



FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Wechselwirkung von Punktdefekten
in Cu und Ni**

von

U. Klemradt

B. Drittler

R. Zeller

P. H. Dederichs

Jül-2356

April 1990

ISSN 0366-0885

1000

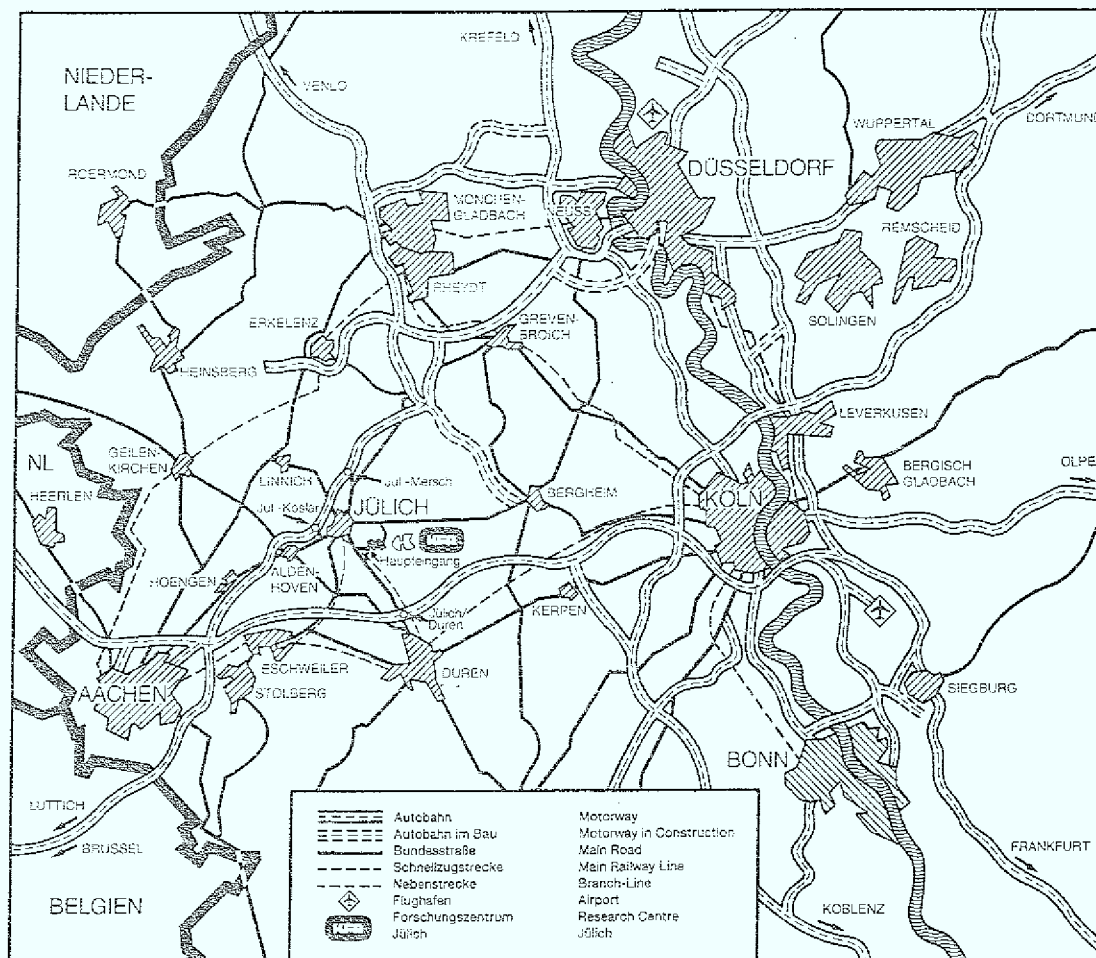
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000
1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2356

Institut für Festkörperforschung Jül-2356

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/61-0 · Telefax: 024 61/61-6103 · Telex: 833 556-70 kfa d

Wechselwirkung von Punktdefekten in Cu und Ni

von

U. Klemradt

B. Drittler

R. Zeller

P. H. Dederichs

100

Abstract

We investigated the interaction energies of solute-vacancy and solute-solute complexes in copper and nickel for 3d- and 4sp- impurities from Sc to Br. Within the framework of local density functional theory and the KKR Green's function method, selfconsistent ab-initio-calculations have been performed for a cluster of 20 perturbed potentials embedded correctly in the ideal host crystal. The cluster consists of two defects on nearest neighbor sites in an fcc lattice and of all host atoms which are nearest neighbors to at least one of the defects.

Interaction energies were determined independently by total energy calculations and the Hellmann-Feynman theorem. We used an accurate total energy formalism -taking advantage of extremal properties - to calculate the interaction energy of a defect complex as total energy differences between the pair complex and its single defects. Lloyd's formula was employed for the single particle energies, thus including contributions over all space and for all angular momenta. We evaluated the double counting contributions for both the Coulomb and the exchange energies with the full anisotropic charge density in each cell. Integrals over Wigner-Seitz cells were approximated by integrals over atomic spheres. More refined calculations with integrations over the exactly faceted cell proved the accuracy of this approximation. We derived a new expression for interaction energies based on the Hellmann-Feynman theorem. It allows a direct electrostatic interpretation of interaction energies in terms of charge densities screening the impurities. This formula was used to estimate the shell dependence of the vacancy-solute interaction for sp-atoms and the agglomeration of another sp-atom to a vacancy-solute complex in Cu.

Results from total energy calculations and the Hellmann-Feynman theorem agree well and confirm experimental data. They show that 3d-atoms dissolved in Cu or Ni are repelled from a vacancy whereas 4sp-atoms are strongly attracted with a binding energy proportional to the valence difference ΔZ . Defect complexes of two identical 4sp-atoms tend to dissociate in both host crystals. Analogous pairs of 3d-atoms show attraction in Cu but a weak repulsion in Ni.

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	6
2.1.	Dichtefunktionaltheorie	6
2.1.1.	Das Theorem von Hohenberg und Kohn	7
2.1.2.	Kohn-Sham-Gleichungen	8
2.1.3.	Spindichtefunktionaltheorie	10
2.1.4.	Lokale Dichtenäherung	11
2.2.	Die KKR-Greensche Funktionsmethode	14
2.2.1.	Spektraldarstellung der Greenschen Funktion	15
2.2.2.	Entwicklung der Greenschen Funktion nach Basisfunktionen	16
2.2.3.	Bemerkungen zur praktischen Durchführung der Methode	19
3.	Gesamtenergieberechnungen	23
3.1.	Großkanonisches Energiefunktional	23
3.1.1.	Einteilchen- und Doppelzählbeiträge zur Gesamtenergie	25
3.1.2.	Invarianz gegenüber Änderungen der Energieskala	27
3.2.	Problemorientierte Formulierung der Gesamtenergie	29
3.2.1.	Einteilchenbeiträge	29
3.2.2.	Doppelzählbeiträge	32
3.3.	Exakte Zellintegration	36
3.3.1.	Modifikation des Coulombpotentials und des Energiefunktional	42
3.3.2.	Elektrostatisches Potential in einer Leerstelle in Kupfer	46
3.3.3.	Bildungsenergien von Leerstellen	50
4.	Wechselwirkung von Punktdefekten	52
4.1.	Theoretische Beschreibung	54
4.2.	Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen	60
4.3.	Ergebnisse unter Verwendung des Hellmann-Feynman-Theorems	68
4.4.	Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung	73

4.5.	Kleine Defektagglomerate	75
4.5.1.	Doppelleerstellen in Ni, Cu und Ag	77
4.5.2.	Höhere Leerstelle-Fremdatom-Assoziate in Cu	80
4.6.	Diskussion der Ergebnisse und ihre Deutung	84
4.6.1.	Wechselwirkung von 4sp-Elementen	84
4.6.2.	Wechselwirkung von 3d-Elementen	85
4.6.3.	Vergleich mit experimentellen Daten	87
5.	Zusammenfassung	88

Anhang A	Berechnung des verallgemeinerten Madelungpotentials	90
Anhang B	Das Hellmann-Feynman-Theorem	92
Literaturverzeichnis		95

1. Einleitung

In den vergangenen fünfzehn Jahren ist ein wesentlicher Fortschritt im physikalischen Verständnis der elektronischen Grundzustandseigenschaften idealer Kristalle und geordneter Legierungen erzielt worden [1]. Mittlerweile können selbstkonsistente ab-initio-Rechnungen durchgeführt werden, bei denen die Vorgabe der Kernladungszahl ausreicht, um die Bandstruktur, Kohäsionsenergie, Gitterkonstante und Gitterstruktur sowie die magnetischen Momente von idealen Kristallen zu berechnen. Die in dieser Weise bestimmten theoretischen Werte stimmen im allgemeinen mit den experimentellen Daten recht gut überein.

Ermöglicht hat diesen Fortschritt vor allem die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie [2] , [3] , [4] und ihre Umsetzung auf leistungsfähigen Großrechnern [5], [1]. Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt es, das Vielteilchenproblem des Festkörpers auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential abzubilden, wobei das (nicht exakt angebbare) Austausch-Korrelations-Potential im Prinzip alle Vielteilcheneffekte beinhaltet. In praktischen Fällen wird zumeist die lokale (Spin-) Dichtenäherung für die Austausch- und Korrelationsenergie verwendet [6], [7] ; die Qualität der mit dieser einfachen Näherung erreichten Ergebnisse hat entscheidend zum Fortschritt im Verständnis der elektronischen Struktur kondensierter Materie beigetragen.

Aufgrund der erfolgreichen Beschreibung idealer Kristalle ist auch mit der Untersuchung von Systemen niedrigerer Symmetrie wie Punktdefekten oder Oberflächen begonnen worden. Insbesondere Rechnungen zu Punktdefekten in ansonsten idealen Kristallen können einen wesentlichen Beitrag zum theoretischen Verständnis von verdünnten Legierungen leisten, da bislang diese Gebiete nur einer weitgehend phänomenologischen Behandlung zugänglich waren.

Durch einen Punktdefekt verliert ein System die in der Theorie idealer Kristalle entscheidende Gitterperiodizität, so daß beispielsweise die – auf der Translations-symmetrie beruhenden – üblichen Bandstrukturverfahren nicht mehr angewendet werden können. Greensche Funktionsmethoden eignen sich jedoch zur Lösung derartiger Probleme. Auf der Basis des KKR-Bandstrukturverfahrens von Korringa, Kohn und Rostoker [8] , [9] schlugen Dupree [10], Beeby [11] und Holzwarth

[12] eine Greensche Funktionsmethode zur Behandlung von Systemen mit lokalisierten Störungen vor, die das Defektproblem in zwei Schritten angeht: Zuerst wird die Greensche Funktion des idealen Kristalles unter Berücksichtigung sämtlicher Bandstruktureffekte berechnet; die Greensche Funktion des gestörten Kristalles kann dann aus der Greenschen Funktion des idealen Kristalles durch Lösen einer Dyson-Gleichung bestimmt werden. Alle Rechnungen zu Defekten im gleichen Wirtskristall werden daher mit der gleichen Greenschen Funktion dieses Wirtskristalles durchgeführt. Das Verfahren nutzt einerseits die (für Punktdefekte in Metallen charakteristische) gute Lokalisierung der Potentialstörung in sehr effizienter Weise aus; andererseits erfolgt eine exakte Einbettung des Punktdefektes in den Wirtskristall, da durch die Greensche Funktion des idealen Wirtskristalles die Blochwelleneigenschaften der am Defekt-Störpotential gestreuten Elektronen voll berücksichtigt werden. Einbettungsprobleme wie bei Superzell- oder Clusterrechnungen treten daher nicht auf.

Erste selbstkonsistente Rechnungen zu Punktdefekten in Metallen, die mit Hilfe dieser Greenschen Funktionsmethode durchgeführt wurden, sind von Zeller und Dederichs 1979 vorgestellt worden [13]. Die Beschränkung auf ein einzelnes Störpotential im ansonsten idealen Wirtskristall konnte später aufgegeben werden [14], so daß auch die Antwort der Nachbaratome auf die Störung mittlerweile selbstkonsistent berechnet werden kann.

Zur Diskussion der verschiedenen Zustände eines Festkörpers bietet sich ein Vergleich der entsprechenden Gesamtenergien an, welche im Prinzip aus Rechnungen zur elektronischen Struktur gewonnen werden können. Eine zuverlässige Berechnung von Lösungswärmen verdünnter Legierungen sowie Bindungs- und Wanderungsenergien von Punktdefekten kann einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Thermodynamik und Kinetik dieser Systeme darstellen, zumal die Messung dieser Größen experimentelle Schwierigkeiten aufwirft. Es ist daher schon lange versucht worden, Gesamtenergien aus ersten Prinzipien zu bestimmen; die meisten dieser Versuche sind allerdings an den auftretenden hohen numerischen Anforderungen gescheitert [1]. Obwohl die Gesamtenergie leicht *formuliert* werden kann, ist ihre tatsächliche Berechnung nicht einfach wegen der fast vollständigen Kompensation der sehr großen kinetischen und potentiellen Energien. Häufig sind die

eigentlich interessierenden Energieunterschiede um einen Faktor 10^{-6} kleiner als die Gesamtenergien, so daß die entscheidende hohe numerische Präzision nur durch die Anwendung spezieller Methoden – wie z.B. der Ausnutzung von Extremaleigenschaften – gewährleistet werden kann (siehe z.B. [15], [16]).

Mit einem zuverlässigen Gesamtenergieformalismus können Wechselwirkungsenergien von Punktdefekten in Metallen bestimmt werden. Diese Energien sind mit grundlegenden Vorgängen im Festkörper wie der Diffusion oder Phasenumwandlungen verbunden; eine Beschreibung solcher Phänomene auf atomarer Ebene muß hier ansetzen. Einen frühen Versuch in dieser Richtung unternahm vor gut 30 Jahren Lazarus [17] , dessen Theorie der Fremdatom-Diffusion in Metallen auf der Berechnung der Leerstelle-Fremdatom-Wechselwirkung beruhte. Die theoretischen Vorstellungen zu diesem Gebiet sind ebenfalls von Bedeutung für die Auswertung und Interpretation von Experimenten, in denen Reaktionen zwischen Defekten auftreten können (beispielsweise Abschreck – oder Ausheil – Versuche).

Bisherige Rechnungen zu diesem Gebiet wurden entweder mit Pseudopotentialmethoden (Störungsrechnung zweiter Ordnung) durchgeführt oder basierten auf Jellium-Rechnungen, in denen die Streuung freier Elektronen an einem Fremdatom unter Berücksichtigung von Friedel-Oszillationen betrachtet wurde.

Pseudopotentialmethoden setzen sowohl ein schwaches Störpotential als auch ein schwaches Wirtspotential voraus und eignen sich daher nur für einfache Metalle; eine Valenzdifferenz von $\Delta Z = \pm 1$ zum Wirt stellt bereits ein Problem dar. Da die Potentialform im Bereich des Atomrumpfes wichtig ist, hängen die Resultate stark vom jeweiligen Pseudopotential ab [18].

Auf der anderen Seite ergibt bereits die Einbettung des Fremdatomes in ein freies Elektronengas und die Verwendung der analytisch bekannten *asymptotischen* Form der Friedel-Oszillationen für eine Leerstelle und ein Fremdatom auf nächsten Nachbarplätzen qualitativ richtige Ergebnisse der korrekten Größenordnung von 0.1 eV ; der genaue Wert der Bindungsenergie hängt jedoch empfindlich von den jeweiligen Näherungsannahmen ab [18] . Der Vorteil dieser Jellium-Rechnungen besteht darin, auch stark störende Defekte wie 3d-Fremdatome qualitativ richtig beschreiben zu können. Die grundlegende Annahme – die Beschreibung des Wirtskristalles durch ein Jellium – besitzt natürlich stark Modellcharakter und ist nur

für einfache Metalle und mit Abstrichen für Edelmetalle wie Kupfer oder Silber sinnvoll.

Defekte in Übergangsmetallen werden üblicherweise durch tight-binding-Modelle beschrieben [19]. Das wesentliche Problem hierbei ist die Bestimmung der entsprechenden Modellparameter, die der Berechnung nicht zugänglich sind.

Es ist bezeichnend für die Komplexität solcher Systeme, daß die diesbezüglichen theoretischen Arbeiten von Blandin [20], [21] noch nach 25 Jahren als Referenz in experimentellen Untersuchungen herangezogen werden. Doyama zieht in einem Übersichtsartikel von 1978 [22] das Resümee: " In conclusion very few convincing experimental and theoretical values are available at present. "

Ziel dieser Arbeit ist eine theoretische Untersuchung der Wechselwirkungsenergien von substitutionellen Punktdefekten in Kupfer und Nickel, wobei eine ähnliche Qualität angestrebt wird, wie sie heute bei Rechnungen zu idealen Kristallen üblich ist. Es wird die Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Spindichtenäherung verwendet. Alle auftretenden Größen wie z.B. Potentiale, Dichten etc. werden selbstkonsistent berechnet, wobei die Kernladungszahlen der Elemente die einzigen Eingangsgrößen darstellen. Eine wesentliche Näherung in den Rechnungen stellt die Vernachlässigung der Gitterrelaxation dar; die Kerne werden stets als an den Plätzen des idealen Gitters fixiert behandelt . Daher wird lediglich die Wechselwirkung von 3d- bzw. 4sp-Fremdatomen untereinander und mit Leerstellen in Kupfer und Nickel berechnet, da bei diesen Systemen Gitterrelaxationen eine untergeordnete Rolle spielen sollten. Das Hauptaugenmerk gilt der besonders starken Wechselwirkung auf nächsten Nachbarplätzen .

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie sowie der KKR-Greenschen Funktionsmethode vorgestellt. Kapitel 3 ist Gesamtenergieberechnungen gewidmet . Dort wird auf die Verwendung von Variationsverfahren eingegangen, die erst eine zuverlässige Bestimmung von Gesamtenergien ermöglichen . Weiterhin wird eine Formulierung der Gesamtenergie diskutiert, die für beliebige (also auch teilchenzahlverletzende) Ladungsdichten Extremaleigenschaften besitzt. Ein weiterer wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist die Berechnung der Doppelzählbeiträge durch eine exakte Integration über die Wigner-Seitz-Zelle, die mit Hilfe von Formfunktionen der

Zelle durchgeführt werden kann. Die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse schließt sich in Kapitel 4 an. Neben der Berechnung der Wechselwirkungsenergien aus Gesamtenergien wird eine neue Darstellung der Wechselwirkungsenergien mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems abgeleitet, die eine direkte elektrostatische Deutung der Wechselwirkungsenergien zuläßt. Die aus Gesamtenergien und mittels des Hellmann-Feynman-Theorems berechneten Werte stimmen gut überein. Mit Hilfe dieses Theorems erfolgt ferner eine Abschätzung der Abstand-sabhängigkeit der Leerstelle-Fremdatom- Wechselwirkung für 4sp-Elemente sowie eine Diskussion der Anlagerung solcher Atome an bereits vorhandene Defekt-Komplexe.

2. Theoretische Grundlagen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und unter Anwendung einer Greenschen Funktionsmethode berechnet worden. In den folgenden beiden Abschnitten soll daher kurz das Konzept der theoretischen Beschreibung skizziert werden.

2.1. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Realistische Rechnungen zu festkörperphysikalischen Problemstellungen erfordern eine quantenmechanische Behandlung des Vielelektronensystems. Für ein N -Elektronen-System ist der Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$ in der Ortsdarstellung gegeben durch:

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i)$$

(Im folgenden wird die Notation in sogenannten "atomaren Einheiten" erfolgen: $\hbar = 1, m = \frac{1}{2}, e^2 = 2$, Längen in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 . Dadurch ergeben sich alle Energien direkt in der angemessenen Einheit Rydberg (Bohrscher Radius $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$; Grundzustandsenergie des Wasserstoff-Atoms $E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13.6058 \text{ eV} \equiv -1 \text{ Ryd}$.)

Der Hamiltonoperator lautet dann:

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

Das äußere Potential enthält die Wechselwirkung mit den Kernen, die in dieser Arbeit als an den Idealgitterplätzen fixiert angenommen werden. Das System wird vollständig beschrieben durch die antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktion $\psi(X_1, \dots, X_N)$ mit $X_i := (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ (Orts- und Spinkoordinate), welche leider unbekannt ist.

2.1.1. DAS THEOREM VON HOHENBERG UND KOHN

Die Beschreibung von Grundzustandseigenschaften wird wesentlich erleichtert durch das Theorem von Hohenberg und Kohn, das es erlaubt, statt der komplizierten N-Teilchen-Funktion $\psi(X_1, \dots, X_N)$ die einfachere Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ als fundamentale Variable einzuführen. Dabei wird unter dem Begriff Teilchendichte im folgenden immer die Einteilchendichte $n(\mathbf{r})$ verstanden:

$$n(\mathbf{r}) := \langle \psi | \hat{n} | \psi \rangle \equiv \left(\psi(X_1, \dots, X_N), \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(X_1, \dots, X_N) \right) \quad (2.2)$$

mit $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ und $(\ , \)$ als dem Skalarprodukt

in der zugehörigen Darstellung

(Die Zweiteilchen- oder Paardichte ist demgegenüber durch

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \left(\psi(X_1, \dots, X_N), \sum_{\substack{i,j \\ (j \neq i)}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \psi(X_1, \dots, X_N) \right) \quad (2.3)$$

definiert.)

Hohenberg und Kohn zeigten unter der Voraussetzung der Nichtentartung des Grundzustandes, daß die Grundzustandseigenschaften eindeutige und universelle Funktionale der Dichte $n(\mathbf{r})$ sind [2] und insbesondere ein Energiefunktional $E\{n(\mathbf{r})\}$ existiert, welches ein Variationsprinzip erfüllt – es wird für die tatsächliche Grundzustandsdichte $n_o(\mathbf{r})$ minimal:

$$E\{n(\mathbf{r})\} \geq E\{n_o(\mathbf{r})\} = E_o \quad (2.4)$$

Der indirekte Beweis von Hohenberg und Kohn konnte 1979 von Levy durch einen Beweis in der Gestalt einer expliziten Konstruktionsvorschrift verbessert werden [4], die mit dem Rayleigh-Ritzschen Variationsverfahren verwandt ist: Es gilt bekanntlich für die Grundzustands-Vielteilchenwellenfunktion ψ_o

$$E\{\psi\} := \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E\{\psi_o\} = E_o$$

Levy definiert das Funktional $E\{n\}$ durch die Vorschrift

$$E\{n\} := \text{Min} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle_{|\psi\rangle = \psi_n} \quad (2.5)$$

wobei die Minimierung für die Menge aller derjenigen ψ durchzuführen ist, die die gegebene Dichte $n(\mathbf{r})$ reproduzieren. Aufgrund des Ritzschen Variationsverfahrens ist $E\{n\} \geq E_0$. Da die Grundzustandswellenfunktion ψ_0 das Funktional $E\{n\}$ minimiert und die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ ergibt, erfüllt das Energiefunktional (2.5) die Ungleichung (2.4). Eine explizite Darstellung von $E\{n\}$ konnte bisher nicht aus der Definition von Levy abgeleitet werden.

2.1.2. KOHN-SHAM-GLEICHUNGEN

Kohn und Sham konstruierten ein Funktional $E\{n\}$, indem sie das Funktional $E_s\{n(\mathbf{r})\}$ hypothetischer nichtwechselwirkender Elektronen geeignet auf wechselwirkende Elektronen verallgemeinerten [3].

Für nichtwechselwirkende Elektronen gilt:

$$E_s\{n(\mathbf{r})\} = T_s\{n(\mathbf{r})\} + \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

mit

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.7)$$

wobei die $\psi_i(\mathbf{r})$ die Einteilchenwellenfunktionen des N-Teilchen-Systems sind (der Faktor 2 resultiert aus der Spinentartung; eine Verallgemeinerung auf magnetische Systeme erfolgt im nächsten Abschnitt). Die Einteilchenwellenfunktionen können zur impliziten Darstellung der kinetischen Energie $T_s\{n(\mathbf{r})\}$ verwendet werden:

$$T_s\{n(\mathbf{r})\} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) (-\Delta) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ setzt sich aus den Eigenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ der Schrödingergleichung zum Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ zusammen.

Für wechselwirkende Elektronen schrieben Kohn und Sham:

$$E\{n(\mathbf{r})\} := T_s\{n(\mathbf{r})\} + U\{n(\mathbf{r})\} + E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \quad (2.9)$$

mit

$$U\{n(\mathbf{r})\} := \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Zu den äußeren elektrostatischen Feldern soll auch das der Kerne zählen und in V_{ext} berücksichtigt werden. Da der korrekte Ausdruck für die Energie der Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander durch

$$\langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle = \int d^3r \int d^3r' \frac{n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

gegeben ist, muß das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}$ sowohl Beiträge enthalten, die über die Hartree-Wechselwirkung in (2.10) hinausgehen – also eben durch Austausch und Korrelation der Elektronen entstehen –, als auch Korrekturen zur kinetischen Energie aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auffangen.

Für die Dichte $n(\mathbf{r})$ wählten Kohn und Sham in Analogie zu (2.7) die Darstellung

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.11)$$

wobei die $\psi_i(\mathbf{r})$ nun nicht mehr die Bedeutung von Einteilchenwellenfunktionen des Vielteilchensystemes haben können. Sie sind noch zu bestimmende formale Wellenfunktionen mit der zentralen Bedeutung, daß die Dichte $n(\mathbf{r})$ eindeutig durch die $\psi_i(\mathbf{r})$ bestimmt ist und umgekehrt die $\psi_i(\mathbf{r})$ eindeutig (über die Kohn-Sham-Gleichungen, siehe unten Gl. (2.12)) aus $n(\mathbf{r})$ folgen. Daher ist eine Variation von $E\{n(\mathbf{r})\}$ nach der Dichte $n(\mathbf{r})$ äquivalent einer Variation nach den Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$. Die Wahl (2.11) für die Darstellung von $n(\mathbf{r})$ hat den wesentlichen Vorzug, auch weiterhin die Berechnung der kinetischen Energie in der impliziten Form (2.8) zu ermöglichen und damit ihren überwiegenden Anteil – die kinetische Energie hypothetischer nichtwechselwirkender Elektronen mit der gleichen Dichte $n(\mathbf{r})$ – exakt zu behandeln.

Wegen der in Ungleichung (2.4) ausgedrückten Extremaleigenschaft des Energiefunktionals können die zur Grundzustandsdichte $n_o(\mathbf{r})$ gehörigen $\psi_i(\mathbf{r})$ durch Variation von $E\{n\}$ nach den ψ_i bestimmt werden. Die Normierung der $\psi_i(\mathbf{r})$ ist dabei durch Lagrangeparameter ϵ_i zu berücksichtigen. Es ergeben sich dann die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$(-\Delta + V_{eff}\{n\}(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

mit dem effektiven Potential

$$V_{eff}\{n\}(r) = V_{ext}(r) + 2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n\}}{\delta n(r)} \quad (2.13)$$

Die Gleichungen (2.12) und (2.13) können als eine Abbildung des wechselwirkenden Vielteilchensystems auf ein System nichtwechselwirkender (Quasi-) Teilchen mit der gleichen Grundzustandsdichte aufgefaßt werden. Diese anschauliche Interpretation ist jedoch problematisch, weil der Dichtefunktionalformalismus nirgendwo garantiert, daß die Wellenfunktionen $\psi_i(r)$ Quasiteilchenzustände der Anregungsenergie ϵ_i beschreiben: der Aufbau der Theorie gibt nur der Ladungsdichte $n(r)$, der Energie $E\{n(r)\}$ und allen daraus folgenden Größen eine physikalische Bedeutung. Die Reduktion des in Gl. (2.1) enthaltenen komplexen Vielteilchenproblems auf Einteilchengleichungen (2.12) mit einem effektiven Potential geht also im Prinzip einher mit dem Verzicht auf über die Ladungsdichte hinausgehende "mikroskopische" Information. Allerdings ist es mangels besserer Methoden allgemein üblich, die Eigenwerte ϵ_i als Einteilchenenergien zu interpretieren. Diese Praxis wird durch viele – aber nicht alle ! – Ergebnisse spektroskopischer Messungen unterstützt.

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen geschieht iterativ, da das effektive Potential wieder von der Dichte abhängt: mit einer Startdichte $n^{(1)}$ wird $V_{eff}\{n^{(1)}\}$ bestimmt, das eine erste Lösung $\psi_i^{(1)}(r)$ von (2.12) ermöglicht. $n^{(2)}$ kann nun aus den $\psi_i^{(1)}$ zusammengesetzt werden etc., so daß das Selbstkonsistenzproblem als gelöst betrachtet wird, wenn $n^{(m)} \cong n^{(m+1)}$. Das Auffinden schnell konvergierender Iterationsverfahren stellt ein schwieriges Problem dar [23].

2.1.3. SPINDICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Zur Behandlung magnetischer Probleme ist eine Verallgemeinerung des Theorems von Hohenberg und Kohn auf spinpolarisierte Elektronen erforderlich. Dies ist ohne besondere Schwierigkeiten möglich und führt zu den neuen fundamentalen Variablen

$$n^+(r) = \sum_i |\psi_i^+(r)|^2 \quad \text{und} \quad n^-(r) = \sum_i |\psi_i^-(r)|^2 \quad (2.14)$$

die die Dichten der Spin-auf- bzw. Spin-ab-Elektronen (Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen) beschreiben. Aus diesen Variablen abgeleitete Größen sind dann

die Ladungsdichte

$$n(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) + n^-(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

und die Magnetisierungsdichte:

$$m(\mathbf{r}) = n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Das Theorem von Hohenberg und Kohn wird zum Spindichtefunktionaltheorem:

$$E\{n^+, n^-\} \geq E\{n_o^+, n_o^-\} = E_o \quad (2.17)$$

Analog zum nicht-spinpolarisierten Fall ergeben sich die Kohn-Sham-Gleichungen wieder durch Variation:

$$(-\Delta + V_{eff}^\sigma\{n^+, n^-\}(\mathbf{r})) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

mit dem spinabhängigen effektiven Potential

$$V_{eff}^\sigma\{n^+, n^-\}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}\{n^+, n^-\}}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.19)$$

und $\sigma \in \{-1, 1\}$. Zur genaueren Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [24].

2.1.4. LOKALE DICHTENÄHERUNG

Die Dichtefunktionaltheorie macht keinerlei Angaben zur konkreten Gestalt des Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} , das prinzipiell alle Vielteilcheneffekte enthält. Entscheidend für die Anwendbarkeit der Theorie sind daher gute Näherungen für E_{xc} .

Im Rahmen eines Jellium-Modelles können Näherungsausdrücke der Form

$$E_{xc}(n) = V \cdot n \cdot \epsilon_{xc}^{hom}(n) \quad (2.20)$$

angegeben werden mit ϵ_{xc}^{hom} als der Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen des *homogenen* Elektronengases im Volumen V .

In der lokalen Dichtenäherung (local density approximation) wird das Austausch-Korrelations-Funktional approximiert durch

$$E_{xc}\{n\} \approx E_{xc}^{LDA}\{n\} := \int d^3 r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})). \quad (2.21)$$

Gl. (2.21) geht im Grenzfall einer konstanten Dichte wieder in Gl. (2.20) über, so daß die lokale Dichtenäherung zumindest für langsam veränderliche Dichten gelten sollte. Sie liefert im allgemeinen auch für inhomogene Systeme gute Ergebnisse.

