

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

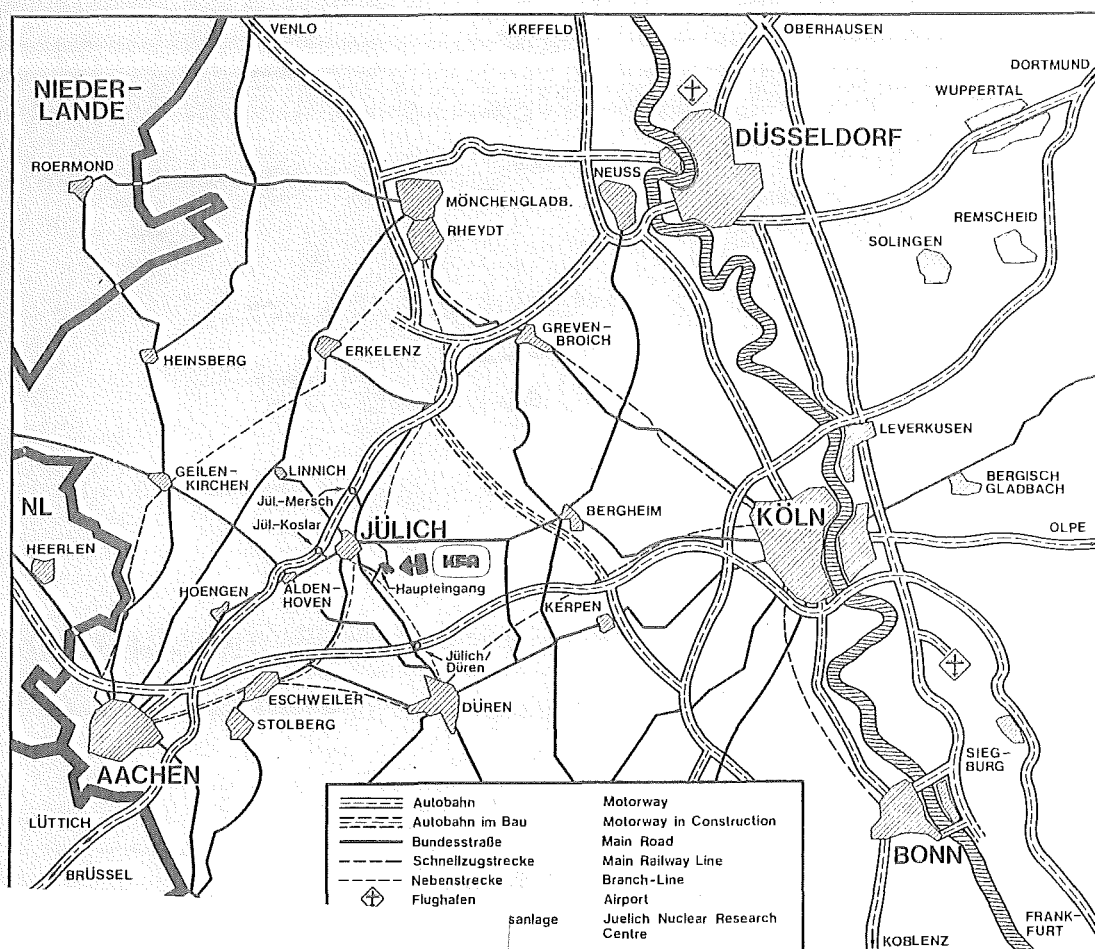
Institut für Festkörperforschung

**Friedeloszillationen und Bildungsenergien
von Punktdefekten in Metallen**

von

J. Deutz, R. Zeller, P. H. Dederichs

Jül - 1805
September 1982
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1805

Institut für Festkörperforschung Jülich – 1805

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

Friedeloszillationen und Bildungsenergien von Punktdefekten in Metallen

von

J. Deutz*, R. Zeller, P. H. Dederichs

*D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Abstract

Charge density oscillations ("Friedeloscillations") around substitutional 3d-impurities in Cu are calculated as well as formation energies of point defects in Cu. The calculations are based on density functional theory in the local spin density approximation and on the KKR-Green function method. The defect is described by a single perturbed muffin tin potential in an otherwise unperturbed muffin-tin lattice.

As an important improvement in electronic structure calculations we introduce the method of complex energy integration, which represents an efficient and reliable way of determining charge density perturbations at neighbouring sites.

Charge density- and magnetisation oscillations around 3d defects depend strongly on the position of the virtual bound state relative to the Fermi energy. In general our calculations confirm the preasymptotic behaviour as predicted by simple jellium models, although additional oscillations show up due to the orthogonalisation on the core wave functions.

Using the charge densities of the perturbed crystal in single site approximation, we calculate the energy of formation of the vacancy and 3d impurities as well as Al in Cu by taking advantage of the external properties of the total energy. The single particle energies are calculated using Lloyd's formula, while the Coulomb contributions are summed up explicitly over four neighbouring shells. In comparison with experimental formation energies our results are generally too high (e.g. 2.4 eV for the vacancy in Cu instead of 1.3 eV experimentally). The derivations from the experiments are likely to be caused by systematic errors, the removal of which is difficult but not impossible.

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
	2.1 Dichtefunktionaltheorie	5
	2.2 Greenfunktionsmethode	11
3	BERECHNUNG DER GREEN'SCHEN FUNKTION	18
4	KOMPLEXE ENERGIEINTEGRATION	24
	ZUR BERECHNUNG VON LADUNGSDICHTEN	
5	FRIEDELÖSZILLATIONEN	31
6	BILDUNGSENERGIE VON PUNKTDEFEKTEN	50
	6.1 Definition und thermodynamische	50
	Beziehungen	
	6.2 Extremaleigenschaften der Gesamtenergie	53
	6.3 Bildungsenergie in frozen-core Näherung	59
	6.4 Energiedifferenzen mittels des Hellmann-	66
	Feynman-Theorems	
	6.5 Ergebnisse und mögliche Verbesserungen	71
	ZUSAMMENFASSUNG	87

ANHANG

I.	BERECHNUNG DER ZWEI-ZENTREN	89
	GREENFUNKTION G^{TC}	
I.1	Die freie Green'sche Funktion G^F	89
I.2	Die Zwei-Zentren-Greenfunktion G^{TC}	91
II.	GESAMTENERGIEDIFFERENZ IM DEFECTEN	93
	KRISTALL	
	LITERATUR	97

1. EINLEITUNG

Die Untersuchung von Punktdefekten in Metallen ist von grundlegender Bedeutung für das physikalische Verständnis mechanischer und elektronischer Eigenschaften von verdünnten Legierungen und von Metallen mit Strahlenschäden.

Wesentliche Voraussetzungen und der Ansporn zu einer erfolgversprechenden theoretischen Behandlung des Defektproblems werden durch den Fortschritt geliefert, der in den letzten zehn Jahren bei der a priori Berechnung von Grundzustandseigenschaften idealer Kristalle und geordneter Legierungen erzielt worden ist.

Auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie /1,2/ mit der lokalen Näherung für die Austausch- und Korrelationsenergie /4/ ist es gelungen /32,23/, selbstkonsistent die Orts-, Impuls- und Energieverteilungen der Elektronen in einem idealen Kristall zu berechnen, wobei nur die Kernladungszahl und die Gitterstruktur vorgegeben wird. Die berechneten Grundzustandseigenschaften wie Kohäsionsenergien von Metallen und Bildungsenergien von Legierungen, Kompressionsmoduln, Gleichgewichtsgitterkonstanten, magnetische Momente usw. sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Entwicklung linearisierter Bandstrukturmethoden /40,32/ hat diese Rechnungen erheblich vereinfacht und ermöglichte eine Ausdehnung auf Kristalle mit mehreren Atomen in der Einheitszelle.

Ein ungleich schwierigeres Problem ergibt sich, wenn der Kristall einen Defekt enthält, da dieser die Translationssymmetrie bricht und Bandstrukturmethoden nicht mehr angewendet werden können.

Von den bisher verwendeten Lösungsansätzen seien nur die wichtigsten genannt, ein ausführlicherer Überblick und Literaturhinweis wird in /41/ gegeben.

Als einfachste Näherung ersetzt man die Leitungselektronen des Wirtskristalls durch freie Elektronen (Jellium-Modell).

Eine wesentliche Verbesserung dieser Art Rechnungen wird in dem "Spherical-solid-model" von Almbladh und von Barth /42/ erzielt,

das den Einfluß der Defektnachbaratome durch eine sphärische Mittelung über die Ionenpotentiale der Nachbarschale berücksichtigt. Solche Modelle sind auf die Beschreibung von Defekten in "einfachen" Metallen wie Al beschränkt, deren Leitungselektronen vorwiegend s-p-Charakter haben.

Eine ähnliche Beschränkung trifft auch auf Rechnungen im Rahmen der Pseudopotential-Theorie zu, die nur anwendbar ist, wenn der Defekt eine schwache Störung im Wirtskristall darstellt.

Die Simulation des Wirtskristalls durch eine endliche Anzahl von Atomen in der Defektumgebung (Cluster-Methode, z.B. /43/) induziert Oberflächeneffekte in der resultierenden elektronischen Struktur, deren Interpretation auch bei einer relativ großen Anzahl von Nachbarn und der Einbettung des Clusters in ein System freier Elektronen /44/ schwierig bleibt. Das Problem der Einbettung wird in Superzell-Rechnungen /45/ dadurch umgangen, daß eine bestimmte Defektstruktur periodisch wiederholt wird und dadurch mit Bandstrukturmethoden behandelt werden kann. Wegen der begrenzten Größe der Superzelle kommt es dabei allerdings zu unkontrollierbaren Wechselwirkungen zwischen den Defekten.

Die in den letzten Jahren zu praktischer Durchführbarkeit entwickelte Green'sche Funktionsmethode (vgl. /41,6/) überwindet diese Probleme und gewährleistet die realistische Einbettung des Defekts in den unendlich ausgedehnten idealen Kristall. Nachdem es mit der KKR-Greenfunktionsmethode gelungen ist, die elektronische Struktur von Defekten auch in Übergangsmetallen zu berechnen (z.B. /6/), wird in der vorliegenden Arbeit das Problem angegangen, Friedeloszillationen der Ladungsdichte um einen Defekt sowie dessen Bildungsenergie zu berechnen. Beide Punkte sind vor allem auch von großem experimentellem Interesse und Gegenstand einer umfangreichen Literatur (vgl. z.B. /11,15,27/), ohne daß bisher entsprechende grundlegende theoretische Ergebnisse vorliegen.

Friedeloszillationen um einen Defekt geben z.B. Anlaß zu Knight-shift Änderungen, elektrischen Feldgradienten, Hyperfeinfeldänderungen in Ferromagneten und anderen Phänomenen, die experimentell häufig untersucht worden sind. Theoretisch sind Friedeloszillationen bisher

nur im Jellium-Modell berechnet worden (z.B. /16/), so daß weder Bandstruktureffekte noch Rumpforthogonalisierungssoszillationen quantitativ behandelt worden sind.

Wir beschreiben in dieser Arbeit den Defekt durch ein einzelnes gestörtes Muffin-tin Potential in einer sonst ungestörten regelmäßigen Anordnung von Wirtsgitter-Muffin-tin Potentialen. Während die Potentialstörung auf die Defektzelle beschränkt bleibt, wird die räumliche Ausbreitung der Wellenfunktionen und Ladungsdichten in der näheren und weiteren Umgebung des Defektes exakt beschrieben, wobei die volle Bandstruktur des Wirtskristalls berücksichtigt ist. Wir berechnen so die Friedeloszillationen um Fremdatome der 3d-Übergangsmetall-Reihe in Cu und untersuchen dabei insbesondere, welchen Einfluß die Streuung der Leitungselektronen an dem virtuell gebundenen Zustand der 3d Defekte auf die Gestalt der Ladungsdichtesoszillationen hat. Bei den spinpolarisierten Defekten Fe, Mn, Cr und V in Cu ergeben sich verschiedene Oszillationen für die Majoritäts- und Minoritätsspindichte, die sich in komplizierter Weise zu Ladungs- und Magnetisierungsdichten überlagern.

Für die Bestimmung der Bildungsenergie eines Punktdefektes, die den Grenzfall der Bildungsenthalpie einer stark verdünnten Legierung repräsentiert, existieren zuverlässige kalorimetrische Standardverfahren /27/. Von Miedema und Mitarbeitern /29/ ist ein erfolgreiches halbempirisches Schema entwickelt worden, das die Bildungsenthalpien einer Vielzahl von Legierungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment reproduziert. Die theoretische Berechnung der Bildungsenergie von Punktdefekten stellt im Rahmen der Defektrechnungen ein schwieriges Problem dar, da Energiedifferenzen des defekten Kristalls bezüglich der beteiligten Komponenten als Idealkristalle mit großer numerischer Genauigkeit berechnet werden müssen. Von den oben vorgestellten Methoden zur Behandlung des Defektproblems werden daher kaum zuverlässige Ergebnisse für Bildungsenergien mitgeteilt.

In seinem Übersichtsartikel über Bildungsenergien von Leerstellen /47/ kommt Evans zu dem Schluß, daß weder das Jellium-Modell noch die Pseudopotentialtheorie (zweiter Ordnung Störungsrechnung) eine zufriedenstellende quantitative Berechnung der Bildungsenergie von

Leerstellen erlauben. Der Grund dafür liegt beim Jellium-Modell an der extrem unrealistischen Beschreibung des Wirtskristalls; z.B. erhält man für die Bildungsenergie der Leerstelle in Mg negative Werte /46/.

Die Ergebnisse in zweiter Ordnung Störungstheorie in bezug auf das Pseudopotential sind ebenfalls fragwürdig, da bei dem Leerstellenproblem auch der nullte Fourierkoeffizient des Pseudopotentials, der von der Größenordnung der Fermienergie ist, als Störung behandelt wird. Natürlich versagen diese Methoden erst recht bei Übergangsmetallen, wo die d-Bänder von entscheidender Bedeutung sind.

In der vorliegenden Untersuchung der Bildungsenergie und Friedeloszillationen um Punktdefekte in Cu stellt die Ein-Elektron-Greenfunktion eine zentrale Größe dar. Nach einer Einführung der Grundzüge des Dichtefunktionalformalismus erläutern wir in Kap. 3 die Berechnung der Green'schen Funktion des defekten und idealen Kristalls, insbesondere außerhalb der Defektzelle. In Kap. 4 beschreiben wir eine Erweiterung der Greenfunktionsmethode auf komplexe Energien, mit Hilfe derer erst die erforderliche Genauigkeit der Ladungsdichten zur Berechnung von Bildungsenergien erreicht werden kann.

Bei der Diskussion der Friedeloszillationen um 3d-Defekte (Kap. 5) wird besonders der Einfluß der 3d-Resonanz auf das präasymptotische Verhalten der Oszillationen untersucht und mit Ergebnissen des Jellium-Modells verglichen.

In Kap. 6 erläutern wir verschiedene wichtige Aspekte der Extremaleigenschaft von Grundzustandsenergien und leiten darauf aufbauend einen Ausdruck für die Bildungsenergie von Punktdefekten her. Anschließend stellen wir Ergebnisse unserer Rechnungen zur Bildungsenergie von 3d Defekten sowie von Al und der Leerstelle in Cu vor.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Berechnung elektronischer Beiträge zur Bildungsenergie von Punktdefekten setzt die Kenntnis der elektronischen Struktur, d.h. der Orts- und Energieverteilung der Elektronen des defekten und des idealen Kristalls voraus. Die theoretischen Voraussetzungen für derartige Rechnungen werden in unserem Fall von der Dichtefunktionaltheorie einerseits und der Greenfunktionsmethode andererseits geliefert.

Die Dichtefunktionaltheorie rechtfertigt die Berechnung der elektronischen Struktur in einem Einelektronenbild, während die Greenfunktionsmethode die Lösung der resultierenden Einteilchen-Schrödingergleichung für einen Punktdefekt ermöglicht.

2.1. Dichtefunktionaltheorie

Der Dichtefunktionalformalismus /1,2/ beschreibt die Grundzustandseigenschaften (Grundzustandsenergie, -dichte etc.) eines Systems von Fermionen in einem äußeren Potential $v(\underline{r})$

$$(2.1) \quad H = T + V + C$$

$$= \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}_i}^2 + \sum_i v(\underline{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

(Wir beziehen uns auf die Einheiten $\frac{\hbar^2}{m} = 1$, $e = 1$). Das Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, daß Grundzustandseigenschaften nicht die Kenntnis der Vielteilchen-Wellenfunktion $\psi(X_1, X_2, \dots)$ ($X_i = (\underline{r}_i, \sigma_i)$ (Orts- und Spinkoordinate) des Systems erfordern, sondern nur die der Einteilchendichte $n(\underline{r}) = \langle \psi | \sum_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$.

Theorem von Hohenberg und Kohn

Es gibt ein universelles Funktional $F[n]$ der Elektronendichte, n derart, daß für das Energiefunktional $E[n] := \int d\underline{r} v(\underline{r}) n(\underline{r}) + F[n]$ gilt: $E[n] \geq E[n_0] = E_0$ (E_0 Grundzustandsenergie, n_0 Grundzustandsdichte).

Während Hohenberg und Kohn für dieses Theorem einen indirekten Beweis gaben, hat kürzlich Levy /3/ hierfür einen einfacheren direkten Beweis angegeben, der auf der Analogie zum Funktional $E[\psi]$ des Ritz'schen Verfahrens beruht.

$$(2.2) \quad E[\psi] : = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E[\psi_0] = E_0$$

Hier ist ψ_0 die Grundzustandswellenfunktion. Nach Levy ist das Funktional $E[n]$ durch die Vorschrift

$$(2.3) \quad E[n] : = \text{Min}_{\psi^n} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \int d\underline{r} v(\underline{r}) n(\underline{r}) + \text{Min}_{\psi^n} \frac{\langle \psi | T+C | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

erklärt, wobei Min_{ψ^n} bedeutet, daß die Minimalisierung für solche ψ durchzuführen ist, welche die Dichte $n(\underline{r}) = \langle \psi | \sum \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ reproduzieren. Aus der Definition (2.3) folgt, daß $F[n] \equiv \text{Min}_{\psi^n} \frac{\langle \psi | T+C | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ unabhängig vom äußeren Potential v und damit universell ist. Wegen des Ritz'schen Verfahrens ist klar, daß $E[n] \geq E_0$ sein muß. Da weiter die Grundzustandswellenfunktion ψ_0 sowohl das Ritz'sche Funktional minimalisiert als auch die Grundzustandsdichte n_0 erzeugt, gilt auch $E[n_0] = E_0$.

Zur Durchführung der Minimalisierung spaltet man nach Kohn und Sham /2/ das Funktional $E[n]$ auf

$$(2.4) \quad E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n]$$

Hier ist $T_s[n]$ die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Teilchen und $U[n] = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' n(\underline{r}) n(\underline{r}') / |\underline{r} - \underline{r}'| + \int d\underline{r} n(\underline{r}) v(\underline{r})$ die Coulombenergie der Ladungsverteilung n im Potential v ; $E_{xc}[n]$ enthält per definitionem die restlichen Beiträge, also Austausch und Korrelationsenergie sowie Wechselwirkungskorrekturen zur kinetischen Energie. Die Einführung des Funktionals $T_s[n]$ der kinetischen Energie für wechselwirkungsfreie Teilchen hat den Vorteil, daß sich damit der überwiegende Anteil der kinetischen Energie exakt berechnen läßt. Macht man nach Kohn und Sham mit Ein-Teilchen-Funktionen $\psi_i(\underline{r})$ für $n(\underline{r})$ einen Ansatz der Form $n(\underline{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\underline{r})|^2$ (Faktor 2 wegen des Spins),

so ist $T_S[n]$ für Teilchen ohne Wechselwirkung gegeben durch

$$(2.5) \quad T_S[n] = 2 \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$

Die Variation der Gesamtenergie nach den Einteilchenfunktionen liefert dann die Kohn-Sham Gleichungen

$$(2.6) \quad \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n](\underline{r}) \right\} \psi_i(\underline{r}) = \epsilon_i \psi_i(\underline{r}) \quad (i=1,2,\dots)$$

$$\text{mit } V_{\text{eff}}[n](\underline{r}) = v(\underline{r}) + \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\underline{r})}$$

wobei die Eigenwerte ϵ_i mit den Lagrangeparametern identisch sind, die bei der Variation die Normierung der $\{\psi_i\}$ als Nebenbedingung berücksichtigen.

Formal wird durch (2.6) ein System $\{\psi_i\}$ wechselwirkungsfreier Teilchen in einem Potential V_{eff} definiert, welches die gleiche Grundzustandsenergie und -dichte hat wie das reale System. Allerdings ist zu beachten, daß die Einteilchenenergien ϵ_i und die Einteilchenwellenfunktionen ψ_i keine direkte physikalische Bedeutung haben, da sie nur zur Berechnung von $n(\underline{r})$ eingeführt wurden.

Da $V_{\text{eff}}[n](\underline{r})$ selbst wieder von der Dichte n abhängt, müssen die Kohn-Sham Gleichungen (2.6) iterativ gelöst werden: mit einer Startdichte $n^{(1)}$ werden das effektive Potential $V_{\text{eff}}[n^{(1)}]$ und damit über (2.6) Funktionen $\{\psi_i^{(2)}\}$ berechnet, die dann eine verbesserte Dichte $n^{(2)}$ ergeben, und so fort, bis das Gleichungssystem selbstkonsistent gelöst ist, d.h. $n^{(n)} = n^{(n+1)}$.

Das Vielteilchenproblem ist daher formal auf ein Einteilchenproblem abgebildet, wobei die Schwierigkeiten nun in dem Funktional $E_{\text{xc}}[n]$ für Austausch und Korrelation verborgen liegen. In praktischen Fällen wird für $E_{\text{xc}}[n]$ meist die lokale Dichte Näherung verwendet:

$$(2.7) \quad E_{\text{xc}}[n] = \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{\text{xc}}[n](\underline{r}) \approx \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n(\underline{r}))$$

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\underline{r})} = \frac{d}{dn} (n \epsilon_{\text{xc}}(n)) \Big|_{n=n(\underline{r})} = \mu_{\text{xc}}(n(\underline{r}))$$

$\epsilon_{xc}(n(\underline{r}))$ ist eine Funktion der Variablen $n(\underline{r})$. In unseren Rechnungen benutzen wir für $\epsilon_{xc}(n(\underline{r}))$ einen von Hedin und Lundqvist /4/ vorgeschlagenen Ausdruck, der an Ergebnisse des homogenen Elektronengases angepaßt ist.

$$(2.8) \quad \epsilon_{xc}(x) = \frac{c_1}{c_2} \frac{1}{x} - c_2 \left\{ (1+x^3) \ln(1+\frac{1}{x}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right\}$$

$$\mu_{xc}(x) = \frac{4}{3} \frac{c_1}{c_3} \frac{1}{x} - c_2 \ln(1+\frac{1}{x})$$

$$\text{mit } x = \frac{r_s}{c_3}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(r)} \right)^{1/3}; \quad \begin{aligned} c_1 &= -0.91633, \\ c_2 &= 0.045 \\ c_3 &= 21. \end{aligned}$$

Im Modell eines Kristalls mit Kernladungen $\{Z^m\}$ an festgehaltenen Gitterplätzen $\{\underline{R}^m\}$ hat das äußere Potential v die Form $v(\underline{r}) = \sum_m Z^m / |\underline{r} - \underline{R}^m|$; die Elektronen bewegen sich in dem effektiven Potential

$$(2.9) \quad V_{\text{eff}}[n](\underline{r}) = - \sum_m \frac{Z^m}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} + \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \mu_{xc}(n(\underline{r}))$$

Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich aus (2.4) zu

$$(2.10) \quad E[n] = 2 \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle - \sum_m Z^m \int d\underline{r} \frac{n(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \\ + \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n(\underline{r})) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \frac{Z^m Z^{m'}}{|\underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|}$$

Hat man die Kohn-Sham Gleichungen selbstkonsistent gelöst, dann kann man die kinetische Energie umschreiben

$$(2.11) \quad T_s = 2 \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle = 2 \sum_i \epsilon_i - \int d\underline{r} n(\underline{r}) V_{\text{eff}}[n](\underline{r})$$

und in (2.10) einsetzen:

$$(2.12) \quad E_0 = 2 \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \int d\underline{r} n(\underline{r}) \mu_{xc}(n(\underline{r})) + \\ + \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n(\underline{r})) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \frac{Z^m Z^{m'}}{|\underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|}$$

Der erste Term $2\sum \epsilon_i$ stellt die Einteilchenenergien dar, die bei den folgenden Ausdrücke sind Doppelzählkorrekturen infolge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Bei der Ableitung von (2.11) und (2.12) werden explizit die Kohn-Sham Gleichungen (2.6) benutzt, so daß das Ergebnis (2.12) nur für die exakten Lösungen von (2.6) richtig ist, aber für allgemeines n keine Extremaleigenschaften $E[n] \geq E_0$ mehr besitzt. Dieses Problem wird in Kap. 6.2 ausführlich diskutiert.

Die Dichtefunktionalmethode läßt sich ohne weiteres für den Fall der Spinpolarisierung verallgemeinern, der bei magnetischen Problemen auftritt. Man führt die Ladungsdichten n^+ bzw. n^- von Spin auf bzw. Spin ab Elektronen⁺ als unabhängige Variable ein und erhält für die Gesamtenergie

$$(2.13) \quad E[n^+, n^-] = T_s[n] + U[n] + \frac{1}{2c} \int d\underline{r} H(\underline{r}) m(\underline{r}) + \int d\underline{r} n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n^+(\underline{r}), n^-(\underline{r}))$$

Hier ist $n(\underline{r}) = n^+(\underline{r}) + n^-(\underline{r})$ die Gesamtladung, $m(\underline{r}) = n^+(\underline{r}) - n^-(\underline{r})$ die Magnetisierungsdichte und $H(\underline{r})$ ein äußeres Magnetfeld. Mit dem Ansatz $n^\pm(\underline{r}) = \sum_i |\psi_i^\pm(\underline{r})|^2$ ist die kinetische Energie additiv in den beiden Spinkomponenten: $T_s = T_s[n^+] + T_s[n^-]$, und die Variation von (2.9) liefert für jede Spinrichtung eine Kohn-Sham Gleichung:

$$(2.14) \quad \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \underline{r} + V_{\text{eff}}^s [n^+, n^-](\underline{r}) \right\} \psi_i^s(\underline{r}) = \epsilon_i^s \psi_i^s(\underline{r}) \quad (s=+, -)$$

$$V_{\text{eff}}^\pm = v(\underline{r}) \pm \frac{1}{2c} H(\underline{r}) + \int d\underline{r}' \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \mu_{xc}^\pm(\underline{r})$$

Wir berechnen Austausch und Korrelation in der lokalen Spindichte Näherung nach von Barth-Hedin /4/, die sich im nicht-spinpolarisierten Fall auf (2.8) (Hedin-Lundqvist) reduziert.

⁺Spin auf: Majoritätselektronen, Spin ab: Minoritätselektronen

$$\epsilon_{xc}(n^+, n^-) = \epsilon_{xc}^p(r_s) + (\epsilon_{xc}^f(r_s) - \epsilon_{xc}^p(r_s)) \cdot f(n^+, n^-)$$

$$\text{mit} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(r)} \right)^{1/3}$$

$$(2.15) \quad f(n^+, n^-) = \left\{ \left(\frac{2n^+}{n} \right)^{4/3} + \left(\frac{2n^-}{n} \right)^{4/3} - 2 \right\} / (2^{4/3} - 2)$$

$$\epsilon_{xc}^i(r_s) = \epsilon_x^i - c_i G\left(\frac{r_s}{r_i}\right) \quad (i=p, f)$$

$$\epsilon_x^p = -0.91633/r_s$$

$$\epsilon_x^f = 2^{1/3} \epsilon_x^p$$

$$G(x) = (1+x^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3}$$

$$c_p = 0.045, \quad r_p = 21, \quad c_f = c_p/2, \quad r_f = 2^{4/3} r_p$$

Im Idealkristall werden aus den Kohn-Sham Gleichungen (2.6) bzw. (2.14) mit den üblichen Bandstrukturmethoden (z.B. KKR-Methode) Bandstruktur $\{\epsilon_v(\underline{k})\}$ und Wellenfunktionen $\{\psi_{kv}(\underline{r})\}$ ausgerechnet.

Zur Behandlung lokalisierter Störungen wie Punktdefekte erweist sich bei der Lösung von (2.6, 14) die Greenfunktionsmethode als besonders geeignet, die im folgenden beschrieben wird.

2.2 Greenfunktionsmethode

Die Einteilchen Greenfunktion $G(\underline{r}, \underline{r}', E)$ ist die Lösung der stationären Einteilchen Schrödingergleichung mit Quellterm

$$(2.16a) \quad \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 + V(\underline{r}) - E \right\} G(\underline{r}, \underline{r}', E) = -\delta(\underline{r} - \underline{r}')$$

Sie beschreibt die stationäre Ausbreitung von Teilchen der Energie E , die am Ort $\underline{r}'$ erzeugt werden. Offenbar entspricht $G(\underline{r}, \underline{r}', E)$ den Matrixelementen des retardierten Operators

$$(2.16b) \quad G(E) := \frac{1}{E + i\epsilon - H} \quad (H = -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 + V(\underline{r}); \epsilon \rightarrow 0+)$$

in Ortsdarstellung, was eine Spektraldarstellung mit Hilfe der Eigenfunktionen $\{\psi_{\alpha}(\underline{r})\}$ von H erlaubt

$$(2.17) \quad G(\underline{r}, \underline{r}', E) = \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}^*(\underline{r}) \psi_{\alpha}(\underline{r}')}{E + i\epsilon - E_{\alpha}}$$

Die Verteilung $n(\underline{r}, E)$ der Elektronen in Raum und Energie gewinnt man über die Beziehung $\frac{1}{x + i\epsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x)$ ($\epsilon \rightarrow 0$; P Hauptwert)

$$(2.18) \quad n(\underline{r}, E) = 2 \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\underline{r})|^2 \delta(E - E_{\alpha}) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} G(\underline{r}, \underline{r}; E)$$

(Faktor 2 wegen des Spins)

Somit ergibt sich die Ladungsdichte $n(\underline{r})$ durch Energieintegration bis zur Fermienergie E_F

$$(2.19) \quad n(\underline{r}) = -\frac{2}{\pi} \int^{E_F} dE \operatorname{Im} G(\underline{r}, \underline{r}; E),$$

und die lokale Zustandsdichte im Volumen V_Z durch Ortsintegration

$$(2.20) \quad n_{V_Z}(E) = -\frac{2}{\pi} \int_{V_Z} d\underline{r} \operatorname{Im} G(\underline{r}, \underline{r}; E).$$

Die Green'sche Funktion des defekten Kristalls ist über eine Lippmann-Schwinger Gleichung mit der Green'schen Funktion des idealen Kristalls verknüpft. Dazu spalten wir das Potential

$V(\underline{r}) = \overset{0}{V}(\underline{r}) + \Delta V(\underline{r})$ des defekten Kristalls auf in das Potential $\overset{0}{V}(\underline{r})$ des idealen Kristalls⁺ und in die Potentialstörung $\Delta V(\underline{r})$

$$(2.21) \quad G(\underline{r}, \underline{r}'; E) = \overset{0}{G}(\underline{r}, \underline{r}'; E) + \int d\underline{r}'' \overset{0}{G}(\underline{r}, \underline{r}''; E) \Delta V(\underline{r}'') G(\underline{r}'', \underline{r}'; E)$$

Die Integration in (2.21) erstreckt sich nur über das Gebiet in der unmittelbaren Nähe des Defektes, wo die Potentialstörung $\Delta V(\underline{r}'')$ von Null verschieden ist. Der Vorteil der Green'schen Funktionsmethode im Gegensatz zu Cluster- oder Superzellrechnungen besteht darin, daß durch die Einführung der idealen Green'schen Funktion $\overset{0}{G}$ die volle räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen und der Green'schen Funktion exakt beschrieben wird. Dadurch ist z.B. das bei Clusterrechnungen immer vorhandene Einbettungsproblem von Anfang an gelöst.

Der Kristall sei in gleichgroße Zellen V_z mit nichtüberlappenden Potentialen aufgeteilt: $V(\underline{r}) = \sum_m V^m(\underline{r} - \underline{R}^m)$. In unseren Rechnungen benutzen wir die Muffin-tin Näherung

$$(2.22) \quad V^m(\underline{r} - \underline{R}^m) = \begin{cases} V^m(|\underline{r} - \underline{R}^m|) & |\underline{r} - \underline{R}^m| < R_{mt} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Wobei R_{mt} der halbe nächste Nachbarabstand ist. Bei Einführung von zellzentrierten Koordinaten $\underline{r}, \underline{r}'$ können wir dann die Green'sche Funktion $G(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r}' + \underline{R}^{m'}; E)$ in jeder Zelle m, m' als Funktion von $\underline{r}$ und von $\underline{r}'$ nach radialen Eigenfunktionen des Potentials $V^m(|\underline{r} - \underline{R}^m|)$ zur Energie E zerlegen. Zu jedem Drehimpuls L^{++} gibt es zwei linear unabhängige Eigenlösungen zur Energie E

$$Y_L(\underline{r}) R_L^m(r, E) \quad \text{und} \quad Y_L(\underline{r}) N_L^m(r, E)$$

$R_L^m(r, E)$ ist die reguläre Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung zum Potential V^m , $N_L^m(r, E)$ die nichtreguläre, die am Ursprung divergiert. $Y_L(\underline{r})$ sind Kugelflächenfunktionen, die hier und im folgenden reell gewählt sind. Im potentialfreien Fall geht $R_L^m(r, E)$ in die sphärische Besselfunktion $j_1(kr)$ ($k = \sqrt{E}$), $N_L^m(r, E)$ in die sphärische

⁺ Der Kopfindex 0 bezeichnet Größen des idealen Kristalls.

