

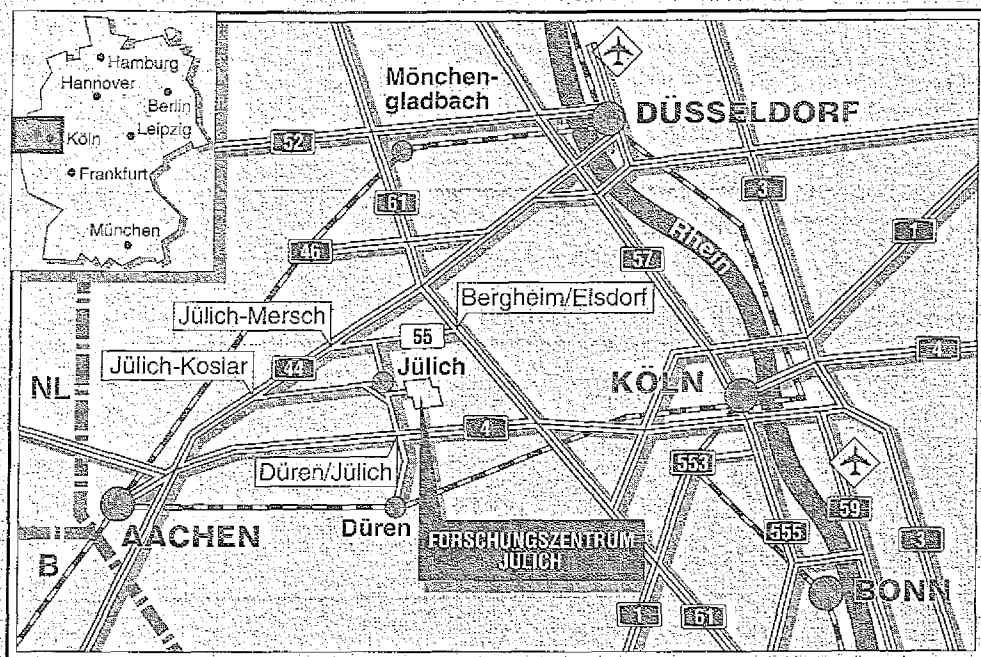
Institut für Festkörperforschung

**Elektronische Struktur von
Punktdefekten an Oberflächen**

K. Wildberger
V. Stepanyuk

P.H. Dederichs
R. Zeller

P. Lang



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3022

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-3022

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-6102 · Telefax : 02461/61-6103 · Telex : 833556-70 kfa d

Elektronische Struktur von Punktdefekten an Oberflächen

K. Wildberger
V. Stepanyuk

P.H. Dederichs
R. Zeller

P. Lang

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1000
1000

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1000
1000

Abstract

With a newly developed KKR Green's function method for defects at surfaces in local spin density approximation we present calculations for the electronic structure of 3d, 4d and 5d transition-metal impurities and 4d and 5d transition-metal clusters at the (001) surfaces of Cu and Ag. We focused especially on the magnetism of the investigated structures.

In the first part of this work we discuss a generalization of Green's functions by using the Fermi-Dirac distribution for finite temperatures together with the method of complex energy integration. It is shown that the energy functional has to be generalized to a grandcanonical functional to guarantee its extremal properties. Test calculations for different temperatures are presented to clarify the influence of temperature on ground state properties.

Next we present density functional calculations for the magnetic moments of 3d, 4d and 5d impurities in and on Cu and Ag (001) surfaces, systems which have not been studied by ab-initio methods before. The local magnetic moments of 3d impurities at the Cu surface are strongly enhanced, which is especially pronounced for Cr and V. While 4d and 5d impurities are in general non-magnetic in the bulk, our calculations yield large magnetic moments for 4d (Nb, Mo, Tc, Ru) and 5d (Ta, W, Re) impurity atoms at the Ag (001) surface. Some of the adatoms (Nb, Mo, Tc, W, Re) on Ag (001) have "giant" magnetic moments between 3 and 4 μ_B . The stability of the moments is analysed in terms of the spin-polarization energies. Our results for single adatoms are compared in detail with calculations for the corresponding monolayers.

In the last chapter we present ab-initio calculations for the electronic structure of 4d and 5d transition-metal clusters at the (001) surface of Ag by concentrating on the formation of magnetic moments. A variety of geometrical structures, like dimers, linear chains and plane islands is investigated, all showing a strong tendency for magnetism. Due to the hybridisation with the substrate and with the adatoms within the clusters the maximum of the local moments is shifted to higher valencies. Compared with single adsorbate atoms the magnetism of the clusters sensitively depends on their size and geometry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Dichtefunktionaltheorie	7
2.1	Das Energiefunktional	7
2.2	Die Kohn-Sham-Gleichungen	9
2.3	Die Spindichtefunktionaltheorie	10
2.4	Die Lokale Spindichtenäherung	11
2.5	Extremaleigenschaften der Gesamtenergie	11
2.6	Einteilchenenergien und Doppelzählkorrekturen	13
3	KKR-Greensche Funktionsmethode	15
3.1	Spektraldarstellung der Greenschen Funktion	15
3.2	Die Muffin-Tin Näherung	16
3.3	Streuung an einem Zentralpotential	17
3.4	Vielfachstreuung und Dyson-Gleichung	20
3.5	Greensche Funktion für den Idealkristall	22
3.6	Punktdefekt im Kristall	23
3.7	Ober- und Grenzflächen	24
3.8	Punktdefekte an Oberflächen	27
4	Greenfunktionsrechnungen mit der Fermi-Dirac-Verteilung	29
4.1	Komplexe Energieintegration	29
4.2	Ladungsdichte mit der Fermi-Dirac-Verteilung	32
4.3	Gesamtenergie mit der Fermi-Dirac-Verteilung	35
4.4	Testrechnungen	38
4.4.1	k -Konvergenz für Aluminium	38
4.4.2	Testrechnungen für die Ag(001)-Oberfläche	40
4.4.3	Testrechnungen für 4d-Adsorbatatome auf Ag(001)	41
5	Lokale Momente von 3d-, 4d- und 5d-Punktdefekten auf Cu(001)- und Ag(001)-Oberflächen	44
5.1	3d-Fremdatome auf Cu(001)	46
5.2	4d- und 5d-Fremdatome auf Ag(001)	49
5.3	Spinpolarisationsenergien und 4d- und 5d-Fremdatome auf Cu(001)	61

6	Magnetische Cluster auf einer Ag(001)-Oberfläche	65
6.1	Einleitung	65
6.2	Paare von Adsorbatatomen	67
6.3	Lineare Ketten	72
6.4	Ringe und kleine Inseln	76
6.4.1	Ring (4 Adatome)	76
6.4.2	Cluster (5 Adatome)	82
6.4.3	Cluster (9 Adatome)	85
7	Zusammenfassung	90
A	Gruppentheorie	93
B	Stoner-Modell	100
B.1	Idealer Kristall	100
B.2	Stoner-Modell für magnetische Fremdatome	103

Kapitel 1

Einleitung

Oberflächen, Grenzflächen und Defekte an Oberflächen stellen wichtige und aktuelle Forschungsgebiete der modernen Festkörperphysik dar. In den Bereichen der Probenpräparation, Analyse und Messung wurden große Fortschritte erzielt. Die Herstellung wohldefinierter und reiner Oberflächen wurde erst durch die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technik (UHV) möglich. Epitaxieverfahren, insbesondere die Molekularstrahlepitaxie (MBE), erlauben eine präzise Herstellung von Schichtstrukturen bis in atomare Bereiche. Bei einer hinreichend geringen Bedeckung sowie einer möglichst niedrigen Substrattemperatur können sogar einzelne Adsorbatatome auf Oberflächen mit MBE hergestellt werden. Neben der Feldionenmikroskopie, mit deren Hilfe z.B. Adsorbatatom-Agglomerate an Oberflächen sichtbar gemacht werden können, ermöglicht die Rastertunnelmikroskopie eine Auflösung auf atomaren Längenskalen und die kontrollierte Veränderung von Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich.

Die moderne Oberflächenphysik wäre ohne theoretisches Verständnis undenkbar. Wesentlich dazu beigetragen haben ab-initio Rechnungen, bei denen als einziger anpaßbarer Parameter nur die Kernladungszahl eingeht, um Bandstrukturen, Gitterkonstanten, Kohäsionsenergien und magnetische Momente von idealen Kristallen, Oberflächen oder Punktdefekten auf Oberflächen zu berechnen. Neben der rasanten Entwicklung immer leistungsfähigerer Supercomputer, die eine Untersuchung solch komplexer Systeme erst möglich macht, erreicht die Theorie eine effektive Beschreibung des komplizierten, quantenmechanischen Vielteilchenproblems wechselwirkender Elektronen in einem äußeren Potential. Wesentlich dazu beigetragen haben i) die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie durch Hohenberg und Kohn [8] und Kohn und Sham [11], nach welcher der Grundzustand eines wechselwirkenden Vielelektronensystems vollständig durch die Ladungsdichte der Elektronen bestimmt wird. Das Vielteilchenproblem wird dabei auf ein System von Einteilchengleichungen mit einem effektiven Potential abgebildet, das selbstkonsistent bestimmt werden muß. ii) Die Einführung der sogenannten lokalen Spindichtenäherung, die eine numerisch relativ einfache Berechnung des Austausch- und Korrelationspotentials ermöglicht, und für viele Systeme, insbesondere die Übergangsmetalle, gute Ergebnisse liefert. iii) Die Entwicklung raffinierter Bandstrukturmethoden, die den Weg zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen für realistische Systeme ebnen.

In den vergangenen 20 Jahren wurden immer schnellere Bandstrukturverfahren wie LMTO [1] oder ASW [2] entwickelt, denen linearisierte Bandstrukturmethoden

zugrunde liegen. Wesentlich genauer ist jedoch das KKR-Verfahren von Korringa [3], Kohn und Rostoker [4], das auf einem Vielfachstreuformalismus beruht und das zu den ersten Bandstrukturverfahren zählt.

Auf dessen Basis schlugen Dupree [5], Beeby [6] und Holzwarth [7] eine Greensche Funktionsmethode zur Behandlung von Systemen mit lokalisierten Störungen vor. Zeller und Dederichs [34] entwickelten diese Methode weiter, so daß sie damit reale Systeme berechnen konnten.

Greensche Funktionsmethoden eignen sich besonders gut für Defektprobleme, bei denen aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz übliche Bandstrukturverfahren nur eingeschränkt anwendbar sind. Dabei wird im ersten Schritt die Greensche Funktion des ungestörten idealen Kristalls berechnet. Die Greensche Funktion des gestörten Systems kann aus der ungestörten Funktion durch Lösen einer Dyson-Gleichung bestimmt werden. Dieses Verfahren nutzt einerseits die für Punktdefekte in Metallen charakteristische gute Lokalisierung der Störung aus. Andererseits wird der Defekt in den Wirtskristall perfekt eingebettet, weil die vollständige Bandstruktur in der Greenschen Funktion des Wirtskristalls enthalten ist.

Greensche Funktionsmethoden für Oberflächen erheben den Anspruch, das Halbraumproblem exakt zu lösen, ohne eine Ersatzgeometrie einführen zu müssen. Bei der von uns verwendeten Methode [46] wird durch Herausnahme einiger Monolagen aus dem Idealkristall anstelle eines unendlichen Halbkristalls das Problem für zwei praktisch entkoppelte Halbräume gelöst. Da das Potential im Vakuumbereich aufgrund der Austrittsarbeit für alle gebundenen Zustände stark abstoßend ist, entkoppeln die Grundzustandseigenschaften beider Kristalle. Die Dyson-Gleichung für dieses Doppelkristallproblem ist lokal lösbar, da die Störung auf die Bereich der Vakuum- und der angrenzenden Oberflächenlagen beschränkt ist. Die Greensche Funktion der Oberfläche dient anschließend als Referenzfunktion für Punktdefekte an Oberflächen, deren Elektronenstruktur und magnetische Eigenschaften in dieser Arbeit untersucht werden sollen.

In Kapitel 2 werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie zusammengestellt, wobei am Ende die Extremaleigenschaften der Gesamtenergie sowie der Einzelchen- und Doppelzählkorrekturen kurz diskutiert werden.

Die Grundlagen der KKR-Greenschen Funktionsmethode werden in Kapitel 3 erläutert. Dazu gehört neben der Muffin-Tin Näherung für das Kristallpotential auch eine kurze Zusammenfassung der Streuung am Zentralpotential. Ausgehend von der Vielfachstreuung wird die Berechnung der Greenschen Funktion für den Idealkristall und die Berechnung von Punktdefekten im Kristall besprochen. Anschließend werden die Bestimmung der Greenschen Funktion für die Oberfläche und die Berechnung von Punktdefekten an Oberflächen beschrieben, was für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen relevant ist. Dabei wird auf eine systematische Darstellung Wert gelegt. Durch Anwendung der Gruppentheorie kann die Computerzeit, die für die Defektrechnungen benötigt wird, drastisch reduziert werden. Dabei wird die Greensche Funktion in die einzelnen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe zerlegt und die Dyson-Gleichung blockweise invertiert. Einzelheiten dazu werden in Anhang A beschrieben.