Bei den Rechnungen ist das lokale Spindichtefunktional von v. Barth und Hedin verwendet worden [6], das im paramagnetischen Fall in das Dichtefunktional von Hedin und Lundqvist übergeht [7]:

$$E_{xc}^{LDA}\{n^+, n^-\} := \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n^+(r), n^-(r)) \quad (2.22)$$

mit

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

Die Indizes f und p bezeichnen Funktionen zur Beschreibung des ferromagnetischen bzw. paramagnetischen Zustandes, die wie folgt verknüpft sind:

$$\begin{aligned} r_s &= \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n(r)} \right)^{1/3} \\ f(n^+, n^-) &= \frac{1}{2^{4/3} - 2} \left[\left(\frac{2n^+}{n} \right)^{4/3} + \left(\frac{2n^-}{n} \right)^{4/3} - 2 \right] \\ \epsilon_{xc}^i(r_s) &= \epsilon_x^i(r_s) + \epsilon_c^i(r_s) \quad i \in \{p, f\} \\ \epsilon_x^p(r_s) &= -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \\ \epsilon_x^f(r_s) &= 2^{1/3} \epsilon_x^p(r_s) \\ \epsilon_c^i(r_s) &= -c_i G\left(\frac{r_s}{r_i}\right) \quad i \in \{p, f\} \\ G(x) &= (1+x^3) \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \\ c_f &= \frac{1}{2} c_p \\ r_f &= 2^{4/3} r_p \end{aligned}$$

mit den beiden vorzugebenden Parametern c_p und r_p .

Da die Wirtskristallergebnisse mit c_p und r_p nach Moruzzi, Janak und Williams [5] berechnet wurden, sind die folgenden Werte durchgehend verwendet worden:

$$c_p = 0,0450$$

$$r_p = 21$$

V. Barth und Hedin schlugen ursprünglich etwas andere Werte vor, die in den meisten Fällen praktisch identische Resultate liefern. Bei Gesamtenergierechnungen sollten jedoch nur Werte miteinander verglichen werden, die auf derselben Näherung für Austausch und Korrelation beruhen.

2.2. DIE KKR-GREENSCHE FUNKTIONSMETHODE

Greensche Funktionsmethoden werden seit einiger Zeit erfolgreich angewandt, um Defekte im Festkörper zu berechnen [25]. In dieser Arbeit wird die sogenannte KKR-Greensche Funktionsmethode benutzt, um substitutionelle Punktdefekte – ein Grenzfall verdünnter Legierungen – in dem unendlich ausgedehnten, ansonsten periodischen Gitter metallischer Wirtskristalle zu beschreiben. Der ursprüngliche Bandstruktur-Formalismus von Korringa [8], Kohn und Rostoker [9] wurde von Dupree [10], Beeby [11] und Holzwarth [12] erweitert auf Systeme mit lokalisierten Defekten. Terakura [26], Zeller und Dederichs [13] verbesserten die Methode, um reale Systeme zu betrachten. Die physikalische Situation in Metallen verleiht der Greenschen Funktionsmethode eine gewisse Eleganz, da von Fremdatomen bewirkte Störungen des Kristallpotentials $V(\mathbf{r})$ vom Elektronengas kurzreichweitig abgeschirmt werden. Die Potentialstörung $\Delta V(\mathbf{r})$ ist daher im allgemeinen nur in der Nähe des Fremdatomes deutlich von Null verschieden. Die Greensche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ des gestörten Kristalles ist über eine Dyson-Gleichung mit der Greenschen Funktion $G^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ des idealen Kristalles verbunden*.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int d^3 r'' G^o(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E) \Delta V(\mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E) \quad (2.23)$$

Diese Darstellung von G ist sehr vorteilhaft, wenn G^o (z.B. durch eine Bandstrukturechnung) bekannt ist. Einerseits bedeutet sie, daß man sich in der Lösung der Dyson-Gleichung auf nahe Nachbarn des Fremdatomes beschränken kann, da nur dort das Integral wesentlich von Null verschieden ist. Andererseits gibt es kein Einbettungsproblem für das Fremdatom, da seine Umgebung von Anfang an der kristalline Wirt ist, also Bandstruktureffekte vollständig berücksichtigt werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Methoden wie Cluster- oder Superzell-Rechnungen, bei denen die Einbettung in den idealen Kristall nur unvollständig beschrieben werden kann.

* Für eine mathematische Definition siehe Gleichung (2.24). Hier sei lediglich angemerkt, daß eine Greensche Funktion das jeweilige System vollständig beschreibt.

2.2.1. SPEKTRALDARSTELLUNG DER GREENSCHEN FUNKTION

Werden Dichtefunktionaltheorie und Greensche Funktionsmethode miteinander kombiniert, so ist die Einteilchen-Greensche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung mit einer Einheitsquelle $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$:

$$(-\Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) - E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.24)$$

Physikalische Bedeutung besitzt die retardierte Greensche Funktion, deren Zerlegung nach den Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichung die Spektraldarstellung ergibt:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_k \frac{\psi_k(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}')}{E + i\epsilon - E_k} \quad (2.25)$$

$\psi_k(\mathbf{r})$ sind die Einteilchenwellenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichung, E_k deren Eigenwerte, und ϵ ist eine infinitesimale positive Größe, die die Retardierung sicherstellt. Mit der Dirac-Identität

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{1}{x + i\epsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x), \quad (2.26)$$

in der P die Hauptwertbildung bei einer Integration meint, kann die Verteilung der Elektronen in Raum und Energie

$$n(\mathbf{r}, E) := 2 \sum_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_k) \quad (2.27)$$

durch den Imaginärteil der Greenschen Funktion ausgedrückt werden:

$$n(\mathbf{r}, E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (2.28)$$

Aus der Grundgröße $n(\mathbf{r}, E)$ folgt die Ladungsdichte durch Energieintegration bis zur Fermienergie:

$$n(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} dE n(\mathbf{r}, E) \quad (2.29)$$

und die zugehörige Zustandsdichte des Systems durch Ortsintegration:

$$n(E) = \int d^3r n(\mathbf{r}, E) = 2 \sum_k \delta(E - E_k) \quad (2.30)$$

Instruktiver sind im allgemeinen jedoch lokal gewichtete Zustandsdichten (local density of states, LDOS), die im inhomogenen System in einem beliebigen Volumen V (z.B. der Wigner-Seitz-Zelle eines Atoms) die dortigen Beiträge der Einteilchenzustände $\psi_k(\mathbf{r})$ zur gesamten Zustandsdichte $n(E)$ aufschlüsseln:

$$n_{LDOS}(E) := \int_V d^3r n(\mathbf{r}, E) = 2 \sum_k \delta(E - E_k) \int_V d^3r |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.31)$$

Die Verallgemeinerung der Gleichungen (2.27) ff. auf magnetische Systeme mit dem spinabhängigen Potential V_{eff}^σ ($\sigma \in \{-1, 1\}$) lautet

$$n^\sigma(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (2.32)$$

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} dE n^\sigma(\mathbf{r}, E) \quad (2.33)$$

Diese Größen beschreiben dann die Verteilung von Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen (siehe Abschnitt 2.1.3.).

2.2.2. ENTWICKLUNG DER GREENSCHEN FUNKTION NACH BASISFUNKTIONEN

Die KKR-Greensche Funktionsmethode teilt den Kristall ein in gleich große, nichtüberlappende und an den Gitterplätzen $\mathbf{R}^n$ zentrierte Kugeln des Radius R_{MT} und in das verbleibende sogenannte Zwischengittergebiet. Das Kristallpotential wird durch kugelsymmetrische Potentiale beschrieben:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) \quad (2.34)$$

mit $V^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) = \begin{cases} V^n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}^n|) & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R}^n| \leq R_{MT} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

Dies ist die Muffin-Tin-Näherung. In dicht gepackten Materialien wie einfachen Metallen und Übergangsmetallen stellt sie im allgemeinen eine gute Näherung dar, wenn R_{MT} so gewählt wird, daß die Kugeln sich berühren. Eine wesentliche Stärke der KKR-Greenschen Funktionsmethode ist die effektive Beschreibung der Vielfachstreuung von Elektronen: sie wird in eine Folge von Einzelstreuungsprozessen an den jeweiligen Muffin-Tin-Potentialen zerlegt. Dabei ist es möglich, die Eigenschaften der Einzelstreuer von ihrer geometrischen Anordnung zu trennen. Die Greensche Funktion kann nach einem atom- und energiespezifischen Satz von

Basisfunktionen entwickelt werden, der aus den Streulösungen zu den einzelnen Muffin-Tin-Potentialen besteht.

Für ein einzelnes solches Potential $V(r)$ gilt:

Die Drehinvarianz von $V(r)$ erlaubt es, jede der Lösungen als Produkt einer Kugelflächenfunktion $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \equiv Y_L(\hat{r})$ mit einer Radialfunktion $F_\ell(r, E)$ auszudrücken, die die radiale Schrödingergleichung erfüllt*:

$$-\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r F_\ell(r, E)) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r F_\ell(r, E) = 0 \quad (2.35)$$

Zu jeder Energie E und jedem Drehimpuls ℓ existieren zwei linear unabhängige Lösungen von Gl. (2.35), die sich durch ihr Verhalten am Ursprung unterscheiden: die reguläre Lösung $R_\ell(r, E)$ verhält sich für $r \rightarrow 0$ wie r^ℓ , die irreguläre $H_\ell(r, E)$ divergiert mit $\frac{1}{r^{\ell+1}}$.

Im potentialfreien Fall erhält man die sphärischen Bessel- und Hankelfunktionen j_ℓ und $h_\ell := n_\ell - i j_\ell$, wobei n_ℓ die sphärischen Neumannfunktionen [27] sind :

$$\left. \begin{aligned} R_\ell(r, E) &= j_\ell(\sqrt{E}r) \\ H_\ell(r, E) &= h_\ell(\sqrt{E}r) \end{aligned} \right\} \quad \text{für } V \equiv 0 \quad (2.36)$$

Folglich müssen im Zwischengittergebiet die R_ℓ und H_ℓ Linearkombinationen der j_ℓ und h_ℓ sein, die die jeweilige Radialfunktion am Muffin-Tin-Radius stetig differenzierbar fortführen:

$$\begin{aligned} R_\ell(r, E) &= j_\ell(\sqrt{E}r) + \sqrt{E} t_\ell(E) h_\ell(\sqrt{E}r) \\ H_\ell(r, E) &= h_\ell(\sqrt{E}r) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$t_\ell(E)$ enthält dabei Information über das Potential $V(r)$, z.B. in einer impliziten

* Hier ist die Einführung zellzentrierter Koordinaten sinnvoll, d.h. ein in der Zelle des n -ten Atoms liegender Ortsvektor $\mathbf{r}$ wird ab jetzt als $\mathbf{r} + \mathbf{R}^n$ erscheinen. Ferner ist $\hat{r} := \frac{1}{r} \cdot \mathbf{r}$ der Richtungsvektor. Es werden reelle Kugelflächenfunktionen benutzt, deren Indizes (ℓ, m) zu L komprimiert werden.

Darstellung durch die Streuphasen $\delta_\ell(E)$ oder durch explizite Verwendung von $V(r)$:

$$\begin{aligned} t_\ell(E) &= -\frac{1}{\sqrt{E}} e^{i\delta_\ell(E)} \sin \delta_\ell(E) \\ &= \int_0^{R_{MT}} dr r^2 j_\ell(\sqrt{E}r) V(r) R_\ell(r, E) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Diese einfache Form von t_ℓ liegt an der Verwendung kugelsymmetrischer Potentiale, so daß die T-Matrix in einer L-Darstellung diagonal wird. Die Greensche Funktion $G_s(r, r'; E)$ für ein einzelnes Streupotential $V(r)$ im freien Raum kann in Analogie zu der Entwicklung der Greenschen Funktion $g(r, r'; E)$ des freien Raumes geschrieben werden:

$$\begin{aligned} g(r, r'; E) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\sqrt{E}|r-r'|}}{|r-r'|} \\ &= \sqrt{E} \sum_L Y_L(\hat{r}) j_\ell(\sqrt{E}r_<) h_\ell(\sqrt{E}r_>) Y_L(\hat{r}') \end{aligned} \quad (2.39)$$

(Hierbei ist $r_< := \text{Min}\{r, r'\}$ und $r_> := \text{Max}\{r, r'\}$.) Für die Greensche Funktion zum Potential $V(r)$ erhält man:

$$G_s(r, r'; E) = \sqrt{E} \sum_L Y_L(\hat{r}) R_\ell(r_<, E) H_\ell(r_>, E) Y_L(\hat{r}') \quad (2.40)$$

Für die Ansammlung (2.34) von Muffin-Tin-Potentialen gilt: Die Menge aller

$$R_\ell^n(r, E) Y_L(\hat{r}) \text{ und } H_\ell^n(r, E) Y_L(\hat{r}) \quad (2.41)$$

stellt einen Satz von Basisfunktionen dar, nach denen die Greensche Funktion eines Kristalles entwickelt werden kann. Das trifft sowohl auf den idealen als auch auf den defektbehafteten Kristall zu. Die doppelte Entwicklung der Greenschen Funktion $G(r + \mathbf{R}^n, r' + \mathbf{R}^{n'})$ nach den radialen Eigenfunktionen der lokalen Potentiale $V^n(r)$ und $V^{n'}(r')$ an den beiden Zentren $\mathbf{R}^n, \mathbf{R}^{n'}$ nimmt dann die Form an [28]:

$$\begin{aligned} G(r + \mathbf{R}^n, r' + \mathbf{R}^{n'}; E) &= \delta_{nn'} \sqrt{E} \sum_L Y_L(\hat{r}) R_\ell^n(r_<, E) H_\ell^n(r_>, E) Y_L(\hat{r}') \\ &+ \sum_L \sum_{L'} Y_L(\hat{r}) R_\ell^n(r, E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{\ell'}^{n'}(r', E) Y_{L'}(\hat{r}') \end{aligned} \quad (2.42)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (2.42) ist nichts anderes als die Greensche Funktion (2.40) für ein einzelnes Potential V^n im freien Raum. Da er die Quellbedingung $\delta_{nn'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ in der Definitionsgleichung (2.24) der Greenschen Funktion erfüllt, enthält der zweite Term keine irregulären Lösungen H_ℓ^n . Dieser beschreibt die Vielfachstreuung zwischen den Muffin-Tin-Potentialen durch die regulären Lösungen R_ℓ^n der Einzelstreupotentiale und (geometrie- und energieabhängige) Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{nn'}(E)$, die strukturelle Greensche Funktion genannt werden und die eigentliche Vielfachstreu-Information tragen.

Werden Entwicklungen des Typs (2.42) für die Greenschen Funktionen des idealen und gestörten Kristalles in die Dyson-Gleichung (2.23) eingesetzt, ergibt sich eine algebraische Dyson-Gleichung, welche die strukturelle Greensche Funktion des gestörten Kristalles mit derjenigen des Idealkristalles verbindet [28]:

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = G_{LL'}^{o\,nn'}(E) + \sum_{n''} \sum_{L''} G_{LL''}^{o\,nn''}(E) \Delta t_{\ell''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad (2.43)$$

mit

$$\Delta t_\ell^n(E) := t_\ell^n(E) - t_\ell^o(E)$$

Die Bestimmung der strukturellen Greenschen Funktion des Idealkristalles $G_{LL'}^{o\,nn'}(E)$ (s. [28]) muß nur einmal erfolgen und geht dann als Eingabe in alle weiteren Rechnungen ein.

2.2.3. BEMERKUNGEN ZUR PRAKTISCHEN DURCHFÜHRUNG DER METHODE

Der KKR-Greensche Funktionsformalismus bedeutet in der bislang beschriebenen Form einen immensen Rechenaufwand, der ohne spezielle Methoden auch unter Einsatz eines Vektorrechners vom Typ Cray X-MP nur schwer realisierbar wäre.

Die algebraische Dyson-Gleichung (2.43) – in Matrix-Notation kurz

$$\mathbf{G}(E) = \mathring{\mathbf{G}}(E) + \mathring{\mathbf{G}}(E) \Delta \mathbf{t}(E) \mathbf{G}(E) \quad (2.44)$$

– muß für jeden Energiepunkt E als System linearer Gleichungen nach $\mathbf{G}(E)$ aufgelöst werden. Für explizite Berechnungen bedeutet das die Invertierung recht großer Matrizen: die Berücksichtigung von s-, p-, d- und f-Elektronen sowie nur

der 12 nächsten Nachbarn eines Defektes im fcc-Gitter ergibt mit $\ell_{\max} = 3$ und $n_{\max} = 13$ Matrizen der Größe $(\ell_{\max} + 1)^2 n_{\max} \times (\ell_{\max} + 1)^2 n_{\max} = 208 \times 208$. Die Einbeziehung höherer Nachbarn steigert den Aufwand noch beträchtlich. Darüber hinaus erfordert die korrekte Integration der d-Zustandsdichten mehr als 1000 Energiepunkte, um die dann stark strukturierte Greensche Funktion so gut abzutasten, daß die numerische Integration (2.33) zuverlässige Ladungsdichten liefert [29]. Nach (2.42) muß dazu noch für jeden Energiepunkt und jedes der Potentiale V^n die radiale Schrödingergleichung (2.35) gelöst werden. Das gilt natürlich separat für jede Spinrichtung; außerdem verlangt die iterative Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (s. Abschnitt 2.1.2) die Wiederholung dieser Prozedur in jedem der durchaus einige Dutzend umfassenden Iterationsschritte.

Die Überwindung dieser Probleme gelingt mittels gruppentheoretischer Methoden und der analytischen Fortsetzung der Greenschen Funktion in die komplexe Energieebene.

Dazu entwickelte Braspenning ein Symmetrisierungsprogramm, das – ausgehend von der lokalen Punktsymmetrie des gestörten Clusters – eine unitäre Matrix bestimmt, die Gleichung (2.44) blockdiagonalisiert [14], [30]. Die Ausreduktion auf Submatrizen erheblich niedrigeren Ranges kann den Rechenzeitbedarf für die Lösung der algebraischen Dyson-Gleichung um bis zu zwei Größenordnungen senken.

Nach Gl. (2.29) ist die Dichte $n(\mathbf{r})$ mit dem Imaginärteil der Greenschen Funktion über eine Energieintegration verknüpft:

$$n(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} dE n(\mathbf{r}, E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (2.45)$$

In den Rechnungen werden die energetisch tief liegenden Rump fzustände (core states) gesondert betrachtet, so daß $n(\mathbf{r})$ in einen Core- und einen Valenzanteil zerfällt:

$$n(\mathbf{r}) = n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

n_c wird über eine atomare Rechnung gewonnen (d.h. der Überlapp der Wellenfunktionen von Rumpfelektronen verschiedener Atome wird vernachlässigt) [31].

n_v folgt dann aus einer Energieintegration vom Typ (2.45), die sich nur über das

Valenzband erstreckt. Die große Zahl von Energiestützstellen läßt sich drastisch reduzieren, wenn Gl. (2.45) – formal ein Wegintegral entlang der reellen Achse der komplexen Energieebene – durch ein äquivalentes Wegintegral *in* der komplexen Energieebene ersetzt wird: Die Fortsetzung $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ von $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$ (siehe Gl. (2.25)) für komplexe Energien

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_k \frac{\psi_k(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}')}{z - E_k} \quad (2.47)$$

ist auf dem gesamten physikalischen Blatt der komplexen Energieebene analytisch, jedoch nicht auf der reellen Achse, wo Pole und Verzweigungsschnitte auftreten (das physikalische Blatt der zweiblättrigen komplexen Energieebene ist wegen der geforderten Kausalität der Greenschen Funktion durch $\text{Im}\sqrt{E} > 0$ ausgezeichnet.) [32].

Da der Integrationsweg C beliebig in die komplexe Ebene deformiert werden kann, solange $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ dort analytisch ist und Anfangs- und Endpunkt des Weges beibehalten werden, kann $n_v(\mathbf{r})$ nach Koenig [33], Dreysse und Riedinger [34] durch ein Konturintegral ausgedrückt werden:

$$n_v(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_C dz G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z) \quad (2.48)$$

Die analytischen Eigenschaften verleihen $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ fernab der reellen Achse kaum Struktur, so daß für eine zuverlässige numerische Integration wenige Stützstellen längs der Kontur C ausreichen. Für die Rechnungen zu dieser Arbeit wurden 64 komplexe Energiepunkte verwendet, von denen etwa ein Drittel dazu dient, das Verhalten von G in der Nähe der Fermienergie aufzulösen [35].

Der Übergang von reellen zu komplexen Energien berührt nicht die Grundzüge der Gleichungen in den Abschnitten 2.1 und 2.2, insbesondere bleibt die Entwicklung (2.42) nach radialen Eigenfunktionen sowie die Dyson-Gleichung (2.43) gültig. Alle relevanten Größen sind aber so zu formulieren, daß sie auf dem physikalischen Blatt die gleichen analytischen Eigenschaften aufweisen wie die Greensche Funktion.

Während die ursprüngliche KKR-Greensche Funktionsmethode für das Kristallpotential eine Muffin-Tin-Näherung (2.34) voraussetzt, ist in den Rechnungen

die verwandte Atomic-Sphere-Näherung benutzt worden:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) \quad (2.49)$$

$$\text{mit } V^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) = \begin{cases} V^n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}^n|), & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R}^n| \leq R_{WS} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dabei wird der sogenannte Wigner-Seitz-Radius R_{WS} so gewählt, daß das Kugelvolumen gleich dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle des hier monoatomaren Idealkristalles ist. Mögliche Ungenauigkeiten aufgrund des räumlichen Überlapps der Potentiale sollten durch die bessere Raumauffüllung der Wigner-Seitz-Kugeln mehr als wettgemacht werden [36].

Eine ähnliche Atomic-Sphere-Näherung macht man auch bei der Berechnung der potentiellen Energien des Energiefunktionals, indem man Integrale über Wigner-Seitz-Zellen, die den gesamten Raum exakt auffüllen, durch Integrale über Wigner-Seitz-Kugeln ersetzt. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diese Näherung zu vermeiden und die auftretenden Zellintegrale durch die Einführung von Formfunktionen exakt zu berechnen (siehe Kapitel 3.2 und 3.3).

3. Gesamtenergieberechnungen

Obwohl die Gesamtenergie die fundamentale Größe in der Herleitung der Kohn-Sham-Gleichungen ist, stellt die tatsächliche Bestimmung ihres Wertes keineswegs die Regel dar.

Das trifft insbesondere auf Defektrechnungen für verdünnte Legierungen zu, da Punktdefekte – durch die Verletzung der Gitterperiodizität – den Gebrauch konventioneller Bandstrukturverfahren nicht mehr erlauben. Angesichts der bekannten großen Schwierigkeiten, zuverlässige Gesamtenergien zu bestimmen (siehe z.B. [1]), ist daher der im folgenden erläuterte Gesamtenergieformalismus von hoher praktischer Bedeutung.

Die Hauptschwierigkeit ist numerischer Natur wegen der fast vollständigen Kompensation der sehr großen kinetischen und potentiellen Energien in der Größenordnung von 10^5 eV. Die zu berechnenden Bindungsenergien sind in der Größenordnung von 0,1 eV und damit um einen Faktor 10^{-6} bis 10^{-7} kleiner als die zu berechnenden Teilenergien. Daher müssen insbesondere die Einteilchen- und Doppelzählbeiträge mit identischen Methoden und mit sehr großer Präzision (d.h. mit einer relativen Genauigkeit von mehr als 10^{-7}) berechnet werden, da nur dann die korrekte Kompensation großer Energieterme gewährleistet ist und Differenzenergien der Größenordnung 0,1 eV zuverlässig berechnet werden können. Entscheidend ist darüber hinaus die Ausnutzung der Extremaleigenschaften des Energiefunktional, weil dann Abweichungen der berechneten Ladungsdichte von der wirklichen Grundzustandsdichte nur in quadratischer Ordnung eingehen.

3.1. GROSSKANONISCHES ENERGIEFUNKTIONAL

Nach den Gleichungen (2.9) und (2.10) setzt sich die Gesamtenergie $E\{n\}$ als Funktional einer vorgegebenen Dichte $n(\mathbf{r})$ zusammen aus der kinetischen Energie $T_s\{n\}$, der Coulomb-Energie $U\{n\}$ und der Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}\{n\}$:

$$E\{n\} = T_s\{n\} + U\{n\} + E_{xc}\{n\} \quad (3.1)$$

Das Kohn-Sham-Variationsverfahren sichert zu, daß die Gesamtenergie $E\{n\}$ extremal ist (vgl. Ritzsches Variationsverfahren) für alle Versuchsdichten $n(\mathbf{r})$, wel-

che die Gesamtteilchenzahl N der Grundzustandsdichte ergeben. Unter der Nebenbedingung

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N := \int d^3r n_o(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

gilt dann:

$$E\{n\} \geq E_o = E\{n_o\} \quad (3.3)$$

$E\{n\}$ ist also nur extremal bei solchen Dichteveränderungen um die Grundzustandsdichte, die die Teilchenzahl N erhalten. Formal ist dies aus

$$\delta E = \int d^3r \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) = E_F \int d^3r \delta n(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

ersichtlich : wenn die Versuchsdichte $n(\mathbf{r})$ nicht die korrekte Teilchenzahl N ergibt ($\int d^3r \delta n(\mathbf{r}) \neq 0$), ist die Abweichung von der Grundzustandsenergie bereits linear in δn .

Im Gegensatz zu den üblichen Bandstrukturmethoden kann die so geforderte Ladungsneutralität nicht über die Anpassung von E_F erreicht werden, da die Fermienergie in Punktdefekt-Rechnungen durch den Wirtskristall festliegt. Die Friedelsche Summenregel, die die perfekte Abschirmung der Überschußladung eines Fremdatomes in einem Metall beschreibt, wird in den Rechnungen nicht exakt erfüllt, weil nur der "Response" einer begrenzten Anzahl von Nachbarn des Defektes miteinbezogen werden kann (siehe 2.2.3). Die Verletzung der Ladungsneutralität im gestörten Cluster beträgt typisch 0,01 Elektronen, wenn nur die Potentiale der nächsten Nachbarn eines Defektes als gestört angenommen und selbstkonsistent berechnet werden.

Die Extremaleigenschaft (3.3) läßt sich trotz der Verwendung teilchenzahlverletzender Dichten erhalten, wenn das verallgemeinerte Funktional $\tilde{E}\{n\}$ benutzt wird [29], [37], [15] :

$$\tilde{E}\{n\} := E\{n\} - E_F \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \quad (3.5)$$

Für beliebige Variationen der Dichte $n(\mathbf{r})$ wird $\tilde{E}\{n\}$ stationär

$$\delta \tilde{E} = \int d^3r \left(\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} - E_F \right) \delta n(\mathbf{r}) \equiv 0, \quad (3.6)$$

so daß Dichteabweichungen $\Delta n = n - n_o$ erst in quadratischer Ordnung eingehen:

$$\Delta \tilde{E} = O((\Delta n)^2) \quad (3.7)$$

Physikalisch bedeutet die Berücksichtigung der Teilchenzahlerhaltung anhand einer Nebenbedingung mit dem Lagrange-Parameter E_F den Übergang zu einem großkanonischen Energiefunktional.

Die Variation von $\tilde{E}\{n\}$ führt auf Euler-Lagrange-Gleichungen, die zu den Kohn-Sham-Gleichungen äquivalent sind [16], und aufgrund

$$\frac{\delta^2 \tilde{E}}{\delta n^2} = \frac{\delta^2 E}{\delta n^2} \quad (3.8)$$

folgt die wichtige Extremaleigenschaft

$$\tilde{E}\{n\} \geq E_o = \tilde{E}\{n_o\} \quad (3.9)$$

für kleine Variationen um die Grundzustandsdichte. Sie erlaubt es, die sphärischen Wigner-Seitz-Potentiale (2.49) als reine Versuchspotentiale $\tilde{V}_{eff}^n$ aufzufassen, die lediglich der Erzeugung von Wellenfunktionen und zugehörigen Dichten dienen. Diese ermöglichen via (3.9) eine näherungsweise Bestimmung von E_o , wobei der Fehler der Energie quadratisch in den Fehlern der Wellenfunktionen und Dichten ist. Der Auswertung von $\tilde{E}\{n\}$ werden auch die nicht-sphärischen Komponenten der Ladungsdichte (und des Coulomb-Potentials) zugrunde gelegt, was die Genauigkeit der Gesamtenergie erheblich verbessert [38].

3.1.1. EINTEILCHEN- UND DOPPELZÄHL-BEITRÄGE ZUR GESAMTENERGIE

Bei der Berechnung der kinetischen Energie nach dem Funktional (2.8) für wechselwirkungsfreie Elektronen

$$T_s\{n\} = 2 \sum_i \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r})(-\Delta)\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

ist es nützlich, die explizite Verwendung des Laplace-Operators zu umgehen und $T_s\{n\}$ über die Kohn-Sham-Gleichungen (2.12) durch die Summe der Einteilchenenergien ϵ_i zum Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}$ auszudrücken (die Notation erfolgt zunächst noch nicht in zellzentrierten Koordinaten):

$$T_s\{n\} = 2 \sum_i \epsilon_i - \int d^3r n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Für magnetische Systeme lauten die entsprechenden Verallgemeinerungen:

$$\begin{aligned}
T_s\{n^+, n^-\} &= \sum_{\sigma} \sum_i \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})(-\Delta) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{\sigma} \left[\sum_i \epsilon_i^{\sigma} - \int d^3r n^{\sigma}(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \quad (3.12) \\
\text{mit} \quad &\sigma \in \{-1, 1\} \quad .
\end{aligned}$$

$\tilde{E}\{n\}$ wird sodann in Einteilchen- und Doppelzähl-Beiträge (single particle and double-counting contributions) zerlegt:

$$\tilde{E}\{n\} = E_{sp} + E_{dc} \quad (3.13)$$

$$\text{mit} \quad E_{sp} := 2 \sum_i \epsilon_i - E_F \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \quad (3.14)$$

$$\text{und} \quad E_{dc} := - \int d^3r n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) + U\{n\} + E_{xc}\{n\} \quad (3.15)$$

E_{sp} kann noch umgeformt werden. Wegen (2.30) und (2.29) gilt:

$$2 \sum_i \epsilon_i = \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \epsilon n(\epsilon)$$

bzw.

$$-E_F \int d^3r n(\mathbf{r}) = -E_F \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \int d^3r n(\mathbf{r}, \epsilon)$$

Für die Einteilchenbeiträge ergibt sich :

$$E_{sp} = E_F N + \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) n(\epsilon) \quad (3.16)$$

Die Aufteilung der Gesamtenergie auf E_{sp} und E_{dc} ist nicht eindeutig, da sie von der Wahl für $\tilde{V}_{eff}$ abhängt. Dies kann am einfachsten in der Darstellung

$$E_{sp}\{n, \tilde{V}_{eff}\} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) + T_s\{n\} - E_F \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \quad (3.17)$$

$$E_{dc}\{n, \tilde{V}_{eff}\} = - \int d^3r n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) + U\{n\} + E_{xc}\{n\} \quad (3.18)$$

gesehen werden: $\tilde{E}\{n\}$ hängt nicht explizit von $\tilde{V}_{eff}$ ab, wohl aber $E_{sp}\{n, \tilde{V}_{eff}\}$ und $E_{dc}\{n, \tilde{V}_{eff}\}$ (zur Diskussion der unabhängigen Variation von n und $\tilde{V}_{eff}$ in den Funktionalen E_{sp} und E_{dc} sei auf Deutz verwiesen [29]). Denkt man sich beispielsweise bei festgehaltener Versuchsdichte $n(\mathbf{r})$ das Versuchspotential variiert zu $\tilde{V}_{eff} + \delta\tilde{V}_{eff}$, so folgt daraus:

$$\delta E_{sp} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \delta \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

$$\delta E_{dc} = - \int d^3r n(\mathbf{r}) \delta \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

Geeignet gewählte Potentiale $\tilde{V}_{eff}$ erlauben es daher, die Beiträge der Einteilchen- und Doppelzähl-Energien zu verändern, ohne die (physikalisch nur entscheidende) Gesamtenergie merklich zu verändern. Eine Interpretation im Bild unabhängiger Elektronen wird in vielen Fällen stark erleichtert, wenn es gelingt, die wesentlichen Energiebeiträge durch die Einteilchenenergien fiktiver unabhängiger Elektronen darzustellen.