⁺⁺ $L = (l, m)$ ist eine Zusammenfassung von Bahndrehimpuls l und magnetischer Quantenzahl m

Neumannfunktion $n_1(kr)$ über. Für endliches Potential stellen R_1^m und N_1^m die Streulösungen zu einfallenden Wellen $j_1(kr)$ bzw. $n_1(kr)$ dar. Für $r > R_{mt}$ verhalten sie sich wie:

$$\begin{aligned}
 R_1^m(r, E) &= e^{i\delta_\ell^m(E)} \{j_1(kr) \cos\delta_1^m(E) - n_1(kr) \sin\delta_1^m(E)\} \\
 (2.23) \quad &= j_1(kr) + k t_1^m(E) h_1(kr) \\
 N_1^m(r, E) &= e^{-i\delta_\ell^m(E)} \{j_1(kr) \sin\delta_1^m(E) + n_1(kr) \cos\delta_1^m(E)\} \\
 &= \{n_1(kr) - ik h_1(kr) t_1^m(E)\} / (1 - 2ikt_1^m(E)).
 \end{aligned}$$

Dabei sind $\delta_1^m(E)$ die Streuphasen des Potentials V^m , $t_1^m(E) = -\frac{1}{k} \sin\delta_1^m(E) e^{i\delta_\ell^m(E)}$ die zugehörigen Streumatrizen und $h_1 = n_1 - ij_1$ die sphärischen Hankelfunktionen. Zweckmäßigerweise spaltet man die Green'schen Funktion $G(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r}' + \underline{R}^{m'}; E)$ in zwei Anteile auf

$$\begin{aligned}
 (2.24) \quad G(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r}' + \underline{R}^{m'}; E) &= \delta_{mm'} G_S(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r}' + \underline{R}^{m'}; E) \\
 &+ \sum_{L, L'} Y_L(\underline{r}) R_L^m(r, E) G_{LL'}^{mm'}(E) Y_{L'}(\underline{r}') R_{L'}^{m'}(r', E)
 \end{aligned}$$

Der erste Term $\sim \delta_{mm'}$ stellt die Green'sche Funktion für ein einzelnes Muffin-tin V^m im freien Raum dar. Da die Quellbedingung $\sim \delta_{mm'} \delta(\underline{r} - \underline{r}')$ in der Schrödingergleichung (2.16a) durch diesen Term erfüllt wird, ist der zweite Anteil in (2.24) quellenfrei; in seiner Entwicklung treten daher nur die regulären Lösungen $R_1^m(r, E)$ und $R_{L'}^{m'}(r', E)$ auf. Die Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{mm'}(E)$ beschreiben die gesamte Vielfachstreuung zwischen den einzelnen Muffin-tin Potentialen und werden strukturelle Green'sche Funktion genannt.

Die Einzel-Muffin-tin Greenfunktion $G_S(\underline{r}, \underline{r}'; E)$ konstruiert man in Analogie zur freien Greenfunktion, deren Entwicklung nach Kugelfunktionen im Anhang I hergeleitet wird:

$$\begin{aligned}
 (2.25) \quad G^F(\underline{r}-\underline{r}' + \underline{R}^m; E) &= - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|}}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|} \\
 &= k \delta_{m0} \sum_L Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}') j_1(kr_<) h_1(kr_>) \\
 &\quad + \sum_{LL'} Y_L(\underline{r}) j_1(kr) G_{LL'}^{F(m)}(E) j_1(kr') Y_{L'}(\underline{r}')
 \end{aligned}$$

$r_<$ und $r_>$ sind der kleinere bzw. größere Wert von r und r' .

Der erste Ausdruck hierin entspricht der Einzel-Muffin-tin Greenfunktion G_S in potentialfreiem Fall; da er bereits die gesamte Entwicklung für $\underline{R}^m=0$ repräsentiert, ist $G_{LL'}^{F(0)}=0$. Für $r < r'$ erfüllt G_S die quellfreie Schrödingergleichung, deswegen macht man analog zu (2.25) den Ansatz

$$(2.26) \quad G_S(\underline{r}+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^m; E) = k \sum_L Y_L(\underline{r}) R_1^m(r_<, E) H_1^m(r_>, E) Y_L(\underline{r}')$$

und geht damit in die Lippmann-Schwinger Gleichung ein, die G_S und G^F entsprechend Gl. (2.21) verknüpft.

$$\begin{aligned}
 (2.27) \quad G_S(\underline{r}+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^m; E) &= \\
 G^F(\underline{r}-\underline{r}', E) + \int d\underline{r}'' G^F(\underline{r}-\underline{r}'', E) V^m(\underline{r}'') G_S(\underline{r}''+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^m; E)
 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich $H_1^m(r, E)$ zu /6/

$$(2.28) \quad H_1^m(r, E) = \begin{cases} N_1^m(r, E) - i e^{-2i\delta_1^m(E)} R_1^m(r, E) & r \leq R_{mt} \\ h_1(kr) & r \geq R_{mt} \end{cases}$$

Das verbleibende Problem bei der Berechnung der Green'schen Funktion nach (2.24), nämlich die Bestimmung der strukturellen Greenfunktion $G_{LL}^{mm}(E)$, löst man, indem man die Entwicklungskoeffizienten G_{LL}^{mm} des defekten Kristalls mittels einer Dysongleichung auf die des idealen Kristalls $G_{LL}^{0mm'}(E)$ zurückführt (wegen der Translationsinvarianz des idealen Gitters hängen die $G_{LL}^{0mm'}$ nur von der Differenz $(m-m')$ ab: $G_{LL}^{0mm'} = G_L^{0m-m'} \circ \equiv G_{LL}^{0(m-m')}$). Man setzt dazu die Entwicklung (2.24) in die Lippmann-Schwinger-Gleichung (2.21) ein und erhält /6/ eine entsprechende Beziehung für die Entwicklungskoeffizienten:

$$(2.29) \quad G_{LL'}^{mm'}(E) = G_{LL'}^{(m-m')}(E) + \sum_{L''} G_{LL''}^{(m-n)}(E) \Delta t_1^n(E) G_{L''L'}^{nm'}(E)$$

Hierin tritt die Differenz $\Delta t_1^n = t_1^n - t_1^0$ zwischen den Streumatrizen des defekten und des idealen Kristalls als Störung auf. Die vorliegenden Rechnungen behandeln nur Einzeldefekte, deren Potential zudem auf die Defektzelle beschränkt wird: $\Delta t_1^n = \Delta t_1 \delta_{n0}$.

Alle Drehimpulsentwicklungen wie (2.24) führen wir nur bis $l \leq 2$ aus, wegen der kubischen Symmetrie wird dann die strukturelle Green'sche Funktion am Ursprung diagonal: $G_L^{(0)} \delta_{LL'}$; man erhält eine s-Komponente und eine dreifach entartete p-Komponente, während die d-Beiträge in eine zweifach entartete Komponente mit E_g Symmetrie und in eine dreifach entartete mit T_{2g} Symmetrie aufspalten. In der Defektzelle entkoppelt die Dyson-Gleichung (2.29) demnach in vier skalare Gleichungen

$$G_{LL'}^{00} = \frac{1}{1 - G_L^{(0)} \Delta t_1} G_L^{(0)} \delta_{LL'}, \quad (L=s, p, d_{T_{2g}}, d_{E_g}),$$

an den Nachbarn ergibt sich durch sukzessives Einsetzen

$$(2.30) \quad G_{LL'}^{m0} = \frac{1}{1 - G_L^{(0)} \Delta t_1} G_{LL'}^{(m)}$$

$$G_{LL'}^{mm'} = G_{LL'}^{(m-m')} + \sum_{L''} G_{LL''}^{(m)} \Delta \tau_{L''} G_{L''L'}^{(-m)}$$

$$\text{mit } \Delta \tau_{L''} = \frac{\Delta t_1}{1 - G_{L''}^{(0)} \Delta t_1}$$

Man erhält damit für die Ladungsdichten nach (2.19)

$$(2.31) \quad n(\underline{r}) = - \frac{2}{\pi} \sum_L Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}) \cdot \int_{E_F}^{E_F} dE \{ \text{Im} (R_1^{m=0}(\underline{r}, E))^2 \frac{G_L^{(0)}}{1 - G_L^{(0)} \Delta t_1} + \sqrt{E} R_1^{m=0}(\underline{r}, E) H_1^{m=0}(\underline{r}, E) \}$$

$$\text{für } \underline{R}^m = 0$$

$$\Delta n(\underline{r}+\underline{R}^m) = -\frac{2}{\pi} \sum_{\underline{L}, \underline{L}'} Y_{\underline{L}}(\underline{r}) Y_{\underline{L}'}(\underline{r}) \cdot \int_{\underline{E}_F}^{\underline{E}_F} dE \operatorname{Im} \{ \overset{\circ}{R}_1(\underline{r}, E) \overset{\circ}{R}_1(\underline{r}, E) \sum_{\underline{L}''} \overset{\circ}{G}_{\underline{L}\underline{L}''}^{(m)} \Delta \tau_{\underline{L}''} \overset{\circ}{G}_{\underline{L}''\underline{L}'}^{(-m)} \}$$

für $\underline{R}^m \neq 0$

und nach (2.20) für die Zustandsdichte $n^m(E)$ bzw. die Änderung $\Delta n^m(E)$ der Zustandsdichte am Platz $\underline{R}^m$

$$\begin{aligned} n^m(E) &= -\frac{2}{\pi} \int_{V_h} d\underline{r} \operatorname{Im} G(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r} + \underline{R}^m; E) \\ (2.32) \quad n(E) &= -\frac{2}{\pi} \sum_{\underline{L}} \int_0^{R_{WS}} 4\pi r^2 dr \cdot \operatorname{Im} \{ (\overset{\circ}{R}_1^{m=0}(\underline{r}, E))^2 \frac{\overset{\circ}{G}_{\underline{L}}^{(0)}}{1 - \overset{\circ}{G}_{\underline{L}}^{(0)} \Delta \tau_{\underline{L}}} + \sqrt{E} \overset{\circ}{R}_1^{m=0}(\underline{r}, E) H_1^{m=0}(\underline{r}, E) \} \\ &\quad \text{für } \underline{R}^m = 0 \\ \Delta n^m(E) &= -\frac{2}{\pi} \sum_{\underline{L}, \underline{L}'} \{ \sum_{\underline{L}''} \overset{\circ}{G}_{\underline{L}\underline{L}''}^{(m)} \Delta \tau_{\underline{L}''} \overset{\circ}{G}_{\underline{L}''\underline{L}'}^{(-m)} \} \int_0^{R_{WS}} 4\pi r^2 dr (\overset{\circ}{R}_1(\underline{r}, E))^2 \\ &\quad \text{für } \underline{R}^m \neq 0 \end{aligned}$$

Dabei nähern wir die Wigner-Seitz Zelle durch die volumengleiche Wigner-Seitz Kugel mit Radius R_{WS} an.

Betrachtet man die gesamte Änderung $\Delta n_{\text{tot}}(E) = \sum_{\underline{m}} \Delta n^m(E)$ der Zustandsdichte im defekten Kristall gegenüber dem idealen Kristall, so kann man nach Lloyd /48/ die Summation über alle Gitterplätze $\underline{R}^m$ analytisch ausführen und erhält einen Ausdruck, der nur Greenfunktionselemente und Streuphasen des Defektbereichs enthält. Schreibt man in $\Delta n_{\text{tot}}(E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \int d\underline{r} \langle \underline{r} | G(E) - \overset{\circ}{G}(E) | \underline{r} \rangle$ die Integration über den gesamten Raum formal als Spurbildung, so erhält man mit $G(E) = \overset{\circ}{G}(E) + \overset{\circ}{G}(E) T(E) \overset{\circ}{G}(E)$ ($T = \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \Delta V}$ Gesamt-T-Matrix zum Störpotential ΔV in Operatornotation)

$$\begin{aligned} (2.33) \quad \Delta n_{\text{tot}}(E) &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \{ \overset{\circ}{G} T \overset{\circ}{G} \} = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \{ \overset{\circ}{G} \cdot \overset{\circ}{G} \cdot T \} \\ &= \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \left\{ \frac{\partial \overset{\circ}{G}}{\partial E} \cdot \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \Delta V} \Delta V \right\} = -\frac{2}{\pi} \frac{d}{dE} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \ln(1 - \overset{\circ}{G} \Delta V) \end{aligned}$$

Darin wird die Vertauschbarkeit von Operatoren in der Spur benutzt sowie die Definition (2.16b) der Green'schen Funktion, die formal zu der Beziehung $\hat{G} \cdot \hat{G} = (\frac{1}{E + i\epsilon - H_0})^2 = - \frac{\partial \hat{G}}{\partial E}$ führt. Für die gesamte Änderung $\Delta N(E)$ der Zahl der Zustände unterhalb der Energie E folgt aus (2.33)

$$(2.34) \quad \Delta N(E) = \int_{-\infty}^{E_F} dE' \Delta n_{\text{tot}}(E') = - \frac{2}{\pi} \text{Im} \int d\underline{r} \langle \underline{r} | \ln(1 - \hat{G}(E) \Delta V) | \underline{r} \rangle$$

Das Integral ist wie in (2.21) auf das Gebiet der Potentialstörung beschränkt; in Einzelplatznäherung ergibt sich /5/

$$(2.35) \quad \Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_L \{ \Delta \delta_L - \text{Im} \ln(1 - \hat{G}_L^{(0)}(E) \Delta t_L(E)) \}$$

Auf diese Weise kann man die Zahl $\Delta N(E_F)$ der Elektronen berechnen, die von dem Defektladungsüberschuß ΔZ im gesamten Kristall induziert werden; über die Abweichung von der Friedel'schen Summenregel $\Delta Z = \Delta N(E_F)$, welche völlige Abschirmung einer Störladung ΔZ in einem Metall verlangt, gewinnt man dann ein Maß für die Güte der Einzelplatznäherung.

Das numerische Problem bei der Bestimmung von Ladungs- und Zustandsdichten liegt vor allem in der Berechnung der strukturellen Green'schen Funktion $\hat{G}_{LL}^{(m)}(E)$ des Idealkristalls, die im nächsten Kapitel behandelt wird; die Berechnung der Defektgreenfunktion stellt dann wegen (2.29, 30) ein vorwiegend algebraisches Problem dar.

3. BERECHNUNG DER GREEN'SCHEN FUNKTION DES IDEALEN KRISTALLS

Analog zur Dysongleichung (2.29), die die strukturelle Greenfunktion des defekten und des idealen Kristalls verknüpft, kann man die Green'sche Funktion $\overset{\circ}{G}$ des idealen Kristalls auf die freie Green'sche Funktion G^F des Vakuums zurückführen. Für die strukturelle Green'sche Funktion erhält man dann

$$(3.1) \quad \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E) = G_{LL'}^F(m)(E) + \sum_{\substack{n \\ L''}} G_{LL''}^F(m-n)(E) \overset{\circ}{t}_{1''}(E) \overset{\circ}{G}_{L''L'}^{(n)}.$$

Im Unterschied zu Gl. (2.29), wo die Störung durch die Differenz der t -Matrizen verursacht wurde, tritt hier die volle Einzelstreuungsmatrix $t^n(E)$ als Störung auf. Da im idealen Kristall $t_1^n = \overset{\circ}{t}_1$ unabhängig von n ist, bietet sich als Lösung eine Fouriertransformation von (3.1) an. Mit

$$(3.2) \quad \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E) = \int_{V_B} \frac{d\underline{k}}{V_B} e^{-i\underline{k}R^m} \tilde{\overset{\circ}{G}}_{LL'}(\underline{k}, E)$$

erhält man

$$(3.3) \quad \tilde{\overset{\circ}{G}}_{LL'}(\underline{k}, E) = \tilde{G}_{LL'}^F(\underline{k}, E) + \sum_{L''} \tilde{G}_{LL''}^F(\underline{k}, E) \overset{\circ}{t}_{1''}(E) \tilde{\overset{\circ}{G}}_{L''L'}(\underline{k}, E)$$

Löst man diese Gleichung durch Matrixinversion im Drehimpulsraum nach $\tilde{\overset{\circ}{G}}_{LL'}(\underline{k}, E)$ auf, so ergibt sich schließlich

$$(3.4) \quad \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E) = \int_{V_B} \frac{d\underline{k}}{V_B} e^{-i\underline{k}R^m} \sum_{L''} \left\{ \frac{1}{1 - \tilde{G}_{LL''}^F(\underline{k}, E) \overset{\circ}{t}_{1''}(E)} \right\}_{LL''} \tilde{G}_{L''L'}^F(\underline{k}, E)$$

Der Integrand enthält die Inverse der KKR-Matrix, im Nenner steht also die KKR-Determinante, deren Nullstellen die Bandstruktur des idealen Kristalls liefern. Für den Imaginarteil von $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}$ erstreckt sich die Integration gerade über diese Polstellen des Integranden, der Realteil enthält eine Hauptwertintegration über diese Singularitäten. Wegen der bekannten, extrem starken $\underline{k}$ und E -Abhängigkeit der KKR-Matrix ist eine numerisch befriedigende Durchführung der Brillouinzoneintegration in (3.4) äußerst schwierig und aufwendig. Bisher konnten nur Werte für spezielle Energien (z.B. E_F) berechnet

werden. Der Aufwand nimmt linear mit der Zahl der benötigten Energien zu. Aufgrund von Coleridge /10/ vorgeschlagener Verbesserungen erscheint es jedoch möglich, diese Methode anzuwenden, wenn man sie mit der komplexen Energieintegration kombiniert, da dann nur wenige komplexe Energiestützpunkte benötigt werden (s.u.). Der wesentliche Vorteil dieser Methode gegenüber der im Anschluß zu diskutierenden besteht darin, daß der Integrand nur in dem Energieintervall berechnet werden muß, für das man die elektronische Struktur untersuchen will. (Wir kommen daher bei der Diskussion möglicher Verbesserungen auf diese Methode zurück.)

Ein anderer Weg zur Bestimmung der $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E)$ führt über die Spektralentwicklung (2.17)

$$(3.5) \quad \overset{\circ}{G}(\underline{r}+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^{m'}; E) = \sum_{\underline{v}} \int_{V_B} \frac{d\underline{k}}{V_B} \frac{\overset{\circ}{\psi}_{\underline{k}\underline{v}}(\underline{r}+\underline{R}^m) \overset{\circ}{\psi}_{\underline{k}\underline{v}}(\underline{r}'+\underline{R}^{m'})}{E - E_{\underline{v}}(\underline{k}) + i\varepsilon} \quad (\varepsilon \rightarrow 0+)$$

Setzt man hier den KKR-Ansatz für die Wellenfunktionen ein

$$\overset{\circ}{\psi}_{\underline{k}\underline{v}}(\underline{r}) = \sum_L i^{l_L} \phi_L(\underline{k}, \underline{v}) \overset{\circ}{R}_L(r, E_{\underline{v}}(\underline{k})) Y_L(\underline{r})$$

und berücksichtigt das Blochtheorem $\overset{\circ}{\psi}_{\underline{k}\underline{v}}(\underline{r}+\underline{R}^m) = e^{i\underline{k}\underline{R}^m} \overset{\circ}{\psi}_{\underline{k}\underline{v}}(\underline{r})$, so führt der Vergleich mit der direkten Entwicklung (2.24) auf

$$(3.6) \quad \text{Im } \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m-m')}(E) = \sqrt{E} \Theta(E) \delta_{LL'}^{mm'} - \pi \sum_{\underline{v}} \int_{V_B} \delta(E - E_{\underline{v}}(\underline{k})) \phi_L(\underline{k}, \underline{v}) \phi_{L'}(\underline{k}, \underline{v}) i^{l_L - l_{L'}} e^{i\underline{k}(\underline{R}^m - \underline{R}^{m'})} \\ (\Theta \text{ Stufenfunktion})$$

Der Imaginärteil der strukturellen Green'schen Funktion kann also mit den Entwicklungskoeffizienten $\phi_L(\underline{k}, \underline{v})$ aus einer KKR-Bandstrukturrechnung direkt über eine Brillouinzonenintegration ausgewertet werden. Wegen der δ -Funktion im Integranden tauchen dabei ähnliche numerische Probleme auf wie bei der Berechnung von Zustandsdichten. Es gibt daher eine Reihe von Standardverfahren zur Brillouinzonen-

integration, von denen wir die Tetraeder-Methode mit 6144 Tetraeden im irreduziblen Teil benutzen.

Der Realteil kann im Prinzip mittels Kramers-Kronig Beziehung aus dem Imaginärteil berechnet werden. In (2.24) erfüllen die gesamte Green'sche Funktion G und die Einzelmuffintin Greenfunktion G_s , wie jede kausale Funktion, eine Kramers-Kronig-Relation. Daher gilt eine solche Beziehung auch für den Rückstreuterm bzw. seine energieabhängigen Komponenten:

$$(3.8) \quad \alpha_{11}(E) \operatorname{Re} G_{LL}^{(m)}(E) = -\frac{1}{\pi} \int dE' \, P \frac{1}{(E-E')} \alpha_{11}(E') \operatorname{Im} G_{LL}^{(m)}(E')$$

Die $\alpha_{11}(E)$ hängen nur parametermäßig von r, r' ab, im einfachsten Fall ist $\alpha_{11}(E) = r_O r'_O \overset{\circ}{R}_1(r_O, E) \overset{\circ}{R}_1(r'_O, E)$ mit r_O, r'_O beliebig, aber fest. Auch eine Kombination von $\alpha_{11}(E)$ zu verschiedenen r_O, r'_O (bei gleicher Energie E !) ist möglich, also z.B. ein Ausintegrieren der r -Abhängigkeit: $\alpha_{11}(E) = \int_0^{R_{mt}} dr \, r^2 \overset{\circ}{R}_1(r, E) \overset{\circ}{R}_1(r, E)$. Numerisch ist der Ausdruck mit der geringsten E -Abhängigkeit vorzuziehen.

Gegenüber der ersten Methode zeigt sich hier der Nachteil, daß man zur Berechnung des Realteils $\operatorname{Re} G_{LL}^{(m)}$ in (3.8) im Prinzip die Kenntnis der Bandstruktur bis hinauf zu unendlich hohen Energien benötigt. In realistischen Rechnungen führt man eine Abschneideenergie E_c als obere Integrationsgrenze ein, was sich im Fall $m = 0$ für die Greenfunktion am Ursprung plausibel begründen läßt: die strukturelle Greenfunktion entspricht nach (2.24) der Differenz zwischen der vollständigen Greenfunktion $\overset{\circ}{G}$ des Ideal-kristalls und der Einzel-Muffin-tin Greenfunktion $\overset{\circ}{G}_s$; beim Abschneideverfahren ersetzt man also oberhalb der Abschneideenergie E_c die ideale Greenfunktion $\overset{\circ}{G}$ durch die Lösung $\overset{\circ}{G}_s$ für das einzelne Muffin-tin Potential.

Vergleichende Berechnungen von $G_L^{(0)}$ mit beiden Methoden /7/ lassen erkennen, daß das numerisch einfachere und schnellere Abschneideverfahren keine signifikanten Fehler induziert.

Bei der strukturellen Greenfunktion für nächste Nachbarn ($m \neq 0$), wie man sie zur Berechnung entsprechender Ladungs- und Zustands-

dichten braucht (2.31, 32), fällt allerdings der Term $\overset{\circ}{G}_s$ und damit die Rechtfertigung einer Abschneidung fort. Wir gehen in diesem Fall analog vor und ersetzen die ideale Greenfunktion $\overset{\circ}{G}(\underline{r}+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^{m'}; E)$ oberhalb von E_c durch die Zwei-Zentren-Greenfunktion $\overset{\circ}{G}^{\tau c}(\underline{r}+\underline{R}^m, \underline{r}'+\underline{R}^{m'}; E)$ welche die Streuung an zwei Potentialen $\overset{\circ}{V}$ im Abstand $\underline{R}^m$ beschreibt. $\overset{\circ}{G}^{\tau c}$ läßt sich analytisch angeben (Anhang I) und erfüllt natürlich eine Kramers-Kronig Relation.

$$(3.9) \quad \overset{\circ}{\alpha}_{11}(E) \operatorname{Re} \overset{\circ}{G}_{LL}^{\tau c(m)}(E) = - \frac{1}{\pi} \int dE' P\left(\frac{1}{E-E'}\right) \overset{\circ}{\alpha}_{11}(E') \operatorname{Im} \overset{\circ}{G}_{LL}^{\tau c(m)}(E')$$

Die Koeffizienten $\overset{\circ}{\alpha}_{11}$ sind die gleichen wie bei der idealen Greenschen Funktion $\overset{\circ}{G}$ (3.8), da sie die radialen Wellenfunktionen zum gleichen Potential $\overset{\circ}{V}$ enthalten. Subtraktion liefert aus (3.8) und (3.9)

$$(3.10) \quad \overset{\circ}{\alpha}_{11}(E) \{ \operatorname{Re} \overset{\circ}{G}_{LL}^{(m)}(E) - \operatorname{Re} \overset{\circ}{G}_{LL}^{\tau c(m)}(E) \} = - \frac{1}{\pi} \int dE' P\left(\frac{1}{E-E'}\right) \overset{\circ}{\alpha}_{11}(E') \cdot \{ \operatorname{Im} \overset{\circ}{G}_{LL}^{(m)}(E') - \operatorname{Im} \overset{\circ}{G}_{LL}^{\tau c(m)}(E') \}$$

Auf Grund vorläufiger numerischer Schwierigkeiten mit der ersten, direkten, Methode haben wir noch keine Vergleichsrechnung für das Abschneideverfahren bei nächsten Nachbar Greenfunktionen. Fig. 1 macht jedoch die Verwendung einer Abschneideenergie in (3.10) plausibel. Aufgetragen sind Imaginär- und Realteil der Größen $\overset{\circ}{R}_1(r_o, E) \overset{\circ}{G}_{LL}^{(110)}(E) \overset{\circ}{R}_1(r_o, E)$ und $\overset{\circ}{R}_1(r_o, E) \overset{\circ}{G}_{LL}^{\tau c(110)} \overset{\circ}{R}_1(r_o, E)$ ($r_o = R_{mt}/2$) in Cu für ein s-d Element im nächsten Nachbarabstand (110). $\overset{\circ}{G}^{\tau c}$ ist dabei analytisch berechnet $\operatorname{Re} \overset{\circ}{G}_{17}^{(110)}$ nach (3.10) mit $E_c - E_F \approx 4$ eV. Asymptotisches Verhalten und sogar grobe Struktur von $\overset{\circ}{G}$ werden durch $\overset{\circ}{G}^{\tau c}$ sowohl qualitativ wie quantitativ gut wiedergegeben.

Bei Rechnungen, welche die Rumpfungszustände als unveränderlich annähern (frozen core approximation), interessiert man sich nur für die elektronische Struktur im Bereich des Leitungsbandes und schneidet die Energieintegration auch nach niedrigen Energien hin ab. Das bedeutet, daß man die gebundenen Zustände des idealen

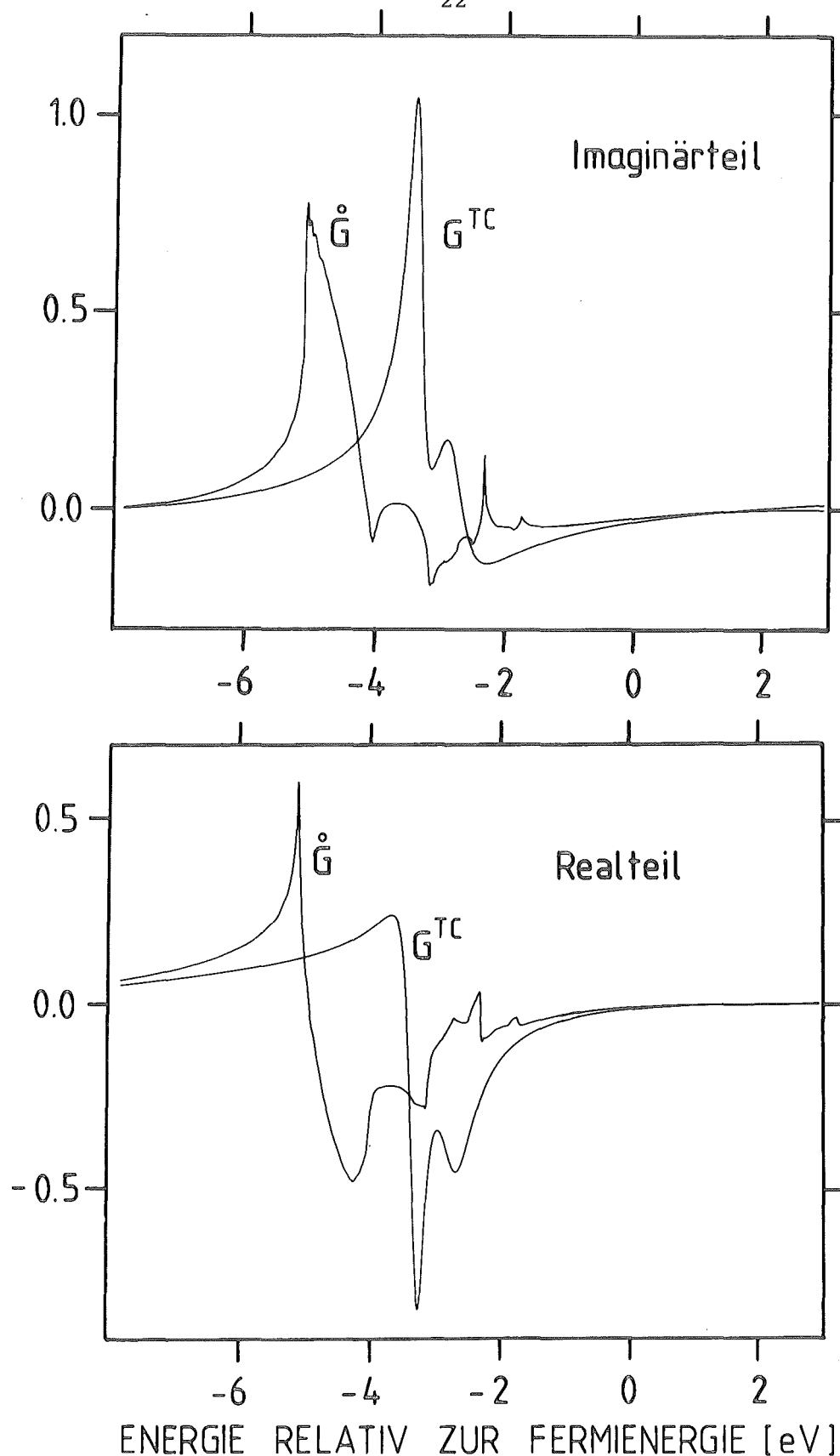


Fig. 1

Imaginär- und Realteil von $\dot{R}_1(r_o, E) \dot{G}_{LL'}^{(110)}(E) \dot{R}_1(r_o, E)$ und $\dot{R}_1(r_o, E) G_{LL'}^{TC(110)}(E) \dot{R}_1(r_o, E)$ für Cu mit $r_o = R_{mt}/2$, $l=0$, $l'=2$. $G_{LL'}^{(110)}$ ist nach Anhang II berechnet, $\dot{G}_{LL'}^{(110)}$ nach (3.6) und (3.10) mit einer Abschneideenergie von $E_C - E_F \approx 4$ eV.

Kristalls durch diejenigen des Einzel- bzw. Doppelmuffintinpotentials ersetzt. Die Begründung erfolgt wieder über Vergleichsrechnungen bzw. die Überlegung, daß die entsprechenden Rumpfniveaus nicht sehr verschieden sein werden und daß diese Differenz überdies wegen der $1/E$ Gewichtung der tiefen Zustände nur unwesentliche Beiträge liefern sollte.

Im Rahmen der Kramers-Kronig Integration können jedoch Probleme auftreten, wenn nämlich (wie z.B. in Al der Fall ist) bei der Doppelmuffin-tin-Lösung gebundene Zustände unterhalb des Muffin-tin-Nullpunktes in den Bereich des Leitungsbandes im Idealkristall fallen. Im Realteil von G^{TC} wird der gebundene Zustand bei E_0 mit seiner $1/(E-E_0)$ Singularität analytisch richtig bestimmt, im Imaginärteil hingegen kann er als δ -Funktion von dem diskreten numerischen Energieraster nicht erfaßt werden, eine Subtraktion von numerischem (via Kramers-Kronig-Relation) und analytischem Pol im Realteil erfolgt nicht. Zur Behebung des Problems müßte die Polstelle in einer Weise aufgesucht werden, daß nach analytischer Ausführung der Kramers-Kronig Integration sich die Divergenzen in den Realteilen kompensieren.

Da das Problem bei Cu als Wirtsmetall nicht auftritt, haben wir aber diese Lösungsmöglichkeit nicht weiter verfolgt. Vielmehr kommen wir bei der Diskussion von Verbesserungen in Kap. 4 auf eine Erweiterung der ersten direkten Methode zurück, die von derartigen Problemen frei ist, da nur Energien im betrachteten Energiebereich eingehen.

Zum Schluß sei noch eine Methode zur Berechnung der nächsten Nachbarn Greenfunktion erwähnt, die von Terakura et al. /8/ angegeben wird. Die Autoren gehen durch Einführung spezieller Basisfunktionen zu neuen Entwicklungskoeffizienten über, für die sie zwei Summenregeln beweisen können. Für die Diagonalelemente führen sie eine Kramers-Kronig Integration durch, bei welcher der Imaginärteil oberhalb einer Abschneideenergie durch eine Konstante ersetzt wird, die an die Summenregeln angepaßt ist. Die Berechnung der nichtdiagonal Elemente gelingt durch Rückführung auf Diagonalelemente eines allgemeineren Operators, für die analoge Summenregeln zutreffen und daher ein entsprechendes Abschneideverfahren durchgeführt werden kann.