In Kapitel 4 werden Greenfunktionsrechnungen bei Verwendung der Fermi-Di-rac-Verteilung diskutiert, wodurch die komplexe Energieintegration vereinfacht wird. Neben der Berechnung der Ladungsdichte wird die Modifikation der Gesamtenergieberechnung dargestellt. Unter anderem wird gezeigt, daß das Gesamtenergiefunktional großkanonisch verallgemeinert werden muß, um bei Verwendung von Verteilungsfunktionen die Extremaleigenschaften zu gewährleisten. Anschließend werden Testrechnungen vorgestellt, die die Temperaturabhängigkeit von Defektrechnungen an Oberflächen klären sollen.

Im 5. Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften und die Elektronenstruktur von Punktdefekten der $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Reihe an Cu- und Ag(001)-Oberflächen diskutiert. In den vergangenen Jahren wurde das magnetische Verhalten von ultradünnen Schichten der Übergangsmetalle sowohl theoretisch als auch experimentell intensiv untersucht. Dazu zählen z.B. die Arbeiten von Fu *et al.* [49], Richter *et al.* [50] und Blügel *et al.* [56], die stark erhöhte ferromagnetische Momente von $3d$ -Monolagen auf verschiedenen Substraten berechnen. Der Magnetismus wurde sogar für eine Vielzahl von $4d$ - und $5d$ -Monolagen vorhergesagt [54, 55], während die $4d$ - und $5d$ -Metalle sowie Fremdatome der $4d$ - und $5d$ -Reihe, die in eine ansonsten ideale Matrix der Übergangsmetalle eingebettet werden, nicht magnetisch sind. Das Interesse an magnetischen Filmen und Vielschichtsystemen ist nicht zuletzt wegen der Entwicklung neuer magnetischer Materialien in der Speichertechnologie stark gewachsen. Der Grenzfall sehr niedriger Bedeckung, d.h. einzelne Adsorbatatome der Übergangselemente auf metallischen Oberflächen, konnte hingegen mit ab-initio-Methoden bisher nicht berechnet werden. Unsere Rechnungen sollen dazu beitragen, diese Lücke zu schließen. Insbesondere wollen wir untersuchen, wie sich die lokalen Momente magnetischer $3d$ -Fremdatome an Oberflächen verhalten und ob $4d$ - und $5d$ -Fremdatome, die im Volumen nicht magnetisch sind, an der Oberfläche magnetisch werden können. Wir werden zeigen, daß die lokalen Momente von $3d$ -Fremdatomen an der Cu(001)-Oberfläche stark erhöht sind. Insbesondere erhalten wir für $4d$ - und $5d$ -Fremdatome an Cu und Ag(001)-Oberflächen z.T. riesige magnetische Momente.

Auch magnetische Cluster sind seit einigen Jahren Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Dabei standen bisher vor allem freie Cluster im Mittelpunkt, deren Elektronenstruktur und magnetisches Verhalten stark von deren Größe und Geometrie abhängt. Reddy *et al.* [68] untersuchen z.B. Pd-, Rh- und Ru-Cluster, die aus 13 Atomen bestehen. In allen Fällen erhalten sie magnetische Momente, wobei der Grundzustand von Rh_{13} überraschenderweise ein Moment von $21 \mu_B$ aufweist. Experimentelle Messungen von Cox *et al.* [69] liefern ähnliche Ergebnisse. Magnetische Cluster der Übergangselemente auf Oberflächen konnten dagegen bisher mit ab-initio-Rechnungen nicht untersucht werden. In Kapitel 6 werden Rechnungen für magnetische Cluster der $4d$ - und $5d$ -Reihe auf einer Ag(001)-Oberfläche vorgestellt. Es soll bestimmt werden, ob Adsorbatatom-Agglomerate magnetisch sind und wie sich ihre magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu vollständigen Monolagen einerseits und einzelnen Adsorbatatomen andererseits verhalten. Dabei werden neben linearen Ketten inselartige Strukturen untersucht,

die auch experimentell beobachtet werden. Neben der Feldionenmikroskopie, die einzelne Adatome auf Oberflächen aufzulösen vermag [70], ermöglicht die moderne Rastertunnelmikroskopie (STM), einzelne Atome auf Oberflächen gezielt zu positionieren [59, 60]. Als einfachster Fall werden Paare von Adsorbatatomen auf nächsten Nachbarplätzen untersucht. Neben Dimeren werden auch lineare Ketten mit 3 und 4 Atomen behandelt. Darüberhinaus berechnen wir kompakte, planare Cluster, die aus 4, 5 und 9 Atomen bestehen. Wir werden zeigen, daß der Magnetismus aufgrund der $d-d$ -Hybridisierung zu höheren Valenzen verschoben wird. Darüberhinaus finden wir ein strukturabhängiges magnetisches Verhalten, wobei der Magnetismus insbesondere am Ende der Reihen durch Details in den lokalen Zustandsdichten nachhaltig beeinflusst wird.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie

2.1. Das Energiefunktional

Für ein wechselwirkendes N -Elektronensystem ergibt sich der Hamilton-Operator H als Summe der kinetischen Energie T , der Wechselwirkungsenergie U und eines äußeren Potentials V_{ext} . In Ortsdarstellung und atomaren Einheiten¹ lautet der Hamiltonian H :

$$\begin{aligned} H(r_1, \dots, r_N) &= T + U + V_{ext} \\ &= - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Das äußere Potential enthält die Wechselwirkung mit den Kernen, deren Gitterpositionen bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen fixiert sind.

Die antisymmetrische Vielteilchenwellenfunktion $\Psi_A(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N)$ mit $\underline{x}_i = (r_i, \sigma_i)$ (Orts- und Spinkoordinate), die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung zu obigem Hamilton-Operator ergibt, kann i.a. nicht exakt bestimmt werden. Deshalb muß nach Methoden zur näherungsweisen Berechnung der Wellenfunktion gesucht werden.

In der Dichtefunktionaltheorie wird anstelle der komplizierten N -Teilchenfunktion $\Psi_A(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N)$ die Einteilchendichte $n(r)$ als fundamentale Variable und einfachere Größe eingeführt. Dadurch erhält die Theorie formal die Struktur einer Einteilchentheorie, obwohl Vielteilcheneffekte prinzipiell exakt beschrieben werden können. Die Einteilchendichte $n(r)$ ist definiert durch:

$$n(r) \equiv \langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N) \left| \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right| \Psi(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N) \right\rangle. \quad (2.2)$$

mit $\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$. Für den nichtentarteten Grundzustand eines Vielelektronensystems zeigten Hohenberg und Kohn 1964 [8],

- daß für ein gegebenes äußeres Potential $V_{ext}(r)$ ein eindeutiges Energiefunktional $E\{n(r)\}$ der Dichte $n(r)$ existiert.

¹ $\hbar = 1$, $m = \frac{1}{2}$, $e^2 = 2$. Längen werden in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 gemessen. Damit ergibt sich Rydberg (Ry) als Energieeinheit.

- daß das Energiefunktional $E\{n(r)\}$ ein Variationsprinzip erfüllt und daß es für die Grundzustandsdichte $n_0(r)$ minimal wird: $E\{n(r)\} \geq E\{n_0(r)\} = E_0$. E_0 bezeichnet dabei die Grundzustandsenergie.

Ferner ist das äußere Potential $V_{ext}(r)$ bis auf eine additive Konstante ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n_0(r)$.

Während Hohenberg und Kohn dieses Theorem durch die Konstruktion eines Widerspruchs bewiesen, konnte Levy 1979 einen direkten Beweis mit Hilfe eines Variationsverfahrens angeben [9]. Nach Levy ist das Energiefunktional $E\{n(r)\}$ wie folgt definiert:

$$E\{n(r)\} = \min_{\Psi \rightarrow n(r)} \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (2.3)$$

Zur Variation werden total antisymmetrische und normierte Wellenfunktionen Ψ zugelassen, die eine vorgegebene Dichteverteilung $n(r)$ reproduzieren:

$$n(r) = \langle \Psi | \sum_i \delta(r - r_i) | \Psi \rangle. \quad (2.4)$$

Damit kann folgendes gezeigt werden:

1. Nach dem Ritzschen Variationsprinzip stellt E_0 das absolute Minimum von $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ dar, so daß

$$E\{n(r)\} \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (2.5)$$

für alle $n(r)$ gilt.

2. Die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 ist eine bei der Variation zulässige Wellenfunktion, da sie $n_0(r)$ reproduziert. Deshalb gilt:

$$E\{n_0(r)\} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \leq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0. \quad (2.6)$$

Weil nach 1. auch $E\{n_0(r)\} \geq E_0$ gelten muß, folgt $E\{n_0(r)\} = E_0$ und $E\{n\} \geq E\{n_0\} = E_0$.

Nach Levy muß $n(r)$ lediglich "Ψ-darstellbar" sein [10], während Hohenberg und Kohn die "V-Darstellbarkeit" voraussetzen.

Der Grundzustand eines physikalischen Systems kann folglich durch Minimierung des Energiefunktionals bestimmt werden:

$$\delta E\{n(r)\} = 0. \quad (2.7)$$

Bei der Variation muß jedoch die Teilchenzahl N erhalten bleiben:

$$\int n(r) d^3r = N. \quad (2.8)$$

Diese Nebenbedingung kann durch einen Lagrangeparameter μ (chemisches Potential) berücksichtigt werden:

$$\delta \left\{ E\{n(r)\} - \mu \left[\int n(r) d^3r - N \right] \right\} = 0 \quad (2.9)$$

$$\text{bzw. } \left. \frac{\delta E\{n\}}{\delta n(\underline{r})} \right|_{n_0} = \mu. \quad (2.10)$$

Aus der Definition von Levy konnte bisher leider keine explizite Darstellung des Energiefunktional hergeleitet werden.

2.2. Die Kohn-Sham-Gleichungen

Hier erweist sich die Idee von Kohn und Sham [11], das Problem auf die Berechnung des Grundzustandes eines einfacheren Systems nicht wechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential $V_{\text{eff}}(\underline{r})$ umzuschreiben, als nützlich. Dazu wird das Energiefunktional in drei Beiträge aufgespalten:

$$E\{n(\underline{r})\} = T_s\{n(\underline{r})\} + U\{n(\underline{r})\} + E_{xc}\{n(\underline{r})\}. \quad (2.11)$$

$T_s\{n(\underline{r})\}$ ist das Funktional der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen. Die potentielle Energie $U\{n(\underline{r})\}$ setzt sich aus dem Coulombbeitrag der Elektronen in der Hartree-Näherung und deren Wechselwirkungsenergie mit allen äußeren elektrostatischen Feldern zusammen:

$$U\{n(\underline{r})\} = \int \int \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\underline{r}) V_{\text{ext}}(\underline{r}) d^3r. \quad (2.12)$$

Das noch unbekannte Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{xc}\{n(\underline{r})\}$ enthält alle Austausch- und Korrelationsbeiträge der Elektronen, sowie eine Korrektur der kinetischen Energie infolge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden mit Hilfe eines speziellen Ansatzes für die Dichte $n(\underline{r})$ erhalten. Für wechselwirkungsfreie Elektronen ergibt sich $n(\underline{r})$ als Summe über die besetzten Einteilchenwellenfunktionen:

$$n(\underline{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_{\alpha}(\underline{r})|^2. \quad (2.13)$$

Die Grundzustandswellenfunktion kann als Slaterdeterminante dieser Einteilchenfunktionen geschrieben werden. Die kinetische Energie $T_s\{n(\underline{r})\}$ lautet:

$$T_s\{n(\underline{r})\} = \sum_{\alpha=1}^N \langle \psi_{\alpha} | -\nabla^2 | \psi_{\alpha} \rangle. \quad (2.14)$$

Durch die Wiedereinführung von Wellenfunktionen wird $T_s\{n\}$ exakt behandelt.

Um das Energiefunktional zu minimieren, wird nicht nach der Dichte $n(\underline{r})$, sondern nach den Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\alpha}(\underline{r})$ variiert. Dabei wird die Nebenbedingung $\int n(\underline{r}) d^3r = N$ durch die Normierungsbedingung $\int |\psi_{\alpha}(\underline{r})|^2 d^3r = 1$ mit Lagrange-Parameter ε_{α} ersetzt. Die Variation der Gesamtenergie führt schließlich auf schrödingerartige Gleichungen, die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen:

$$(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\underline{r})) \psi_{\alpha}(\underline{r}) = \varepsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\underline{r}). \quad (2.15)$$

Das effektive Potential setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

$$V_{eff}(\underline{r}) = V_{ext}(\underline{r}) + \int \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}\{n\}}{\delta n(\underline{r})}. \quad (2.16)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen ermöglichen im Prinzip eine exakte Beschreibung der Grundzustandsdichte $n_0(\underline{r})$ und -energie $E\{n_0\} = E_0$, obwohl sie die Struktur von Einteilchengleichungen besitzen. Alle Komplikationen des Vielteilchenproblems sind im Funktional $E_{xc}\{n(\underline{r})\}$ enthalten. Für das bislang unbekannte Austausch- und Korrelationsfunktional müssen Näherungen eingeführt werden (siehe Abschnitt (2.4)), um eine Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf realistische Systeme zu ermöglichen.