3.1.2. INVARIANZ GEGENÜBER ÄNDERUNGEN DER ENERGIESKALA

Der Wert des Energiefunktional darf nicht von der willkürlichen Wahl des Energienullpunktes der Einteilchenenergien abhängen, wenn es physikalische Bedeutung haben soll.

Eine Änderung der Energieskala um V_0 kann als ein konstantes äußeres Potential aufgefaßt werden, das die Wellenfunktionen und Ladungsdichten unverändert läßt: Das Funktional $U\{n\}$ aus Gl. (2.10) wird zunächst so formuliert, daß das äußere Potential V_{ext} das elektrostatische Potential der Kerne nicht mehr enthält; mit den expliziten Beiträgen der Kernladungen Z^n an den Gitterplätzen $\mathbf{R}^n$ ist dann:

$$\begin{aligned} U\{n(\mathbf{r})\} = & \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_n Z^n \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{r}|} + \\ & + \sum_n \sum_{\substack{n' \\ (\neq n)}} \frac{Z^n Z^{n'}}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \left(n(\mathbf{r}) - \sum_n Z^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Gl. (3.21) beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung aller Ladungen untereinander sowie die Wechselwirkung eines äußeren Potentials mit allen Ladungen im System.

Das effektive Potential (2.13) erscheint dann als

$$V_{eff}\{n\}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + 2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_n \frac{Z^n}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{r}|} + \frac{\delta E_{xc}\{n(\mathbf{r})\}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.22)$$

Eine Änderung der Energieskala um V_o im effektiven Potential (3.22) der Einteilchengleichungen (2.12) läßt sich nicht von einem konstanten äußeren Potential unterscheiden und muß daher auch in Gl. (3.21) berücksichtigt werden. Die durch einen Strich gekennzeichneten transformierten Größen ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
V'_{\text{ext}} &= V_o \\
\epsilon'_i &= \epsilon_i + V_o \quad ; \quad E'_F = E_F + V_o \\
n'(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}) \\
T'_s\{n'\} &= T_s\{n\} \quad ; \quad E'_{xc}\{n'\} = E_{xc}\{n\} \\
U'\{n'\} &= U\{n\} + V_o \left(\int d^3r \, n(\mathbf{r}) - \sum_n Z^n \right)
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Die Einteilchenenergien transformieren sich dann nach Gl. (3.17) wie

$$\begin{aligned}
E'_{sp} &= E_{sp} + \int d^3r \, n(\mathbf{r}) V_o - V_o \left(\int d^3r \, n(\mathbf{r}) - N \right) \\
&= E_{sp} + N V_o
\end{aligned} \tag{3.24}$$

und die Doppelzählkorrekturen nach Gl. (3.18) wie

$$\begin{aligned}
E'_{dc} &= E_{dc} - \int d^3r \, n(\mathbf{r}) V_o + V_o \left(\int d^3r \, n(\mathbf{r}) - \sum_n Z^n \right) \\
&= E_{dc} - V_o \sum_n Z^n
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Für die Gesamtenergie gilt:

$$\tilde{E}\{n'\} = \tilde{E}\{n\} + V_o(N - \sum_n Z^n) \tag{3.26}$$

Nach Gl. (3.2) ist N aber gerade die Gesamtteilchenzahl des Grundzustandes, die für ein neutrales System gleich der Summe aller Kernladungszahlen ist:

$$\tilde{E}\{n'\} = \tilde{E}\{n\}$$

Gl. (3.26) unterstreicht noch einmal die Bedeutung der Teilchenzahlerhaltung, die den Gebrauch des großkanonischen Energiefunktional zwingend erforderlich macht.

Die Gleichungen (3.24) und (3.25) illustrieren außerdem die in Abschnitt 3.1.1 erwähnte Abhängigkeit der Aufteilung der Gesamtenergie auf E_{sp} und E_{dc} vom gewählten Potential.

3.2. PROBLEMORIENTIERTE FORMULIERUNG DER GESAMTENERGIE

In den Rechnungen ist für das großkanonische Energiefunktional die im folgenden beschriebene Darstellung verwendet worden, welche besser an die praktischen Formulierungen des Abschnittes 2.2.3 angepaßt ist. Berechnet wird letztlich der Gesamtenergieunterschied des defektbehafteten Kristalls zum idealen Wirtskristall. Dank der perfekten Einbettung des Clusters gestörter Atome in den Wirtskristall reduziert sich bei der Differenzenbildung die Summation über die Zellen des unendlich ausgedehnten Gitters zu einer Summation über diejenigen des gestörten Clusters.

Es existieren natürlich langreichweitige, wenn auch sehr kleine, Änderungen der Zustandsdichte, die über die (rein technisch bedingte) endliche Größe des gestörten Clusters hinausgehen. Ihre Auswirkungen auf den Gesamtenergieunterschied können in erster Ordnung mit Hilfe der Lloydschen Formel bestimmt werden, die erst eine zufriedenstellende Schalenkonvergenz ermöglicht [16].

3.2.1. EINTEILCHENBEITRÄGE

Ausgangspunkt ist die Gl. (3.14):

$$E_{sp} = 2 \sum_i \epsilon_i - E_F \left(\int d^3r n(r) - N \right)$$

Die getrennte Betrachtung von Core- und Valenzanteilen (siehe Gl. (2.46)) führt auf

$$E_{sp} = 2 \sum_i (\epsilon_{i,c} + \epsilon_{i,v}) - E_F \sum_n (N_c^n - Z^n) - E_F \int d^3r n_v(r), \quad (3.27)$$

wobei N_c^n die Anzahl der atomar berechneten Rumpfelektronen der n -ten Zelle ist und die Bedingung $N = \sum_n Z^n$ für ein neutrales System benutzt wurde. Mit dem Analogon zu Gl. (3.16) für Valenzelektronen ergibt sich

$$E_{sp} = 2 \sum_i \epsilon_{i,c} - E_F \sum_n (N_c^n - Z^n) + \int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) n_v(\epsilon) \quad (3.28)$$

Das Energieintegral beginnt dabei bei der Energie E_A kurz vor der unteren Bandkante des Valenzbandes und läuft bis zur Fermienergie. Es kann aufgrund der analytischen Eigenschaften der Greenschen Funktion in ein Konturintegral in der

komplexen Ebene überführt werden (siehe die entsprechende Gl. (2.48) für die Valenzladungsdichte) [38]:

$$\int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) n_v(\epsilon) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_C dz (z - E_F) \int d^3r G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; z) \quad (3.29)$$

Zur Bestimmung des Energieunterschieds zwischen dem gestörten Kristall und dem idealen Wirtskristall wird die durch den Defekt hervorgerufene Änderung $\Delta n_v(\epsilon)$ der Zustandsdichte der Valenzelektronen benötigt; das interessierende Integral (hier in der Notation für reelle Energien)

$$\int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) \Delta n_v(\epsilon) \quad (3.30)$$

kann auf zwei Arten berechnet werden:

Einerseits ist eine schalenweise Aufsummation der Änderungen der lokalen Zustandsdichten möglich, deren schlechtes Konvergenzverhalten jedoch eine große Anzahl Schalen und damit einen großen gestörten Cluster erfordert [16]

$$\Delta n_v(\epsilon) = \sum_n \int_{\Omega^n} d^3r \Delta n_v(\mathbf{r}, \epsilon) =: \sum_n \Delta n_v^n(\epsilon) \quad (3.31)$$

(siehe Gl. (2.31); Ω^n symbolisiert die dem Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ zugeordnete Wigner-Seitz-Zelle.).

Andererseits kann sehr elegant nach einer Formel von Lloyd [39] und Lehmann [40] über alle Änderungen der Zustandsdichten im gesamten, unendlich ausgedehnten Kristall *implizit* aufsummiert werden. Dazu muß allerdings (3.30) noch in eine etwas andere Form gebracht werden. Durch partielle Integration ergibt sich:

$$\int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) n_v(\epsilon) = - \int_{E_A}^{E_F} d\epsilon N_v(\epsilon) \quad (3.32)$$

$N_v(\epsilon)$ stellt die integrierte Zustandsdichte des Valenzbandes dar. Die Anzahl der besetzten Zustände bis zur Energie E_A ist aufgrund der Definition von E_A gleich Null: $N_v(E_A) \equiv 0$

Somit wird aus Gl. (3.30):

$$\int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) \Delta n_v(\epsilon) = - \int_{E_A}^{E_F} d\epsilon \Delta N_v(\epsilon) \quad (3.33)$$

Lloyd und Lehmann verallgemeinerten die Friedelsche Summenregel auf Vielfachstreu­probleme und führten die Integration über den gesamten Kristall analytisch aus. Die vom Defekt erzeugte Änderung der Anzahl der Zustände bis zur Energie ϵ lautet dann:

$$\Delta N(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \sum_n \sum_L (\delta_L^n(\epsilon) - \delta_L^{on}(\epsilon)) - \frac{2}{\pi} \text{Im} \ln \det \left(\delta_{nn'} \delta_{LL'} - G_{LL'}^{onn'}(\epsilon) \Delta t_{\ell'}^{n'}(\epsilon) \right) \quad (3.34)$$

Die Streuphasen zum Potential $V^n(r)$ sind dabei mit $\delta_\ell^n(\epsilon)$ bezeichnet worden; die Umschreibung der Lloydschen Formel (3.34) auf Valenzbandgrößen ist offensichtlich.

Sie kann in obiger Form noch nicht zur Auswertung der Einteilchenbeiträge durch ein Konturintegral in der komplexen Ebene herangezogen werden, da die Fortsetzung von $\Delta N(\epsilon)$ nach Gl. (3.34) für komplexe Energien Pole auf dem physikalischen Blatt besitzt. Während der zweite Term in Gl. (3.34), welcher die Vielfachstreuung beschreibt, über die gewünschten analytischen Eigenschaften verfügt, verursacht die Verwendung der Streuphasen die genannten Probleme.

Formuliert man die Lloydsche Formel so, daß statt der Streuphase $\delta_\ell^n(\epsilon)$ der Imaginärteil einer komplexen Größe $\ln \alpha_\ell^n(\epsilon)$ benutzt wird, ist ihre Fortsetzung auf dem gesamten physikalischen Blatt analytisch [15], [16]. Hierbei ist $\alpha_\ell^n(z)$ ein durch das Verhalten der regulären Lösung $R_\ell^n(r; z)$ am Ursprung bestimmter Koeffizient (siehe auch Gl. (2.35) und (2.36)):

$$R_\ell^n(r; z) \cong \alpha_\ell^n(z) j_\ell(\sqrt{z}r) \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (3.35)$$

Er beschreibt als "Verstärkungsfaktor" der potentialfreien Lösung $j_\ell(\sqrt{z}r)$ den Einfluß des Streupotentials bei $r = 0$.

Die geeignete Verallgemeinerung der Lloydschen Formel ist dann

$$\Delta N(\epsilon) = -\text{Im} \Delta G(\epsilon) \quad (3.36)$$

mit

$$\Delta G(\epsilon) := -\frac{2}{\pi} \sum_n \sum_L \ln \frac{\alpha_L^n(\epsilon)}{\alpha_L^{on}(\epsilon)} + \frac{2}{\pi} \ln \det \left(\delta_{nn'} \delta_{LL'} - G_{LL'}^{onn'}(\epsilon) \Delta t_{\ell'}^{n'}(\epsilon) \right)$$

Für reelle Energien stimmt die verallgemeinerte Lloydsche Formel mit der ursprünglichen Gl. (3.34) überein, weil in diesem Fall gilt

$$\alpha_\ell^n(\epsilon) = |\alpha_\ell^n(\epsilon)| e^{i\delta_\ell^n(\epsilon)} \quad (3.37)$$

Die analytischen Eigenschaften von (3.36) erlauben es nun, Gl. (3.30) in der partiell integrierten Form (3.32) durch ein Konturintegral auszudrücken

$$\begin{aligned} \int_{E_A}^{E_F} d\epsilon (\epsilon - E_F) \Delta n_v(\epsilon) &= - \int_{E_A}^{E_F} d\epsilon \Delta N_v(\epsilon) \\ &= \text{Im} \int_C dz \Delta G_v(z) \end{aligned} \quad (3.38)$$

3.2.2. DOPPELZÄHLBEITRÄGE

Ausgangspunkt ist die Gl. (3.15)

$$E_{dc} = - \int d^3r n(\mathbf{r}) \tilde{V}_{eff}(\mathbf{r}) + U\{n\} + E_{xc}\{n\}$$

Zunächst soll die elektrostatische Energie $U\{n\}$ in der Form (3.21) ohne äußeres Potential diskutiert werden.

$$\begin{aligned} U\{n(\mathbf{r})\} &= \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_n Z^n \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{r}|} \\ &\quad + \sum_n \sum_{\substack{n' \\ (\neq n)}} \frac{Z^n Z^{n'}}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|} \end{aligned}$$

Es ist möglich, $U\{n\}$ durch Coulombpotentiale auszudrücken [41]. Das (hier lediglich auf die negative Einheitsladung bezogene) Coulombpotential lautet

$$V_C(\mathbf{r}) := 2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_{n'} \frac{Z^{n'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{n'}|} \quad (3.39)$$

Als verallgemeinertes Madelungpotential $V_M(\mathbf{R}^n)$ wird das Coulombpotential am Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ (ohne den divergenten Selbstwechselwirkungsterm) definiert

$$V_M(\mathbf{R}^n) := 2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{r}'|} - 2 \sum_{\substack{n' \\ (\neq n)}} \frac{Z^{n'}}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|} \quad (3.40)$$

$U\{n\}$ kann nun aus V_C und V_M zusammengesetzt werden

$$U\{n(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \left[\int d^3r n(\mathbf{r}) V_C(\mathbf{r}) - \sum_n Z^n V_M(\mathbf{R}^n) \right] \quad (3.41)$$

Diese Darstellung der elektrostatischen Energie durch das Coulombpotential ist sehr vorteilhaft, weil ohnehin in jeder Iteration aus der Dichte $n(\mathbf{r})$ das Potential $V_C(\mathbf{r})$ bestimmt werden muß, da es in das effektive Potential der nächsten Iteration eingeht (siehe Gl. (3.22)). In Abschnitt 3.3 wird gezeigt, wie das Coulombpotential $V_C(\mathbf{r})$ in zellzentrierten Koordinaten aus der Ladungsdichte berechnet und nach Kugelflächenfunktionen entwickelt wird. In jeder Zelle n gelten dann die Darstellungen

$$\begin{aligned} n^n(\mathbf{r}) &= \sum_L n_L^n(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \\ V_C^n(\mathbf{r}) &= \sum_L V_L^n(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

Zur Bestimmung des Coulomb-Anteils am (kugelsymmetrischen) effektiven Potential (siehe Gl. (2.49)) wird nur der $\ell = 0$ -Term gebraucht, der nach einer Multiplikation mit $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ die Bedeutung eines sphärisch gemittelten Coulombpotentials besitzt. Bei der Auswertung von Gl. (3.41) werden jedoch in jeder Zelle die Entwicklungskoeffizienten von Ladungsdichte und Potential bis einschließlich $\ell = 6$ berücksichtigt.

Das verallgemeinerte Madelungpotential kann in sehr eleganter Form auf die $\ell = 0$ -Terme der Entwicklungen (3.42) zurückgeführt werden [41]. Die Idee ist dabei, die expliziten Summationen in Gl. (3.40) durch $V_C(\mathbf{r})$ auszudrücken, das diese Informationen bereits implizit enthält. Denkt man sich nämlich eine Kugel um $\mathbf{R}^n$ und gibt auf ihr das Potential und in ihr die Ladungsdichte vor, hat man ein elektrostatisches Randwertproblem mit Dirichletschen Randbedingungen formuliert. Zu seiner Lösung zählt insbesondere das Potential im Zentrum der Kugel, dessen Berechnung im Anhang erläutert wird. Das Resultat ist:

$$V_M(\mathbf{R}^n) = 2\sqrt{4\pi} \int_0^R dr r n_{\ell=0}^n(r) + \frac{2}{R} (Z^n - N^n(R)) + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} V_{\ell=0}^n(R) \quad (3.43)$$

$N^n(R)$ symbolisiert die gesamte Elektronenzahl in einer Kugel mit Radius R , die am Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ zentriert ist. R ist beliebig, jedoch kleiner als der Abstand

zum nächsten Gitternachbarn. In den Rechnungen zu Kapitel 4 ist für R der Wigner-Seitz-Radius R_{WS} verwendet worden.

Die Anforderungen an die numerische Genauigkeit der Potentialberechnungen können erheblich gesenkt werden, wenn der im Zentrum der Zelle divergente Kernbeitrag gesondert betrachtet wird. Dazu werden alle Potentiale V durch Hilfsgrößen $\tilde{V}$ ausgedrückt, die diesen Beitrag per Konstruktion nicht mehr enthalten:

$$\tilde{V}^n(\mathbf{r}) := V^n(\mathbf{r}) + \frac{2Z^n}{r} \quad (3.44)$$

Eine Verwechslung mit dem Versuchspotential sollte ausgeschlossen sein, da es ab jetzt mit $V_{eff,v}^n$ statt $\tilde{V}_{eff}^n$ bezeichnet wird.

Das Austausch-Korrelations-Funktional wird in der lokalen Dichtenäherung berechnet (siehe Gl. (2.21)):

$$E_{xc}\{n(\mathbf{r})\} \approx \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$$

Die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$ ist dabei über die Dichte $n(\mathbf{r})$ direkt vom Ort $\mathbf{r}$ abhängig. Analog zu den Gleichungen (3.42) wird $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$ in jeder Zelle n nach Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^n(\mathbf{r})) = \sum_L \epsilon_{xc,L}^n(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.45)$$

Der komplizierte Aufbau von $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$ macht eine numerische Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $\epsilon_{xc,L}^n$ über deren Definitionsgleichung erforderlich

$$\epsilon_{xc,L}^n(r) = \int d\Omega Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^n(\mathbf{r})) \quad (3.46)$$

$d\Omega$ stellt das Raumwinkelelement $d\varphi d\cos\vartheta$ dar. Die Raumwinkelintegration (3.46) wird mit einem Gaußschen Quadraturverfahren durchgeführt

$$\int d\Omega f(\Omega) \approx \sum_i w_i f(\Omega_i) \quad (3.47)$$

Da in den Rechnungen $n^n(\mathbf{r})$ bzw. $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^n(\mathbf{r}))$ bis einschließlich $\ell = 6$ entwickelt werden, sind die Gewichte w_i und Stützstellen Ω_i so gewählt, daß Integrationen über Kugelflächenfunktionen bis zu $\ell = 6$ exakt sind [27]. Das gilt auch für Produkte aus diesen (wichtig bei der Bestimmung der Gaunt-Koeffizienten, die in

Abschnitt 3.3 eingeführt werden). Eine für alle praktischen Zwecke ausreichende Genauigkeit der Austausch-Korrelations-Energie kann mit 72 Stützstellen Ω_i erzielt werden [16]. $E_{xc}\{n\}$ wird wie $U\{n\}$ mit allen Entwicklungskoeffizienten ausgewertet, d.h. es geht unter anderem die volle nichtsphärische Ladungsdichte ein. Der Austausch-Korrelations-Beitrag zum effektiven Potential in Gl. (3.22)

$$\frac{\delta E_{xc}\{n(r)\}}{\delta n(r)} =: V_{xc}(r) \approx \frac{d}{dn} \left(n(r) \cdot \epsilon_{xc}^{hom}(n(r)) \right) \quad (3.48)$$

enthält wiederum nur den $\ell = 0$ -Term einer Kugelflächenfunktions-Entwicklung von V_{xc} . Er wird durch ein zu Gl. (3.46) analoges Integral berechnet.

Die Doppelzählbeiträge lauten unter Berücksichtigung aller Ergebnisse und Vereinbarungen nun:

$$\begin{aligned} E_{dc} &= - \int d^3r \, n(r) V_{eff,v}(r) + U\{n\} + E_{xc}\{n\} \\ &= - \sqrt{4\pi} \sum_n \int_0^{R_{WS}} dr \, r^2 \, n_{\ell=0}^n(r) \tilde{V}_{eff,v}^n(r) \\ &\quad + \sum_n \int_{\Omega^n} d^3r \, n^n(r) \left(\frac{1}{2} \tilde{V}_c^n(r) + \epsilon_{xc}^{hom}(n^n(r)) \right) \\ &\quad + \sum_n \frac{Z^n}{R_{WS}} \left(N^n(R_{WS}) - \frac{\tilde{V}_{\ell=0}^n(R_{WS})}{2\sqrt{4\pi}} \right) \\ &\quad + \sum_n Z^n \left[\sqrt{4\pi} \int_0^{R_{WS}} dr \, r \, n_{\ell=0}^n(r) - \int_{\Omega^n} d^3r \, \frac{n^n(r)}{r} \right] \end{aligned} \quad (3.49)$$

Dabei ist ein Atomic-Sphere-Versuchspotential (siehe Gl. (2.49)) zugrunde gelegt worden.

Die weitere Auswertung von Gl. (3.49) hängt von der Näherung ab, mit welcher die Integration über die Wigner-Seitz-Zelle Ω^n durchgeführt wird. Der Term in eckigen Klammern stellt nur eine geringe Korrektur dar, da er den Unterschied zwischen einer Wigner-Seitz-Zell-Integration und einer Wigner-Seitz-Kugel-Integration desselben Integranden beschreibt. Er ist aus der Abspaltung (3.44) der Coulomb-Singularitäten entstanden und zeigt, daß sich in der Gesamtenergie große Beiträge der kinetischen Energie (über die Umschreibung (3.11)) und der potentiellen Energie kompensieren.

In guter Näherung können die Wigner-Seitz-Zellen durch Wigner-Seitz-Kugeln approximiert werden. Dann heben sich jene Beiträge explizit auf, und

die Zellintegrale lauten nach Einsetzen der Entwicklungen (3.42) und (3.45)

$$\int_{\Omega^n} d^3r n^n(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \tilde{V}_c^n(\mathbf{r}) + \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \right] \approx \quad (3.50)$$

$$\sum_L \int_0^{R_{WS}} dr r^2 n_L^n(r) \left[\frac{1}{2} \tilde{V}_L^n(r) + \epsilon_{xc,L}^n(r) \right]$$

Die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse sind auf diese Art berechnet worden.

Eine exakte Zellintegration wird ermöglicht durch die Einführung von Formfunktionen der Wigner-Seitz-Zelle [42]. Dies ist ein zentrales Thema dieser Arbeit und wird im nächsten Abschnitt erläutert.

3.3. EXAKTE ZELLINTEGRATION

Die Zerlegung eines großen strukturierten Gebietes in übersichtliche Basisvolumina bietet sich insbesondere bei der Untersuchung einer kristallinen Systems an, da dessen Geometrie idealisiert wird durch die fortgesetzte Aneinanderreihung identischer Einheitszellen (die Wahl der Einheitszelle ist nicht eindeutig; in dieser Arbeit wird die übliche Wigner-Seitz-Zelle benutzt, da sich bei dieser Wahl der Kern im Zentrum der Zelle befindet). Ortsabhängige Funktionen können dann in jeder Zelle in lokalen (zellzentrierten) Koordinaten dargestellt werden (siehe z.B. die Darstellungen (2.42) und (3.42) für die Greensche Funktion und die Dichte).

Die Form der Elementarzelle geht in viele Berechnungen als Berandung eines Integrationsgebietes ein (z.B. in die Doppelzählbeiträge (3.49)), so daß eine exakte Zellintegration auch zur zuverlässigen Bestimmung von Gesamtenergien sehr nützlich erscheint. Leider sind die Wigner-Seitz-Zellen der meisten Kristallgitter recht komplizierte Polyeder, welche in der Regel durch volumengleiche Kugeln genähert werden (Atomic Sphere Approximation, ASA). Im folgenden wird über diese Näherung hinausgegangen und die Zellintegration exakt ausgeführt.

Mit Hilfe der Sprungfunktion

$$\Theta(x) := \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases} \quad (3.51)$$

läßt sich das Integral einer Funktion $f(\mathbf{r})$ über die Zelle Ω auch in folgender Form schreiben

$$\int_{\Omega} d^3r f(\mathbf{r}) \equiv \int_G d^3r f(\mathbf{r}) \Theta(\sigma(\hat{\mathbf{r}}) - r) \quad (3.52)$$

Dabei muß das Integrationsgebiet G mindestens die der Zelle umbeschriebene Kugel mit Radius R_C enthalten, ist aber ansonsten beliebig und wird im folgenden auf die umbeschriebene Kugel $K(R_C)$ beschränkt. Die Sprungfunktion schneidet aus dem Gebiet G die exakte Zelle heraus, indem sie nur dort von Null verschieden ist. Die Information über die Zellgeometrie trägt die Funktion $\sigma(\hat{r})$, welche abhängig von der Richtung $\hat{r}$ die Entfernung der Begrenzungsfläche vom Zentrum angibt.

$$\Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \begin{cases} 1 & \text{für } r \in \Omega \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.53)$$

Innerhalb der einbeschriebenen Kugel (mit dem Radius R_{MT}) nimmt daher die Sprungfunktion überall den Wert 1 an, außerhalb der umbeschriebenen Kugel ist sie identisch Null. Die folgenden Zeilen demonstrieren die Größenverhältnisse in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter der Gitterkonstanten a .

$$\begin{aligned} R_{MT} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} a \cong 0,354 a & V_{MT} &\cong 0,185 a^3 \\ R_{WS} &= \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/3} a \cong 0,391 a & V_{WS} &\cong 0,25 a^3 \\ R_C &= 0,5 a & V_C &\cong 0,524 a^3 \end{aligned} \quad (3.54)$$

Die Sprungfunktion (3.53) kann nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$\Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \sum_L \Theta_L(r) Y_L(\hat{r}) \quad (3.55)$$

Die Zelle wird vollständig beschrieben durch den Satz aller Formfunktionen $\Theta_L(r)$. Er muß nur einmal für jedes kubische Gitter berechnet werden, da die $\Theta_L(r)$ mit der Gitterkonstanten a skalieren. Innerhalb der einbeschriebenen Kugel sind sie konstant:

$$\Theta_L(r) = \sqrt{4\pi} \delta_{\ell,0} \quad \text{für } r \leq R_{MT} \quad (3.56)$$

Aufgrund der Zellsymmetrie verschwinden sehr viele Komponenten identisch. Im hier betrachteten Fall einer kubischen Wigner-Seitz-Zelle läßt die Inversionssymmetrie nur gerade ℓ zu (mit der Einschränkung $\ell \neq 2$); darüber hinaus liefern nur Komponenten mit $m = 0, 4, 8, \dots$ einen Beitrag.

Statt nach den üblichen reellen Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{r}) \equiv Y_{\ell,m}(\hat{r})$ kann man in der Gl. (3.55) direkt nach kubischen Harmonischen $Y_{\ell,\mu}(\hat{r})$ entwickeln, da

diese der vollen kubischen Symmetrie angepaßte Linearkombinationen der $Y_L(\hat{r})$ sind:

$$\Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \sum_{\ell,\mu} \Theta_{\ell,\mu}(r) Y_{\ell,\mu}(\hat{r}) \quad (3.57)$$

Kubische Harmonische gibt es nur für $\ell = 0, 4, 6, 8, 10, 12, \dots$, und zwar bis einschließlich $\ell = 10$ zu jedem ℓ nur jeweils eine. Die niedrigsten Formfunktionen $\Theta_{\ell,\mu}(r)$ bei einer solchen Entwicklung nach kubischen Harmonischen sind für ein fcc-Gitter in Abbildung 3.1 dargestellt.

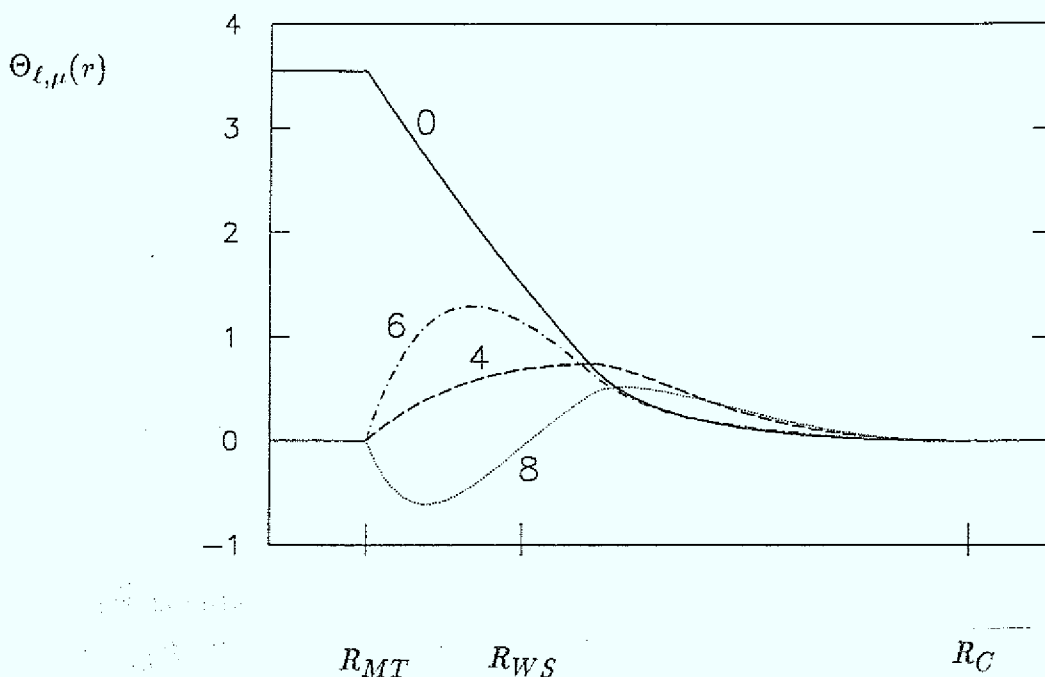


Abb. 3.1: Die niedrigsten Formfunktionen $\Theta_{\ell,\mu}(r)$ eines fcc-Gitters; dargestellt werden die Komponenten für $\ell = 0, 4, 6$, und 8 .