4. KOMPLEXE ENERGIEINTEGRATION ZUR BERECHNUNG VON LADUNGS- DICHTEN

Zur Berechnung von Bildungsenergien im Rahmen des Dichtefunktionalformalismus benötigt man extrem genaue Ladungsdichten, wie im folgenden kurz erläutert werden soll. Zum Beispiel ist die Coulombwechselwirkung der Valenzelektronen im idealen Kristall pro Zelle gegeben durch $E_C^V = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n_V(\mathbf{r}) n_V(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$; für Cu ergibt sich in unseren Rechnungen $E_C^V = 102.42 \text{ Ryd} = 1393.5 \text{ eV}$. Im Vergleich dazu ist die Bildungsenergie E^F eines Co Defektes in Cu $E^F = 0.34 \text{ eV}$ (s. Kap. 6.5). Zur Berechnung von E^F muß man numerisch ermittelte Energiebeiträge des defekten und des idealen Kristalls voneinander abziehen (z.B. die Coulombenergie E_C^V), die um mehrere Größenordnungen über dem Wert des Ergebnisses E^F liegen. Die Ladungsdichten müssen daher mit großer numerischer Zuverlässigkeit bestimmt werden; genauer stellt sich heraus (s.u. Kap. 6), daß der absolute numerische Fehler bei der Berechnung der Ladung pro Atom nicht größer als 10^{-4} bis 10^{-3} Elektronen betragen darf.

Die Probleme bei der Berechnung von Ladungsdichten liegen in der Energieintegration über die Green'sche Funktion begründet, wie Fig.(2a-d) veranschaulicht. Wir sehen hier die Zustandsdichte von idealem Cu, (Fig. 2a) die lokale Zustandsdichte eines substitutionellen Ni-Defektes in Cu (Fig. 2b) und die Änderung der lokalen Zustandsdichte an einem nächsten (110) und übernächsten (200) Nachbarn des Ni-Defektes (Fig. 2c,d). Die starke Zackenstruktur und die van Hove-Singularitäten der Zustandsdichten erfordern eine große Anzahl von Energiestützstellen, um eine numerisch zuverlässige Energieintegration zu gewährleisten.

Besondere Probleme ergeben sich bei der Änderung der Zustandsdichte an nächsten Nachbarn, die stark oszilliert; integriert man bis zur Fermieenergie, um die Änderung der Valenzladung zu erhalten, so zieht man große Flächen gleicher Größenordnung voneinander ab, um schließlich einen Wert von etwa 10^{-2} oder 10^{-3} Elektronen zu erhalten.

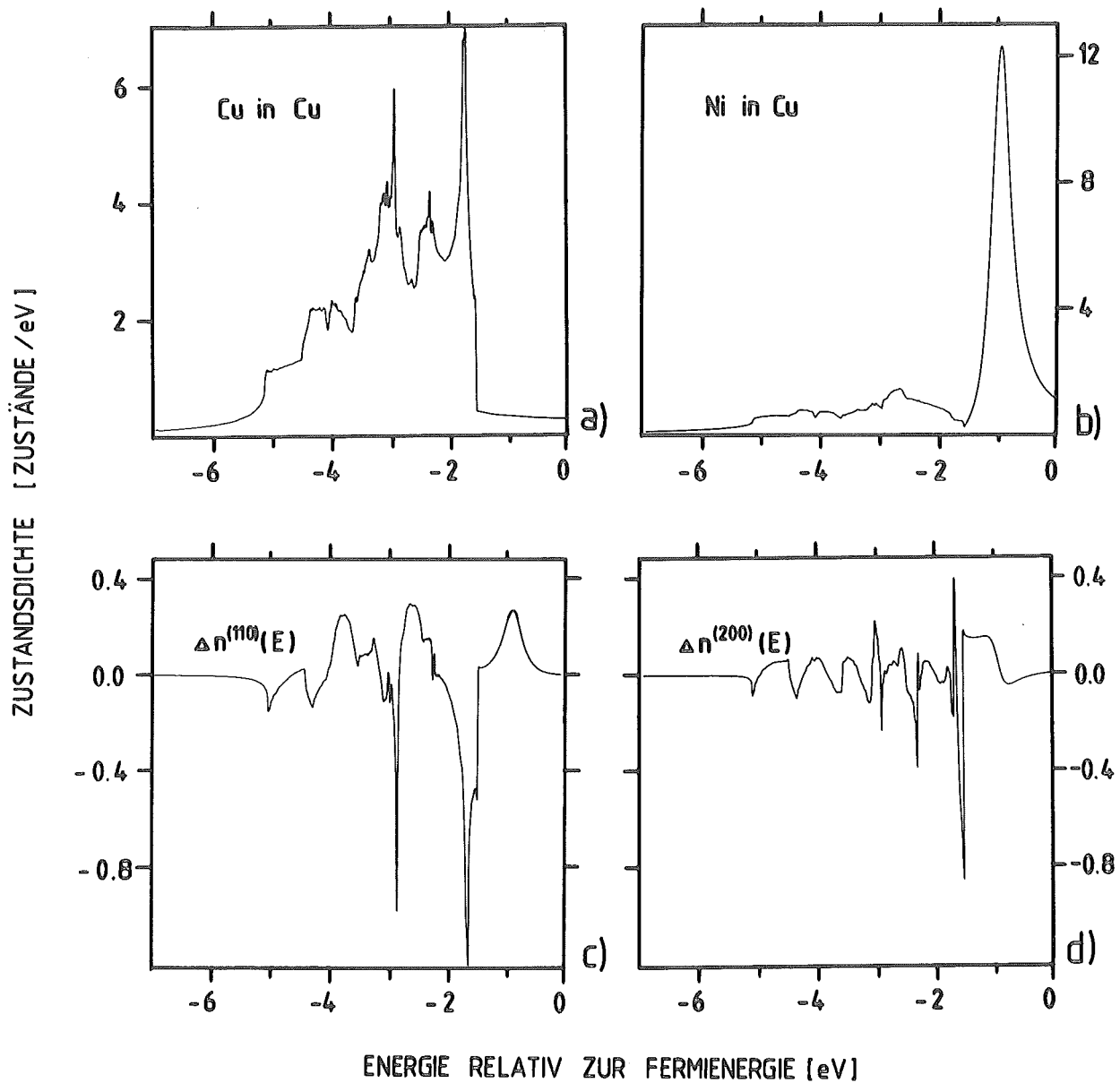


Fig. 2

- a) Zustandsdichte von reinem Cu
 b) Lokale Zustandsdichte eines substitutionellen Ni Defektes in Cu
 c,d) Änderung der Zustandsdichte $\Delta n^{(m)}(E)$ durch einen Ni Defekt an einem nächsten Nachbarplatz ((110), Fig. 2c) und einem übernächsten Nachbarn ((200), Fig. 2d) nach (2.32)

Wir haben die Valenzladung Q_V pro Zelle des idealen Cu und die Ladungsänderungen $\Delta Q_V^{(110)}$ und $\Delta Q_V^{(200)}$ an einem nächsten und übernächsten Defektnachbarn für verschiedene Stützstellenanzahl in der Energieintegration berechnet und das Ergebnis im ersten Abschnitt ($\epsilon=0$) von Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	$\epsilon = 0$			$\epsilon \approx 0.02 \text{ eV}$		Komplexe Integration $\Gamma = E_F$			
N	1000	2000	8000	1000	2000	8	8	16	24 24 48
Q_V	11.0000	10.9991	10.9984	10.9970	10.9961	10.9981			10.9983
$Q_V^{(110)}$	-0.0033	0.0035	0.0098	0.0076	0.0092	0.0105			0.0108
$Q_V^{(200)}$	-0.0006	-0.0026	-0.0020	0.0084	0.0022	-0.0015			-0.0019

Die Zahlenwerte beziehen sich auf die Integration bis zu der Fermienergie, die bei Integration mit 1000 Punkten die richtige Anzahl von Valenzelektronen in Cu (110) liefert.

In der Änderung der Ladungen des Idealkristalls und der nächsten Nachbarn durch Erhöhung der Stützstellen kann man zwar eine eindeutige Tendenz verfolgen, eine Konvergenz der Werte ist aber erst bei einigen 10^3 Stützstellen zu erwarten. Ladungsdichten im Idealkristall bzw. am Defekt und seiner nahen Umgebung sind auf diese Weise nur mit enormem numerischen Aufwand einigermaßen zuverlässig zu berechnen, da zu jedem Energiepunkt die Dysongleichung (2.30) für die strukturelle Green'sche Funktion sowie die radiale Schrödingergleichung gelöst werden müssen.

Da die scharfen Strukturen der Zustandsdichten die Ursache für die numerischen Probleme darstellen, liegt der Gedanke nahe, die Green'sche Funktion einer Glättungsoperation zu unterwerfen und somit leichter integrierbar zu machen. Man kann z.B. von der Definition der Green'schen Funktion (2.16b) ausgehen

$$(4.1) \quad \overset{\circ}{G}(E) = \frac{1}{E - H_O + i\epsilon} = P \frac{1}{E - H_O} - i\pi\delta(E - H_O) \quad (\epsilon \rightarrow 0)$$

Man erhält mit $\text{Im } \overset{\circ}{G}(E) := \frac{1}{2i} (\overset{\circ}{G} - \overset{\circ}{G}^+) = -\pi \delta(E - H_0)$

$$(4.2) \quad \overset{\circ}{G}(E) = -\frac{1}{\pi} \int dE' \frac{1}{E - E' + i\epsilon} \text{Im } \overset{\circ}{G}(E')$$

Die Definition der retardierten Green'schen Funktion enthält die Vorschrift, daß bei Energieintegrationen die Pole und Verzweigungsschnitte der Green'schen Funktion im Abstand ϵ oberhalb der reellen Achse umlaufen werden müssen, wobei ϵ gegen Null strebt.

Gibt man nun in (4.2) ϵ einen endlichen Wert, so erhält man eine Näherung für $\overset{\circ}{G}(E)$, welche der Verschmierung mit einer Lorentzkurve der Halbwertsbreite 2ϵ entspricht.

$$(4.3) \quad \text{Im } \overset{\circ}{G}_\epsilon(E) = \frac{1}{\pi} \int dE' \frac{\epsilon}{(E - E')^2 + \epsilon^2} \text{Im } \overset{\circ}{G}(E')$$

Im zweiten Abschnitt von Tabelle 1 stehen die Resultate für eine Verschmierung von $\epsilon = 0.02$ eV. Bei der Ladungsdifferenz am nächsten Nachbarn läßt sich das mit 2000 Punkten gewonnene Ergebnis gut mit dem Resultat von 8000 Punkten ohne Glättung vergleichen. An den weiter entfernten Nachbarn (z.B. (200), Fig. 2d) nehmen die numerischen Probleme deutlich zu, da dort die scharfen Spitzen und das oszillatorische Verhalten der Zustandsdichten noch ausgeprägter auftreten, während die Resultate der Integration, die Differenzladungen ΔQ_v , gegen Null gehen. Das Glättungsverfahren macht zwar die Zackenstruktur integrierbar, führt aber durch die Näherung $\overset{\circ}{G}(E) \approx \overset{\circ}{G}_\epsilon(E)$ in (4.3) einen unkontrollierbaren systematischen Fehler ein, so daß den Resultaten für $\Delta Q_v^{(200)}$ in Tabelle 1 ($\epsilon = 0.02$ eV) keinerlei numerische Signifikanz zukommt. Die Ladungsdichten weiter entfernter Nachbarn kann man daher mittels Glättung nicht zuverlässig berechnen.

Eine wirkungsvolle und analytisch beriedigende Lösung des Problems bietet die Integration in der komplexen Energieebene /9/, zu der die oben beschriebene Glättungsprozedur auf natürliche Weise hinführt.

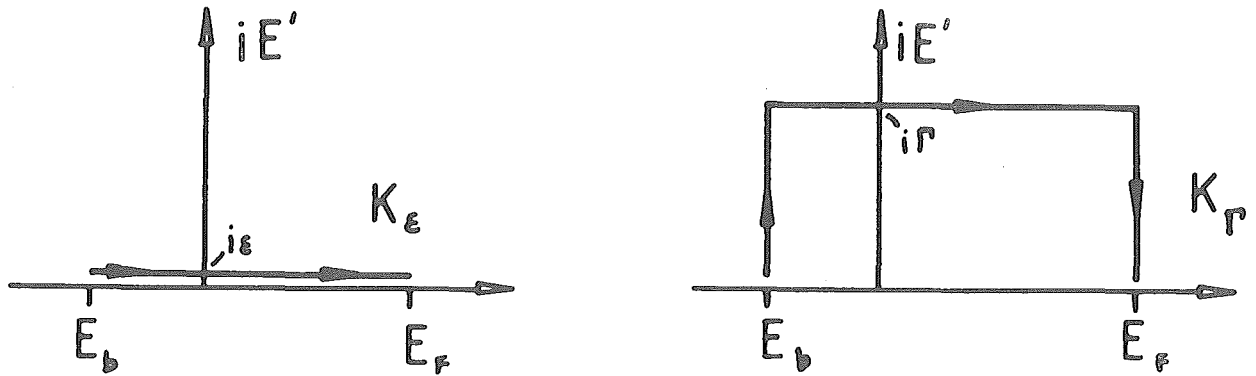


Fig. 3a,b Integrationswege k_ϵ , k_Γ in der komplexen Energieebene

Nach (2.10) und (2.7) ergibt sich die Ladungsdichte der Elektronen mit Energien $E_b \leq E \leq E_F$ (z.B. E_b Unterkante Valenzband, E_F Fermienergie) aus

$$\begin{aligned}
 (4.4) \quad n(\underline{r}) &= -\frac{2}{\pi} \int_{E_b}^{E_F} dE \operatorname{Im} G(\underline{r}, \underline{r}, E) \\
 &= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{k_\epsilon} dZ G(\underline{r}, \underline{r}; Z) \quad (Z = E + i\epsilon)
 \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck ist ein Wegintegral in der komplexen Ebene $\{E + iE'\}$ entlang der Kurve k_ϵ aus Fig. 3. Der Integrand stellt die analytische Fortsetzung der Green'schen Funktion in die komplexe Ebene dar. Mit (4.2):

$$(4.5) \quad G(Z) = \frac{1}{Z - H} = -\frac{1}{\pi} \int dE' \frac{1}{Z - E'} \operatorname{Im} G(E')$$

Nun ist die Green'sche Funktion $G(\underline{r}, \underline{r}; Z)$ regulär abseits der reellen Achse, da der Hamilton Operator H ein rein reelles Spektrum besitzt. Wegintegrale über geschlossene Kurven abseits der reellen Achse verschwinden daher, und der Integrationsweg in (4.4) kann auf eine beliebige Kurve K mit gleichen Anfangs- und Endpunkten ausgedehnt werden, z.B. k_Γ aus Fig. 3:

$$(4.6) \quad n(\underline{r}) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \int_{k_\Gamma} dZ G(\underline{r}, \underline{r}; Z)$$

Mit wachsendem Abstand von der reellen Achse glätten sich die scharfen Strukturen in der Green'schen Funktion immer mehr (s.o.), so daß wir in unseren Rechnungen einen rechteckigen Integrationsweg wie in Fig. 3 zugrundegelegt haben, der am schnellsten von der reellen Achse fortführt. Fig. 4 zeigt die zunehmende Glättung des Integranden am Beispiel der Ladungsdichte von idealem Cu (2.17)

$$(4.7) \quad \dot{n}(r) \equiv \frac{\langle \dot{n}(r) \rangle_{\Omega}}{4\pi r^2} = -\frac{2}{\pi} \sum_L \operatorname{Im} \int_{k_{\Gamma}} dz \{ \dot{R}_L^2(r, z) \dot{G}_L^{(0)}(z) + \sqrt{z} \dot{R}_L(r, z) \dot{H}_L(r, z) \}$$

Aufgetragen ist der Integrand $-\frac{2}{\pi} \sum_L \operatorname{Im} \{ \dot{R}_L^2(r_0, z) \dot{G}_L^{(0)}(z) + \sqrt{z} \dot{R}_L(r_0, z) \dot{H}_L(r_0, z) \}$ am halben Muffin-tin-Radius $r_0 = R_{mt}/2$ für $z = E + i\Gamma$ mit $E_b \leq E \leq E_F$ und $\Gamma = 0.02, 0.1, 0.3, 1.3$ und 9.0 eV. Der kleinste Wert $\Gamma = 0.02$ eV entspricht dem oben diskutierten Glättungsverfahren, der größte $\Gamma = 9$ eV etwa der bei unseren Rechnungen verwendeten Kontur. Die Kurve mit $\Gamma = 9$ eV kann man offenbar mit wenigen Stützpunkten numerisch problemlos integrieren, so daß ein weiteres Abrücken von der reellen Achse nicht notwendig erscheint.

Von den beiden Integrationswegen parallel der imaginären Achse kann man den unteren bei E_b in eine Lücke des Spektrums unterhalb der Valenzbandkante legen, wodurch der Integrand dort ebenfalls glatt wird. Die ausgeprägteste Struktur ist für den Integranden auf dem oberen Integrationsweg hin zur Fermienergie zu erwarten, da bei E_F wieder die volle Struktur der Zustandsdichte auf der reellen Achse erscheint. Auf diesem Ast muß daher mit erhöhter Stützstellenanzahl, insbesondere in der Nähe der Fermienergie, gearbeitet werden.

Für Cu als Wirtsmetall reichen im allgemeinen bei Anwendung der Simpsonformel ca. 16 Stützpunkte für den Integrationsast an der Fermienergie aus und noch einmal je 8 für die restlichen beiden Integrationswege; eine Verdreifachung der Stützpunkte ergibt eine absolute Änderung des Integrationsergebnisses von einigen 10^{-4} Elektronen (Tabelle 1, $\Gamma = E_F$). Gebundene Zustände (z.B. bei E_0) können entweder in die Kontur k_{Γ} einbezogen ($E_b < E_0$) oder durch eine gesonderte Kontur um E_0 berücksichtigt werden. (Für

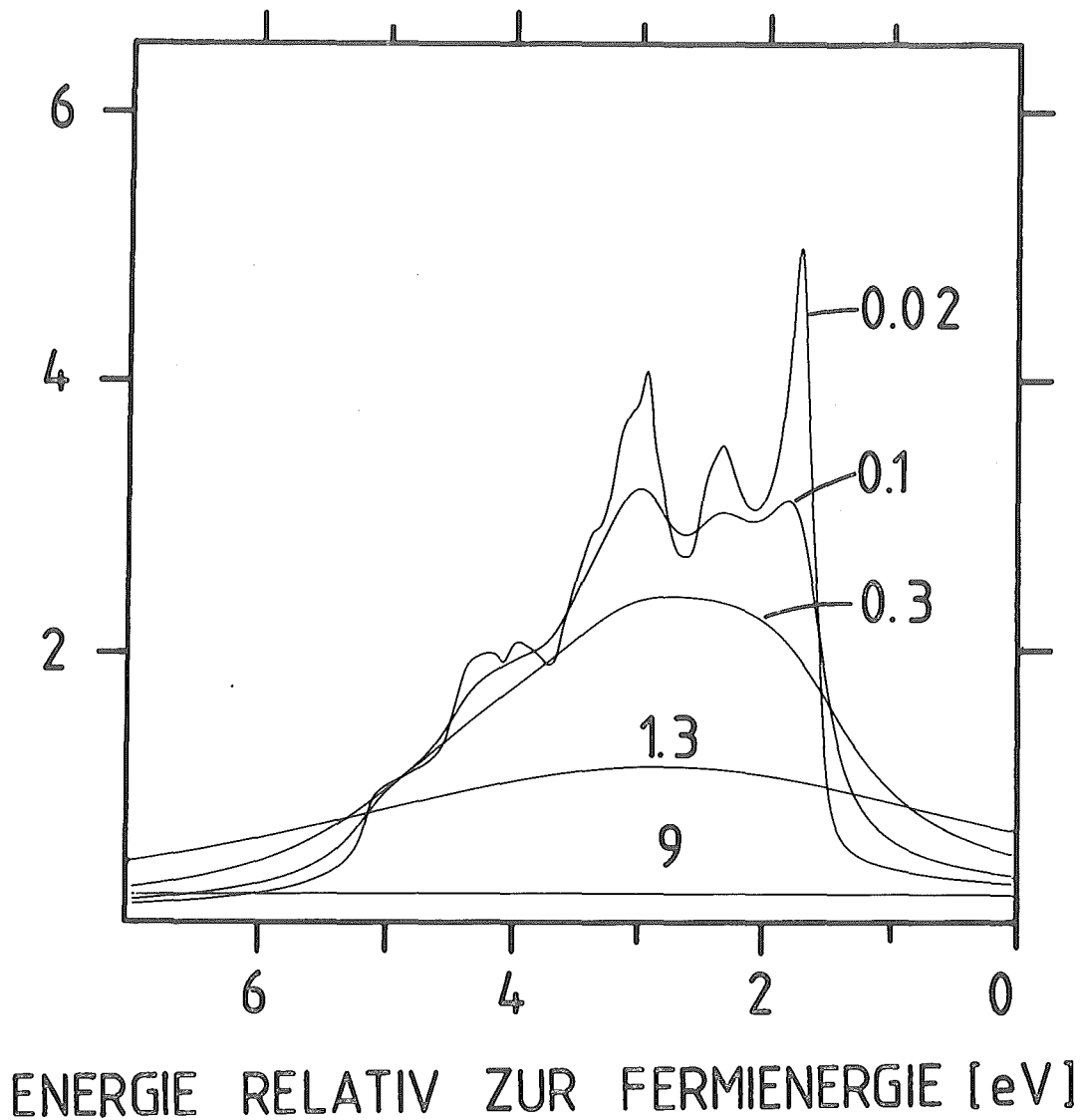


Fig. 4

$$-\frac{2}{\pi} \sum_L \text{Im} \{ \dot{R}_L^2(r_0, z) \dot{G}_L^{(0)}(z) + \sqrt{z} \dot{R}_L(r_0, z) \dot{H}_L(r_0, z) \}$$

mit $z = E + i\Gamma$, $r_0 = R_{mt}/2$ als Funktion von E . Die eingezeichneten Zahlen geben den Abstand Γ in eV von der reellen Achse an.

den letzteren Fall empfiehlt sich ein Halbkreis um E_0 als Kontur, da dort der Integrand konstant wird). Die Grundzüge der Green-funktionstheorie lassen sich ohne weiteres auf komplexe Energien verallgemeinern, insbesondere die Entwicklung nach Kugelfunktionen (2.24) und die Dysonbeziehung zwischen den Entwicklungskoeffizienten (2.26). Wir berechnen die Entwicklungskoeffizienten $\dot{G}_{LL}^{(m)}(z)$ nach (4.5), was in Analogie zur Kramers-Kronig-Relation für den Realteil (3.10) die Nachteile des Abschneideverfahrens in sich birgt:

(z.B. $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m\oplus O)}(Z):)$

$$(4.8) \quad \overset{\circ}{\alpha}_{LL'}(Z) \{ \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(Z) - \overset{\circ}{G}_{LL'}^{TC(m)}(Z) \} =$$

$$\frac{1}{\pi} \int_{E_b}^{E_c} dE' \frac{\text{Im } \overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E') - \text{Im } \overset{\circ}{G}_{LL'}^{TC(m)}(E')}{Z - E'} \overset{\circ}{\alpha}_{LL'}(E')$$

Die Radialfunktionen $\overset{\circ}{R}_l, \overset{\circ}{H}_l$ zu komplexen Energien Z werden nach dem Numerov-Verfahren berechnet. Im Rahmen der komplexen Energieintegration ergibt sich nun, bedingt durch die Vorteile der geringen Stützstellenzahlen und Glättungseigenschaften komplexer Energien, eine erfolgversprechende Verbesserungsmöglichkeit bei der Berechnung von Greenfunktionselementen $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(Z)$.

In der ersten in Kap. 3 beschriebenen Methode der Berechnung von $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}$, mittels direkter Integration über die Inverse der KKR-Matrix fallen beim Einsetzen komplexer Energien alle numerischen Schwierigkeiten, fort, da die Determinante der KKR-Matrix nur Nullstellen auf der reellen Achse hat und die Inverse abseits der reellen Achse daher eine glatte Funktion ist.

Der gegenüber der zweiten, bisher verwendeten Methode, größere numerische Aufwand bei der Brillouinzoneintegration fällt wegen der geringeren Zahl von benötigten Energiepunkten dann nicht mehr stark ins Gewicht, so daß diese Methode in der Zukunft eine wesentlich verbesserte Bestimmung der Green'schen Funktion $\overset{\circ}{G}$ erlauben sollte.

5. FRIEDELLOSZILLATIONEN

Einleitung

Störungen wie z. B. Punktdefekte werden in Metallen im wesentlichen im Bereich sehr kurzer Abstände, größenordnungsmäßig innerhalb $1/k_F$ (k_F : Fermi-Wellenzahlvektor) abgeschirmt. Für größere Abstände zeigt die gestörte Ladungsdichte $\Delta n(\underline{r})$ ein oszillatorisches Verhalten, sog. Friedeloszillationen. Behandelt man die Leitungselektronen als freie Elektronen, so verhält sich nach Friedel die Differenzladungsdichte asymptotisch wie

$$(5.1) \quad \Delta n(\underline{r}) = A \frac{\cos(2k_F r + \eta)}{r^3},$$

wobei sowohl die Amplitude A wie auch die Phase η von Defektpotential und Wirtsmetall abhängen.

Im Fall magnetischer Defekte erwartet man sowohl Oszillationen der Ladungsdichte als auch der Magnetisierungsdichte. Letztere führen zu einer oszillatorischen, sog. RKKY-Wechselwirkung zwischen den lokalen Momenten zweier magnetischer Fremdatome, die vor allem für das Verständnis von Spingläsern wichtig ist.

Experimentell gibt es eine Fülle von Kernresonanzdaten, die über die Friedeloszillationen in der Nähe von Defekten Aufschluß geben bzw. geben könnten. Hierzu zählen z.B. elektrische Feldgradienten in der Nähe von Defekten in kubischen Kristallen /11/, wie sie mittels gestörter Winkelkorrelationen /12/ oder mittels NMR-Experimenten /13/ gemessen werden. Ferner gibt es Messungen von Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen an und in der Nähe von Mößbauerfremdatomen /14/. Umfangreiche Informationen liegen auch über Änderungen des Knight-Shifts vor /15/. In Ferromagneten (z.B. Fe, Ni) existiert eine Fülle von Daten über Hyperfeinfelder an und in der Umgebung von Fremdatomen. Über Experimente zu Quadrupoleffekten bzw. Knight-Shift geben Grüner und Minier /11/ bzw. Bennett et al. /15/ einen ausführlichen Überblick.

Diesem extrem großen Datenreichtum kann von theoretischer Seite her

nichts Äquivalentes entgegengesetzt werden. Das Fremdatom ist bisher lediglich in einem Jelliummodell behandelt worden /z.B. 16/.

Jellium-Modell

Nimmt man ein kugelsymmetrisches Muffin-tin Potential für das Fremdatom an und setzt das Potential im Außenraum konstant, so erhält man für die (radialsymmetrische) gestörte Ladung $\Delta n(r)$ außerhalb der Muffin-tin Kugel

$$(5.2) \quad \Delta n(r) = - \frac{1}{2\pi^2} \operatorname{Im} \int_0^{E_F} dE \sum_l (2l+1) t_l(E) h_l^2(\sqrt{E}r) \quad (r > R_{mt})$$

Für große Abstände $r(2k_F r \gg 1)$ kann man die asymptotische Form der sphärischen Hankelfunktionen einsetzen

$$(5.3) \quad h_l(x) = n_l(x) - i j_l(x) \sim - \frac{e^{+i(x-l\pi/2)}}{x} \quad (x \gg 1)$$

und durch sukzessive partielle Integration das Integral nach Potenzen von $1/r$ entwickeln. Der führende Term liefert gerade die Friedeloszillationen nach Gl. (5.1) in Abhängigkeit von den Streuphasen $\delta_l = \delta_l(E_F)$ des Störpotentials an der Fermienergie E_F , /11, 17/.

$$(5.4) \quad A = \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \left| \sum_l (2l+1) \sin \delta_l \cos(\delta_l - l\pi) \right|^2 + \left| \sum_l (2l+1) \sin \delta_l \sin(\delta_l - l\pi) \right|^2 \right\}^{1/2}$$

$$\tan \eta = \frac{\sum_l (2l+1) \sin \delta_l \sin(\delta_l - l\pi)}{\sum_l (2l+1) \sin \delta_l \cos(\delta_l - l\pi)}$$

In kleineren Abständen vom Defekt bewirken die höheren Terme der Entwicklung nach $1/r$ präasymptotische Korrekturen zu (5.1); in nächst höherer Ordnung ergibt sich ein Beitrag der Form

$$(5.5) \quad B \frac{\cos(2k_F r + \xi)}{r^4},$$

wo B und ξ durch die Streuphasen $\delta_l(E_F)$ und deren Ableitungen $\frac{d\delta_l}{dE}(E_F)$ ausgedrückt werden können /11/.

In der Nähe des Defektes ($2k_F r < 1$) versagt die asymptotische Entwicklung des Integrals in (5.2) und man muß die volle Energieabhängigkeit der Streuphasen berücksichtigen. Das gilt vor allem für substitutionelle Defekte der 3d-Elemente: das atomar scharfe 3d-Niveau wird durch Wechselwirkung mit den Leitungselektronen von Cu zu einem sog. virtuell gebundenen Zustand (VBS) verbreitert, der für die 3d-Elektronen eine Resonanz darstellt und zu einer raschen Änderung der Streuphase um π führt.

3d-Fremdatome (KKR-Greenfunktionsmethode)

Fig. 5 zeigt die Zustandsdichten von Ni, Co, Fe, Mn, Cr und V in Cu als Ergebnis einer nichtspinpolarisierten selbstkonsistenten Rechnung mit der KKR-Greenfunktionsmethode unter Einbeziehung von Bandstruktureffekten. Man sieht - neben Einflüssen der Cu-Zustandsdichte bei niedrigeren Energien - den VBS der 3d-Elektronen, der von Ni nach V mit abnehmender Besetzung der 3d Zustände durch die Fermienergie wandert und dabei zunehmend an Schärfe verliert. Um die Bewegung der VBS deutlich werden zu lassen, sind die Zustandsdichten an den einzelnen Defekten in Fig. 5 mit verschiedener Skala gezeichnet.

Im Jellium-Modell ergeben sich etwas breitere, lorentzförmige VBS an der Fermienergie. Liegt die Resonanz in unmittelbarer Nähe der Fermienergie, dann trägt die Streuung am Defekt hauptsächlich d-Charakter, und asymptotisch dominiert in der Amplitude A und Phase η in (5.4) die d-Streuphase $\delta_2(E_F) \gg \delta_0(E_F), \delta_1(E_F)$

$$A = \frac{5}{2\pi} \left| \sin \delta_2(E_F) \right|$$

(5.6)

$$\eta = \delta_2 - 2\pi$$

Da die Streuphase an der Resonanzenergie durch $\pi/2$ läuft, wird die Amplitude der Friedeloszillationen maximal, wenn der VBS an der Fermienergie liegt; dies ist in der unmagnetischen Rechnung (Fig. 5) bei Mn und Cr annähernd der Fall. Die asymptotische Form (5.1) ist jedoch erst für große Abstände $k_F r \gg 1$ gültig, da die Streuphase $\delta_2(E)$ schnell veränderlich und daher $\frac{d}{dE} \delta_1(E)$ groß ist, was zu ebenfalls großen Werten B und ξ in der präasymptotischen Korrektur

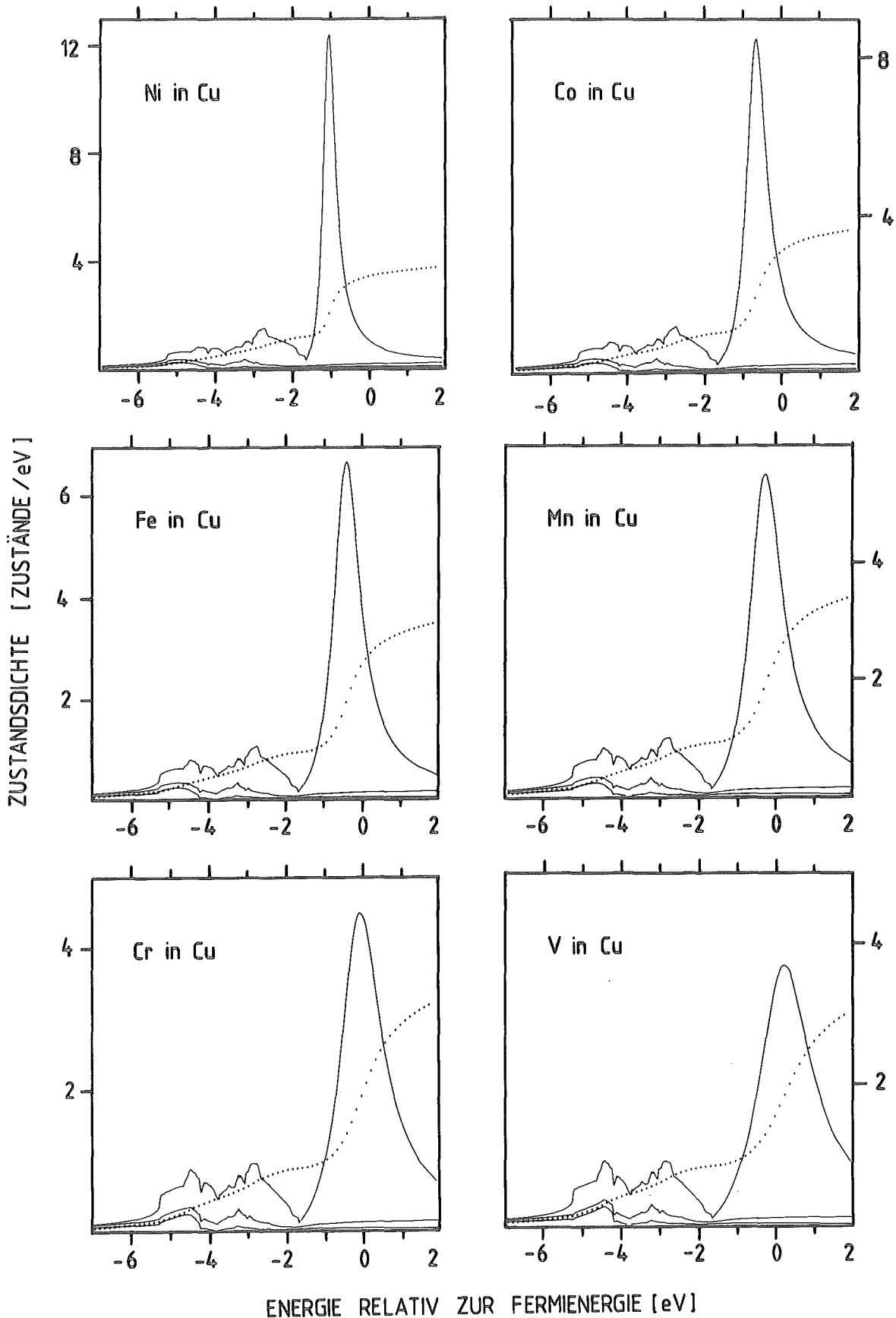


Fig. 5

Lokale Zustandsdichten von Ni, Co, Fe, Mn, Cr und V in Cu ohne Spinpolarisierung mit verschiedenen Skalen. Die unterste durchgezogene Kurve gibt den Beitrag mit s-Symmetrie an, die darüberliegende die Summe von s und p Beiträgen und die oberste Kurve die gesamte lokale Zustandsdichte als Summe der s, p und d Beiträge.

