erster Ordnung in dem H.–F. Ausdruck zu vermeiden, Basissatzkorrekturen $\delta E_{IBS}$ (incomplete basis set) berücksichtigt werden.

Zur Anwendung für Kraftrechnungen soll dies für den spziellen Fall $\lambda = \mathbf{R}^n$ betrachtet werden. Nach (3.27) erhalten wir für die Korrekturen der H.–F. Kraft

$$\mathbf{F}_K = -2\mathrm{Re}\sum_\nu \left(\frac{\partial\psi_\nu}{\partial\mathbf{R}^n}\,|\,H-\epsilon_\nu\,|\,\psi_\nu\right)$$

wobei der Lagrangeparameter $\epsilon_\nu$ die Normierung der $\psi_\nu$ berücksichtigt

$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}^n} < \psi_\nu \,|\, \psi_\nu > = 0$$

Entwickeln wir $\psi_\nu(\mathbf{r})$ nach dem endlichen Satz von Basisfunktionen $\chi_\alpha(\mathbf{r})$, so erhalten wir aus Gleichung (3.27) zwei Anteile:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_K &= -2\mathrm{Re}\sum_{\nu,\alpha,\alpha'}\frac{\partial C^*_{\nu\alpha}}{\partial \mathbf{R}^n}C_{\nu\alpha'} < \chi_\alpha \mid H-\epsilon_\nu \mid \chi_{\alpha'} > \\ &\quad -2\mathrm{Re}\sum_{\nu,\alpha,\alpha'} C^*_{\nu\alpha}C_{\nu\alpha'} < \frac{\partial \chi_\alpha}{\partial \mathbf{R}^n} \mid H-\epsilon_\nu \mid \chi_{\alpha'} >\end{aligned}$$

Der erste Term führt lediglich zu Nichtselbstkonsistenzkorrekturen; denn er verschwindet, wenn die Euler–Lagrange–Gleichungen

$$\sum_{\alpha'}( < \chi_\alpha \mid H \mid \chi_{\alpha'} > \; - \epsilon_\nu < \chi_\alpha \mid \chi_{\alpha'} > ) = 0$$

im Unterraum der Basisfunktionen $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ exakt erfüllt sind.

Der zweite Term ergibt die Basissatzkorrekturen $\mathbf{F}_{IBS}$.

$$\mathbf{F}_{IBS} = -2\mathrm{Re}\sum_{\nu,\alpha} C^*_{\nu\alpha} < \frac{\partial \chi_\alpha}{\partial \mathbf{R}^n} \mid H-\epsilon_\nu \mid \psi_\nu > \tag{3.49}$$

Diese Korrekturen sind nicht klassisch interpretierbar, sondern berücksichtigen lediglich numerische Fehler in der Lösung des Variationsprinzips. Sie verschwinden natürlich genau dann, wenn das Eigenwertproblem, so wie es das H.–F. Theorem fordert, exakt gelöst ist, falls also

$$(H-\epsilon_\nu) \mid \psi_\nu > = \; 0$$

Es genügt nicht , wenn diese Gleichung wie in (3.49) nur im Unterraum der $\chi_\alpha$ erfüllt ist.

$\mathbf{F}_{IBS}$ trägt ebenfalls nichts bei, wenn der durch die $\{\chi_\alpha\}$ aufgespannte Unterraum unabhängig von $\mathbf{R}^n$ ist, d.h. die Korrekturen verschwinden für die Entwicklung nach einer ortsfest fixierten Basis wie sie z.B. ebene Wellen darstellen.

Der Fehler durch einen unvollständigen Basissatz läßt sich weiter systematisch reduzieren, wenn man die Basis so erweitert, daß auch die Ableitungen der ursprünglichen Basisfunktionen in der Entwicklung eingeschlosssen werden. Dies ist z.B. für eine Basis von Gaußfunktionen leicht zu verwirklichen [13].

Durch Addition von $\mathbf{F}_{NSC}$ zu $\mathbf{F}_{IBS}$ erhalten wir die in letzter Zeit ausführlich diskutierte Kraftformel [10, 11, 13]

$$\mathbf{F}_K = \mathbf{F}_{NSC} + \mathbf{F}_{IBS} = -\int d\mathbf{r}(V_{eff} - \tilde{V}_{eff})\frac{\partial n}{\partial \mathbf{R}^n} - 2\mathrm{Re}\sum_{\nu,\alpha} C^*_{\nu\alpha}\int d\mathbf{r}\frac{\partial \chi^*_\alpha}{\partial \mathbf{R}^n}(H-\epsilon_\nu)\psi_\nu(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{HF} + \mathbf{F}_K \tag{3.50}$$

Eine andere Formulierung von Kräften im Rahmen einer Basissatzentwicklung wurde kürzlich von H. Eschrig abgeleitet [47]. Bei der Entwicklung von $\psi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_\alpha C_{\nu\alpha}\chi_\alpha(\mathbf{r})$ liegt das Selbstkonsistenzproblem in der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $C_{\nu\alpha}(\mathbf{R}^\nu)$, die im folgenden in dem Vektor $\mathbf{C}$ zusammengefaßt seien. Die Dichte ist mit dieser Entwicklung gegeben durch

$$n(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{C}) = \sum_\nu \mid \psi_\nu(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{C}) \mid^2 = \sum_{\nu\alpha\alpha'} C^*_{\nu\alpha}(\mathbf{R})\chi^*_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{R})C_{\nu\alpha'}(\mathbf{R})\chi_{\alpha'}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{3.51}$$

wobei $\mathbf{R}$ der 3N dimensionale Vektor der Kernkoordinaten ist. Wegen der Extremaleigenschaften des Energiefunktionals $\tilde{E}[n(\mathbf{r})] = \tilde{E}[\mathbf{C},\mathbf{R}]$ nach Gleichung (3.18)

$$E_o \leq \tilde{E}(\mathbf{C},\mathbf{R}) = E(\mathbf{C},\mathbf{R}) - E_F(\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{C}) - N) \tag{3.52}$$

erhält man für die Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{C}$ die folgenden Euler–Lagrange Gleichungen

$$\frac{\partial\tilde{E}}{\partial\mathbf{C}^*}\mid_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} = 0 = \frac{\partial E}{\partial\mathbf{C}^*}\mid_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} - E_F\frac{\partial}{\partial\mathbf{C}^*}\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{C})\mid_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} \tag{3.53}$$

Analoge Gleichungen erhält man auch für die Ableitung nach $\mathbf{C}$ (statt nach $\mathbf{C}^*$), da die Entwicklungskoeffizienten komplex sind und man unabhängig nach $\mathbf{C}$ und $\mathbf{C}^*$ variieren kann. Bei einer exakten Lösung der Kohn–Sham Gleichungen im endlichen Unterraum des Basissatzes $\{\chi_\alpha\}$ sind diese Gleichungen identisch erfüllt.

Die Kraft wird formuliert als die Ableitung der Grundzustandsenergie $E_o$ nach der Kernposition $\mathbf{R}$, wobei auch die implizite Abhängigkeit über die Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{C}(\mathbf{R})$ zu berücksichtigen ist.

$$\mathbf{F} = \frac{d\tilde{E}}{d\mathbf{R}} = -\frac{\partial\tilde{E}}{\partial\mathbf{R}}|_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} - \frac{\partial\tilde{E}}{\partial\mathbf{C}}|_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o}\frac{\partial\mathbf{C}_o}{\partial\mathbf{R}} - \frac{\partial\tilde{E}}{\partial\mathbf{C}^*}|_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o}\frac{\partial\mathbf{C}^*_o}{\partial\mathbf{R}} \tag{3.54}$$

Wegen der Erfüllung der Euler–Lagrange Gleichungen (3.53) entfällt jedoch die implizite Abhängigkeit, so daß die Kraft gegeben ist durch

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}\tilde{E}(\mathbf{R},\mathbf{C})|_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} = -\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}E(\mathbf{R},\mathbf{C})|_{\mathbf{C}=\mathbf{C}_o} + E_F\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}\left(\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{C}_o)\right) \tag{3.55}$$

Der Vorteil dieser Formel besteht darin, daß man alle Kräfte $\mathbf{F}$ aus einer einzigen Selbstkonsistenzrechnung für das unverschobene System mit den Koeffizienten

$\mathbf{C} = \mathbf{C}_o$ berechnen kann. Diese Formel schließt also schon die Korrekturen für die Endlichkeit der Basis ein. Allerdings ist vorausgesetzt, daß die Selbstkonsistenzgleichung (3.53) im Basisunterraum exakt gelöst sind. Das Ergebnis (3.55) läßt sich sehr einfach interpretieren als die Differenz zweier Gesamtenergierechnungen, eine selbstkonsistente Rechnung für die unverschobene Referenzlage, die auf die Entwicklungskoeffizienten $\mathbf{C}_o$ führt, und eine nichtselbstkonsistente Rechnung mit eingefrorenen Koeffizienten $\mathbf{C}_o$ für die verschobene Lage.

## 3.3 Kräfte und Spannungen

In der Praxis wird ein Körper verformt, indem man Kräfte auf seine Oberfläche wirken läßt. Das heißt, durch Anwendung von äußeren Kräften wird der Körper in einen Spannungszustand gebracht.

Allgemeiner formuliert gilt dies auch für das Innere eines Körpers, wobei innere Spannungen dann auftreten, wenn ein Teilkörper Kräfte auf einen anderen bzw. den Restkörper ausübt, z.B. bei Punktdefekten wie Leerstellen, Zwischengitteratome und Fremdatome. Ihnen allen ist gemeinsam, daß sie Kräfte auf die Nachbaratome ausüben und so Verschiebungen der Wirtsatome verursachen. Mit dieser Gitterverzerrung ist eine Spannung verbunden, die nach außen hin abklingt und ohne äußere Kräfte bestehen bleibt.

Den Zusammenhang zwischen Kraft und Spannung nutzten Nielsen und Martin [14] aus, um das Coreproblem bei der Berechnung von Kräften auf eine andere Weise zu umgehen. Sie leiteten einen Ausdruck im Rahmen der Quantenmechanik ab, wobei sich die Kraft auf ein Teilvolumen als ein Oberflächenintegral über das mikroskopische Spannungsfeld berechnen läßt. Die Oberfläche läßt sich nun gerade so wählen, daß eine nähere Bestimmung der Corewellenfunktionen unnötig wird. Information über den Core geht nur noch durch die Coreladung ein.

Die Problematik liegt bei dieser Methode in der Bestimmung des nicht eindeutig definierten Spannungsfeldes. Dafür ist eine rein mikroskopische Formulierung wünschenswert.

### 3.3.1 Virialtheorem

In Analogie zur klassischen Mechanik läßt sich auch für ein quantenmechanisches Vielkörperproblem das Virialtheorem formulieren. Es gibt eine Beziehung zwischen den Erwartungswerten der kinetischen Energie und dem Virial des Potentials an und ermöglicht die Formulierung der gesamten makroskopischen Spannung in Abhängigkeit der die inneren Wechselwirkungen beschreibenden Operatoren bzw. ihrer Erwartungswerten.

Ein System werde beschrieben durch den Hamiltonoperator $H$. Die exakten Eigenzustände $\psi(\mathbf{r})$ und Energieeigenwerte $E$ sind über die Schrödingergleichung (3.1) gegeben. Für den Hamiltonoperator gilt in Anlehnung an (2.1)

$$H = T + V_{int} + V_{ext} \tag{3.56}$$

wobei die inneren Wechselwirkungen durch $V_{int}$ noch nicht weiter spezifiziert sind. Der Operator der kinetischen Energie ist über den Impuls gegeben: $T = \sum_i p_i^2$.

Die Spannung des stationären Systems kann auf zwei äquivalente Arten berechnet werden [48].

1) Das System wird infinitesimal homogen gedehnt, wobei die Dehnung $\epsilon$ nicht isotrop sein muß, d.h. die Wellenfunktionen $\psi(\ldots \mathbf{r}_i \ldots)$ werden derart skaliert, daß

$$\mathbf{r}' = (1 + \underline{\epsilon})\mathbf{r}$$
$$\psi_\epsilon(\ldots \mathbf{r}_i \ldots) = \mathrm{Det}(1 + \underline{\epsilon})^{1/2}\psi(\ldots \mathbf{r}_i' \ldots)$$

Danach wird das Variationsprinzip ausgenutzt, wonach die Energie stationär ist in Bezug auf Störungen erster Ordnungen in $\epsilon$, so daß

$$\frac{\delta E}{\delta \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\delta}{\delta \epsilon_{\alpha\beta}} < \psi_\epsilon \mid H \mid \psi_\epsilon > = 0 \tag{3.57}$$

2) Es wird der Kommutator vom Hamiltonoperator und dem generalisierten Virial berechnet, der für jeden gemeinsamen Eigenzustand verschwindet

$$[H, 1/2 \sum_i (\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \mathbf{r}_i)] = 0$$

Beide Ansätze führen auf das verallgemeinerte Virialtheorem, welches lautet

$$\sum_i < \psi \mid 2p_{i\alpha}p_{i\beta} - r_{i\beta}\frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}}(V_{int} + V_{ext}) \mid \psi > = 0 \tag{3.58}$$

Das Virial liefert zwei Beiträge. Das äußere Virial beschreibt die Kräfte auf die Oberfläche und das innere Virial berücksichtigt die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander. Die innere Spannung läßt sich schreiben als

$$S_{\alpha\beta} = \sum_i < \psi \mid -2p_{i\alpha}p_{i\beta} + r_{i\beta}\frac{\partial}{\partial r_{i\alpha}}V_{int} \mid \psi > \tag{3.59}$$

Dies wird in der Arbeit von Nielsen als Spannungstheorem bezeichnet. Für einen sich im Gleichgewicht befindlichen Körper kompensieren sich äußere und innere Spannung, so daß die Gesamtspannung nach (3.58) verschwindet.

Ebenso gilt für die Kraftwirkungen auf einen Körper, daß innere und äußere Kräfte entgegengesetzt sind

$$\sum_i \mathbf{F}_{ext,i} + \mathbf{F}_i = 0$$

Dabei ist $\mathbf{F}_i =< \psi \mid \frac{\partial V_{int}}{\partial \mathbf{r}_i} \mid \psi >$ die H.–F. Kraft.

Betrachten wir weiter eine rein isotrope Skalierung des Systems, so gilt für die Spur des Spannungstensors

$$-\sum_\alpha S_{\alpha\alpha} = 3p\Omega \tag{3.60}$$

wobei $p$ der isotrope Druck auf die Oberfläche des Volumens $\Omega$ ist.

Die Form des Wechselwirkungspotentials $V_{int}(\mathbf{r})$ prägt den ableitbaren Ausdruck der Volumenspannung. Für den Fall eines allgemeinen Zweikörper–Zentralpotentials

$$V_{int}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i} v(\mid \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \mid)$$

erhält der Spannungsausdruck (3.59) die Form

$$S_{\alpha\beta} = -2\sum_i < \psi \mid p_{i\alpha}p_{i\beta} \mid \psi > + \frac{1}{2}\sum_{i,j} < \psi \mid \frac{(x_\alpha - x_\beta)}{\mid \mathbf{x} \mid}\frac{dv(\mid \mathbf{x} \mid)}{d \mid \mathbf{x} \mid} \mid \psi > \tag{3.61}$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{x} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$$

Die bekannteste Darstellung des Virialtheorems läßt sich für das Coulombpotential ableiten. Dies hat die Form

$$V_{int}(\mathrm{r}) \sim \frac{1}{\mid \mathrm{r}_i - \mathrm{r}_j \mid} = \mid \mathrm{x} \mid^{-1}$$

Durch Spurbildung von (3.61) und mit (3.60)

$$\begin{aligned} 3p\Omega &= 2\sum_i < \psi \mid \mathrm{p}_i^2 \mid \psi > + \sum_{i,j} < \psi \mid V_{ij} \mid \psi > \\ &= 2\overline{T} + \overline{V} \end{aligned}$$

Da für $v \sim \mid \mathrm{x} \mid^n$

$$\mid \mathrm{x} \mid \frac{\partial v}{\partial \mid \mathrm{x} \mid} = nv(\mid x \mid) \quad gilt.$$

Mit dem Energiefunktional nach (3.7) läßt sich auch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung ein Ausdruck für die Gesamtspannung ableiten. Hierbei nehmen wir an, daß das Elektronensystem sich im Gleichgewicht befindet, d.h. eine Dehnung des Systems nach (3.57) bewirkt keine Änderung erster Ordnung der Energie. Weiter werden die Kerne an den Orten $\mathbf{R}^n$ nicht als fixiert angenommen, sondern entsprechend skaliert.

$$\mathbf{R}_i' = (1 + \underline{\epsilon})\mathbf{R}_i$$

Das System befindet sich nur dann im Gleichgewicht, wenn die Kernkoordinaten wirklich die exakten Gleichgewichtskoordinaten darstellen.

Wir erhalten durch Ableitung der Gesamtenergie

$$\frac{dE}{d\epsilon_{\alpha\beta}} = S_{\alpha\beta}^{kin} + S_{\alpha\beta}^{e-n} + S_{\alpha\beta}^{e-e} + S_{\alpha\beta}^{n-n} + S_{\alpha\beta}^{xc} \tag{3.62}$$

Folgende Terme tragen damit zur Spannung bei:

$$S_{\alpha\beta}^{kin} = -2\sum_i \int d\mathrm{r}\psi_i^*(\mathrm{r})p_{i\alpha}p_{i\beta}\psi(\mathrm{r})$$

kinetische Spannung

$$S_{\alpha\beta}^{e-n} = 2 \cdot \sum_i Z^i \int d\mathrm{r}n(\mathrm{r})\frac{(R_{i\alpha} - r_\alpha)(R_{i\beta} - r_\beta)}{\mid \mathbf{R}_i - \mathrm{r} \mid^3}$$

Kern–Elektron–Spannung

$$S_{\alpha\beta}^{e-e} = \int d\mathrm{r} d\mathrm{r} n(\mathrm{r}) n(\mathrm{r}') \frac{(r_\alpha - r'_\alpha)(r_\beta - r'_\beta)}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid^3}$$

Hartree–Spannung

$$S_{\alpha\beta}^{n-n} = -\sum_{i \neq j} Z^i Z^j \frac{(R_{i\alpha} - R_{j\alpha})(R_{i\beta} - R_{j\beta})}{\mid \mathrm{R}_i - \mathrm{R}_j \mid^3}$$

Kernspannung

$$S_{\alpha\beta}^{xc} = \int d\mathrm{r} n(\mathrm{r})(\epsilon_{xc} - \mu_{xc}) S_{\alpha\beta}$$

Austausch–Korrelation–Spannung

Durch Spurbildung von (3.62) erhalten wir einen Ausdruck für den Druck $p$, der schon von Janak [49] angegeben wurde.

$$3p\Omega \;=\; 2T_s[n(\mathrm{r})] + U[n(\mathrm{r})] - 3\int d\mathrm{r} n(\mathrm{r})(\epsilon_{xc} - \mu_{xc}) \tag{3.63}$$

Das Problem des so formulierten Virialtheorems ist wieder, wie bei Ableitung des H.–F. Theorems, der Verlust der Extremaleigenschaften der Gesamtenergie, denn diese wurden schon zur Ableitung des Virials (3.57) benutzt. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, liefert der frozen–core Ansatz. Man friert die Rumpfdichte ein und skaliert homogen nur die Valenzfunktionen. Dieser Ansatz kommt dem wirklichen physikalischen Verhalten viel näher, da die Rumpfwellenfunktionen sich bei einer homogenen Dehnung praktisch nicht ändern. Auf diese Weise erhält man eine modifizierte Form des Virialtheorems, die die Extremaleigenschaften für den Rumpf bewahrt.