2.3. Die Spindichtefunktionaltheorie

Die Behandlung magnetischer Probleme erfordert eine Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie auf den Fall spinpolarisierter Elektronen. Dies kann leicht erreicht werden, indem neben der Teilchendichte $n(\underline{r})$ die Magnetisierungsdichte $m(\underline{r})$ als zweite grundlegende Variable eingeführt wird. Dies ist für die Fälle relevant, in denen im Grundzustand eine Magnetisierung vorliegt. Diese Situation ist z.B. bei den meisten Atomen, bei Ferro- und Antiferromagneten im Festkörper oder bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes $\mathcal{H}$ realisiert. Die Teilchen- und Magnetisierungsdichten lauten:

$$\begin{aligned} n(\underline{r}) &= n^+(\underline{r}) + n^-(\underline{r}) \\ m(\underline{r}) &= n^+(\underline{r}) - n^-(\underline{r}), \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei $n^+(\underline{r})$ und $n^-(\underline{r})$ die Spindichten der Elektronen mit Spin "auf" und Spin "ab" angeben. Damit wird das Theorem von Hohenberg und Kohn zum sogenannten Spindichtefunktionaltheorem [12]:

$$E\{n^+(\underline{r}), n^-(\underline{r})\} \geq E\{n_0^+(\underline{r}), n_0^-(\underline{r})\} = E_0. \quad (2.18)$$

Analog zum nicht spinpolarisierten Fall ergeben sich die Kohn-Sham-Gleichungen durch Variation nach den spinabhängigen Einteilchenwellenfunktionen:

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}^\sigma\{n^+, n^-\}(\underline{r})\right] \psi_\alpha^\sigma(\underline{r}) = \varepsilon_\alpha^\sigma \psi_\alpha^\sigma(\underline{r}). \quad (2.19)$$

Dazu werden Einteilchenwellenfunktionen ψ_α^σ mit $(\sigma = +, -)$ für Elektronen mit Spin "auf" bzw. Spin "ab" (Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen) eingeführt, welche die spinabhängigen Dichten reproduzieren:

$$n^\pm(\underline{r}) = \sum_\alpha |\psi_\alpha^\pm(\underline{r})|^2. \quad (2.20)$$

Das spinabhängige effektive Potential lautet:

$$V_{eff}^\sigma\{n^+, n^-\}(\underline{r}) = V_{ext}(\underline{r}) + \int \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}\{n^+, n^-\}}{\delta n^\sigma(\underline{r})}. \quad (2.21)$$

Zu einer genaueren Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [13].

2.4. Die Lokale Spindichtenäherung

Die wichtigste Voraussetzung für eine praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie ist eine möglichst genaue und brauchbare Näherung für das unbekannte Funktional $E_{xc}\{n^+, n^-\}$, da in ihm das komplizierte Vielteilchenproblem enthalten ist. Als sehr einfache und dennoch gute Näherung hat sich die Lokale Spindichtenäherung (LSDA = Local Spin Density Approximation) bewährt. In der LSDA wird das Austausch- und Korrelationsfunktional approximiert durch:

$$E_{xc}\{n^+, n^-\} \simeq E_{xc}^{LSDA}\{n^+, n^-\} = \int n(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(n^+(\underline{r}), n^-(\underline{r})) d^3r. \quad (2.22)$$

$\varepsilon_{xc}(n^+(\underline{r}), n^-(\underline{r}))$ ist die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen, spinpolarisierten Elektronengases mit räumlich konstanten Spin "auf"- und Spin "ab"-Dichten n^+ und n^- . Entscheidend ist, daß nun ε_{xc} eine Funktion der Dichte ist und lokal an jedem Ort für die dort vorliegende Dichte bestimmt wird. Intuitiv erwartet man, daß Gleichung (2.22) nur für langsam veränderliche Dichten gültig ist, jedoch liefert die LSDA auch für inhomogene Systeme gute Resultate.

Am einfachsten kann ε_{xc} durch Hartree-Fock genähert werden, wobei Korrelationen vernachlässigt werden und nur der Austausch berücksichtigt wird. Heutzutage wird ε_{xc} aus quantenmechanischen Vielteilchenrechnungen für ein wechselwirkendes Elektronen-System mit konstanter Dichte bestimmt. Dabei gibt es zahlreiche Parametrisierungen für $\varepsilon_{xc}(n^+, n^-)$, mit denen das Elektronengas unter Berücksichtigung der Korrelationen sehr genau berechnet werden kann. Zu den bekanntesten zählen z.B. die Parametrisierung von v. Barth und Hedin [12], die von Moruzzi, Janak und Williams [14] und der Austausch von Vosko, Wilk und Nusair [15]. Letzterer basiert auf Ergebnissen einer Jellium-Monte-Carlo-Simulation von Ceperley und Alder [16], die sehr genaue Korrelationsenergien für die para- und ferromagnetischen Zustände eines Jellium berechneten. Vosko *et al.* bestimmten damit eine Korrelationsenergie, die auch im Bereich metallischer Dichten zu guten Ergebnissen führt. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurde durchweg der Austausch nach Vosko, Wilk und Nusair verwendet.

In praxi unterscheiden sich die Ergebnisse für die verschiedenen Austausch- und Korrelationsfunktionale nur wenig. Der Austausch nach Vosko, Wilk und Nusair liefert z.B. im Vergleich zu E_{xc} in der Parametrisierung von Moruzzi *et al.* etwas kleinere lokale magnetische Momente.

2.5. Extremaleigenschaften der Gesamtenergie

Für die korrekte Grundzustandsdichte $n_0(\underline{r})$ ist das Energiefunktional (2.11) minimal und beschreibt die Grundzustandsenergie $E_0 = E\{n_0(\underline{r})\}$. Dabei müssen jedoch die bei der Variation erlaubten Dichten $n(\underline{r})$ die Teilchenzahl N korrekt reproduzieren ($N = \int n(\underline{r}) d^3r$). Diese Nebenbedingung wird durch den Lagrangeparameter μ

berücksichtigt²:

$$\delta \left\{ E\{n(r)\} - \mu \left[\int n(r) d^3r - N \right] \right\} = 0. \quad (2.23)$$

Für die Funktionalableitung $\delta E/\delta n(r)$ erhält man:

$$\left. \frac{\delta E\{n\}}{\delta n(r)} \right|_{n=n_0} = \left. \frac{\delta T_s}{\delta n(r)} \right|_{n=n_0} + \left. \frac{\delta U}{\delta n(r)} \right|_{n=n_0} + \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right|_{n=n_0} = \mu. \quad (2.24)$$

Daher ist die Energiedifferenz $E\{n(r)\} - E\{n_0(r)\}$ in erster Ordnung der Variation gegeben durch:

$$\delta E\{n\} = \mu \int \delta n(r) d^3r. \quad (2.25)$$

D.h. $E\{n\}$ ist extremal in bezug auf Variationen der Ladungsdichte $\delta n(r)$, für die $\int \delta n(r) d^3r = 0$ gilt. Wie von Drittler *et al.* [17] gezeigt wurde, sind durch den Übergang auf ein großkanonisches Energiefunktional auch nicht teilchenzahlerhaltende Dichteveränderungen erlaubt, ohne die Extremaleigenschaft des Energiefunktional zu berühren:

$$E\{n\} \rightarrow \tilde{E}\{n\} = E\{n\} - \mu \left(\int n(r) d^3r - N \right). \quad (2.26)$$

Die Nebenbedingung $\mu (\int n(r) d^3r - N)$ garantiert die Stationarität des Dichtefunktional $\tilde{E}\{n\}$:

$$\delta \tilde{E}\{n\} = \int d^3r \left(\frac{\delta E\{n\}}{\delta n(r)} - \mu \right) \delta n(r) \equiv 0, \quad (2.27)$$

so daß Dichteabweichungen $\Delta n = n - n_0$ erst in quadratischer Ordnung eingehen. Wegen

$$\frac{\delta^2 \tilde{E}\{n\}}{\delta n^2} = \frac{\delta^2 E\{n\}}{\delta n^2} \quad (2.28)$$

gilt weiterhin die Extremaleigenschaft

$$\tilde{E}\{n\} \geq E_0 = \tilde{E}\{n_0\} \quad (2.29)$$

für kleine Variationen um die Grundzustandsdichte n_0 .

Der Übergang auf ein großkanonisches Energiefunktional wird in praktischen Rechnungen relevant, bei denen die Friedelsche Summenregel verletzt ist. Im Gegensatz zu herkömmlichen Bandstrukturrechnungen, in denen E_F der Ladungsneutralität entsprechend angepaßt wird, kann bei Rechnungen für Punktdefekte oder Oberflächen i.a. keine Ladungsneutralität erzielt werden, da die Fermi-Energie durch den Wirtskristall bestimmt ist.

²In der folgenden Darstellung wird nur der nicht spinpolarisierte Fall behandelt.

2.6. Einteilchenenergien und Doppelzählkorrekturen

Bei der Berechnung der kinetischen Energie nach (2.14) ist es zweckmäßig, die explizite Verwendung des Laplace-Operators zu vermeiden. Dies kann erreicht werden, indem T_s als Summe der Einteilchenenergien ε_α zum Versuchspotential $\tilde{V}_{eff}$ ausgedrückt wird. $\tilde{V}_{eff}$ sei eine günstig gewählte Näherung für das exakte Potential V_{eff} . Zu diesem Versuchspotential wird die Näherungsdichte $n(r)$ durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erhalten:

$$T_s\{n\} = \sum_{\alpha=1}^N \varepsilon_\alpha - \int n(r) \tilde{V}_{eff}(r) d^3r. \quad (2.30)$$

Damit kann das Energiefunktional $\tilde{E}\{n\}$ in die Funktionale der Einteilchenenergien E_{sp} (single particle) und Doppelzählterme E_{dc} (double counting contributions) aufgespalten werden:

$$\tilde{E}\{n\} = E_{sp}\{n\} + E_{dc}\{n\}, \quad (2.31)$$

wobei $E_{sp}\{n\}$ durch

$$\begin{aligned} E_{sp}\{n\} &= T_s\{n\} + \int n(r) \tilde{V}_{eff}(r) d^3r - \mu \left(\int n(r) d^3r - N \right) \\ &= \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha - \mu \left(\int n(r) d^3r - N \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

und $E_{dc}\{n\}$ durch

$$E_{dc}\{n\} = - \int n(r) \tilde{V}_{eff}(r) d^3r + W\{n\} \quad (2.33)$$

mit

$$W\{n\} = U\{n\} + E_{xc}\{n\} \quad (2.34)$$

gegeben sind. E_{dc} korrigiert die aufgrund der Summation der Einteilchenenergien auftretende Doppelzählung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die Doppelzählkorrekturen enthalten die Coulombbeiträge und alle Korrelations- und Austauscheffekte. Die Aufspaltung des Energiefunktionals in der dargestellten Form (2.31) ist vorteilhaft, da die Einteilchenenergien ε_α i.a. einfacher berechnet werden können als die kinetische Energie.

Das Funktional der Einteilchenenergien E_{sp} kann in einer anderen Form geschrieben werden. Mit

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha = \int^{\mu} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.35)$$

folgt

$$E_{sp}\{n\} = \mu N + \int^{\mu} (\varepsilon - \mu) n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.36)$$

Dabei bezeichnet $n(\varepsilon)$ die Zustandsdichte.

Die Gesamtenergie $\tilde{E}\{n(r), \tilde{V}_{eff}\}$ kann auch als verallgemeinertes Funktional der unabhängigen Funktionen $n(r)$ und $\tilde{V}_{eff}(r)$ aufgefaßt werden. Sie ist bezüglich einer

unabhängigen Variation von $n(\underline{r})$ bzw. $\tilde{V}_{eff}$ extremal. Letzteres gilt jedoch nicht separat für die Einteilchenenergien und Doppelzählkorrekturen. Denn mit (2.32) erhält man in erster Ordnung für die Einteilchenenergien

$$\delta E_{sp} = \int n(\underline{r}) \delta \tilde{V}_{eff}(\underline{r}) d^3r \quad (2.37)$$

und mit Gleichung (2.33) für die Doppelzählterme

$$\delta E_{dc} = - \int n(\underline{r}) \delta \tilde{V}_{eff}(\underline{r}) d^3r. \quad (2.38)$$

Die Summe beider Terme hebt sich hingegen auf: $\delta E = \delta E_{sp} + \delta E_{dc} = 0$.

Geeignet gewählte Versuchspotentiale $\tilde{V}_{eff}$ ermöglichen es, die Beiträge der Einteilchen- und Doppelzählenergien zu verändern, ohne die Gesamtenergie merklich zu beeinflussen. Eine Interpretation im Bild unabhängiger Elektronen, für welche die Doppelzählkorrekturen unerheblich sind, kann gerechtfertigt erscheinen, wenn die wesentlichen Energiebeiträge in die Einteilchenenergien geschoben werden können.