Die $\Theta_L(r)$ folgen aus den $\Theta_{\ell,\mu}(r)$ durch Linearkombination mit Koeffizienten $S_{\ell,m}^\mu$ [43]:

$$\Theta_{\ell,m}(r) = \sum_{\mu} S_{\ell,m}^\mu \Theta_{\ell,\mu}(r) \quad (3.58)$$

Die Konvergenz der Entwicklungen (3.55) und (3.57) ist sehr langsam, wie es bei einer unstetigen Funktion zu erwarten ist. Dies soll am folgenden Beispiel erläutert werden. Das Volumen V_Ω der Zelle kann einerseits direkt mittels der Formfunktion $\Theta_{\ell=0}(r)$ berechnet werden:

$$V_\Omega = \int_{K(R_C)} d^3r \Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \sqrt{4\pi} \int_0^{R_C} dr r^2 \Theta_{\ell=0}(r) \quad (3.59)$$

Wegen $\Theta(x) \equiv [\Theta(x)]^2$ ist es möglich, die Sprungfunktion im Integranden auch durch das Quadrat $[\Theta(\sigma(\hat{r}) - r)]^2$ zu ersetzen und dann beide Funktionen mit Hilfe von Gl. (3.57) nach kubischen Harmonischen zu entwickeln. Man erhält dann

$$V_\Omega = \sum_{\ell,\mu} \int_0^{R_C} dr r^2 \Theta_{\ell,\mu}^2(r) \quad (3.60)$$

Da alle Formfunktionen bis auf diejenige für $\ell = 0$ identisch verschwinden für $r \leq R_{MT}$ (es gilt auch hier Gl. (3.56)), wird im folgenden nur die Konvergenz des Differenzvolumens diskutiert:

$$V_\Omega - V_{MT} = \frac{a^3}{4} \left(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right) = \sum_{\ell,\mu} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr r^2 \Theta_{\ell,\mu}^2(r) \quad (3.61)$$

Abbildung 3.2 gibt an, welcher Bruchteil b_ℓ dieses Volumens bei einer endlichen Entwicklung bis $\ell_{\max}$ erfaßt wird.

$$b_\ell := \frac{1}{V_\Omega - V_{MT}} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{\mu} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr r^2 \Theta_{\ell,\mu}^2(r) \quad (3.62)$$

Die Konvergenz von Reihen des Typs (3.62) ist so unbefriedigend, daß sich die Frage nach der praktischen Verwendbarkeit der Formfunktionen stellt. In der Tat sollte eine Größe dann nicht mit Formfunktionen berechnet werden, wenn ihr Wert *kritisch* vom Abbruch der Entwicklung (3.55) bzw. (3.57) abhängt. Das ist offenbar in den Gl. (3.60) bis (3.62) der Fall. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Gesamtenergierechnungen treten jedoch solche Schwierigkeiten nicht auf, da die endlichen Entwicklungen (3.42) der Ladungsdichte und des Potentials eine begrenzte Anzahl von Formfunktionen festlegen, welche nur in die Berechnungen eingehen. Dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt noch genauer erläutert. Es ist sehr wichtig, daß ein Abbruch der Entwicklung (3.55) bzw. (3.57) durch andere Größen in natürlicher Weise vorgegeben wird.

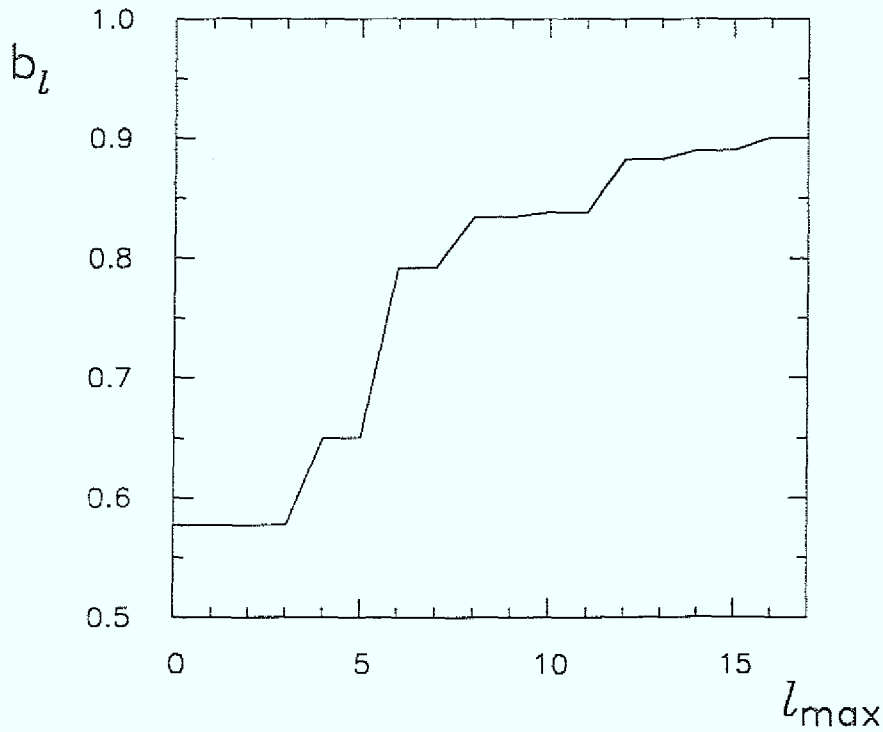


Abb. 3.2: Konvergenzverhalten der Formfunktion eines fcc-Gitters. Für die genaue Bedeutung der aufgetragenen Größen siehe Gl. (3.62).

Da die Konstruktion der Wigner-Seitz-Zelle lediglich auf die Bestimmung eines Satzes von Schnittebenen hinausläuft, können analytische Ausdrücke für die Zellgeometrie angegeben werden [42]. Ihre Unhandlichkeit gab jedoch Anlaß zu einer rein numerischen Berechnung [44] der Formfunktionen $\Theta_{\ell,\mu}(r)$. Die in dieser Arbeit verwendeten Formfunktionen sind mit kombinierten analytischen und numerischen Methoden gewonnen worden [43].

Ausgangspunkt ist dabei die Definitionsgleichung

$$\Theta_{\ell,\mu}(r) = \int d\varphi \int d\cos\vartheta Y_{\ell,\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \Theta(\sigma(\hat{\mathbf{r}}) - r) \quad (3.63)$$

Wegen der Sprungfunktion tragen zur Integration nur solche Raumwinkel bei, für die die Flächenelemente einer Kugel mit Radius r innerhalb der Zelle liegen.

Bei gewissen kritischen Radien berührt die Kugel die Zellwände; vergrößert man

den Radius weiter, wird die Sprungfunktion aktiv und eliminiert die entsprechenden Raumwinkel aus der Integration. Das äußert sich in unstetigen Ableitungen der $\Theta_{\ell,\mu}(r)$ an den kritischen Radien. Diese hängen nur von der Zellform ab und sind daher für alle Formfunktionen dieselben. Die $\Theta_{\ell,\mu}(r)$ einer fcc-Wigner-Seitz-Zelle sind in folgenden Intervallen stetig differenzierbar:

$$(R_{MT}, \frac{1}{\sqrt{6}}a) ; (\frac{1}{\sqrt{6}}a, \frac{\sqrt{3}}{4}a) ; (\frac{\sqrt{3}}{4}a, R_c] \quad (3.64)$$

Die kritischen Radien erfordern ein diesen Intervallen angepaßtes spezielles Stützstellennetz zur numerischen Berechnung und Verwendung der Formfunktionen.

Mit Hilfe einer Zerlegung des Integrals (3.52) kann die exakte Zellintegration einer Funktion $f(r)$ folgendermaßen durchgeführt werden:

$$\int_{\Omega} d^3r f(r) \equiv \int_{K(R_{MT})} d^3r f(r) + \int_{-K(R_{MT})}^{K(R_C)} d^3r f(r) \Theta(\sigma(\hat{r}) - r) \quad (3.65)$$

Über die zwischen den Radien R_{MT} und R_C liegende Kugelschale wird integriert, indem in diesem Term der Gl. (3.65) die Entwicklungen (3.55) und

$$f(r) = \sum_L f_L(r) Y_L(\hat{r}) \quad (3.66)$$

eingesetzt werden. Das Resultat

$$\int_{-K(R_{MT})}^{K(R_C)} d^3r f(r) \Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \sum_L \int_{R_{MT}}^{R_C} dr r^2 f_L(r) \Theta_L(r) \quad (3.67)$$

wird entweder direkt unter Verwendung des speziellen Stützstellennetzes integriert oder in eine Form gebracht, die nur Integrale enthält, welche allein von der Geometrie der Zelle abhängen. Dazu wird eine Polynomdarstellung von $f_L(r)$ benutzt:

$$f_L(r) = \sum_{\nu} c_{L,\nu} r^{\nu} \quad (3.68)$$

Sie erlaubt es, Gl. (3.67) durch Momentenintegrale der Formfunktionen auszudrücken:

$$\int_{-K(R_{MT})}^{K(R_C)} d^3r f(r) \Theta(\sigma(\hat{r}) - r) = \sum_L \sum_{\nu} c_{L,\nu} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr r^{\nu+2} \Theta_L(r) \quad (3.69)$$

Die Information über den eigentlichen Integranden $f(r)$ ist dabei auf die Koeffizienten $c_{L,\nu}$ aus der Entwicklung (3.68) verlagert worden. Falls $f_L(r)$ analytisch

bekannt ist, können die $c_{L,\nu}$ z.B. aus einer Taylorentwicklung von $f_L(r)$ um R_{WS} gewonnen werden.

In den Rechnungen waren die Integranden jedoch nur in numerischer Form an radialen Stützstellen bekannt, so daß mit der Methode der kleinsten Quadrate ein Polynom vom Grad M den gegebenen Werten zwischen R_{MT} und R_C angepaßt wurde (unter der Nebenbedingung eines stetigen Übergangs bei R_{MT}). Numerische Tests zeigten, daß mit $M = 5$ der glatte Verlauf aller vorkommenden $f_L(r)$ ausreichend beschrieben wird.

Die Momentenintegrale in Gl. (3.69) müssen auf dem erwähnten speziellen Stützstellennetz berechnet werden. Dies braucht nur einmal zu geschehen, da sie lediglich von der Form der jeweiligen Wigner-Seitz-Zelle abhängen und mit der Gitterkonstanten a wie $a^{\nu+3}$ skalieren. Die exakte Zellintegration (3.65) reduziert sich daher im Falle der Verwendung von Momentenintegralen auf die numerische Auswertung des Integrals über die Muffin-Tin-Kugel sowie auf die Bestimmung der Koeffizienten $c_{L,\nu}$.

3.3.1. MODIFIKATION DES COULOMB POTENTIALS UND DES ENERGIEFUNKTIONALS

Das Coulombpotential ist mit der Dichte $n(r)$ über die Poisson-Gleichung verknüpft, deren Lösung in zellzentrierten Koordinaten

$$V_C^n(r) = 2 \sum_{n'} \int_{\Omega^{n'}} d^3 r' \frac{n^{n'}(r')}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}^n - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{n'}|} = 2 \sum_{n'} \frac{Z^{n'}}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|} \quad (3.70)$$

der Gl. (3.39) entspricht. Alle auftretenden Größen werden sodann nach Kugelflächenfunktionen entwickelt. Für die Dichte gilt Gl. (3.42); die Zellintegration geschieht über die Gl. (3.65) und (3.67).

Die Entwicklung der Nenner in Gl. (3.70) ergibt

$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|} = \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{für } n = n' \\ \sum_L B_L^{nn'} (-r)^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.71)$$

sowie

$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}^n - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{n'}|} = \begin{cases} 4\pi \sum_L \frac{1}{2\ell+1} \frac{r^\ell}{r'^{\ell+1}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') & \text{für } n = n' \\ \sum_{L,L'} (-r)^\ell Y_L(\hat{\mathbf{r}}) A_{LL'}^{nn'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') r'^{\ell'} & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.72)$$

Hierbei ist $r_< = \text{Min}\{r, r'\}$ und $r_> = \text{Max}\{r, r'\}$. Die Entwicklungskoeffizienten $B_L^{nn'}$ sind gegeben durch [45]

$$B_L^{nn'} := \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{1}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|^{\ell+1}} Y_L(\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}) \quad (3.73)$$

(Der Übersichtlichkeit halber wird das Argument der Kugelflächenfunktion nicht als Einheitsvektor dargestellt.) Die Koeffizienten $A_{LL'}^{nn'}$ folgen aus der Entwicklung (2.39) der Greenschen Funktion des freien Raumes für den Grenzfall $E \rightarrow 0$. Es gilt [29]:

$$A_{LL'}^{nn'} := \frac{(4\pi)^2}{(2\ell+1)!! (2\ell'+1)!!} \sum_{L''} \delta_{\ell+\ell', \ell''} C_{LL'L''} \frac{(2\ell''-1)!!}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}|^{\ell''+1}} Y_{L''}(\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^{n'}) \quad (3.74)$$

Die Gaunt-Koeffizienten $C_{LL'L''} \equiv C_{\ell\ell'\ell''}^{m m' m''}$ sind definiert durch:

$$C_{LL'L''} := \int d\varphi d\cos\vartheta Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.75)$$

Bei der Verwendung komplexer statt reeller Kugelflächenfunktionen gehen sie in die bekannten Clebsch-Gordan-Koeffizienten über.

Für die Gaunt-Koeffizienten können wichtige Auswahlregeln angegeben werden [46]. Ungleich Null sind sie nur für

$$\ell = |\ell' - \ell''|, |\ell' - \ell''| + 2, \dots, \ell' + \ell'' \quad (3.76)$$

und

$$m = |m' \pm m''| \quad \text{für} \begin{cases} m' \geq 0 \quad \text{und} \quad m'' \geq 0 \\ m' < 0 \quad \text{und} \quad m'' < 0 \end{cases} \quad \text{oder}$$

oder

$$m = -|m' \pm m''| \quad \text{für} \begin{cases} m' \geq 0 \quad \text{und} \quad m'' < 0 \\ m' < 0 \quad \text{und} \quad m'' \geq 0 \end{cases} \quad \text{oder}$$

Einsetzen der Entwicklungen (3.42), (3.55), (3.71) und (3.72) in Gl. (3.70) ergibt die in Gl. (3.42) angegebene Reihe für $V_C^n(r)$. Die Entwicklungskoeffizienten $V_L^n(r)$ werden nach Intra- und Interzellbeiträgen ($n = n'$ bzw. $n \neq n'$) aufgeschlüsselt, wobei die Verwendung von $r_<$ und $r_>$ Anlaß zu einer Fallunterscheidung im Intra-zellbeitrag gibt. Nach der Elimination des Kernbeitrages im Sinne der Gl. (3.44) lautet das Resultat:

$$\tilde{V}_L^n(r) = \tilde{V}_{\text{Intra},L}^n(r) + \tilde{V}_{\text{Inter},L}^n(r) \quad (3.77)$$

mit ($0 \leq r \leq R_{MT}$)

$$\tilde{V}_{\text{Intra},L}^n := \frac{8\pi}{2\ell+1} \left(\frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} n_L^n(r') + r^\ell \int_r^{R_{MT}} dr' r'^{-\ell+1} n_L^n(r') \right. \\ \left. + r^\ell \sum_{L'L''} C_{LL'L''} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr' r'^{-\ell+1} n_{L'}^n(r') \Theta_{L''}(r') \right) \quad (3.78)$$

bzw. ($R_{MT} \leq r \leq R_C$)

$$\tilde{V}_{\text{Intra},L}^n := \frac{8\pi}{2\ell+1} \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^{R_{MT}} dr' r'^{\ell+2} n_L^n(r') + \\ \frac{8\pi}{2\ell+1} \sum_{L'L''} C_{LL'L''} \left[\frac{1}{r^{\ell+1}} \int_{R_{MT}}^r dr' r'^{\ell+2} n_{L'}^n(r') \Theta_{L''}(r') \right. \\ \left. + r^\ell \int_r^{R_C} dr' r'^{-\ell+1} n_{L'}^n(r') \Theta_{L''}(r') \right] \quad (3.79)$$

und ($0 \leq r \leq R_C$)

$$\tilde{V}_{\text{Inter},L}^n(r) := 2(-r)^\ell \sum_{\substack{n' \\ (\neq n)}} [-Z^{n'} B_L^{nn'}] + \quad (3.80) \\ \left[\sum_{L'} A_{LL'}^{nn'} \left\{ \int_0^{R_{MT}} dr' r'^{\ell'+2} n_{L'}^{n'}(r') + \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{L'',L'''} C_{L'L''L'''} \int_{R_{MT}}^{R_C} dr' r'^{\ell'+2} n_{L''}^{n'}(r') \Theta_{L'''}(r') \right\} \right]$$

Die Auswahlregeln (3.76) der Gaunt-Koeffizienten stellen sicher, daß die Berechnung der obigen Komponenten des Coulombpotentials nicht kritisch vom Abbruch der Entwicklung (3.55) abhängt. Wenn beispielsweise — wie in den Rechnungen zu Abschnitt 3.2.2. — sowohl die Dichte $n^n(r)$ als auch das Potential $\tilde{V}_C^n(r)$ bis einschließlich $\ell = 6$ entwickelt werden, gehen in die exakte Zellintegration lediglich die Formfunktionen bis maximal $\ell = 12$ ein; die Beiträge aller höheren $\Theta_L(r)$ werden in den Gl. (3.78) bis (3.80) mit $C_{LL'L''} \equiv 0$ gewichtet.

Wird die Elementarzelle durch die Wigner-Seitz-Kugel genähert, vereinfachen sich die Ausdrücke für das Potential erheblich. Setzt man die formale Beschreibung der Wigner-Seitz-Kugel durch die Formfunktionen

$$\Theta_L(r) = \sqrt{4\pi} \Theta(R_{WS} - r) \delta_{\ell,0} \quad (3.81)$$

in die Gl. (3.78) bis (3.80) ein, resultiert die für $0 \leq r \leq R_{WS}$ gültige Darstellung

$$\tilde{V}_{\text{Intra},L}^n(r) = \frac{8\pi}{2\ell+1} \left(\frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} n_L^n(r') \right. \\ \left. + r^\ell \int_r^{R_{WS}} dr' r'^{-\ell+1} n_L^n(r') \right) \quad (3.82)$$

$$\tilde{V}_{\text{Inter},L}^n(r) = 2(-r)^\ell \sum_{\substack{n' \\ (\neq n)}} (-Z^{n'} B_L^{nn'}) + \sum_{L'} A_{LL'}^{nn'} \int_0^{R_{WS}} dr' r'^{\ell'+2} n_{L'}^{n'}(r') \quad (3.83)$$

Das Coulombpotential des *Idealkristalls* wird näherungsweise nur aus dem Intra-zellbeitrag (3.82) bestimmt. Die elektrische Neutralität des Idealkristalls erfordert die vollständige Abschirmung der Kernladung innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel, so daß der Beitrag dieser Ladungen zu den elektrostatischen Potentialen anderer Wigner-Seitz-Kugeln vernachlässigt wird. Eine genauere Betrachtung dieses Sachverhalts für monoatomare Kristalle kubischer Symmetrie zeigt, daß in Multipolentwicklungen neben dem (hier verschwindenden) $\ell = 0$ -Term nur noch sehr kleine Beiträge für $\ell = 4, 6, 8, \dots$ auftreten.

In den Rechnungen ist generell der Nullpunkt des elektrostatischen Potentials der Bezugspunkt aller Energien. Da jedoch die Greenschen Funktionen des Idealkristalls auf den Muffin-Tin-Nullpunkt bezogen sind, wird die Energiedifferenz zwischen dem elektrostatischen Nullpunkt und dem Muffin-Tin-Nullpunkt selbstkonsistent bestimmt (für Details siehe [16]). Diese Änderung der Energieskala im effektiven Potential der Kohn-Sham-Gleichungen entspricht einem konstanten äußeren Potential (vgl. Abschnitt 3.1.2.), dessen Berücksichtigung in der Gesamtenergiebilanz nicht immer trivial ist; dies gilt insbesondere für Rechnungen, in denen Atomic-Sphere-Versuchspotentiale Ladungsdichten erzeugen, die zur Auswertung eines Energiefunktional mit exakter Zellintegration dienen [47]. Die in Abschnitt 3.3.2. vorgestellten Ergebnisse sind so gewonnen worden (unter Ausnutzung der Extremaleigenschaften des Energiefunktional, siehe Gl. (3.9)).

Die exakte Zellintegration macht sich im Energiefunktional nur in den Doppelzählbeiträgen (3.15) bemerkbar. Sie betrifft dort lediglich die Terme der Coulomb- und der Austausch-Korrelations-Energie, während über das Versuchspotential $\tilde{V}_{\text{eff},v}^n(r)$ stets in dem gesamten Gebiet integriert wird, in welchem es

von Null verschieden ist (vgl. die Formulierung (3.49) für ein Atomic-Sphere-Versuchspotential). Das liegt an der Herkunft dieses Termes aus der Darstellung (3.11) der kinetischen Energie, in der eine Integration über die Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt.

Für die Coulomb- und Austausch-Korrelations-Energie gilt dann

$$\int_{\Omega} d^3r \, n^n(r) \left(\frac{1}{2} \tilde{V}_C^n(r) + \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(r)) \right) = I_{MT} + I_C \quad (3.84)$$

mit

$$I_{MT} := \sum_L \int_0^{R_{MT}} dr \, r^2 \, n_L^n(r) \left(\frac{1}{2} \tilde{V}_L^n(r) + \epsilon_{xc,L}^n(r) \right) \quad (3.85)$$

und

$$I_C := \sum_L \int_{R_{MT}}^{R_C} dr \, r^2 \, \Theta_L(r) \sum_{L', L''} C_{LL'L''} n_{L'}^n(r) \left(\frac{1}{2} \tilde{V}_{L''}^n(r) + \epsilon_{xc,L''}^n(r) \right) \quad (3.86)$$

(vgl. Gl. (3.84) mit der Wigner-Seitz-Kugel-Näherung (3.50)). Der Korrekturterm in Gl. (3.49) lautet im Falle exakter Zellintegration:

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi} \int_0^{R_{WS}} dr \, r \, n_{\ell=0}^n(r) - \int_{\Omega} d^3r \, \frac{n^n(r)}{r} = \\ \sqrt{4\pi} \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} dr \, r \, n_{\ell=0}^n(r) - \sum_L \int_{R_{MT}}^{R_C} dr \, r \, n_L^n(r) \Theta_L(r) \end{aligned} \quad (3.87)$$

Zur Berechnung der Coulombenergie ist noch anzumerken, daß Gl. (3.49) dann natürlich mit dem Potential (3.78) bis (3.80) ausgewertet wird; ferner kann es von praktischem Vorteil sein, das Madelung-Potential (3.43) über den Radius R_{MT} zu bestimmen (anstelle des Radius R_{WS} wie in Gl. (3.49)).

3.3.2. ELEKTROSTATISCHES POTENTIAL IN EINER LEERSTELLE IN KUPFER

Der Einfluß der exakten Zellintegration wird im folgenden auf anschauliche Weise anhand des Potentials einer vorgegebenen Testdichte $n(r)$ demonstriert, indem die Berechnung des Potentials erst über die Atomic-Sphere-Approximation und dann über die Formfunktionen der exakten Wigner-Seitz-Zelle erfolgt. Dazu wird der Intrazellanteil

$$\tilde{V}_{\text{Intra}}^n(r) = \sum_L \tilde{V}_{\text{Intra},L}^n(r) Y_L(\hat{r}) \quad (3.88)$$

des Coulombpotentials der Zelle n in einer $\{100\}$ -Ebene betrachtet. In Abbildung 3.3 ist die Wigner-Seitz-Zelle eines fcc-Gitters zu sehen; die $\{100\}$ -Ebene teilt den eingezeichneten Würfel in zwei Hälften und ist parallel zu einer der Seitenflächen.

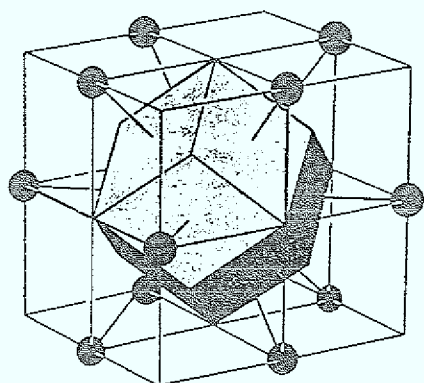


Abb. 3.3:

Die Wigner-Seitz-Zelle eines fcc-Gitters (nach [48]).

Als Beispiel wird die Elektronendichte in einer Leerstelle in Cu gewählt. Mit Hilfe von Höhenschichtlinien wird in Abbildung 3.4 das Intrazellpotential dargestellt, wie es dann aus einer Atomic-Sphere-Rechnung folgt.

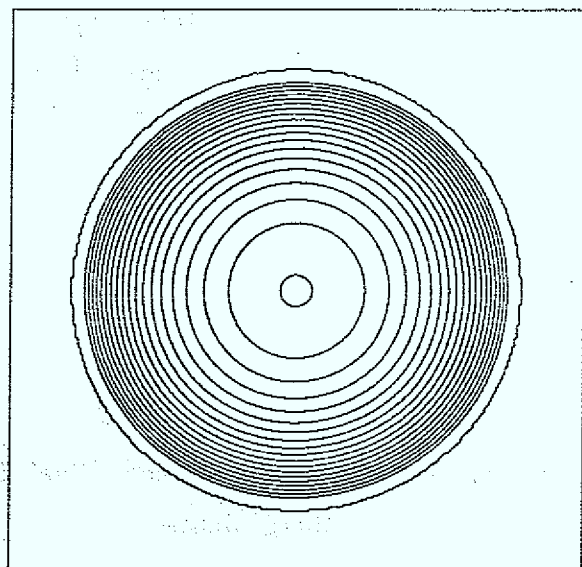


Abb. 3.4:

Äquipotentiallinien in einer $\{100\}$ -Ebene eines fcc-Gitters der Gitterkonstanten a . Das Ergebnis der Atomic-Sphere-Rechnung wird nur für die Zelle mit Mittelpunkt im Zentrum des Bildausschnittes dargestellt.



Die in Gl. (3.88) benutzten Komponenten sind nach Gl. (3.82) bestimmt worden und daher auf die Wigner-Seitz-Kugel beschränkt. In der Schnittebene wird nur das Potential *einer* Zelle gezeigt und der Übersichtlichkeit halber auf die entsprechenden Äquipotentiallinien der anderen Zellen verzichtet (ihre Zentren befinden sich an den Ecken des quadratischen Bildausschnittes). Abbildung 3.5 zeigt die entsprechenden Höhenschichtlinien eines Intrazellpotentials, welches unter Verwendung derselben Ladungsdichte wie für Abbildung 3.4 durch eine exakte Zellintegration gewonnen wurde. Die Komponenten in Gl. (3.88) sind über die Gl. (3.78) und (3.79) bestimmt worden. Deutlich zeichnen die äußeren Äquipotentiallinien den quadratischen Grundriß der Zelle in dieser Schnittebene nach, während mit abnehmender Entfernung vom Zentrum die Ladungsverteilung und damit auch das Potential sich sphärischer Symmetrie nähert.

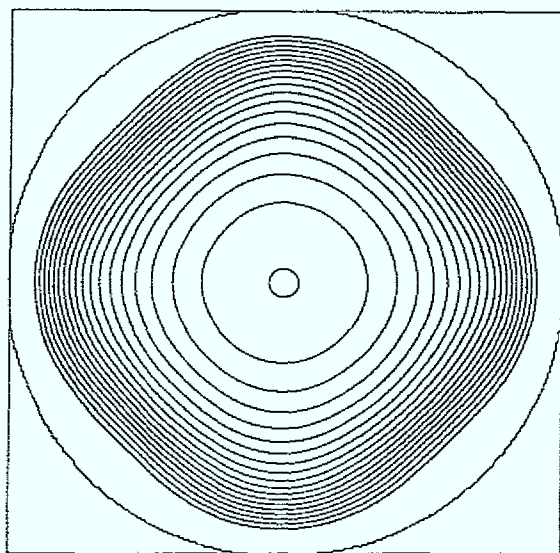


Abb. 3.5:

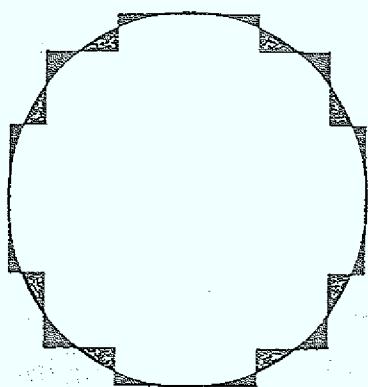
Äquipotentiallinien, welche aus einer exakten Zellintegration resultieren. Die Auswirkungen der kubischen Symmetrie treten klar hervor. Es gelten sinngemäß die Bemerkungen zu Abb. 3.4.

Die hochsymmetrische Anordnung aller Äquipotentiallinien ist eine Folge der vollständigen kubischen Symmetrie der Zelle *und* der Ladungsdichte.

Der Übergang von einer Wigner-Seitz-Kugel zu einer Wigner-Seitz-Zelle hat einen physikalisch einfach zu verstehenden Effekt auf die Größe des Potentials

im Zentrum der Zelle [44]. Die exakte Zellintegration bewirkt, daß neue Gebiete außerhalb der Kugel hinzukommen, während andere innerhalb der Kugel wegfallen (siehe Abbildung 3.6). Daher kann die Ladung in der Zelle als eine Überlagerung der Ladung in der Kugel mit einer geeignet kompensierenden, ausgedehnten Dipolschicht auf der Kugeloberfläche aufgefaßt werden. Das Potential im Mittelpunkt der Zelle unterscheidet sich dann von demjenigen im Kugelmittelpunkt um eine Konstante, die nicht vom Radius der Kugel abhängt, da das Dipolpotential proportional zu r^{-2} ist und die "Gesamtzahl" beitragender Dipole mit r^2 variiert. Wenn die elektronische Ladungsdichte wie in Gl. (3.70) positiv (als Teilchendichte) gezählt wird, hat der Transfer positiver Ladungen nach außen eine Verringerung des Potentials im Inneren – d.h. insbesondere im Zentrum – der Zelle zur Folge. Die Abflachung des Potentialberges in Abbildung 3.5. könnte so gedeutet werden (alle Höhenschichtlinien sind zu äquidistanten Potentialwerten gezeichnet worden). Dieser Effekt ist bei einer Leerstelle wegen der hohen Ladungsdichte am Zellenrand besonders groß.

Abb. 3.6:



Wigner-Seitz-Zelle und Wigner-Seitz-Kugel in symbolischer Darstellung als Polygon und flächengleicher Kreis. Dem Übergang zur Zelle entspricht der Transfer von Ladung aus grauen Bereichen in schwarze Bereiche, die weiter entfernt vom Zentrum liegen. Dies kann im wesentlichen als eine zusätzliche Dipolschicht auf der Kugeloberfläche aufgefaßt werden.

3.3.3. BILDUNGSENERGIEN VON LEERSTELLEN

Es wurden die Bildungsenergien einer Leerstelle in Nickel, Kupfer und Silber unter Verwendung der exakten Zellintegration für die Doppelzählterme bestimmt. Da Leerstellenbildungsenergien durch Positronenvernichtungsexperimente sehr gut bekannt sind [49], ist damit ein wichtiger Test der parameterfreien theoretischen Berechnungen möglich. Die folgenden Ergebnisse stammen aus Rechnungen, in denen mit Atomic-Sphere-Versuchspotentialen Ladungsdichten erzeugt worden sind, die zur Auswertung eines Energiefunktional mit exakter Zellintegration dienten (zur detaillierten Diskussion der Bestimmung von Bildungsenergien aus Gesamtenergieberechnungen sei auf Drittler verwiesen [16]). Mit seinen Resultaten kann die Bedeutung der exakten Zellintegration abgeschätzt werden, da die zugehörigen Rechnungen sich nur in der Ausführung der Integration unterschieden (Verwendung der Wigner-Seitz-Kugel-Integration (3.50) anstelle der entsprechenden Zellintegration (3.84)).