Eine weitere Schwierigkeit für Defektrechnungen stellt die Schalenkonvergenz dar. Bei Gesamtenergierechnungen ermöglicht die Lloydsche Formel eine zufriedenstellende Konvergenz, da dadurch eine schalenweise Summation umgangen werden kann und alle räumlichen Auswirkungen auf den Kristall berücksichtigt werden können [50, 40]. Eine entsprechende Formulierung für die Kraft wäre erforderlich.

### 3.3.2 Spannungsfeld

Läßt sich ein System in Volumensegmente $\Delta\Omega$ aufteilen und für jedes die Spannung $\Delta S_{\alpha\beta}$ bestimmen, so gibt $\frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{\Delta\Omega}$ eine örtlich variierende Spannungsdichte an. Neben der makroskopischen Spannung läßt sich so das mikroskopische Spannungsfeld $\underline{\sigma}(\mathrm{r})$ definieren. Analog gilt für die Kraftdichte $f_\alpha(\mathrm{r})$

$$f_\alpha(\mathrm{r}) = \sum_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}(\mathrm{r})}{\partial r_\beta} \tag{3.64}$$

Damit ist die ortsabhängige Spannung formuliert als die $\alpha$-Kraftkomponente zwischen angrenzenden Volumenelementen, welche durch die Einheitsfläche mit Normalen in Richtung $\beta$ getrennt sind.

Das Spannungsfeld kann demnach jedes Tensorfeld sein, dessen Divergenz die Kraftfelddichte $f(\mathrm{r})$ ergibt. Es ist festgelegt bis auf den additiven Beitrag der Rotation eines Vektorfeldes $\mathbf{A}$, da die Divergenz der Rotation verschwindet $(\nabla \cdot (\nabla \times A) = 0)$. Diese Freiheit ermöglicht eine problemorientierte Formulierung. Ausgeschlossen werden makroskopische Beiträge durch z.B. Polarisation und Magnetisierung, so daß die wirkenden Kräfte atomare Reichweite haben. Godfrey diskutierte das mikroskopische Spannungsfeld für ein beliebiges quantenmechanisches System sehr ausführlich [51]. Hier seien das Spannungsfeld nach Kugler [52] und das Maxwellsche Spannungsfeld [39] kurz angeführt. Wie auch der makroskopische Spannungstensor $S_{\alpha\beta}$ (3.59) setzt sich das quantenmechanische Spannungsfeld $\sigma_{\alpha\beta}$ aus Einteilchenbeiträgen zusammen.

Für ein Zweikörperproblem mit dem Potential nach (3.61) lieferte Kugler:

$$\begin{aligned}\sigma^K_{\alpha\beta}(\mathrm{r}) = &-\frac{1}{2} < \psi \mid \sum_i [p_{i\alpha}, [p_{i\beta}, \delta(\mathrm{r} - \mathrm{r}_i)]_+]_+ \\ &+ \frac{1}{4\pi} < \psi \mid \sum_i \frac{\partial(\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}_i \mid)^{-1}_\beta}{\partial r_\beta} \frac{\partial V_{int}}{\partial r_\alpha} \mid \psi >\end{aligned} \tag{3.65}$$

$[\,]_+$ symbolisiert den Antikommutator.

Hierbei tritt das Problem der Langreichweitigkeit in Form des dipolartigen Verhaltens auf.

Für Coulombwechselwirkungen besser geeignet ist die Maxwellform (ohne magnetische Beiträge):

$$\sigma^M_{\alpha\beta}(\mathrm{r}) = -\frac{1}{2} < \psi \mid \sum_i [p_{i\alpha}, [p_{i\beta}, \delta(\mathrm{r}-\mathrm{r}_i)]_+]_+$$
$$+ \frac{1}{4\pi} < \psi \mid E_\alpha(\mathrm{r})E_\beta(\mathrm{r}) - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\mathrm{E}^2(\mathrm{r}) \mid \psi >$$

mit $E_\alpha(\mathrm{r}) = \sum_i q^i \frac{(\mathrm{r}-\mathrm{r}_i)_\alpha}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}_i|^3}$, dem elektrischen Feld von Teilchen der Ladung $q^i$ am Ort $\mathrm{r}_i$.

### 3.3.3 Alternative Kraftformulierung

Die Gesamtkraft $F_\alpha$ erhält man durch Integration von (3.64) über das Volumen $\Omega$.

$$F_\alpha = \int_\Omega d\mathrm{r} f_\alpha(\mathrm{r}) = \int_\Omega d\mathrm{r} \sum_\beta \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta}$$

Unter Ausnutzung des Gaußschen Satzes läßt sich die Kraft dann als ein Oberflächenintegral über das mikroskopische Spannungsfeld ausdrücken.

$$F_\alpha = \int_S dS \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathrm{r}) n_\beta \qquad d\mathrm{S} = dS \cdot \mathrm{n} \tag{3.66}$$

$F_\alpha$ ist dabei die $\alpha$–Komponente der Gesamtkraft, wobei $\mathrm{n}$ Oberflächennormale auf alle Teilchen im Volumen $\Omega$ mit Oberfläche $S$ ist.

Mit der Definition von Kugler für $\sigma_{\alpha\beta}$ können wir schreiben:

$$F^\Omega_\alpha = -\sum_i \frac{1}{2} \int_S dS < [p_{i\alpha}, [\mathrm{p}_i \cdot \mathrm{n}, \delta(\mathrm{r}-\mathrm{r}_i)]_+]_+ >$$
$$-\sum_i < \frac{\partial}{\partial r_\alpha} V_{int} >^\Omega \tag{3.67}$$

wobei für den potentiellen Beitrag folgende allgemeine Beziehungen benutzt wurden

$$\nabla^2 \frac{1}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}_i|} = -4\pi\delta(\mathrm{r}-\mathrm{r}_i)$$

und

$$\int_\Omega d\mathrm{r}\, \delta(\mathrm{r}-\mathrm{r}_i) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathrm{r}\epsilon\Omega \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

d.h. der zweite Term liefert die Kraft auf alle Teilchen innerhalb des Volumens $\Omega$. Der kinetische Term trägt nur durch Beiträge an der Oberfläche bei.

Der Vorteil, der nach (3.66) formulierten interatomaren Kräfte wird durch die Überlegung deutlich, daß nur Wechselwirkungen, die die Oberfläche S kreuzen, zur Kraft beitragen [14] .Wechselwirkungen zwischen Partikeln, die vollständig innerhalb S liegen, verschwinden aus Symmetriegründen und die, die außerhalb liegen, steuern ebenfalls nichts zur Kraft bei.

Die Freiheit in der Wahl der Oberfläche ermöglicht damit, das Coreproblem zu umgehen, indem sie so gewählt wird, daß die Coreelektronen vollständig innerhalb $\Omega$ liegen. Es tragen so nur Wechselwirkungen zwischen dem Core und den außerhalb liegenden Valenzelektronen zur Berechnung der Kraft auf das Ion bei, da diese die Randfläche kreuzen.

Betrachtet man als zweite Möglichkeit den Grenzfall, daß das Volumen verschwindend klein gewählt wird, so sieht man, daß (3.67) in die bekannte Form der H.–F. Kraft auf den Kern übergeht. Der kinetische Term verschwindet, und der zweite Term liefert die elektrostatische Kraft auf den Kern, wobei die Elektron–Elektron Wechselwirkung nicht beiträgt, da die Elektronen vollständig außerhalb des gewählten Volumens liegen. Wählt man andererseits das Kristallvolumen zur Integration, so erhält man die makroskopische Kraft auf den gesamten Körper.

# 4. Verdünnte Cu–, Ni– und Pd– Legierungen

Dieses letzte Kapitel wird die berechneten Ergebnisse darstellen und diskutieren. Die theoretischen Werte werden mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten verglichen.

## 4.1 Vorbetrachtungen

Betrachten wir einen unendlich ausgedehnten Idealkristall mit beliebiger Gitterkonstante a, so wirken auf die Atome aufgrund der Inversionssymmetrie keine Kräfte (Abb.1a). Die Atome befinden sich in ihren Gleichgewichtslagen. Interessant wird die Frage nach Kräften im Festkörper in dem Moment, wo Defekte oder auch Oberflächen zugelassen werden. So werden durch die Existenz von Oberflächen Kräfte auf die Randatome ausgeübt, die zu Relaxation oder Rekonstruktion der obersten Atomlagen führen können . Defekte verursachen ebenfalls Kräfte auf die Nachbaratome, die dadurch verschoben werden, bis die Kräfte an den verschobenen Lagen verschwinden.

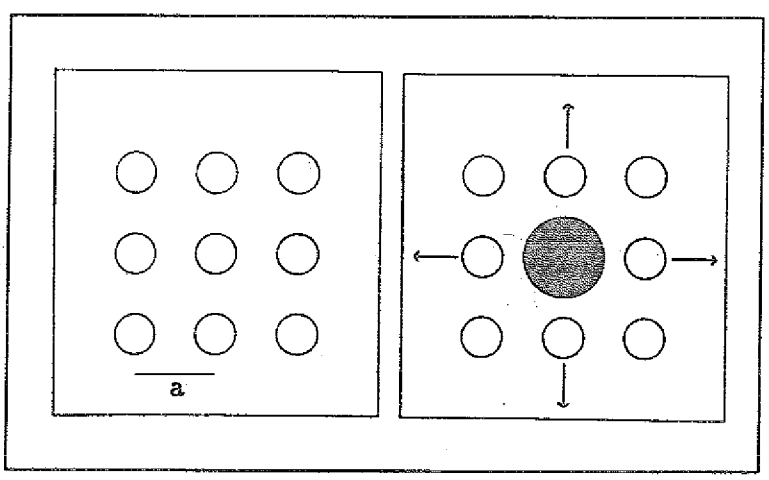



*Abb.1: a) kräftefreier Idealkristall b)Kräfte auf Nachbaratome verursacht durch ein Störatom*

Zum näheren Verständnis von Gitterrelaxationen haben wir interatomare Kräfte für substitutionelle Punktdefekte in Nickel, Kupfer und Palladium berechnet. Ein Maß für die Qualität der ermittelten Kräfte erhalten wir durch die Be-

rechnung von Verschiebungen, Relaxationsenergien und Volumenänderungen. Die Berechnung solcher Verschiebungen im Rahmen der harmonischen Theorie wird im folgenden Unterkapitel erläutert.

### 4.1.1 Verschiebungen mittels Gitterstatik

Kennzeichnend für die harmonische Gittertheorie ist die Proportionalität zwischen den Verschiebungen $\mathbf{s}^n$ und den inneren Kräften $\mathbf{F}^m$. Es gilt

$$F_\alpha^m = \sum_{n,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{mn} s_\beta^n$$

$\Phi_{\alpha\beta}^{mn}$ sind dabei die Born– von– Karman Kopplungsparameter (Federkonstanten). Das Negative dieser beschreibt die Kraft auf ein Atom m in Richtung $\alpha$, wenn nur Atom n um die Einheitslänge in Richtung $\beta$ ausgelenkt wird. Das Inverse der Kopplungsmatrix $\underline{\underline{\Phi}}$ ist die statische Greensche Funktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}$.

$$s_\alpha^m = \sum_{n,\beta} \mathcal{G}_{\alpha\beta}^{mn} F_\beta^n \tag{4.1}$$

Durch Einbau des Defektes werden auch die Kopplungskonstanten $\overset{\circ}{\underline{\underline{\Phi}}}$ des idealen Kristalls gestört,

$$\Phi_{\alpha\beta} = \overset{\circ}{\Phi}_{\alpha\beta} + \Delta\Phi_{\alpha\beta}$$

wobei die Störung $\Delta\underline{\underline{\Phi}}$ auf den Defektbereich lokalisiert ist. Die Greensche Funktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}$ in Gleichung (4.1) für den gestörten Kristall ist mit der Greenschen Funktion $\overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}}$ des idealen Kristalls über die Dysongleichung verknüpft [53],

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\mathcal{G}}} &= \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}} - \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}}\, \Delta\underline{\underline{\Phi}}\, \underline{\underline{\mathcal{G}}} \\ \underline{\underline{\mathcal{G}}} &= \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}} - \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}}\, \underline{\underline{t}}\, \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}} \end{aligned}$$

wobei die t–Matrix gegeben ist durch

$$\underline{\underline{t}} = \Delta\underline{\underline{\Phi}} \frac{1}{1 + \overset{\circ}{\underline{\underline{\mathcal{G}}}} \Delta\underline{\underline{\Phi}}}$$

Aus Umformung von Gleichung (4.1) erhält man

$s_\alpha^m = \sum_{n,\beta} \overset{\circ}{\mathcal{G}}{}_{\alpha\beta}^{mn} K_\beta^n \qquad \text{mit} \quad \mathrm{K} = (1 - \underline{\underline{\overset{\circ}{\mathcal{G}}}}\, \underline{\underline{t}})\mathrm{F}$

Die sogenannten Kanzakikräfte K sind fiktive Kräfte, die in einem hypothetisch idealen Kristall die gleiche Verschiebung wie die realen Kräfte F im gestörten Kristall hervorrufen.

Die Relaxationsenergie ist gegeben durch

$$E_{rel} = -\frac{1}{2} \sum_{nm\alpha\beta} s_\alpha^m \Phi_{\alpha\beta}^{mn} s_\beta^n = -\frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} F_\alpha^n s_\alpha^n \tag{4.2}$$

Sie ist immer negativ und muß zur Bildungsenergie des Defektes hinzugezählt werden.

Das Verschiebungsfeld des Defektes verursacht eine Volumenänderung $\Delta V$ des makroskopischen Kristalls, die sich in verdünnten Legierungen als eine Änderung des Gitterparameters bemerkbar macht und durch Röntgenstreuung bestimmt werden kann. Sie ist gegeben durch [53]

$$\Delta V = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} S_{\alpha\alpha\beta\gamma} P_{\beta\gamma}$$

mit

$$P_{\beta\gamma} = \sum_n K_\beta^n R_\gamma^n$$

wobei $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ der Tensor 4. Stufe der Steifigkeitskonstanten ist und $P_{\alpha\beta}$ der sogenannte Dipolkrafttensor, das erste Moment der Kanzakikraftverteilung. Für kubische Kristalle ist $\sum_\alpha S_{\alpha\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{3K_o}\delta_{\beta\gamma}$, wobei $K_o$ der Kompressionsmodul des Wirtskristalls ist, so daß $\Delta V$ gegeben ist durch

$$\Delta V = \frac{1}{3K_o} \sum_{n\alpha} K_\alpha^n R_\alpha^n$$

Leider können wir aus unseren Rechnungen lediglich die Kräfte $F_\alpha^m$ nicht aber die Federkonstantenänderung $\Delta\Phi_{\alpha\beta}^{mn}$ bestimmen. Für substitutionelle Defekte vernachlässigen wir daher im folgenden diese Änderungen und bestimmen die Verschiebungen $s_\alpha^m$ und die Volumenänderungen $\Delta V$ direkt aus den folgenden Gleichungen

$$s_\alpha^m = \sum_{n\beta} \overset{\circ}{\mathcal{G}}{}_{\alpha\beta}^{mn} \; F_\beta^n \tag{4.3}$$

und

$$\Delta V = \frac{1}{3K_o} \sum_{n\alpha} F_\alpha^n R_\alpha^n \tag{4.4}$$

Das bedeutet, wir verwenden die berechneten Kräfte $\mathbb{F}$ im Sinne von Kanzakikräften $\mathbb{K}$. Für schwach störende Defekte sollte dies erlaubt sein, da schon die Kräfte $F_\alpha^n$ eine Störung sind und der Unterschied zwischen den Kanzakikräften $K_\alpha^n$ und den realen Kräften $F_\alpha^n$ quadratisch in der Störung ist. Zum Beispiel für sp–Fremdatome mit kleinem $\Delta Z$ sind die Kräfte $\mathbb{F} \sim \Delta Z$, aber die Differenz $\mathbb{K} - \mathbb{F} \approx - \overset{o}{\mathcal{G}}\, \Delta\Phi F \sim (\Delta Z)^2$.

Lediglich für die Leerstelle ist es möglich, ohne mikroskopische Rechnung ein sinnvolles Modell für die Kopplungskonstantenänderung $\Delta\Phi$ zu machen : Wir entfernen dabei aus den idealen Gitter alle Federkonstanten, die das Leerstellenatom mit den Nachbarn koppeln.

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta}^{mn} = -\delta_{mo}\mathring{\Phi}_{\alpha\beta}^{on} - \delta_{no}\mathring{\Phi}_{\alpha\beta}^{mo} - \delta_{no}\delta_{mo}\mathring{\Phi}_{\alpha\beta}^{oo}$$

Dabei vernachlässigen wir Änderungen aller anderen Kopplungskonstanten , die etwa durch "Backbonding" verursacht werden .

Die Berechnungen der Verschiebungen wurden mit einem von Herrn Schober entwickelten Programm zur Energieminimalisierung eines endlichen Atomclusters durchgeführt. Das Programm benötigt als Input empirische Zwei– oder Mehrkörperpotentiale für die Wechselwirkung der Atome und bestimmt die Gleichgewichtskonfiguration durch Energieminimierung mittels Gradiententechniken. Alternativ kann die elementare Wechselwirkung auch durch harmonische Kopplungskonstanten beschrieben werden, so daß das Programm dann die harmonische Gitterstatik simuliert.

### 4.1.2 Technische Details

Die vorgestellten Rechnungen wurden auf dem Rechner des Forschungszentrum Jülich vom Typ CRAY X-MP durchgeführt.

Zur praktischen Berechnung der Kräfte haben wir die Ableitung des effektiven Potentials in Gleichung (3.35) mit einer 5-Punkt Formel ausgeführt. Eine

Funktion f(x) kann numerisch differenziert werden, indem man sie mittels einer Lagrange-Interpolationsformel approximiert und diese ableitet. Die Ableitung $f'(x) = \frac{d}{dx}f(x)$ approximieren wir durch

$$f'(x) = \frac{1}{12}(f(x-2) - 8f(x-1) + 8f(x+1) - f(x+2))$$

während wir für die Randpunkte die folgenden Gleichungen benutzen

$$f'(x-2) = \frac{1}{12}(-25f(x-2) + 48f(x-1) - 36f(x) + 16f(x+1) - 3f(x+2))$$
$$f'(x-1) = \frac{1}{12}(-3f(x-2) - 10f(x-1) + 18f(x) - 6f(x+1) + f(x+2))$$
$$f'(x+1) = \frac{1}{12}(f(x-2) + 6f(x-1) - 18f(x) + 10f(x+1) + 3f(x+2))$$
$$f'(x+2) = \frac{1}{12}(3f(x-2) - 16f(x-1) + 36f(x) - 48f(x+1) + 25f(x+2))$$

Bei der numerischen Integration zur Berechnung der Core– Korrektur $\mathbf{F}_K$ in (3.35) wenden wir die Simpsonregel an und führen die Integration mit einer 3–Punkte Formel aus.

Zur Berechnung der Volumenänderung wurden experimentelle Kompressionsmodule K für die Wirtskristalle [53], sowie die berechneten Gitterkonstanten a bzw. atomare Volumina $V_a$ nach Morruzzi, Janak und Williams [23] (Tab.1) verwendet.