Jedoch sind jeweils sowohl die Einteilchenterme als auch die Doppelzählterme gegenüber kleinen Variationen der Versuchsdichte $n(\underline{r})$ extremal. Eine Variation $\delta n(\underline{r}) = \tilde{n}(\underline{r}) - n(\underline{r})$ um die Versuchslösung $n(\underline{r})$ ergibt für die Doppelzählterme E_{dc} :

$$\delta E_{dc} = \int \left[-\tilde{V}_{eff}(\underline{r}) + \frac{\delta W}{\delta n(\underline{r})} \right] \delta n(\underline{r}) d^3r + \mathcal{O} [\delta n(\underline{r})^2]. \quad (2.39)$$

Der Integrand ist von zweiter Ordnung, da einerseits für die exakte Dichte $n_0(\underline{r})$ gilt:

$$V_{eff}(\underline{r}, \{n_0\}) = \frac{\delta W}{\delta n(\underline{r})} \Big|_{n_0} \quad (2.40)$$

und da andererseits sowohl $\tilde{V}_{eff}(\underline{r})$ als auch $\delta W / \delta n(\underline{r})$ gute Näherungen für $V_{eff}(\underline{r}, \{n_0\})$ mit Abweichungen in erster Ordnung sind.

Für die Einteilchenbeiträge erhält man analog:

$$\delta E_{sp} = \int \left[\frac{\delta T_s\{n\}}{\delta n(\underline{r})} + \tilde{V}_{eff} - \mu \right] \delta n(\underline{r}) d^3r + \mathcal{O} [\delta n(\underline{r})^2]. \quad (2.41)$$

Mit (2.24) erkennt man, daß δE_{sp} ebenfalls extremal gegenüber Dichtevariationen ist.

Kapitel 3

KKR-Greensche Funktionsmethode

3.1. Spektraldarstellung der Greenschen Funktion

Die zeitunabhängige Greensche Einteilchenfunktion $G^\sigma(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon)$ ist als Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung wie folgt definiert:

$$(\nabla^2 - V^\sigma(\underline{r}) + \varepsilon) G^\sigma(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) = \delta(\underline{r} - \underline{r}'). \quad (3.1)$$

Dabei muß die Nebenbedingung der Kausalität erfüllt werden. Physikalisch beschreibt die Greensche Funktion die stationäre Ausbreitung von Elektronen der Energie ε , die von einer Quelle am Ort $\underline{r}'$ erzeugt werden und in dem spinabhängigen Potential V^σ propagieren. Sie enthält alle Informationen über die Elektronenverteilung des Systems, wie aus der Spektraldarstellung der Greenschen Funktion folgt:

$$G^\sigma(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}^{\sigma}(\underline{r}) \psi_{\alpha}^{\sigma*}(\underline{r}')}{\varepsilon + i\gamma - \varepsilon_{\alpha}^{\sigma}}. \quad (3.2)$$

Die ψ_{α}^{σ} sind die Eigenfunktionen und $\varepsilon_{\alpha}^{\sigma}$ die Energieeigenwerte der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung. Die infinitesimale Größe $\gamma > 0$ garantiert die Retardierung. Mit Hilfe der Dirac-Identität

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\gamma} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi \delta(x) \quad (3.3)$$

– $\mathcal{P}$ steht für den Cauchyschen Hauptwert– kann die orts- und energieabhängige Spindichte $n^{\sigma}(\underline{r}; \varepsilon)$ der Elektronen durch den Imaginärteil der Greenschen Funktion ausgedrückt werden:

$$n^{\sigma}(\underline{r}; \varepsilon) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}^{\sigma}(\underline{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha}^{\sigma}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G^{\sigma}(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon). \quad (3.4)$$

Ausgehend von $n^{\sigma}(\underline{r}; \varepsilon)$ können verschiedene relevante Größen berechnet werden:

- die Spin-Ladungsdichte $n^{\sigma}(\underline{r})$, welche die essentielle Größe in der Dichtefunktionaltheorie darstellt, durch eine Energieintegration über alle besetzten Zustände:

$$n^{\sigma}(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im } G^{\sigma}(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.5)$$

Im Gegensatz zu vielen Methoden der Elektronentheorie, die das Eigenwertproblem für die Schrödinger-Gleichung lösen und $n^\sigma(\underline{r})$ explizit als Summe über die Betragsquadrate der besetzten Eigenfunktionen berechnen, wird bei Anwendung Greenscher Funktionsmethoden die Dichte mit Hilfe des obigen Energieintegrals über die Greensche Funktion bestimmt.

- die Valenzladungsdichte von Elektronen mit Spin σ :

$$n_V^\sigma(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{E_B}^{E_F} \text{Im } G^\sigma(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.6)$$

E_B ist eine Energie unterhalb des Valenzbandes. Bei Verwendung der komplexen Energieintegration (siehe Kapitel 4) wählen wir für E_B eine Energie von 0.1 bis 0.2 Ry unterhalb der unteren Valenzbandkante.

- die spinabhängige, lokale Zustandsdichte (LDOS) innerhalb des Volumens V:

$$n^\sigma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \int_V \text{Im } G^\sigma(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d^3r = \sum_\alpha \delta(\varepsilon - \varepsilon_\alpha^\sigma) \int_V |\psi_\alpha^\sigma(\underline{r})|^2 d^3r. \quad (3.7)$$

- die integrierte Zustandsdichte:

$$N^\sigma(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} n^\sigma(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (3.8)$$

3.2. Die Muffin-Tin Näherung

Das Potential des idealen, ungestörten Kristalls ist translationsinvariant bezüglich beliebiger Gittervektoren $\underline{R}_n$:

$$V(\underline{r} + \underline{R}_n) = V(\underline{r}). \quad (3.9)$$

Defekte im Kristall brechen diese Symmetrie. Die zentrale Näherung vieler Verfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur (so auch KKR) ist die sogenannte Muffin-Tin-Näherung (MT) für das Kristallpotential $V(\underline{r})$, das durch eine Summe sich nicht überlappenden, sphärisch symmetrischer Potentialkugeln ersetzt wird. Das Potential im Zwischengitterbereich wird dabei durch eine Konstante approximiert, i.a. durch den Potentialmittelwert dieses Gebietes:

$$V(\underline{r}) = \begin{cases} \sum_n V^n(\underline{r} - \underline{R}_n) & : |\underline{r} - \underline{R}_n| \leq R_{MT} \\ \text{const.} & : \text{sonst} \end{cases} \quad (3.10)$$

Eine wesentliche Stärke des KKR-Verfahrens ist die effiziente Beschreibung der Vielfachstreuung von Elektronen, die in eine Folge von Einzelstreuprozessen an den einzelnen MT-Potentialen zerlegt wird. Die Eigenschaften des Einzelstreuers können dabei von ihrer geometrischen Anordnung getrennt werden.

Ein der MT-Näherung sehr ähnliches Konzept ist die sogenannte "Atomic Sphere Approximation" (ASA), bei der der Radius der Potentialkugeln so gewählt wird,

daß das Kugelvolumen mit dem Volumen der Wigner-Seitz-Zelle übereinstimmt. Bei Defektrechnungen liefern ASA-Potentiale trotz einer leichten Überlappung der Kugeln i.a. bessere Ergebnisse, da der inhomogene Potentialverlauf im Zwischengitterbereich besser beschrieben wird als durch die allein vom Wirtskristall bestimmte MT-Konstante. Deshalb wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Defektrechnungen die ASA verwendet.

3.3. Streuung an einem Zentralpotential

In diesem Abschnitt werden die Lösungen der elastischen Streuung an einem Zentralpotential der Form

$$V^n(\underline{r}) = \begin{cases} V^n(r) & : r \leq R_{MT} \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (3.11)$$

kurz diskutiert. Am Ende wird die Entwicklung der entsprechenden Greenschen Funktion nach den Streulösungen angegeben. Dies ist notwendig, da sich die Greensche Funktion für die Vielfachstreuung in einen von der Einzelstreuung herrührenden Beitrag und einen strukturellen Anteil, der aus der Vielfachstreuung resultiert, zerlegen läßt (siehe Abschnitt 3.4).

Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung können für ein Zentralpotential als Produkte von Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \equiv Y_L(\hat{r})$ und Radialfunktionen $F_{l\sigma}^n(r; \varepsilon)$ dargestellt werden. Die magnetische und die Drehimpulsquantenzahl m und l der (hier) reell gewählten Kugelflächenfunktionen werden zu einem kombinierten Index L zusammengefaßt. Die Funktion $F_{l\sigma}^n$ genügt folgender Radialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r F_{l\sigma}^n(r; \varepsilon)) - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + V_\sigma^n(r) - \varepsilon \right] r F_{l\sigma}^n(r; \varepsilon) = 0. \quad (3.12)$$

Zu jeder Energie ε und jedem Drehimpuls l existieren zwei linear unabhängige Lösungen mit jeweils unterschiedlichem Verhalten am Ursprung. Die reguläre Lösung $R_{l\sigma}^n(r; \varepsilon)$ verschwindet am Ursprung, während die irreguläre Lösung $H_{l\sigma}^n(r; \varepsilon)$ für $r \rightarrow 0$ divergiert. Zugunsten der Übersichtlichkeit wird im weiteren auf den Spinindex σ und den Zellenindex n verzichtet.

Da wir uns bei der folgenden Diskussion nur für physikalische, d.h. normierbare und endliche Lösungen interessieren, wird zunächst die reguläre Lösung näher betrachtet. Außerhalb des MT-Radius ist $R_l(r; \varepsilon)$ eine Linearkombination der sphärischen Bessel- und Hankelfunktionen j_l und $h_l = n_l - i j_l$ (n_l : sphärische Neumannfunktion), die sich als radialsymmetrische Lösungen des potentialfreien Falls $V(r) \equiv 0$ ergeben. Im Bereich $r < R_{MT}$ hängt die Wellenfunktion $R_l(r; \varepsilon)$ von der speziellen Form des Potentials ab und unterscheidet sich ihrem Wesen nach von der freien Lösung. Um R_l für $r < R_{MT}$ zu erhalten, muß die radiale Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst werden. Dies geschieht meist mit Standardverfahren, wie z.B. Algorithmen nach Numerov oder Runge-Kutta.

Für die weitere Diskussion ist es zweckmäßig, die Entwicklung der freien Greenschen Funktion g^0 nach den Streulösungen der freien Schrödinger-Gleichung anzugeben [18, 19]:

$$\begin{aligned} g^0(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\sqrt{\varepsilon}|\underline{r}-\underline{r}'|}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \\ &= \sqrt{\varepsilon} \sum_L j_l(\sqrt{\varepsilon}r_{<}) h_l(\sqrt{\varepsilon}r_{>}) Y_L(\hat{\underline{r}}) Y_L(\hat{\underline{r}}') \\ &= \sum_L g_l^0(r, r'; \varepsilon) Y_L(\hat{\underline{r}}) Y_L(\hat{\underline{r}}'), \end{aligned} \quad (3.13)$$

wobei $r_{<} := \min\{r, r'\}$ und $r_{>} := \max\{r, r'\}$ bedeuten.

Die reguläre Lösung $R_l(r; \varepsilon) Y_L(\hat{\underline{r}}) \equiv R_L(\underline{r}; \varepsilon)$ für ein endliches Potential kann aus einer Lippmann-Schwinger-Gleichung bestimmt werden:

$$R_L(\underline{r}; \varepsilon) = j_l(\sqrt{\varepsilon}r) Y_L(\hat{\underline{r}}) + \int_0^{R_{MT}} g^0(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) V(r') R_L(\underline{r}'; \varepsilon) d^3r'. \quad (3.14)$$

Sie beschreibt die Streuung der "freien" Kugelwelle $j_l(\sqrt{\varepsilon}r) Y_L(\hat{\underline{r}})$ am Potential $V(r)$. Wegen der sphärischen Symmetrie von $V(r)$ reduziert sich Gleichung (3.14) auf

$$R_l(r; \varepsilon) = j_l(\sqrt{\varepsilon}r) + \int_0^{R_{MT}} g_l^0(r, r'; \varepsilon) V(r') R_l(r'; \varepsilon) r'^2 dr'. \quad (3.15)$$

Mit Hilfe von Beziehung (3.13) ist damit das Verhalten der Radialfunktion für $r > R_{MT}$ gegeben durch:

$$R_l(r; \varepsilon) = j_l(\sqrt{\varepsilon}r) + \sqrt{\varepsilon} t_l(\varepsilon) h_l(\sqrt{\varepsilon}r). \quad (3.16)$$

Die sogenannte t -Matrix, welche die Informationen über das Streupotential $V(r)$ enthält, kann durch Streuphasen $\delta_l(\varepsilon)$ oder explizit durch $V(r)$ ausgedrückt werden:

$$t_l(\varepsilon) = -\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} e^{i\delta_l(\varepsilon)} \sin \delta_l(\varepsilon) = \int_0^{R_{MT}} j_l(\sqrt{\varepsilon}r') V(r') R_l(r'; \varepsilon) r'^2 dr'. \quad (3.17)$$

Im Fall sphärisch symmetrischer Potentiale ist die t -Matrix diagonal, d.h. sie hängt nur von einem Drehimpulsindex l ab. Im Fall nicht sphärisch symmetrischer Potentiale geht sie in eine L - und L' -abhängige Matrix $t_{LL'}$ über [20]. Die Gleichungen (3.14) und (3.15) zeigen, daß für $r > R_{MT}$ aufgrund des Streupotentials ein Teil der irregulären freien Lösung h_l in die Wellenfunktion gemischt wird.