Für die verschiedenen Leerstellenbildungsenergien ergibt sich:

	theoretischer Wert		experimenteller Wert
	mit Atomic-Sphere-Integration	mit exakter Zellintegration	
Ni	2,14 eV	1,98 eV	$\approx 1,8$ eV
Cu	1,64 eV	1,52 eV	1,31 eV
Ag	1,36 eV	1,25 eV	1,11 eV

Die theoretischen Werte liegen systematisch zu hoch, da die Rechnungen auf Näherungsannahmen beruhen, welche die Bildungsenergie erhöhen:

- Während in realen Systemen Gitterrelaxationen in der Umgebung der Leerstelle auftreten, werden die Kerne als an den Idealgitterplätzen fixiert behandelt. Die Relaxationsenergie für eine Leerstelle in Cu ist mit $-0,11$ eV abgeschätzt worden [29].
- Es werden sphärisch gemittelte Atomic-Sphere-Versuchspotentiale verwendet. Während für die Leerstelle selbst wegen ihrer vollen kubischen Symmetrie ein sphärisch gemitteltes Potential eine gute Näherung des tatsächlichen

Potentials darstellt, gilt dies nicht für nächste Nachbarn der Leerstelle aufgrund der relativ großen Dipolbeiträge zum Potential. Die Berücksichtigung von Anisotropien im Versuchspotential erniedrigt die Bildungsenergien [47].

Es wird jedoch deutlich, daß durch eine exakte Zellintegration die theoretische Überschätzung der Bildungsenergien um einen wesentlichen Betrag reduziert wird. Dieser rührt vom Überlapp der Wigner-Seitz-Kugeln im Gebiet zwischen nächsten Nachbarn: Die Leerstellenbildungsenergie kann in einem einfachen Modell verstanden werden als Produkt der Anzahl nächster Nachbarn der Leerstelle mit der Energie E_B einer nächsten-Nachbar-Bindung des ursprünglichen Kristalles, da diese Bindungen bei der Bildung der Leerstelle aufgebrochen werden. In einer Atomic-Sphere-Integration wird die Bindungsenergie E_B überschätzt infolge der doppelten Berücksichtigung im Überlappungsbereich, so daß sich für die Leerstellenbildungsenergie ein zu hoher Wert ergibt. Bei sehr genauen Bestimmungen der Energie kann daher i.a. die Form der Elementarzelle nicht vernachlässigt werden.

4. Wechselwirkung von Punktdefekten

Das weite Gebiet der Wechselwirkung von Punktdefekten ist von großer Bedeutung für ein mikroskopisches Verständnis der Eigenschaften von Legierungen. Die hiermit zusammenhängenden Fragestellungen berühren so grundlegende Prozesse wie die Diffusion von Leerstellen und Fremdatomen oder die Umwandlung von Phasen (beispielsweise durch Segregation von Fremdatomen); diese Vorgänge werden weitgehend mit phänomenologischen Modellen beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Wechselwirkung von zwei einzelnen Punktdefekten, die das elementarste wechselwirkende System darstellen. Für die Diffusion in substitutionellen Mischkristallen ist es beispielsweise entscheidend, ob eine Leerstelle ein bestimmtes Fremdatom einfängt oder nicht, da in diesen Materialien atomare Platzwechselvorgänge nur durch Leerstellendiffusion ermöglicht werden. Auch direkte Auswirkungen auf das makroskopische Verhalten von Kristallen sind denkbar: resultiert die attraktive Wechselwirkung eines gelösten Fremdatomes mit einem anderen Defekt in einem mobilen Defektkomplex, kann dieser bei seiner thermisch aktivierten Wanderung durch den Kristall wieder mit anderen Defekten wechselwirken, so daß unter geeigneten Bedingungen große Cluster von Defekten entstehen.

Da einerseits Annahmen über solche Wechselwirkungen unter Umständen wesentlich in die Auswertung von Experimenten eingehen [50], [51] (z.B. wenn Abschreck (quenching)- oder Ausheil (annealing)-Verfahren benutzt werden) und andererseits eine experimentelle Bestimmung von Wechselwirkungsenergien nicht einfach ist, können auf ersten Prinzipien beruhende mikroskopische Rechnungen wichtige Beiträge zur Diskussion dieser Thematik liefern.

Ihre Basis muß eine elektronentheoretische Behandlung der Punktdefekte sein, denn Fremdatome in Metallen bewirken langreichweitige (Friedel-) Oszillationen der elektronischen Dichte und des Potentials, welche beispielsweise die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung mit einem anderen Punktdefekt stark beeinflussen. March wies in einem Übersichtsartikel [52] auf Parallelen zwischen Defektkomplexen und Molekülen hin: Im wesentlichen handelt es sich um ein Zwei-Zentren-Problem (im einfachsten Fall), welches charakterisiert wird durch die Umverteilung der elektronischen Ladungen der Einzelzentren, wenn diese zusammen-

gebracht werden und (in einem atomaren Bild formuliert) ihre Orbitale zu überlappen beginnen. Während ein Molekül im freien Raum eingebettet ist, steht jedoch ein Komplex aus Punktdefekten in Wechselwirkung mit seiner metallischen, kristallinen Umgebung. Die Komplexität dieses Problems tritt deutlich hervor, wenn man bedenkt, daß eine vollständige Lösung nicht nur die Elektronenzustände in der Defektregion zu berücksichtigen hat, sondern auch die "Antwort" der Atomkerne des Wirtskristalles auf die Einführung des "molekularen" Defektes beinhalten muß. Der "Response" des gesamten Systems kann vereinfachend beschrieben werden durch (i) eine Umverteilung der Elektronen und (ii) einer damit gekoppelten statischen Verschiebung der Kerne, die eine elastische Verzerrung des Gitters zur Folge hat. Beide Beiträge zur Wechselwirkungsenergie können groß sein; je nach Defektart kann der eine oder andere Effekt besonders wichtig sein. Für substitutionelle Defekte ohne wesentlichen Größenunterschied zu den Atomen des Wirtskristalles sollte der elektronische Beitrag überwiegen; bei interstitiellen Defekten wie *C*, *N* oder *O* in Metallen nimmt man im allgemeinen an, daß die elastische Wechselwirkung dominiert. Es existieren verschiedene Ansätze zur theoretischen Beschreibung wechselwirkender Punktdefekte. In phänomenologischen Theorien werden interatomare (i.d.R. Zweikörper-) Potentiale mit an experimentelle Daten anzupassenden Parametern benutzt; letztere stellen eine indirekte und sehr pauschale Berücksichtigung der die Kerne abschirmenden elektronischen Ladungen dar.

Die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie macht andererseits mikroskopische Rechnungen möglich, welche ohne spezielle Annahmen über die Form der interatomaren Kräfte auskommen; in ihnen wird im Idealfall die Ladungsverteilung des Grundzustandes *und* die zugehörige – die Gesamtenergie minimierende – Lage der frei beweglichen Kerne selbstkonsistent bestimmt.

Ziel der Rechnungen zu diesem Kapitel war es, die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei substitutionellen Punktdefekten parameterfrei zu untersuchen. Es erfolgte keine Berücksichtigung der Gitterrelaxation, da die Defekte als an nächsten Nachbarplätzen des Idealgitters fixiert behandelt wurden.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie E_{ww} sind unterschiedliche Methoden herangezogen worden, die auf verschiedenen Formulierungen für E_{ww} be-

ruhen. Prinzipiell ist E_{ww} durch die Überführungsarbeit gegeben, welche verrichtet werden muß, um aus unendlich weit voneinander entfernten Einzeldefekten nächste Nachbarn zu machen. Für praktische Zwecke sind jedoch äquivalente Gesamtenergiebilanzen besser geeignet. Wenn E_o die Gesamtenergie des idealen Wirtskristalles und ΔE_D die Bildungsenergie eines Defektes bezeichnet, gilt für die Gesamtenergie des Systems mit den beiden Einzeldefekten A und B trivialerweise

$$E_{A,B} := E_o + \Delta E_A + \Delta E_B \quad (4.1)$$

während die Gesamtenergie E_{AB} des Systemes mit dem Defektkomplex AB gegeben ist durch

$$E_{AB} := E_o + \Delta E_{AB} \quad (4.2)$$

Für die Wechselwirkungsenergie E_{ww} erhält man dann

$$E_{ww} := E_{AB} - E_{A,B} \quad (4.3)$$

beziehungsweise

$$E_{ww} = \Delta E_{AB} - \Delta E_A - \Delta E_B \quad (4.4)$$

Im nächsten Abschnitt wird die praktische Auswertung dieser Bilanzen erläutert.

4.1. THEORETISCHE BESCHREIBUNG

Sehr oft teilt man die Wechselwirkungsenergie zweier Defekte A und B auf in einen "chemischen" oder "elektronischen" Anteil und in einen elastischen Anteil. Unter letzterem versteht man die Änderung der Wechselwirkungsenergie durch die Verschiebung der Atome von den Gleichgewichtslagen der idealen Gittern, d.h. durch die Relaxation des Gitters, während man mit elektronischer Wechselwirkung die Wechselwirkungsenergie für die idealisierte Gitterkonfiguration bezeichnet, bei der alle Atome auf den Gleichgewichtsplätzen des idealisierten Gitters fixiert sind. In dieser Arbeit wird die Gitterrelaxation vernachlässigt und nur die "elektronische" Wechselwirkung berechnet. Bevor dieses Problem weiter behandelt wird, soll kurz beschrieben werden, wie man im Rahmen einer phänomenologischen Gittertheorie die elastische Wechselwirkung zwischen Defekten beschreibt.

Ausgangspunkt hierfür ist eine Taylorentwicklung der potentiellen Energie U des betrachteten defekten Kristalls nach den Auslenkungen s^m der Atome um die Gitterpositionen R^m im idealen Gitter:

$$U = U_0 - \sum_{m\alpha} F_\alpha^m s_\alpha^m + \frac{1}{2} \sum_{mn} s_\alpha^m \phi_{\alpha\beta}^{mn} s_\beta^n + \text{anharmon. Terme} \quad (4.5)$$

Dabei sind F_α^m die durch die Defekte hervorgerufenen Kräfte auf die Nachbaratome, die die Auslenkungen s_α^m zur Folge haben. $\phi_{\alpha\beta}^{mn}$ sind die Kopplungskonstanten oder Federkonstanten zwischen den Atomen, berechnet für die unausgelenkten Positionen R_α^m des idealen Gitters. Im Rahmen der harmonischen Näherung vernachlässigt man die höheren "anharmonischen" Terme in der Entwicklung (4.5). Durch Minimierung von U erhält man nun für die Auslenkungen s^m von den idealen Gitterlagen

$$F_\alpha^m = \sum_{n\beta} \phi_{\alpha\beta}^{mn} s_\beta^n \quad (4.6)$$

Durch Einführung der Kopplungsparameter $\phi_{\alpha\beta}^{omn}$ des idealen Gitters, $\phi_{\alpha\beta}^{mn} = \phi_{\alpha\beta}^{omn} + \Delta\phi_{\alpha\beta}^{mn}$, kann man Gl. (4.6) umformen zu:

$$K_\alpha^m = \sum_{n\beta} \phi_{\alpha\beta}^{omn} s_\beta^n \quad \text{mit} \quad K_\alpha^m = F_\alpha^m - \sum_{n\beta} \Delta\phi_{\alpha\beta}^{mn} s_\beta^n \quad (4.7)$$

Dabei sind K_α^m die sog. Kanzakikräfte, die in einem idealen Gitter die gleichen Auslenkungen s_α^m hervorrufen würden wie die tatsächlichen Kräfte im defekten Gitter. Mit Hilfe der Greenschen Funktion $G_{\alpha\beta}^{omn}$ des idealen Gitters erhält man aus (4.7) die Verschiebungen zu

$$s_\alpha^m = \sum_{n\beta} G_{\alpha\beta}^{omn} K_\beta^n \quad (4.8)$$

Die Greensche Funktion G^o ist dabei das Inverse der Kopplungsmatrix ϕ^o . Die elastische Wechselwirkungsenergie zweier Defekte A und B mit Verschiebungsfeldern s^{mA} und s^{mB} und Kräften K^{mA} und K^{mB} ist gegeben durch [53]

$$E_{ww}^{\text{elast}} = - \sum_{m\alpha} K_\alpha^{mA} s_\alpha^{mB} = - \sum_{m\alpha} K_\alpha^{mB} s_\alpha^{mA} \quad (4.9)$$

Dies ist gerade die Arbeit, die der Defekt B (bzw. A) gegen die Kräfte K_α^{mA} (bzw. K_α^{mB}) leisten muß, um die Atome um den Betrag s_α^{mB} (bzw. s_α^{mA}) zu verschieben.

Mit Hilfe der Gleichung (4.8) erhält man dann eine symmetrische Form für E_{ww}^{elast}

$$E_{ww}^{elast} = - \sum_{\substack{m\alpha \\ n\beta}} K_{\alpha}^{mA} G_{\alpha\beta}^{omn} K_{\beta}^{nB} \quad (4.10)$$

Diese erlaubt es, die elastische Wechselwirkung bei Kenntnis der Kanzakikräfte K^A und K^B der Einzeldefekte und der idealen Greenschen Funktion G^o zu berechnen. Dies müßte das Ziel einer zukünftigen mikroskopischen Theorie sein. Im folgenden wird die elastische Wechselwirkung vernachlässigt und nur der elektronische Anteil betrachtet.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Gesamtenergien geht von der Definitionsgleichung (4.3) aus : Man berechnet jeweils getrennt für den Gesamtkomplex AB und für die Einzeldefekte A und B die Gesamtenergien dieser Systeme und bestimmt dann durch Differenzbildung die Wechselwirkungsenergie. Diese erfordert eine sehr große numerische Genauigkeit, da die einzelnen Energien eine Größenordnung von 10^7 eV haben, die Differenz aber im 0.1 eV Bereich liegt. Details findet man in Abschnitt 4.2.

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie bietet das Hellmann-Feynman-Theorem, das im Anhang erläutert wird. Hierbei werden die Bildungsenergien der Einzeldefekte und des Komplexes mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems berechnet und in die Bilanz (4.4) eingesetzt. Die Ladungsdichte $n(r)$ kann im Falle eines Defektkomplexes durch

$$n(r) = n_H(r) + \Delta n_A(r) + \Delta n_B(r) + \Delta n_{AB}(r) \quad (4.11)$$

dargestellt werden; dabei ist n_H die Ladungsdichte des idealen Wirtskristalles, der die defektinduzierten Dichteänderungen Δn_A , Δn_B und Δn_{AB} überlagert werden. Die Größe Δn_A bzw. Δn_B bezieht sich auf diejenige Dichteänderung, welche durch den Defekt A bzw. B allein bewirkt wird, während Δn_{AB} die darüber hinausgehende Dichteänderung ist, die aus der gemeinsamen Präsenz beider Defekte resultiert. Diese Korrektur zur Superpositionslösung stellt den Kern des Zwei-Zentren-Problems dar; sie ist nur klein im Falle geringer Wechselwirkung der Defekte. Gibt man in der Poisson-Gleichung die Ladungsdichte in der Form (4.11) vor, lautet der analoge Ausdruck für das Coulombpotential

$$V_C(r) = V_H(r) + \Delta V_A(r) + \Delta V_B(r) + \Delta V_{AB}(r) . \quad (4.12)$$

Das Hellmann-Feynman-Theorem erlaubt es, die Bildungsenergie von Defekten zu bestimmen, indem die Kernladungszahl eines Defektatoms kontinuierlich vom Wirtskristallwert Z_H nach Z_{Defekt} geändert wird. Der Einfachheit halber seien die Gitterplätze $\mathbf{R}^m$ so numeriert, daß $\mathbf{R}^1$ den Platz von Defekt A und $\mathbf{R}^2$ den Platz von Defekt B bezeichnet. Mit Gl. (B.8) folgt dann für die Bildungsenergie ΔE_A des Einzeldefektes A

$$\Delta E_A = \int_{Z_H}^{Z_A} dZ^1 \frac{dE}{dZ^1} \Big|_{Z^2=Z_H} \quad (4.13)$$

Die Verwendung von Gl. (B.9) ergibt mit $\Delta Z_A := Z_A - Z_H$

$$\begin{aligned} \Delta E_A = & \Delta Z_A E_F + \frac{2\Delta Z_A Z_H}{|\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^2|} + \sum_{m>2} \frac{2\Delta Z_A Z_H}{|\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^m|} \\ & - \int_{Z_H}^{Z_A} dZ^1 \int d^3r \frac{2[n_H(\mathbf{r}) + \Delta n_A(\mathbf{r}; Z^1)]}{|\mathbf{R}^1 - \mathbf{r}|} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Der Ausdruck für ΔE_B entsteht durch Vertauschen der Rollen von Atom A und Atom B , während ΔE_{AB} über ΔE_A gewonnen wird, indem man die Kernladungszahl des Defektes B von Z_H nach Z_B in Gegenwart des Defektes A ändert:

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A + \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 \frac{dE}{dZ^2} \Big|_{Z^1=Z_A} \quad (4.15)$$

Für den letzten Term gilt

$$\begin{aligned} \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 \frac{dE}{dZ^2} \Big|_{Z^1=Z_A} = & \Delta Z_B E_F + \frac{2\Delta Z_B Z_A}{|\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^2|} + \sum_{m>2} \frac{2\Delta Z_B Z_H}{|\mathbf{R}^2 - \mathbf{R}^m|} \\ & - \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 \int d^3r \frac{2[n_H(\mathbf{r}) + \Delta n_A(\mathbf{r}) + \Delta n_B(\mathbf{r}; Z^2) + \Delta n_{AB}(\mathbf{r}; Z^1 = Z_A; Z^2)]}{|\mathbf{R}^2 - \mathbf{r}|} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Somit ist nach Gl. (4.4) die Wechselwirkungsenergie der Defekte gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{ww} = & \Delta E_{AB} - \Delta E_A - \Delta E_B \\ = & \frac{2\Delta Z_A \Delta Z_B}{|\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^2|} - \Delta Z_B \int d^3r \frac{2\Delta n_A(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}^2 - \mathbf{r}|} \\ & - \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 \int d^3r \frac{2\Delta n_{AB}(\mathbf{r}; Z^1 = Z_A; Z^2)}{|\mathbf{R}^2 - \mathbf{r}|} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Diese Gleichung ist nicht symmetrisch in A und B aufgrund der Reihenfolge der "Defekterzeugung" bei der Bildung des Komplexes AB . Natürlich kann man genauso gut die Rolle von Defekt A und B in Formel (4.17) vertauschen, und erhält

dann ein vollkommen äquivalentes Ergebnis. Darüber hinaus gibt es noch beliebig viele zu Gl. (4.17) äquivalente Formeln, da der Integrationsweg in der $Z^1 - Z^2$ -Ebene bei Erzeugung der Defekte 1 und 2 willkürlich ist. Gleichung (4.17) ist ein *exakter* Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie der Punktdefekte A und B . Die Integration über den Parameter Z^2 stellt per Konstruktion des Hellmann-Feynman-Theorems implizit sicher, daß es sich um Gesamtenergiedifferenzen einschließlich der kinetischen Energien und der Austausch-Korrelationsenergien handelt, obwohl diese Terme im Gegensatz zu den üblichen Gesamtenergieausdrücken gar nicht explizit auftreten.

Obwohl Gl.(4.17) die klassische elektrostatische Coulombwechselwirkung enthält, ist dies keine Formel der klassischen Physik, da das zugrunde liegende Hellmann-Feynman-Theorem quantentheoretischen Ursprungs ist und darüber hinaus zur Auswertung eine quantenmechanisch berechnete Dichte verwendet wird. Gl. (4.17) ermöglicht ein intuitives Verständnis der elektrostatischen Natur der Wechselwirkungsenergien; das Auftreten der Differenzgrößen Δn unterstreicht die Bedeutung des Rearrangements der elektronischen Ladung, das zur Abschirmung der Fremdatome führt.

Für praktische Zwecke ist eine Formulierung von Gl. (4.17) mit Hilfe des verallgemeinerten Madelungpotentials (3.40) geeignet. Unter Verwendung von Gl. (B.10) kann für die Bildungsenergien auch geschrieben werden:

$$\Delta E_A = \int_{Z_H}^{Z_A} dZ^1 (E_F - V_M(\mathbf{R}^1; Z^1, Z_H)) \quad (4.18)$$

$$\Delta E_B = \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 (E_F - V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_H)) \quad (4.19)$$

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A + \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 (E_F - V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_A)) \quad (4.20)$$

Dabei ist $V_M(\mathbf{R}; Z, Z')$ das Madelungpotential an der Position $\mathbf{R}$ des Defektes mit der Kernladungszahl Z ; Z' bezeichnet die Kernladungszahl des anderen Defektes. Die Wechselwirkungsenergie der Punktdefekte ist daher gegeben durch

$$E_{ww} = \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 (V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_A)) \quad (4.21)$$

beziehungsweise durch

$$E_{ww} = \int_{Z_H}^{Z_A} dZ^1 (V_M(\mathbf{R}^1; Z^1, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^1; Z^1, Z_B)) \quad (4.22)$$

wenn in Gl. (4.20) vom Einzeldefekt B (statt A) ausgegangen wird, A und B also ihre Rollen vertauschen.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die äquivalenten Gleichungen (4.17), (4.21) und (4.22) exakte Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie darstellen. Sie besitzen jedoch den bekannten Nachteil des Hellmann-Feynman-Theorems, bei einer numerischen Auswertung sehr empfindlich gegenüber Fehlern in der Ladungsdichte zu sein, da diese bereits in erster Ordnung in den Fehler von E_{ww} eingehen (siehe Anhang). Details zu dieser vom großkanonischen Energiefunktional unabhängigen Bestimmung der Wechselwirkungsenergien finden sich in Abschnitt 4.3.

Falls in Gleichung (4.21) und (4.22) einer der beiden Defekte eine kleine Störung darstellt, z.B. der Defekt $(\mathbf{R}^1, Z_A)$, so kann man in niedrigster Ordnung in $\Delta Z_A = Z_A - Z_H$ die Z^1 -Abhängigkeit der Madelungpotentiale vernachlässigen. Man erhält dann

$$\begin{aligned} E_{ww} &\cong (Z_A - Z_H) (V_M(\mathbf{R}^1; Z_H, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^1; Z_H, Z_B)) \\ &=: \Delta Z_A \cdot \Delta V_M^B(\mathbf{R}^1) \end{aligned} \quad (4.23)$$

ΔV_M^B ist dann die Änderung des Madelungpotentials eines Wirtsatoms an der Stelle $\mathbf{R}^1$, die durch das Vorhandensein des Defektes B induziert wird. Hierfür wird also nur die Lösung des Einzeldefektproblems B benötigt, wobei über die Stärke dieses Defektes keine Annahme gemacht wird. Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Näherung ist die Wechselwirkung von (schwach störenden) sp-Fremdatomen Zn, Ga, Ge mit einer Leerstelle in Cu, die selbst keine schwache Störung ist. Das Wechselwirkungsverhalten wird daher in solchen Fällen weitgehend festgelegt durch die Madelungpotentiale an den Nachbarplätzen der *Einzelleerstelle*; diese Potentiale werden in Abschnitt 4.4. auch für höhere Nachbarn angegeben. In ähnlicher Weise kann man aus den Madelungpotentialen an Nachbarplätzen eines Zweierkomplexes auf die Anlagerung eines dritten Defektes schließen, sofern dieser nur eine geringe elektronische Störung bewirkt. Details zu kleinen Defekttaglo-

meraten finden sich in Abschnitt 4.5, während Abschnitt 4.6 der abschließenden Diskussion gewidmet ist.

Gleichung (4.23) vereinfacht sich noch weiter, wenn auch der zweite Defekt B eine kleine Störung darstellt. Dann ist die Änderung des Madelungpotentials $\Delta V_M^B \sim \Delta Z_B$, so daß die Wechselwirkungsenergie $E_{ww} \sim \Delta Z_A \cdot \Delta Z_B$ ist. Dies ist im wesentlichen das Ergebnis der konventionellen Pseudopotentialtheorie, bei der beide Defekte als schwach störend angenommen werden. Näherungsweise ist diese Situation bei der Wechselwirkung von Zn- und Ga-Paaren in Cu verwirklicht (siehe Abschnitt 4.2. und 4.6.).

4.2. ERGEBNISSE DER GESAMTENERGIERECHNUNGEN

Unter Vernachlässigung der Gitterrelaxation wurden zwei Punktdefekte auf nächsten Nachbarplätzen in einem fcc-Gitter betrachtet. Mit den in Kapitel 2 vorgestellten Methoden sind insgesamt 20 Potentiale selbstkonsistent berechnet worden, die zu den Atomen eines in den idealen Wirtskristall eingebetteten Clusters gehören. Dieser umfaßt die beiden Defekte sowie alle Wirtskristall-Atome, welche nächste Nachbarn von mindestens einem der beiden Defektatome sind. Zur Verdeutlichung der Geometrie des Clusters zeigt Abbildung 4.1 einige konventionelle Einheitszellen des fcc-Gitters, welche den Cluster vollständig enthalten. Schichtweises Abtragen von $\{001\}$ -Ebenen im Abstand von jeweils einer halben Gitterkonstanten läßt die Lage der Cluster-Atome in Abbildung 4.2 hervortreten.

Die Plätze der beiden Defekte sind durch 1 und 2 gekennzeichnet, ihren vier gemeinsamen nächsten Nachbarn ist die Nummer 3 zugeordnet etc. Deutlich ist die C_{2v} -Symmetrie des Clusters zu erkennen: neben einer zweizähligen Symmetrieachse durch die beiden Defekte existiert noch eine Spiegelebene, in der die Rotationsachse liegt. Die Numerierung beschränkt sich auf die neun nicht-äquivalenten Atome des Clusters (siehe Abschnitt 2.2.3 zur Ausnutzung lokaler Symmetrien).

Mit dem in Kapitel 3 erläuterten großkanonischen Energiefunktional wurde nach Gl. (4.3) der Gesamtenergieunterschied bestimmt zwischen der Konfiguration des Defektkomplexes und derjenigen Konfiguration, welche unendlich separier-

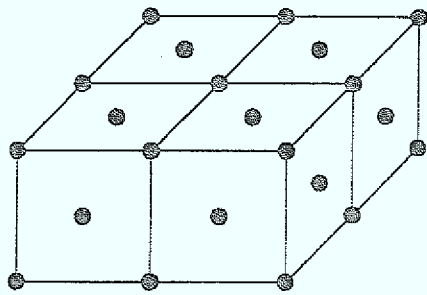


Abb. 4.1: Einige konventionelle Einheitszellen des fcc-Gitters.

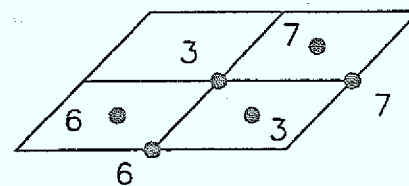
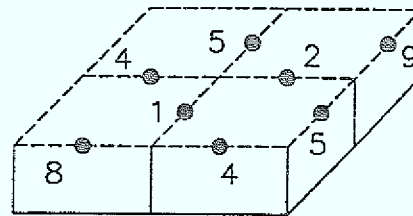
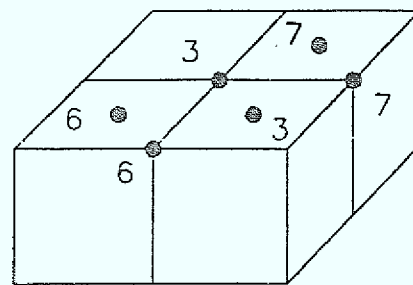


Abb. 4.2: Lage und Numerierung der selbstkonsistent berechneten Atome des Clusters.

ten Einzeldefekten entspricht; ihre Energie folgte aus zwei getrennten Rechnungen mit dem jeweiligen Einzeldefekt auf Platz 1 und einem Atom des Wirtskristalles auf Platz 2, so daß zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie z.B. eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes insgesamt drei Rechnungen notwendig waren. Diese beruhten daher auf der gleichen Cluster-Geometrie und verwendeten identische Näherungen: die Wellenfunktionen wurden bis (einschließlich) $\ell = 3$ und die Dichte bis $\ell = 6$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt. Darüber hinaus sind alle in diesem Kapitel vorgelegten Ergebnisse unter Verwendung von Atomic-Sphere-Integrationen gewonnen worden (siehe Gl. (3.50)), sofern nichts anderes erwähnt wird.

Die folgenden Abbildungen zeigen unter diesen Voraussetzungen berechnete Wechselwirkungsenergien einer Leerstelle und eines Fremdatomes in den Wirtskri-

stallen Nickel und Kupfer. Als Fremdatome werden alle Übergangselemente der 3d-Reihe sowie alle 4sp-Elemente bis auf Krypton betrachtet. Bei den Rechnungen wurde die Spinpolarisation berücksichtigt. Zusätzlich wird im Wirtskristall Silber die Wechselwirkung der Leerstelle mit allen 3d-Atomen betrachtet, die in Ag ein lokales Moment aufweisen.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen sehr ähnliche Wechselwirkungsenergien für die Wirtskristalle Ni und Cu; die Wechselwirkung des Leerstelle-Fremdatom-Komplexes ist in Ni fast immer (bis auf Cr) attraktiver als in Cu. Da Ni ein typisches Übergangsmetall darstellt, während Cu (und auch Ag) als ein einfaches Metall angesehen werden kann, überrascht diese Ähnlichkeit (die beispielsweise bei den Lösungswärme von 3d-Fremdatomen in jenen Wirtskristallen völlig fehlt, welche im Falle von Ni exotherm und im Falle von Cu endotherm sind [15]).

Für 4sp-Fremdatome ergibt sich eine starke Anziehung des Komplexes. Obwohl insbesondere in Cu Pseudopotentialrechnungen eine zur Valenzdifferenz ΔZ proportionale Wechselwirkungsenergie für diese Komplexe nahelegen, war es dennoch nicht zu erwarten, daß ein solcher linearer Zusammenhang, vorausgesetzt für kleine ΔZ , näherungsweise sogar bis $\Delta Z = 5$ gilt. Für 3d-Fremdatome herrscht eine abstoßende Wechselwirkung mit der Leerstelle vor. Der komplizierte Gang der Wechselwirkungsenergie mit der Kernladungszahl des 3d-Fremdatomes hat magnetische Ursachen, wie eine Rechnung *ohne* Spinpolarisation für den Wirtskristall Kupfer zeigt (Abbildung 4.6). Während Kupfer – im Gegensatz zum ferromagnetischen Nickel – paramagnetisch ist, zeigen darin gelöste Fremdatome aus der Mitte der 3d-Reihe ein lokalisiertes magnetisches Moment (sogenannte Kondo-Systeme), da dies einen Gewinn an Austausch-Korrelations-Energie gegenüber dem paramagnetischen Zustand bedeutet. Erzwingt man den paramagnetischen Zustand in den Rechnungen durch Ausschaltung der Spinpolarisation, resultiert eine deutlich erhöhte Wechselwirkungsenergie abstoßenden Charakters mit glattem "parabolischen" Verlauf. Für den Wirtskristall Silber (Abb. 4.5) ergeben sich erwartungsgemäß Resultate, die nicht sehr von denen für Kupfer abweichen. Hier sollte nur für die in Silber magnetischen 3d-Fremdatome untersucht werden, ob sich der Trend der Wechselwirkungsenergie reproduziert. Die Leerstelle und das Fremdatom stoßen sich in Silber etwas stärker ab als in Kupfer.