*Tab.1 : Daten für Wirtskristalle, die zur Berechnung der Volumenänderung der Punktdefekte verwandt wurden*

| | K $[mRy/a^3]$* | a $[a.u.]$ | $V_a$ $[(a.u.)^3]$ |
|---|---|---|---|
| Kupfer | 9,384 | 6,76 | 77,23 |
| Nickel | 12,512 | 6,55 | 70,25 |
| Palladium | 13,124 | 7,42 | 102,13 |

Wir haben Rechnungen durchgeführt, bei denen wir bis zu sechs Nachbarschalen als gestört betrachtet und selbstkonsistent berechnet haben. Zur Untersuchung

*1Ry=13.6055 eV ; a(Bohr)=0.529 Å

der Schalenkonvergenz wurde noch die neunte Nachbarschale hinzugefügt, also ein gestörter Cluster von 99 Atomen betrachtet. Die Atome, die sich durch Symmetrieoperationen der $O_h$-Punktgruppe ineinander überführen lassen, werden in einer Schale zusammengefaßt. Tab.2 zeigt für Kristalle mit fcc-Struktur die Anzahl der Atome pro Schale und die Koordinaten des repräsentativen Atoms, so wie sie im Programm gewählt werden.

*Tab.2: Anzahl der Atome in einer Schale und Koordinaten des repräsentativen Atoms (für fcc-Kristalle)*

| Nachbarschale | Koordinaten | Atomanzahl |
|---|---|---|
| 1 | (0,5; -0,5; 0,0) | 12 |
| 2 | (1,0; 0,0; 0,0) | 6 |
| 3 | (1,0; 0,5; 0,5) | 24 |
| 4 | (1,0; -1,0; 0,0) | 12 |
| 5 | (1,5; 0,5; 0,0) | 24 |
| 6 | (-1,0; -1,0; -1,0) | 8 |
| 7 | (1,5; 1,0; 0,0) | 48 |
| 8 | (2,0; 0,0; 0,0) | 6 |
| 9 | (1,5; -1,5; 0,0) | 12 |

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Radialkraft

Die Kraft auf Nachbaratome, die durch die Erzeugung eines substitutionellen Fremdatoms entsteht, ist die berechnete zentrale Größe. Untersucht haben wir Defekte in den Wirtskristallen Kupfer, Nickel und Palladium, die alle drei fcc-Struktur besitzen. Nachdem wir anfänglich gestörte Cluster mit 55 Atomen betrachtet haben, erweiterten wir dessen Größe um zwei Schalen, so daß die hier vorgestellten Ergebnisse mit einer Clustergröße von 87 Atomen bzw. sieben Nachbarschalen erzielt wurden.

Wie erwartet, zeigen unsere Rechnungen, daß man eine starke Kompensation von $\mathbf{F}_{HF}$ , der Hellmann–Feynman Kraft, und der Core–Korrektur $\mathbf{F}_K$ erhält. Tab.3 zeigt dies exemplarisch für die 3d–Fremdatome Kobalt und Nickel in Kupfer für die nächsten Nachbarn. $\mathbf{F}_{xc}$ ist der über die Korrektur eingehende Beitrag von Austausch und Korrelation im Rahmen der lokalen Dichtenäherung. Es zeigt sich, daß eine Berechnung der durch Defekte verursachten Kräfte mit $\mathbf{F}_{HF}$ allein nicht möglich ist. Ferner zeigt sich, daß der Beitrag durch Austausch und Korrelation

$$-\int_0^{RWS} dr \frac{\tilde{n}_c(r)}{4\pi} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \mu_{xc}(r)\right)$$

bis zu zwei Größenordnungen kleiner ist als die beiden einzelnen elektrostatischen Beiträge. Zur Berechnung der Gesamtkraft $\mathbf{F}$ ist dieser Anteil jedoch von größter Bedeutung, da $\mathbf{F}_{xc}$ von gleicher Größenordnung ist. Ohne Berücksichtigung der Vielteilcheneffekte würde man eine bis zu doppelt so große resultierende Kraft erhalten.

*Tab.3: Einzelne Kraftbeiträge des nächsten Nachbaratoms (0.5,-0.5,0) für die Fremdatome Kobalt und Nickel in Kupfer in Einheiten von mRy/a(Bohr)*

| | Cu–Co | | | | Cu–Ni | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F_{HF}$ | $F_{K-XC}$ | $F_{XC}$ | F | $F_{HF}$ | $F_{K-XC}$ | $F_{XC}$ | F |
| $F_x$ | -204,54 | 204,14 | -2,60 | -3,00 | -144,34 | 142,81 | -1,17 | -2,70 |
| $F_y$ | 204,54 | -204,14 | 2,60 | 3,00 | 144,34 | -142,81 | 1,17 | 2,70 |
| $F_z$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Abb.2 stellt die Ergebnisse der wirkenden Radialkräfte $\mathbf{F} \cdot \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$ für 3d– und 4sp–Fremdatome in Kupfer in Abhängigkeit der Schalen dar.

Die auf den ersten Nachbarn wirkende Kraft dominiert bei allen Elementen bis auf Eisen, wo diese Kraft praktisch verschwindet und der vierte Nachbar die stärkste Kraft erfährt.

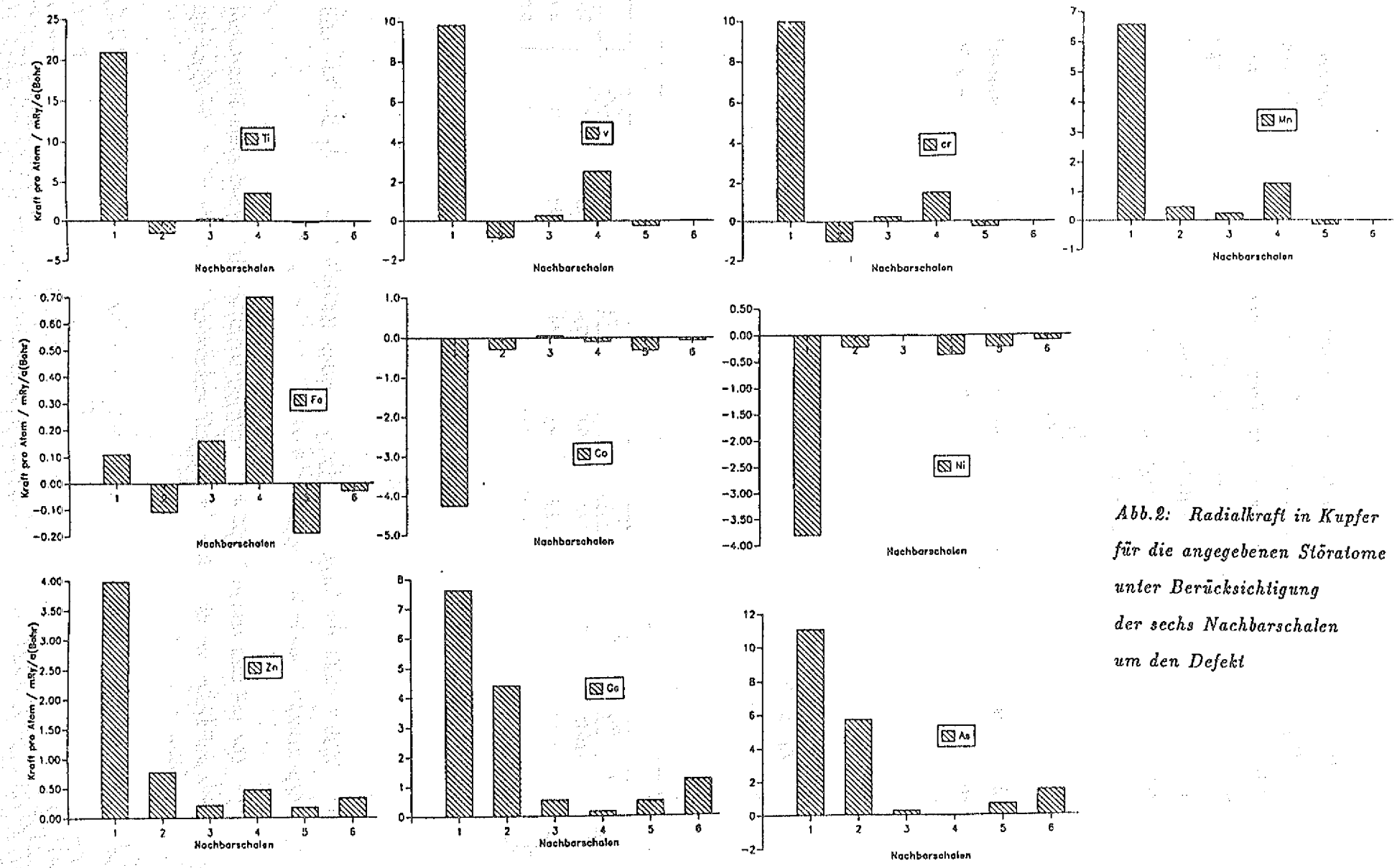



*Abb.2: Radialkraft in Kupfer für die angegebenen Störatome unter Berücksichtigung der sechs Nachbarschalen um den Defekt*

Ein Unterschied zwischen dem Verhalten von 3d– und 4sp–Fremdatomen ist aus der Abbildung ebenfalls deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zum Verhalten der 3d–Fremdatome spielt bei den 4sp–Fremdatomen die Kraft auf die zweite Schale eine große Rolle; sie hat das gleiche Vorzeichen und fast die gleiche Größe wie die Kraft auf die erste Schale. Die Atome der vierten Schale (220) liegen, wie die der ersten, in der dichtgepackten 110–Richtung und werden im Fall von 3d–Fremdatomen gleichsinnig mit den Atomen der ersten Schale und wesentlich stärker als alle anderen Atome verschoben. Bei den 4sp–Störstellen wirkt auf diese Schale allerdings kaum noch eine Kraft. Hier ist die Kraft auf die zweite Schale wichtig: Sie hat das gleiche Vorzeichen wie die Kraft auf die erste Schale und ist im Fall von Ge und As mit dieser durchaus vergleichbar. Abb.3 zeigt das Verhalten der gleichen Fremdatome im Übergangsmetall Nickel. Die Störatome zeigen hier ein nicht so einheitliches Bild wie in Kupfer. Ein anderes Verhalten ist schon deshalb zu erwarten, weil Nickel ein größeren Kompressionsmodul hat als Kupfer (Tab.1). Außerdem ist Nickel im Gegensatz zu Kupfer ein ferromagnetischer Wirtskristall. Die wirkenden Kräfte für die Nickelsysteme sind etwas kleiner. Auffallend ist die dominante vierte Schale bei einer Vanadiumfehlstelle sowie das Verhalten, welches von Chrom hervorgerufen wird. Bei diesem System ist die auf die erste und vierte Schale wirkende Kraft gleichstark aber entgegengesetzt. Die 4sp–Fremdatome zeigen ähnlich wie bei Kupfer ein ausgeprägt anderes Verhalten als die 3d–Atome.

Als dritter Wirtskristall wurde Palladium untersucht. Abb.4 zeigt die für 4d–Fremdatome von Yttrium bis Silber wirkenden Kräfte. Im Gegensatz zu den 3d–Systemen in Cu und Ni sind die hier untersuchten 4d–Fremdatome in Pd nicht magnetisch (mit der Ausnahme von Ru, daß in Pd ein Moment von 0.3 $\mu_B$ hat [54]). Es wird deutlich, daß die Fremdatome von Nb bis Rh überwiegend eine anziehende Wirkung auf die Nachbaratome haben. Das Pd–Nb System ist auffällig und zeigt starke Parallelen zu Ni–Cr . Die Kräfte sind leicht stärker als in Kupfer und Nickel. Für Palladium wurden zusätzliche Rechnungen durchgeführt, die zur Berechnung der Kraft bzw. des Potentials nur die Ladungsdichteänderung innerhalb der Zelle des betrachteten Atoms berücksichtigen, um nähere Information über die Ursache der entstehenden Kräfte zu erhalten, insbesondere über die Lokalisierung der hierfür verantwortlichen Dichteänderungen.

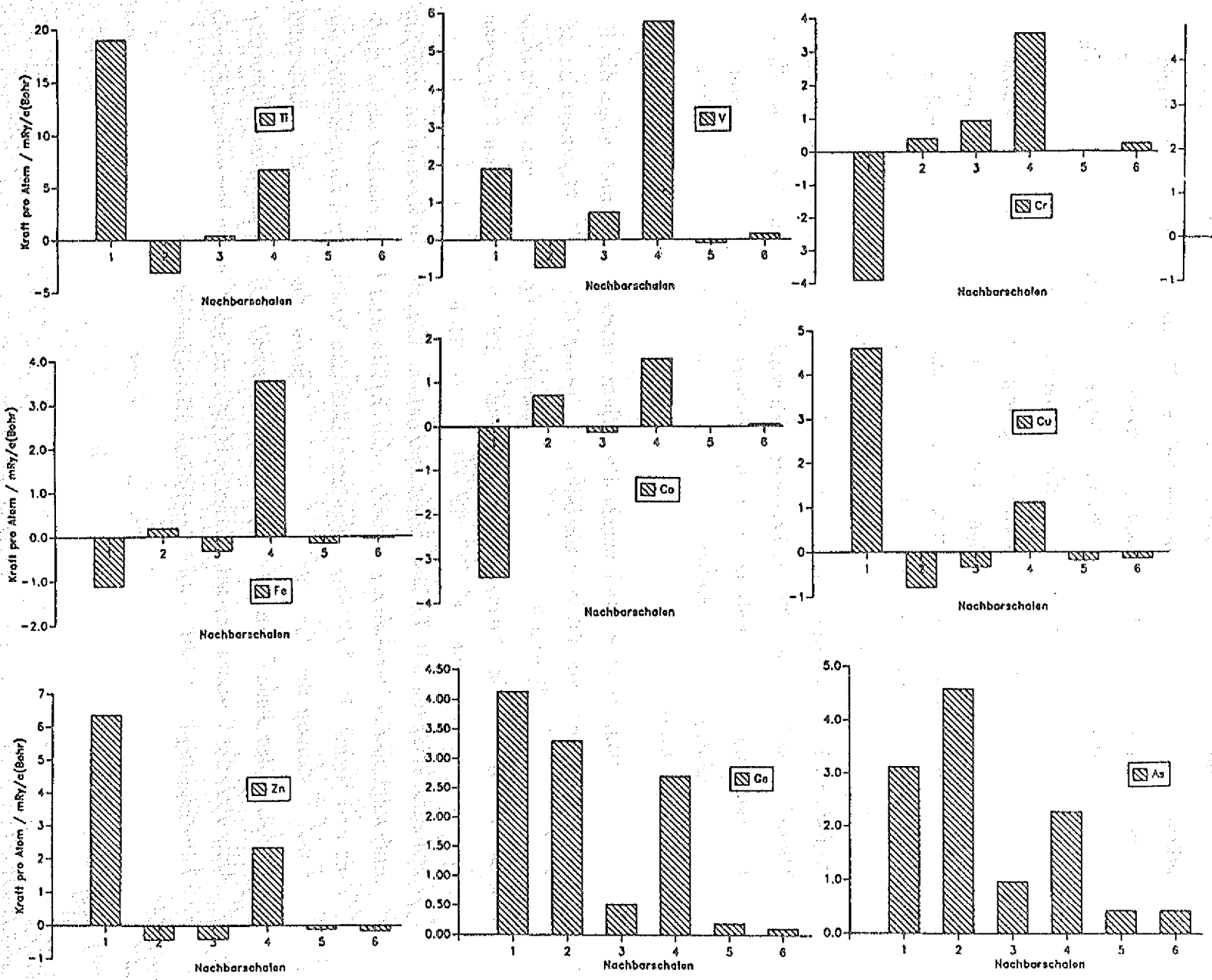



*Abb.3: Radialkraft in Nickel für die gleichen Fremdatome wie in Kupfer (vergl.Abb.2)*

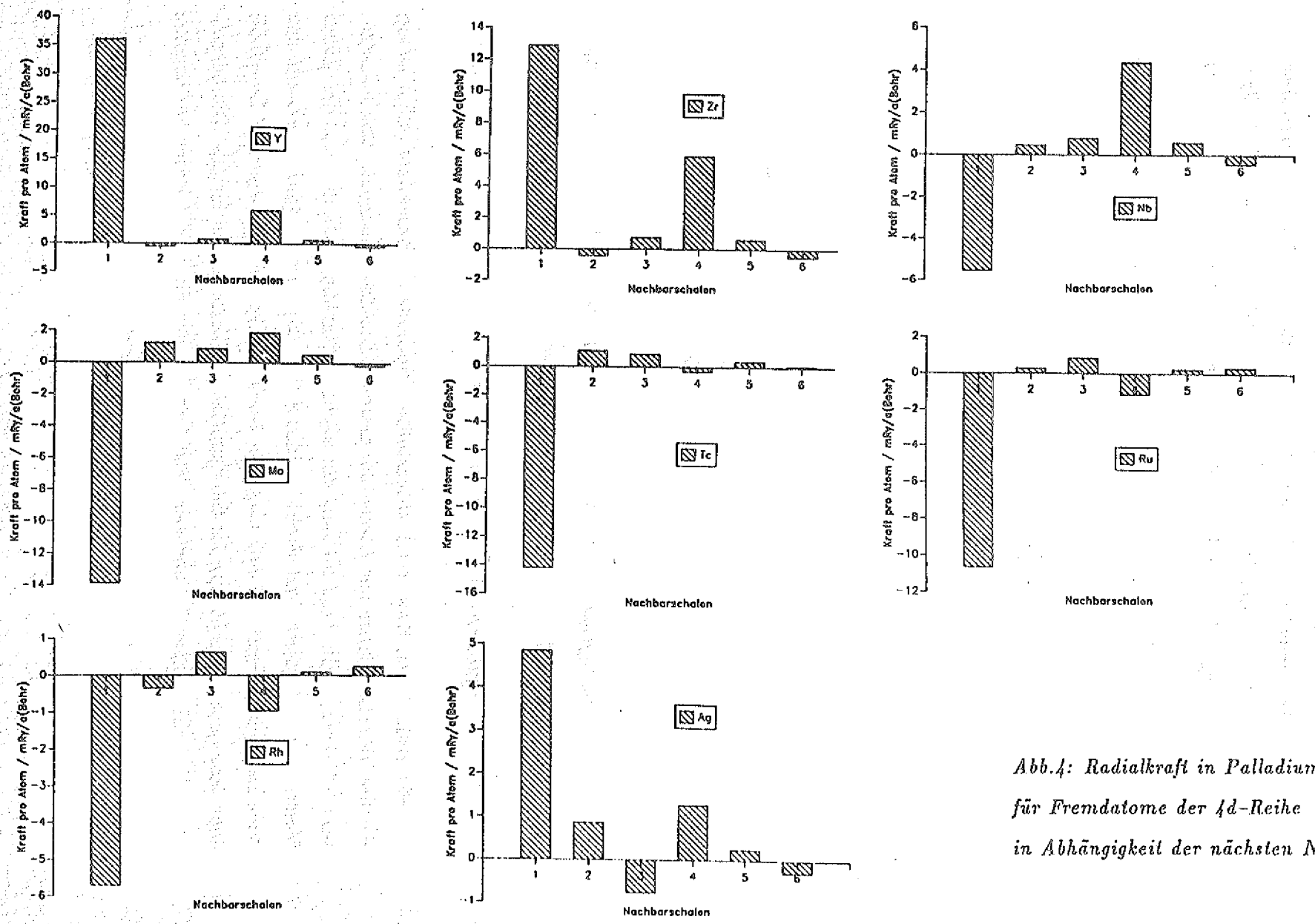



*Abb.4: Radialkraft in Palladium für Fremdatome der 4d-Reihe in Abhängigkeit der nächsten Nachbarschalen*

Im Gegensatz zu den Berechnungen der Feldgradienten [55] , als zweite Ableitung des Madelungpotentials, sind für die Kräfte sowohl die Intra– als auch die Interzellbeiträge von größter Bedeutung. Beide Terme haben ähnliche Größenordnung und kompensieren sich weitgehend. Als Beispiel sind die Ergebnisse für Molybdän und Ruthenium in Abb.5 dargestellt. Die anisotropen Beiträge des Potentials, hervorgerufen durch die Nachbarzellen, sind von größter Bedeutung. Eine Erklärung liefert für ein radialsymmetrisches Potential $V(r) \sim \frac{1}{r}$ die Betrachtung der Abstandsabhängigkeit der Kraft als erste Ableitung $F(r) \sim \frac{1}{r^2}$ und des Feldgradienten als zweite Ableitung $E(r) \sim \frac{1}{r^3}$; d.h. die $\frac{1}{r^3}$ Wichtung der Feldgradienten bewirkt den geringeren Einfluß der Nachbarzellen und die Dominanz der Intrazellbeiträge.