Die Kurve +++ stellt die mit 1/3 multiplizierte integrierte Zustandsdichte dar.

(5.5) führt.

Der Einfluß eines VBS im Bereich des Leitungsbandes auf die asymptotischen Ladungsdichteoszillationen kann im Jellium-Modell nach Rennert /17/ abgeschätzt werden, wenn man bei einer Halbwertsbreite Γ der Resonanz den Sprung der Streuphase um π folgendermaßen parametrisiert:

$$\delta(k) = \begin{cases} \gamma & k < k_R - \frac{\Gamma}{2} \\ \gamma + (k - k_R + \frac{\Gamma}{2}) \frac{\pi}{\Gamma} & \text{für } k_R - \frac{\Gamma}{2} < k < k_R + \frac{\Gamma}{2} \\ \gamma + \pi & k > k_R + \frac{\Gamma}{2} \end{cases}$$

(k_R : Wellenzahlvektor der Resonanz, γ Streuphase vor der Resonanz)

Falls die Resonanz ganz unterhalb E_F liegt, erhält man neben der asymptotischen Oszillation $\sim 1/r^3$ eine Resonanzoszillation $\Delta n_R(r)$

$$(5.7) \quad \Delta n_R(r) = -\frac{1}{2\pi^2} \sum_l (2l+1) \frac{\cos(2k_R r + 2\gamma - l\pi)}{r^2} \frac{\pi}{\Gamma r + \pi} \Gamma \frac{\sin \Gamma r}{\Gamma r}$$

Für Abstände $\Gamma r \gg 1$ fällt diese Resonanzoszillation $\sim 1/r^4$ ab und kann gegenüber (5.1) vernachlässigt werden. Für kleine Abstände $\Gamma r < 1$ verhält sie sich jedoch asymptotisch wie $\sim 1/r^2$ und wird bei der Schärfe der VBS in Fig. 5 bis zu Abständen von einigen nächsten Nachbarn eine Rolle spielen. Fällt die Fermienergie in den Bereich der Resonanz, so wird (5.7) etwas modifiziert, der $1/r^2$ Abfall für kleine Abstände $\Gamma r < 1$ bleibt aber erhalten.

Im Rahmen der Jellium-Näherung (5.2) haben Lautenschläger und Mrosan /16/ die Dichteoszillationen um 3d-Defekte in Al untersucht; der präasymptotische Bereich ist im wesentlichen durch eine Amplitudendämpfung und eine abstandsabhängige Phasenverschiebung gegenüber dem asymptotischen Verhalten (5.1) gekennzeichnet, das erst im Abstand von einigen Gitterkonstanten erreicht wird. Diese Phasenverschiebung entsteht durch die Überlagerung der präasymptotischen Oszillation (5.7) mit größerer Oszillationsperiode ($k_R < k_F$).

Bisher sind nur wenige Untersuchungen zu Friedeloszillationen über das Modell freier Elektronen hinausgegangen. Flores et al. /18/ haben kürzlich analytisch untersucht, welchen Einfluß Bandstruktureffekte auf das asymptotische Verhalten der Ladungsdichteoszilla-

tionen haben. Danach ist im allgemeinen die Stärke des Abfalls sowie die Oszillationsperiode richtungsabhängig, und es kommt infolge der Abweichung der Fermifläche von der Kugelgestalt freier Elektronen zu einer Vielzahl von möglichen Abänderungen des Friedel'schen $1/r^3$ Verhaltens (5.1). Asymptotisch kann die Ladungsstörung in bestimmten Richtungen z.B. $\sim r^{-8/3}$ oder $\sim r^{-5/2}$ oszillatorisch abfallen. Qualitative Resultate aus realistischen Rechnungen stehen aber leider noch aus. Solche Rechnungen würden auch die von den Rumpfelektronen induzierten Orthogonalisierungsozillationen zeigen, die im Modell freier Elektronen noch nicht betrachtet worden sind.

Für ein Tight-binding Modell haben Heine et al. /19/ gezeigt, daß die Änderung der integrierten Zustandsdichte an einem Nachbaratom, das durch n Überlappmatrixelemente vom Defekt aus erreicht werden kann, als Funktion der Fermienergie E_F zwischen dem Bandminimum und dem Bandmaximum mindestens $2n$ Nullstellen besitzt. Variiert man zu festem E_F den Abstand n vom Defekt, dann führt die steigende Anzahl dieser Knoten auch zu einer räumlichen Oszillation der Ladungsdichte. Dies läßt erkennen, daß das Konzept von Ladungsozillationen nicht auf ein Jellium-Modell beschränkt ist. Der in /19/ gegebene Beweis gilt sogar für Störungen in beliebigen Medien, z.B. auch in amorphen Kristallen.

In unseren vorliegenden Rechnungen wird über die Green'sche Funktion $\hat{G}$ die volle Bandstruktur des Wirtsmetalls berücksichtigt, die auch in der lokalen Zustandsdichte am Defektort erkennbar ist (Fig. 5) und die Gestalt der VBS bestimmt. Zur Beschreibung des Defektes gehen wir von der Einzelplatznäherung aus, welche die Potentialstörung auf die Defektmuffin-tin-Kugel beschränkt. Für die Störung $\Delta n(\underline{r} + \underline{R}^m)$ führen wir in jeder Zelle eine Drehimpulsentwicklung bis $l_{\max} = 2$ durch, um die Anisotropie der Ladungsverteilung zu berücksichtigen; wegen der kubischen Symmetrie ist dann die Ladungsdichte am Defektort kugelsymmetrisch, und wir erhalten (vgl. (2.1), (4.6))

$$\begin{aligned}
 \text{a) für } \underline{R}^m = 0 \quad n(r) = & -\frac{1}{2\pi^2} \sum_L \operatorname{Im} \int_0^{E_F} dE \left\{ \left(R_1^{m=0}(r, E) \right)^2 \frac{\hat{G}_L^{(0)}(0)}{1 - \hat{G}_L^{(0)}(0) \Delta t_1} \right. \\
 & \left. + \sqrt{E} R_1^{m=0}(r, E) H_1^{m=0}(r, E) \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (5.8) \quad b) \quad \text{für } \underline{R}^m \neq 0 \quad \Delta n(\underline{r} + \underline{R}^m) &= \sum_L \Delta n_L^m(\underline{r}) Y_L(\underline{r}) \\
 \Delta n_L^m(\underline{r}) &= -\frac{2}{\pi} \sum_{L''} C_{LL''} \operatorname{Im} \int_{\mathbb{R}^F} dE \, \overset{\circ}{R}_{L''}(\underline{r}, E) \overset{\circ}{R}_L(\underline{r}, E) \\
 &\quad \sum_{L'''} \left\{ \overset{\circ}{G}_{LL'''}^{(m)} \frac{\Delta t_{L'''}^{(0)}}{1 - \overset{\circ}{G}_{L'''}^{(0)} \Delta t_{L'''}^{(0)}} \overset{\circ}{G}_{L''L'''}^{(-m)} \right\}
 \end{aligned}$$

Die Energieintegrale werden darin mit der im letzten Abschnitt besprochenen komplexen Energieintegration ausgewertet.

Zur Illustration der exakten Lösung (5.8) verwenden wir (s.u.) eine Modifikation des Jellium-Modells (5.2), die sich aus der zellzentrierten Darstellung (5.8b) ableitet. Ersetzt man dort unter Beibehaltung der Streumatrix $\Delta \tau_L = \Delta t_L / (1 - \overset{\circ}{G}_L^{(0)} \Delta t_L)$ die strukturelle Green'sche Funktion $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}$ des Idealkristalls durch die Green'sche Funktion $G_{LL'}^{F(m)}$ freier Elektronen und entsprechend die Radialfunktionen durch sphärische Besselfunktionen, dann erhält man den Verlauf (5.2) der Ladungsdichte, wie ihn ein Jellium-Modell liefert (Gl. (5.8a) ohne Rückstreuterm), wenn man dort die Radialfunktionen gemäß

$$(5.9) \quad R_L(\underline{r}, E) = j_L(\sqrt{E}r) + \sqrt{E} \Delta \tau_L(E) h_L(\sqrt{E}r)$$

asymptotisch fortsetzt. So vermeidet man durch das Einbetten des Defekts in ein System freier Elektronen (freie Green'sche Funktionen $G_{LL'}^{F(m)}$) das Auftreten von Rumpfoszillationen und berücksichtigt dennoch über die T-Matrix $\Delta \tau_L$ in etwa Rückstreueffekte.

Unter Verwendung des realistischen Modells (5.8) haben wir für die 3d Fremdatome V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni sowie für Al in Cu die Ladungsdichten am Defekt und an den nächsten vier Nachbarn (110), (200), (210), (220) berechnet. Dazu wurden, wie in Kap. 2 und 3 beschrieben, nach einer Bandstrukturechnung für Cu die Green'schen Funktionen $\overset{\circ}{G}_{LL'}^{(m)}(E)$ berechnet und das Defektpotential in Einzelplatznäherung selbstkonsistent bestimmt /6/. Die Ergebnisse der Rechnung ohne Spinpolarisierung sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Es werden die Ladungen $Q^{(0)}$ in der Wigner-Seitz Kugel des Defektes angegeben und die Ladungsänderungen $\Delta Q^{(i)}$ an den Nachbarschalen 1 bis 4. Q_{tot} ist die nach der Lloyd'schen Formel (2.35) berechnete

Tabelle 2

Valenzladung von 3d-Frematomen und Al in Cu; nicht spinpolarisierte Rechnung

Q_{tot} Gesamte Defektladung nach (2.35)
 $Q^{(0)}$ lokale Ladung in der Wigner-Seitz-Kugel des Defekts
 $\Delta Q^{(i)}$ Ladungsdifferenz in der i-ten Nachbarschale ($i=1, \dots, 4$)
 $\Delta Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} - Q^{(0)}$
 $\Sigma \Delta Q^{(i)}$ Differenzladung innerhalb der ersten vier Schalen

	Q_{tot}	$Q^{(0)}$	$\Delta Q^{(1)}$	$\Delta Q^{(2)}$	$\Delta Q^{(3)}$	$\Delta Q^{(4)}$	$\Sigma \Delta Q^{(i)}$	ΔQ_{tot}
V	4.816	4.728	-0.018	0.054	0.048	0.014	0.099	0.088
Cr	6.029	5.830	0.111	0.035	0.066	0.005	0.217	0.199
Mn	7.167	6.920	0.188	0.015	0.068	-0.003	0.268	0.247
Fe	8.238	7.987	0.215	-0.001	0.057	-0.07	0.264	0.251
Co	9.248	9.036	0.197	-0.010	0.039	-0.09	0.217	0.212
Ni	10.181	10.053	0.129	-0.011	0.017	-0.008	0.127	0.128
Al	2.574	2.681	-0.179	+0.008	-0.020	-0.025	-0.127	-0.107

Gesamtladung, welche das Defektion induziert, $\Delta Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} - Q^{(0)}$
 die Differenzladung in sämtlichen Nachbarschalen des Defektes
 und $\Sigma \Delta Q^{(i)}$ die Ladung innerhalb der ersten vier Nachbarschalen.

In allen Fällen findet man die vom Defekt induzierte Ladung bis auf etwa 10^{-2} Elektronen in den ersten vier Schalen wieder: ($\Delta Q_{\text{tot}} \approx \Sigma \Delta Q^{(i)}$), bei Ni, Co und Fe sogar schon fast in der ersten Schale ($\Delta Q_{\text{tot}} \approx \Delta Q^{(1)}$), Beiträge der weiter entfernten Nachbarn heben sich annähernd auf. Der Unterschied $\Delta Q_{\text{tot}} - \Sigma \Delta Q^{(i)}$ fällt damit in die Größenordnung unserer numerischen Genauigkeit von ca. 10^{-3} Elektronen pro Zelle. Im Falle von Cr in Cu liefern alle Nachbarschalen positive Ladungsbeiträge, bei den anderen Defekten oszillieren die Ladungen an den nächsten Nachbarn in Vorzeichen und Betrag, allerdings mit verschiedener Periode.

Die Ladungsdichteoszillationen, die zu diesen Zahlenwerten für die Nachbarladungen führen, sind eine komplizierte Überlagerung von Friedeloszillationen und Rumpf-Orthogonalisierungszosillationen. Um die Friedeloszillationen sichtbar zu machen, verwenden wir in den folgenden Figuren das modifizierte Jellium-Modell (5.9), das die Ausbreitung der rückgestreuten Lösung in einer Umgebung von freien Elektronen beschreiben soll.

Fig. 6 zeigt die so erhaltenen Oszillationen jenseits des Muffin-tin Radius' für V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni in Cu. Das Maximum der Ladungsdichte nahe dem Rand der Defektkugel verschiebt sich von Ni zu V immer weiter nach außen, da die Ausdehnung der 3d-Wellenfunktionen mit schwächerwerdendem Ionenpotential zunimmt.

Dem asymptotischen Verhalten (5.7) nach Rennert /17/ zufolge erwartet man von Ni nach V eine Verlagerung der Oszillationsmaxima und -Minima zu kürzeren Abständen hin: mit abnehmender Kernladungszahl des Defektes verringert sich die Besetzung der 3d Zustände und der VBS wandert über die Fermienergie hinaus. Dem entspricht eine Zunahme der Resonanzwellenzahl k_R bzw. eine Verkürzung der Oszillationsperiode in (5.7). Diese Tendenz ist in Fig. 5 nicht so deutlich zu sehen wie bei den magnetischen Defekten (s.u.), da die Verschiebungen der VBS relativ klein sind.

In Übereinstimmung mit der Diskussion bei Gl. (5.6) nimmt die Amplitude der Oszillation für Mn im Maximum an, da in der Mitte der 3d Reihe die Resonanz in der Zustandsdichte an der Fermienergie liegt und für die Amplitude A der Störung dann asymptotisch etwa $A \sim |\sin \delta_2(E_F)| \sim 1$ gilt.

Diese Ergebnisse des modifizierten Jellium-Modells, das immerhin einige qualitative Aspekte der Streuung an 3d-Defekten erläutert, dienen in Fig. 7 dazu, auch bei der realistischen Rechnung eine Vorstellung von den Friedeloszillationen zu vermitteln, die wegen der überlagerten Rumpfoszillationen schwer zu erkennen sind. Als Beispiel ist in Fig. 7 die Ladungsdichte $\Delta n(\underline{r})$ für Ni und V in Cu nach (5.8 a, b) vom Defekt aus in der $\langle 110 \rangle$ Richtung des kürzesten nächsten Nachbarabstandes aufgetragen. Die modifizierte Jellium-Lösung schließt nicht stetig an die Dichte innerhalb der Muffin-

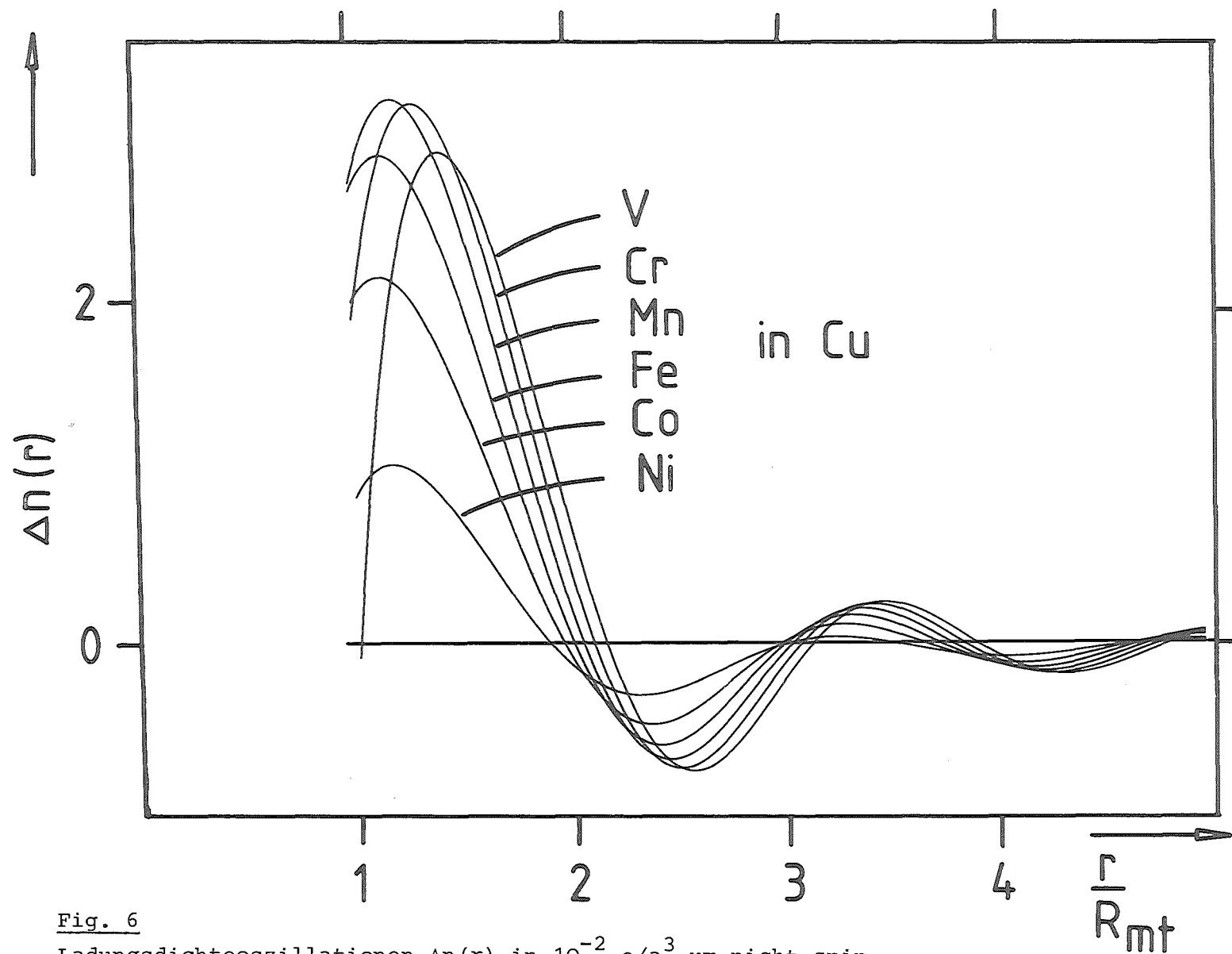


Fig. 6

Ladungsdichteoszillationen $\Delta n(r)$ in $10^{-2} \cdot e/a_B^3$ um nicht spinpolarisierte 3d Defekte in Cu im modifizierten Jelliummodell (siehe Text).

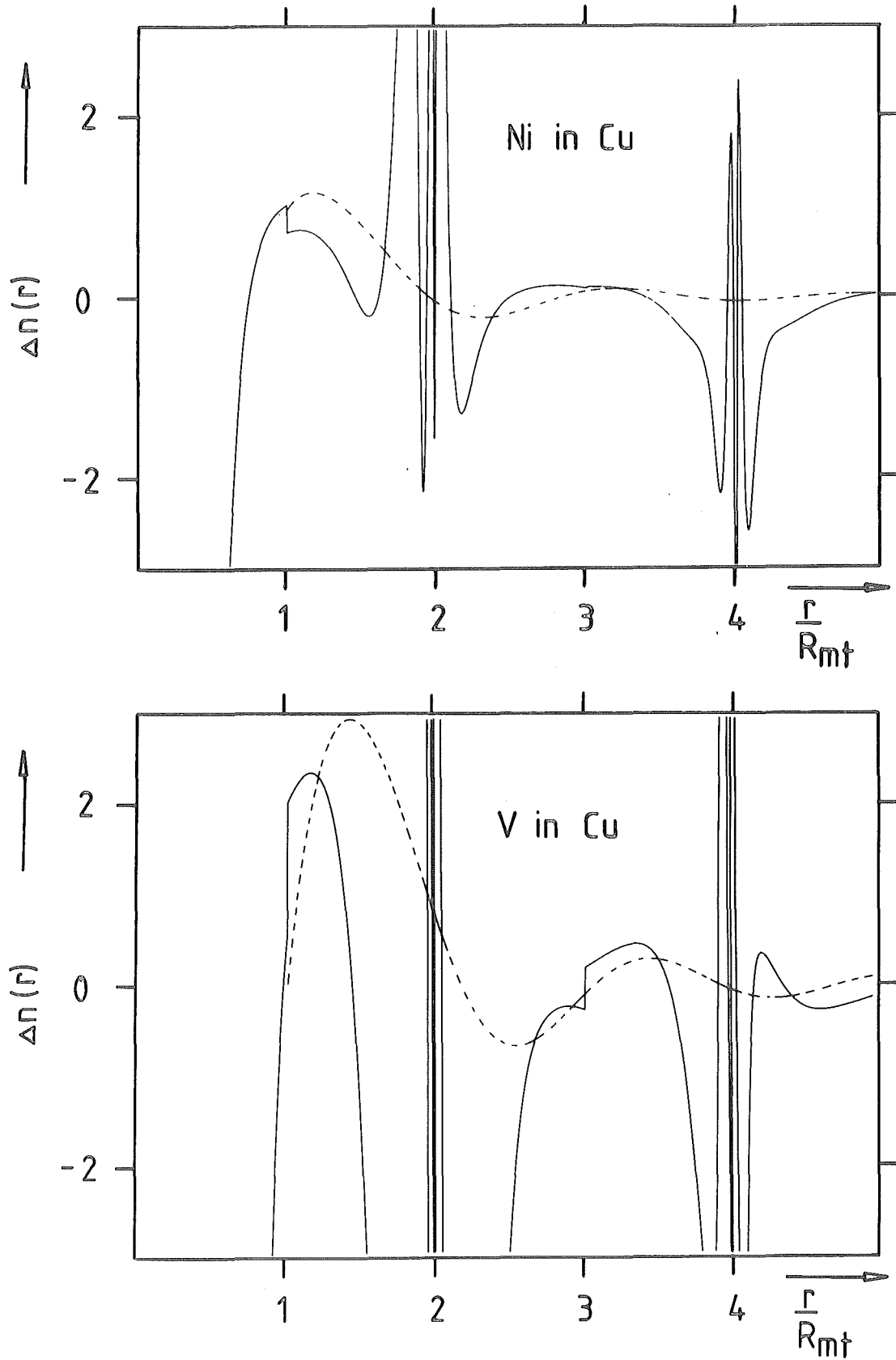


Fig. 7

Ladungsdichteoszillationen $\Delta n(r)$ in $10^{-2} e/a_B^3$ von Ni und V in Cu in $\langle 110 \rangle$ Richtung

- realistische Rechnung nach (5.8 a, b)
 - - - - - modifiziertes Jellium-Modell (5.9)

tin Kugel an, da die letztere Rückstreueneffekte exakt beschreibt.

An den Berührungspunkten der Muffin-tin Kugeln springt die Ladungsdichte, besonders ausgeprägt am Übergang vom Defekt zum nächsten Nachbarn. Das kann mit der unterschiedlichen Drehimpulsentwicklung der Ladungsdichte in der Defektzelle und den übrigen Zellen zusammenhängen: die Ladungsdichte in der Defektzelle besitzt kubische Symmetrie, daher treten in einer Entwicklung nach Kugelfunktionen nur Drehimpulse $l = 0, 4, 6$ etc. entsprechend den kubischen Harmonischen auf. Die kugelsymmetrische Lösung ($l=0$) an der Defektzelle stellt somit eine bessere Näherung dar als die Abschneidung der Entwicklung bei $l_{\max}=2$ für die stark anisotrope Dichte in den Nachbarzellen.

Bei Ni in Cu und ausgeprägter noch bei V in Cu kann man in der Nähe der Muffin-tin Ränder deutlich Oszillationen verfolgen, deren Verlauf auch von der modifizierten Jellium Lösung wiedergegeben wird. Die Friedeloszillationen lassen sich auch im Rumpfgebiet weiterverfolgen: bei Ni und V liegen die Rumpfoszillationen des ersten Nachbarn (110) auf der abfallenden Flanke der Friedeloszillationen, die defektseitige Rumpfoszillation wird daher ins Positive verstärkt, während die Rumpfoszillation zum nächsten Nachbarn hin, im Minimum der Friedeloszillation liegend, nach unten gedrückt wird. Da die Friedeloszillationen bei Ni und V verschiedene Perioden und Phasen zeigen, ergibt sich in der Ladungsdichte am Nachbarn (220) ein unterschiedliches Bild: bei V fallen die Rumpfoszillationen in den abnehmenden Ast, bei Ni in die aufsteigende Flanke der Friedeloszillation und werden dementsprechend deformiert.

Auch bei den realistischen Ergebnissen zeigen die Defekte in der Mitte der 3d-Reihe Oszillationen mit maximaler Amplitude, die dann zu der in Tab. 2 bemerkten Ladungsanhäufung in der nächsten Nachbarschale führen.

Magnetische 3d Fremdatome in Cu

Bei den Fremdatomen V, Cr, Mn und Fe in Cu liegt der VBS der 3d-Elektronen in unmittelbarer Nähe der Fermienergie (vgl. Fig. 5), da die 3d Zustände mehr oder weniger halbbesetzt sind. Ein solches Fremdatom kann - analog zur Hund'schen Regel im Atom - durch

Parallelstellung von Spins Energie gewinnen; die Zustandsdichte spaltet dann auf in eine Zustandsdichte für Majoritäts- und Minoritätselektronen, wo der VBS der Spin-auf bzw. -ab Elektronen unterhalb bzw. oberhalb der Fermienergie liegt: der Defekt trägt ein lokales magnetisches Moment. Fig. 8 zeigt die Resultate der spinpolarisierten KKR-Greenfunktionsmethode für die magnetischen Defekte V, Cr, Mn und Fe in Cu. Die Spinpolarisierung verschiebt die Lage der VBS für Spin-auf und Spin-ab Elektronen, der Einfluß der Cu Bandstruktur ändert überdies auch ihre Gestalt. Die Streuung der Leitungselektronen an dem Fremdatom wird durch die Spinpolarisierung grundlegend geändert; Elektronen mit Majoritätsspin werden bei anderen Energien gestreut als solche mit Minoritätsspin, was in der Störung $\Delta n^+(\underline{r})$ und $\Delta n^-(\underline{r})$ der Spin-auf bzw. Spin-ab Ladungsdichte Friedeloszillationen unterschiedlicher Amplitude und Periode bewirkt.

Auf die Komponenten $\Delta n^+(\underline{r})$ und $\Delta n^-(\underline{r})$ läßt sich die qualitative Diskussion des Verlaufs wie bei den unmagnetischen Defekten übertragen. Insbesondere wird die Oszillationsamplitude maximal, wenn der betreffende VBS an der Fermienergie liegt, während sich die Phasen der Oszillationen bei der Resonanz einer Komponente gegeneinander verschieben. $n^+(\underline{r})$ und $n^-(\underline{r})$ überlagern sich daher in komplizierter Weise zu resultierenden Dichten $n(\underline{r})$ und $m(\underline{r})$ der Ladung bzw. Magnetisierung, die zusätzlich noch Rumpfozillationen enthalten.

Einige anschauliche Aspekte sind in Fig. 9 wiederum anhand des modifizierten Jellium-Modells sichtbar; für die magnetischen Defekte Fe, Mn, Cr und V sind die Spindichten sowie die Ladungs und Magnetisierungsdichte aufgetragen. Bei allen drei Defekten oszilliert die Minoritätsspindichte (Spin ab) schneller als die Majoritätsspindichte (Spin auf), da der VBS der Spin-auf Elektronen bei kleinerer Wellenzahl k_R liegt, was im präasymptotischen Bereich nach (5.7) die betreffende Periode vergrößert (s.o.). Für kurze Abstände ($r \sim R_{WS}$) gibt es große Unterschiede in den Spindichten $\Delta n^+(\underline{r})$ und $\Delta n^-(\underline{r})$ infolge der verschiedenen radialen Ausdehnung der d-Wellenfunktionen verschiedener Spinrichtung. Im Detail zeigen die Oszillationen bei den einzelnen Defekten sehr unterschiedliches Verhalten, was sich an den extremen Situationen bei Cr und Fe in Cu besonders gut diskutieren läßt.

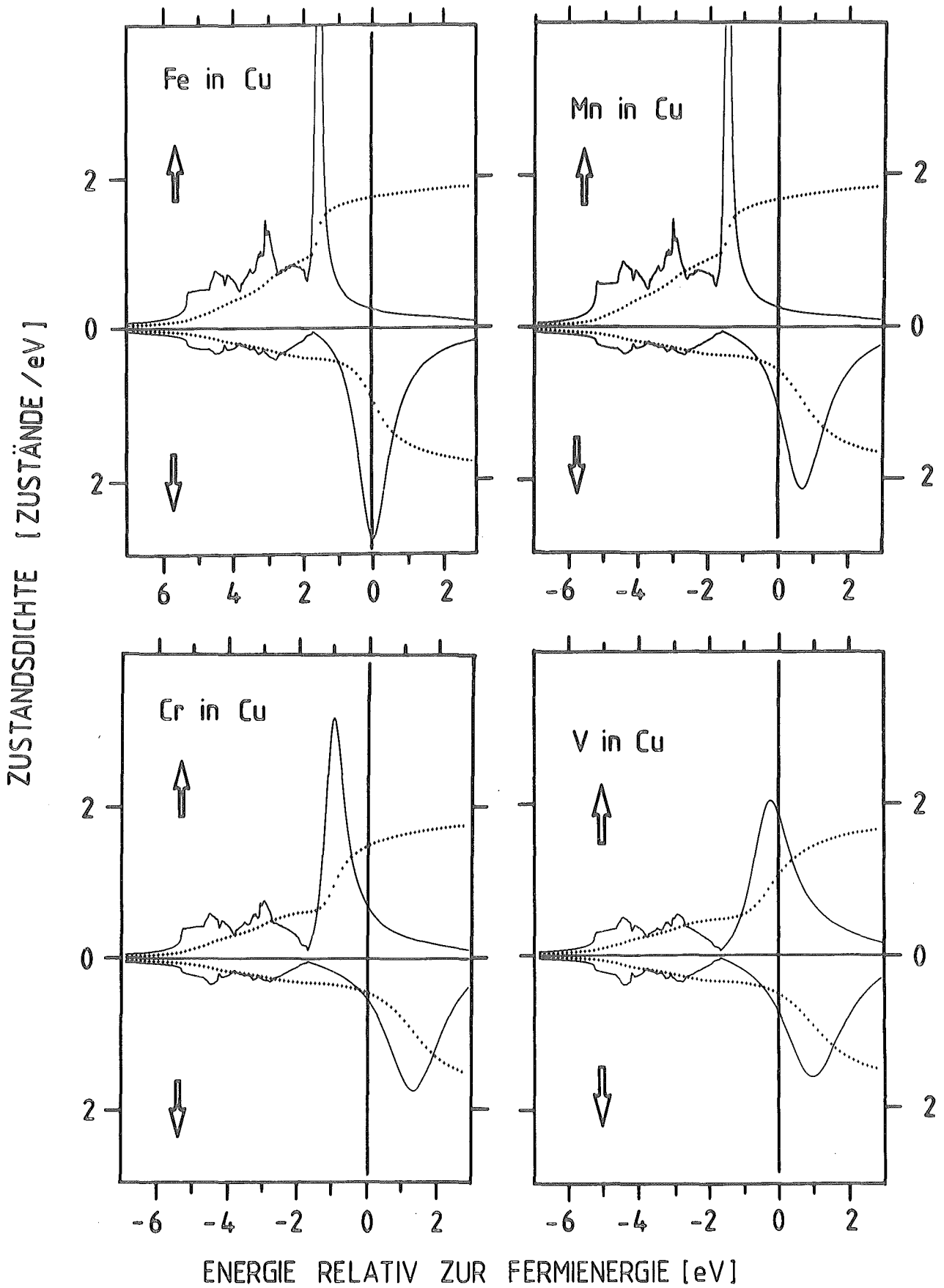


Fig. 8

Magnetische Defekte in Cu: Fe, Mn, Cr und V. Die lokale Zustandsdichte der Elektronen mit Majoritätsspin ($\uparrow$) ist nach oben, mit Minoritätsspin ($\downarrow$) nach unten aufgetragen. Die integrierte Zustandsdichte (++++) ist mit einem Faktor $1/3$ multipliziert.