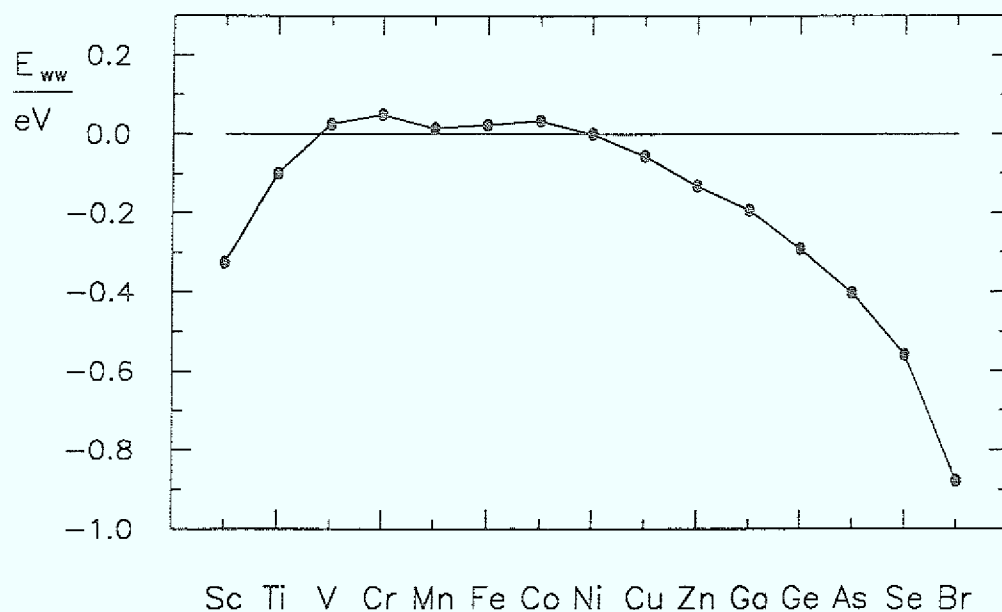


Abb. 4.3: Wechselwirkungsenergie E_{ww} eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Ni für die aufgeführten Elemente als Fremdatome. Positive Energie bedeutet Abstoßung, negative Energie Anziehung des Fremdatomes auf einem nächsten Nachbarplatz der Leerstelle.

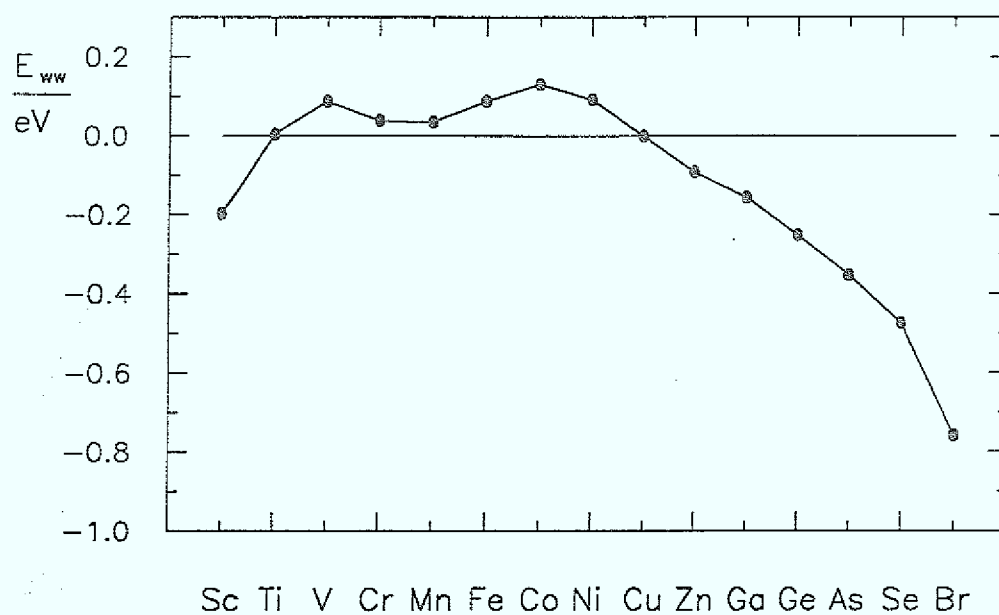


Abb. 4.4: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Cu für die aufgeführten Elemente. Die obige Vorzeichenkonvention wird in allen Abbildungen beibehalten.

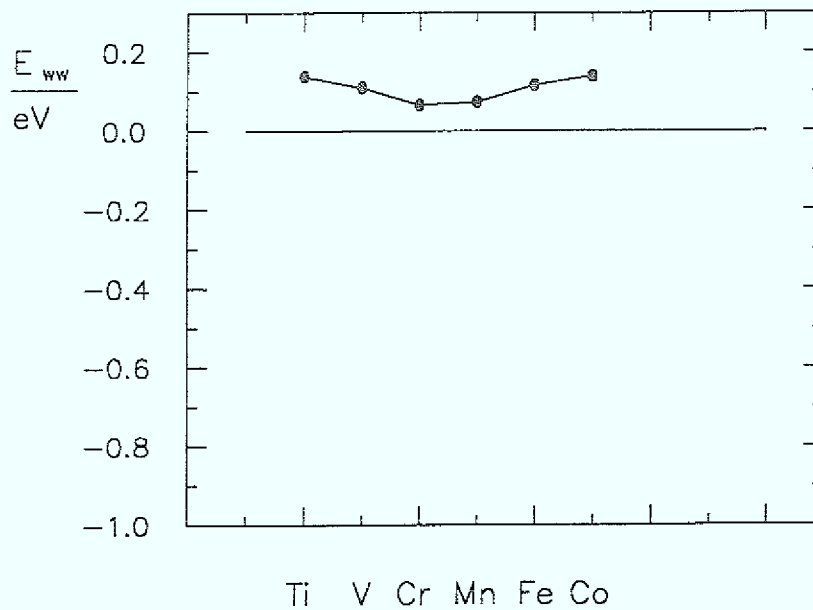


Abb. 4.5: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Ag für die aufgeführten Elemente.

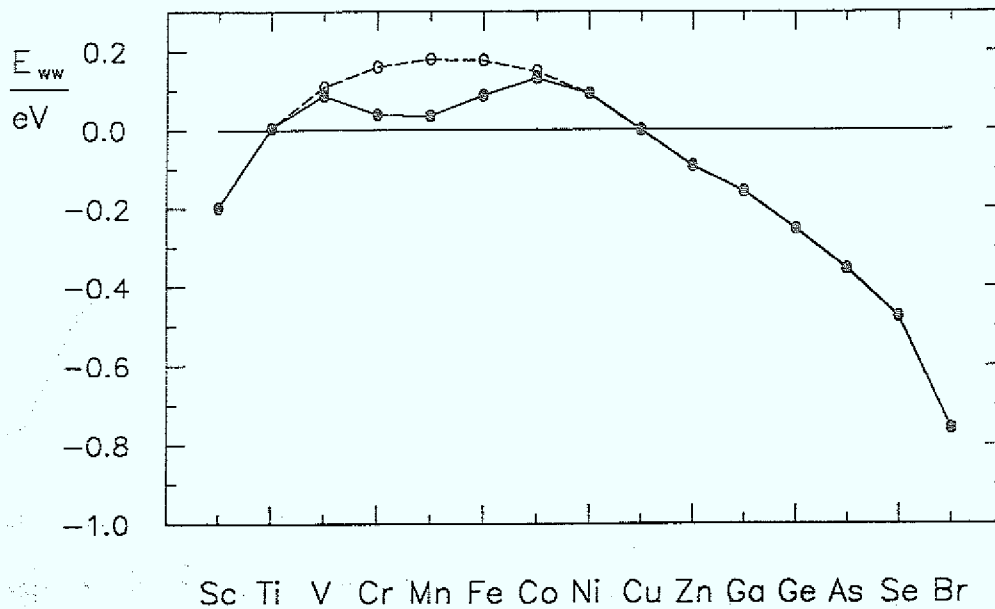


Abb. 4.6: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Cu. Es wurde einmal mit Spinpolarisation gerechnet (durchgezogene Linie, vgl. Abb. 4.4) und einmal ohne (gestrichelte Linie).

Im folgenden sind in analoger Weise die Wechselwirkungsenergien zweier identischer Fremdatome auf nächsten Nachbarplätzen in den Wirtskristallen Nickel (Abb. 4.7) und Kupfer (Abb. 4.8) berechnet worden; dies ist wiederum für alle Fremdatome von Scandium ($Z = 21$) bis Brom ($Z = 35$) geschehen. Spinpolarisation wurde berücksichtigt. Außerdem sind noch die magnetischen 3d-Fremdatom-Paare in Silber betrachtet worden (Abb. 4.9).

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Wirtskristallen Nickel und Kupfer. Während im allgemeinen Paare aus 3d-Fremdatomen in Kupfer stark gebunden sind, neigen solche Komplexe in Nickel zur Dissoziation. Das hängt mit dem bereits erwähnten Lösungsverhalten von 3d-Fremdatomen in diesen Wirtskristallen zusammen und kann im Rahmen eines Paarbindungs-Modells verstanden werden (siehe Abschnitt 4.6). Für den Wirtskristall Silber ergeben sich erwartungsgemäß Wechselwirkungsenergien ähnlich denen für magnetische 3d-Fremdatom-Paare in Kupfer. Mit Ausnahme von Titan ist die Wechselwirkung der Defekte wieder in Silber etwas repulsiver als in Kupfer. Der relativ glatte Verlauf aller Kurven in den Abbildungen 4.7 bis 4.9 wird zur Mitte der 3d-Reihe hin komplizierter; ein deutlicher Einbruch ist stets bei Mangan ($Z = 25$) zu verzeichnen. Mangan-Atome besitzen halbgefüllte d-Schalen und nach den Hundschen Regeln aufgrund ihrer maximal möglichen Zahl ungepaarter Elektronen das größte magnetische Moment der 3d-Reihe. Dies unterstreicht, daß auch die von Mangan-Atomen *im Festkörper* gezeigten Besonderheiten magnetischen Ursprungs sind; entsprechendes gilt dann natürlich ebenfalls für Chrom etc.

Sowohl in Nickel als auch in Kupfer stoßen sich die 4sp-Fremdatome eines Paar-Komplexes ab, wobei das repulsive Verhalten in Nickel ausgeprägter ist als in Kupfer. Sehr hohe Werte der Wechselwirkungsenergie legen jedoch den Schluß nahe, daß hier Gitterrelaxationen eine große Rolle spielen können, so daß ihre Vernachlässigung nicht mehr gerechtfertigt erscheint.

Nicht zuletzt auch wegen der anderen benutzten Näherungen (sphärisch-symmetrisches Versuchspotential, lokale Dichtenäherung, Atomic-Sphere-Integrationen) werden sich die absoluten Werte der Wechselwirkungsenergien noch etwas ändern, wenn diese Punkte besser berücksichtigt werden können; es ist je-

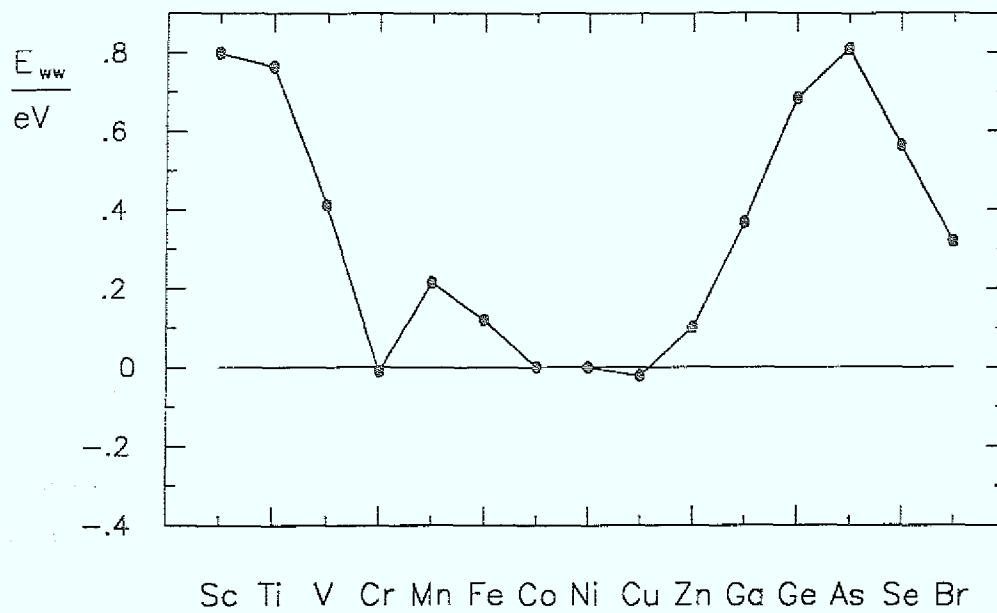


Abb. 4.7: Wechselwirkungsenergie eines Komplexes aus zwei identischen Fremdatomen auf nächsten Nachbarplätzen in Ni für die aufgeführten Elemente. Positive Energie bedeutet Abstoßung, negative Energie Anziehung der Defekte.

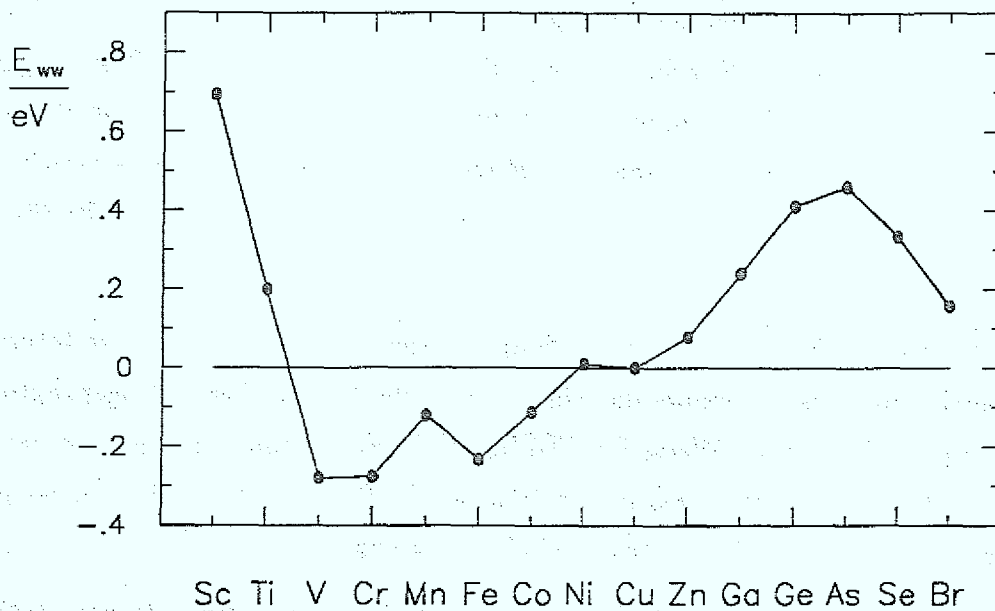


Abb. 4.8: Wechselwirkungsenergie eines Komplexes aus zwei identischen Fremdatomen in Cu für die aufgeführten Elemente.

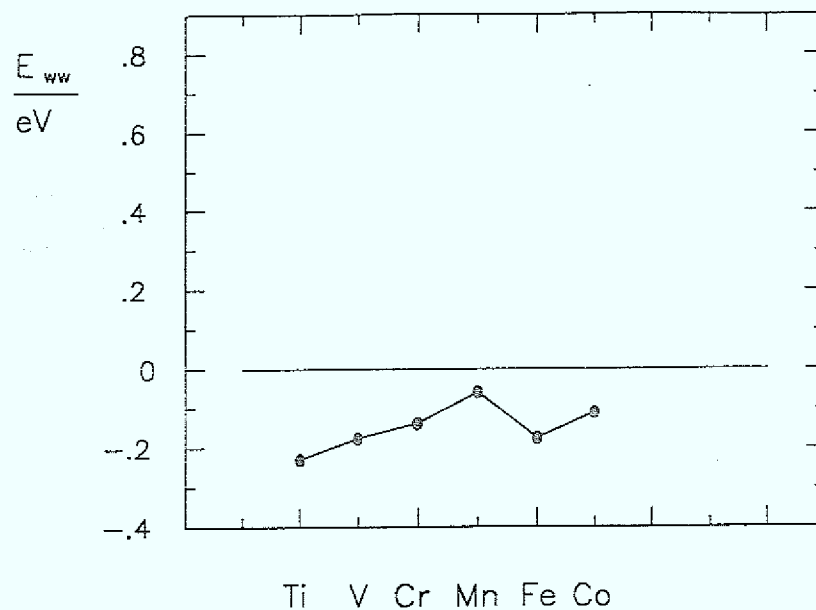


Abb. 4.9: Wechselwirkungsenergie eines Komplexes aus zwei identischen Fremdatomen in Ag für die aufgeführten Elemente.

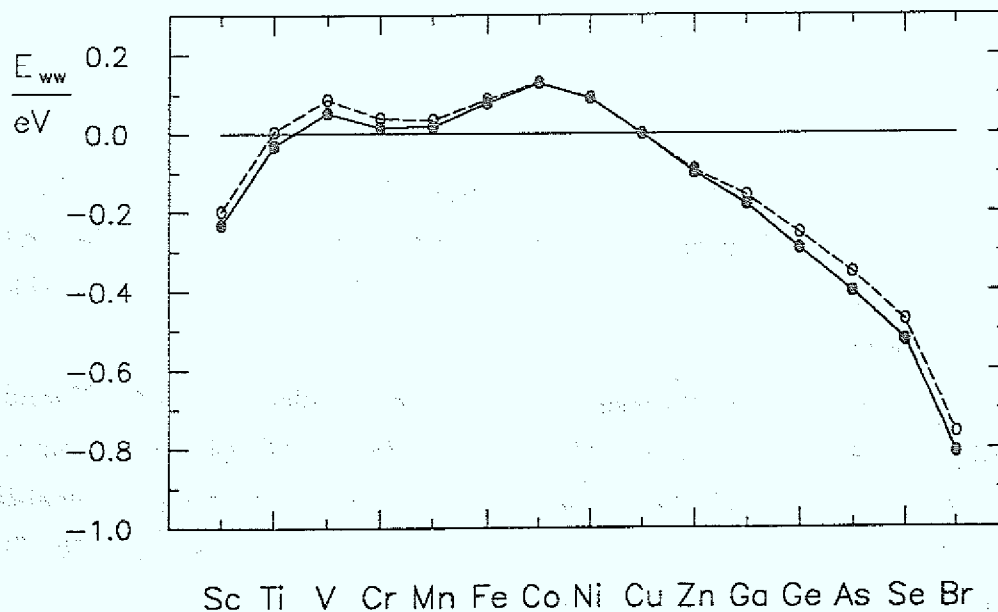


Abb. 4.10: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Cu. Es wurde einmal eine exakte Zellintegration für die Doppelzählterme verwendet (durchgezogene Linie) und einmal eine Atomic-Sphere-Integration (gestrichelte Linie, vgl. Abb. 4.4), welche in diesem Fall offensichtlich bereits gute Ergebnisse liefert.

doch ein ähnlicher Gang der Wechselwirkungsenergie mit der Position des Fremdatomes im periodischen System der Elemente zu erwarten.

Dies konnte für den Übergang von einer Atomic-Sphere-Integration zu einer exakten Zellintegration nach Abschnitt 3.3 bestätigt werden. Rechnungen zur Wechselwirkung des Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Kupfer ergaben nur geringfügige Änderungen (siehe Abbildung 4.10). In allen Fällen erhält man infolge der korrekten Zellintegration eine Erniedrigung der Bindungsenergie.

4.3. ERGEBNISSE UNTER VERWENDUNG DES HELLMANN-FEYNMAN-THEOREMS

Nach Abschnitt 4.1 gelten die folgenden exakten Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie zweier Punktdefekte (der eine gekennzeichnet durch die Kernladungszahl Z_A und den Gitterplatz $\mathbf{R}^1$, der andere entsprechend durch Z_B und $\mathbf{R}^2$):

$$E_{ww} = \int_{Z_H}^{Z_B} dZ^2 \left(V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^2; Z^2, Z_A) \right) \quad (4.24)$$

$$= \int_{Z_H}^{Z_A} dZ^1 \left(V_M(\mathbf{R}^1; Z^1, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^1; Z^1, Z_B) \right) \quad (4.25)$$

Da das verallgemeinerte Madelungpotential $V_M(\mathbf{R}^n)$ ohnehin zur Darstellung (3.41) der Coulombenergie berechnet wird, bot es sich an, die mit dem großkanonischen Energiefunktional erzielten Ergebnisse durch diese unabhängige Methode zu testen.

Dazu wurden die Wechselwirkungsenergien aller Leerstelle-Fremdatom-Komplexe in Kupfer durch numerische Integration der Gl. (4.25) bestimmt, wobei über die intermediären Kernladungen Z^1 des Fremdatoms integriert wurde (z.B. gilt für den Zink-Leerstelle-Komplex in Cu: $Z_H = 29 \leq Z^1 \leq Z_A = 30$, $Z_B = 0$). Nach einer Zerlegung der Z^1 -Integration in Teilintervalle der Breite $\Delta Z = 1$ sind diese Teilintegrale mit Hilfe der einfachen Trapezregel

$$\int_0^1 dx f(x) \cong \frac{1}{2} (f(0) + f(1)) \quad (4.26)$$

berechnet worden. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die Resultate für Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung von Spinpolarisation.

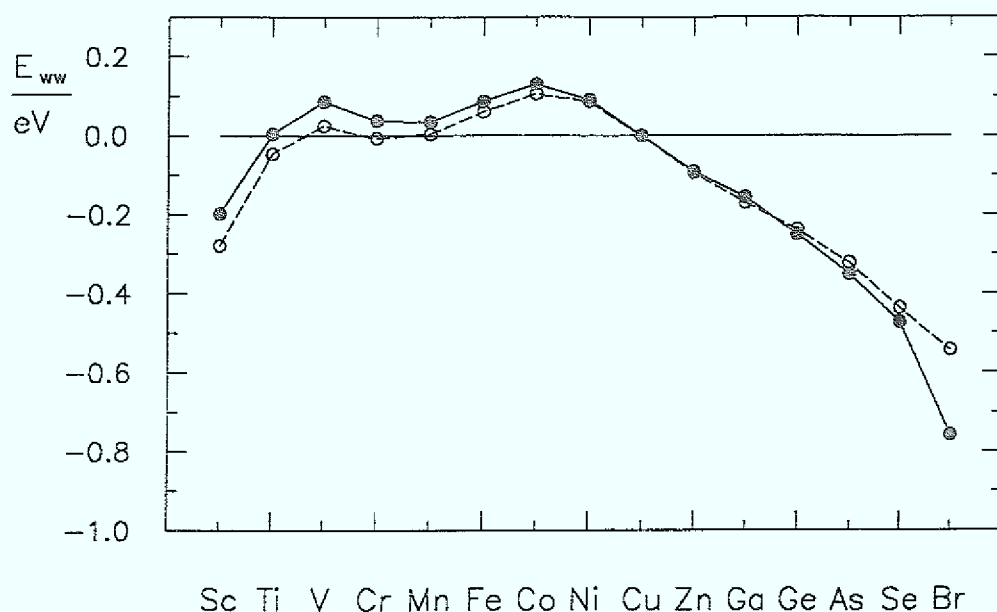


Abb. 4.11: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Cu für die aufgeführten Elemente. Es wurde *mit* Spinpolarisation gerechnet. Die genaueren Werte aus Gesamtenergiebestimmungen (durchgezogene Linie, vgl. Abb. 4.4) werden von den Werten der Hellmann-Feynman-Rechnungen (gestrichelte Linie) gut wiedergegeben.

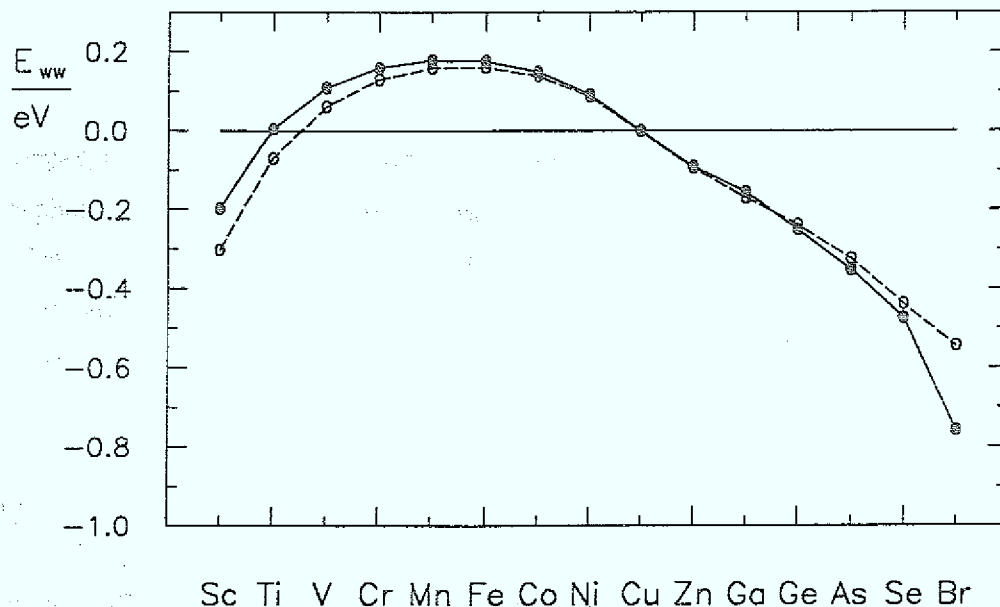


Abb. 4.12: Die Bemerkungen zu Abb. 4.11 sind auf diese Ergebnisse aus Rechnungen *ohne* Berücksichtigung der Spinpolarisation (vgl. Abb. 4.6) sinngemäß zu übertragen.

Größere Abweichungen an den Rändern sind zum Teil auf die Akkumulation von Integrationsfehlern zurückzuführen; für die Wirtskristalle Nickel und Silber ergeben sich ähnliche Bilder.

Die zufriedenstellende Übereinstimmung der Werte aus Hellmann-Feynman-Rechnungen mit den Ergebnissen der Gesamtenergiebestimmungen zeigt, daß die Ladungsdichten $n(r)$ die volle Information über die Grundzustandsenergien enthalten und die Wechselwirkungsenergien eindeutig bestimmen. Das hätte man natürlich auch schon den Gl. (4.20) und (4.21) für die Wechselwirkungsenergie entnehmen können, da $V_M(R^n)$ nur von der Dichte $n(r)$ abhängt. Abbildung 4.11 demonstriert ferner, daß selbst die magnetischen Effekte in der Mitte der 3d-Reihe, die von der Austausch-Korrelations-Energie herrühren, durch die Ladungsdichte korrekt beschrieben werden, so daß die Magnetisierungsdichte $m(r)$ (siehe Gl. (2.16)) nicht unmittelbar benötigt wird.

In Abschnitt 4.1 ist bereits auf den Nachteil des Hellmann-Feynman-Theorems hingewiesen worden, im Falle einer numerischen Berechnung sehr empfindlich gegenüber Fehlern in der Ladungsdichte zu sein: Während diese bei Gesamtenergiebestimmungen lediglich in quadratischer Ordnung eingehen, tragen sie in Hellmann-Feynman-Rechnungen bereits in erster Ordnung zum Fehler der Wechselwirkungsenergie bei. Daher werden die Ergebnisse aus Gesamtenergierechnungen als die genaueren angesehen.

Andererseits gehen in die Fehler der Werte aus Hellmann-Feynman-Rechnungen auch die Ungenauigkeiten ein, welche aus der numerischen Integration mittels der Trapezregel stammen. Der Einfluß der Ladungsdichtefehler läßt sich jedoch gut von den Auswirkungen des jeweiligen Integrationsverfahren trennen, wenn Quadraturen höherer Fehlerordnung verwendet werden. Zu diesem Zweck sind alle Teilintegrale mit $\Delta Z = 1$ auch mit der Simpsonregel

$$\int_0^1 dx f(x) \cong \frac{1}{6} (f(0) + 4f(1/2) + f(1)) \quad (4.27)$$

berechnet worden, was die Bestimmung von Ladungsdichten zu Systemen mit halbzahligen Kernladungen erforderlich machte. Abbildung 4.13 zeigt die Wechselwirkungsenergien eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Kupfer, wie sie sich einerseits aus Gesamtenergierechnungen und andererseits aus einer numerischen

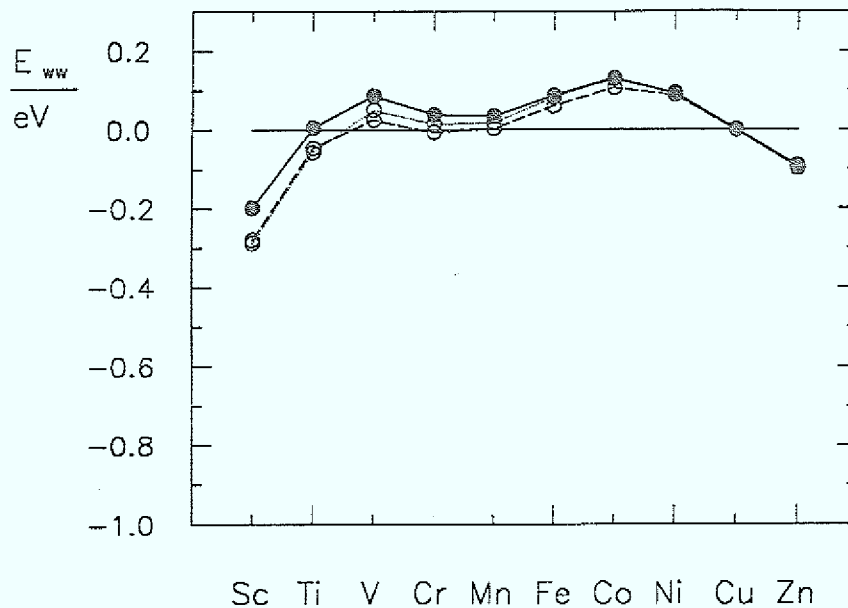


Abb. 4.13: Wechselwirkungsenergie eines Leerstelle-Fremdatom-Komplexes in Cu. Werte aus Gesamtenergierechnungen (durchgezogene Linie) sind mit Werten aus Hellmann-Feynman-Rechnungen zu vergleichen, in denen die numerische Integration einmal über die Trapezregel (gestrichelte Linie) und einmal über die Simpsonregel (punktirierte Linie) erfolgte.

Integration von Gl. (4.25) unter Verwendung der Trapez- bzw. der Simpsonregel ergeben.