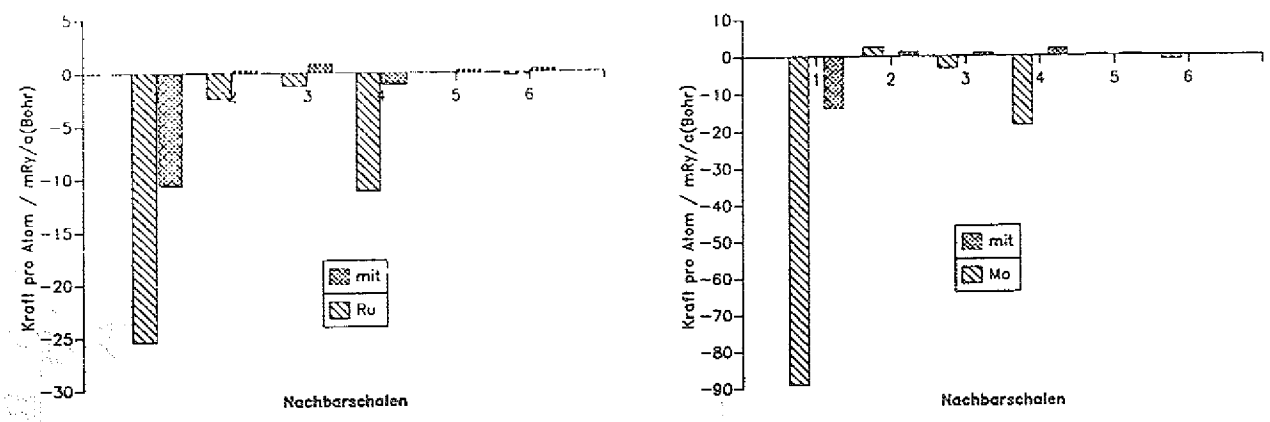



*Abb. 5 : Radialkraft für Ruthenium und Molybdän in Palladium ohne Interzellbeiträge zum Potential ( ▧ ) und mit Intra- und Interzellbeträgen ( ▩ )*

### 4.2.2 Nächstenachbarverschiebung

Mit Hilfe der in Kap. 4.1.1 vorgestellten Methode (insbesondere (4.3)) haben wir die Verschiebungen der Atome der ersten 6 Schalen berechnet. Von besonderem Interesse ist die Verschiebung der nächsten Nachbarn, da dies i.a. die größte Verschiebung darstellt und Probleme der Schalenkonvergenz (anders als z.B. bei Volumenänderungen) bei den nächsten Nachbarn keine Rolle spielen. So erhält man eine gute Abschätzung für die Qualität der berechneten Kräfte. Die berechneten Verschiebungen der nächsten Nachbarn können direkt mit Daten aus neusten

EXAFS–Experimenten (extended x- ray absorption fine structure) von Scheuer und Lengeler [56] verglichen werden. Durch Analyse der Feinstruktur der Röntgenabsorption oberhalb der Absorptionskanten ist es möglich, die interatomaren Abstände der nächsten Nachbarn experimentell zu bestimmen.

Untersucht wurden die gleichen Systeme wie in Kap.4.2.1; Abb.6 und Abb.7 zeigen die theoretischen und experimentellen Ergebnisse in Kupfer und Nickel.

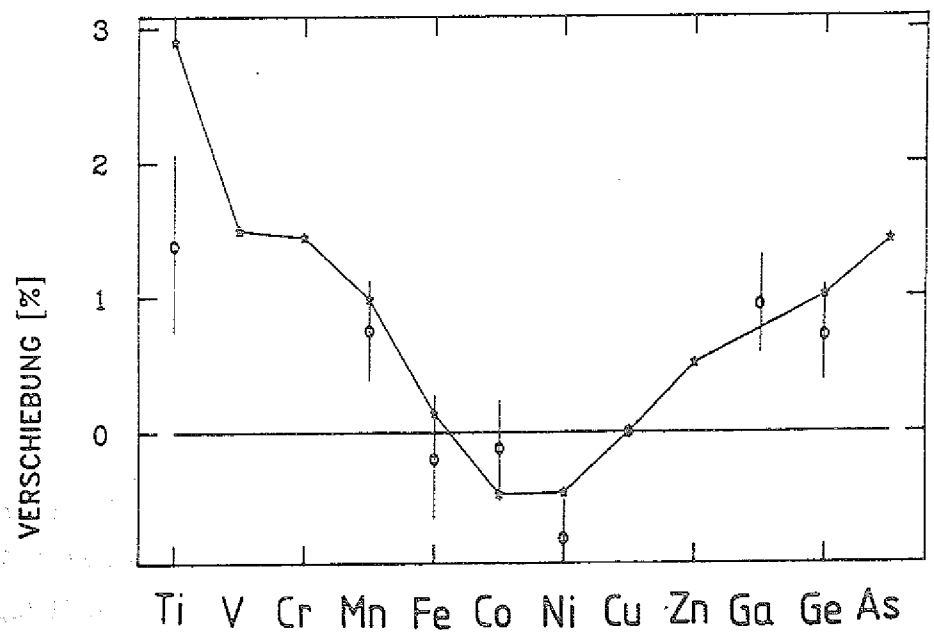



*Abb.6 Verschiebungen der nächsten Nachbarn in Kupfer im Vergeich zu experimentellen EXAFS–Daten für 3d–und 4sp– Fremdatome*

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß die mit unseren Methoden erzielten Ergebnisse im Rahmen der Fehlerbalken mit den experimentellen Daten im Einklang sind. Allerdings fällt eine große Abweichung am Anfang der Reihe (Ti,V) unerfreulich auf. Bei all unseren Ergebnissen machen wir diese Beobachtung. Es scheint hier die Grenze erreicht worden zu sein, wo man die Änderung $\Delta\Phi$ der Kopplungsmatrix in Gleichung (4.1) vernachlässigen kann. Andererseits kann man auch nicht ausschließen, daß anharmonische Effekte hier eine Rolle spielen. Daher wäre ein Zukunftsziel, die Verschiebung der Atome und die Berechnung der Kräfte simultan durchzuführen, um so eine direkte Bestimmung der Gleichgewichtskonfiguration ohne Zuhilfenahme der Gitterstatik zu ermöglichen.

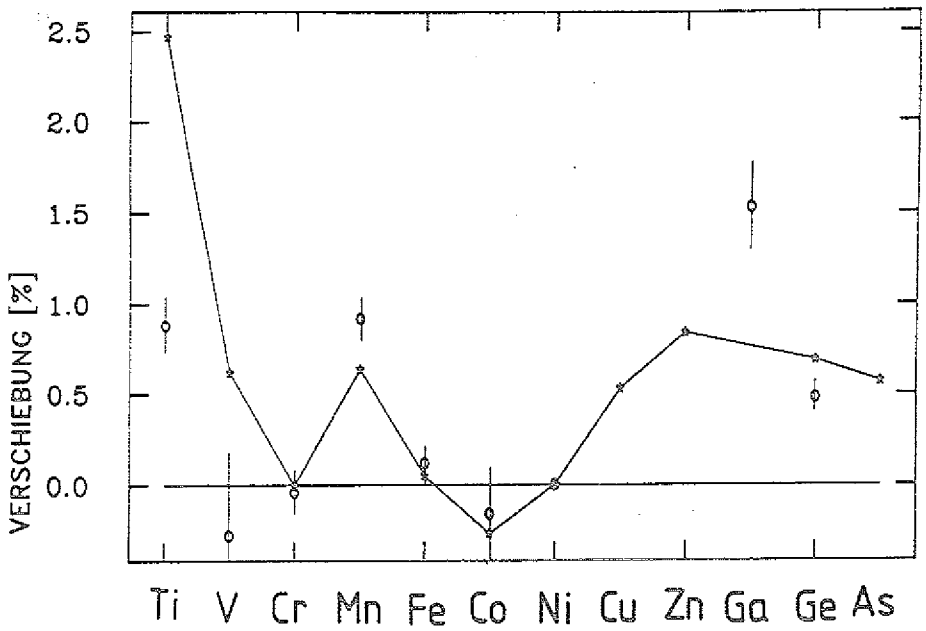



*Abb.7 Verschiebungen der nächsten Nachbarn in Nickel im Vergeich zu experimentellen EXAFS-Daten*

In Abb.8 sind die Ergebnisse für einen Palladiumwirt, gestört durch 4d-Fremdatome zu sehen. Da diese alle nicht magnetisch sind, ist ein glatter Verlauf mit einem Minimum in der Reihenmitte zu beobachten. Dieser ist bis Technetium parabelförmig und zeigt dann eine lineare Abhängigkeit. Der Trend im Vergleich zum Experiment ( EXAFS-Messungen von Scheuer und Lengeler) wird sehr gut wiedergespiegelt; die Rechnungen liefern aber am Anfang der 4d-Reihe etwas zu große Werte. Dies mag wie im Fall von Kupfer und Nickel an der Vernachlässigung der Federkonstantenänderung und der anharmonischen Beiträge liegen. Im Vergleich zu Kupfer und Nickel sind, da die Kräfte größer sind, Dilatation und Kontraktion in Palladium stärker ausgeprägt. Eine Gitterdilatation ist für Palladium nur bei den Fremdatomen Yttrium, Zirkon und Silber zu beobachten. Für die anderen Legierungen kontrahiert das Gitter.

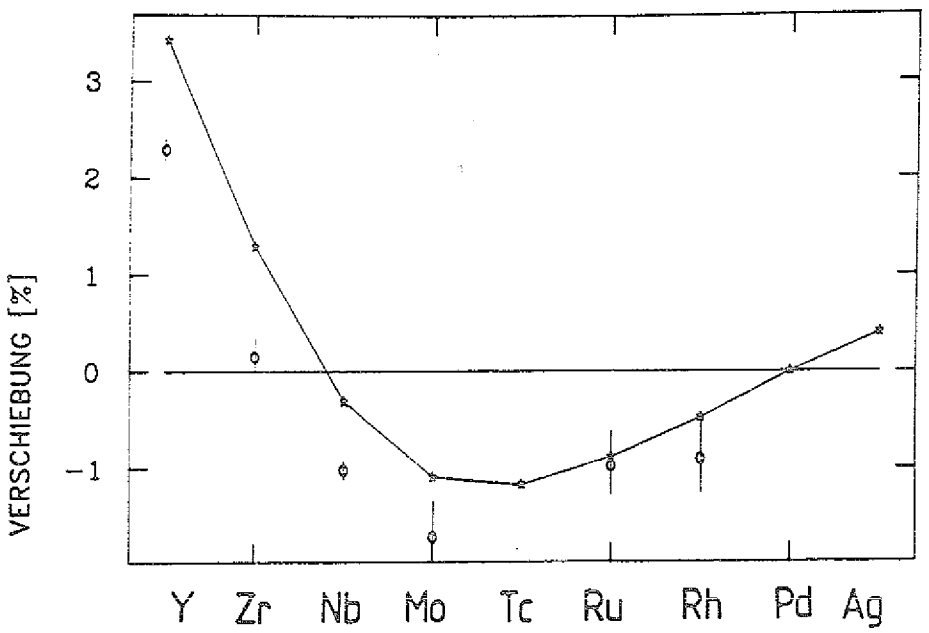



*Abb.8 Verschiebungen der nächsten Nachbarn in Palladium im Vergeich zu experimentellen EXAFS-Daten für 4d-Fremdatome*

### 4.2.3 Relaxationsenergie

Der Beitrag der Relaxationsenergie zur Bildungsenergie ist viel diskutiert worden. Nicht unerwartet ist dieser Anteil für kleine Störungen wie 3d-, 4sp-Fremdatome in Kupfer (Abb.9) mit kleiner als 70 meV sehr gering. Die Schalenkonvergenz ist sehr gut, wie aus Tab.4 für 3d-Fremdatome zu entnehmen ist, so daß die Relaxationsenergie im wesentlichen durch die Atome der ersten Schale bestimmt wird. Bei 3d-Fremdatomen spielt die 4. Schale eine noch größere Rolle; bei 4sp-Fremdatomen ist es die zweite Schale, die ganz analog zur Diskussion der Kräfte im Kap. 4.2.1 von Bedeutung ist. Abb.10 stellt die Relaxationsenergie für die gelösten Fremdatome in Nickel dar. Der Beitrag zur Bildungsenergie ist typisch kleiner als 40 meV und damit noch kleiner als in Kupfer. Der Trend ist schwer mit dem von Kupfer und den 4d-Atomen in Palladium (Abb.11) zu vergleichen, da das Verhalten sehr unterschiedlich ist. So zeigen die 4sp-Fremdatome mit steigender Valenzdifferenz zum Wirt eine größere Relaxationsenergie, während in Nickel diese für größere Valenzdifferenzen sättigt.

*Tab.4 : Relaxationsenergie $E = -\frac{1}{2}\sum_n F^n s^n$ als Funktion der mitgenommenen Schalen*

| | Nachbarschale | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Relaxationsenergie / meV | | | | | |
| V | -55,6 | -55,9 | -57,7 | -71,2 | -71,3 | -71,3 |
| Cr | -55,5 | -56,0 | -57,5 | -64,3 | -64,4 | -64,4 |
| Mn | -24,6 | -24,8 | -25,7 | -29,9 | -29,9 | -29,9 |
| Fe | -0,3 | -0,3 | -0,4 | -1,0 | -1,0 | -1,0 |
| Co | -6,6 | -6,3 | -6,2 | -6,3 | -6,3 | -6,6 |
| Ni | -6,2 | -6,1 | -5,6 | -5,6 | -5,6 | -6,3 |

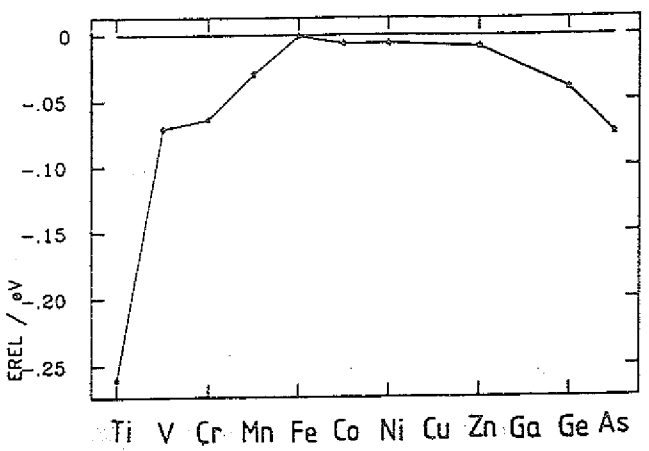



*Abb.9: Relaxationsenergie in Kupfer*

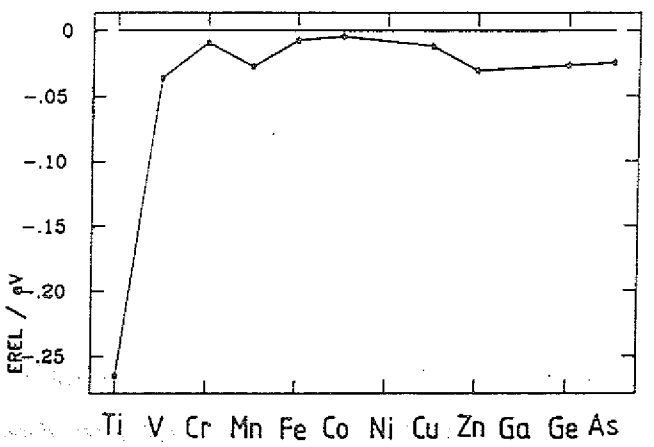



*Abb.10: Relaxationsenergie in Nickel*

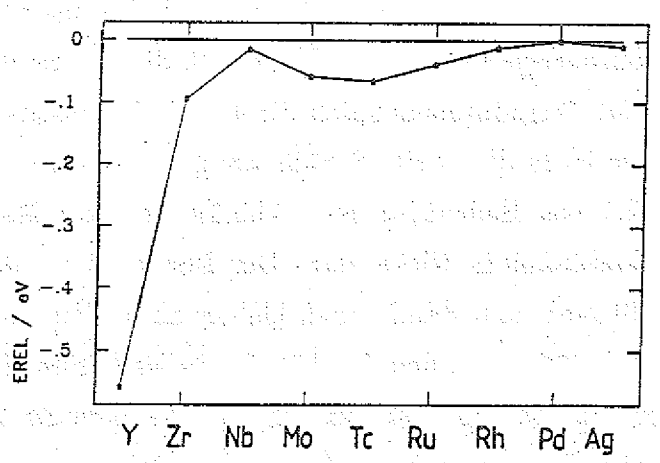



*Abb.11 Relaxationsenergie in Palladium*

### 4.2.4 Volumenänderung

Die dritte Möglichkeit, die es erlaubt, die Zuverlässigkeit der berechneten Kräfte zu überprüfen ist die Ermittlung der durch den Defekt verursachten Volumenänderung des Kristalls, die experimentell aus Gitterkonstantenmessungen bestimmt werden kann. Da im Dipoltensor $P_{\alpha\beta} = \sum_n F_\alpha^n R_\beta^n$ die Kräfte mit dem Abstand $\mathbf{R}^n$ gewichtet werden, ist es nicht klar, ob diese Größe in unseren Rechnungen bezüglich der Zahl der mitgenommenen Schalen (7 bzw.8) konvergiert ist.