Das Verhalten von $R_l(r; \varepsilon)$ für $r \rightarrow 0$ wird im wesentlichen durch die Besselfunktion $j_l(\sqrt{\varepsilon}r)$ bestimmt. Aus den Gleichungen (3.13) und (3.15) erhält man für $r \rightarrow 0$

$$R_l(r, \varepsilon) \cong j_l(\sqrt{\varepsilon}r) \alpha_l(\varepsilon), \quad (3.18)$$

wobei der Faktor α_l gegeben ist durch:

$$\alpha_l(\varepsilon) = 1 + \sqrt{\varepsilon} \int_0^{R_{MT}} h_l(\sqrt{\varepsilon}r') V(r') R_l(r'; \varepsilon) r'^2 dr'. \quad (3.19)$$

Die so definierte α -Matrix, welche die "Verstärkung" der ungestörten Welle durch das Potential für kleine r beschreibt, ist eng mit der t -Matrix verknüpft; z.B. gilt für reelle Energien $\alpha_l(\varepsilon) = |\alpha_l(\varepsilon)| e^{i\delta_l(\varepsilon)}$. Sie spielt eine besondere Rolle bei der Berechnung der "Lloydschen Formel" für komplexe Energien (siehe Kapitel 4.3).

Da die irreguläre Lösung $H_l(r; \varepsilon)$ in der Entwicklung der Greenschen Funktion nach den Streulösungen auftritt, soll auch ihr Verhalten kurz beschrieben werden. Die Lippmann-Schwinger-Gleichung für die irreguläre Lösung lautet analog zu Gleichung (3.15):

$$H_l(r; \varepsilon) = \tilde{H}_l(r; \varepsilon) + \int_0^{R_{MT}} g_l^0(r, r'; \varepsilon) V(r') H_l(r'; \varepsilon) r'^2 dr'. \quad (3.20)$$

Jedoch wird für H_l eine andere Randbedingung gewählt. Außerhalb der Reichweite des Potentials R_{MT} soll H_l wie eine ungestörte Kugelwelle auslaufen¹:

$$H_l(r; \varepsilon) = h_l(\sqrt{\varepsilon}r) \quad \text{für } r \geq R_{MT}. \quad (3.21)$$

Für $\tilde{H}_l$ ergibt sich mit (3.20) und (3.21) nach einigen algebraischen Umformungen:

$$\tilde{H}_l(r; \varepsilon) = h_l(r; \varepsilon) \left[1 - \sqrt{\varepsilon} \int_0^{R_{MT}} j_l(\sqrt{\varepsilon}r') V(r') H_l(r'; \varepsilon) r'^2 dr' \right]. \quad (3.22)$$

Eine Analyse von Gleichung (3.20) für kleine r zeigt, daß $H_l(r; \varepsilon)$ für $r \rightarrow 0$ wie die ungestörte Lösung $h_l(\sqrt{\varepsilon}r) \propto r^{-l-1}$ divergiert:

$$H_l(r; \varepsilon) \cong h_l(\sqrt{\varepsilon}r) \frac{1}{\alpha_l(\varepsilon)}. \quad (3.23)$$

Wie weiter unten gezeigt wird, ist die Proportionalitätskonstante durch die reziproke α -Matrix gegeben.

Analog zu der Entwicklung (3.13) der freien Greenschen Funktion kann auch die Greensche Funktion $G_s(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon)$ zum Potential $V(r)$ nach sphärisch Harmonischen $Y_L(\underline{r}) Y_L(\underline{r}')$ entwickelt werden:

$$\begin{aligned} G_s(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) &= \sqrt{\varepsilon} \sum_L R_l(r_{<}; \varepsilon) H_l(r_{>}; \varepsilon) Y_L(\hat{\underline{r}}) Y_L(\hat{\underline{r}}') \\ &= \sum_L G_l(r, r'; \varepsilon) Y_L(\hat{\underline{r}}) Y_L(\hat{\underline{r}}'). \end{aligned} \quad (3.24)$$

An die Stelle der freien Streulösungen j_l und h_l treten nun die eben angesprochenen Lösungen R_l und H_l . G_s erfüllt für alle $r \neq r'$ die homogene Schrödinger-Gleichung mit dem Potential $V(r)$, da alle $R_l(r, \varepsilon)$ und $H_l(r, \varepsilon)$ diese Gleichung erfüllen. Ferner genügt G_s der durch den Quellterm $\delta(\underline{r} - \underline{r}')$ erzwungenen Sprungbedingung für die radiale Greensche Funktion $G_l(r, r'; \varepsilon)$:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \partial_r G_l(r, r'; \varepsilon) \Big|_{r=r'+\gamma}^{r=r'-\gamma} = 1. \quad (3.25)$$

¹Diese Wahl wird am Ende dieses Abschnitts begründet.

Wegen des Verhaltens von H_l für $r > R_{MT}$ und $r > r'$ ist auch die Ausstrahlungsbedingung erfüllt. Wird die Entwicklung (3.24) in (3.25) eingesetzt, so zeigt sich, daß die radialen Lösungen R_l und H_l die Wronski-Relation erfüllen [20]:

$$[H_l(r; \varepsilon), R_l(r; \varepsilon)] \equiv (\partial_r H_l(r; \varepsilon)) R_l(r, \varepsilon) - (\partial_r R_l(r, \varepsilon)) H_l(r; \varepsilon) = (r^2 \sqrt{\varepsilon})^{-1}. \quad (3.26)$$

Die gleiche Sprungbedingung (3.25) muß auch die ungestörte Greensche Funktion $g^0(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon)$ erfüllen, so daß die Wronski-Relation sowohl für die ungestörte als auch für die gestörte Lösung gilt:

$$[H_l(r; \varepsilon), R_l(r; \varepsilon)] = (r^2 \sqrt{\varepsilon})^{-1} = [h_l(r; \varepsilon), j_l(r; \varepsilon)]. \quad (3.27)$$

Ausgehend von der Sprungbedingung bzw. der Wronski-Relation (3.26) für die gestörten Wellenfunktionen H_l und R_l kann die Randbedingung (3.21) für $H_l(r; \varepsilon)$ verstanden werden. Durch Einsetzen kann gezeigt werden, daß die Beziehung (3.26) nur erfüllt ist, wenn H_l für $r \geq R_{MT}$ keine Beimischungen der Besselfunktion j_l enthält. Ferner folgt aus der Wronski-Relation für kleine r , daß die Proportionalitätsfaktoren in (3.18) und (3.23), i.e. α_l und $1/\alpha_l$, die das Verhalten von R_l und H_l für kleine r beschreiben, proportional zueinander sein müssen.

3.4. Vielfachstreuung und Dyson-Gleichung

Für einen Satz von Streupotentialen $V^n(r)$ erfüllt die Greensche Funktion $G(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon)$ in zellzentrierten Koordinaten

$$\underline{r} \rightarrow \underline{r} + \underline{R}_n ; \quad \underline{r}' \rightarrow \underline{r}' + \underline{R}_{n'} \quad (3.28)$$

mit $|\underline{r}|, |\underline{r}'| \leq R_{MT}$ folgende Schrödinger-Gleichung in der Zelle n am Ort $\underline{R}_n$:

$$(\nabla^2 - V^n(r) + \varepsilon) G(\underline{r} + \underline{R}_n, \underline{r}' + \underline{R}_{n'}; \varepsilon) = \delta_{nn'} \delta(\underline{r} - \underline{r}'). \quad (3.29)$$

Die Menge der Funktionen $R_l^n(r; \varepsilon) Y_L(\hat{r})$ und $H_l^n(r; \varepsilon) Y_L(\hat{r})$ bildet einen Basissatz, nach dem die Greensche Funktion G entwickelt werden kann. Durch eine zweifache Entwicklung von $G(\underline{r} + \underline{R}_n, \underline{r}' + \underline{R}_{n'}; \varepsilon)$ nach den radialen Eigenfunktionen zu den Potentialen $V^n(r)$ und $V^{n'}(r)$ an den Zentren $\underline{R}_n$ und $\underline{R}_{n'}$ erhält man für die Greensche Funktion folgende Beziehung [33]:

$$G(\underline{r} + \underline{R}_n, \underline{r}' + \underline{R}_{n'}; \varepsilon) = \delta_{nn'} G_s^n(\underline{r} + \underline{R}_n, \underline{r}' + \underline{R}_{n'}; \varepsilon) + \sum_{LL'} Y_L(\hat{r}) R_l^n(r; \varepsilon) G_{LL'}^{nn'}(\varepsilon) R_{l'}^{n'}(r'; \varepsilon) Y_{L'}(\hat{r}'). \quad (3.30)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (3.30) beschreibt die Streuung an einem einzelnen MT-Potential V^n im freien Raum. Er enthält die irregulären Lösungen H_l^n , da er dem Quellterm $\delta_{nn'} \delta(\underline{r} - \underline{r}')$ genügt. Der zweite Term, der auch

“backscattering contribution” heißt, beinhaltet die Einbettung des Clusters in den idealen Kristall. Die dabei noch zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten $G_{LL'}^{nn'}(\varepsilon)$ (“strukturelle Greensche Funktion”) enthalten die gesamte Information über die Vielfachstreuung der Elektronen an den MT-Potentialen. Im zweiten Term treten nur die regulären Lösungen auf, da die Quellbedingung in der Greenschen Funktion G_s enthalten ist.

Bis zu dieser Stelle gelten alle Ausführungen für jegliche Art von System, sei es für ein Referenz- (z.B. Idealkristall oder reine Oberfläche) oder für ein gestörtes System (z.B. Defekte im Kristall oder Defekte an der Oberfläche). Im folgenden soll jedoch zwischen der Greenschen Funktion des (ungestörten) Referenzsystems G^0 und der Greenschen Funktion des gestörten Systems G unterschieden werden. Diese Unterscheidung ist an dieser Stelle nur von prinzipieller Natur. In den folgenden Kapiteln wird konkretisiert, was unter G^0 und G im jeweiligen Fall verstanden wird.

Die Greensche Funktion des gestörten Systems ist mit der des ungestörten Systems über eine Dyson-Gleichung verknüpft:

$$G(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) = G^0(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) + \int G^0(\underline{r}, \underline{r}''; \varepsilon) \Delta V(\underline{r}'') G(\underline{r}'', \underline{r}'; \varepsilon) d^3 r''. \quad (3.31)$$

Die auftretende Potentialstörung des Referenzsystems ΔV kann z.B. durch Fremdatome in einem ansonsten idealen Kristall verursacht werden (siehe Abschnitt (3.6)).

Wird die Entwicklung der ungestörten und gestörten Greenschen Funktion aus Beziehung (3.30) in Gleichung (3.31) eingesetzt, so ergibt sich daraus eine Dyson-Gleichung, welche die strukturellen Greenschen Funktionen $G_{LL'}^{nn'}(\varepsilon)$ und $G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon)$ miteinander verbindet :

$$G_{LL'}^{nn'}(\varepsilon) = G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon) + \sum_{n''L''} G_{LL''}^{0nn''}(\varepsilon) \Delta t_{L''}^{n''}(\varepsilon) G_{L''L'}^{n''n'}(\varepsilon) \quad (3.32)$$

$$\text{mit} \quad \Delta t_L^n(\varepsilon) = t_L^n(\varepsilon) - t_L^{0n}(\varepsilon). \quad (3.33)$$

$t_L^n(\varepsilon)$ ist die t -Matrix des gestörten und $t_L^{0n}(\varepsilon)$ die t -Matrix des Referenzsystems. Die Berechnung der Greenschen Funktion des gestörten Systems zerfällt im wesentlichen in drei Schritte:

- Die strukturelle Greensche Funktion $G_{LL'}^{0nn'}$ des Referenzsystems und die entsprechende t -Matrix t_L^{0n} müssen einmal berechnet werden.
- $R_L^n(r; \varepsilon)$ und $H_L^n(r; \varepsilon)$ müssen durch Lösen aller radialen Kohn-Sham-Gleichungen mit den Potentialen $V^n(|\underline{r} - \underline{R}_n|)$ bestimmt werden. Anschließend ist die t -Matrix des gestörten Systems $t_L^n(\varepsilon)$ zu berechnen.
- Gleichung (3.32) muß durch Matrixinversion gelöst werden.

Wichtig ist, daß die Berechnung der strukturellen Greenschen Funktion des Referenzsystems vom Selbstkonsistenzprozeß des Defektproblems entkoppelt werden kann. Die Greensche Funktion des Referenzsystems $G_{LL'}^{0nn'}$ muß nur einmal berechnet werden, kann aber für alle Defektprobleme verwendet werden.

3.5. Greensche Funktion für den Idealkristall

Das Hauptproblem der KKR-Greenschen Funktionsmethode ist die Bestimmung der strukturellen Greenschen Funktion des Idealkristalls $G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon)$.

In praxi existieren zwei Wege, die Strukturkonstanten zu berechnen. Im ersten Fall kann ausgehend von der Spektraldarstellung der Imaginärteil von $G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon)$ durch eine numerische Brillouinzone-Integration berechnet werden. Der Realteil kann mit Hilfe einer Kramers-Kronig-Relation aus dem Imaginärteil bestimmt werden [34]. Bei der Berechnung des Realteils ist eine Energieintegration erforderlich, welche die Kenntnis der Bandstruktur bis zu Energien im Unendlichen bedingt. In realistischen Rechnungen muß jedoch eine Energie E_c als obere Integrationsgrenze eingeführt werden. Nähere Einzelheiten zu dieser Methode finden sich in [35, 36].