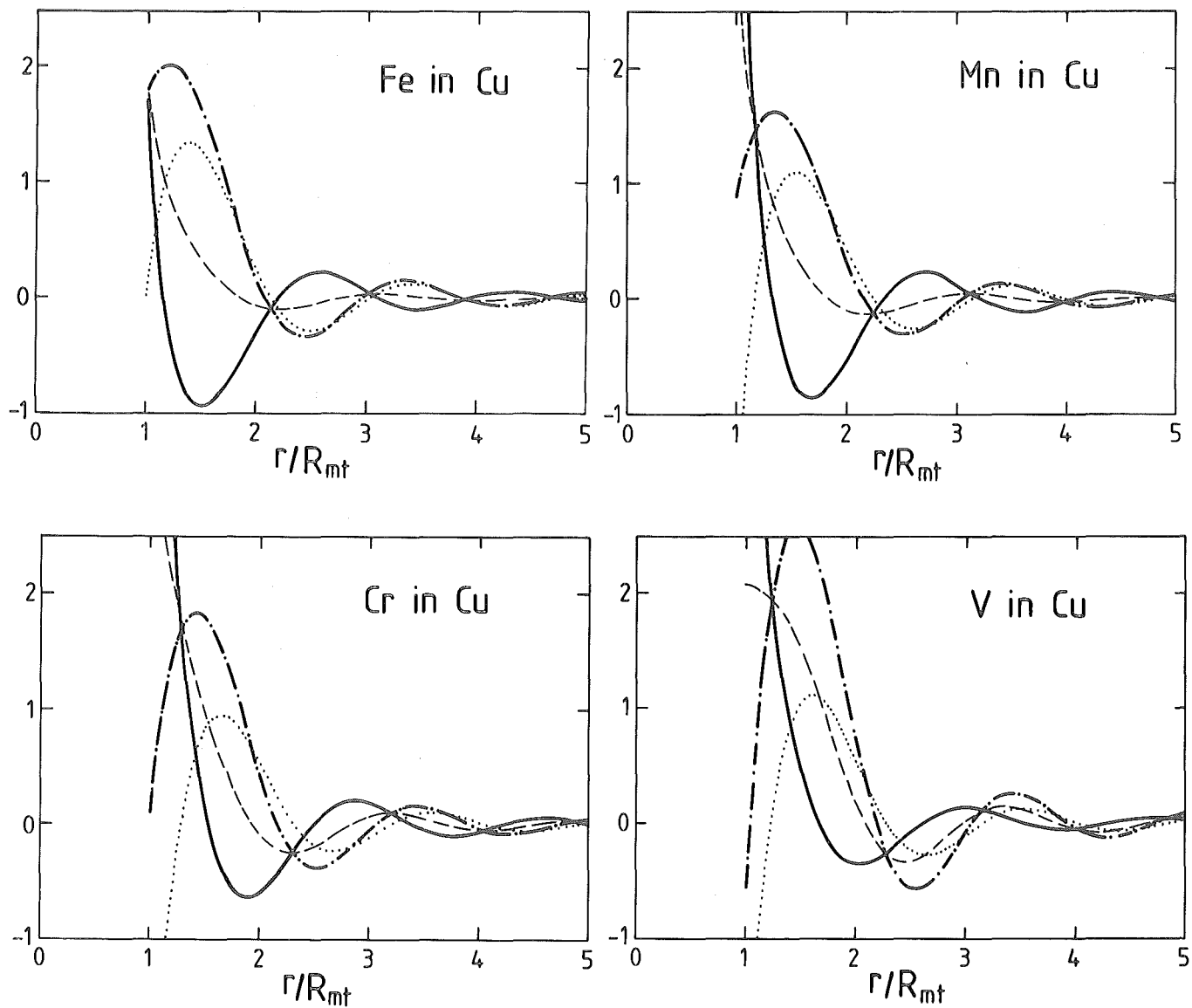


Fig. 9

Oszillationen um magnetische Defekte in Cu im modifizierten Jellium-Modell

----- $\Delta n^+(r)$ Spindichteänderung der Majoritätselektronen

..... $\Delta n^-(r)$ Spindichteänderung der Minoritätselektronen

- . - . - $\Delta n(r) = \Delta n^+(r) + \Delta n^-(r)$ Ladungsdichteänderung

———— $\Delta m(r) = \Delta n^+(r) - \Delta n^-(r)$ Magnetisierungsdichte

Ladungsdichten und Magnetisierungsdichten in $10^{-2} e/a_B^3$

Im Fall von Fe liegt an der Fermienergie eine Resonanz für die Streuung von Minoritätselektronen vor; die Amplitude der Spin-ab Oszillationen ist daher viel größer als für die Ladungsdichte der Spin-auf Elektronen, deren Resonanzstreuung der Situation in Ni vergleichbar ist. Damit stellt $\Delta n^-(r)$ den Hauptbeitrag zu der Ladungsdichte dar $\Delta n(r) \approx \Delta n^-(r)$, wodurch dann die Magnetisierungsdichte einen annähernd komplementären Verlauf hat $\Delta m(r) \approx -\Delta n(r)$.

Bei Cr in Cu spalten die VBS der Spin-auf und -ab Elektronen in etwa symmetrisch zur Fermienergie auf, die jeweiligen Zustandsdichten an der Fermikante sind vergleichbar groß. Die Streuung der Leitungselektronen an Cr führt damit zu Oszillationen ähnlicher Amplitude für die verschiedenen Spinrichtungen, wobei aber die Phasen und Perioden unterschiedlich sind: die entsprechenden Streuphasen gehen einmal vor der Resonanz ($\delta_2^-(E_F)$) und einmal hinter der Resonanz ($\delta_2^+(E_F)$) in die asymptotische und präasymptotische Form (5.1) bzw. (5.7) ein, und die Periode der präasymptotischen Oszillation wird von der jeweils verschiedenen Lage der VBS bestimmt. Die Streuphasen δ_2^+ und δ_2^- unterscheiden sich daher etwa um π , so daß asymptotisch (vgl. Diskussion bei (5.6)) die verschiedenen Spindichten Oszillationen ähnlicher Periode und Amplitude aber mit entgegengesetztem Vorzeichen aufzeigen sollten, die dann für große Abstände zu einer Auslöschung der Ladungsdichte und Verstärkung der Magnetisierungsdichte führen würden. Die Einflüsse der präasymptotischen Korrekturen sind allerdings zu bedeutsam, als daß sich dieses einfache asymptotische Verhalten bei den Spindichten tatsächlich verfolgen ließe. Vielmehr ergeben sich Ladungs- und Magnetisierungsdichte in komplizierter Weise aus konstruktiver und destruktiver Interferenz der Spindichte. Die Situation bei Mn in Cu liegt in der Mitte zwischen Fe und Cr: der VBS der Minoritätselektronen schneidet die Fermieenergie erst in halber Höhe, so daß die Amplitude von $\Delta n^-(r)$ nur wenig größer ist als die der Ladungsdichte $\Delta n^+(r)$ der Majoritätselektronen, deren VBS gegenüber Fe näher an die Fermienergie rückt.

Insgesamt zeigen die Oszillationen um einen magnetischen Defekt also bereits in einem Jellium-Modell ein sehr komplexes Verhalten. Die diskutierten allgemeinen Eigenschaften sind aber auch in einer realistischen Rechnung trotz den überlagerten Rumpfoszillationen

erkennbar, wie Fig. 10 am Beispiel von Fe in Cu erläutert. Der starke Unterschied in der Amplitude von Spin-auf- und Spin-ab-Dichteoszillationen ist ebenso offensichtlich wie das komplementäre Verhalten von Ladungs- und Magnetisierungsdichte.

Analog zu Tabelle 2 gibt Tabelle 3 die Ladungen und Momente der magnetischen Defekte V, Cr, Mn und Fe in Cu an, die auf der Grundlage einer selbstkonsistenten spinpolarisierten Rechnung mit der KKR-Greenfunktionsmethode sowie der auf verschiedene Spinrichtungen erweiterten Gl. (5.8) gewonnen wurden.

Tabelle 3

Valenzladung und magnetisches Moment (in μ_B) der magnetischen Defekte V, Cr, Mn und Fe in Cu

Definition der Ladungen wie in Tabelle 2

M_{tot} gesamtes magnetisches Moment des defekten Kristalls

$M^{(0)}$ lokales Moment in der Defektkugel

$M^{(i)}$ Moment in der i-ten Schale

$\Delta M_{\text{tot}} = M_{\text{tot}} - M^{(0)}$

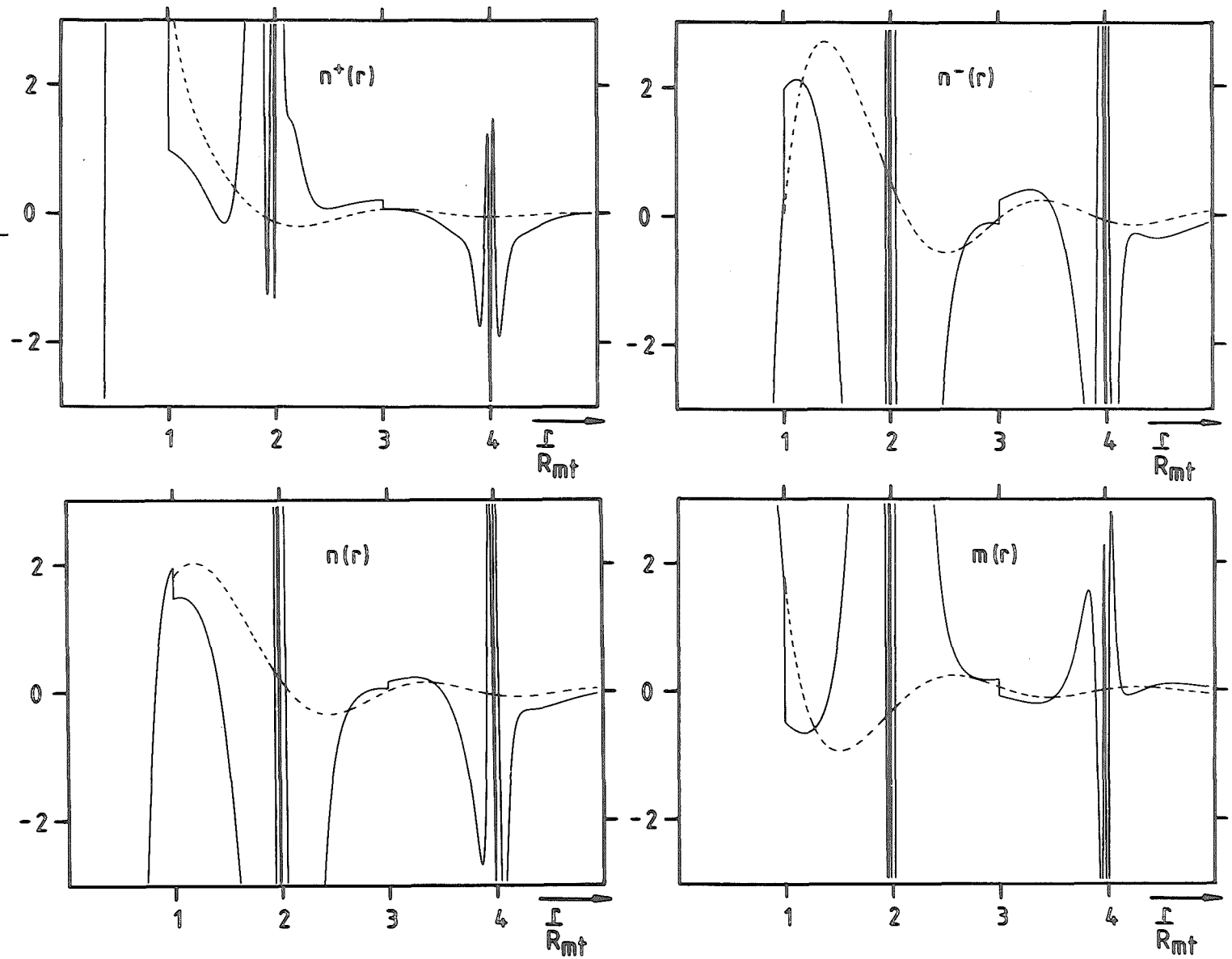
$\Sigma M^{(i)}$ Moment innerhalb der ersten vier Schalen

	Q_{tot} M_{tot}	$Q^{(0)}$ $M^{(0)}$	$\Delta Q^{(1)}$ $M^{(1)}$	$\Delta Q^{(2)}$ $M^{(2)}$	$\Delta Q^{(3)}$ $M^{(3)}$	$\Delta Q^{(4)}$ $M^{(4)}$	$\Sigma \Delta Q^{(i)}$ $\Sigma M^{(i)}$	ΔQ_{tot} ΔM_{tot}
V	4.798	4.714	-0.020	0.043	0.032	0.013	0.067	0.084
	1.832	1.611	0.210	-0.021	0.037	-0.013	0.213	0.221
Cr	5.836	5.772	0.026	0.019	0.013	0.006	0.064	0.064
	3.380	3.119	0.277	-0.038	0.031	-0.019	0.251	0.261
Mn	6.868	6.817	0.005	0.024	0.018	0.007	0.054	0.051
	3.473	3.330	0.188	-0.038	0.000	-0.017	0.133	0.143
Fe	8.047	7.913	0.092	0.015	0.038	0.001	0.145	0.134
	2.418	2.406	0.057	-0.029	-0.025	-0.009	-0.004	0.011

Fig. 10

Spindichten $\Delta n^+(\underline{r})$,
 $\Delta n^-(\underline{r})$ sowie Ladungs-
 und Magnetisierungs-
 dichte $\Delta n(\underline{r})$ bzw.
 $m(\underline{r})$ in 10^{-2} e/a_B^3
 von Fe in Cu in
 $\langle 110 \rangle$ Richtung

— realistische
 Rechnung
 ---- modifiziertes
 Jellium-Modell



Außer bei V erhält die gesamte Störladung $Q^{(0)} + \sum \Delta Q^{(i)}$ von den Nachbarschalen nur positive Beiträge, die allerdings rasch abfallen. Dabei ist bei den stark magnetischen Defekten Fe, Mn und Cr der Ladungstransfer zu den nächsten Nachbarn wesentlich geringer als in der unmagnetischen Rechnung (Tab. 2), da sich die Majoritäts-3d Elektronen infolge der Absenkung zu tieferen Energien kontrahieren.

Bei Mn, Cr und V, nicht jedoch bei Fe, erhält das magnetische Moment einen großen Beitrag von der nächsten Nachbarschale. Dem entspricht im Jellium-Bild Fig. 9 die Beobachtung, daß die erste Oszillation der Magnetisierungsdichte bei Fe wegen der geringeren Ausdehnung der 3d Wellenfunktionen näher am Defekt liegt als bei den anderen magnetischen Fremdatomen und sich so negative und positive Beiträge zum Moment in der ersten Zelle fortheben können.

6. BILDUNGSENERGIE VON PUNKTDEFEKTEN

6.1 Definition und thermodynamische Beziehungen

Das Modell eines substitutionellen Einzeldefektes des Elements B in einem sonst idealen Kristall des Elements A dient zur Beschreibung einer verdünnten binären Legierung $A_{1-x}B_x$, wenn die atomare Konzentration x der B-Komponente so klein ist, daß keine Wechselwirkungen zwischen den Defekten auftreten.

Die Lösungswärme $E(x)$ pro Zelle der Legierung ist die Differenz der Gesamtenergien (im Sinne des Dichtefunktionalformalismus Gl. (2.10)) der beteiligten Systeme:

$$(6.1) \quad E(x) = E_{A_{1-x}B_x} - (1-x) E_A - x E_B .$$

$E_{A_{1-x}B_x}$ bezeichnet die Gesamtenergie pro Zelle der Legierung, gemittelt über alle möglichen Konfigurationen zu gegebener Defektkonzentration x ; E_A und E_B sind die Energien pro Zelle der reinen Komponenten A bzw. B. In einer Entwicklung der Lösungswärme $E(x)$ für kleine Konzentrationen x

$$(6.2) \quad E(x) = E(0) + x E'(0) + \frac{1}{2} E''(0) x^2 + \dots$$

liefert wegen $E(0) = E_{A_1B_0} - E_A = 0$ der Beitrag erster Ordnung den führenden Term

$$(6.3) \quad E(x) \approx x \cdot E'(0) = \left. \frac{\partial}{\partial x} E_{A_{1-x}B_x} \right|_{x=0} \cdot x = x(E_B - E_A) \quad (x \ll 1)$$

Die Bildungsenergie E_{AB}^F eines einzelnen B Defekts in einer A Matrix ist gerade die Steigung von $E(x)$ bei $x = 0$

$$(6.4) \quad E_{AB}^F \equiv E'(0) = \Delta E_{AB} - E_B + E_A$$

Hierin ist ΔE_{AB} die Energiedifferenz zwischen einem A Kristall mit einem einzelnen substitutionellen B Defekt und einem reinen A Kristall. Da wir uns auf einen einzigen Defekt beziehen, ist $\Delta E_{AB} = \left. \frac{\partial}{\partial x} E_{A_{1-x}B_x} \right|_{x=0}$. Die Größen E_{AB}^F , ΔE_{AB} , E_A und E_B stellen Grundzustandsenergien ($T=0K$) im Sinne der Dichtefunktionaltheorie

für fixierte, fest vorgegebene Kernlagen dar.

Die Bewegung der Kerne kann man in guter Näherung im Rahmen der harmonischen Theorie, d.h. unter Vernachlässigung anharmonischer Effekte, berücksichtigen. In dieser Näherung sind Differenzen in der inneren Energie $U(S,V,N)$ (vorgegebenes Volumen) identisch mit Differenzen in der Enthalpie $H(S,p,N) = U+pV$ (vorgegebener Druck). Für die Bildungsenergie eines Defektes erhält man im Rahmen der harmonischen Theorie einen zusätzlichen Schwingungsbeitrag /20/

$$(6.5) \quad \Delta E_{AB}^{F Schw}(T) = \int d\omega \, \varepsilon(\omega, T) \{ \Delta Z_{AB}(\omega) - Z_B(\omega) + Z_A(\omega) \}$$

mit der inneren Energie $\varepsilon(\omega, T)$ eines linearen Oszillators /21/

$$(6.6) \quad \varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1},$$

die sich im Fall hoher Temperaturen ($kT \gg \hbar\omega$) verhält wie

$$(6.7) \quad \varepsilon(\omega, T) \approx kT \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \right\} \quad (kT \gg \hbar\omega).$$

In (6.5) sind $Z_A(\omega)$ und $Z_B(\omega)$ die auf eine Zelle bezogenen Schwingungsspektren der reinen A bzw. B Komponenten, $\Delta Z_{AB}(\omega)$ ist die gesamte Änderung des A-Spektrums infolge der Substitution eines A-Atoms durch ein B-Atom. Da durch die Substitution die Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Kristalls nicht geändert wird, ist

$$(6.8) \quad \int d\omega \, \Delta Z_{AB}(\omega) = 0 = \int d\omega \, (Z_B(\omega) - Z_A(\omega))$$

Daher verschwindet der Schwingungsbeitrag $\Delta E_{AB}^{F Schw}$ im klassischen Grenzfall $T \geq \Theta_D$ (Θ_D Debye-Temperatur). Dagegen erhält man für die entsprechende freie Energie $F(T,V,N) = U-TS$ bzw. die freie Enthalpie $G(T,p,N) = H-TS$ auch in der harmonischen Theorie Korrekturen von der Schwingungsentropie S /20/

$$(6.9) \quad \Delta F_{AB}^{F \text{ Schw}}(T) = kT \int d\omega \ln \omega \{ \Delta Z_{AB}(\omega) - Z_B(\omega) + Z_A(\omega) \}$$

$$F_{AB}^F(T) = E_{AB}^F + \Delta F_{AB}^{F \text{ Schw}}(T) \quad \text{für } T \geq \theta_D$$

Zusätzlich zu dem Schwingungsbeitrag gibt es noch kleine elektronische Korrekturen infolge der Aufweichung der Fermiverteilung für endliche Temperaturen (bei fixierten Kernlagen). Diese lassen sich direkt aus dem elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme berechnen und enthalten die elektronischen Zustandsdichten an der Fermienergie /22/

$$\Delta E_{AB}^{F \text{ EL}}(T) = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \{ \Delta n_{AB}(E_F) - n_B(E_F) + n_S(E_F) \}$$

Für Co in Cu liefert die Abschätzung bei $T = 1000 \text{ K}$ mit Werten aus Fig. 5 und /23/ einen vernachlässigbar kleinen Wert von $\Delta E_{Cu \text{ Co}}^{F \text{ EL}} < 0.006 \text{ eV}$. Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Bildungsenergie bzw. Bildungsenthalpie eines Punktdefektes für hohe Temperaturen in guter Näherung durch den Grundzustandswert (6.4) für fixierte Kernlagen gegeben ist.

Für die explizite Berechnung der Bildungsenergie müssen eine ganze Reihe von Zusatzannahmen, wie Muffin-tin Gestalt der Potentiale, "Einfrieren" der Rumpfzustände, Einzelplatznäherung für das Defektpotential etc. gemacht werden. Daher erscheint eine Begründung dafür notwendig, warum man trotz solchen relativ groben Näherungen gute Ergebnisse für die Bildungsenergien erzielen kann. Im wesentlichen liefert bereits das Theorem von Hohenberg und Kohn die Rechtfertigung: für die richtige Grundzustandsdichte n_0 ist das Energiefunktional $E[n_0]$ extremal, weicht also beim Einsetzen von Näherungsdichten n erst quadratisch in $\Delta n = n - n_0$ vom richtigen Grundzustandswert E_0 ab.

Wie sich diese Aussage in den einzelnen Näherungen der Rechnung auswirkt, soll im nächsten Kapitel untersucht werden.

6.2 Extremaleigenschaften der Gesamtenergie

Ausgehend von den Ergebnissen in Kap. 2 erklären wir über

$$(6.10) \quad E[n] = T_s[n] + W[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n]$$

das Funktional $E[n]$ der Gesamtenergie, wobei $T_s[n]$ die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen ist und $W[n]$ die gesamte Coulombenergie U sowie Austausch und Korrelationsenergie E_{xc} des Systems darstellt.

Nach Hohenberg und Kohn ist das Minimum von $E[n]$ gegeben durch $E[n_0] = E_0$, wobei E_0 die Grundzustandsenergie und n_0 die Grundzustandsdichte darstellt. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß nur Teilchenzahl erhaltende Variationen zugelassen sind. Diese Nebenbedingung wird wie üblich durch einen Lagrangeparameter μ , dem chemischen Potential, berücksichtigt. Die Minimalisierung des allgemeineren Funktional $\tilde{E}$ (ohne Nebenbedingung)

$$(6.11) \quad \tilde{E}[n] = E[n] - \mu \left\{ \int d\underline{r} \, n(\underline{r}) - N \right\}$$

liefert dann die Euler-Lagrange-Gleichung für die Grundzustandsdichte n_0 :

$$(6.12a) \quad \frac{\delta \tilde{E}}{\delta n(\underline{r})} [n_0] = 0 \rightarrow \frac{\delta E}{\delta n(\underline{r})} [n_0] = \frac{\delta T_s}{\delta n(\underline{r})} [n_0] + V_{\text{eff}} [n_0](\underline{r}) = \mu$$

$$\text{mit } V_{\text{eff}}[n](\underline{r}) = \frac{\delta W[n]}{\delta n(\underline{r})}$$

Zur expliziten Berechnung von $T_s[n]$ bzw. zur Durchführung der Variation führt man nach Kohn-Sham Einteilchenfunktionen $\psi_i(\underline{r})$ ein, so daß gilt

$$n(\underline{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\underline{r})|^2 \quad \text{und} \quad T_s[n] = 2 \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 | \psi_i \rangle$$

Die Variation von $E[n]$ führt dann auf die Kohn-Sham Gleichung für die ψ_i :

$$(6.12b) \quad \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 + V_{\text{eff}}[n](\underline{r}) \right\} \psi_i(\underline{r}) = \epsilon_i \psi_i(\underline{r})$$

Die selbstkonsistente Lösung n_0 der Kohn-Sham-Gleichungen extremalisiert das Energiefunktional $E[n]$ in (6.10); einen Näherungswert für das Extremum $E_0 = E[n_0]$ erhält man, indem man eine Näherungsdichten in (6.10) einsetzt, die man z.B. mit einem günstigen Ansatz $\tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$ für das effektive Potential über die Kohn-Sham-Gleichungen ausrechnen kann. Wegen der Extremaleigenschaft der Energie ist die so bestimmte Abweichung $\Delta E = E[n] - E[n_0]$ nur zweiter Ordnung in $(n - n_0)$ bzw. $(\tilde{V}_{\text{eff}} - \tilde{V}_{\text{eff}}[n_0])$.

Die kinetische Energie läßt sich durch die meist einfacher zu berechnende Summe der Einteilchenenergien ϵ_i zum Potential $\tilde{V}_{\text{eff}}$ ausdrücken

$$(6.13) \quad T_s[n] = 2 \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle = 2 \sum_i \epsilon_i - \int d\underline{r} n(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

so daß das Gesamtenergiefunktional E in die Funktionale E_{sp} und E_{dc} der Einteilchenenergien bzw. der Doppelzählkorrekturen aufspaltet:

$$E[n] = E_{\text{sp}}[n] + E_{\text{dc}}[n]$$

$$(6.14) \quad \text{mit } E_{\text{sp}}[n] = 2 \sum_i \epsilon_i = T_s[n] + \int d\underline{r} n(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

$$E_{\text{dc}}[n] = - \int d\underline{r} n(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r}) + W[n]$$

Bei dieser Art von Aufspaltung bleiben die Extremaleigenschaften des Energiefunktional $E[n]$ erhalten, da der Term $\int d\underline{r} n(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$ lediglich zur Einführung der Einteilchenenergien addiert und wieder subtrahiert wird. Eine Kürzung von Termen innerhalb des "Doppelzähl"-Funktional $E_{\text{dc}}[n]$, wie sie in (2.12) durchgeführt wurde, ist allerdings i.a. nicht zulässig: sie setzt die selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen voraus und würde auf ein Funktional führen, das für die richtige Grundzustandsdichte n_0 nicht mehr extremal ist.

Da nun in (6.14) das Gesamtenergiefunktional $E[n]$ nicht explizit von $\tilde{V}_{\text{eff}}$ abhängt, wohl aber die Beiträge $E_{\text{sp}}[n, \tilde{V}_{\text{eff}}]$ und $E_{\text{dc}}[n, \tilde{V}_{\text{eff}}]$, kann man trivialerweise das verallgemeinerte Funktional

$$(6.15) \quad E[n, V] = E_{\text{sp}}[n, V] + E_{\text{dc}}[n, V]$$

betrachten, in dem die Dichte n und das effektive Potential V voneinander unabhängig variiert werden können /24/. Das heißt, daß n nicht mehr als implizit von V abhängig behandelt wird ($n \neq n[V]$), sondern z.B. als von einem anderen geeigneten effektiven Potential V^n erzeugt gedacht wird ($n = n[V^n]$). $E[n, V]$ ist stationär bezüglich Variationen um die Grundzustandsgrößen n_0 und $V_{\text{eff}}[n_0]$, wobei Änderungen im Potential V den Wert der Gesamtenergie (wegen der Addition und Subtraktion des Terms $\int d\underline{r} n(\underline{r}) V(\underline{r})$) gar nicht beeinflussen, wohl aber die Verteilung der Gesamtenergie auf die Beiträge $E_{\text{sp}}[n, V]$ und $E_{\text{dc}}[n, V]$.

Eine Entwicklung von $E_{\text{sp}}[n, V]$ und $E_{\text{dc}}[n, V]$ um die richtige Lösung $n_0, V_0 = V_{\text{eff}}[n_0]$ macht den Sachverhalt deutlich. Unter Beschränkung auf Beiträge bis zur zweiten Ordnung in $\Delta n = n - n_0$ und $\Delta V = V - V_0$ erhält man für die Einteilchenbeiträge:

$$(6.16) \quad \Delta E_{\text{sp}} = \int d\underline{r} n_0(\underline{r}) \Delta V(\underline{r}) + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\delta^2 T_s}{\delta n(\underline{r}) \delta n(\underline{r}')} \Big|_{n_0} \Delta n(\underline{r}) \Delta n(\underline{r}') + \int d\underline{r} \Delta n(\underline{r}) \Delta V(\underline{r})$$

Hierbei wurde zur Berechnung des linearen Terms das Ergebnis der Störungsrechnung erster Ordnung:

$$(6.17) \quad \Delta \epsilon_i = \langle \psi_i | \Delta V | \psi_i \rangle, \quad 2 \sum_i \Delta \epsilon_i = \int d\underline{r} n_0(\underline{r}) \Delta V(\underline{r})$$

angewandt. Ähnlich erhält man für den Doppelzählterm

$$(6.18) \quad \Delta E_{\text{dc}} = - \int d\underline{r} n_0(\underline{r}) \Delta V(\underline{r}) + \underbrace{\int d\underline{r} \left[-V(\underline{r}) + \frac{\delta W}{\delta n(\underline{r})} \right] n_0(\underline{r})}_{=0} \Delta n(\underline{r}) + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\delta^2 W}{\delta n(\underline{r}) \delta n(\underline{r}')} \Big|_{n_0} \Delta n(\underline{r}) \Delta n(\underline{r}') - \int d\underline{r} \Delta n(\underline{r}) \Delta V(\underline{r})$$

wobei hier im linearen Term die Identität $V_0(\underline{r}) = V_{\text{eff}}[n_0](\underline{r}) = \frac{\delta W}{\delta n(\underline{r})} [n_0]$ benutzt wurde.

Der Vergleich von (6.16) und (6.18) läßt erkennen, daß die Änderungen, die durch die Variation des effektiven Potentials V in E_{dc} und E_{sp} induziert werden, entgegengesetzt gleich sind, so daß die Änderung der Gesamtenergie nur den, wegen des Theorems von Hohenberg und Kohn positiv semidefiniten, Term zweiter Ordnung enthält.

$$(6.19) \quad \Delta E = \Delta E_{sp} + \Delta E_{dc} = \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\delta^2 E}{\delta n(\underline{r}) \delta n(\underline{r}')} [n] \Delta n(\underline{r}) \Delta n(\underline{r}') \geq 0$$

Darüberhinaus zeigen aber auch die einzelnen Funktionale $E_{sp}[n, V]$ und $E_{dc}[n, V]$ eine Extremaleigenschaft, die in vielen Anwendungen von großer Bedeutung ist. Beide Funktionale $E_{sp}[n, V]$ und $E_{dc}[n, V]$ sind für sich bei gegebenem Potential ($\Delta V = 0$) stationär bezüglich Variationen Δn um die exakte Lösung. Bezüglich Potentialvariationen ΔV ändern sie sich in entgegengesetzter Weise, so daß ihre Summe $E[n]$ unabhängig von ΔV ist.

Die Stationarität von E_{sp} und E_{dc} in bezug auf Dichtevariationen zu festem Potential bedeutet, daß man in beiden Termen jeweils verschiedene Variationen Δn_{sp} und Δn_{dc} erlauben kann. Dies hat allerdings zur Konsequenz, daß die Summe $\Delta E = \Delta E_{sp} + \Delta E_{dc}$ nicht mehr wie in (6.19) zusammengefaßt werden kann, so daß die Minimaleigenschaft $\Delta E \geq 0$ der Gesamtenergie nicht mehr garantiert ist.

Aus diesem wichtigen Ergebnis folgt eine einfache Vorschrift zur Berechnung von Gesamtenergien: Man mache zunächst einen Ansatz $\tilde{V}$ für das effektive Potential, der dem exakten Wert $V_{eff}[n]$ möglichst nahe kommt. Die Einteilchenenergien $E_{sp} = 2 \sum_i \epsilon_i$ rechnet man dann entweder durch exakte Lösung der Kohn-Sham Gleichungen zu gegebenen $V_{eff} = \tilde{V}$ aus oder aber mit Näherungslösungen ψ_i^{sp} , entsprechend einer Näherungsdichte n_{sp} , gemäß

$$(6.20) \quad \epsilon_i = \langle \psi_i^{sp} | -\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 + \tilde{V}(\underline{r}) | \psi_i^{sp} \rangle$$

Im Doppelzählterm $E_{dc}[n, \tilde{V}]$ kann man entweder die Lösung $n_{sp} = \sum_i |\psi_i^{sp}|^2$ oder, was in vielen Fällen vorteilhafter ist, einen anderen Ansatz n_{dc} wählen derart, daß sich die auftretenden Coulombintegrale einfach auswerten lassen.

Beide Testdichten sollten natürlich eine gute Näherung der richtigen Lösung n_0 darstellen.

Dieses Schema wird oft in Zusammenhang mit der Muffin-tin oder Atomic-Sphere Näherung für Potential- und Ladungsdichte angewandt: Ausgehend von einem kugelsymmetrischen Potential $\tilde{V}$ in jeder Zelle berechnet man die Zustandsdichten und Einteilchenenergien exakt. Im Doppelzählterm setzt man aber nicht die komplizierte Ladungsdichte $n[\tilde{V}](\underline{r})$ ein, wie man sie durch Lösung der Kohn-Sham Gleichungen erhält, sondern (in ASA) den sphärischen Mittelwert in der Wigner-Seitz Kugel bzw. eine Muffin-tin Form für die Dichte (kugelsymmetrisch im Muffin-tin und konstant im Zwischen-gittergebiet).