Die mit der Simpsonregel erzielte Verbesserung läßt sich nicht weiter steigern, da der Integrand hinreichend glatt ist. Verwendet man beispielsweise Gauß-Quadraturen, ändert sich der Verlauf der schon nach der Simpsonregel gegebenen Kurve praktisch nicht.

In Abbildung 4.13 ist beispielsweise gut zu erkennen, daß in den Hellmann-Feynman-Rechnungen der Wechselwirkungsenergieunterschied zwischen dem Eisen-Leerstelle-Komplex und dem Mangan-Leerstelle-Komplex nur fehlerhaft erfaßt wird. Die Abweichung von 0,013 eV verschiebt das restliche Kurvenstück (bis Scandium) deutlich nach unten. Daher wurde versucht, mit Hilfe einer Gauß-Lobatto-Integration

$$\int_0^1 dx f(x) = \frac{1}{20} (f(0) + f(1)) + \frac{16}{45} f(1/2) + \frac{49}{180} \left(f\left(\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{3}{7}}\right)\right) + f\left(\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{\frac{3}{7}}\right)\right) \right) \quad (4.28)$$

dieses Teilintegral sowie einige andere genauer zu approximieren. Es ergab sich für die verschiedenen Integrationsverfahren:

Z_A	$E_{ww}(Z_A + 1) - E_{ww}(Z_A)$ (in eV)			Gesamtenergie
	Trapezregel	Simpsonregel	Gauß-Lobatto-Integration	
21	0,23211	0,22994	0,22999	0,20166
25	0,05742	0,06585	0,06599	0,05238
28	-0,08783	-0,09007	-0,09021	-0,09195
29	-0,09463	-0,09864	-0,09864	-0,09028

Die verbleibenden Differenzen zur Gesamtenergiekurve in Abbildung 4.13 sind also auf Abweichungen von der wirklichen Grundzustandsdichte zurückzuführen, die wegen des Verlustes der Extremaleigenschaften Fehler in der Größenordnung von 10% bewirken.

Es sei noch auf den Vorzug der Dichtefunktionaltheorie hingewiesen, nicht auf ganze Elektronenzahlen beschränkt zu sein, da sich sonst die für Gl. (4.28) benötigten Systeme mit den Kernladungszahlen $Z, Z + 0.17267, Z + 0.5$ und $Z + 0.82733$ nicht hätten berechnen lassen.

4.4. ABSTANDSABHÄNGIGKEIT DER WECHSELWIRKUNG

Im folgenden soll kurz die Abhängigkeit der Leerstelle-Fremdatom-Wechselwirkung vom Abstand der Defekte diskutiert werden. Da Punktdefekte in Metallen langreichweitige Friedel-Oszillationen der Ladungsdichte und daher auch des Potentials hervorrufen, ist ein oszillatorisches Verhalten der Wechselwirkungsenergien zu erwarten. Die Abstandsabhängigkeit wird im folgenden für die Wechselwirkung der Leerstelle in Cu, Ni und Ag mit einem schwach störenden sp-Fremdatom wie etwa Zn, Ga oder Ge betrachtet; dies geschieht mittels der vereinfachten Hellmann-Feynman-Formel (4.23) für die Wechselwirkungsenergie

$$E_{ww}(\mathbf{R}^n) \cong \Delta Z_A \Delta V_M^{Vc}(\mathbf{R}^n) \quad (4.29)$$

bei der die Wechselwirkung gegeben ist durch die Valenzdifferenz ΔZ_A des Fremdatomes (am Ort $\mathbf{R}^n$) multipliziert mit der Änderung des Madelungpotentials am Ort $\mathbf{R}^n$ (induziert von der Einzelleerstelle). Obiges Ergebnis für die Wechselwirkungsenergie ist sehr einfach elektrostatisch zu verstehen: Ist die durch die Leerstelle hervorgerufene Potentialänderung am Ort $\mathbf{R}^n$ positiv, so ist es energetisch ungünstig, dort einen Defekt mit einer positiven Überschußladung $\Delta Z_A > 0$ zu "erzeugen". Diese Fremdatome werden gerade die Plätze mit einer negativen Potentialänderung bevorzugen, da sie dort eine anziehende Wechselwirkung $E_{ww} < 0$ erfahren.

Aufgrund der Ableitung aus dem exakten Ergebnis (4.22) sollte die Gleichung (4.29) nur für kleine Überschußladungen ΔZ_A gültig sein. Dies wird in Abschnitt 4.6 diskutiert; überraschenderweise zeigt sich, daß das lineare Verhalten $E_{ww} \sim \Delta Z_A$ auch noch für relativ große positive Überschußladungen gültig ist. Dies folgt aus dem (näherungsweise bis $\Delta Z_A \approx 5$ gültigen !) linearen Verhalten der Wechselwirkungsenergien für ein sp-Fremdatom und eine Leerstelle auf nächsten Nachbarplätzen (vgl. z.B. Abb. 4.11).

Die folgende Abbildung verdeutlicht die Größe und das Vorzeichen von $\Delta V_M^{Vc}(\mathbf{R}^n)$ für alle $|\mathbf{R}^n|$ des selbstkonsistent berechneten Clusters aus Abbildung 4.2. Sie bezieht sich auf eine Einzelleerstelle in Nickel, Kupfer und Silber. Allen Systemen ist ein (für $\Delta Z > 0$) stark anziehendes Potential ΔV_M^{Vc} an den nächsten Nachbarplätzen der Leerstelle gemeinsam; diesem dominierenden Beitrag folgt ein

schwaches und oszillatorisches Verhalten des Potentials an den Plätzen der weiter entfernten Schalen.

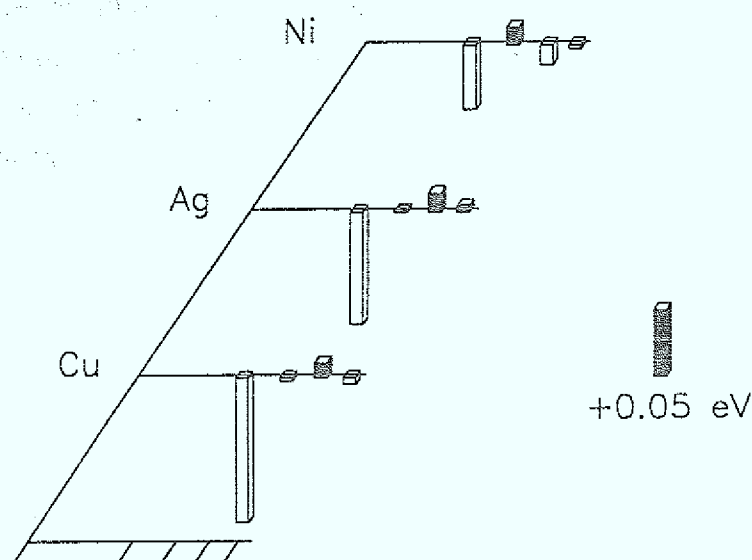


Abb. 4.14: Die von einer Einzelleerstelle bewirkten Änderungen des Madelungpotentials ΔV_M^{Vc} in den ersten vier umgebenden Schalen. Negative Energien werden durch offene Säulen dargestellt, positive durch dunkle Säulen.

Die Histogramme zeigen eine klar dominierende Wechselwirkung der Einzelleerstelle mit ihren nächsten Nachbarn, welche allerdings für die Edelmetalle Kupfer und Silber wesentlich deutlicher ausfällt als für das Übergangsmetall Nickel. Für höhere Nachbarn machen sich verschiedene Periodenlängen der Friedeloszillationen bemerkbar, bedingt durch unterschiedliche Gitterkonstanten bzw. Radien k_F der Fermikugeln der Wirtskristalle. So ergibt sich in Kupfer für die Wechselwirkung mit Nachbarn 4. Ordnung im Abstand $\sqrt{2}$ Gitterkonstanten noch ein attraktives Potential mit knapp 5% Stärke des Potentials der nächsten-Nachbarn-Wechselwirkung, während in Silber die Plätze aller betrachteten höheren Nachbarn ein repulsives Potential aufweisen (für $\Delta Z_A > 0$).

Ein Vergleich mit Rechnungen von Gupta [18] zur Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie zeigt bereits qualitative Abweichungen von den hier vorgestellten Ergebnissen, da sich dort für alle Wirtskristalle (Kupfer, Silber und Gold) das Vorzeichen der Wechselwirkung ändert, wenn man vom nächsten Nachbarn

zum übernächsten geht. Lediglich die Größenordnung der Wechselwirkungsenergien stimmt mit den Resultaten dieses Abschnitts bzw. von Abschnitt 4.2. überein. Gupta betrachtete im wesentlichen die Streuung *freier* Elektronen in einer *nicht selbstkonsistenten* Rechnung. Die Beachtung von Selbstkonsistenzbedingungen ist jedoch ein kritischer Punkt in derartigen Rechnungen ; weiterhin wurden von Gupta nur die Einteilchenenergien berechnet, obwohl die Doppelzählbeiträge im allgemeinen nicht vernachlässigt werden können [54], [55].

4.5. KLEINE DEFECTAGGLOMERATE

Während früher bei verdünnten Legierungen von einer zufälligen Verteilung der Fremdatome auf die Gitterplätze des Wirtskristalles ausgegangen wurde, hat sich mittlerweile die Überzeugung durchgesetzt, daß insbesondere die attraktive Wechselwirkung von Punktdefekten einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur Thermodynamik verdünnter Legierungen liefert, sofern diese nicht extrem verdünnt sind oder die Temperatur nicht extrem hoch ist [50], [56], [57]. Im Falle der experimentell nachgewiesenen anziehenden Leerstelle-sp-Fremdatom-Wechselwirkung (vgl. Abb. 4.3 und 4.4) scheint eine erhebliche Bindungsfähigkeit der Leerstelle für mehrere Fremdatome zu bestehen, so daß auch eine Revision der theoretischen Annahmen erforderlich wurde, welche der Auswertung experimenteller Daten zugrunde lagen [50]. Die frühere Annahme, nur ein Fremdatom befinde sich an der Leerstelle, kann jedoch falsch werden, sofern Legierungen mit Fremdatomgehalten im Prozentbereich verwendet werden, wie dies häufig aus Intensitätsgründen geschieht. Nach Hehenkamp zeigt bereits eine einfache, auf der Bernoulli-Verteilung basierende Abschätzung, daß sich auch ohne jede Bindungspräferenz ($E_{ww} = 0$) bei 1% Fremdatomen an etwa 6% aller Leerstellen ein zweites Fremdatom anlagert; eine attraktive Wechselwirkung dürfte diese Zahl noch deutlich erhöhen. Es müssen daher auch bei verdünnten Legierungen höhere Leerstelle-Fremdatom-Assoziate berücksichtigt werden [50]. Dies erschwert den Vergleich der hier vorgestellten Ergebnisse mit älteren Literaturangaben erheblich, da dort implizit über die Beiträge der verschiedenen Komplexe (mit unterschiedlichen Bildungs- und Bindungsenthalpien) gemittelt wurde.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Wechselwirkung von Punktdefekten in Quench-Experimenten [58]. Da Leerstellen im Gegensatz zu höherdimensionalen Gitterfehlern auch im thermischen Gleichgewicht vorhanden sind, stellen sie den vorherrschenden Defektypus bei hohen Temperaturen dar. Während der endlichen Quench-Zeit kommt es zu vielfältigen Reaktionen zwischen den Defekten (Leerstellenwanderung, Bildung von Mehrfach-Leerstellen und Leerstelle-Fremdatom-Komplexen incl. höherer Assoziate), so daß der abgeschreckte Zustand keineswegs als ein eingefrorener Hochtemperatur-Zustand angesehen werden darf. Die aus solchen Experimenten abgeleiteten Wechselwirkungsenergien für den Leerstelle-Fremdatom-Komplex fallen im allgemeinen viel zu groß aus (Faktor 5 bis 10). Fremdatomdiffusions-Experimente in extrem verdünnten Legierungen klärten erst 1970 dieses Problemfeld [22].

Die Agglomeration von Fremdatomen an Leerstellen stellt daher einen wichtigen Prozeß dar, welcher im folgenden analog zu Abschnitt 4.4 diskutiert wird.

Mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems läßt sich die Wechselwirkungsenergie eines zweiten Fremdatomes mit einem Leerstelle-Fremdatom-Komplex leicht angeben (hier Agglomerationsenergie E_{Agg} genannt):

$$E_{Agg} = \int_{Z_H}^{Z_C} dZ^3 \left(V_M(\mathbf{R}^3; Z^3, Z^1 = Z^2 = Z_H) - V_M(\mathbf{R}^3; Z^3, Z^1 = Z_A, Z^2 = 0) \right) \quad (4.30)$$

Dem zweiten Fremdatom C mit der Kernladungszahl Z_C ist dabei der Gitterplatz $\mathbf{R}^3$ zugeordnet worden. Wenn der Defekt C nur eine kleine Störung bewirkt, ist es möglich, die Agglomerationsenergie aus den Madelungpotentialen des reinen Zweier-Komplexes abzuschätzen. Die Argumentation aus Abschnitt 4.4 kann dann sinngemäß übernommen werden. Für die vom Komplex hervorgerufene Änderung des Madelungpotentials am Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ gilt

$$\Delta V_M^K(\mathbf{R}^n) = V_M(\mathbf{R}^n; Z_H, Z_H, Z_H) - V_M(\mathbf{R}^n; Z_H, Z_A, 0) \quad (4.31)$$

In Analogie zu Gl. (4.29) lautet unter den genannten Voraussetzungen die Agglomerationsenergie dann

$$E_{Agg}(\mathbf{R}^n) \approx \Delta Z_C \Delta V_M^K(\mathbf{R}^n) \quad (4.32)$$

Diese Formel kann in den folgenden Absätzen für Doppelleerstellen und Leerstelle-Fremdatom-Komplexe benutzt werden, um die bevorzugte Anlagerung eines weiteren Fremdatomes der Überschußladung ΔZ_C abzuschätzen.

4.5.1. DOPPELLEERSTELLEN IN NI, CU UND AG

In Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen [49] wurde für die Defektstruktur von Doppelleerstellen in fcc-Gittern die substitutionelle nächste-Nachbar-Konfiguration angenommen.

Mit Hilfe von Gesamtenergierechnungen (vgl. Abschnitt 4.2) ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie der Doppelleerstellen

Wirtskristall	E_{ww}/eV
Ni	-0,067
Cu	-0,076
Ag	-0,079

Der Doppelleerstellen-Komplex ist also stabil, was in Einklang mit experimentellen Ergebnissen steht [49].

Die Agglomeration von Fremdatomen an den betrachteten Doppelleerstellen kann für kleine Überschußladungen ΔZ_C mit Hilfe von Gl. (4.32) den folgenden Abbildungen entnommen werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Wechselwirkung mit der Doppelleerstelle im wesentlichen durch die Superposition der Wechselwirkung mit den einzelnen Leerstellen gegeben ist. Da eine Leerstelle oder Doppelleerstelle als eine innere Oberfläche betrachtet werden kann, ist ein ähnliches Wechselwirkungsverhalten mit äußeren Oberflächen zu erwarten, da dieses im wesentlichen durch die Zahl der fehlenden Nachbarn bestimmt ist. Für die Oberflächensegregation können daher Trends vorausgesagt werden, die mit dem hier gefundenen Bindungsverhalten an Leerstellen und Doppelleerstellen eng verwandt sind. Rechnungen hierzu sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

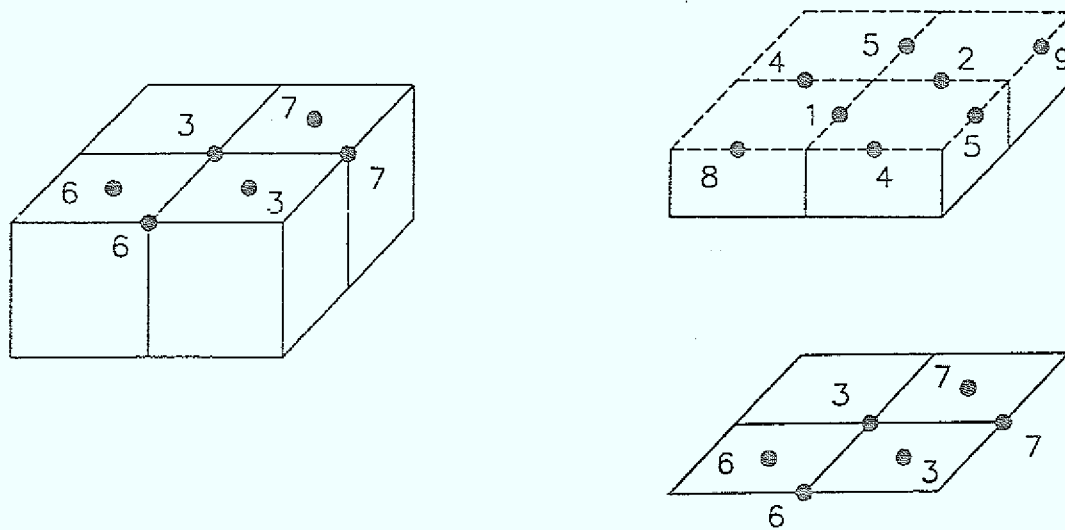


Abb. 4.15: Lage und Numerierung der Atome des Clusters.

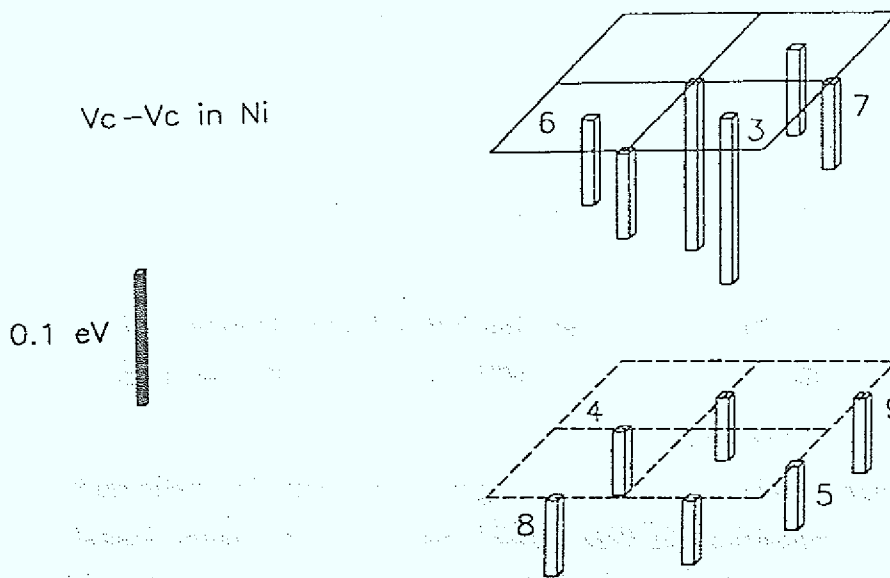


Abb. 4.16: In Ni von einer Doppelleerstelle (auf den Plätzen 1 und 2) hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials ΔV_M^K an allen Plätzen des Clusters.

$V_c - V_c$ in Cu

0.1 eV

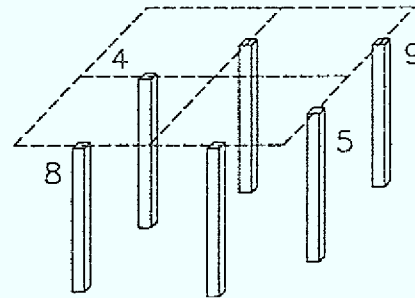
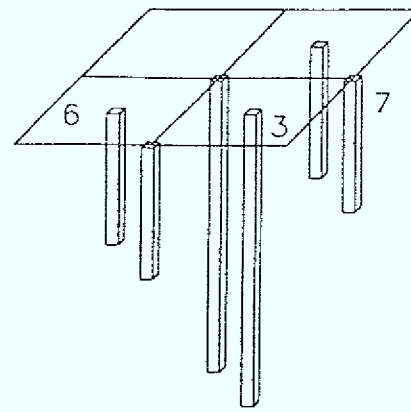


Abb. 4.17: Von einer Doppelleerstelle hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Cu.

$V_c - V_c$ in Ag

0.1 eV

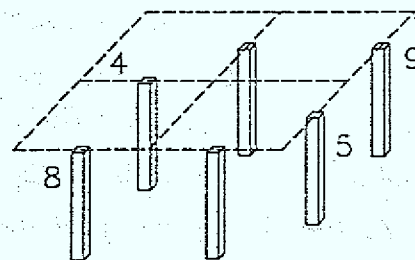
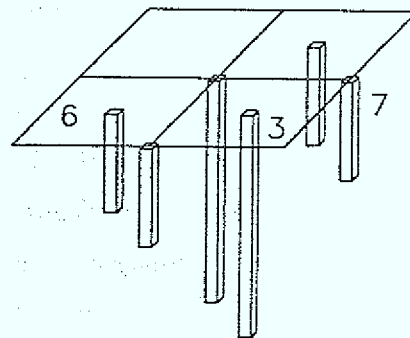


Abb. 4.18: Von einer Doppelleerstelle hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Ag.

4.5.2. HÖHERE LEERSTELLE-FREMDATOM-ASSOZIIATE IN CU

Die Anlagerung eines sp-Fremdatomes an einen Leerstelle-Fremdatom-Komplex kann mit Hilfe von Gl. (4.32) den Abbildungen 4.19 – 4.23 entnommen werden.

Die Vermutung, ein weiteres sp-Fremdatom finde ähnliche Bindungsverhältnisse vor wie das erste [50], wird durch die Abbildungen 4.21 bis 4.23 gestützt. Wie Abbildung 4.14 nahelegt, ist die Wechselwirkung im Wirtskristall Kupfer stark auf nächste Nachbarn beschränkt. Mit zufriedenstellender Genauigkeit können die Änderungen der Madelungpotentiale an den nächsten Nachbarplätzen des Leerstelle-Fremdatom-Komplexes durch Superposition der entsprechenden Einzeldefektgrößen gewonnen werden; beispielsweise gilt für alle Abbildungen dieses Abschnittes

$$\Delta V_M^K(\mathbf{R}^3) \cong \Delta V_M^K(\mathbf{R}^8) + \Delta V_M^K(\mathbf{R}^9) \quad (4.33)$$

(zur Numerierung siehe Abbildung 4.15). Dies bedeutet, daß die Änderung des Madelungpotentials der gemeinsamen nächsten Nachbarn von Leerstelle und Fremdatom einfach gegeben ist durch die Summe der Änderungen der nächsten-Nachbar-Madelungpotentiale der Einzeldefekte (vgl. Abbildung 4.14 für die Einzeleerstelle und Abbildung 4.17 für die Doppelleerstelle in Cu). Daher kann näherungsweise in Cu die Wechselwirkung des schwach störenden Fremdatoms C mit dem Komplex AB durch Superposition der Wechselwirkungen mit den Einzeldefekten A und B dargestellt werden. Aufgrund der Dominanz der nächsten-Nachbar-Wechselwirkung ist es daher von entscheidender Bedeutung, ob das Fremdatom C lediglich nächster Nachbar der Leerstelle, jedoch nicht des anderen Fremdatoms ist, oder ob es nächster Nachbar des Fremdatomes, aber nicht der Leerstelle ist oder ob es sich um einen gemeinsamen nächsten Nachbarn beider Defekte handelt. Da das zweite Fremdatom eine Relaxation der elektronischen Struktur des Zwei-Zentren-Komplexes bei seiner Anlagerung bewirkt, geht in die Wechselwirkungsenergie des Drei-Zentren-Komplexes auch die Fremdatom-Fremdatom-Wechselwirkung ein. Für sp-Fremdatome ist sie abstoßend (vgl. Abbildung 4.8), was die repulsiven Madelungpotentiale um das sp-Fremdatom des Komplexes in den Abbildungen 4.21 – 4.23 anschaulich demonstrieren. Die dadurch bewirkte Verringerung der mittleren Bindungsstärke für die beiden Fremdatome des Drei-Zentren-Komplexes ist

experimentell gefunden worden [50]. Der Trend der Agglomeration von Fremdatomen (mit kleinem ΔZ_C) an Leerstelle-Fremdatom-Komplexe der Elemente der 4. Periode im Wirtskristall Cu ist in den Abbildungen 4.19 – 4.23 für die Elemente Cr, Ni, Zn, Ga und Ge ausschnittsweise wiedergegeben. Während für frühe und mittlere 3d-Elemente eine mit zunehmender Kernladungszahl immer schwächer werdende Abstoßung von sp-Fremdatomen zu verzeichnen ist, tritt für die späten 3d-Elemente (ab Co) Anziehung auf. Dies paßt ausgezeichnet zu von Królas kürzlich referierten empirischen Befunden [57], nach denen zwischen sp-Elementen und Übergangsmetallen mit fast gefüllter d-Schale eine attraktive Wechselwirkung auftritt.

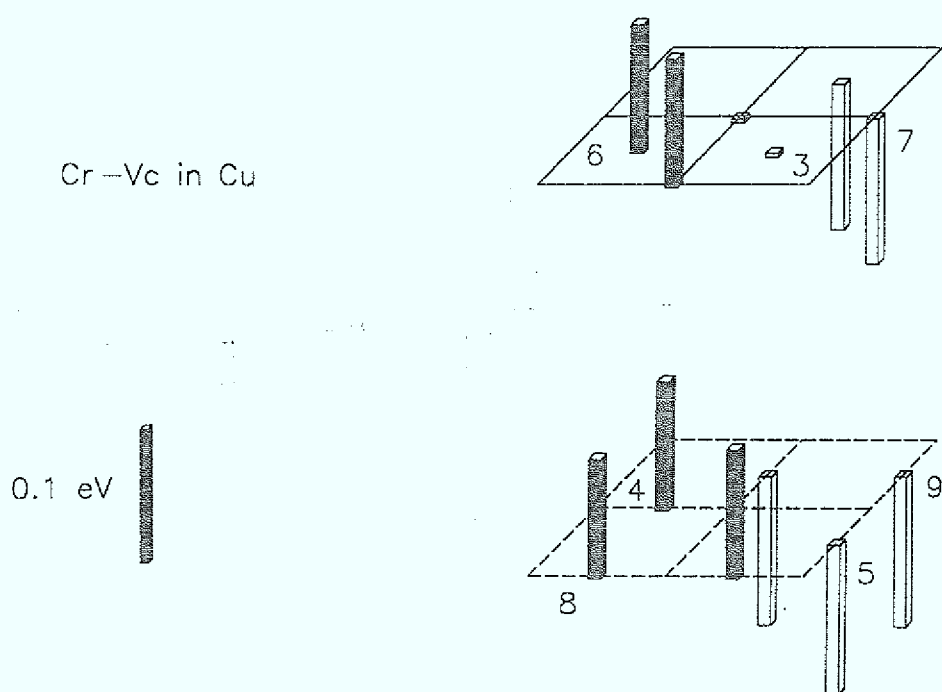


Abb. 4.19: In Cu von einem Chrom-Leerstelle-Komplex (auf den Plätzen 1 bzw. 2) hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials ΔV_M^K an allen Plätzen des Clusters. Es wurde mit Spinpolarisation gerechnet.

Ni-Vc in Cu

0.1 eV

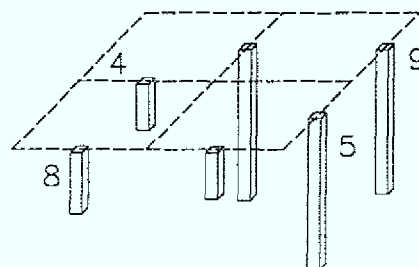
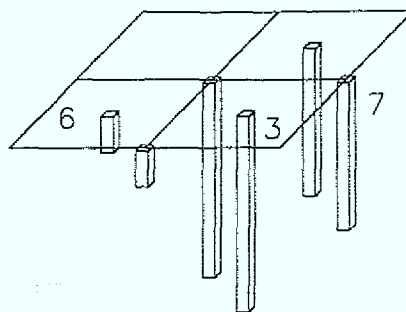


Abb. 4.20: Von einem Nickel-Leerstelle-Komplex hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Cu.

Zn-Vc in Cu

0.1 eV

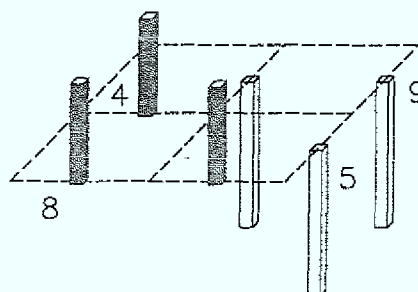
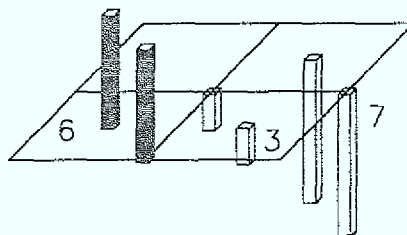


Abb. 4.21: Von einem Zink-Leerstelle-Komplex hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Cu.

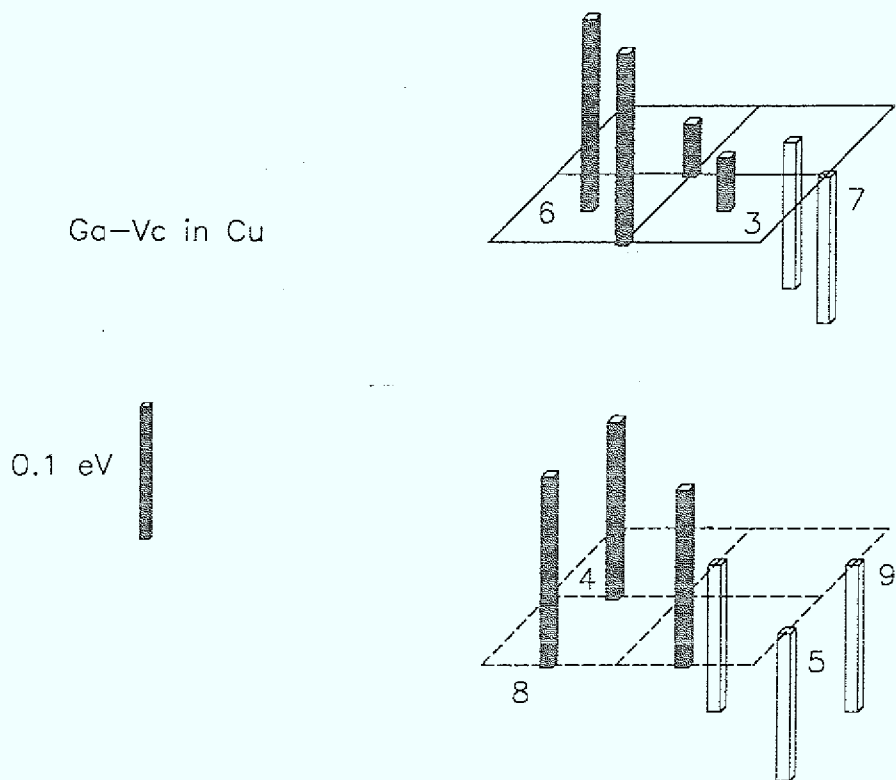


Abb. 4.22: Von einem Gallium-Leerstelle-Komplex hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Cu.