Alternativ kann die strukturelle Greensche Funktion $G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon)$ aus der Greenschen Funktion $g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon)$ des potentialfreien Falls über eine Dyson-Gleichung bestimmt werden. Dies folgt direkt aus Gleichung (3.32), wenn als Referenzsystem der freie Raum und als gestörtes System der ideale Kristall gewählt wird.

$$G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon) = g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon) + \sum_{n''L''} g_{LL''}^{nn''}(\varepsilon) t_{L''}^0(\varepsilon) G_{L''L'}^{0n''n'}(\varepsilon). \quad (3.34)$$

Dabei ist $t_l^0(\varepsilon)$ die Einzelstreumatrix des Wirtsgitters. Wegen der Translationsinvarianz ist sie unabhängig vom Zellenindex n :

$$t_l^0(\varepsilon) = \int_0^{R_{MT}} j_l(\sqrt{\varepsilon}r) V(r) R_l(r; \varepsilon) r^2 dr. \quad (3.35)$$

Die freie strukturelle Greensche Funktion $g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon)$ tritt in der Darstellung der freien Greenschen Funktion als Entwicklungskoeffizient auf (vgl. Beziehung (3.30)).

$$g(\underline{r} + \underline{R}_n, \underline{r}' + \underline{R}_{n'}; \varepsilon) = \delta_{nn'} g^0(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon) + \sum_{LL'} Y_L(\hat{\underline{r}}) j_l(r; \varepsilon) g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon) h_{l'}(r'; \varepsilon) Y_{L'}(\hat{\underline{r}}'). \quad (3.36)$$

Für $n = n'$ sind die Strukturkonstanten $g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon)$ identisch Null, für $n \neq n'$ ergibt sich nach [35]:

$$g_{LL'}^{nn'}(\varepsilon) = 4\pi\sqrt{\varepsilon} \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{l''}(\sqrt{\varepsilon}(|\underline{R}_n - \underline{R}_{n'}|)) Y_{L''}(|\underline{R}_n - \underline{R}_{n'}|). \quad (3.37)$$

Die $C_{LL'L''}$ heißen Gauntkoeffizienten und sind durch

$$C_{LL'L''} = \int Y_L(\hat{\underline{r}}) Y_{L'}(\hat{\underline{r}}) Y_{L''}(\hat{\underline{r}}) d\Omega \quad (3.38)$$

definiert, wobei $d\Omega$ ein Raumwinkelelement bezeichnet.

Aufgrund der Translationsinvarianz des idealen Gitters hängen beide Greenschen Funktionen nur von der Differenz der Gittervektoren $\underline{R}_n - \underline{R}_{n'}$ ab. Der zweite Term

in Gleichung (3.34) kann folglich als Faltung der Funktionen $g_{LL''}^{n-n''}(\varepsilon)$ und $G_{L''L'}^{0n'-n'}(\varepsilon)$ interpretiert werden. Deshalb kann (3.34) durch Fouriertransformation

$$G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon) = \sum_{n'} \exp[-i \underline{k} (\underline{R}_n - \underline{R}_{n'})] G_{LL'}^{0n-n'}(\varepsilon) \quad (3.39)$$

formal gelöst werden. Fouriertransformiert lautet Gleichung (3.34):

$$G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon) = g_{LL'}(\underline{k}; \varepsilon) + \sum_{L''} g_{LL''}(\underline{k}; \varepsilon) t_{L''}^0(\varepsilon) G_{L''L'}^0(\underline{k}; \varepsilon). \quad (3.40)$$

Dabei müssen die sogenannten KKR-Strukturkonstanten $g_{LL'}(\underline{k}; \varepsilon)$ noch bestimmt werden:

$$g_{LL'}(\underline{k}; \varepsilon) = \sum_{n'} \exp[-i \underline{k} (\underline{R}_n - \underline{R}_{n'})] g_{LL'}^{0n-n'}(\varepsilon). \quad (3.41)$$

Gleichung (3.41) wird mit Hilfe eines Algorithmus' nach Davis [37], der von Ebert [38] modifiziert wurde, und Gleichung (3.40) durch Matrixinversion gelöst. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der strukturellen Greenschen Funktion braucht die Inversion nur im irreduziblen Teil der Brillouinzone durchgeführt zu werden. Durch die entsprechenden Symmetrieoperationen der Punktgruppe erhält man die Strukturkonstanten für die übrigen $\underline{k}$ -Punkte. Eine Fourierrücktransformation liefert schließlich $G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon)$.

$$G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \exp[i \underline{k} (\underline{R}_n - \underline{R}_{n'})] G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon) d^3k. \quad (3.42)$$

Die numerisch auszuführende Brillouinzone-Integration ist problematisch, da $G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon)$ Polstellen besitzt. Eine detailliertere Beschreibung der dabei auftretenden Probleme ist in [39, 40] zu finden.

3.6. Punktdefekt im Kristall

Für einen Punktdefekt, der in einen ansonsten idealen Kristall eingebettet ist, muß die Dyson-Gleichung (3.32) gelöst werden. Dabei dient die Greensche Funktion des idealen Kristalls als Referenzfunktion.

Gleichung (3.31) verdeutlicht zwei wesentliche Stärken der KKR-Greenschen Funktionsmethode:

- Da Störungen in Metallen kurzreichweitig abgeschirmt werden, kann die Ortsintegration in (3.31) i.a. innerhalb eines kleinen Raumgebietes durchgeführt werden.
- Alle Bandstruktureffekte, die in der Greenschen Funktion des Referenzsystems enthalten sind, werden vollständig berücksichtigt. Somit werden Defekte in den Wirtskristall korrekt eingebettet.

I.a. reicht es aus, das Fremdatom und dessen nächste Nachbarn als gestört zu betrachten. Durch Vorgabe der idealen Greenschen Funktion $G_{LL'}^{0nn'}(\epsilon)$ können Ausdehnung und Geometrie der Störung vorgegeben werden. Die Referenzfunktion braucht nur auf dem als gestört betrachteten Teilraum erzeugt zu werden.

Werden in praktischen Rechnungen n gestörte Potentiale und eine Drehimpulsentwicklung bis l_{max} berücksichtigt, so müssen in Gleichung (3.32) Matrizen der Dimension $n \cdot (l_{max} + 1)^2$ invertiert werden. Für ein Fremdatom in einem fcc-Gitter mit 12 nächsten Nachbarn und $l_{max} = 3$ besitzt die Greensche Funktionsmatrix also die Dimension 208.

3.7. Ober- und Grenzflächen

Die Berechnung der Elektronenstruktur von Oberflächen ist ein wichtiges und schwer lösbares Problem in der Oberflächenphysik und Materialwissenschaft. Durch eine ideal planare Oberfläche wird die dreidimensionale Translationssymmetrie des Idealkristalls auf zwei Dimensionen reduziert.

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, das komplizierte Oberflächenproblem zu behandeln. Bei der Cluster-Methode [41] wird die Oberfläche durch einen Cluster mit endlich vielen Atomen ersetzt. Slab-Methoden simulieren die Oberfläche mit Hilfe eines dünnen Films, der aus mehreren Atomlagen besteht. Die heutzutage genauesten Slab-Rechnungen basieren auf der sogenannten "Full Potential Augmented-Plane-Wave"-Methode (FLAPW) [42]. Bei Superzellen-Rechnungen wird der dünne Film periodisch wiederholt, um die dreidimensionale Periodizität zu erhalten. Der Nachteil dieser Methoden besteht in der Schwierigkeit, zwischen Oberflächeneffekten und sogenannten "finite-size"-Effekten, die von der endlichen Zahl der Atome im Cluster bzw. der endlichen Zahl der berücksichtigten Lagen herrühren, zu unterscheiden. Eine andere Möglichkeit, den halbumendlichen Kristall zu beschreiben, bieten Greensche Funktionsmethoden [43, 44, 45].

Wir behandeln die Oberfläche als zweidimensionale Störung des Idealkristalls [46], wobei wir aus dem idealen Kristall einige Monolagen entfernen. Anstelle eines halbumendlichen Kristalls entstehen dadurch zwei identische Halbkristalle (siehe Abbildung (3.1)).

Da die Wellenfunktionen der gebundenen Zustände im Vakuum ($\epsilon < 0$) exponentiell abfallen, koppeln beide Halbräume nur sehr schwach. Die Kopplung wird nur durch Elektronen verursacht, welche die durch die Austrittsarbeit entstehende Potentialbarriere (meist ungefähr 5eV) überwinden können. Das Entfernen von typischerweise 5–7 Monolagen reicht aus, um die zwei Halbräume zu entkoppeln und den Grundzustand richtig zu beschreiben. Sogar das Herausschneiden von 3 Monolagen führt i.a. zu guten Ergebnissen [47].

Um die Dyson-Gleichung für die Grenzfläche zu formulieren, wird eine problemorientierte Indizierung der Atome eingeführt: alle Monolagen parallel zur Oberfläche erhalten einen Lagenindex i , alle Atome innerhalb einer Monolage werden durch den Index ν gekennzeichnet. Ein beliebiger Gittervektor $\underline{R}_n$ wird somit zerlegt in: $\underline{R}_n = \underline{R}_i + \underline{\chi}_\nu$. $\underline{R}_i$ führt zu einem beliebigen Atom der i -ten Monolage, $\underline{\chi}_\nu$ ist ein

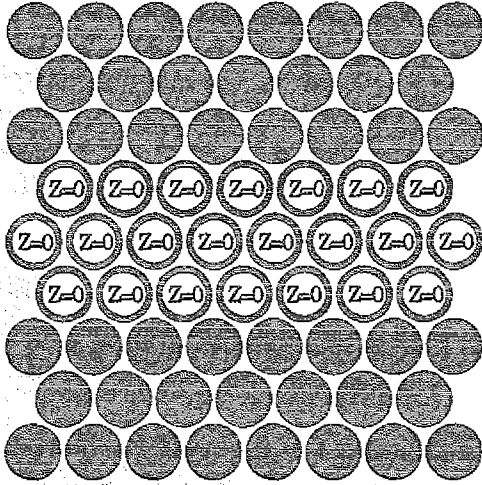


Abbildung 3.1:

Schematische Darstellung der zwei Halbkristalle, die durch Entfernen mehrerer Monolagen aus dem Idealkristall entstehen. Die Kernladungszahl $Z = 0$ bezeichnet die Vakuumlagen.

beliebiger Vektor des zweidimensionalen Gitters, das für jede Monolage identisch ist.

Aufgrund der Translationsinvarianz in der Ebene ist die Δt -Matrix für alle Atome derselben Monolage gleich:

$$\Delta t_l^{i,\nu'}(\varepsilon) = \Delta t_l^{i,\nu}(\varepsilon) = t_l^{i,\nu}(\varepsilon) - t_l^{0i,\nu}(\varepsilon) = \Delta t_l^i(\varepsilon) \quad \forall \nu, \nu'. \quad (3.43)$$

Die Dyson-Gleichung hat mit der hier eingeführten Indizierung folgendes Aussehen:

$$G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon) = G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon) + \sum_{i''\nu''L''} G_{LL''}^{0ii''}(\varepsilon) \Delta t_{L''}^{i''}(\varepsilon) G_{L''L'}^{i''i'}(\varepsilon). \quad (3.44)$$

$G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon)$ ist die Greensche Funktion der Störung, die durch das Entfernen mehrerer Monolagen entsteht, $G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon)$ ist die des idealen dreidimensionalen Kristalls.

Aufgrund der planaren Translationssymmetrie hängen G^0 und G nur von den Differenzvektoren $(\underline{\chi}_\nu - \underline{\chi}_{\nu'})$ ab, d.h.

$$G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon) = G_{LL'}^{0i\nu-\nu'}(\varepsilon), \quad G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon) = G_{LL'}^{i\nu-\nu'}(\varepsilon). \quad (3.45)$$

Setzt man Beziehung (3.45) in Gleichung (3.44) ein, so zeigt sich, daß die Summe über ν'' in (3.44) eine Faltung darstellt. Mit Hilfe der zweidimensionalen Fouriertransformation

$$G_{LL'}^{(0)ii'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) = \sum_{\nu'} \exp[-i \underline{q}_{||} (\underline{\chi}_{\nu'} - \underline{\chi}_{\nu'})] G_{LL'}^{(0)i\nu-\nu'}(\varepsilon) \quad (3.46)$$

kann die Dyson-Gleichung (3.44) in folgende Form gebracht werden:

$$G_{LL'}^{ii'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) = G_{LL'}^{0ii'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) + \sum_{i''L''} G_{LL''}^{0ii''}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) \Delta t_{L''}^{i''}(\varepsilon) G_{L''L'}^{i''i'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon). \quad (3.47)$$

$q_{||}$ ist ein k -Vektor aus dem irreduziblen Teil der zweidimensionalen Brillouinzone. Gleichung (3.47) besitzt die Gestalt einer gestörten linearen Kette.

Die Summe über i'' erstreckt sich in praktischen Anwendungen nur über eine endliche Monolagenanzahl (typischerweise 10–20). Dies ist ausreichend, weil die Störung Δt_i^i nur auf die Vakuumlagen zwischen den beiden Halbkristallen und die angrenzenden Oberflächenlagen beschränkt ist. Deshalb handelt es sich um ein lokalisierendes Problem, und die Dyson-Gleichung kann durch Matrixinversion in dem gestörten Unterraum gelöst werden.