Anwendung auf Punktdefekte: Bei der Berechnung der Energiedifferenz ΔE_{AB} (vgl. 6.4) zwischen defektem und idealem Kristall bestimmen wir die Differenz der Einteilchenenergien aus der Änderung der Zustandsdichte $\Delta n(E)$ bzw. aus der Änderung der integrierten Zustandsdichte $\Delta N(E)$ (nach partieller Integration)

$$(6.21) \quad \Delta E_{sp} = \int dE E \Delta n(E) = E_F \Delta N(E_F) - \int dE \Delta N(E)$$

Zu beachten ist, daß die Fermienergie durch einen einzelnen Defekt nicht geändert wird. Durch die Einführung eines nicht voll selbst-konsistenten Potentials $\tilde{V}$ ist die Friedel'sche Summenregel $\Delta N(E_F) = \Delta Z$ i.a. nicht erfüllt, d.h. wir operieren mit einem Variationsansatz Δn , der die Teilchenzahl nicht erhält. Daher müssen wir auf das allgemeinere Funktional $\tilde{E}[n]$ nach (6.11) zurückgehen, das für solch allgemeine Variationen extremal ist. Dies liefert einen zusätzlichen Term $-\mu(\Delta N(E_F) - \Delta Z)$ von der Teilchenzahlerhaltung, da $\Delta N(E_F)$ die durch den Defekt induzierte Änderung der Teilchenzahl für die Versuchsdichte Δn ist und ΔZ deren exakter Wert.

Formal kann man diesen Term mit dem ersten Term für ΔE_{sp} zusammenfassen. Praktisch führt dies dazu, daß man in (6.21) $\Delta N(E_F)$ durch ΔZ ersetzen kann, obwohl die Versuchslösung Δn die Friedel'sche Summenregel verletzt.

$$(6.22) \quad \Delta E_{sp} \rightarrow E_F \Delta Z - \int dE \Delta N(E)$$

Die integrierte Zustandsdichte $\Delta N(E)$ kann mittels der Lloyd'schen Formel (2.35) direkt durch die Streuphasen des Defektes und durch die strukturelle Green'sche des idealen Kristalls ausgedrückt werden. Dabei wird die im Prinzip unendlich ausgedehnte Störung der Wellenfunktionen durch den Defekt exakt aufsummiert. Dies ist ein ganz wesentlicher Vorteil, der sich durch die Anwendung der Lloyd'schen Formel ergibt. Ein Nachteil ist, daß die in der Lloyd'schen Formel auftretenden idealen Green'schen Funktionen $\overset{\circ}{G}_L^{(O)}(E)$ mit guter Genauigkeit bekannt sein müssen, da das Ergebnis nicht unempfindlich gegen etwaige Fehler in den Green'schen Funktionen ist.

Im Doppelzählterm führen wir dagegen näherungsweise eine Ladungsdichtestörung $\Delta n(\underline{r})$ ein, die auf die (als Wigner-Seitz Kugeln behandelten) Zellen der ersten vier Nachbarschalen und in der Drehimpulsentwicklung auf $l \leq 2$ beschränkt ist. Diese Beschränkung der Störung auf die ersten vier Schalen wird im nächsten Kapitel genauer diskutiert.

Da wir in unseren Defektrechnungen die Rumpfladungsdichten festhalten (Frozen-core Näherung), treten Änderungen in der elektronischen Struktur nur bei Valenzelektronen auf. Die Verwendung dieser Näherung ist durch die Extremaleigenschaft der Gesamtenergie abgesichert, und Modellrechnungen von v. Barth und Gelatt /25/ zu atomaren Konfigurationsänderungen und strukturellen Änderungen im Festkörper ergeben einen relativen Fehler durch die frozen-core Näherung von wenigen Prozent.

Trotz allen Näherungsannahmen, die in die Greenfunktionsrechnungen zur elektronischen Struktur von Punktdefekten eingehen, sollte also die vielfältige Ausnutzung von Extremaleigenschaften der Gesamtenergie $E[n,V]$ und der Beiträge $E_{sp}[n,V]$ und $E_{dc}[n,V]$ die Berechnung der Bildungsenergie von Punktdefekten ermöglichen. Im nächsten Kapitel soll nun ein Ausdruck für die Bildungsenergie ΔE_{AB}^F (6.4) eines Punktdefektes im Rahmen der frozen-core Näherung hergeleitet werden.

6.3 Bildungsenergie in frozen-core-Näherung

Das Festhalten der Rumpfzustände beim Legierungsvorgang zwischen zwei reinen Metallen A und B und einem AB-Kristall mit wenigen Punktdefekten B in der Matrix A hat den Vorteil, daß in dem Ausdruck (6.4) für die Bildungsenergie $E_{AB}^F = \Delta E_{AB} - E^A + E^B$ große Beiträge der Rumpfelektronen identisch fortfallen. Um das zu sehen, betrachten wir wieder die Gesamtenergie $E[n]$ (2.10) eines Systems von Elektronen im Feld von Kernen der Ladung $\{Z^m\}$ an idealen Gitterplätzen $\{\underline{R}^m\}$ und spalten $E[n]$ in Rumpf- und Valenz-Beiträge auf. Wegen $T_s[n] = T_s[n_c] + T_s[n_v]$ ($n = n_c + n_v$; n_c, n_v Rumpf- bzw. Valenzladungsdichte) läßt sich (2.10) aufteilen in $E[n] = E_c + E_{vc}$ mit

$$E_c = T_s[n_c] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_c(\underline{r}) n_c(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \sum_m Z^m \int d\underline{r} \frac{n_c(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} + \frac{1}{2} \sum_m Z^m \frac{Z^m}{|\underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} + \int d\underline{r} n_c(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n_c(\underline{r})) \quad (6.23)$$

$$E_{vc} = T_s[n_v] + \frac{1}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_v(\underline{r}) n_v(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} + \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_c(\underline{r}) n_v(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \sum_m Z^m \int d\underline{r} \frac{n_v(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} + \int d\underline{r} \{n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n(\underline{r})) - n_c(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n_c(\underline{r}))\}$$

Unter Zerlegung von n_c nach (nicht überlappenden) Rumpfladungsdichten $\{n_c^m\}$ in den einzelnen Zellen m kann man in E_c die Intrazellbeiträge E_c^m der einzelnen Rumpfe abseparieren, d.h. die Rumpfenenergien, die nur durch die Wechselwirkungen innerhalb der jeweiligen Zelle m zustande kommen:

$$E_c = \sum_m E_c^m + \frac{1}{2} \sum_m \sum_{m'} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_c^m(\underline{r}) n_c^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' + \underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} \quad (6.24)$$

$$\text{mit } E_c^m = t_c^m + \frac{1}{2} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_c^m(\underline{r}) n_c^m(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - Z^m \int_{V_Z} d\underline{r} \frac{n_c^m(\underline{r})}{r} + \int_{V_Z} d\underline{r} n_c^m(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n_c^m(\underline{r}))$$

Darin ist t_c^m die kinetische Energie der Rumpfelektronen in Zelle m und $\{n_I^m\}$ die Ionenladungsdichte: $n_I^m(\underline{r}) = Z^m \delta(\underline{r} - \underline{R}^m) - n_c^m(\underline{r})$. Bei einer

Zusammenfassung der Gleichungen (6.24) und (6.23) erhält man für die Gesamtenergie

$$\begin{aligned}
 E[n] = & \sum_m E_C^m + T_s[n_v] + \frac{1}{2} \sum_m \int_{V_Z} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_v^m(\mathbf{r}) n_v^m(\mathbf{r}') - 2n_v^m(\mathbf{r}) n_I^m(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 (6.25) \quad & + \frac{1}{2} \sum_m \int_{V_Z} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_{sc}^m(\mathbf{r}) n_{sc}^{m'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}^m - \mathbf{R}^{m'}|} \\
 & + \sum_m \int d\mathbf{r} [n^m(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n^m(\mathbf{r})) - n_C^m(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_C^m(\mathbf{r}))]
 \end{aligned}$$

mit $n^m(\mathbf{r}) = n_C^m(\mathbf{r}) + n_V^m(\mathbf{r})$ und der Abschirmladungsdichte $n_{sc}^m(\mathbf{r}) = n_I^m(\mathbf{r}) - n_V^m(\mathbf{r}) = Z^{m\delta}(\mathbf{r}) - n_C^m(\mathbf{r}) - n_V^m(\mathbf{r})$.

Neben den Beiträgen $\sum_m E_C^m$ der einzelnen Rumpfe und der kinetischen Energie $T_s[n_v]$ der Valenzelektronen ist die Coulombenergie in zwei Beiträge aufgeteilt: das erste Integral beschreibt die Coulombwechselwirkungsenergie der Valenzelektronen miteinander und mit der Ionenladung innerhalb einer jeden Zelle (Intrazellterm), während das zweite Integral die Coulombwechselwirkung der abgeschirmten Ladungen aller Zellen untereinander darstellt (Interzellterm). Im Sinne des vorigen Kapitels berechnen wir $T_s[n_v]$ durch die Einführung von Einteilchenenergien ($\sum_{\text{valenz}} \varepsilon_i = \sum_m \int^{E_F} dE E n_V^m(E)$, $n_V^m(E)$ lokale Zustandsdichte der Valenzelektronen in Zelle m)

$$(6.26) \quad T_s[n_v] = \sum_m \int^{E_F} dE E n_V^m(E) - \sum_m \int_{V_Z} d\mathbf{r} n_V^m(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}^m(\mathbf{r})$$

wo V_{eff}^m das effektive Potential in Zelle m ist, mit dem die lokale Zustands- und Ladungsdichte $n_V^m(E)$ bzw. $n_V^m(\mathbf{r})$ berechnet wird. Wir erhalten so wieder die Aufteilung (6.15) in Einteilchenenergien $E_{sp}[n, V]$ und Doppelzählterm $E_{dc}[n, V]$.

Im Fall des idealen Kristalls (die betreffenden Größen werden mit Kopfindex o bezeichnet) liefert jede Zelle den gleichen Beitrag $\bar{E}$ zur Gesamtenergie. Wir benutzen für das effektive Potential $\bar{V}_{\text{eff}}$ einen Ansatz in Muffin-tin Form (über die Bestimmung von $\bar{V}_{\text{eff}}$ siehe Kap. 6.4) und berechnen Ladungs- und Zustandsdichten nach (2.31, 32) in der Wigner-Seitz-Kugel Näherung. Wegen der sphärischen

Symmetrie der Ladungsverteilung und der Ladungsneutralität jeder Zelle verschwinden alle Interzellterme, und wir erhalten für die Energie $\overset{\circ}{E}$ pro Zelle:

$$\overset{\circ}{E} = E_C + \int_{\overset{\circ}{E}_C}^{\overset{\circ}{E}_F} dE E \overset{\circ}{n}_V(E) - \int_0^{R_{mt}} dr 4\pi r^2 \overset{\circ}{n}_V(r) \overset{\circ}{V}_{eff}(r) + \frac{1}{2} \int_{ws} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{(2\overset{\circ}{n}_C(r) + \overset{\circ}{n}_V(r)) \overset{\circ}{n}_V(r')}{|\underline{r} - \underline{r}'|}$$

(6.27)

$$-Z \int_0^{R_{ws}} dr 4\pi r \overset{\circ}{n}_V(r) + \int_0^{R_{ws}} dr 4\pi r^2 \{ \overset{\circ}{n}(r) \epsilon_{xc}(\overset{\circ}{n}(r)) - \overset{\circ}{n}_C(r) \epsilon_{xc}(\overset{\circ}{n}_C(r)) \}$$

Die Auswertung des Coulombintegrals führt auf ein einfach zu berechnendes zweidimensionales Integral (vgl. Anhang AII). Die Lösungswärme eines Punktdefekts enthält nach (6.4) $E_{AB}^F = \Delta E_{AB}^{AB} - E^B + E^A$ die Energien E^A , E^B pro Zelle der beteiligten idealen Metalle, die natürlich alle auf dieselbe Referenzenergie bezogen sein müssen. Als eine Bezugsgröße, die in allen Systemen gleich ist, bietet sich der Nullpunkt des elektrostatischen Potentials an, der in der Schreibweise (6.25) der Coulombterme bereits implizit verwendet wird; auch die Austausch- und Korrelationsenergiedichte ϵ_{xc} bezieht sich in (2.8) und (2.15) auf diese Nullenergie. Das Potential hingegen wird in Muffin-tin Näherung (2.22) von dem Muffin-tin Nullpunkt aus gezählt, der unterhalb des elektrostatischen Nullniveaus liegt. Bei der Lösung der Schrödingergleichung (6.12b) bewirkt aber eine Verschiebung des Potentials um einen beliebige Konstante C nur eine Verschiebung der Einteilchenenergien um dieselbe Konstante (mit partieller Integration:)

$$\sum_i (\epsilon_i + C) \equiv \int_{\overset{\circ}{E}_C}^{\overset{\circ}{E}_F} dE (E+C) n(E) = (\overset{\circ}{E}_F + C) N(\overset{\circ}{E}_F) - \int_{\overset{\circ}{E}_C}^{\overset{\circ}{E}_F} dE N(E)$$

Durch Subtraktion der betreffenden Terme bei der Berechnung der kinetischen Energie fällt der Beitrag mit der Konstanten dann fort:

$$(6.28) \quad \overset{\circ}{t} = \overset{\circ}{E}_F \overset{\circ}{N}_V(\overset{\circ}{E}_F) - \int_0^{R_{mt}} dr 4\pi r^2 \overset{\circ}{n}_V(r) \overset{\circ}{V}_{eff}(r) + C \{ \overset{\circ}{N}_V(\overset{\circ}{E}_F) - \int_0^{R_{ws}} dr 4\pi r^2 \overset{\circ}{n}_V(r) \},$$

da die Integration über Zustands- und Ladungsdichte die gleiche Ladung in der Zelle ergeben muß.

Gl. (6.25) beschreibt die Energie für den allgemeinen Fall eines defekten Kristalls; besteht speziell die Störung in einem einzelnen

Punktdefekt, so ist die Rumpf- bzw. Ionenladung nur am Defektort von der des idealen Kristalls verschieden ($n_I^m = (n_I - \dot{n}_I) \delta_{m0} + \dot{n}_I$, n_c^m analog; Größen des defekten Kristalls tragen keinen Index $\Delta n_V = n_V - \dot{n}_V$, etc.), und man erhält für die Energiedifferenz $\Delta E (\equiv E^{AB})$ zwischen defektem und idealem Kristall:

$$(6.29) \quad \Delta E = E[n] - E[\dot{n}]$$

$$\begin{aligned} &= \Delta E_c + T_s[n_V] - T_s[\dot{n}_V] + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \int_V d\underline{r} d\underline{r}' \frac{(2\dot{n}_{sc}(\underline{r}) + \Delta n_{sc}^m(\underline{r})) \Delta n_{sc}^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' + \underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_m \int_V d\underline{r} d\underline{r}' \frac{(\Delta n_V^m(\underline{r}) - 2\dot{n}_{sc}(\underline{r})) \Delta n_V^m(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \int_V d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_V(\underline{r}) \Delta n_I(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \\ &+ \sum_m \int_V d\underline{r} \{ n^m(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n^m(\underline{r}) - \dot{n}(\underline{r})) \epsilon_{xc}(\dot{n}(\underline{r})) \} \\ &- \int_V d\underline{r} \{ n_c(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n_c(\underline{r}) - \dot{n}_c(\underline{r})) \epsilon_{xc}(\dot{n}_c(\underline{r})) \} \end{aligned}$$

In frozen-core Näherung ist der Beitrag E_c der Rumpfergien derselbe wie bei der Differenz der entsprechenden Idealkristalle (6.27), so daß in der Bildungsenergie die Rumpfterme identisch fortfallen. Die Einzelplatznäherung für den Defekt $\Delta V_{eff}^m = \Delta V_{eff} \delta_{m,0}$ bringt die kinetische Energie (6.26) auf die Form

$$(6.30) \quad \Delta T_V = T_s[n_V] - T_s[\dot{n}_V] \\ = \int_{E_F}^{\infty} dE E \Delta N_V(E) - \sum_m \int_V d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \dot{V}_{eff}(\underline{r}) - \int_V d\underline{r} n_V(\underline{r}) \Delta V_{eff}(\underline{r})$$

Aufgrund der Lloyd'schen Formel (2.35) kann man $\Delta N_V(E)$ und somit die Änderung der Einteilchenenergien im gesamten defekten Kristall bestimmen. Mit der gleichen Argumentation wie beim Idealkristall darf auch hier das Potential $\dot{V}_{eff}(\underline{r})$ eine beliebige additive Konstante enthalten, solange nur die Summation der Differenzladungen über sämtliche Zellen des defekten Kristalls denselben Wert wie die integrierte Zustandsdichte liefert: $\Delta N_V(E_F) = \sum_m \int_V d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r})$. In praktischen Rechnungen muß man jedoch die Summation bei einer endlichen Anzahl m_{max} von Zellen abschneiden (wir berücksichtigen bei unseren Rechnungen vier nächste Nachbarschalen), so daß die kinetische Energie von der betreffenden Konstanten abhängig wird. Dieser

Vorgang der Abschneidung soll im folgenden näher begründet werden, wobei wir bestrebt sind, die Vorteile auszunutzen, welche die Lloyd'sche Formel durch die vollständige Aufsummierung der Einzelchenenergieänderungen bietet. Dazu führen wir auf den elektrostatischen Nullpunkt (Vakuumniveau) bezogene Größen ein: $\tilde{E}_F = E_F - C$, $\tilde{V}_{\text{eff}} = \overset{\circ}{V}_{\text{eff}} - C$; C ist also die Differenz zwischen dem Vakuumniveau und dem Nullpunkt des effektiven Potentials $\overset{\circ}{V}_{\text{eff}}$ (z.B. Muffin-tin Nullpunkt). Dann folgt für die ersten beiden Terme der kinetischen Energie (6.30) (der Beitrag mit ΔV_{eff} wird nicht weiter betrachtet, da er die Konstante C nicht enthält):

$$(6.31) \quad E_F \Delta N_V(E_F) - \int_{\tilde{E}_F}^{\tilde{E}_F} dE \Delta N_V(E) - \sum_{m \neq 0} \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \overset{\circ}{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

$$= C \{ \Delta N_V(E_F) - \sum_{m \neq 0} \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \} + \tilde{E}_F \Delta N_V(E_F)$$

$$- \int_{\tilde{E}_F}^{\tilde{E}_F} dE \Delta N_V(E) - \sum_{m \neq 0} \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

Nun sieht man an der Definition (2.9) des effektiven Potentials, daß sich in der Schale $m \neq 0$ ($\Delta n_{\text{sc}}^m = -\Delta n_V^m$, $m \neq 0$) die Beiträge

$$- \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

und

$$(6.32) \quad \sum_{m'; m' \neq m} - \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \overset{\circ}{n}_{\text{sc}}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' + \underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} - \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \overset{\circ}{n}_{\text{sc}}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|}$$

$$+ \int_{V_Z} d\underline{r} \{ n^m(\underline{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n^m(\underline{r})) - \overset{\circ}{n}(\underline{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\overset{\circ}{n}(\underline{r})) \}$$

weitgehend kompensieren. Die Aufhebung erfolgt exakt, falls $\tilde{V}_{\text{eff}}$ das vollselbstkonsistente Potential des idealen Kristalls ist und im Austausch-Korrelations-Term $n^m = \overset{\circ}{n} + \Delta n^m$ linear in Δn^m entwickelt werden darf. Da aber das Potential Muffin-tin Form hat und die Ladungsdichten in Wigner-Seitz-Kugel Näherung behandelt werden, geschieht die Kürzung nur teilweise. Die Restbeträge sind jedoch sehr klein, wie in Kap.(6.4) anhand numerischer Ergebnisse belegt wird.

Daher kann man in guter Näherung die Summation im Doppelzählterm hinter der vierten Schale abbrechen; im ersten Beitrag von (6.31), der die Konstante C enthält, denkt man sich hingegen die Summe über alle Schalen ausgeführt, so daß dieser Term identisch fortfällt $\sum_m \int_{V_Z} \Delta n_V^m(\underline{r}) d\underline{r} = \Delta N(E_F)$. Dann lautet die kinetische Energie:

$$(6.33) \quad \Delta T_V = \tilde{E}_F \Delta N(E_F) - \int_{E_F}^E dE \Delta N_V(E) - \sum_{m=0}^{m_{\max}} \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \tilde{V}_{\text{eff}}(\underline{r})$$

$$\int_{V_Z} d\underline{r} n_V(\underline{r}) \Delta V_{\text{eff}}(\underline{r})$$

Auf der Grundlage von (6.29) in Verbindung mit (6.33) berechnen wir die Energiedifferenz $\Delta E (\equiv \Delta E_{AB}^{AB})$ (vgl. (6.4)) zwischen defektem und idealem Kristall und verwenden dabei als Näherungen die Muffintin Form für die Potentiale, eine kugelsymmetrische Gestalt der Ladungsdichten $\dot{n}$ und n in der idealen bzw. Defekt-Wigner-Seitz Kugel, und an den Nachbarkugeln eine Drehimpulsentwicklung $\Delta n_V^m(\underline{r}) = \sum_L \Delta n_V^m(\underline{r}) Y_L(\underline{r})$ (vgl. (5.8)) mit $l \leq 2$ für die Differenzladungsdichten. Die letztere Näherung entspricht der Berücksichtigung von Multipolanteilen bei der Coulombwechselwirkung in der Energiedifferenz (6.29). Die Auswertung der Integrale und die numerische Formel zur Berechnung der Energiedifferenz finden sich in Anhang AII.

Abschließend sei noch ein praktisches Problem erwähnt, das bei der frozen-core Näherung auftritt: die Kürzung der Rumpfbeiträge in der Bildungsenergie (6.4) $E_{AB}^F = \Delta E_{AB}^{AB} - E^B + E^A$ ist nur möglich, wenn die jeweiligen Rumpfladungsdichten im defekten Kristall $\underline{AB}$ und den idealen Kristallen A und B identisch sind. Diese Forderung führt zu Schwierigkeiten, da in unserem Modell dem Defekt B der Muffintin-Radius des Wirtsmetalls A aufgezwungen wird. Um die Aufhebung der Rumpfbeiträge konsistent durchführen zu können, muß man den idealen Kristall des Defektelements zunächst durch elastische Deformation (ohne frozen-core-Näherung) unter Aufwendung der Energie ΔE_{def}^B pro Zelle auf die Gitterkonstante des Wirtsmetalls A deformieren. Die Bildungsenergie des Defektes lautet dann

$$(6.34) \quad E_{\underline{AB}}^F = \Delta E_{\underline{AB}} - E^{B^*} + E^A + \Delta E_{\text{def}}^B; \quad E^B = E^{B^*} - \Delta E_{\text{def}}^B$$

wobei nun die Systeme $\underline{AB}$, A und B^* alle dieselbe Gitterkonstante von A besitzen.

Bevor wir zu den Ergebnissen unserer Rechnungen kommen, sei noch die wesentlich einfachere aber ungenauere Methode vorgestellt, das Hellmann-Feynman-Theorem zur Berechnung von Energiedifferenzen zu benutzen.

6.4 Energiedifferenzen mittels des Hellmann-Feynman -Theorems

Das Hellmann-Feynman-Theorem behandelt den Fall, daß der Hamiltonoperator und damit die Gesamtenergie eines Systems von einem äußeren Parameter λ abhängig ist

$$(6.35) \quad E_\lambda = \langle \psi_\lambda | H_\lambda | \psi_\lambda \rangle$$

Wegen der Normierung der Wellenfunktionen ψ_λ ist dann $\partial/\partial\lambda \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 0$ und die Ableitung der Gesamtenergie nach dem Parameter λ durch den Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators gegeben: (Hellmann-Feynman-Theorem)

$$(6.36) \quad \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \rangle$$

Diese Aussage läßt sich analog in der Dichtefunktionaltheorie formulieren: Wenn ein äußerer Parameter λ den Grundzustand eines Systems mit N_λ Teilchen eindeutig charakterisiert, dann ist das Energiefunktional implizit und explizit von λ abhängig:

$$(6.37) \quad E_\lambda = E[n_\lambda; \lambda]$$

Nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn (Kap. 2.1) ist $E[n_\lambda; \lambda]$ stationär bezüglich Variationen δn_λ um die korrekte Grundzustandsdichte n_λ° unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung ($\int d\underline{r} \delta n_\lambda(\underline{r}) = 0$, Lagrangemultiplikator μ_λ)

$$(6.38) \quad \frac{\delta E}{\delta n_\lambda(\underline{r})} [n_\lambda^\circ, \lambda] = \mu_\lambda$$

Daher ergibt sich für die Änderung der Grundzustandsenergie mit λ :

$$(6.39) \quad \begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{\partial E}{\partial \lambda} [n_\lambda^\circ; \lambda] + \int d\underline{r} \frac{\delta E}{\delta n_\lambda(\underline{r})} [n_\lambda^\circ; \lambda] \frac{\partial}{\partial \lambda} n_\lambda^\circ(\underline{r}) \\ &= \frac{\partial E}{\partial \lambda} [n_\lambda^\circ; \lambda] + \mu_\lambda \frac{\partial N_\lambda}{\partial \lambda} \end{aligned}$$

Bei der Anwendung auf das Fremdatomproblem identifizieren wir den Parameter λ mit der Kernladungszahl Z des Defektes, die wir kontinuierlich variieren zwischen $Z=Z^A$, der Kernladung des Wirtsgitters, und $Z=Z^B$, der Kernladung des B-Defektes. Für die partielle

Ableitung $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ erhält man dann:

$$(6.40) \quad \frac{\partial E\{n_z, Z\}}{\partial Z} = + Z^A \sum_{m \neq 0} \frac{1}{|R^m|} - \int d\underline{r} \frac{n_z(\underline{r})}{r} = V_C(O; Z)$$

Dabei ist $V_C(O; Z)$ das Coulombpotential am Ort $R^m=0$ des Fremdatoms, das durch alle anderen Kerne $R^m \neq 0$ und alle Elektronen erzeugt wird, deren Dichte $n_z(\underline{r})$ parametermäßig von der Kernladungszahl Z abhängt.

Damit ist die gesamte Änderung $\frac{dE}{dZ}$ gegeben durch

$$(6.41) \quad \frac{dE}{dZ} = E_F^A + V_C(O; Z)$$

da die Fermienergie $\mu = E_F^A$ durch einen einzigen Defekt nicht geändert wird. Dieses Ergebnis ist sehr anschaulich zu interpretieren: $V_C(O; Z)dZ$ ist Arbeit, die man gegen das Coulombpotential der Kerne und Elektronen leisten muß, wenn man die Kernladung des Defektes um dZ ändert; $E_F^A dZ$ ist die Energie, die man aufbringen muß bzw. gewinnt, wenn man, zur Wiederherstellung der Neutralität, dZ Elektronen dem System hinzufügt.

Die Energiedifferenz ΔE_{AB} zwischen einem A-Kristall mit einem B-Defekt und einem reinen A-Kristall erhält man durch Integration über alle intermediären Kernladungen Z des Fremdatoms

$$(6.42) \quad \begin{aligned} \Delta E_{AB} &= \int_{Z_A}^{Z_B} dZ \frac{dE}{dZ} = E_F^A \cdot \Delta Z + \int_{Z_A}^{Z_B} dZ V_C(O, Z) \\ &= (E_F^A + V_C(O, Z_A)) \Delta Z - \int_{Z_A}^{Z_B} dZ \int d\underline{r} \frac{\Delta n_z(\underline{r})}{r} \end{aligned}$$

Der Term $V_C(O; Z^A) \Delta Z$ stellt im obigen Sinne den Arbeitsaufwand dar, der mit der Änderung der Kernladung am Defektort gegen das feste Potential des Idealkristalls verbunden ist. Da die Kernladungsänderung gleichzeitig eine Änderung der Elektronenverteilung induziert, ergibt sich zusätzlich eine Art Relaxationsenergie, welche im letzten Beitrag berücksichtigt wird.

Analog kann man auch die Energiedifferenz pro Zelle zwischen einem idealen Kristall A (Kernladung Z^A) und dem idealen Kristall des B Elements (Kernladung Z^B) berechnen, indem man alle Kernladungen Z' kontinuierlich von Z^A bis Z^B variiert. Dabei lassen wir zur Vereinfachung die Gitterkonstante unverändert, so daß wir einen zusätzlichen Term zur Beschreibung der elastischen Deformationsenergie berücksichtigen müssen (s. Kap. 6.3). Die Fermienergie wird dann natürlich von dem Parameter Kernladungszahl abhängig: $E_F(Z)$. Die Energiedifferenz pro Zelle lautet:

$$\begin{aligned}
 (6.43) \quad E_B - E_A &= \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' E_F(Z') + \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' \left\{ - \int d\underline{r} \frac{n_{Z'}(\underline{r})}{r} + \sum_{\underline{R}} \frac{1}{m} \right\} \\
 &= \int_{Z^A}^{Z^B} \{ dZ' E_F(Z') + \dot{V}_C(O, Z') \}
 \end{aligned}$$

Bei Wigner-Seitz-Kugel Näherung und kugelsymmetrischen Ladungsdichten n^A, n^B heben sich im Coulombpotential des idealen Kristalls das Potential der Ionen und das der Elektronverteilung außerhalb der Ursprungszelle wegen der Ladungsneutralität fort, und man erhält aus (6.41, 42) für die Bildungsenergie E^F

$$\begin{aligned}
 (6.44) \quad E^F &= \Delta E^{AB} - E^B + E^A \\
 &= \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' \{ (E_F^A - E_F(Z')) + V_C(O, Z') - \dot{V}_C(O, Z') \} \\
 &= \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' \{ (E_F^A - E_F(Z')) - \int_{WS} d\underline{r} \frac{n_{Z'}(\underline{r}) - \dot{n}_{Z'}(\underline{r})}{r} \\
 &\quad - \sum_{\underline{R}} \int_{WS} d\underline{r} \frac{\Delta n_{Z'}^m(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} \}
 \end{aligned}$$

Das Bemerkenswerte an diesem Ausdruck im Vergleich mit der Energiedifferenz (6.29) im Dichtefunktionalformalismus ist die Tatsache, daß nur die Dichten und die Fermienergien benötigt werden, während Einteilchenenergien und Austausch- und Korrelationsbeiträge etc. nicht mehr auftauchen. Auf der anderen Seite erfordert (6.44) allerdings die Berechnung von Zuständen zu intermediären Kernladungszahlen Z' .

Falls die Differenzladung ΔZ des Defekts klein ist (z.B. Ni in Cu, $\Delta Z = -1$), stellt die Z' -Integration kein Problem dar, da man dann das Integral (6.44) durch die Werte des Integranden an den Eckpunkten gut approximieren kann, z.B.

$$(6.45) \quad E^F = \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' \{ E_F^A - E_F(Z') + V_C(O, Z') - \overset{\circ}{V}_C(O; Z') \} \\ \sim \frac{1}{2} \{ (E_F^A - E_F^B) + V_C(O, Z^B) - \overset{\circ}{V}_C(O, Z^B) \} (Z^B - Z^A)$$

Da der Integrand in (6.45) an der unteren Grenze verschwindet, ist der gewonnene Ausdruck für $E^F \sim (Z^B - Z^A)^2$. Das zeigt, daß ein wesentliches Problem bei der Berechnung von Bildungsenergien, nämlich die numerische Subtraktion großer Energiebeträge, in diesem Fall (6.44,45) bereits analytisch vorgenommen worden ist.

Diesen ganzen Vorteilen der Hellmann-Feynman Formel (6.44,45) steht auf der anderen Seite der Verlust der Extremaleigenschaften der Bildungsenergie gegenüber, so daß in Einzelplatznäherung keine guten Ergebnisse erwartet werden können.

Bei Verwendung der frozen-core Näherung werden die Formeln (6.44,45) etwas komplizierter, da die Gesamtenergie in diesem Fall sowohl von den Kernladungen $\{Z^m\}$ als auch von den Rumpfladungsdichten $\{n_C^{Z^m}\}$ parametermäßig abhängt und die Rumpfdichten selbst als Funktion von Z betrachtet werden: $E_Z = E[n_V; \{n_C^{Z^m}\}; \{Z^m\}]$.

Von der Energie in frozen-core Näherung (6.25) ausgehend erhält man analog zur obigen Rechnung folgenden Ausdruck für die Bildungsenergie eines Punktdefektes

$$(6.46) \quad E^F = E_F^A \Delta Z - \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' E_F(Z') + \\ + \int_{Z^A}^{Z^B} dZ' \left\{ - \int_{WS} d\underline{r} \frac{n_V^{Z'}(\underline{r}) - \dot{n}_V^{Z'}(\underline{r})}{r} - \sum_{m \neq O} \int_{WS} d\underline{r} \frac{\Delta n_V^{Z'm}(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{R}^m|} \right. \\ \left. + \int_{WS} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{(n_V^{Z'}(\underline{r}) - \dot{n}_V^{Z'}(\underline{r})) \frac{\partial}{\partial Z} \dot{n}_C^{Z'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m \neq 0} \int_{WS} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_v^{Z'm}(\underline{r}) \frac{\partial}{\partial Z'} \dot{n}_c^{Z'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' + \underline{R}^m|} \\
& + \int_{WS} d\underline{r} \frac{\partial}{\partial Z'} \{n_{Z'} \epsilon_{xc}(n_{Z'}) - \dot{n}_{Z'} \epsilon_{xc}(\dot{n}_{Z'})\}
\end{aligned}$$

Dabei beziehen sich alle Ableitungen $\partial/\partial Z'$ - insbesondere auch im Austausch- und Korrelationsterm - auf die parametermäßige Abhängigkeit der Rumpfladungsdichte von Z' . Bei der Auswertung von (6.46) konnten wir keine verwendbaren Resultate für die Bildungsenergie erzielen, da der Fehler in den Dichten infolge der Einzelplatznäherung linear eingeht (s.o.). Immerhin zeigen die Rechnungen jedoch, daß der Integrand in guter Näherung linear von der Kernladungsdifferenz abhängt, so daß die einfache Form (6.45) gerechtfertigt erscheint.