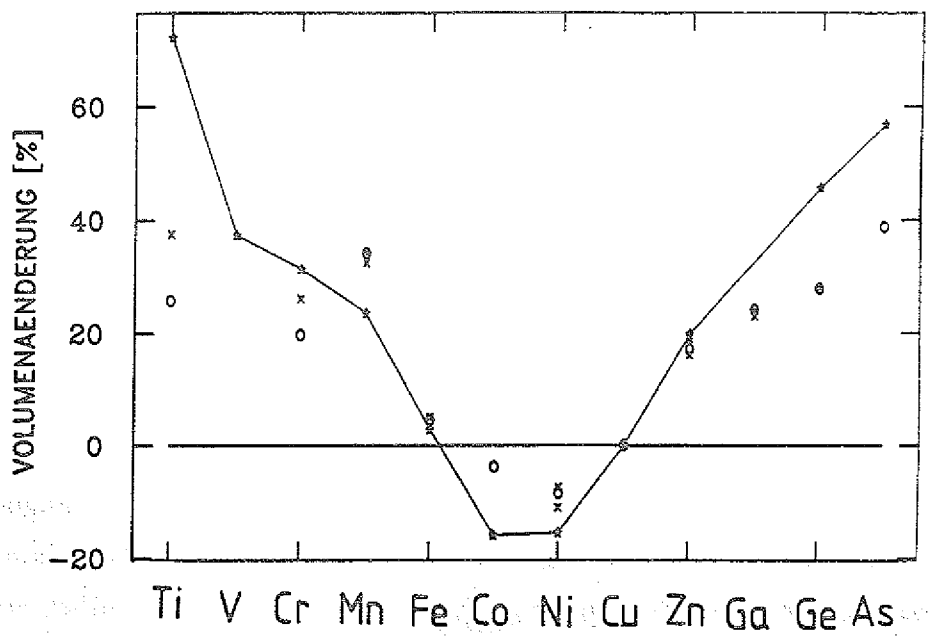



*Abb.12 : Volumenänderungen in Kupfer, hervorgerufen durch die angegebenen Fremdatome; Vergleich mit experimentellen Daten (* x *nach Pearson* [57], o *nach King* [58]*)*

In Abb.12 sind die Volumenänderungen , hervorgerufen in Kupfer, zu sehen. Die experimentellen Daten im Vergleich dazu stammen aus den verschiedensten Gitterkonstantenmessungen, welche wir der Standardliteratur entnommen haben [57, 58]. Vor allem für schwach störende Defekte ist eine recht gute Übereinstimmung festzustellen. Neben der Reihe von Ti–As haben wir noch einige 4d–Fremdatome in Kupfer untersucht (Abb.13) , die eine wesentlich größere

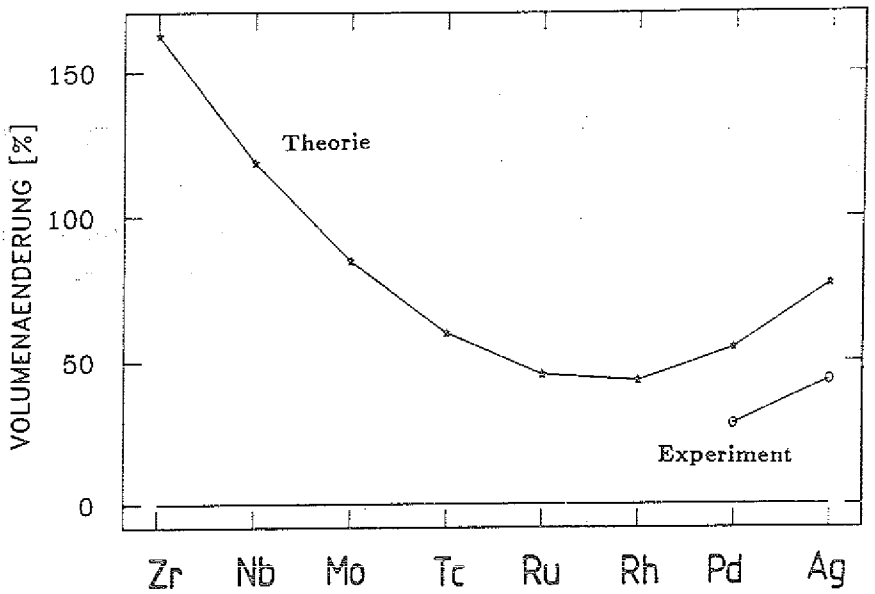



*Abb.13 : Volumenänderungen in Kupfer durch 4d–Fremdatome; Vergleich mit dem Experiment* [58]

Volumenänderung zeigen. Leider stehen uns nur zwei experimentelle Daten im Vergleich zur Verfügung.

Trotzdem wird die unzureichende Beschreibung für größere Störungen deutlich. Dies unterstreichen auch die Resultate für 3d– Fremdatome in Palladium (Abb.17). Offenbar werden in beiden Fällen die Volumenänderungen wesentlich überschätzt, obwohl die Trends richtig zu sein scheinen. 4d–Störatome in Kupfer sind nicht magnetisch , was sich in dem ausgeprägten parabelförmigen Verhalten mit einem Minimum bei Rhodium wiederspiegelt.

In Kupfer dagegen bilden 3d– Fremdatome sogenannte Kondo–Systeme und zeigen magnetisches Verhalten, was den nicht glatten Verlauf der Kurve in Abb.11 erklärt. Schaltet man nämlich die Spinpolarisation bei den Rechnungen künstlich aus, so ergibt sich wieder eine Art Parabel mit Minimum bei Kobalt (Abb.14). Dies zeigt, daß sich der Magnetismus in Form einer Volumenvergrößerung bemerkbar macht. Mangan besitzt nach der Hundschen Regel die größte Anzahl einfach besetzter Orbitale und damit auch das größte Moment der 3d–Atome. Dadurch zeigt Mangan die größte durch den Magnetismus induzierte Volumenänderung . Unsere

Rechnungen haben verdeutlicht, daß der Magnetismus in magnetischen Systemen große Auswirkungen auf deren mechanische Eigenschaften hat. Die magnetoelastische Wechselwirkung führt zu einer Vergrößerung des Volumens, die im Vergleich zum paramagnetischen Fall durch die zusätzliche Besetzung von antibindenden Zuständen erklärt werden kann.

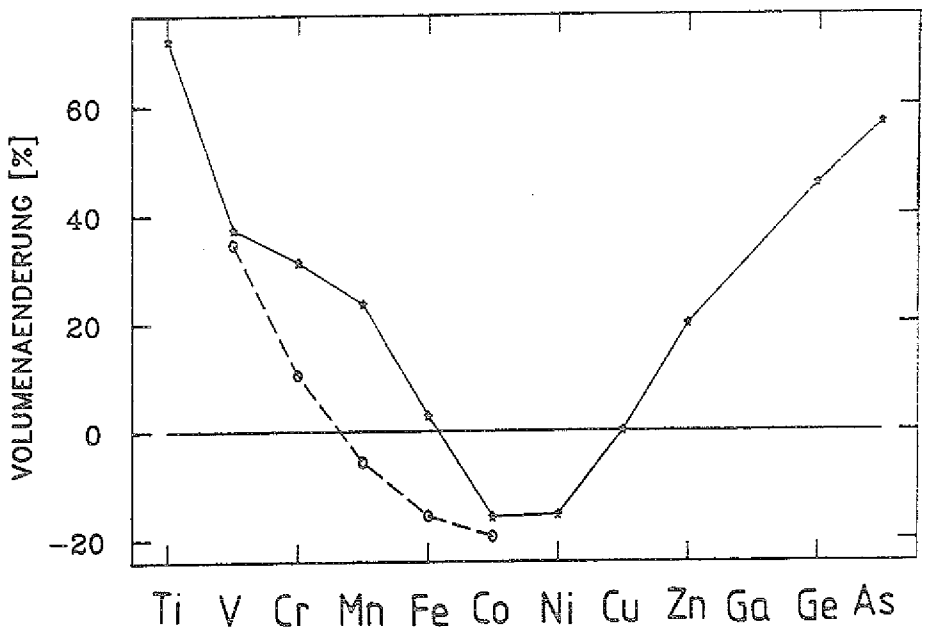



*Abb.14 : Ergebnisse der Volumenänderungen in Kupfer ohne Spinpolarisation (gestrichelte Linie) und mit Berücksichtigung der Spinpolarisation für die 3d–Fremdatome (durchgezogene Linie)*

Für Nickel und Palladium stimmen unsere Resultate vor allem für schwach störende Defekte erfreulich mit den experimentellen Daten überein (Abb.15 und Abb.16). Alle Fremdatome verursachen in Nickel eine Gitterdilatation.

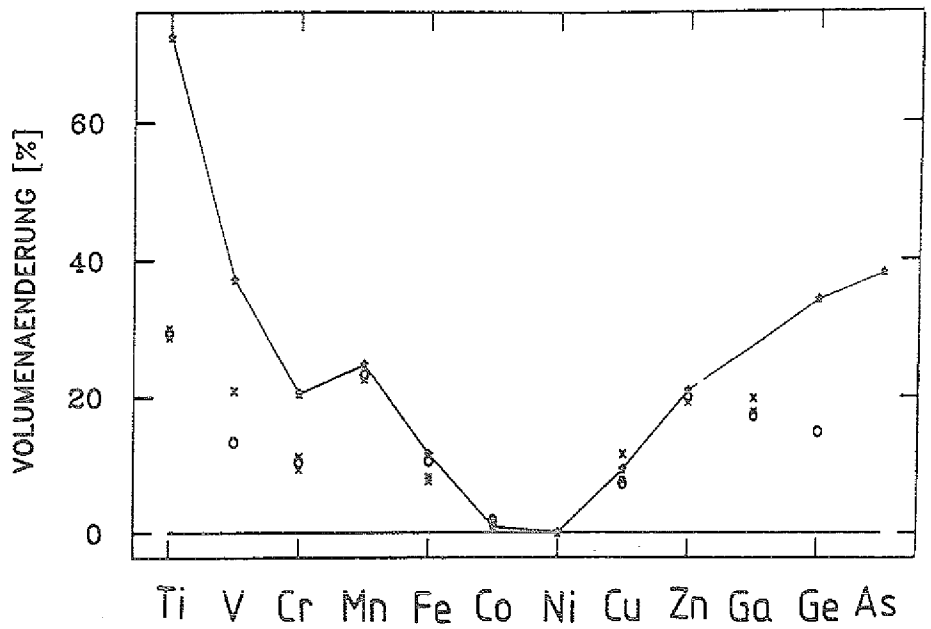



*Abb.15 : Volumenänderungen in Nickel ; Vergleich mit experimentellen Daten* (x [57], o [58])

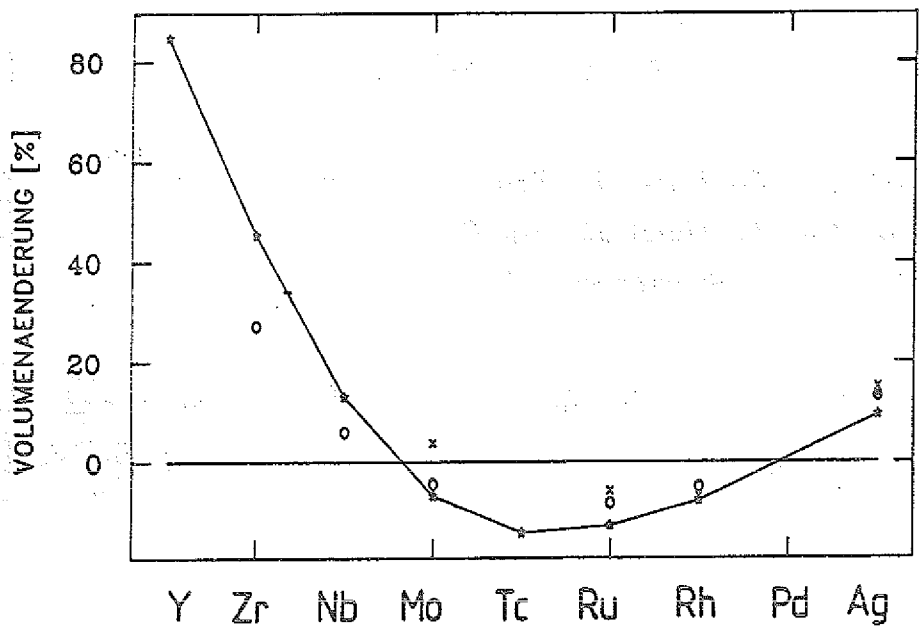



*Abb.16 : Volumenänderungen in Palladium ; Vergleich mit experimentellen Daten* (x [57], o [58])

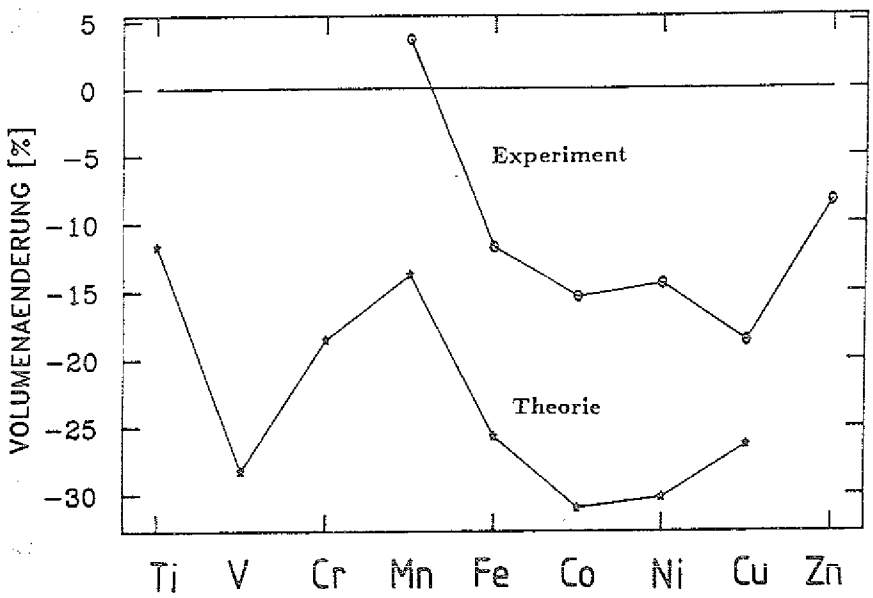



*Abb.17 : Volumenänderungen der 3d-und 4sp- Fremdatome in Palladium; Vergleich mit experimentellen Daten* [58]

Bei der Herstellung von Substitutionsmischkristallen wird zur Untersuchung des "size-effect" häufig die Vegardsche Regel angewendet [59]. Sie geht davon aus, daß sich das Volumen von Mischkristallen linear aus den Volumina der elementaren Komponenten zusammensetzt. Demnach ist es ausreichend, das atomare Volumen des Wirts- und Fremdatomkristalls zu kennen, um dann eine Vorhersage über den Volumeneffekt zu treffen. Mit $V_{aH}$, dem atomaren Volumen des Hosts, und $V_{aD}$, dem des Defekts, ergibt sich die relative Volumenänderung dann mit

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{aH} - V_{aD}}{V_{aH}}$$

Vergleicht man die Ergebnisse unter Verwendung der Vegardschen Regel mit denen der Dichtefunktionaltheorie, so wird eine Ähnlichkeit zu den paramagnetischen Ergbnissen deutlich( Abb.18 und Abb.19). Das heißt die magnetoelastischen Eigenschaften der 3d-Fremdatome können mit der Vegardschen Regel nicht beschrieben werden, was an den sehr viel größeren magnetischen Momenten der Fremdatome im Vergleich zu den der reinen Metalle liegt. Es wird auch mit den Daten für Nickel (Abb.20) deutlich,daß die mechanischen Eigenschaften einer Legierung zwar durch den Größenunterschied der atomaren Volumina der elementaren Komponen-

ten entscheidend geprägt sind, aber die besonderen magnetischen Eigenschaften der verdünnten Legierungen auf keinen Fall vernachlässigt werden dürfen.

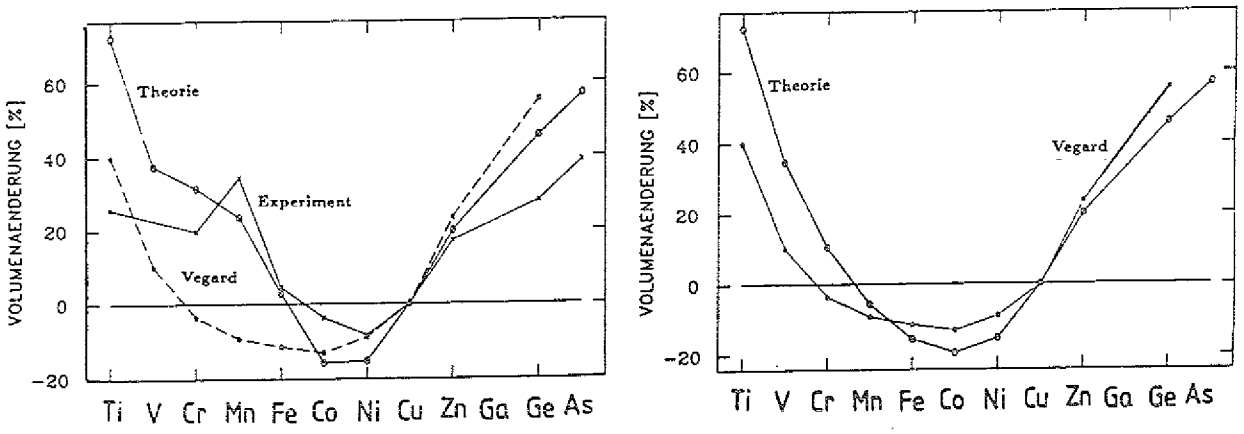



*Abb.18 : Vergleich der Ergebnisse in Kupfer mit denen unter Anwendung der Vegardschen Regel; rechts im Vergleich mit den paramagnetischen Ergebnissen (vergl. Abb.14)*

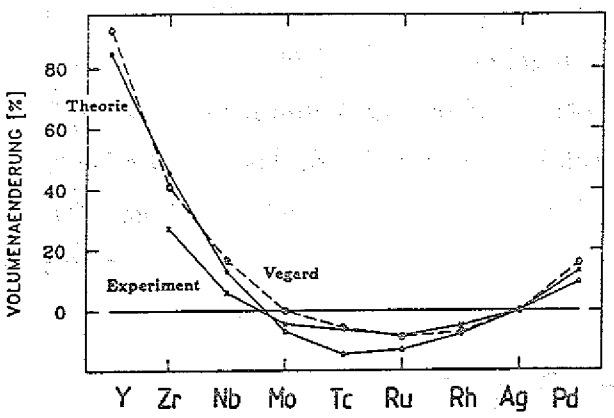



*Abb.19: Ergebnisse in Palladium*

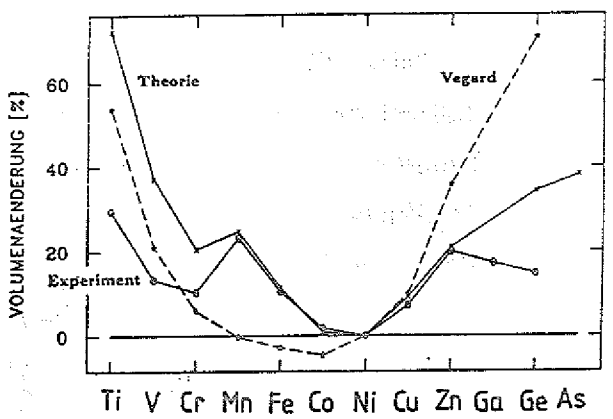



*Abb.20: Ergebnisse in Nickel*

### 4.2.5 Leerstelle

Als ein stark störender Defekt ist die Leerstelle häufig von besonderem Interesse. Die Relaxationsenergien betragen in den Wirtskristallen Cu, Ni und Pd etwa –0.04 eV bis –0.22 eV. Die Relaxationsenergie für Palladium ist höher als in

Nickel und Kupfer und trägt merklich zur Bildungsenergie bei. Für Kupfer und Nickel führt der Beitrag allerdings nur zu einer sehr unwesentlichen Absenkung der Leerstellenbildungsenergie.