Die volle Greensche Funktion $G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon)$ kann aus $G_{LL'}^{ii'}(q_{||}; \varepsilon)$ durch Integration über die zweidimensionale Brillouinzone mit dem Volumen V_{2BZ} berechnet werden:

$$G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon) = \frac{1}{V_{2BZ}} \int_{V_{2BZ}} \exp[i q_{||} (\chi_{\nu} - \chi_{\nu'})] G_{LL'}^{ii'}(q_{||}; \varepsilon) d^2 q_{||}. \quad (3.48)$$

Analog zu Abschnitt 3.5 braucht Gleichung (3.47) nur im irreduziblen Teil der zweidimensionalen Brillouinzone gelöst zu werden. Durch Drehungen kann man die Greensche Funktion für die übrigen $q_{||}$ -Punkte erhalten. Einzelheiten dazu und eine ausführliche Beschreibung der Methode der speziellen Punkte, die einen Algorithmus für eine effiziente Auswahl von k -Punkten innerhalb der Brillouinzone für eine numerische k -Raum-Integration mit einer möglichst niedrigen Anzahl an Stützstellen bereitstellt, können in [46] nachgelesen werden.

Zugunsten der Vollständigkeit soll im folgenden kurz erläutert werden, wie die Greensche Funktion des Idealkristalls G^0 in der in Gleichung (3.47) benötigten Form erhalten werden kann, wobei $G_{LL'}^{ii'}(q_{||}; \varepsilon)$ durch die Fouriertransformation in (3.46) gegeben ist.

Die Greensche Referenzfunktion in Ortsdarstellung $G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon)$ kann als Fourierintegral über die Brillouinzone des dreidimensionalen Gitters geschrieben werden:

$$G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{V_{BZ}} \exp[i \underline{k} (\underline{R}_i + \underline{\chi}_{\nu} - \underline{R}_{i'} - \underline{\chi}_{\nu'})] G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon) d^3 k. \quad (3.49)$$

Nach Gleichung (3.40) kann $G_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon)$ durch die KKR-Strukturkonstanten $g_{LL'}^0(\underline{k}; \varepsilon)$ und die t -Matrix des idealen Gitters ausgedrückt werden.

Die zentrale Idee, um die Greensche Funktion $G_{LL'}^{(0)ii'}(q_{||}; \varepsilon)$ in der Oberflächendarstellung (3.46) zu erhalten, besteht darin, die Integration in Gleichung (3.49) über ein der Oberflächengeometrie angepaßtes Elementarvolumen auszuführen. Diese Elementarzellen spiegeln je nach Gittertyp die zweidimensionale Symmetrierniedrigung des Wirtskristalls wider. Dabei handelt es sich um säulenartige Volumina, deren Basisebene durch die zweidimensionale Brillouinzone der Oberfläche gegeben ist. Durch geeignete Wahl symmetrieangepaßter Elementarzellen für jeden reziproken Gittervektor wird der dreidimensionale Raum dicht ausgefüllt [46]. Die Integration in (3.49) über ein solches Elementarvolumen $d^3 k = d^2 k_{||} dk_{\perp}$ wird nun zweckmäßigerweise in ein Flächenintegral $d^2 k_{||}$ über die zweidimensionale Brillouinzone und in ein dazu senkrechtes Integral $dk_{\perp}$ mit den festen Grenzen $-\frac{\pi}{2}$ und $+\frac{\pi}{2}$ zerlegt,

wobei d den Abstand zweier benachbarter Monolagen bezeichnet. Wird Gleichung (3.49) in dieser Form in Gleichung (3.46) eingesetzt, so kann die Summe über die zweidimensionalen Vektoren $\underline{\chi}_\nu$ mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{1}{V_{2BZ}} \sum_{\nu'} \exp \left[i \left(\underline{q}_{||} - \underline{k}_{||} \right) \left(\underline{\chi}_\nu - \underline{\chi}_{\nu'} \right) \right] = \delta \left(\underline{q}_{||} - \underline{k}_{||} \right) \quad (3.50)$$

gebildet werden. Auszuführen bleibt nur noch das $k_\perp$ -Integral:

$$G_{LL'}^{0ii'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) = e^{i\underline{q}_{||}(\underline{R}_i - \underline{R}_{i'})} \frac{d}{2\pi} \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} e^{i\underline{k}_\perp(\underline{R}_i - \underline{R}_{i'})} G_{LL'}^0(\underline{q}_{||} + \underline{k}_\perp; \varepsilon) d\underline{k}_\perp. \quad (3.51)$$

Die Greensche Funktion für $\underline{q}_{||}$ -Punkte außerhalb des irreduziblen Teils der zweidimensionalen Brillouinzone kann durch Symmetrieoperationen $\underline{D}_j$ auf die Greensche Funktion für Punkte aus dem irreduziblen Teil zurückgeführt werden:

$$G_{LL'}^{0ii'}(\underline{D}_j \underline{q}_{||}; \varepsilon) = \exp \left[i(\underline{D}_j \underline{q}_{||}) \cdot (\underline{R}_i - \underline{R}_{i'}) \right] \sum_{L''L'''} D_{LL''}^{Tj} G_{L''L'''}^{0ii'}(\underline{q}_{||}; \varepsilon) D_{L''L}^j. \quad (3.52)$$

$D_{LL'}^j$ sind die Komponenten von $\underline{D}_j$ in einer Drehimpulsdarstellung. Ein ausführlicher Beweis von Beziehung (3.52) wird in [46] geliefert.

Für alle Diagonalelemente, d.h. für alle $i = i'$, sind die $\underline{q}_{||}$ -abhängigen Phasenfaktoren in Gleichung (3.51) gleich eins. Deshalb kann die orthogonale Transformation in (3.52) von der $\underline{q}_{||}$ -Integration (3.48) entkoppelt werden. D.h., während des Selbstkonsistenzprozesses, bei dem nur die Ladungsdichte bzw. die Diagonalelemente der Greenschen Funktion berechnet werden müssen, werden die Drehoperationen im Anschluß an die Berechnung des $\underline{q}_{||}$ -Integrals ausgeführt. Wird jedoch die volle

Greensche Funktion $G_{LL'}^{ii'}(\varepsilon)$ für alle i und i' benötigt, was für die Berechnung von Punktdefekten an Oberflächen der Fall ist, so sind die orthogonalen Transformationen aufgrund des $\underline{q}_{||}$ -abhängigen Phasenfaktors nicht mehr entkoppelt, und die Integration in (3.48) muß über die gesamte zweidimensionale Brillouinzone durchgeführt werden. Dies verlängert die Rechenzeit erheblich.

3.8. Punktdefekte an Oberflächen

Für Punktdefekte an Oberflächen muß die Dysongleichung (3.44) gelöst werden. D.h., die Berechnung vollzieht sich in völliger Analogie zu Punktdefekten im Kristall. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß als Referenzfunktion die Greensche Funktion der ungestörten Oberfläche $G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon)$ eingeht.

Wegen des exponentiellen Abfalls gebundener Zustände ins Vakuum einerseits und der guten Abschirmung in Metallen andererseits werden Störungen auch an Oberflächen kurzreichweitig abgeschirmt. Die Lösung der Dyson-Gleichung auf einem Teilraum, der aus dem Fremdatom und den nächsten Nachbarplätzen besteht, ist i.a. ausreichend.

In Anhang A wird gezeigt, wie durch Ausnutzung der Punktsymmetrie des jeweiligen Defektproblems die Dysongleichung blockweise in jedem irreduziblen Unterraum gelöst und damit erheblich Rechenzeit eingespart werden kann. Ohne eine Symmetrisierung der Greenschen Funktion $G_{LL'}^{0ii'}(\varepsilon)$ hätten die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Defektrechnungen den Zeitrahmen dieser Arbeit gesprengt.

Kapitel 4

Greenfunktionsrechnungen mit der Fermi–Dirac–Verteilung

4.1. Komplexe Energieintegration

In Elektronenstrukturrechnungen stellt die Ladungsdichte $n(\underline{r})$ eine fundamentale Größe dar, deren genaue Berechnung numerisch problematisch ist. Im allgemeinen wird $n(\underline{r})$ als Summe über alle besetzten Einteilchenzustände $\psi_\alpha(\underline{r})$ bestimmt:

$$n(\underline{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\underline{r})|^2. \quad (4.1)$$

Die dazu notwendige Berechnung der Eigenzustände läßt sich durch die Einführung von Greenschen Funktionen vermeiden, indem die Dichte als Energieintegral über den Imaginärteil von $G(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon)^1$ berechnet wird (vgl. Gleichung (3.5)).

$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Im } G(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.2)$$

Das Problem besteht dabei in der numerischen Ausführung der Energieintegration. Die starke Strukturierung der Zustandsdichte für Übergangs- und Seltene Erdmetalle erfordert für diese Systeme eine große Anzahl an Energiestützstellen (typischerweise > 1000), um die ausgeprägte Zackenstruktur und van Hove-Singularitäten in den zugehörigen Zustandsdichten aufzulösen (siehe Abbildung (4.1)). Durch eine Konturintegration in der komplexen Energieebene [21, 22, 23] kann die Energieintegration mit erhöhter numerischer Genauigkeit und einer stark reduzierten Anzahl an Stützstellen (typischerweise 30) durchgeführt werden. Unter Ausnutzung der Operatoridentität

$$G(z) = \frac{1}{z - H} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{z - \varepsilon'} \delta(\varepsilon' - H) d\varepsilon' \quad (4.3)$$

läßt sich die Greensche Funktion $G(z)$ für beliebige komplexe Energien z durch ein Energieintegral über den Imaginärteil der Greenschen Funktion längs der reellen Achse darstellen:

$$G(\underline{r}, \underline{r}'; z) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{z - \varepsilon'} \text{Im } G(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon') d\varepsilon'. \quad (4.4)$$

¹Auf den Spinindex σ wird im folgenden verzichtet.

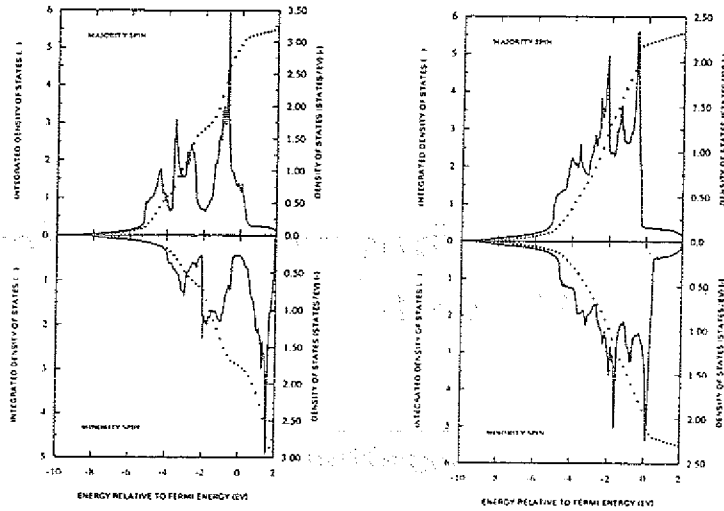


Abbildung 4.1: Zustandsdichten für ferromagnetisches Fe (links) und Ni (rechts) [14].

Gleichung (4.4) zeigt, daß $G(z)$ in der gesamten komplexen Ebene mit Ausnahme der reellen Achse, wo $G(z)$ Pole oder Verzweigungsschnitte besitzen kann, analytisch ist. Infolgedessen ist die Greensche Funktion in der komplexen Ebene relativ glatt und strukturlos. Letzteres erkennt man besonders, wenn in (4.4) für komplexe $z = \varepsilon + i\Gamma$ der Imaginärteil gebildet wird:

$$\text{Im } G(\underline{r}, \underline{r}'; z) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + \Gamma^2} \text{Im } G(\underline{r}, \underline{r}'; \varepsilon') d\varepsilon'. \quad (4.5)$$

Alle Strukturen auf der reellen Achse werden durch Faltung mit einer Lorentzverteilung der Halbwertsbreite Γ geglättet.

Für komplexe Energien wird die Ladungsdichte $n(\underline{r})$ wie folgt berechnet:

$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} G(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \oint_C G(\underline{r}, \underline{r}; z) dz. \quad (4.6)$$

Wegen der Analytizität von G in der komplexen Ebene kann der Integrationsweg C bei gleichem Anfangs- und Endpunkt beliebig deformiert werden. Koenig [21], Dreyssé und Riedinger [22] wählen als Integrationsweg einen Viertelkreis mit unendlichem Radius von $-\infty$ nach $E_F + i\infty$ und eine Halbgerade von $E_F + i\infty$ nach E_F . Weil die Greensche Funktion in großem Abstand von der reellen Achse verschwindet, liefert das Integral über den Viertelkreis i.a. keinen Beitrag; die Integration über die Halbgerade kann nach Transformation auf ein endliches Intervall numerisch berechnet werden. Zeller *et al.* [23] stellen jedoch bei Anwendung des KKR-Formalismus fest, daß die tiefliegenden Core-Zustände Oszillationen verursachen. Diese rühren daher, daß die Greensche Funktion auch in großen Abständen von der reellen Achse infolge der Rumpfstände eine komplizierte Energieabhängigkeit zeigt. Sie wählen daher einen endlichen Integrationsweg mit einer Energie E_B

unterhalb des Valenzbandes als unterer und der Fermi-Energie als oberer Integrationsgrenze. Dadurch wird nur der Valenzanteil der Ladungsdichte $n_v(r)$ erfaßt, während die Core-Ladungsdichte $n_c(r)$ –wie üblich– aus atomaren Rechnungen getrennt bestimmt wird.