6.5 Ergebnisse und mögliche Verbesserungen

Wir haben mit den in Kap. 6.3 bzw. Anhang A III hergeleiteten Gleichungen die Bildungsenergie der Leerstelle in Cu berechnet sowie von Al und den 3d Fremdatomen V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni in Cu. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Resultaten /26, 27, 28, 30/ und den Werten der halbempirischen Miedema-Theorie /29/ verglichen. Zuverlässige experimentelle Ergebnisse basieren auf den kalorimetrischen Standardverfahren /26, 27/; eine neuere, allerdings nicht so genaue Methode nutzt einen Zusammenhang aus zwischen der Rumpfbindungsenergie eines Defektes in einer Legierung und seiner Lösungswärme /28/. Die Verschiebungen der Rumpfniveaus kann man mittels Photoelektronenspektroskopie analysieren und rückschließend die Bildungsenergie des Defektes bestimmen. Die Bildungsenergie der Leerstelle in Cu ist aus Positronenvernichtungsexperimenten /30/ und Messungen des elektrischen Widerstandes /31/ bekannt. Miedema et al. /29/ haben ein semiempirisches Schema zur Berechnung der Bildungsenthalpie von Legierungen entwickelt, das für zahlreiche Anwendungen die experimentellen Werte gut reproduzieren kann. Dabei gehen (teils experimentell, teils in Modellrechnungen bestimmte) Größen der idealen Komponenten der Legierung parametermäßig in einen positiven und einen negativen Beitrag zur Enthalpiedifferenz ΔH ein.

Aufbau unserer Rechnungen

Unsere Rechnungen zur Bildungsenergie von Punktdefekten (vgl. 6.34) $E_{AB} = \Delta E_{AB} - E^B + E^A + \Delta E_{def}^B$ umfassen mehrere Abschnitte, in denen Energien des idealen Kristalls ($E^A, E^B, \Delta E_{def}^B$) und Energien des defekten Kristalls ΔE_{AB} bestimmt werden. Dabei ist wegen der numerischen Differenzbildung zu beachten, daß in allen Abschnitten physikalische Näherungen und numerische Verfahren konsistent gleich gehandhabt werden.

Den Rechnungen liegt im einzelnen folgendes Schema zugrunde:

Idealkristall

Zunächst wird die Bandstruktur des idealen Kristalls (der Wirts- und Defektelemente) mit der KKR-Methode aus einem selbstkonsistenten

Muffin-tin-Potential berechnet. Da wir wegen der frozen-core-Näherung auch die zugehörigen selbstkonsistenten Rumpfladungsdichten benötigen und weiterhin allen Idealkristallen die Gitterkonstante des Wirtsmetalls Cu unterlegen, können wir nicht auf die Ergebnisse von Moruzzi et al. /23/ zurückgreifen. Wir bestimmen vielmehr die Rumpf- und Gesamtladungsdichte des Idealkristalls selbstkonsistent auf der Grundlage einer Augmented-spherical-wave-Rechnung (ASW) /32/ und bringen das resultierende effektive Potential auf Muffin-tin-Form. Aus dem Vergleich mit einer ebensolchen Rechnung für die Gleichgewichtsgitterstruktur und für die entsprechende Gitterkonstante wird die elastische Deformationsenergie ΔE_{def}^B bestimmt; in diese beiden Rechnungen zum Idealkristall Problem geht die frozen-core-Näherung nicht ein. Aufbauend auf der Bandstruktur des Idealkristalls berechnen wir, wie in Kap. 3 beschrieben, die Green'sche Funktion und daraus die Zustands- und Ladungsdichte der Valenzelektronen. Unter Ersetzung der Wigner-Seitz Zellen des Kristalls durch ladungsneutrale Wigner-Seitz-Kugeln erhält man aus (6.27) die Energie pro Zelle für den Idealkristall. Tabelle 4 listet die "Valenzenergien" $E_{\text{val}}^{B*} = E^B - E_C^{B*}$ sowie die Deformationsenergien ΔE_{def}^B für die betrachteten Elemente auf. Die Werte ΔE_{def}^B der Ferromagnetika Fe, Co und Ni enthalten über die elastische Energie hinaus die Energiedifferenz zwischen dem paramagnetischen Zustand (mit Cu Gitterkonstante) und dem ferromagnetischen Grundzustand, da die Idealkristallenergien E_{val}^{B*} der Einfachheit halber für den paramagnetischen Fall berechnet werden. Dabei wurde der Grundzustand von Fe selbstkonsistent ferromagnetisch berechnet, während in den Werten für Ni und Co die Spinpolarisierungsenergien 0.082 eV/Atom bzw. 0.109 eV/Atom nach Moruzzi et al. /23/ aufgenommen sind.

Defekter Kristall

Zur Berechnung der Ladungs- und Zustandsdichten des defekten Kristalls werden aus den Green'schen Funktionen des idealen Cu in Einzelplatznäherung die Green'schen Funktionen des Defektkristalls und das Defektpotential, wie in Kap. 2.2 beschrieben, selbstkonsistent bestimmt. Aus diesem Potential bzw. den zugehörigen Streumatrizen berechnen wir dann mit der strukturellen Green'schen Funktion $\hat{G}_{LL}^{(m)}$ von Cu die Ladungsdichten in den vier nächsten Nach-

barzellen (110), (200), (210) und (220) gemäß (2.31).

Tabelle 4

(Beschreibung im Text)

Element B	Gleichgewichtsstruktur	$\frac{\Delta E_{\text{def}}^B}{\text{eV}}$	$\frac{E_{\text{val}}^{B*}}{\text{eV}}$
Cu	fcc	0	-1404.789
Ni	fcc	0.145	-1091.357
Co	fcc ⁺	0.256	- 826.230
Fe	bcc	0.136	- 606.737
Mn	fcc ⁺	0.078	- 428.985
Cr	bcc	0.420	- 288.916
V	bcc	0.510	- 182.281
Al	fcc	0.544	- 57.640

⁺ Co hat hcp Struktur, die oberhalb 400 K in fcc übergeht, Mn ist komplex kubisch; der Einfachheit halber wurde in beiden Fällen fcc Struktur zugrundegelegt, da strukturelle Energiedifferenzen extrem klein sind [33], typisch etwa 0.01 eV pro Zelle.

Die Änderung der Einteilchenenergien im gesamten defekten Kristall erhält man bereits ohne Kenntnis von nicht-diagonalen Greenfunktions-elementen nach (6.22) aus der Lloyd'schen Formel (2.35); man verfügt somit über alle Eingabegrößen, um über (6.29) bzw. (A.23) die Energiedifferenz im defekten Kristall im Rahmen der diskutierten Näherungen anzugeben.

Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind in Tabelle 5 dargestellt; neben der Energiedifferenz $\Delta E_{\text{val}} = \Delta E - \Delta E_{\text{c}}$ im defekten Kristall stehen die Resultate für die Bildungsenergie (berechnet nach (6.34) und Tabelle 4) sowie zum Vergleich experimentell gemessene Werte $H_{\text{exp}}^{\text{F}}$ und Ergebnisse $H_{\text{Mied}}^{\text{F}}$ der halb-empirischen Miedema-Theorie. In

Tabelle 5

Beschreibung siehe Text

+ Ref. /26/ +++ Ref. /28/ x Ref./30/ xx Ref. /31/
 ++ Ref. /27/ $\frac{\Delta V}{V_Z}$ Werte nach /33/, * nach /35/

Fremdatom in Cu	$\frac{\Delta E_{val}}{eV}$	$\frac{E^F}{eV}$	$\frac{H_{exp}^F}{eV}$	$\frac{H_{Mied}^F}{eV}$	$\frac{\Delta V}{V_Z}$
Ni	313.655	0.368	$0.03^+; 0.06^{++}; 0.11^{+++}$	0.27	-0.085
Co	579.265	0.962	0.35^+	0.36	-0.038
Fe (unmagn.)	799.343	1.427			
Fe (magn.)	798.848	0.932	0.40^+	0.62	0.046
Mn (unmagn.)	977.699	1.973			
Mn (magn.)	976.995	1.268	0.1^+	0.15	0.34
Cr (unmagn.)	1117.678	2.225			
Cr (magn.)	1117.271	1.818	0.45^{++}	0.54	0.20
V (unmagn.)	1224.147	2.149			
V (magn.)	1224.066	2.068	0.52^{++}	0.17	
Al	1346.649	0.044	-0.37^+	-0.39	0.20
Leerstelle	1407.223	2.434	$1.29^x; 1.27^{xx}$	-	0.35^*

der letzten Spalte ist die Volumenaufweitung $\Delta V/V_z$ des Gitters durch den Defekt nach /34,35/ angegeben, die ein Kriterium für die Vernachlässigbarkeit von Gitterverschiebungen in unserem Modell darstellt. Die numerische Genauigkeit bei allen so berechneten Energiewerten beträgt etwa 0.01 eV in dem Sinne, daß sich die Ergebnisse um weniger als ca. 0.01 eV ändern, wenn die Stützstellenzahl bei der Energieintegration erhöht wird oder ein Defektpotential mit schlechterer Konvergenzqualität (bezüglich der Selbstkonsistenz) benutzt wird.

"Lokalisierung" der Bildungsenergie

Bevor Tabelle 5 genauer diskutiert wird, erläutern wir zunächst die einzelnen Beiträge zur Bildungsenergie, insbesondere die Bedeutung der nächsten Nachbarn. Wir spalten dazu die Valenzenergien des idealen Kristalls (6.27) und des defekten Kristalls (6.29) in Einteilchen- und Doppelzählterm auf, ohne dabei den Beitrag $\int d\mathbf{r} n_c \epsilon_{xc}(n_c)$ zu berücksichtigen, der eine Folge der frozen-core Näherung ist und in dem Ausdruck (6.4) für die Bildungsenergie identisch fortfällt. Als Beispiel seien Co in Cu und die Leerstelle in Cu betrachtet. Für die idealen Kristalle Cu und Co erhalten wir die Werte in Tabelle 6 (alle Energien sind auf das Vakuum bezogen, $E_{val} = E_{sp} + E_{dc}$):

Tabelle 6

	E_{sp}	E_{dc}	$E_{val} = E_{sp} + E_{dc}$
Cu	-47.213 eV	-2772.279 eV	-2819.492 eV
Co	-37.946 eV	-2094.205 eV	-2132.151 eV

Im defekten Kristall sind nach den Ausführungen bei Gl. (6.32) innerhalb des Doppelzählterms in den Beiträgen der Defektnachbarn umfangreiche Kürzungen zu erwarten. Zur besseren Beschreibung des Sachverhalts formen wir Gl. (6.29) so um, daß die Aufhebung der entsprechenden Terme offensichtlich wird. (Die Fermienergie E^F und das Potential $\hat{V}_{eff}$ seien dabei auf das Vakuum bezogen).

$$(6.47) \quad \Delta E = \Delta E_{sp} + \Delta E_{dc} - \int_{V_Z} d\underline{r} [n_c(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(n_c(\underline{r})) - \dot{n}_c(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(\dot{n}_c(\underline{r}))]$$

$$\Delta E_{sp} = E_F \Delta Z - \int^{E_F} dE \Delta N_V(E) \quad (\text{vgl. 6.13})$$

$$\Delta E_{dc} = \sum_{m=0}^{m_{\max}} (I_1^m + I_2^m)$$

am Defektort:

$$\begin{aligned} I_1^0 &= - \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V(\underline{r}) \dot{V}_{\text{eff}}(\underline{r}) - \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V(\underline{r}) \dot{n}_{sc}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|} \\ &\quad - \int_{V_Z} d\underline{r} n_V(\underline{r}) \Delta V_{\text{eff}}(\underline{r}) - \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_V(\underline{r}) \Delta n_{sc}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \\ &\quad + \int_{V_Z} d\underline{r} [n(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(n(\underline{r})) - \dot{n}(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(\dot{n}(\underline{r}))] \\ I_2^0 &= - \frac{1}{2} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_V(\underline{r}) n_V(\underline{r}') - \dot{n}_V(\underline{r}) \dot{n}_V(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \end{aligned}$$

an den nächsten Nachbarn:

$$\begin{aligned} I_1^m &= - \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \dot{V}_{\text{eff}}(\underline{r}) - \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \dot{n}_{sc}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m-\underline{R}^{m'}|} \\ &\quad + \int_{V_Z} d\underline{r} [n^m(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(n^m(\underline{r})) - \dot{n}(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(\dot{n}(\underline{r}))] \\ I_2^m &= \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_{sc}^m(\underline{r}) \Delta n_{sc}^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m-\underline{R}^{m'}|} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \Delta n_V^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \\ &\quad + \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\dot{n}_{sc}(\underline{r}) \Delta n_I(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|} \end{aligned}$$

Auf grund der Definition (2.9) des effektiven Potentials kürzen sich die Coulombanteile in I_1^0 , I_1^m weitgehend fort; dies trifft bei den nächsten Nachbargrößen I_1^m auch für den Austausch- und Korrelationsanteil (xc) zu, da sich n^m nur wenig von $\dot{n}$ unterscheidet, und bei einer Potenzreihenentwicklung der Austausch- und Korrelations-

energie der führende lineare Term den xc-Beitrag des effektiven Potentials exakt kompensiert. Am Defektort jedoch sind n und $\dot{n}$ sehr unterschiedlich, so daß der xc-Anteil einen großen Beitrag zu I_1^0 liefern wird.

Die restlichen Terme I_2^0 , I_2^m enthalten die Wechselwirkung der Störladung mit sich selbst. Die Beiträge I_2^m umfassen Inter- und Intrazellterme und setzen sich wegen der Drehimpulsentwicklung von $n_v^m(\underline{r})$ ($m \neq 0$) aus der Wechselwirkung von Multipolen verschiedener Ordnung zusammen.

Tabelle 7

(Beschreibung im Text)

$$\Delta E_{sp}^{CuCo} = 23.126 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{sp}^{CuLS} = 51.921 \text{ eV}$$

$$\Delta E = \Delta E_{sp} + \Delta E_{dc}$$

E^F nach Tabelle 6

$$\Delta E_{def} \text{ nach Tabelle 4}$$

Schale		(000)	(110)	(200)	(210)	(220)	$\frac{\Delta E}{\text{eV}}$	$\frac{E^F}{\text{eV}}$
CuCo	$\frac{I_1^m}{\text{eV}}$	108.042	0.011	0.003	0.026	-0.011	688.047	0.962
	$\frac{I_2^m}{\text{eV}}$	556.665	0.166	-0.001	0.02	0.001		
	$\frac{I_1^m + I_2^m}{\text{eV}}$	664.707	0.177	0.002	0.046	-0.011		
Leer- stelle in Cu	$\frac{I_1^m}{\text{eV}}$	1381.157	0.010	-0.019	-0.025	0.013	2821.940	2.434
	$\frac{I_2^m}{\text{eV}}$	1391.072	-2.063	0.035	-0.161	-0.024		
	$\frac{I_1^m + I_2^m}{\text{eV}}$	2772.229	-2.054	0.016	-0.186	-0.011		

In Tabelle 7 werden die Größen I_1^m und I_2^m für den Defektplatz und die vier nächsten Nachbarschalen aufgeführt, außerdem die Einteilchen-

Energien ΔE_{sp} und die gesamte Energiedifferenz $\Delta E = \Delta E_{sp} + \Delta E_{dc}$ sowie die Bildungsenergie E^F , die aus den Werten der Idealkristalle nach Tabelle 6 und der Deformationsenergie ΔE_{def} (Tabelle 4) nach (6.34) berechnet wird.

Der weitaus größte Beitrag zur Energiedifferenz ΔE stammt von der Defektzelle selbst, wobei der Intrazellterm I_2^O gegenüber I_1^O bei Co in Cu überwiegt; bei der Leerstelle sind I_1^O und I_2^O von gleicher Größenordnung, da der Unterschied zwischen idealer und Defekt-Ladungsdichte hier extrem groß ist und sich daher die xc-Anteile kaum kompensieren (s.o.).

In den Nachbarschalen findet bei der Leerstelle wie bei Co in Cu innerhalb des Terms I_1^m erwartungsgemäß eine weitgehende Kürzung der Summanden gegeneinander statt, so daß $\sum_{m \neq O} I_1^m$ keinen nennenswerten Beitrag zur Bildungsenergie liefert. Anders dagegen die Inter- und Intrazell Terme I_2^m : bei Co liefern sie ca. 20% der Bildungsenergie, bei der Leerstelle sogar einen Betrag etwa der gleichen Größe wie die Bildungsenergie: diese wäre ohne die nächsten Nachbarbeiträge I_2^m doppelt so groß, ca. 4.7 eV, und damit noch weiter vom experimentellen Wert (1.29 eV) entfernt. In allen von uns berechneten Fällen kommt der Hauptbeitrag zu $\sum_{m \neq O} I_2^m$ bereits von der nächsten Nachbarschale und wird zu etwa 70-90% von Monopol-Monopol-Wechselwirkungen ($l=0$) getragen.

Die Ergebnisse von Tabelle 7 rechtfertigen die Abschneidung der Schalensummation im Doppelzählterm hinter dem vierten Nachbarn und unterstreichen gleichzeitig die herausragende Bedeutung der Einzelteilchenenergien bzw. deren exakter Aufsummierung durch die Lloyd'sche Formel: da die Inter- und Intrazellbeiträge $\sum_{m \neq O} I_2^m$ betragsmäßig weit größer sind als die Kürzungsterme $\sum_{m \neq O} I_1^m$, enthält der Doppelzählterm der Nachbarschalen die Störladung Δn_v in etwa nur quadratisch. Lineare Einflüsse sind in den Einzelteilchenenergien mit Hilfe der Lloyd'schen Formel über den gesamten Kristall aufsummiert.

Ergebnisse für die Bildungsenergie

Unsere Rechnungen zur Bildungsenergie von Punktdefekten (Tabelle 5) liefern durchgehend zu hohe Werte im Vergleich mit dem Experiment und den durchweg guten Vorhersagen der semi-empirischen Miedema Theorie; jedoch wird der Entwicklungstrend bei Ni, Co und Fe sowie für Mn, Cr, V und Al in Cu gut wiedergegeben, vor allem die vergleichbar große Bildungsenergie von Co und Fe. Der Wert für die Leerstelle in Cu (2.4 eV) liegt etwa 80% über dem experimentellen Resultat (1.3 eV) was nicht so schlecht ist angesichts der Tatsache, daß die Einzelplatznäherung in diesem Fall besonders fragwürdig ist (s.u.). Der Abfall der Bildungsenergie von Fe nach Mn hin wird jedoch nicht erkennbar. Allerdings bewirken die Defekte Mn, Cr und V sowie auch die Leerstelle eine starke Gitteraufweitung, die wir in unserem Modell fester Kernlagen an idealen Gitterplätzen durch einen zusätzlichen (negativen) Energiebeitrag infolge Gitterrelaxationen berücksichtigen müssen.

Die magnetischen Defekte Fe, Mn, Cr und V können ihre Bildungsenergie durch Spinpolarisierung deutlich absenken, am stärksten Mn (um 0.7 eV), das auch das größte magnetische Moment ($3.47 \mu_B$) besitzt (vgl. Tabelle 3); hingegen ist die Absenkung bei Fe (0.5 eV) ausgeprägter als bei Cr (0.4 eV), dessen Moment ($3.38 \mu_B$) das von Fe ($2.42 \mu_B$) übertrifft. Im Vergleich dazu ergibt die Idealkristallrechnung /23/ für ferromagnetisches Fe ein Moment pro Atom von $2.15 \mu_B$ und eine Spinpolarisierungsenergie von 0.26 eV/Atom . Dabei führt im Idealkristall die Spinaufspaltung zu einer anderen (größeren) Gleichgewichtsgitterkonstanten; in unserem Model werden jedoch keine Gitterrelaxationen miteinbezogen, so daß sich zu der magnetischen und unmagnetischen Rechnung für einen Defekt verschiedene Relaxationsenergien ergeben können.

Gitterrelaxation

Die Relaxationsenergie E_{rel} eines Defektes, der auf seine Nachbarn $\{\underline{R}^m\}$ Kanzakikräfte $\{\underline{K}^m\}$ ausübt, ist in der harmonischen Gittertheorie gegeben durch /36/

$$E_{\text{rel}} = - \frac{1}{2} \sum_{mn} K_i^m \overset{\circ}{G}_{ij}^{mn} K_j^n$$

Hierbei ist $\overset{\circ}{G}$ die statische Gitter-Greenfunktion des idealen Kristalls; die Kräfte $\{K^m\}$ sind proportional zur Volumenaufweitung $\Delta V/V_Z$ des Defekts. In einer realistischen gittertheoretischen Rechnung analog zu /36/ ergibt sich unter Vernachlässigung von Kopplungsänderungen durch den Defekt eine Relaxationsenergie von

$$E_{\text{rel}} = - 0.75 \text{ eV} \left(\frac{\Delta V}{V_Z} \right)^2$$

für einen Defekt mit einer Gitteraufweitung von ΔV . Den Effekt der Kopplungsänderung in der Umgebung des Defekts kann man über eine Renormalisierung der Gittergreenfunktion berücksichtigen. Zur groben Abschätzung kann man ein Einstein-Modell benutzen, das die Gitteratome als unabhängige Oszillatoren betrachtet, die an eine starre Umgebung gekoppelt sind. Bei Beschränkung auf longitudinale Kopplung zu nächsten Nachbarn mit der Federstärke f ist $\overset{\circ}{G}_{ij}^{mn} = \frac{1}{4f} \delta_{ik} \delta_{mn}$, und es ergibt sich ein Korrekturfaktor für $\overset{\circ}{G}$ von $(1 - \frac{\Delta f}{4f + \Delta f})$ infolge der Federänderung Δf durch den Defekt. Für die Leerstelle ($\Delta f = -f$) wird daher die Relaxationsenergie E_{rel} um einen Faktor 1.25 verstärkt, während sie bei Mn ($\Delta f \approx 0.4f$) um ca. 10% abgeschwächt wird.

Das bedeutet, daß man bei der Leerstelle eine Relaxationsenergie von etwa $E_{\text{rel}} \sim -0.11 \text{ eV}$ erwarten kann und bei Mn ca. $E_{\text{rel}} \sim -0.08 \text{ eV}$, während sie bei Ni, Co und Fe vernachlässigbar ist. Damit ist die Relaxationsenergie nicht in der Lage, die zu hohen Werte für die Bildungsenergie (Tabelle 5) merklich zu reduzieren.

Variationsverfahren

Um die Effekte von Ladungstransfer besser zu berücksichtigen und damit die Nachteile der Einzelplatznäherung zu verringern, kann man einen zusätzlichen Variationsparameter in das Energiefunktional einführen: man kann in dem Ansatz für das Defektpotential eine variierbare Konstante addieren und in Abhängigkeit davon das Minimum der Bildungsenergie bestimmen. Dabei bleibt durch die Verwendung des

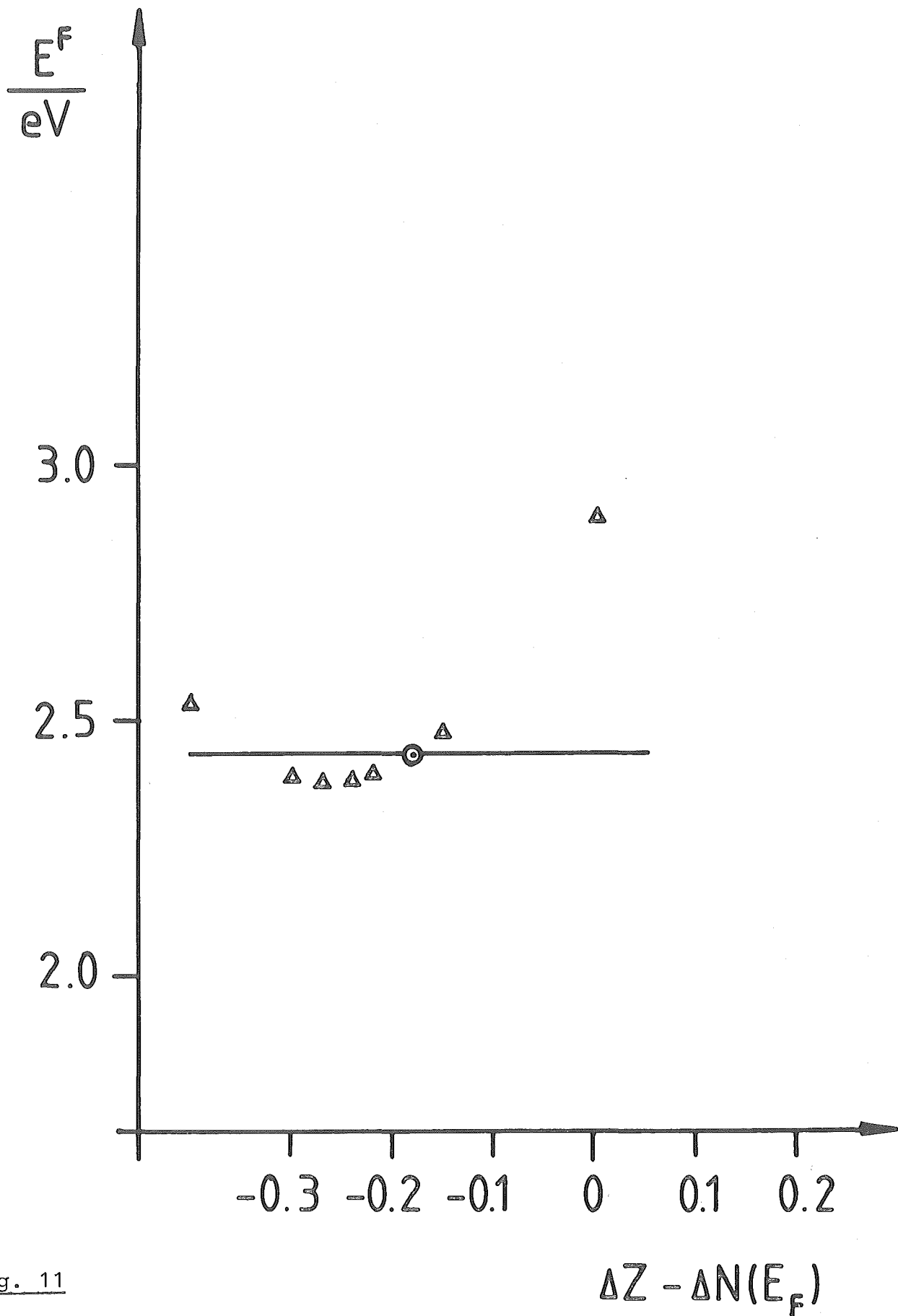


Fig. 11

Bildungsenergien der Leerstelle für verschiedene Testpotentiale

—○—
△

selbstkonsistentes Potential

Addition einer Konstanten zu dem selbstkonsistenten Potential

allgemeinen Energiefunktional (6.11) die Extremaleigenschaft der Bildungsenergie erhalten, obwohl die Friedel'sche Summenregel abhängig von der Konstanten verletzt wird. In Fig. 11 sind die so erhaltenen Bildungsenergien der Leerstelle über der von der Konstanten induzierten Abweichung von der Friedel'schen Summenregel aufgetragen. Es ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf mit einem Minimum von ca. $E^F = 2.38$ eV, das nur geringfügig unter dem Wert $E^F = 2.43$ für das selbstkonsistente Potential aus Tabelle 5 liegt. Hingegen führt die Erfüllung der Friedel'schen Summenregel $\Delta N(E_F) = \Delta Z (= -11)$ zu einer um ca. 0.4 eV höheren Bildungsenergie. Daher ist im Rahmen der Einzelplatznäherung das selbstkonsistente Defektpotential als bereits annähernd optimal anzusehen.

Die trotzdem vorhandenen großen Abweichungen von den experimentellen Resultaten, die mit steigender Kernladungsdifferenz $|\Delta Z|$ drastisch zunehmen, legen vor allem die Vermutung nahe, daß es sich um systematische Fehlerquellen handelt, die auch durch das obige Variationsverfahren nicht beeinflußt werden können.

Eine Diskussion etwaiger systematischer oder grundlegender Fehler stellt zugleich eine Aufzählung möglicher Verbesserungen dar.

Mögliche Fehlerquellen und Verbesserungen

1. Einzelplatznäherung

Unabhängig von systematischen Fehlern ist die Güte der Ladungsdichten und Potentiale wichtig, die man zur Berechnung der Bildungsenergie als Ansatz im Energiefunktional verwendet. Hier muß die Kritik vor allem an der Einzelplatznäherung ansetzen, die den Ladungstransfer zu den nächsten Nachbarn systematisch unterschätzt: in Einzelplatznäherung gibt z.B. Fe 0.1 Elektronen an seine Umgebung ab, und für die Leerstelle finden wir einen Ladungstransfer von 0.65 Elektronen in die Leerstelle hinein; bei der Berücksichtigung von Potentialstörungen an den nächsten Nachbarn hingegen ergeben sich entsprechende Werte von 0.3 Elektronen für Fe und 1.1 Elektronen für die Leerstelle. Die Einzelplatznäherung liefert daher keine guten Dichten, so daß in der Gesamtenergie (6.19) nicht zu vernachlässigende Korrekturen zweiter Ordnung zur Grundzustandsenergie auftreten. Bei der verbesserten Einbettung des Defektes werden

merkliche Änderungen der Einteilchenenergien und (wegen des stärkeren Ladungstransfers) der Inter- und Intrazell-Terme I_2^m zu erwarten sein, wobei die Berechnung der Bildungsenergie nicht wesentlich komplizierter wird: lediglich der Term I_1^m in (6.35) enthält dann zusätzlich Potentialstörungen ΔV^m , und in die Lloyd'sche Formel (2.35) gehen auch die Greenfunktionen und Streumatrizen der Defektnachbarn ein.

Wie aus Tabelle 6 und 7 ersichtlich ist, liegt in den betrachteten Fällen die Größenordnung der Bildungsenergie bei etwa 0.5 eV, die der beteiligten Einzelbeiträge jedoch bei einigen 10^3 eV. Bei allen vorkommenden Integrationen muß daher eine relative Genauigkeit von mehr als 10^{-4} erreicht werden, was einen hohen numerischen Aufwand erfordert bzw. entsprechende systematische Fehlerquellen in sich birgt, wenn der Integrand starke Struktur besitzt. Dies ist z.B. bei Energieintegrationen und Rumpfladungsdichten der Fall.

2. Rumpfladungsdichte

Systematische Fehler werden vor allem dadurch möglich, daß die Bildungsenergie sich aus Ergebnissen verschiedener Rechnungen zusammensetzt, wobei z.T. vergleichbare Rechengänge auf unterschiedliche Weise ablaufen: z.B. werden Potentiale und Ladungsdichten (insbesondere Rumpfladungsdichten) in den ASW-Rechnungen auf einem radialen Stützpunktnetz mit nach außen exponentiell zunehmender Intervalllänge berechnet, während unsere KKR- und Defektprogramme (aus "historischen" Gründen) ein lineares Netz verwenden; bei der Übergabe werden die entsprechenden Größen einem Interpolationschema unterworfen, was zu einem systematischen Fehler unabhängig von der Genauigkeit der Defektrechnungen führen kann. Zur besseren Beschreibung von Ladungsdichten mit ihren starken Orthogonalitätsozillationen in Kernnähe sollten alle Programme einheitlich ein exponentielles radiales Netz verwenden.

Im Zusammenhang mit der Beschreibung von Hyperfeinwechselwirkungen ist daran gedacht, auch die Rumpfladungsdichte des Defektes selbstkonsistent zu berechnen; für Energieberechnungen ist allerdings von der Aufgabe der frozen-core-Näherung kein großer Effekt zu erwarten./25/

3. Komplexe Energien

Trotz Einführung der komplexen Integration (Kap.4) erscheint das Problem der Energieintegration noch nicht befriedigend gelöst: zwar vermag die komplexe Integrationstechnik Ladungsdichten mit zuverlässiger Genauigkeit zu bestimmen, die komplexen Greenfunktionen werden aber mittels der analytischen Fortsetzung (4.8) aus dem Imaginärteil auf der reellen Achse berechnet. Das führt dazu, daß in unserer Rechnung für den idealen Kristall Einteilchenenergien und Ladungsdichten durch reelle Integration ermittelt werden, da hier nur der Imaginärteil der Green'schen Funktion des jeweiligen Metalls eingeht. Aber auch bei den Selbstkonsistenziterationen der Defektrechnungen, die den Ergebnissen von Tabelle 7 zugrunde liegen, wurden die Ursprungsgreenfunktionen auf der reellen Achse benutzt und insbesondere zur Auswertung der Lloyd'schen Formel bzw. der Differenz der Einteilchenenergien verwendet. Fehler, die durch derartige Inkonsistenzen in der Anwendung von reeller und komplexer Integration auftreten, können nur durch eine Umstellung sämtlicher Programmeinheiten auf komplexe Energien ausgeschaltet werden.

Konsequenterweise sollte man dazu die Greenfunktionen mittels der in Kap. 4 beschriebenen direkten Integration über die Inverse der KKR-Matrix bestimmen, wo Real- und Imaginärteil der Green'schen Funktion nur zu den komplexen Energiepunkten des Integrationsweges berechnet werden. Vor allem bei der Auswertung der Lloyd'schen Formel, die in kritischer Weise von der Güte der Green'schen Funktion abhängt, können die derartig verbesserten Greenfunktionen mögliche Fehler in der Aufsummierung der Einteilchenenergien reduzieren.