*Tab.5 : Beitrag der Relaxationsenergie zur Leerstellenbildungsenergie*

| | $E_B$ /eV | $E_B + E_{rel}$ /eV | Experiment /eV [5] |
|---|---|---|---|
| Kupfer | 1,41 | 1,37 | 1,28 |
| Nickel | 1,76 | 1,68 | 1,28 |
| Palladium | 1,57 | 1,35 | 1,85/1,54 |

Interessant ist auch die Frage nach der Gitterrelaxation in der Umgebung der Leerstelle. Eine Gitterdilatation ist nicht von vornherein auszuschließen, da sie durch eine eventuelle Verstärkung der rückwärtigen Bindungen durch die freigewordenen Valenzen verursacht werden könnte. Man könnte so eventuell ähnliche Relaxationseffekte wie an Oberflächen beobachten. Unsere Rechenergebnisse bestätigen eine solche Vermutung nicht. Vielmehr erhalten wir eine starke Kontraktion und eine Verschiebung der nächsten Nachbarn in die Leerstelle hinein (Tab.6).

*Tab.6 : Nächstenachbarverschiebung und Volumenänderung für eine Leerstelle*

| | $\Delta s$/% | $\Delta V$/% |
|---|---|---|
| Kupfer | -1,25 | -30,12 |
| Nickel | -1,44 | -41,16 |
| Palladium | -2,53 | -32,95 |

Die Ergebnisse aus Tab.6 zeigen, daß die Nächstenachbarverschiebung relativ klein ist im Vergleich zu den resultierenden Volumenänderungen. Zur näheren Differenzierung sind weitere Werte exemplarisch für Kupfer in Tab.7 aufgelistet.

*Tab.7 : Radialkraft und radiale Verschiebung der n–ten Schale für eine Leerstelle in Cu; die Relaxationsenergie $E_{(n)}$ und die Volumenänderung $\Delta V_{(n)}$ enthalten alle inneren Beiträge bis zur n–ten Schale einschließlich (Summation in (4.2) und (4.4) bis n)*

| Schale n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathbf{F}^n\hat{\mathbf{R}}^n$ mRy/a(Bohr) | -3,47 | -2,22 | -1,45 | 0,92 | 0,18 | -0,18 |
| $\mathbf{s}^n\hat{\mathbf{R}}^n * 10^{-3}/alat$ | -35,38 | -9,02 | -16,94 | -8,32 | -2,02 | -12,34 |
| $E_{(n)}/meV$ | -31,68 | -33,02 | -43,66 | -40,96 | -40,82 | -41,48 |
| $\Delta V_{(n)}/\%$ | -18,29 | -22,43 | -35,69 | -30,85 | -28,75 | -30,12 |

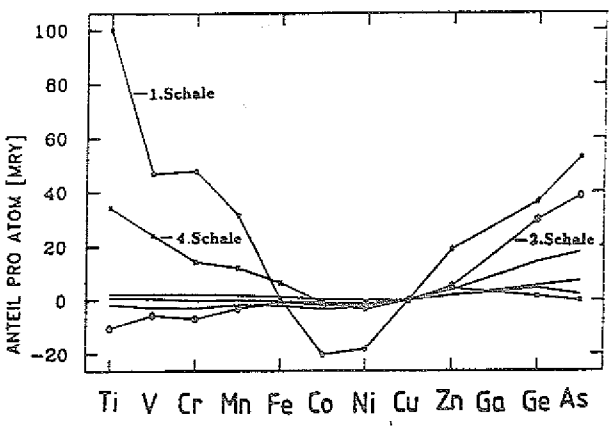
## 4.3 Weitere numerische Untersuchungen

### 4.3.1 Schalenkonvergenz

Die in dieser Arbeit wohl problematischsten Größen sind die Volumenänderungen. Problematisch deshalb, weil es nicht sicher ist, ob mit dem 87 Atome umfassenden Cluster alle wesentlichen Effekte, die zur Volumenänderung beitragen, berücksichtigt werden. Das Problem der Schalenkonvergenz ist somit weiter zu untersuchen.

Der Krafttensor $\underline{\underline{P}}$ (4.3) ist dabei die entscheidende Größe. Dieser beinhaltet die Summation über die Atome der einzelnen Schalen. Die Schalenbeiträge zum Krafttensor, gewichtet mit der Atomanzahl pro Schale , zeigen Abb.21, 22 und Abb.23 in Abhängigkeit der Kernladung des Defekts für die drei Wirtskristalle.Für den prägenden Trend der Volumenänderung bei Palladium und Kupfer (Abb.12,Abb.13) ist demnach die erste gestörte Schale in (110)–Richtung verantwortlich. Nicht zu vernachlässigende Beiträge liefert die 4.Schale ((220)–Richtung) und für die 4sp– Fremdatome auch die 2.Schale. Beim Nickelwirtskristall spielt vor allem die 4.Schale eine ganz entscheidende Rolle. Die Überlegung liegt daher nahe, die ebenfalls mit 12 Atomen besetzte, in (330)– Richtung liegende 9.Schale in die Rechnungen miteinzubeziehen, da sie weitere wesentliche Effekte liefern könnte. Auftretende Dimensionierungsprobleme im Symmetriesierungsprogramm erlauben

es leider bisher nicht, Schalen mit der Größe von 48 Atomen zu behandeln. Daher ist die 9.Schale nur dann als gestört behandelbar , wenn die große, 48 Atome umfassende 7.Schale, als ungestört betrachtet wird. Zu Testzwecken haben wir aus diesem Grund Rechnungen mit 31 Atomen durchgeführt, wobei die 3.Schale mit 24 Atomen aus dem Defektcluster herausgelassen wurde. Die berechnete Kraft auf die 4.Schale wurde dann mit den Ergebnissen aus den 87–er Rechnungen verglichen. Es zeigte sich, daß die Werte stabil waren und das Herauslassen von dieser Schale nicht zu großen Fehlern führte. Nach diesen Vorüberlegungen haben wir die Rechnung mit 99 Atomen begonnen, wobei die 7. und die kleine 8.Schale nicht im Defektcluster berücksichtigt wurden, da die Auswirkungen klein sein sollten.



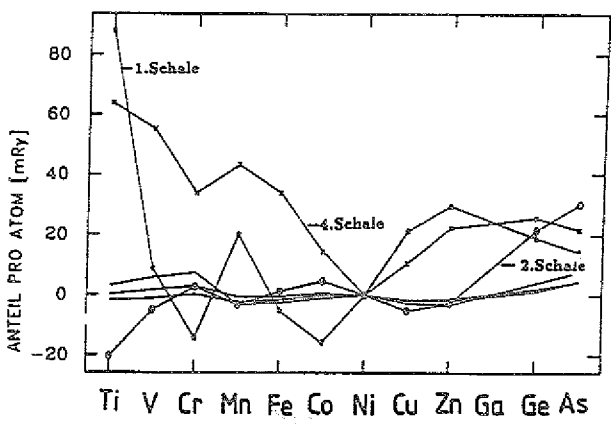




*Abb.21: Schalenbeitrag zum Krafttensor in Kupfer Abb.22 : Schalenbeitrag zum Krafttensor in Nickel*

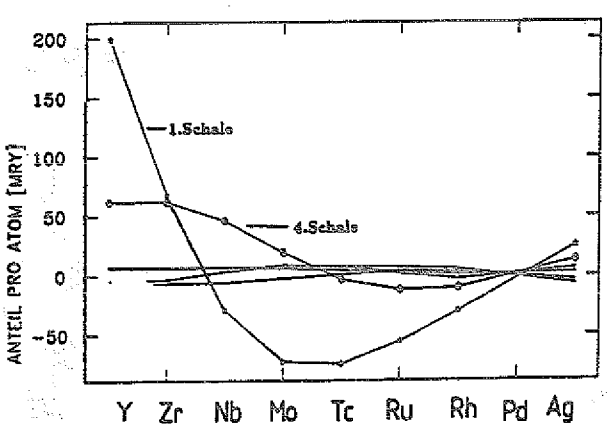



*Abb.23 : Schalenbeitrag zum Krafttensor in Palladium*

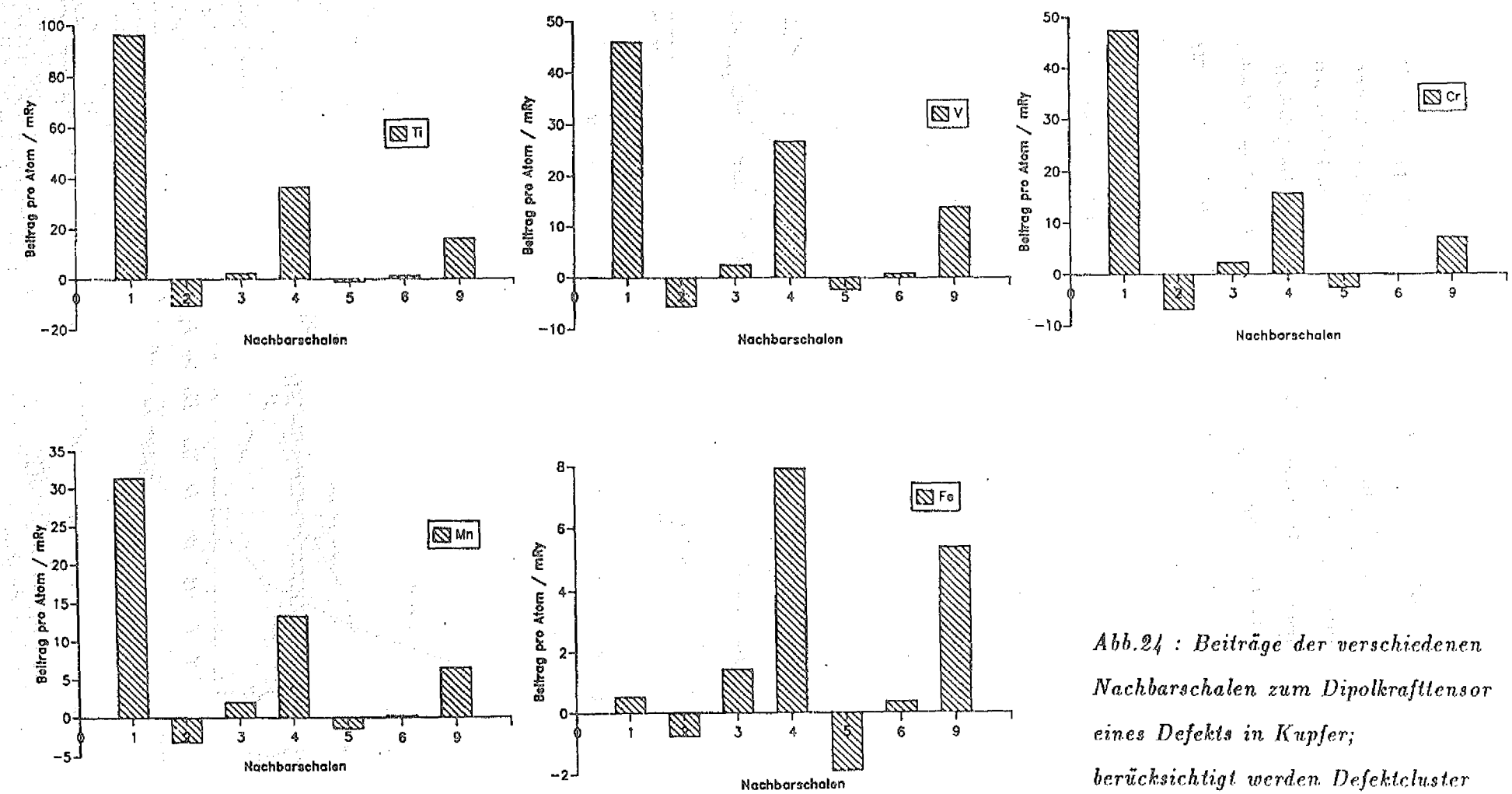
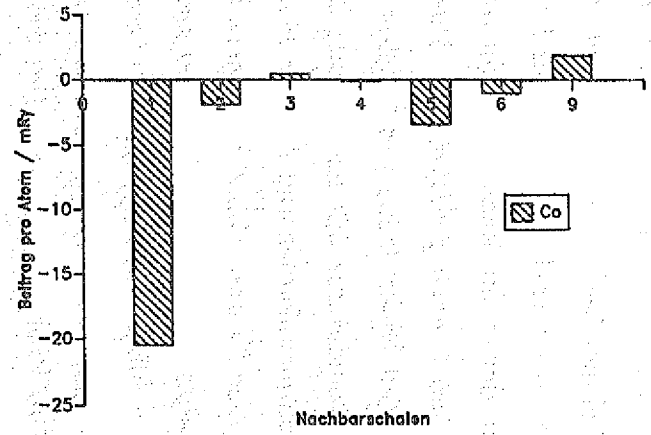
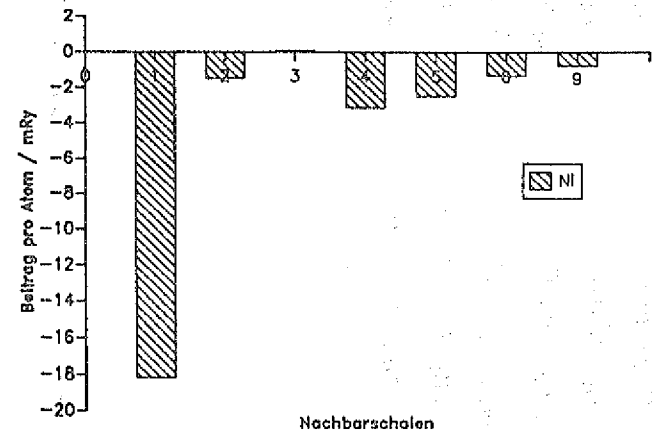
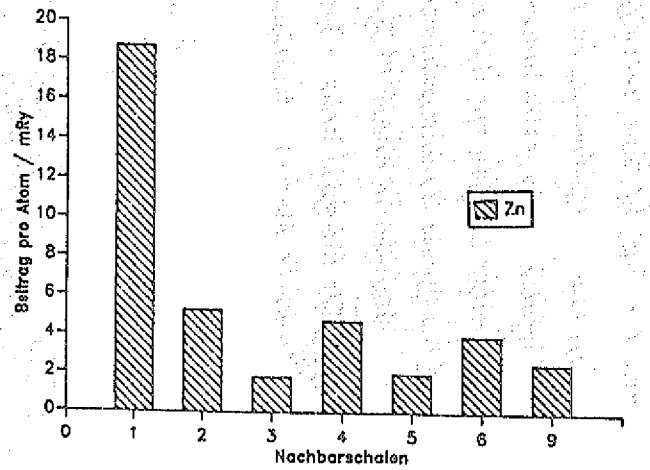
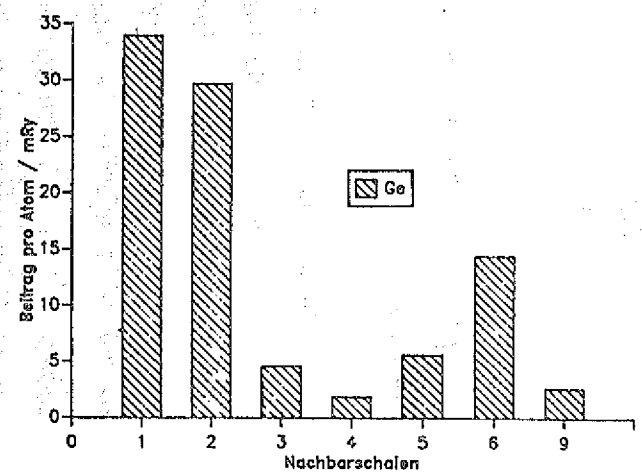



*Abb.24 : Beiträge der verschiedenen Nachbarschalen zum Dipolkrafttensor eines Defekts in Kupfer; berücksichtigt werden Defektcluster von 99 Atomen (7 Schalen)*


Beitrag pro Atom / mRy
Nachbarschalen
Co


Beitrag pro Atom / mRy
Nachbarschalen
Ni


Beitrag pro Atom / mRy
Nachbarschalen
Zn


Beitrag pro Atom / mRy
Nachbarschalen
Ge

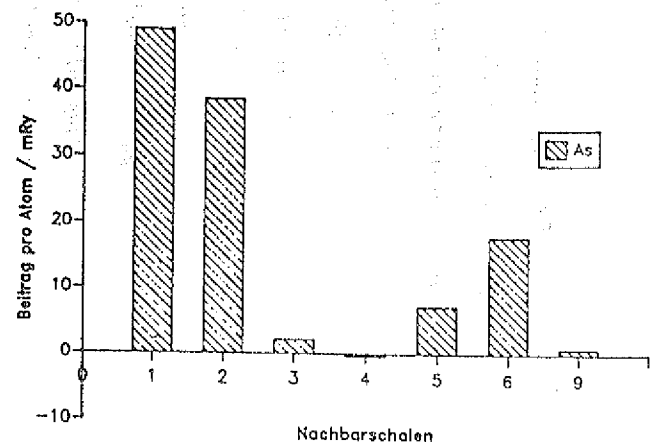

Beitrag pro Atom / mRy
Nachbarschalen
As

Abb.24 zeigt den Nachbaratombeitrag zum Krafttensor $\underline{\underline{P}}$ für Kupfer. Erkennbar ist der deutliche Beitrag der 9.Schale vor allem für die 3d–Fremdatome. Trotzdem beschreibt die 1.Schale die prägenden Effekte und ist dominierend (ausgenommen Eisen). Die Überschätzung für Titan und Vanadium – was auch anzunehmen ist für die 4d–Fremdatome – kann mit fehlender Schalenkonvergenz nicht erklärt werden. Vermuten ließ dies auch schon die Überschätzung der Nächstennachbarverschiebung im Vergleich zu den experimentellen Daten, denn hierbei tritt das Schalenkonvergenzproblem nicht auf. Allerdings bleibt die Frage, ob wir von Schalenkonvergenz sprechen können, weiter bestehen. Es kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Clustergröße ausreicht, um alle Effekte zu beschreiben. Der Rechenaufwand steigt allerdings erheblich mit der Größe des Clusters, so daß die numerischen Grenzen eine Beschränkung der Clustergröße notwendig machten.

### 4.3.2 Einfluß der Drehimpulsentwicklung und der exakten Zellintegration

Nicht nur die Größe des Defektclusters, sondern auch die maximale Drehimpulsentwicklung der Wellenfunktionen ist bei den Rechnungen begrenzt. Um den Einfluß des Abbruchs bei einem Wert lmax zu überprüfen, haben wir Kräfte für lmax=4 gerechnet und die Ergebnisse mit denen für lmax=3 verglichen. Wir berücksichtigen demnach neben s–, p–, d– und f– auch g–Elektronen. Das Hinzunehmen der g– Elektronen hat für Kupfer und Nickel keine wesentlichen Effekte für die Volumenänderungen bewirkt. Für Fremdatome mit Kernladung Z $< Z_{Cu}$ bzw. Z $< Z_{Ni}$ ist eine Verringerung des Volumeneffektes und für Z $> Z_{Cu}$ und Z $> Z_{Ni}$ eine Vergrößerung zu beobachten (Abb.25 und Abb.26). Höhere Drehimpulsentwicklungen, etwa lmax=5, sollten daher für Kraftberechnungen nicht nötig sein. Leider können wir dies nicht explizit prüfen, da das gesamte Programm für eine maximale Drehimpulsentwicklung von lmax=4 ausgelegt ist, und so höhere Entwicklungen in dieser Programmversion zu Problemen führen. Der wesentliche Grund für die gute lmax – Konvergenz der Kräfte liegt in der Tatsache, daß die Kräfte durch die l=1 – Komponente des Potentials bzw. der Dichte bestimmt sind.