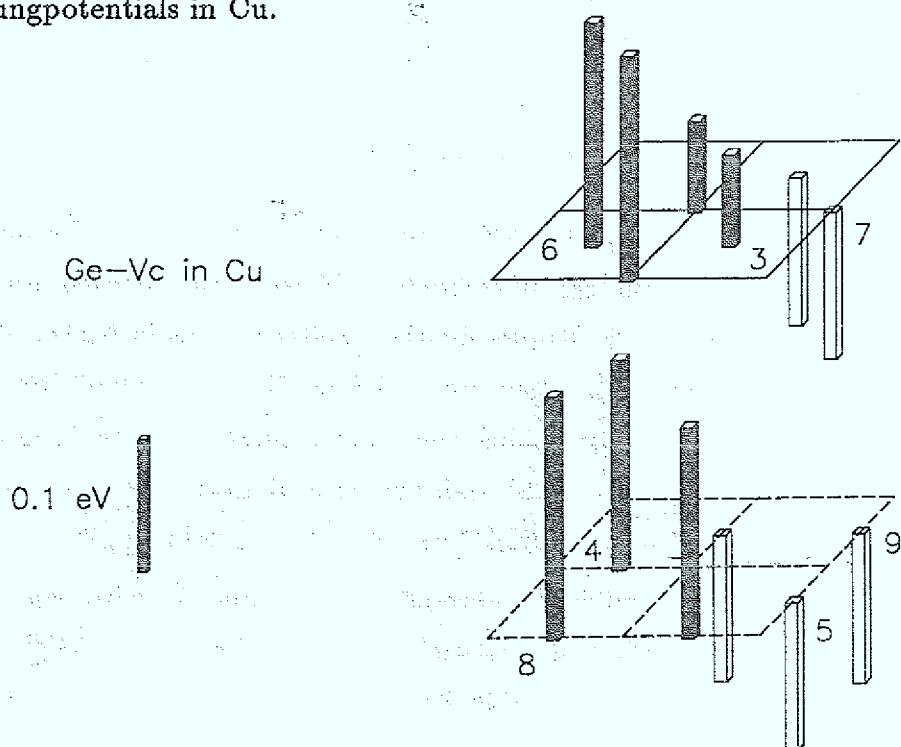


Abb. 4.23: Von einem Germanium-Leerstelle-Komplex hervorgerufene Änderungen des Madelungpotentials in Cu.

4.6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND IHRE DEUTUNG

Da die Wechselwirkung von Defekten in verdünnten Legierungen stark korreliert ist mit der elektronischen Struktur der Fremdatome, muß eine mikroskopische Untersuchung wie die hier vorgelegte diese detailliert berücksichtigen. Qualitative Erklärungen der berechneten Trends sind jedoch möglich, auch wenn diese die Abschirmung der Fremdatome durch das Elektronensystem nur in sehr pauschaler Weise wiedergeben.

4.6.1. WECHSELWIRKUNG VON 4SP-ELEMENTEN

Die Wechselwirkung einer Leerstelle mit einem sp-Fremdatom stellt einen besonders einfachen Fall dar und wurde in Abschnitt 4.4 bereits im wesentlichen erläutert. Da die Leerstelle eine wesentlich stärkere Störung des Wirtskristalles ist als das sp-Fremdatom, kann der Ausdruck (4.25) für die Wechselwirkungsenergie, der auf dem Hellmann-Feynman-Theorem basiert, näherungsweise vereinfacht werden zu

$$E_{ww} \approx \Delta Z_A \cdot \Delta V_M^{VC} \quad (4.34)$$

Die Proportionalität von E_{ww} zu ΔZ_A findet sich in den linearen Trends der Abbildungen 4.3 bzw. 4.4 für die Wirtskristalle Nickel bzw. Kupfer wieder. Das lineare Verhalten setzt sich in Kupfer deutlich weiter fort als in Nickel, was darauf hindeutet, daß die Voraussetzungen, unter denen Gl. (4.34) abgeleitet wurde, in Kupfer besser erfüllt sind. Tatsächlich zeigt eine genauere Betrachtung der Madelungpotentiale (vgl. Abschnitt 4.5), daß Superpositionsgesetze von Typ (4.33) in Kupfer gelten, während dies für Nickel nur mit Einschränkung gilt.

Die Wechselwirkung zweier sp-Fremdatome A und B wird von der näherungsweisen Proportionalität der Madelungpotentialänderung ΔV_M^B zur Überschußladung ΔZ_B dominiert, so daß insgesamt eine bilineare Abhängigkeit resultiert:

$$E_{ww} \sim \Delta Z_A \Delta Z_B \quad (4.35)$$

Dies ist im wesentlichen das Ergebnis der üblichen Pseudopotentialtheorie zweiter

Ordnung für die Wechselwirkung zweier Defekte. Für zwei gleiche Fremdatome ergibt sich ein parabolischer Trend, der in Abbildung 4.8 klar ersichtlich ist; er gilt natürlich nur näherungsweise für kleine ΔZ_A . Man erkennt deutlich, daß 3d-Fremdatome mit der simplen Beziehung (4.35) bestenfalls bis $\Delta Z_A = -1$ beschrieben werden können, da sie starke Störungen darstellen. Besonders interessant ist die Wechselwirkung in Ni für kleine ΔZ_A . Während Cu-Paare sich in Nickel anziehen, stoßen sich Zn-, Ga- und Ge-Paare stark ab. Die Störungsrechnung (4.35) versagt offensichtlich in Ni schon für $\Delta Z_A = 1$. Dies ist eine Folge des Übergangsmetallverhaltens von Ni, das mit Pseudopotentialen und Störungsrechnung zweiter Ordnung nicht beschrieben werden kann.

4.6.2. WECHSELWIRKUNG VON 3D-ELEMENTEN

Die Wechselwirkung von 3d-Fremdatomen kann im Rahmen eines Paarbindungsmodells qualitativ verstanden werden, obwohl eine Paarwechselwirkung eher für kovalent gebundene Systeme charakteristisch ist.

Atome der 3d-Reihe zeichnen sich durch eine sukzessive Auffüllung der 3d-Schale aus. Nach den Hundschen Regeln werden von Sc ($Z = 21$) bis Mn ($Z = 25$) erst die bindenden und dann ab Fe ($Z = 26$) die antibindenden Orbitale aufgefüllt. Diese atomare Struktur hat auch in Festkörpern Konsequenzen. Für reine Metalle aus 3d-Elementen gilt beispielsweise, daß die Kohäsionsenergie (die ein Maß für die Bindung der Atome im Festkörper ist) ein parabolisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kernladungszahl zeigt [5]. Mit steigender Kernladungszahl geht die Fermienergie durch immer höhere Energien des d-Bandes, so daß zur Mitte der Serie hin ein Maximum an bindenden Orbitalen gefüllt ist, während danach wegen der Besetzung antibindender Orbitale wieder eine Absenkung der effektiven Bindungsstärke eintritt. Im Falle spinpolarisierter Systeme überlagert sich diesem einfachen Trend der Gewinn von Austausch-Korrelations-Energie, welcher bei der Bildung lokalisierter magnetischer Momente auftritt; dies ist bei Mn besonders ausgeprägt.

Die Wechselwirkung von Paaren aus 3d-Fremdatomen in Cu ist besonders einfach zu verstehen, da die relativ starke 3d-3d Bindung das Verhalten bestimmt.

Ähnlich wie bei den Kohäsionsenergien findet man daher bei einer paramagnetischen Rechnung ein parabolisches Verhalten mit maximaler Bindung in der Mitte der 3d-Reihe. Infolge der Spinpolarisation wird daraus dann ein Doppelmaximum mit einer minimalen Bindungsenergie für Mn, ganz analog zu den magnetischen Effekten bei den Kohäsionsenergien. Im Wirtskristall Ni ist das Verhalten komplizierter, da hier die 3d-3d Bindung der Fremdatome untereinander vergleichbar ist mit den Bindungen zu den Ni-Atomen. In Abschnitt 4.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Abstoßung der Fremdatome in Nickel bzw. ihre Anziehung in Kupfer eng verbunden ist mit den entsprechenden exothermen bzw. endothermen Lösungswärmen der Fremdatome in diesen Wirtskristallen. Im Paarbindungsmodell bedeutet dies einfach, daß in Ni eine wesentlich stärkere Bindung zwischen dem 3d-Fremdatom und einem Wirtsatom existiert als in Cu. Daher ist die Paarbindung dieser Fremdatome in Ni energetisch ungünstig, in Cu dagegen sehr günstig. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 spiegeln daher die relative Größe der Kohäsionsenergie wider, deren parabolischer Verlauf durch magnetische Effekte in der Mitte der 3d-Serie modifiziert wird.

Für die Wechselwirkung eines 3d-Fremdatomes mit einer Leerstelle in Cu ist die Hybridisierung der 3d-Zustände mit den 4sp-Zuständen des Wirtskristalles entscheidend, da bei der Bildung der Leerstelle diese Bindung gebrochen werden muß. Dies kostet mehr Energie als die Bildung der Leerstelle in reinem Cu, so daß eine abstoßende Wechselwirkung zu erwarten ist, deren Maximum in der Mitte der 3d-Reihe liegen sollte, da dort nur die bindenden Zustände besetzt sind. Diesen parabolischen Trend für nicht-spinpolarisierte Systeme zeigt Abbildung 4.6. Aufgrund der Spinpolarisation erhält man in der Mitte der 3d-Reihe jedoch in realistischen Systemen ein ausgeprägtes Minimum, welches das Analogon zum Minimum der Kohäsionsenergien in der Mitte der 3d-Reihe darstellt. Ein entsprechendes Verhalten ist auch für die Oberflächenenergien der reinen Übergangsmetalle bekannt. In Ni ist die Situation ähnlich, da auch hier die Bindungen zwischen dem Fremdatom und den Ni-Atomen stärker sind als die Ni-Ni Bindungen.

4.6.3. VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN RESULTATEN

Der Vergleich mit empirischen Daten ist schwer, da – entsprechend den experimentellen Bedingungen – nicht Bindungsenergien des Grundzustandes, sondern Hochtemperatur – Bindungsenthalpien im Bereich zwischen 500 K und 1000 K gemessen werden. Eine Abschätzung der Grundzustandswerte ist nicht einfach, da über die Schwingungs- und Konfigurationsentropie der Defekte nur wenig bekannt ist.

Darüber hinaus können nur wenige experimentelle Resultate als zuverlässig betrachtet werden, weil – wie in Abschnitt 4.5 dargelegt – die Agglomeration von Fremdatomen zu einer effektiven Bindungsenthalpie führt, die einer Mittelung über die Bindungsenthalpien verschiedener Assoziate entspricht.

Die Zerlegung der effektiven Bindungsenthalpie von Germanium-Leerstelle-Komplexen in Kupfer und Nickel nach den Beiträgen der einzelnen Assoziate anhand eines Komplex-Modelles wurde in der Arbeitsgruppe von Hehenkamp durchgeführt [50], [55]. Diese Daten sind wahrscheinlich als die gegenwärtig verlässlichsten aufzufassen. Sie sind mit den Ergebnissen anderer Gruppen zu vergleichen, die mit kernphysikalischen Meßmethoden das Verhalten lokaler Sonden untersuchen, welche nur ihre unmittelbare Umgebung wahrnehmen (z.B. Positronen im Festkörper [59]).

Für die Leerstelle-Germanium-Wechselwirkungsenergie (in eV) findet man in den jeweiligen Wirtskristallen :

Referenz	Cu	Ni
nach [22]	$-(0.27 \pm 0.10)$	
nach [59]	$-(0.23 \pm 0.10)$	
nach [50]	$-(0.18 \pm 0.08)$	$-(0.20 \pm 0.06)$
diese Arbeit	-0.25	-0.29

5. Zusammenfassung

Ausgehend von der Spindichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung und der KKR-Greenschen Funktionsmethode ist die Wechselwirkung einer Leerstelle mit einem Fremdatom sowie die Wechselwirkung von Fremdatompaaren in Nickel und Kupfer untersucht worden. Als Fremdatom wurden dabei alle 3d-Übergangselemente sowie die 4sp-Elemente bis auf Krypton betrachtet. Die Wechselwirkungsenergien wurden mit Hilfe eines großkanonischen Energiefunktionalis unter Ausnutzung der Extremaleigenschaften der Gesamtenergie berechnet. Zugrunde gelegt wurden Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen für einen gestörten Cluster von 20 Atomic-Sphere-Potentialen, der die auf nächsten Nachbarplätzen befindlichen Punktdefekte und die 18 nächsten Nachbarn beider Defekte enthält. Die Einteilchenenergien wurden mittels der Lloydschen Formel bestimmt, während bei der Berechnung der Doppelzählkorrekturen die volle Anisotropie der Ladungsdichte berücksichtigt wurde. Die dabei auftretenden Zellintegrale wurden zum einen durch Atomic-Sphere-Integrale (Wigner-Seitz-Kugeln) approximiert, zum anderen wurde eine Methode entwickelt, diese Integrale über die Wigner-Seitz-Zelle durch die Einführung von Formfunktionen exakt zu berechnen. Es zeigt sich, daß der Einfluß der exakten Zellintegration auf die Wechselwirkungsenergien relativ gering ist.

Mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems wurde durch Integration über intermediäre Kernladungszahlen ein exakter Ausdruck für die Wechselwirkung von Punktdefekten abgeleitet, der nur die Ladungsdichte enthält und eine direkte elektrostatische Interpretation dieser Energien erlaubt. Die mit dieser Methode gewonnenen Wechselwirkungsenergien stimmen gut mit den aus Gesamtenergierechnungen bestimmten Werten überein.

Die Rechnungen zeigen, daß in beiden Wirtskristallen 3d-Fremdatome von einer Leerstelle abgestoßen werden, während 4sp-Fremdatome eine stark anziehende Wechselwirkung erfahren, die näherungsweise linear mit der Valenzdifferenz ΔZ zum Wirtskristall variiert, und zwar bis zu hohen ΔZ -Werten von $\Delta Z = 4$ bzw. $\Delta Z = 5$.

Fremdatom-Paare aus 4sp-Elementen stoßen sich in Kupfer und besonders in

Nickel stark ab. 3d-Paare erfahren in Kupfer eine anziehende Wechselwirkung, während ihre Wechselwirkung in Nickel schwach abstoßend ist. Soweit experimentelle Vergleichsdaten vorliegen, stimmen sie mit den berechneten Werten befriedigend überein.

Unter Ausnutzung des Hellmann-Feynman-Theorems wurde die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung von 4sp-Fremdatomen mit Leerstellen in Kupfer und Nickel untersucht. Die Wechselwirkung wird dominiert von der starken Anziehung auf nächsten Nachbarplätzen; auf weiter entfernten Plätzen ist sie hingegen relativ schwach und besitzt oszillatorischen Charakter. Ferner wurde mit der gleichen Methode die Agglomeration von 4sp-Fremdatomen an einen bereits bestehenden Komplex aus Leerstelle und 4sp-Fremdatom untersucht.

Anhang A. Berechnung des verallgemeinerten Madelungpotentials

Das verallgemeinerte Madelungpotential $V_M(\mathbf{R}^n)$ (siehe Gl. (3.40)) wird durch Lösen des folgenden elektrostatischen Randwertproblems bestimmt: Gesucht ist die Lösung der Poissongleichung (in CGS-Einheiten)

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

in einem endlichen Volumen V , auf dessen begrenzender Fläche S das Potential ϕ vorgegeben ist (Dirichletsche Randbedingung). Unter Verwendung einer klassischen Greenschen Funktion lautet die allgemeine Lösung [45]

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_V d^3r' \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{1}{4\pi} \int_S dS' \phi(\mathbf{r}') \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial n'} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei symbolisiert $\partial/\partial n$ in Ableitung in Richtung der äußeren Normalen.

Wählt man als Volumen eine Kugel mit Radius R , kann $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ explizit angegeben werden [45]. Hier genügt es jedoch $G(\mathbf{0}, \mathbf{r}')$ anzugeben, da nur $\phi(\mathbf{0})$ von Interesse ist (V_n ist für das Zentrum der Zelle definiert):

$$G(\mathbf{0}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}'|} - \frac{1}{R} \quad (\text{A.3})$$

Einsetzen in Gl. (A.2) ergibt

$$\phi(\mathbf{0}) = \int_V d^3r \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} - \frac{1}{R} \int_V d^3r \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \phi(R, \varphi, \vartheta) \quad (\text{A.4})$$

$d\Omega$ stellt das Raumwinkelement $d\varphi d\cos\vartheta$ dar. Gl. (A.4) läßt sich weiter vereinfachen, wenn $\rho(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r})$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden ($L = (\ell, m)$):

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_L \rho_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \\ \phi(\mathbf{r}) &= \sum_L \phi_L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Mit $\int d\Omega Y_{\ell, m}(\varphi, \vartheta) = \sqrt{4\pi} \delta_{\ell, 0}$ folgt

$$\phi(\mathbf{0}) = \sqrt{4\pi} \int_0^R dr r \rho_{\ell=0}(r) - \frac{1}{R} Q(R) + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \phi_{\ell=0}(R) \quad (\text{A.6})$$

$Q(R)$ bedeutet dabei die gesamte Ladung in der Kugel. Das verallgemeinerte Madelungpotential erhält man folgendermaßen aus Gl. (A.6):

Es wird ein System betrachtet, das die gleiche Ladungsdichte besitzt wie das System, für das V_M gesucht wird, jedoch ohne die Kernladung $Z^n e$ im Zentrum (in Gl. (A.1)) ist $\rho(r)$ frei vorgebar). Dann stellt $\phi(0)$ das verallgemeinerte Madelungpotential des Ausgangssystems dar, während die Coulombpotentialkomponente $\phi_{\ell=0}(R)$ des Hilfssystems einfach durch die entsprechende Komponente des Ausgangssystems nach Subtraktion des Kernbeitrages $\frac{Z^n e}{R}$ gegeben ist.

Wählt man den beliebigen Radius R so, daß er kleiner als der Abstand der nächsten Gitternachbarn ist, bezeichnet ρ eine rein elektronische Ladungsdichte. Sie folgt aus der in dieser Arbeit benutzten Teilchendichte durch $\rho(r) = -e n(r)$. Mit der Konvention $V = -e\phi$ und nach Einführung atomarer Einheiten ($e^2 = 2$) gilt dann (in zellzentrierten Koordinaten):

$$V_M(\mathbf{R}^n) = 2\sqrt{4\pi} \int_0^R dr \, r \, n_{\ell=0}^n(r) + \frac{2}{R}(Z^n - N^n(R)) \quad (A.7) \\ + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} V_{\ell=0}^n(R)$$

(vgl. die Entwicklungen (3.42)). $N^n(R)$ meint die gesamte Elektronenzahl in einer Kugel mit Radius R , die am Gitterplatz $\mathbf{R}^n$ zentriert ist.

Anhang B. Das Hellmann–Feynman–Theorem

Im Hellmann–Feynman–Theorem wird die Abhängigkeit der Gesamtenergie von einem äußeren Parameter λ des Systems betrachtet. Da der Hamilton–Operator des Systems explizit von λ abhängt, sind die Eigenwerte und Eigenlösungen implizit von λ abhängig:

$$H(\lambda) \psi(\lambda) = E(\lambda) \psi(\lambda) \quad \text{mit} \quad (\psi, \psi) = 1 \quad (B.1)$$

Verändert man λ , ist die totale Änderung der Energie gegeben durch

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left(\psi(\lambda), \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \psi(\lambda) \right) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda}, H \psi \right) + \left(\psi, H \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) \quad (B.2)$$

Die beiden letzten Terme kompensieren sich:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda}, H \psi \right) + \left(H \psi, \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) = E \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi, \psi) \equiv 0 \quad (B.3)$$

Somit lautet das Hellmann–Feynman–Theorem

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left(\psi(\lambda), \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \psi(\lambda) \right) = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (B.4)$$

Es stellt eine exakte Aussage dar, wobei im Gegensatz zur Störungsrechnung der Erwartungswert (B.4) mit den korrekten Wellenfunktionen zum Parameter λ berechnet wird. Sein Vorzug liegt bei geeigneter Wahl des Parameters in der oft sehr einfach durchzuführenden Differentiation des Hamilton–Operators nach λ ; die Schwierigkeit besteht dann im Auffinden der exakten Wellenfunktionen. Insbesondere können leicht analytische Ausdrücke für die Energiedifferenzen von Systemen angegeben werden, die sich nur in den Werten des Parameters unterscheiden, indem über Gl. (B.4) in dem zugehörigen Intervall integriert wird.

Die Aussage des Hellmann–Feynman–Theorems kann analog in der Dichtefunktionaltheorie formuliert werden [29]: Kennzeichnet ein äußerer Parameter λ eindeutig den Grundzustand eines Systems mit $N(\lambda)$ Teilchen, ist das Energiefunktional implizit und explizit von λ abhängig

$$E(\lambda) := E\{n(\mathbf{r}; \lambda), \lambda\} \quad (B.5)$$

Wegen der Extremaleigenschaften für Variationen um die Grundzustandsdichte $n_o(\mathbf{r}; \lambda)$ (siehe Kapitel 2.1 und 3.1) gilt

$$\frac{\delta E\{n_o(\mathbf{r}; \lambda); \lambda\}}{\delta n_o(\mathbf{r}; \lambda)} = E_F(\lambda), \quad (B.6)$$

so daß sich für die totale Änderung der Grundzustandsenergie mit λ ergibt

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{\partial E\{n_o(\mathbf{r}; \lambda); \lambda\}}{\partial \lambda} + \int d^3r \frac{\delta E\{n_o(\mathbf{r}; \lambda); \lambda\}}{\delta n_o(\mathbf{r}; \lambda)} \frac{\partial n_o(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\partial E\{n_o(\mathbf{r}; \lambda); \lambda\}}{\partial \lambda} + E_F(\lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} N(\lambda) \end{aligned} \quad (B.7)$$

Die Anwendung des Hellmann–Feynman–Theorems in numerischen Rechnungen setzt eine gute Approximation der Grundzustandsdichte voraus, da Abweichungen von $n_o(\mathbf{r}; \lambda)$ bereits in erster Ordnung in den Fehler der totalen Änderung (B.7) eingehen (die Extremaleigenschaften gehen verloren, weil in der Herleitung die Euler–Lagrange–Gleichung (B.6) benutzt wird, die nur für die exakte Dichte $n_o(\mathbf{r}; \lambda)$ erfüllt ist.). Bei Defektrechnungen bietet es sich an, λ mit der Kernladungszahl Z_D des Defektes zu identifizieren. Das den Punktdefekt enthaltende System geht dann aus dem idealen Wirtskristall (host crystal) mit Atomen der Kernladungszahl Z_H hervor, indem die Kernladungszahl eines Atoms kontinuierlich von Z_H nach Z_D geändert wird. Benennt man den Gitterplatz des Defektes mit $\mathbf{R}^n$, folgt für den Energieunterschied des Systemes mit dem Punktdefekt zum idealen Wirtskristall:

$$\Delta E = E(Z^n = Z_D) - E(Z^n = Z_H) = \int_{Z_H}^{Z_D} dZ^n \frac{dE}{dZ^n} \quad (B.8)$$

Der Integrand ergibt sich nach Gl. (B.7) aus dem Energiefunktional (2.9). Bei der partiellen Ableitung nach Z^n liefert nur $U\{n\}$ (in der Form (3.21)) einen Beitrag; für metallische Systeme erfordert die Ladungsneutralität $N(\lambda) = \sum_m Z^m$. Das Resultat

$$\frac{dE}{dZ^n} = 2 \sum_{\substack{m \\ (\neq n)}} \frac{Z^m}{|\mathbf{R}^m - \mathbf{R}^n|} - 2 \int d^3r \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}^n - \mathbf{r}|} + E_F \quad (B.9)$$

kann durch das verallgemeinerte Madelungpotential (3.40) ausgedrückt werden:

$$\frac{dE}{dZ^n} = -V_M(\mathbf{R}^n) + E_F \quad (B.10)$$

Da ein Punktdefekt die Fermienergie nicht ändert, ist E_F unabhängig von Z^n . Nach Gl. (B.7) muß die Dichte zum aktuellen Wert des Parameters λ bestimmt werden: $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; Z^n)$. Daher erfordert die Integration (B.8) über Z^n die Kenntnis der Dichten zu allen intermediären Kernladungszahlen des Defektes.

Die quantenmechanisch berechnete Dichte $n(\mathbf{r})$ geht in die Gesamtenergieänderung nur in Form des klassischen elektrostatischen Potentials ein. Dies erlaubt eine einfache klassische Interpretation von Gl. (B.10): Die Gesamtenergieänderung dE setzt sich zusammen aus dem Term $V_M(\mathbf{R}^n) dZ^n$, der Arbeit, die man gegen das Coulombpotential aller anderen Kerne und Elektronen verrichtet, wenn man die Kernladung des Defektes um dZ^n ändert, und dem Term $E_F dZ^n$, dem Energiegewinn des Systems, wenn dZ^n Elektronen an der Fermienergie hinzugefügt werden, um die Neutralität zu gewährleisten. Die Energieänderung (B.8) lautet für ein endliches ΔZ^n :

$$\Delta E = (Z_D - Z_H)E_F - \int_{Z_H}^{Z_D} dZ^n V_M(\mathbf{R}^n) \quad (B.11)$$

Diese Gleichung gilt auch, wenn die totale Änderung der Grundzustandsenergie (B.7) nicht mit dem Energiefunktional (2.9), sondern mit dem großkanonischen Energiefunktional (3.5) berechnet wird.

$$\frac{d\tilde{E}}{dZ^n} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial Z^n} + \int d^3r \frac{\delta \tilde{E}}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial Z^n} \quad (B.12)$$

Wegen der Extremaleigenschaft (3.6) des großkanonischen Energiefunktionals verschwindet der zweite Term, so daß gilt

$$\frac{d\tilde{E}}{dZ^n} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial Z^n} \quad (B.13)$$

Setzt man in diese Gleichung die Definition (3.5) des großkanonischen Energiefunktionals ein und berücksichtigt die Neutralität des Systems durch die Bedingung $N = \sum_m Z^m$, ergibt partielles Ableiten nach Z^n :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial Z^n} &= \frac{\partial E}{\partial Z^n} - E_F \frac{\partial}{\partial Z^n} \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - \sum_m Z^m \right) \\ &= \frac{\partial E}{\partial Z^n} + E_F \end{aligned} \quad (B.14)$$

Somit folgt die Behauptung

$$\frac{d\tilde{E}}{dZ^n} = \frac{dE}{dZ^n} \quad (B.15)$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D.D. Koelling, Rep. Prog. Phys., Vol. 44, 139 (1981) ; O.K. Andersen, O. Jepsen and D. Glötzel in "Highlights of Condensed Matter Theory", LXXXIV Corso Soc. Italiana di Fisica, Bologna (1985).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 76, 6062 (1979) ; M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [5] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press, New York (1978).
- [6] U. v. Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [7] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [8] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [9] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [10] T.H. Dupree, Ann. Phys. (N.Y.), 15, 63 (1961).
- [11] J.L. Beeby, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A302, 113 (1967).
- [12] N.A.W. Holzwarth, Phys. Rev. B 11, 3718 (1975).
- [13] R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. 42, 1713 (1979).
- [14] P.J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 29, 703 (1984).
- [15] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 39, 930 (1989).
- [16] B. Drittler, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1988) ; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Nr. 2205.
- [17] D. Lazarus, Phys. Rev. 93, 973 (1954).
- [18] R.P. Gupta, Phil. Mag. B 41, 169 (1980).
- [19] C. Demangeat, J. Phys. F 1, 755 (1971).
- [20] A. Blandin, J.L. Déplanté and J. Friedel, J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. II, 85 (1963).
- [21] J.L. Déplanté et A. Blandin, J. Phys. Chem. Solids 26, 381 (1965).
- [22] M. Doyama, Journal of Nuclear Materials 69 & 70, 350 (1978).
- [23] S. Blügel, Dissertation, RWTH Aachen (1987) ; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Nr. 2197 .

- [24] S. Lundqvist and N.H. March (Ed.), Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Plenum Press, New York (1983), Artikel von W. Kohn und P. Vashishta.
- [25] I. Mertig, E. Mrosan, P. Ziesche, Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1987), Kap. 2.
- [26] K. Terakura, Physica 91B, 162 (1977).
- [27] M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ., New York (1964).
- [28] R. Podloucky, R. Zeller and P.H. Dederichs, Phys. Rev. B 22, 5777 (1980).
- [29] J. Deutz, Dissertation, RWTH Aachen (1982) ; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Nr. 1805.
- [30] P.J. Braspenning, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam (1982).
- [31] S. Blügel, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1983).
- [32] R.G. Newton, Scattering Theory of Waves and Particles, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1982).
- [33] C. Koenig, J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1497 (1973).
- [34] H. Dreyse et R. Riedinger, J. Physique 42, 437 (1982).
- [35] R. Zeller, J. Deutz and P.H. Dederichs, Sol. State Commun. 44, 993 (1982).
- [36] O. Gunnarsson, O. Jepsen and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 27, 7144 (1983).
- [37] N.D. Mermin, Phys. Rev. 137, A1441 (1965).
- [38] A. Oswald, Dissertation, RWTH Aachen (1985) ; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Nr. 2015.
- [39] P. Lloyd, Proc. Phys. Soc. London 90, 207 (1967) ; 90, 217 (1967).
- [40] G. Lehmann, Phys. Status Solidi B 70, 737 (1975).
- [41] M. Weinert, E. Wimmer and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [42] O.K. Andersen and R.G. Woolley, Molec. Phys. 26, 905 (1973).
- [43] N. Stefanou, H. Akai and R. Zeller, "An efficient numerical method to calculate shape truncation functions for Wigner-Seitz atomic polyhedra" als Veröffentlichung angenommen in Computer Physics Communication.
- [44] J. van W. Morgan, J. Phys. C 10, 1181 (1977).
- [45] J.D. Jackson, Klassische Elektrodynamik, de Gruyter, Berlin (1983).

- [46] P. Ziesche und G. Lehmann, Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle, Akademie-Verlag, Berlin (1983).
- [47] B. Drittler, private Mitteilung.
- [48] N.W. Ashcroft, N. Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders International Edition (1976).
- [49] P. Ehrhart, K.H. Robrock and H.R. Schober, Basic Defects in Metals, North Holland Physics Publishing, Amsterdam (1986).
- [50] T. Hehenkamp und L. Sander, Z. Metallkde. 70, 202 (1979).
- [51] T. Hehenkamp und F. Faupel, private Mitteilungen.
- [52] N.H. March, Journal of Nuclear Materials 69 & 70, 490 (1978).
- [53] J. Deutz, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1979) ; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül-Nr. 1600.
- [54] B. Chakraborty, L.C. Smedskjaer and S.J. Rothman, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 301 (1984).
- [55] F. Faupel, C. Köstler, K. Bierbaum and T. Hehenkamp, J. Phys. F: Met. Phys. 18, 205 (1988).
- [56] K. Królas, Phys. Lett. 85 A, 107 (1981).
- [57] K. Królas, VIIIth Intern. Conf. on Hyperfine Interactions, Prag(1989) ; wird veröffentlicht in Hyp. Int..
- [58] M. Doyama, Phys. Rev. 148, 681 (1966).
- [59] W. Triftshäuser and R.Jank, the Int. Conf. on Positron Annihilation, Helsingor, Denmark, 1976, paper E5 (unpublished).

1000

1000

1000

1000