4. Zellintegration

Die Ersetzung der Wigner-Seitz-Zelle durch die Wigner-Seitz-Kugel ist analytisch fragwürdig: während der Definitionsbereich der Potentiale durch die Muffin-tin Form wohldefiniert ist, ergeben sich bei den Ladungsdichten Überlappbereiche. Einen möglichen Ausweg stellt die Entwicklung der charakteristischen Funktionen $\Theta_{V_Z}(\underline{r})$ der Wigner-Seitz Zelle nach Kugelfunktionen dar /9/

$$(6.48) \quad \Theta_{V_Z}(\underline{r}) = \begin{Bmatrix} 1 & \underline{r} \in V_Z \\ 0 & \text{sonst} \end{Bmatrix} = \sum_L \Theta_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r})$$

$\Theta_0(r)$ ist 1 für $r < R_{mt}$ und fällt zwischen R_{mt} und dem maximalen r -Wert R_{max} der Wigner-Seitz Zelle ($R_{max} = \frac{a}{2}$ in fcc) stetig auf Null ab. Für $l > 0$ sind die zugehörigen $\Theta_L(r)$ nur für $R_{mt} < r < R_{max}$ von Null verschieden.

Das Integral einer Funktion $f(\underline{r}) = \sum_L f_L(r) Y_L(\underline{r})$ über die Wigner-Seitz Zelle hat dann die Form

$$(6.49) \quad \int_{V_Z} d\underline{r} f(\underline{r}) = \int_{\infty} d\underline{r} \Theta_{V_Z}(\underline{r}) f(\underline{r}) = \sum_L \int_0^{R_{max}} dr r^2 \Theta_L(r) f_L(r)$$

Da jede Zelle bezüglich ihrer Gestalt kubische Symmetrie besitzt, kommen nur Drehimpulse $l=0,4,6,\dots$ in (6.48,49) vor, so daß bei Beschränkung auf Drehimpulse $l \leq 2$ in Integralen (6.49) über die Wigner-Seitz-Zelle lediglich die kontinuierliche Abschneidefunktion $\Theta_0(r)$ auftritt.

5. Eine Verbesserung der Drehimpulsentwicklung durch Berücksichtigung höherer l Werte ($l > 2$) liefert wahrscheinlich keine wichtigen Korrekturen: für die Nachbarladungsdichten würden sich geringfügige Änderungen wegen der Extremaleigenschaft des Doppelzählterms kaum bemerkbar machen, und am Defektort sind die Streuphasen für $l > 2$ sicher gegenüber $l \leq 2$ vernachlässigbar.

6. Muffin-tin Näherung

Der Fehler, der durch die Verwendung der Muffin-tin Form für die Potentiale eingeführt wird, tritt wegen der Extremaleigenschaft der Gesamtenergie erst in zweiter Ordnung auf. Da die Einteilchenenergien und Doppelzählbeiträge in entgegengesetzter Weise von Potentialvariationen abhängen (vgl. (6.16,18) und die Ladungsdichten in besserer als Muffin-tin Näherung behandelt werden, enthält der Einteilchenterm bereits alle Nicht-Muffin-tin Korrekturen bis zur ersten Ordnung.

Die Muffin-tin Form des Potentials stellt für ein ideales Metall eine bessere Näherung dar als für einen Punktdefekt in einem Metall: im idealen Metall bestimmt die im wesentlichen konstante Ladungsdichte zwischen Muffin-tin Kugel und Wigner-Seitz Zelle die Lage des Muffin-tin Nullpunktes, während für den Defekt das Nullniveau der

umgebenden Wirtsgitter-Potentiale übernommen wird und die Ladungsdichteänderungen außerhalb des Muffin-tins daher nicht im Potential berücksichtigt sind. Dieser Nachteil bleibt auch bei der Erweiterung der Störung auf Nachbarpotentiale bestehen und läßt sich nur beseitigen durch eine verbesserte Behandlung der Defektzelle und ihrer Umgebung, z.B. mit ASA oder der unter 4.) diskutierten Zellentwicklung.

Die Kugelsymmetrie der Potentiale stellt keine prinzipielle Beschränkung der Methode dar: von einer Drehimpulsentwicklung der Potentiale wäre nur das Einzelstreuproblem betroffen: hier ergeben sich gekoppelte radiale Differenzialgleichungen zu den verschiedenen Drehimpulsen und die t -Matrix erhält Nichtdiagonalelemente. Der Formalismus des Vielfachstreuproblems hingegen ändert sich nicht, so daß man dieselben Greenfunktionen wie im kugelsymmetrischen Fall verwenden kann.

Eine merkliche Potentialanisotropie wird jedoch nur bei den Defektnachbarn auftreten, da der Defektort und die idealen Gitterplätze kubische Symmetrie besitzen; der Einfluß auf die Berechnung der Bildungsenergie muß dabei gering sein, da in den Ladungsdichten die Anisotropie bereits berücksichtigt wird und sich im Doppelzählbeitrag (vgl. 6.25) der Term, der das Potential enthält, weitgehend fortkürzt.

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen in Tabelle 5 der Schluß ziehen, daß beim Defektproblem eine Berechnung der Bildungsenergie - dank ihrer guten Lokalisierung im Doppelzählterm - möglich ist; die großen Abweichungen von experimentellen Werten lassen Fehlermöglichkeiten systematischer, nicht prinzipieller Art vermuten, die durch die Einführung der oben genannten Verbesserungen behebbar sein sollten.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben in dieser Arbeit Ladungsdichteoszillationen ("Friedel-oszillationen") in der Umgebung von substitutionellen Fremdatomen der 3d-Übergangsmetallreihe in Cu untersucht sowie Bildungsenergien von Defekten in Cu berechnet. Die Rechnungen basieren auf der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichte-Näherung und auf der KKR-Greenfunktionsmethode, wodurch Bandstruktureffekte des Wirtsgitters voll berücksichtigt werden. Explizit wird angenommen, daß der Defekt durch ein einzelnes gestörtes Muffin-tin Potential in einem sonst idealen Muffin-tin Gitter beschrieben werden kann.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die Methode der komplexen Energieintegration, die es erlaubt, sehr effizient und zuverlässig gestörte Ladungsdichten an den Nachbaratomen auszurechnen.

Die Ladungs- und Magnetisierungszosillationen um 3d-Defekte hängen in Amplitude und Phase von der Lage des virtuell gebundenen Zustandes in bezug auf die Fermienergie ab. Unsere Rechnungen, die unter Einbeziehung der Bandstruktureffekte auch die zusätzlich vorhandenen Rumpforthogonalisierungszosillationen aufweisen, bestätigen im wesentlichen das sehr ausgeprägte präasymptotische Verhalten infolge der 3d-Resonanz, wie es von einfachen Jelliummodellen vorhergesagt wird.

Mit den in Einzelplatznäherung für den Defekt bestimmten Ladungen und Zustandsdichten haben wir die Bildungsenergie von 3d-Defekten, von Al sowie von der Leerstelle in Cu berechnet, wobei die Extremaleigenschaften der Gesamtenergie ausgenutzt wurden. In den Rechnungen werden die Einteilchenbeiträge mit Hilfe der Lloyd'schen Formel über alle Nachbarn aufsummiert. Die Coulombbeiträge in den Doppelzähltermen, für die eine Multipolentwicklung angegeben wird, müssen dagegen explizit über alle Nachbarn aufsummiert werden. Es zeigt sich jedoch, daß diese Beiträge gut lokalisiert sind.

Im Vergleich mit experimentellen Resultaten erhalten wir durchweg zu hohe Werte für die Bildungsenergie, einige Entwicklungstrends und die Größenordnung der Ergebnisse stimmen jedoch mit dem Experiment überein. Für die Leerstelle erhalten wir eine Bildungsenergie von 2.4 eV, die um ca. 80% über dem experimentellen Wert

(1.3 eV) liegt. Die großen Abweichungen unserer Ergebnisse von experimentellen Werten führen wir auf vorwiegend systematische Fehlerquellen zurück, deren Beseitigung schwierig, aber nicht unmöglich erscheint. Deshalb kann man von zukünftigen Arbeiten, die eine Erweiterung der hier vorgestellten prinzipiellen Methode benutzen, wesentliche Verbesserungen erwarten.

ANHANGI. BERECHNUNG DER ZWEI-ZENTREN GREENFUNKTION G^{TC} I.1. Die freie Green'sche Funktion G^F

Entwickelt man die freie Green'sche Funktion

$$(A.1) \quad G^F(\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m; E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|}}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|} \quad (k=\sqrt{E})$$

analog Gl. (2.24) nach Kugelfunktionen

$$(A.2) \quad G^F(\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m; E) = \delta_{m0} G_S^F(\underline{r}-\underline{r}', E) + \sum_{L, L'} Y_L(\underline{r}) j_L(kr) G_{LL'}^{F(m)}(E) j_{L'}(kr') Y_{L'}(\underline{r}')$$

so ist der erste Term:

$$(A.3) \quad G_S^F(\underline{r}-\underline{r}', E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'|}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} = k \sum_L j_L(kr_<) h_L(kr_>) Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}')$$

$r_<$ ist hierin der kleinere, $r_>$ der größere Wert von r und r' ; j_L sind die sphärischen Besselfunktionen, und über die sphärische Hankelfunktion $h_L = j_L - in_L$ wird mit der am Ursprung divergenten sphärischen Neumannfunktion n_L die Quellbedingung in der Definition von G^F erfüllt.

Die Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{F(m)}(E)$ erhält man ebenfalls unter Benutzung von (A.3)

$$(A.4) \quad -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|}}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|} = k \sum_L j_L(k|\underline{r}-\underline{r}'|) h_L(kR^m) Y_L(\underline{r}-\underline{r}') Y_L(-\underline{R}^m) \quad (\underline{R}^m \neq 0)$$

Der Ausdruck $j_L(k|\underline{r}-\underline{r}'|) Y_L(\underline{r}-\underline{r}')$ läßt sich über die Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelfunktionen gewinnen. Setzt man in der Gleichung $e^{ik(\underline{r}-\underline{r}')} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$ auf jeder Seite die Entwicklung

$$(A.5) \quad e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_L (+i)^L j_L(kr) Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{k})$$

ein, so ergibt sich die Identität

$$(A.6) \quad \sum_L i^l j_l(k|\underline{r}-\underline{r}'|) Y_L(\underline{r}-\underline{r}') Y_L(\underline{k}) = \\ 4\pi \sum_{L,L'} i^l (-i)^{l'} j_l(kr) j_{l'}(kr') Y_L(\underline{r}) Y_{L'}(\underline{r}') Y_L(\underline{k}) Y_{L'}(\underline{k})$$

Multiplikation beider Seiten mit $Y_L(\underline{k})$ und Integration über den Raumwinkel $\Omega_{\underline{k}}$ führt wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen zu

$$(A.7) \quad i^l j_l(k|\underline{r}-\underline{r}'|) Y_L(\underline{r}-\underline{r}') = \\ 4\pi \sum_{L,L'} C_{LL'L''} i^{l'-l''} j_{l'}(kr) j_{l''}(kr') Y_{L'}(\underline{r}) Y_{L''}(\underline{r}')$$

mit den Clebsch-Gordan Koeffizienten $C_{LL'L''} = \int d\underline{k} Y_L(\underline{k}) Y_{L'}(\underline{k}) Y_{L''}(\underline{k})$. Setzt man dieses Ergebnis (A.7) in (A.4) ein und berücksichtigt $Y_L(-\underline{R}^m) = (-1)^l Y_L(\underline{R}^m)$, dann liefert der Vergleich mit der Entwicklung (A.2)

$$(A.8) \quad G_{LL'}^{F(m)}(E) = 4\pi k \sum_L i^{l-l'+l''} C_{L''LL'} h_{l''}(KR^m) Y_{L''}(\underline{R}^m).$$

Aus der Entwicklung (A.2,8) der freien Green'schen Funktion ergibt sich als interessanter Spezialfall die Entwicklung von $|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m|^{-1}$ nach Kugelfunktionen durch den Grenzübergang $k \rightarrow 0$. Mit

$$j_l(kr) \rightarrow \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} \quad (kr \rightarrow 0)$$

$$(A.9) \quad n_l(kr) \rightarrow -\frac{(2l-1)!!}{(kr)^{l+1}} \quad (kr \rightarrow 0)$$

erhält man

$$\frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m-\underline{R}^{m'}|} = \\ 4\pi \sum_{mm'} \delta_{mm'} \sum_{Lr} \frac{r^l}{l+1} Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}') + (1-\delta_{mm'}) \sum_{LL'} Y_L(\underline{r}) r^l B_{LL'}^{mm'} r'^{l'} Y_{L'}(\underline{r}')$$

$$(A.10) \quad \text{mit} \quad B_{LL'}^{mm'} = \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)!!(2l'+1)!!} \sum_L i^{l-l'+1} \delta_{l'', l'+1} C_{L''LL'} \frac{(2l''-1)!!}{|\underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|^{l''+1}} Y_{L''}(\underline{R}^m - \underline{R}^{m'})$$

I.2 Die Zwei-Zentren-Greenfunktion

In Gl. (2.24) wird die Green'sche Funktion G einer beliebigen Anordnung von Muffin-tin Streupotentialen nach Kugelfunktionen und zugehörigen Radialfunktionen zerlegt. Die Green'sche Funktion G^{TC} beschreibt den Spezialfall zweier Streuzentren bei $\underline{R}^1$ und $\underline{R}^2$:

$$(A.11) \quad G^{TC}(\underline{r} + \underline{R}^m, \underline{r}' + \underline{R}^{m'}; E) = k \delta_{mm'} \sum_L R_L^m(r_<, E) H_L^m(r_>, E) Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}') + \sum_{LL'} R_L^m(r, E) Y_L(\underline{r}) G_{LL'}^{TCmm'}(E) R_{L'}^{m'}(r', E) Y_{L'}(\underline{r}')$$

Für $m = 1$ und $m' = 2$ sind die R_L^m bzw. H_L^m (gemäß (2.28)) Lösungen der radialen Schrödingergleichung zu den jeweiligen Streupotentialen an $\underline{R}^1$ bzw. $\underline{R}^2$; in den übrigen potentialfreien Zellen bei $\underline{R}^m \neq \underline{R}^1, \underline{R}^2$ gehen die R_L^m und H_L^m in die sphärischen Bessel- bzw. Hankelfunktionen über.

Die allgemeine Form der Dysongleichung für die Entwicklungskoeffizienten (vgl. (3.1))

$$(A.12) \quad G_{LL'}^{mm'} = G_{LL'}^{Fmm'} + \sum_{p, L''} G_{LL''}^{mp} t_{L''}^p G_{L''L'}^{Fpm'}$$

lautet im Falle zweier Streuzentren bei $\underline{R}^1$ und $\underline{R}^2$

$$(A.13) \quad G_{LL'}^{TCmm'} = G_{LL'}^{Fmm'} + \sum_{L''} G_{LL''}^{TCm1} t_{L''}^1 G_{L''L'}^{F1m'} + \sum_{L''} G_{LL''}^{TCm2} t_{L''}^2 G_{L''L'}^{F2m'}$$

Die Elemente $G_{LL''}^{TCm1}$ und $G_{LL''}^{TCm2}$ lassen sich wiederum aus (A.13) ableiten. Mit $G_{LL''}^{F11} = G_{LL'}^{F22} = 0$ folgt

$$a) \quad G_{LL'}^{TCm1} = G_{LL'}^{Fm1} + \sum_{L''} G_{LL''}^{TCm2} t_{1''}^2 G_{L''L'}^{F21},$$

(A.14)

$$b) \quad G_{LL'}^{TCm2} = G_{LL'}^{Fm2} + \sum_{L''} G_{LL''}^{TCm1} t_{1''}^1 G_{L''L'}^{F12},$$

Nun kann man z.B. $G_{LL'}^{TCm2}$ eliminieren:

$$(A.15) \quad G_{LL'}^{TCm1} = G_{LL'}^{Fm1} + \sum_{L''} G_{LL''}^{Fm2} t_{1''}^2 G_{L''L'}^{F21} \\ + \sum_{L''L^{(3)}} G_{LL^{(3)}}^{TCm1} t_{1^{(3)}}^1 G_{L^{(3)}L''}^{F12} t_{1''}^2 G_{L''L'}^{F21},$$

Die Zwei-Zentren Greenfunktion wird in Kap.3 zur Berechnung der Matrixelemente $G_{LL'}^{mm'}$, der idealen Green'schenfunktion zwischen zwei gleichen Streuzentren ($t_1^1 = t_1^2 = t_1$) bei R^m und $R^{m'}$ eingeführt. Man ist daher nur an den Elementen $G_{LL'}^{TC21}$ interessiert; (A.15) reduziert sich dann auf

$$(A.16) \quad G_{LL'}^{TC21} = G_{LL'}^{F21} + \sum_{L''L^{(3)}} G_{LL^{(3)}}^{TC21} t_{1^{(3)}}^1 G_{L^{(3)}L''}^{F12} t_{1''}^1 G_{L''L'}^{F21},$$

Die Gleichung hat die Struktur

$$(A.17) \quad G_{LL'}^{TC21} = G_{LL'}^{F21} + \sum_{L''} G_{LL''}^{TC21} M_{L''L'},$$

$$\text{mit } M_{L'L'} = t_1 \sum_{L''} G_{LL''}^{F12} t_{1''}^1 G_{L''L'}^{F21},$$

oder übersichtlicher als Matrixgleichung im Drehimpulsraum

$$(A.18) \quad \begin{aligned} G_{LL'}^{TC21} &= G_{LL'}^{F21} + G_{LL'}^{TC21} \cdot M \\ &= G_{LL'}^{F21} (1 - M)^{-1} \end{aligned}$$

sodaß sich schließlich für die Elemente $G_{LL'}^{TC}$, mit $G_{LL'}^{F12} = (-1)^{1+l'} G_{LL'}^{F21}$, die entgültige Formel ergibt

$$(A.19) \quad G_{LL'}^{TC21} = \sum_{L''} G_{LL''}^{F21} \{ \underline{1-M} \}_{L''L'},$$

$$(\underline{1-M})_{LL'} = \delta_{LL'} - t_1 \sum_{L''} (-1)^{1+l''} G_{LL''}^{F21} t_{1''}^1 G_{L''L'}^{F21},$$

II. GESAMTENERGIEDIFFERENZ IM DEFECTEN KRISTALL

Wir gehen von Gl. (6.29,30) für die Energiedifferenz in Einzelplatz- und frozen-core Näherung aus und verwenden dabei folgende Abkürzungen:

- n_V^m Valenzladungsdichte in Zelle m ,
 n_C Rumpfladungsdichte
 $n_I(\underline{r}) = Z\delta(\underline{r}) - n_C(\underline{r})$ Ionenladungsdichte
 $n_{SC}(\underline{r}) = Z(\underline{r})\delta(\underline{r}) - n_C(\underline{r}) - n_V(\underline{r})$ abgeschirmte Ladungsdichte; Größen des idealen Kristalls tragen den Kopindex 0, Größen des defekten Kristalls keinen zusätzlichen Index, bzw. nur den Zellindex

(A.20)

$$\begin{aligned}
 \Delta E - \Delta E_C &= E_F \cdot \Delta N_V(E_F) - \int dE \Delta N_V(E_F) \\
 &- \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} \Delta n_V^m(\underline{r}) \overset{\circ}{V}_{eff}(\underline{r}) - \int_{V_Z} d\underline{r} n_V(\underline{r}) \Delta V_{eff}(\underline{r}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, m' \\ m \neq m'}} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_{SC}^m(\underline{r}) \Delta n_{SC}^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' + \underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} \\
 &+ \sum_{m \neq m'} \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_{SC}^m(\underline{r}) \overset{\circ}{n}_{SC}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}' - \underline{R}^m - \underline{R}^{m'}|} - \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \overset{\circ}{n}_{SC}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \Delta n_V^m(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \int_{V_Z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{n_V(\underline{r}) \Delta n_I(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \\
 &+ \sum_m \int_{V_Z} d\underline{r} \{ n^m \varepsilon_{xc}(n^m) - \overset{\circ}{n} \varepsilon_{xc}(\overset{\circ}{n}) \} - \int_{V_Z} d\underline{r} \{ n_C \varepsilon_{xc}(n_C) - \overset{\circ}{n}_C \varepsilon_{xc}(\overset{\circ}{n}_C) \}
 \end{aligned}$$

Nun werden folgende Näherungen eingesetzt:

- 1) Muffin-tin Form (2.22) für die Potentiale $\overset{\circ}{V}_{eff}$ und ΔV_{eff}
- 2) Wigner-Seitz-Kugel Näherung : $V_Z \simeq WS$
- 3) Radialsymmetrie für Rumpfladungsdichten und Valenzladungsdichten des Idealkristalls bzw. des Defekts in der Defektkugel sowie generell im Austausch- und Korrelationsterm.

- 4) Drehimpulsentwicklung bis $l=2$ für die Störladungsdichte in den Nachbarzellen des Defekts: $\Delta n_V^m(\underline{r}) = \sum_L \Delta n_V^m(r) Y_L(\underline{r})$

Mit Hilfe der Entwicklung (A.10) für $|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m-\underline{R}^{m'}|^{-1}$ ergibt sich dann z.B. ($m \neq m'; m, m' \neq 0$)

$$\int_{V_z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \Delta n_V^{m'}(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'+\underline{R}^m-\underline{R}^{m'}|} \approx \int_{WS} d\underline{r} d\underline{r}' \sum_{\substack{L, L' \\ l''(3)}} \Delta n_V^m(r) \Delta n_V^{m'}(r') r^{l''} B_{LL'}^{mm'} r'^{l'(3)} Y_L(\underline{r}) Y_{L'}(\underline{r}') \cdot Y_{L''}(\underline{r}) Y_{L'}(\underline{r}') \quad (A.21)$$

$$= \sum_{L, L'} M_L^m B_{LL'}^{mm'} M_{L'}^{m'}$$

$$\text{mit } M_L^m := \int_0^{R_{WS}} dr r^{l+2} \Delta n_V^m(r)$$

Das ist die Summe von Multipolwechselwirkungen zwischen Zelle m und m' . Innerhalb einer Zelle $m=m' \neq 0$ erhält man z.B.:

$$\begin{aligned} \int_{V_z} d\underline{r} d\underline{r}' \frac{\Delta n_V^m(\underline{r}) \Delta n_V^m(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} &\approx \int_{WS} d\underline{r} d\underline{r}' \sum_{\substack{L, L' \\ l''(3)}} \Delta n_V^m(r) \Delta n_V^m(r') \cdot \\ &\cdot \frac{4\pi}{2l''+1} \frac{r^{l''}}{r^{l''+1}} Y_L(\underline{r}) Y_{L'}(\underline{r}') Y_{L''}(\underline{r}) Y_{L'}(\underline{r}') \\ &= \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \int_0^{R_{WS}} dr r^{-l+1} \Delta n_V^m(r) \int_0^r dr' r'^{l+2} \Delta n_V^m(r') \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{R_{WS}} dr r^{l+2} \Delta n_V^m(r) \int_r^{R_{WS}} dr' r'^{-l+1} \Delta n_V^m(r') \right\} \\ &= \sum_L \frac{8\pi}{2l+1} \int_0^{R_{WS}} dr r^{-l+1} \Delta n_V^m(r) \int_0^r dr' r'^{l+2} \Delta n_V^m(r') \end{aligned} \quad (A.22)$$

Die übrigen Integrale lassen sich analog auswerten, und man erhält unter Berücksichtigung der Überlegungen bei (6.30) als endgültige Formel für die Energiedifferenz im allgemeinen Fall

mit Spinpolarisierung des defekten und idealen Kristalls:

(A.23)

$$\begin{aligned}
 \Delta E = & \Delta E_C + E_F \Delta Z - \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F} dE \Delta N_V(E) - C \left\{ \Delta Z - \sum_{m \neq 0}^{m_{\max}} \int_{WS} dr \Delta n_V^m(r) \right\} \\
 & - 4\pi \int_0^{R_{mt}} dr r^2 \left\{ \Delta n_V^+(r) \overset{\circ}{V}_{\text{eff}}^+(r) + \Delta n_V^-(r) \overset{\circ}{V}_{\text{eff}}^-(r) \right\} \\
 & - \sum_{m \neq 0} \sqrt{4\pi} \int_0^{R_{mt}} dr r^2 \left\{ \Delta \overset{\circ}{n}_V^m(r) \overset{\circ}{V}_{\text{eff}}^+(r) + \Delta \bar{\overset{\circ}{n}}_V^m(r) \overset{\circ}{V}_{\text{eff}}^-(r) \right\} \\
 & - 4\pi \int_0^{R_{mt}} dr r^2 \left\{ n_V^+(r) \Delta V_{\text{eff}}^+(r) + n_V^-(r) \Delta V_{\text{eff}}^-(r) \right\} \\
 & + (4\pi)^2 \int_0^{R_{ws}} dr r \int_0^r dr' r'^2 \left\{ n_V(r) n_V(r') - \overset{\circ}{n}_V(r) \overset{\circ}{n}_V(r') \right\} \\
 & - 4\pi \Delta Z \int_0^{R_{ws}} dr r n_V(r) + 4\pi \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \Delta n_C(r) V_{n_V}(r) \\
 & - 4\pi \overset{\circ}{Z} \int_0^{R_{ws}} dr r \Delta n_V(r) + 4\pi \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \overset{\circ}{n}_C(r) V_{\Delta n_V}(r) \\
 & + \sum_{\substack{m \neq m' \\ m, m' \neq 0}} \frac{1}{2} \sum_{LL'} M_L^m B_{LL'}^{mm'} M_L^{m'} \\
 & + \sqrt{4\pi} \sum_{m \neq 0} \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \overset{\circ}{n}(r) V_{\Delta n_V^m}(r) - \sqrt{4\pi} \sum_{m \neq 0} \int_0^{R_{ws}} dr r \Delta n_V^m(r) \\
 & - \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (\Delta Z - \Delta Z_{ws}) \sum_{m \neq 0} \sum_L B_{OL}^{om} M_L^m \\
 & + \sum_{m \neq 0} \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{R_{ws}} dr \Delta n_V^m(r) r^{-l+1} \int_0^r dr' r'^{l+2} \Delta n_V^m(r') \\
 & + 4\pi \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \left\{ n(r) \mathcal{E}_{xc}(n^+(r), n^-(r)) - \overset{\circ}{n}(r) \mathcal{E}_{xc}(\overset{\circ}{n}^+(r), \overset{\circ}{n}^-(r)) \right\} \\
 & - 4\pi \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \left\{ n_C(r) \mathcal{E}_{xc}(n_C(r)) - \overset{\circ}{n}_C(r) \mathcal{E}_{xc}(\overset{\circ}{n}_C(r)) \right\} \\
 & + \sum_{m \neq 0} 4\pi \int_0^{R_{ws}} dr r^2 \left\{ \left(\overset{\circ}{n}(r) + \frac{\Delta n_V^m(r)}{\sqrt{4\pi}} \right) \mathcal{E}_{xc}(\overset{\circ}{n}^+(r) + \frac{\Delta \overset{\circ}{n}_V^m(r)}{\sqrt{4\pi}}; \overset{\circ}{n}^-(r) + \frac{\Delta \bar{\overset{\circ}{n}}_V^m(r)}{\sqrt{4\pi}}) \right. \\
 & \quad \left. - \overset{\circ}{n}(r) \mathcal{E}_{xc}(\overset{\circ}{n}^+(r); \overset{\circ}{n}^-(r)) \right\}
 \end{aligned}$$

Hierin werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\Delta z_{ws} := \int_0^{R_{ws}} dr \, r^2 (n(r) - n^0(r))$$

$$V_{n_v}(r) := \int_{ws} d\underline{r} \frac{n_v(r)}{|\underline{r}-\underline{r}'|} = 4\pi \frac{1}{r} \int_0^r dr' \, r'^2 n_v(r') + 4\pi \int_r^{R_{ws}} dr' \, r' n_v(r')$$

analog für V_{n_v} , $V_{n_v^m}$

weiter ist $N(E) = N^+(E) + N^-(E)$, $n = n^+ + n^-$ etc., und $\sum_{m \neq 0}$ bedeutet Summation über alle Zellen der ersten vier Nachbarschalen des Defektes. Zur Auswertung der Integrale benutzen wir die Simpson-Formel, die Berechnung von (A.23) dauert wenige Sekunden.

LITERATUR

- /1/ P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- /2/ W. Kohn, L.J. Sham; Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- /3/ M. Levy; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76, 6062 (1979)
- /4/ L. Hedin, B.I. Lundqvist; J. Phys. C4, 2064 (1971)
U. von Barth, L.Hedin; J. Phys. C5, 1629 (1972)
- /5/ G. Lehmann; phys. stat. sol. (b), 70, 735, (1975)
- /6/ R. Podloucky, R. Zeller, P.H. Dederichs; Phys. Rev. B, 22, 5777 (1980)
- /7/ R. Zeller, P.H. Dederichs; Phys. Rev. Lett. 42, 1713, (1979)
- /8/ K. Terakura, N. Hamada, T. Oguchi, T. Asada; in Druck
- /9/ H. Dreyse, R. Riedinger; J. Physique 42, 437 (1981)
P.J. Feibelman, private Mitteilung
- /10/ P.T. Coleridge, J. Molenaar, A. Lodder; wird veröffentlicht
- /11/ G. Grüner, M. Minier; Adv. Phys., 26, 231 (1977)
- /12/ E. Recknagel, G. Schatz, T. Wichert in: "Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei", J. Christiansen, ed.; in Topics of Current Physics, Springer (1981)
- /13/ M. Minier, C. Minier; Phys. Rev. B, 22, 21 (1980)
M. Minier, S. Jo Dung; J. Phys. F, 7, 503 (1977)
C. Berthier, M. Minier; J. Phys. F, 7, 515 (1977)
- /14/ R. Ingalls, F. van der Woude, G. A. Sawatzky; in "Mössbauer Isomer Shifts", G.K. Shenoy, F.E. Wagner eds., North Holland (1978)
- /15/ L. H. Bennett, R.E. Watson, G.C. Carter in: 3rd Materials Research Symposion, Electronic Density of States, Gaithersburg, Maryland, USA, (1969)
- /16/ G. Lautenschläger, E. Mrosan; phys. stat. sol. (b), 96, 183 (1979)
- /17/ P. Rennert, phys. stat. sol. (b), 50, K37 (1972)
- /18/ F. Flores, N.H. March, Y. Ohmura, A.M. Stoneham; J. Phys. Chem. Solids , 40, 531 (1979)
- /19/ V. Heine, J.H. Samson; J. Phys. F, 10 2609 (1980)
- /20/ P.H. Dederichs, R. Zeller, K. Schroeder; Point Defects in Metals II, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 82, Springer (1980)
- /21/ R. Becker, Theorie der Wärme, Springer (1975)
- /22/ J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1972)

- /23/ V.R. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams; Calculated Electronic Properties of Metals; Pergamon, New York (1978)
- /24/ J. Ashkenazi, M. Dacorogna, M. Peter; Sol. State Comm., 29, 181 (1979)
- /25/ U. von Barth, C.D. Gelatt; Phys. Rev. B, 21, 2222 (1980)
- /26/ R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly; Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys; Am. Soc. Metals, Ohio (1973)
- /27/ O. Kubaschewski, C.B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford (1979)
J.C. Gachon, J.P. Hilger, M. Notin, J. Hertz; J. Less-Common Met., 72, 167 1980
- /28/ P. Steiner, S. Hüfner; Acta Met., 29, 1885 (1981)
- /29/ A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer; Physica B, 100, 1 (1980)
- /30/ W. Triftshäuser, J.D. McGervey; Appl. Phys. 6, 177 (1975)
- /31/ R.R. Bourassa, B. Lengeler; J. Phys. F, 6, 1405 (1976)
- /32/ A.R. Williams, J. Kübler, C.D. Gelatt Jr.; Phys. Rev. B, 19, 6094 (1979)
- /33/ A.R. Mackintosh, O.K. Andersen; The Electronic Structure of Transition Metals, in: Electrons at the Fermi Surface, M. Springford (ed); Cambridge University Press, Cambridge (1980)
- /34/ H.W. King; J. Materials Science, 1, 79 (1966)
- /35/ P. Ehrhart, private Mitteilung
- /36/ G. Leibfried, N. Breuer; Point Defects in Metals I, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 81, Springer (1978)
- /37/ R. Zeller, P.J. Braspenning; Sol. State Comm., in Druck
- /38/ R. Zeller, wird veröffentlicht
- /39/ J.V.W. Morgan; J. Phys. C, 10, 1181 (1977)
- /40/ O.K. Andersen; Phys. Rev. B, 12, 3060 (1975)
- /41/ P.H. Dederichs, R. Zeller, in: Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics), Vol. XXI, J. Treusch (ed.), Vieweg (1981)
- /42/ C.O. Almbladh, U. von Barth; Phys. Rev. B 13, 3307 (1976)
- /43/ K.H. Johnson, in: Advances in Quantum Chemistry, Vol. 7, P.O. Löwdin (ed.), New York Academic Press, (1977)
- /44/ G. Ries, H. Winter; J. Phys. F, 9, 1589 (1979)
- /45/ R.P. Gupta, R.W. Siegel; Phys. Rev. B 22, 4572 (1980)
- /46/ R. Nieminen, M. Manninen, P. Hautojärvi, J. Arponen; Solid State Comm., 16, 831 (1975)
- /47/ R. Evans in: Vacancies '76, The Metals Society, London (1976)
- /48/ P. Lloyd, P.V. Smith; Adv. in Phys., 21, 69 (1972)