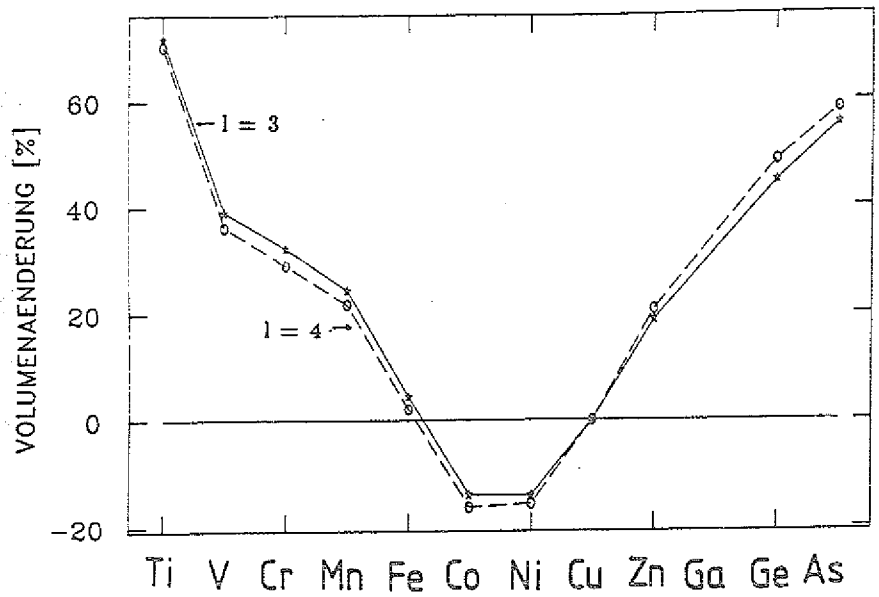



*Abb.25 Einfluß der Drehimpulsentwicklung für die Volumenänderungen in Kupfer ; die Kraftrechnungen sind mit 55-Störatomen durchgeführt.*

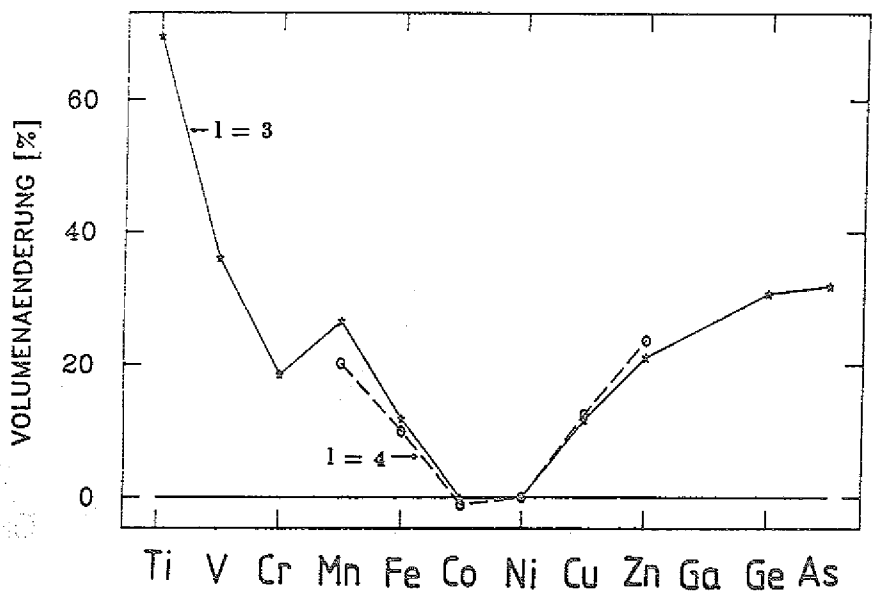



*Abb.26 : Einfluß der Drehimpulsentwicklung für die Volumenänderungen in Nickel; die Kräfte sind mit einem Defektcluster von 55-Atomen berechnet.*

Für diese p-Komponente der Dichte gelten jedoch "optische" Auswahlregeln, d.h. nur Interferenzterme zweier Wellenfunktionen, die sich um $\Delta l = \pm 1$ unterscheiden, können einen Beitrag geben. Daher gibt es nur Beiträge vom Typ

s-p, p-d, d-f, f-g, g-h, usw.

Die Rechnungen zeigen, daß die Mitnahme der d–f Terme (lmax=3) entscheidend für die Qualität der Ergebnisse in den untersuchten Materialien ist, da lmax =2 – Rechnungen zu unrealistischen Ergebnissen führen. Die Hinzunahme der f–g Terme in einer lmax=4 Rechnung ändert am Ergebnis nur wenig, da es sich sowohl bei den f– als auch bei den g– Elektronen um sehr kleine Beiträge handelt. Daher erwartet man von den noch höheren g–h Termen keine wesentlichen Beiträge mehr.

Die Ergebnisse aus Kap. 4.2 sind alle mit exakter Zellintegration gerechnet worden. Der Einfluß auf die Volumenänderung ist am Beispiel Kupfer in Abb.27 zu sehen. Die exakte Zellintegration bewirkt eine Vergrößerung der Volumenänderung, die zu den Rändern der Reihe hin ausgeprägter wird. Je größer die Störung ist, um so wichtiger wird die Form der Zelle, d.h. deren Begrenzung gewinnt an Bedeutung.

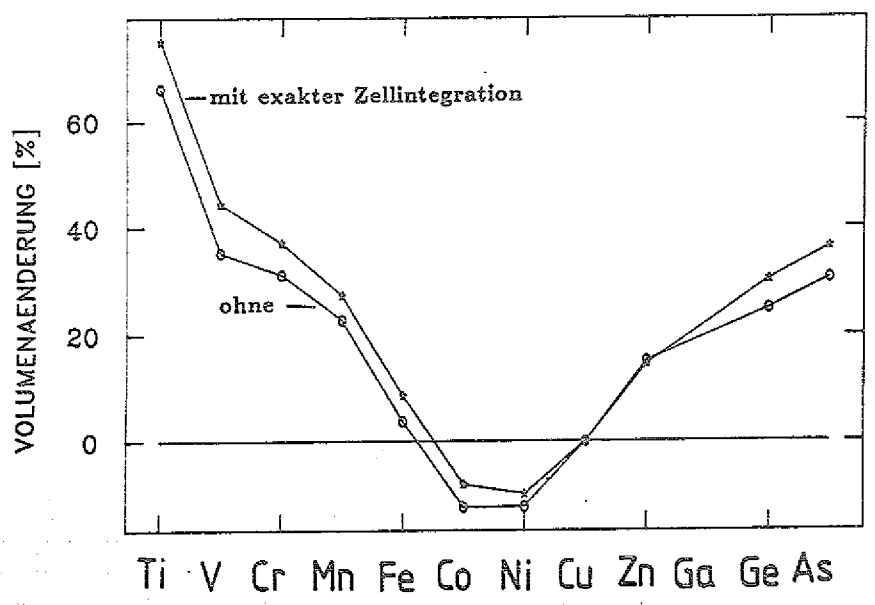



*Abb.27 : Einfluß der exakten Zellintegration auf die Volumenänderungen in Kupfer*

### 4.3.3 Vergleich mit ASA–Rechnungen

Aus der Diskussion in den vorangegangenen Kapiteln wird die Bedeutung einer guten Dichteberechnung deutlich, da von deren Qualität Kraftrechnungen empfindlich abhängen. So stellte sich bei unseren Rechnungen heraus, daß die Be-

rechnung der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ mit einem zugrundeliegenden, drehinvarianten Potential unrealistisch große Kräfte liefert. Erst die Berücksichtigung der anisotropen Anteile des Zellpotentials liefert glaubwürdige Ergebnisse. Der signifikante Unterschied zwischen einer "fullpotential"-Version und einer "atomic-sphere"-Rechnung wird bei dem Vergleich der Abbildungen Abb.28 und 29 deutlich. Dargestellt sind jeweils die Volumenänderungen, hervorgerufen durch den nächsten Nachbarn. Auffällig ist die relativ gute Übereinstimmung der Trends, doch unter Beachtung der jeweiligen Skalierungen wird die Notwendigkeit der "fullpotential" - Behandlung unterstrichen. Die ASA-Näherung liefert eine enorme Überschätzung der Kräfte und damit auch der Volumenänderungen. Die Abschirmung wird ohne die anisotropen Beiträge des Potentials beim Lösen der Poissongleichung und der Kohn-Sham Gleichung nicht richtig beschrieben. So ist der Trend zwar da, aber die Größen werden nicht auf die richtigen Werte gestutzt. Realistische Beschreibungen sind damit nur unter Einschluß der Potentialanisotropien möglich.

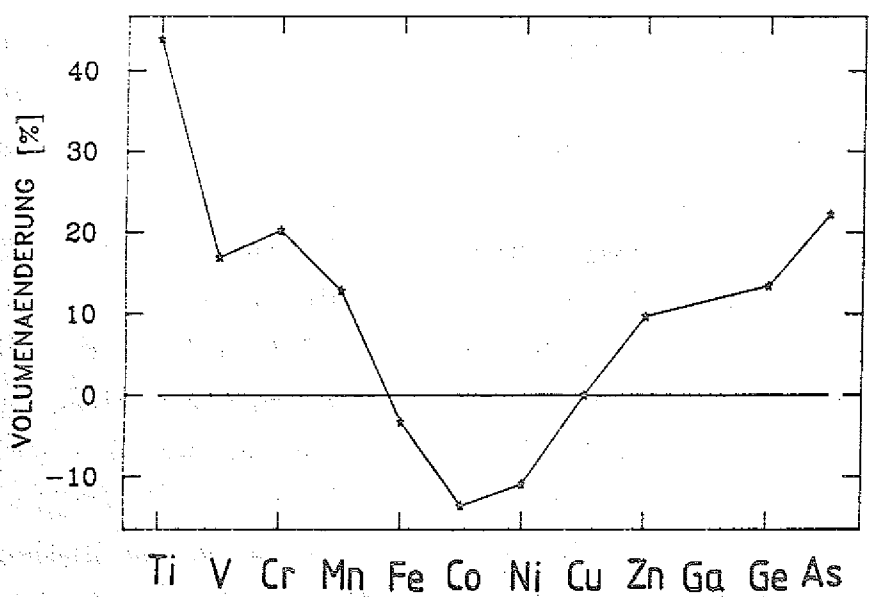



*Abb.28: Volumenänderung mit vollem Zellpotential in Kupfer; berücksichtigt wird nur der Beitrag des nächsten Nachbarn zur Volumenänderung*

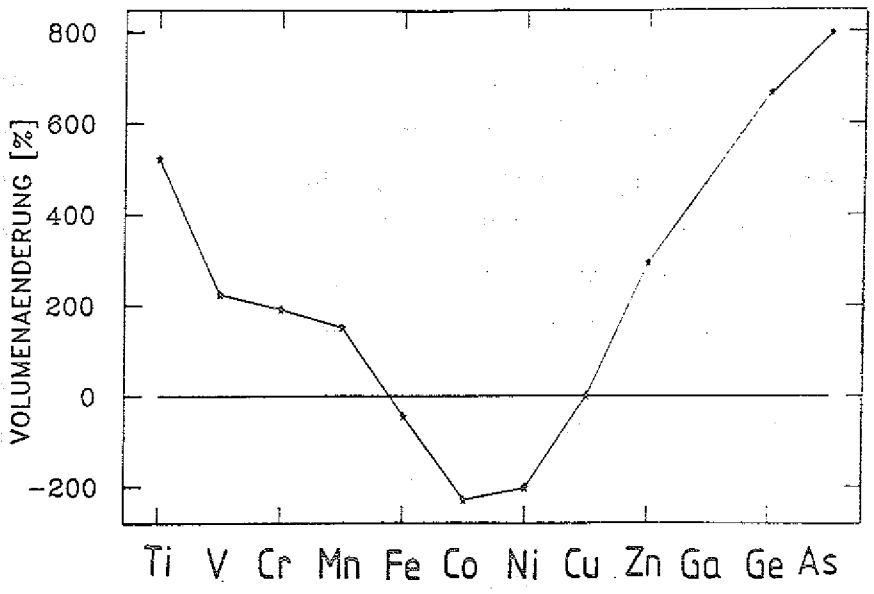



*Abb.29: Volumenänderung mit isotropem Zellpotential in Kupfer; berücksichtigt wird nur der Beitrag des nächsten Nachbarn zur Volumenänderung*

### 4.3.4 Abschneidung der Potentialanisotropien für kleine Abstände

Darüberhinaus stellte sich heraus, daß sich sowohl der Abbruch der Bornschen Reihe für die Lösung der regulären und irregulären Wellenfunktion ((2.30),(2.31)), als auch der innere Radius $r_c$, bei dem das Potential als nahezu radialsymmetrisch behandelbar ist, empfindlich auf die Kraftrechnungen auswirken. Vor allem der Beitrag der H.-F. Kraft zeigt Instabilitäten. Um sichere Abbruchwerte für die Bornsche Reihe und den Radius $r_c$ zu finden, haben wir eine Reihe von Systemen dahingehend untersucht. Als Beispiel zur Verdeutlichung der Problematik sind die beiden Systeme Ni-Ge und Ni-Fe in Abb.30 und Abb.31 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils der Betrag der H.-F.Kraft $\mid \mathbf{F}_{HF} \mid$ und der Korrektur $\mid \mathbf{F}_K \mid$, deren Differenz die Kraft auf den nächsten Nachbarn ergibt. Berücksichtigt wird zudem die Abhängigkeit von $r_c$ . Für Ni-Ge wird die unzureichende Beschreibung mit $r_c \approx \frac{1}{2}R_{MT}$ deutlich. Während die Differenz für dieses System bei der 2.Bornschen Approximation und $r_c \approx \frac{1}{5}$ konstant ist, divergiert diese für Ni-Fe stark. Erst für die 3.Bornsche Approximation und $r_c \approx \frac{1}{20}$ zeigt die H.-F. Kraft dieses kritischen Systems stabiles Verhalten (Abb.32). So sind die Ergebnisse aus Kap. 4.3.2 alle mit diesen Abbruchwerten gerechnet worden (d.h. 3. Bornsche Näherung und $r_c = \frac{1}{20}$). Die Stabilität sollte damit garantiert sein.

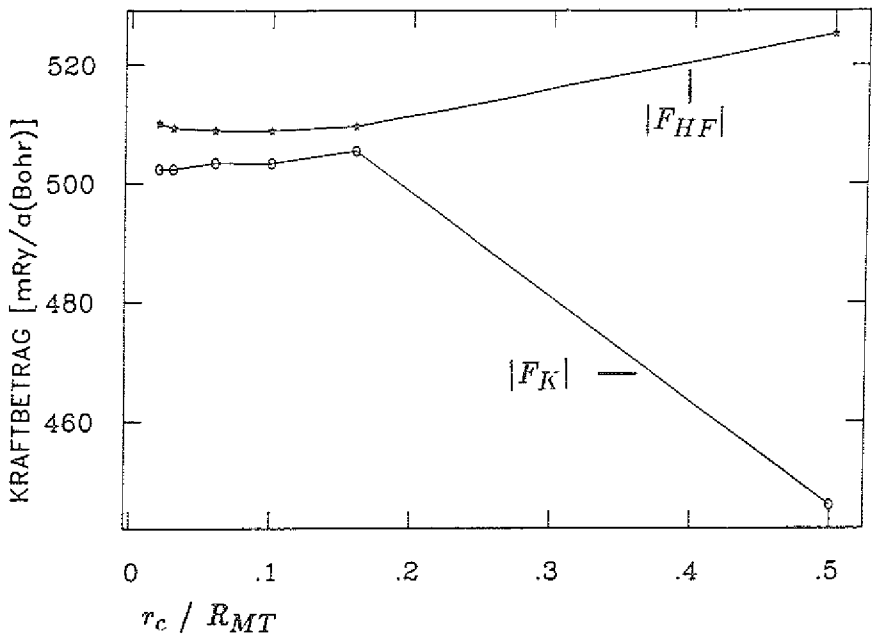



*Abb.30 : $r_c$-Abhängigkeit für die H.-F. Kraft und Core Korrektur auf den nächsten Nachbarn im Ni-Ge System ; die Dichte wurde mit 2. Bornschen Approximation berechnet*

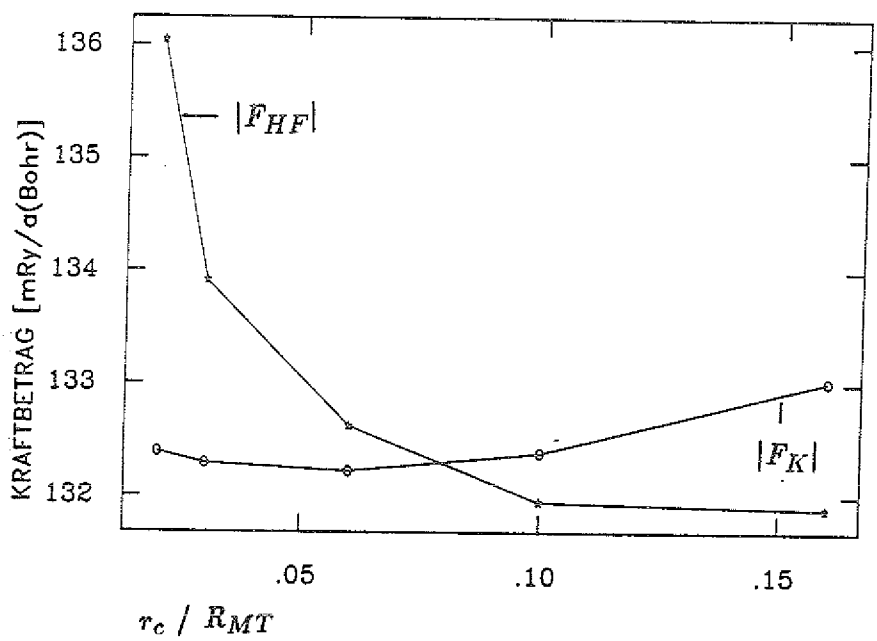



*Abb.31 : $r_c$-Abhängigkeit für die H.-F. Kraft und Core Korrektur auf den nächsten Nachbarn im Ni-Fe System ; die Dichte wurde mit 2. Bornschen Approximation berechnet*

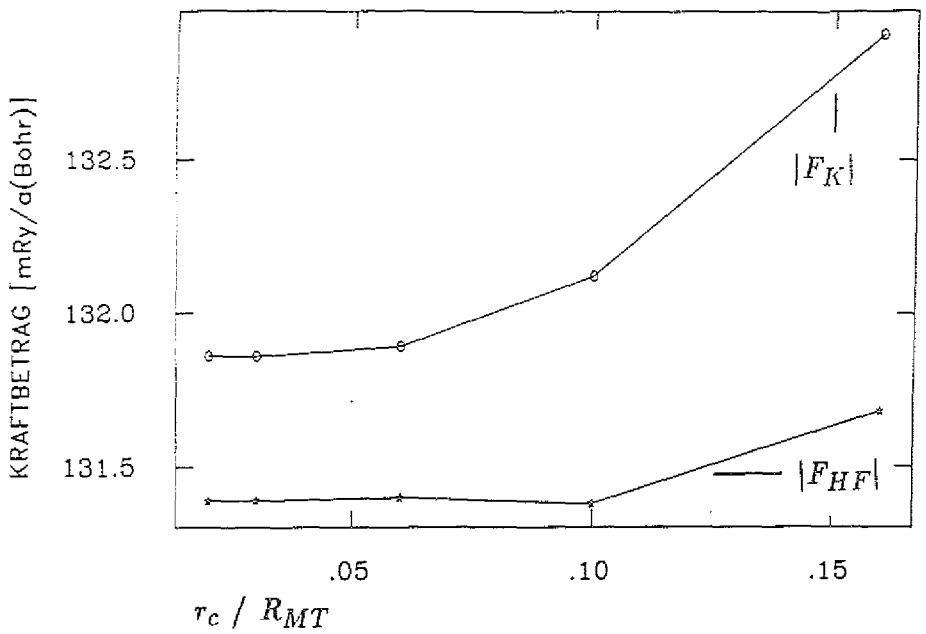



*Abb.32 : $r_c$-Abhängigkeit für die H.-F. Kraft und Core Korrektur auf den nächsten Nachbarn im Ni-Fe System ; die Dichte wurde mit 3. Bornschen Approximation berechnet*

# 5. Zusammenfassung

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und einer Greenschen Funktionsmethode, die das volle Zellpotential berücksichtigt, sind ab–initio Rechnungen für interatomare Kräfte in verdünnten Cu–,Ni– und Pd–Legierungen durchgeführt worden. Wir haben die Kräfte für sechs Nachbarschalen um das Fremdatom berechnet und benutzen dabei eine modifizierte Form der Hellmann–Feynman Formel. Diese Formel garantiert die Erhaltung der Extremaleigenschaften in bezug auf kleine Rumpfdichtevariationen, so daß man auch von einer rein sphärischen Rumpfrelaxation Kräfte zuverlässig berechnen kann. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, führt ein frozen– core Ansatz, bei dem man die Rumpforbitale als "eingefroren" behandelt, auf die gleiche Formel.

Mit Hilfe der berechneten Kräfte haben wir die Größe von nächsten Nachbarverschiebungen, Volumenänderungen und Relaxationsenergien im Rahmen der harmonischen Gittertheorie ermittelt und damit wichtige Aussagen über die elastischen Eigenschaften eines Fremdatoms in Metallen erhalten.

Es stellte sich heraus, daß die Behandlung des Zellpotentials mit seiner ganzen Anisotropie von größter Wichtigkeit für eine realistische Berechnung der Kräfte ist. Auf ASA–Potentialen basierende Rechnungen liefern dagegen Ergebnisse, die im Trend richtig, aber um Größenordnungen zu groß sind. Als Defekte sind Elemente der 3d–, 4sp–Reihe in den drei Wirtskristallen behandelt worden. Darüberhinaus haben wir Fremdatome der 4d–Reihe in Kupfer und Palladium näher untersucht. Durch Vergleich mit experimentellen Daten für Volumenänderungen und Nächstenachbarverschiebungen aus Gitterkonstantenmessungen und EXAFS–Experimenten wurden gute Übereinstimmung für schwach störende Defekte, d.h. Defekte mit relativ kleinen Valenzdifferenzen, festgestellt. Für stärker störende Defekte, wie z.B. durch 4d–Fremdatome in Kupfer, erhalten wir eine Überschätzung der experimentellen Werte. Wir vermuten, daß auch für diese Elemente die berechneten Kräfte realistisch sind und daß die Fehler im wesentlichen durch die Näherungen bei der gitterstatischen Berechnung der Verschiebungen hervorgerufen werden.

Untersucht worden sind weiter die Auswirkungen der exakten Zellintegration, der Beschränkung der Defektclustergröße und die Auswirkungen, hervorgerufen

durch den Abbruch der Drehimpulsentwicklung für die Wellenfunktionen. Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist die große Sensitivität der Kräfte auf jede Änderung in der Qualität der Dichteberechnung festzuhalten. Jedoch glauben wir, daß bei den hier vorgestellten Ergebnissen diese Probleme erfolgreich überwunden wurden.

Für die Zukunft ist es wünschenswert, einen Formalismus zu entwickeln, der die simultane Verschiebung der Atome und die Berechnung der Kräfte für die verschobenen Lagen möglich macht. Damit sollte es dann auch möglich sein, zuverlässige Gitterverschiebungen für stärker störende Defekte zu erhalten.

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergien von Fremdatompaaren ist von größerem Interesse. Mit Hilfe von Kraftrechnungen könnte in Zukunft der Beitrag der elastischen Wechselwirkung bestimmt werden.

## Anhang A: Ableitung der Kraftformel mit frozen core

Ausgangspunkt bei der frozen–core Approximation ist die Aufspaltung der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ in Core– und Valenzbeiträge

$$n(\mathbf{r}) = n_C(\mathbf{r}) + n_V(\mathbf{r}) = \sum_n n_C^n(\mathbf{r}) + n_V(\mathbf{r})$$
$$\text{mit} \quad n_C^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) = n_C^n(\mid \mathbf{r} - \mathbf{R}^n \mid) \tag{A.1}$$

Das Energiefunktional $E[n(\mathbf{r})]$ (3.7) zerfällt damit in [29]

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= E[n_C(\mathbf{r}) + n_V(\mathbf{r})] \\ &= T_s[n_C] + T_s[n_V] + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n_C(\mathbf{r}')n_C(\mathbf{r})}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n_V(\mathbf{r})n_V(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} \\ &+ 2 \cdot \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n_V(\mathbf{r}')n_C(\mathbf{r})}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} - 2\sum_n Z^n \int d\mathbf{r}' \frac{n_C(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{R}^n - \mathbf{r}' \mid} \\ &- 2\sum_n Z^n \int d\mathbf{r}' \frac{n_V(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{R}^n - \mathbf{r}' \mid} + \sum_n \sum_{n \neq n'} \frac{Z^n Z^n}{\mid \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'} \mid} \\ &+ \int d\mathbf{r}' n_C(\mathbf{r}')\epsilon_{xc}(n_C) + \int d\mathbf{r}' \left(n(\mathbf{r}')\epsilon_{xc}(n) - n_C(\mathbf{r}')\epsilon_{xc}(n_C)\right) \end{aligned} \tag{A.2}$$

Da $n_C(\mathbf{r})$ in einzelne, sich nicht überlappende Rumpfladungsdichten $n_C^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n)$ zerfällt, läßt sich das Energiefunktional weiter in Intra– und Interzellbeiträge aufspalten. Dazu führen wir zunächst noch zusätzliche Größen ein:

$$n_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) = -Z^n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) + n_C^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) \tag{A.3}$$

ist die Ionenladungsdichte des n–ten Ions

$$v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) = \int d\mathbf{r}' \frac{n_I(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^n)}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} \tag{A.4}$$

ist das abgeschirmte Kernpotential (Ionenpotential)

Außerdem kann man in $E_c[n_C(\mathbf{r})] = \sum_n E_c^n[n_C^n]$ die Intrazellbeiträge $E_c^n$ der einzelnen Rümpfe separieren.

$$\begin{aligned} E_c^n[n_C^n] &= T_s[n_C^n] + \int_{V^n} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n_C^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n)n_C^n(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^{n'})}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} - 2Z^n \int_{V^n} d\mathbf{r}' \frac{n_C^n(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^n)}{\mid \mathbf{r}' - \mathbf{R}^n \mid} \\ &+ \int_{V^n} d\mathbf{r}' n_C^n(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^n)\epsilon_{xc}(n_C(\mathbf{r}')) \end{aligned} \tag{A.5}$$

wobei $E_c[n_C]$ nur die reinen Rumpfbeiträge enthält.

Mit (A.3), (A.4) und (A.5) in (A.2) läßt sich das Energiefunktional als Funktional der veränderlichen Valenzladungsdichte umformen:

$$\begin{aligned} E[n_V] &= E_C[n_C] + E_{xc}[n(\mathrm{r})] - E_{xc}^C[n_C(\mathrm{r})] + T_s[n_V(\mathrm{r})] \\ &+ 2 \cdot \sum_n \int_{V^n} d\mathrm{r}' n_V(\mathrm{r}') v_I(\mathrm{r}' - \mathrm{R}^n) + \int_{V^n} d\mathrm{r} \int_{V^{n'}} d\mathrm{r}' \frac{n_V(\mathrm{r}) n_V(\mathrm{r}')}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} \\ &+ \sum_{n \neq n'} \int_{V^n} d\mathrm{r} \int_{V^{n'}} d\mathrm{r}' \frac{n_I(\mathrm{r} - \mathrm{R}^n) n_I(\mathrm{r}' - \mathrm{R}^{n'})}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} \end{aligned} \tag{A.6}$$

Dabei beschreiben die ersten beiden Integrale die Coulombwechselwirkung der Valenzelektronen miteinander und mit den Ionen innerhalb jeder Zelle (Intrazellterm). Das letzte Integral ist der Interzellterm, welcher die Wechselwirkungen der abgeschirmten Ladungen aller Zellen untereinander berücksichtigt.

Wir erhalten jetzt folgende neue Aufspaltung:

$$E[n_V(\mathrm{r})] = E_C + E_{xc} - E_{xc}^C + E_{V-I} + E_{I-I} \tag{A.7}$$

Bilden wir als nächsten Schritt die totale Ableitung des frozen–core Funktionals nach dem Kernort $\mathbf{R}^n$

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}^n} + \int d\mathrm{r}' \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{R}^n}$$

wird der Vorteil der Aufspaltung (A.7) deutlich; denn durch das Festhalten der Rumpfzustände fallen große Beiträge fort.

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} = \frac{d[E_{xc} - E_{xc}^C]}{d\mathbf{R}^n} + \frac{dE_{V-I}}{d\mathbf{R}^n} + \frac{dE_{I-I}}{d\mathbf{R}^n} + \int d\mathrm{r}' \frac{\delta E}{\delta n_V} \frac{\partial n_V}{\partial \mathbf{R}^n} \tag{A.8}$$

Die Kohn–Sham Gleichungen der Valenzelektronen seien exakt erfüllt, d.h.

$$\int d\mathrm{r} \frac{\delta E}{\delta n_V} \frac{\partial n_V}{\partial \mathbf{R}^n} = E_F \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} \int d\mathrm{r} n_V(\mathrm{r}) = 0$$

und mit der Beziehung (2.11) für das Austausch–Korrelationspotential $\mu_{xc}$ erhalten wir durch Einsetzen von (A.6) in (A.8)

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\mathbf{R}^n} &= \left( 2 \cdot \sum_n \int d\mathrm{r}' n_V(\mathrm{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} (v_I(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n)) \right) \\ &+ \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} \sum_{n \neq n'} \int d\mathrm{r} d\mathrm{r}' \frac{n_I(\mathrm{r} - \mathbf{R}^n) n_I(\mathrm{r}' - \mathbf{R}^{n'})}{\mid \mathrm{r} - \mathrm{r}' \mid} \right) \\ &+ \int d\mathrm{r}' \left( \mu_{xc}(n_C + n_V) - \mu_{xc}(n_C) \right) \frac{\partial n_C}{\partial \mathbf{R}^n} \end{aligned}$$

Die beiden ersten Terme lassen sich mit (A.4), dem Ausdruck für das 'Ionenpotential', noch weiter zusammenfassen, so daß sich folgende Form ergibt

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} = 2 \cdot \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} n_I(\mathbf{r}-\mathbf{R}^n) \sum_{n \neq n'} \int d\mathbf{r} \, \frac{n_I(\mathbf{r}-\mathbf{R}^n) + n_V(\mathbf{r})}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} + \int d\mathbf{r}' \Delta\mu_{xc} \frac{\partial n_C}{\partial \mathbf{R}^n} \tag{A.9}$$

$$\mu_{xc}(n_C + n_V) - \mu_{xc}(n_C) = \Delta\mu_{xc} \tag{A.10}$$

Aus (A.9) wird klar, daß

$$\sum_{n \neq n'} 2 \cdot \int d\mathbf{r} \, \frac{n_I(\mathbf{r}-\mathbf{R}^n) + n_V(\mathbf{r})}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} \;=\; V(\mathbf{r}') - V_{\text{Core}}(r') = \phi(\mathbf{r}')$$

nichts anderes als das Coulombpotential ohne die Beiträge des isotropen Cores ist. Es gilt mit (3.30)

$$\phi(\mathbf{r}) + \Delta\mu_{xc} = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu_{xc}(n_C) - V_{\text{Core}} \;=\; \Delta V(\mathbf{r}) \tag{A.11}$$

Berücksichtigen wir noch

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^n} f(\mathbf{r}-\mathbf{R}^n) \;=\; -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r})$$

so können wir (A.9) weiter umformen

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\mathbf{R}^n} &= -\int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} n_I(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}' \frac{\partial n_C}{\partial \mathbf{r}'} \Delta\mu_{xc} \\ &= \int d\mathbf{r}' n_I(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}' n_C(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \Delta\mu_{xc}, \end{aligned}$$

wobei die Oberflächenterme der partiellen Integration identisch verschwinden und mit (A.3), $n_I(\mathbf{r}) = n_C^n(\mathbf{r}) - Z^n\delta(\mathbf{r})$ und (A.11) ergibt sich schließlich

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} \;=\; -Z^n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0} + \int d\mathbf{r}' n_C^n(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r'} \Delta V \tag{A.12}$$

Wir wissen aus den Drehimpulsentwicklungen für das Madelungpotential und $\Delta V$, daß bei der Ableitung nur die Dipolterme ($\ell = 1$) eingehen, und so kann in Übereinstimmung mit der generalisierten Kraftformel (3.36) für einen radial relaxierenden Core (A.12) geschrieben werden als

$$\mathbf{F}^n \;=\; -\frac{dE}{d\mathbf{R}^n} = -Z^n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0} + \int d\mathbf{r}' n_C(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \left(V_{\text{eff}}(\mathbf{r}')\right)_{\ell=1} \tag{A.13}$$

LITERATURVERZEICHNIS


[1] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947)

[2] W. Kohn and N.Rostocker, Phys.Rev.B **94**, 1111 (1954)

[3] R. Zeller, P.H. Dederichs, Phys.Rev. Lett.**42**, 1713 (1979)

[4] P. J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder, P.H. Dederichs, Phys. Rev. B **29**,703 (1984)

[5] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P.H. Dederichs,"Vacancy Formation Energies of fcc Transition Metals calculated by a Full Potential Green's Function method", zur Veröffentlichung eingereicht (1990)

[6] A.M. Stoneham and R. Taylor, Handbook of Interatomic Potentials II Metals, U K A E A Harwell report AERE –R 10205

[7] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Deutike, Leipzig 1937)

[8] P. Pulay, Modern Theoretical Chemistry, edited by H.F. Schaefer III, New York 1977,4,153

[9] P. Pulay, Mol. Phys.**17**, 197 (1969)

[10] C. Satoko, Chem.Phys. Lett.**83**,111 (1981)

[11] P. Bendt, A. Zunger, Phys.Rev.Lett. **50**, 1684 (1983)

[12] J. M. Soler, A. R. Williams, Phys. Rev. B **40**, 1560 (1989)

[13] M. Scheffler, J. P. Vigneron, G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985)

[14] O. H. Nielsen, R. M. Martin, Phys. Rev. B **32**, 3780 (1985)

[15] O. K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel in "Highlights of Condensed Matter Theory", LXXXV, Corso Soc. Italina di Fisica , Bologna (1985)

[16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)

[17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)

[18] M. Levy, Proc.Natl. Acad. Sci., USA **76**, 6062 (1979)

[19] M. Levy, Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982)

[20] U. v. Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)

[21] S. Lundqvist and N. H. March, "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas" , Plenum Press, New York (1983); Artikel von W. Kohn und P. Vashishta

[22] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)

[23] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press, New York (1978)

[24] T. H. Dupree, Ann. Phys.(N.Y.) **15**, 63 (1961)

[25] J. L. Beeby, Proc. Roy. Soc. London, SerA **302**, 113 (1967)

[26] N. A. W. Holzwarth, Phys. Rev. B **11**, 3718 (1975)

[27] K. Terakura, Physica B **91**, 162 (1977)

[28] R. Podloucky, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **22**,5777 (1980)

[29] J. Deutz, Dissertation RWTH Aachen (1982); Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül–Nr. 1805

[30] R. Zeller, J. Phys. C **20**, 2347 (1987)

[31] S. Blügel, Diplomarbeit RWTH Aachen (1983)

[32] P. J. Braspenning, Dissertation Vrije Universiteit te Amsterdam (1982)

[33] C. Koenig, J. Phys. F **3**, 1497 (1973)

[34] H. Dreysse, R. Riedinger, J. Phys. **42**, 437 (1982)

[35] S. Blügel, Dissertation RWTH Aachen (1987); Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül–Nr. 2197

[36] U. Klemradt, Diplomarbeit RWTH Aachen (1989) Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül–Nr. 2356

[37] O. K. Andersen and R. G. Woolley, Mol. Phys. **26**, 905 (1973)

[38] N. Stefanou, H. Akai, and R. Zeller, Comp. Phys. Commun. **60**, 231 (1990)

[39] J. D. Jackson, Klassische Elektrodynamik, de Gruyter (Berlin 1983)

[40] B. Drittler, Diplomarbeit RWTH Aachen (1987); Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül–Nr. 2205

[41] J. Ihm, M. T. Yin, M. L. Cohen, Solid State Comm. **37**, 491 (1981)

[42] P. Ehrenfest, Z. Phys. **45**, 455 (1927)

[43] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**,4571 (1982)

[44] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **39**,930 (1989)

[45] N. D. Mermin, Phys. Rev. A **137**, 1441 (1965)

[46] J. Harris, R. O. Jones, J. E. Müller, J. Chem. Phys. **75**, 3904 (1981)

[47] H. Eschrig, private Mitteilung (1989)

[48] P. Ziesche, J. Gräfenstein, O. H. Nielsen, Phys. Rev. B **37**, 8167 (1988)

[49] J. F. Janak, Phys. Rev. B **9**, 3985 (1974)

[50] P. Lloyd, Proc. Phys. Soc. London,**90**, 207 (1967) ; 90,217 (1967)

[51] M. J. Godfrey, Phys. Rev. B **37**, 10176 (1988)

[52] A. Kugler, Z. Phys. **198**, 236 (1967)

[53] G. Leibfried, N. Breuer, Point Defects in Metals I,(Springer 1978)

[54] K.D. Gross, D. Riegel, R. Zeller, Phys.Rev. Lett.**65**, 3044 (1990)

[55] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 42,9336 (1990)

[56] U. Scheuer, B. Lengeler, private Mitteilung (1990)

[57] W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures ,Pergamon Press, Oxford (1967)

[58] H. W. King, J. Mat. Sci. **1**, 79 (1966)

[59] L. Vegard, Z. f. Phys. **5**, 17 (1921)

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2451
Februar 1991
ISSN 0366-0885