Die Wahl des Integrationsweges muß einen Kompromiß zwischen einem möglichst kurzen und einem möglichst weit von der reellen Achse entfernten Weg darstellen. Als nützlich hat sich hierbei eine Halbellipse erwiesen, bei der das Verhältnis von imaginärem zu reellem Halbdurchmesser 1 zu 4 beträgt. Da die Greensche Funk-

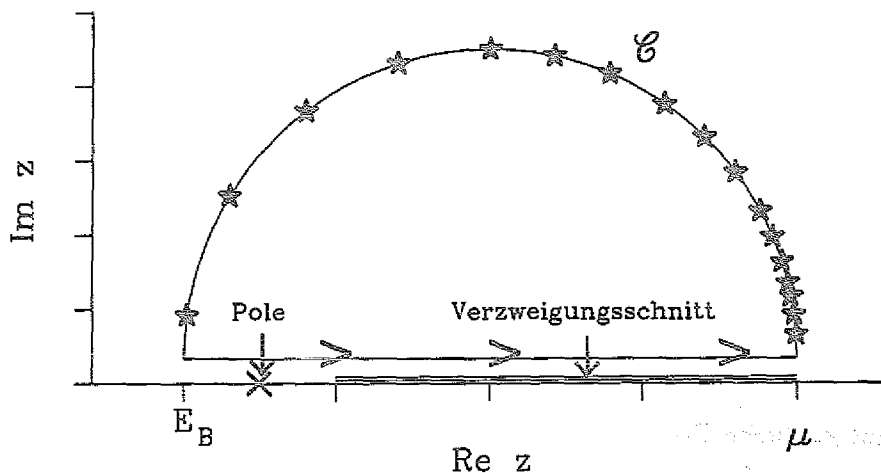


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der komplexen Konturintegration.

tion nahe E_B und fern von der reellen Achse kaum Struktur besitzt, reichen dort für eine genaue Energieintegration relativ wenige Stützstellen aus. In der Nähe der Fermi-Energie muß jedoch das Energienetz immer dichter werden, um das nichtanalytische Verhalten der Greenschen Funktion auf der reellen Achse aufzulösen. Von den typischerweise 30 Stützstellen befindet sich ein Drittel im Bereich von E_F . Die komplexe Konturintegration ist in Abbildung (4.2) schematisch dargestellt.

Bei Problemen mit Translationssymmetrie muß neben der Energieintegration auch eine Integration über die Brillouinzone durchgeführt werden. In vielen Fällen, wie z.B. bei CPA-Rechnungen oder bei Rechnungen für Oberflächen und Grenzflächen, muß diese Integration numerisch Punkt für Punkt durchgeführt werden. Dadurch entsteht ein weiteres Problem, weil für Energien im Bereich der Fermi-Energie wegen der starken k - und E -Abhängigkeit der Greenschen Funktion zusätzlich sehr viele k -Punkte benötigt werden. Deshalb wäre ein Integrationsweg, der oberhalb der Fermi-Energie endet und damit Energie- und k -Punkte einspart, hilfreich. Teilweise kann dies durch Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung für endliche Temperaturen erreicht werden. Der wesentliche Vorteil besteht darin, daß die Greensche Funktion nur noch für komplexe Energien $z = \varepsilon + i\Gamma$ mit $\Gamma \geq \pi k_B T$ (k_B : Boltzmannkonstante,

T : Temperatur) berechnet werden muß, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Die Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung zielt jedoch nicht auf eine realistische Beschreibung von Temperatureffekten, wie z.B. Phononen oder Spinfluktuationen, sondern auf eine vereinfachte Berechnung der Grundzustandseigenschaften ab. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur groß genug gewählt wird, um die Numerik hinreichend zu vereinfachen, jedoch immer noch klein genug, um die Grundzustandseigenschaften gut wiederzugeben.

4.2. Ladungsdichte mit der Fermi-Dirac-Verteilung

Mittels der Fermi-Dirac-Verteilung ergibt sich die Ladungsdichte für endliche Temperaturen wie folgt:

$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} f_T(\varepsilon) G(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.7)$$

wobei

$$f_T(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)} \quad (4.8)$$

gilt. Für komplexe Energien z besitzt die Fermi-Dirac-Verteilung folgende Eigenschaften:

- Sie hat einfache Polstellen bei $z_n = \mu + i\pi k_B T(2n - 1)$ mit $n \in \mathbb{N}$. Diese Pole sind in der Literatur auch unter dem Namen "Matsubara-Pole" bzw. "-Frequenzen" bekannt.
- Ansonsten ist sie analytisch.
- Sie ist periodisch mit der Periode $2i\pi k_B T$:
 $f_T(z) = f_T(z + 2i\pi k_B T n)$.
 Insbesondere hat sie auf den Geraden im Abstand $2i\pi k_B T n$ von der reellen Achse den gleichen Wert wie auf der reellen Achse.

Bei einer Ersetzung des reellen Integrationsweges durch ein Konturintegral, wie in Abbildung (4.3) angedeutet ist, resultieren die wichtigsten Beiträge aus den Residuen bei $\mu + i\pi k_B T(2n - 1)$, weil die Integration über die unendliche Halbellipse wegen des exponentiellen Abfalls von G keinen Beitrag leistet. Die Ladungsdichte $n(\underline{r})$ ist folglich als Summe über die an den Polen auszuwertende Greensche Funktion gegeben:

$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[2i\pi k_B T \sum_{n=1}^{+\infty} G(\underline{r}, \underline{r}; \mu + i\pi k_B T(2n - 1)) \right]. \quad (4.9)$$

Damit wird G nur für komplexe Energien mit endlichem Imaginärteil ($\geq \pi k_B T$) benötigt, d.h. für $\mu + i\pi k_B T, \mu + i3\pi k_B T, \mu + i5\pi k_B T, \dots$, so daß nur vergleichsweise wenige Stützpunkte in der Nähe der Fermi-Energie benötigt werden.

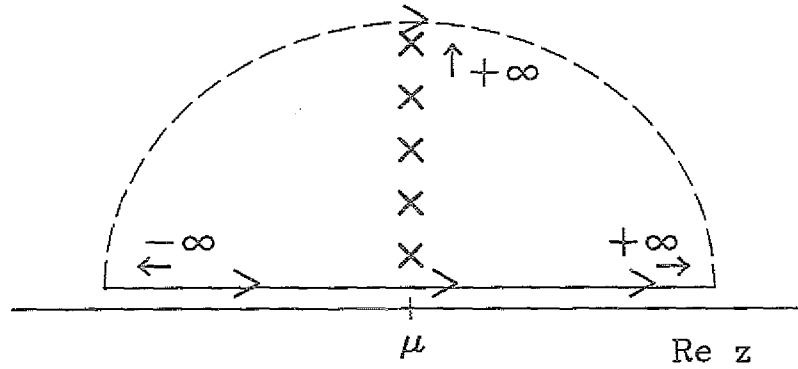


Abbildung 4.3: Konturintegration mit Residuen.

Analog zu dem von Zeller *et al.* für KKR-Rechnungen vorgeschlagenen Konturverlauf [23] wählen wir auch hier einen praktischeren Integrationsweg, der nur N Polstellen einschließt (siehe Abbildung (4.4)). Der Residuensatz liefert:

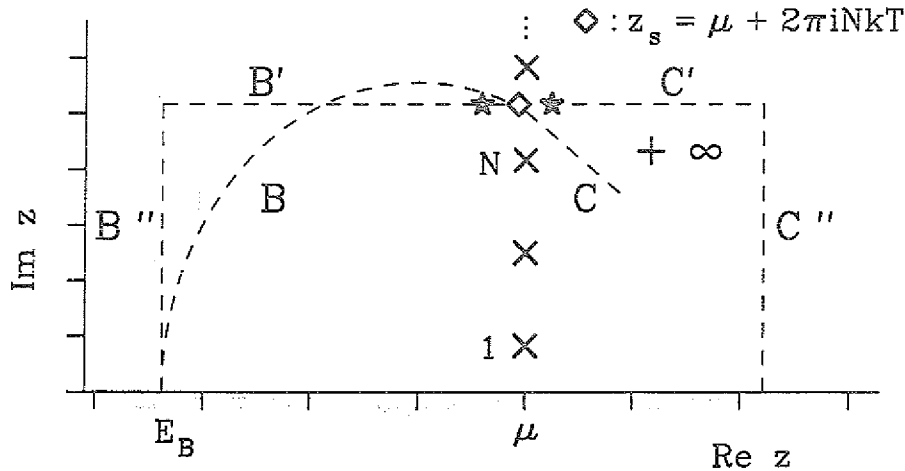
$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} G(\underline{r}, \underline{r}; \varepsilon) f_T(\varepsilon) d\varepsilon &= \\
 &= \int_B G(\underline{r}, \underline{r}; z) f_T(z) dz + \int_C G(\underline{r}, \underline{r}; z) f_T(z) dz + 2\pi i \sum_{i=1}^N \text{Res}[G(\underline{r}, \underline{r}; z_i) f_T(z_i)] \\
 &= \int_B G(\underline{r}, \underline{r}; z) dz + \int_{B'+C'} G(\underline{r}, \underline{r}; z) \mathcal{F}(z) dz + \int_{B''+C''} G(\underline{r}, \underline{r}; z) \mathcal{F}(z) dz \\
 &\quad + 2\pi i \sum_{i=1}^N \text{Res}[G(\underline{r}, \underline{r}; z_i) f_T(z_i)] \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

mit

$$\mathcal{F}(z) = \begin{cases} f_T(z) - 1 & \text{für } \text{Re } z \leq \mu \\ f_T(z) & \text{für } \text{Re } z > \mu \end{cases} \quad (4.11)$$

Die Residuen ergeben sich zu $\text{Res}_n[G(\underline{r}, \underline{r}; z) f_T(z)] = -k_B T G(z_n)$. Das Integral $\int_{B'+C'} G(\underline{r}, \underline{r}; z) \mathcal{F}(z) dz$ kann mit Hilfe einer Sommerfeld-Entwicklung um den Punkt $z_s = \mu + 2\pi i N k_B T$ (siehe Abbildung (4.4)) bzw. $\text{Re}(z_s) = \mu$ entwickelt werden [24]. Dies ist möglich, da $\mathcal{F}(z)$ nur innerhalb des Intervalls $\text{Re}(z) \in [\mu - k_B T, \mu + k_B T]$ merklich von Null verschieden ist und in diesem Bereich fern von der reellen Achse die Greensche Funktion hinreichend langsam veränderlich ist. Betrachtet man $\mathcal{F}(z)$ entlang $z = \varepsilon + i \text{Im}(z_s)$ mit $\varepsilon \in [\mu - k_B T, \mu + k_B T]$, so liefert die Sommerfeld-Entwicklung:

$$\int_{B'+C'} G(\underline{r}, \underline{r}; z) \mathcal{F}(z) dz = G'(z = \mu + i \text{Im } z_s) \int_{E_B}^{+\infty} (z - \mu) \mathcal{F}(z) dz. \quad (4.12)$$

Abbildung 4.4: Wahl des Integrationsweges für $T \neq 0$.

Das Integral $\int (z - \mu) \mathcal{F}(z) dz$ ist elementar integrierbar:

$$\int_{E_B}^{+\infty} (z - \mu) \mathcal{F}(z) dz \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} (z - \mu) \mathcal{F}(z) dz = \frac{(\pi k_B T)^2}{6}. \quad (4.13)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Integrale über B'' und C'' wegen des verschwindenden Beitrags von $\mathcal{F}(z)$ in diesen Bereichen vernachlässigbar sind. Insgesamt ergibt sich:

$$n(\underline{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\int_{E_B}^{z_s} G(\underline{r}, \underline{r}; z) dz + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G'(z_s) + 2\pi i k_B T \sum_{i=1}^N G(\underline{r}, \underline{r}; z_i) \right]. \quad (4.14)$$

Die Ableitung der Greenschen Funktion wird mit Hilfe von zwei zusätzlichen Stützstellen bei $z_{1,2} = z_s \pm \pi k_B T$ berechnet. Wegen der geringen Struktur der Greenschen Funktion in ausreichendem Abstand von der reellen Achse ist dies unproblematisch. Für unsere Zwecke verbessert somit die Einführung der Fermi-Dirac-Verteilung den bisherigen Konturverlauf für $T = 0$.

Bis zu dieser Stelle ist jedoch ungeklärt, wieviele $\underline{k}$ -Punkte für einen gegebenen komplexen Energiewert benötigt werden, wieviele Pole und welche Temperatur gewählt werden müssen, um eine möglichst hohe numerische Genauigkeit zu erzielen. Bevor Testergebnisse, die zur Klärung dieser Fragen beitragen, vorgestellt werden, wird zunächst die durch die Fermi-Dirac-Verteilung hervorgetretene Modifikation der Gesamtenergieberechnung diskutiert.

4.3. Gesamtenergie mit der Fermi-Dirac-Verteilung

Im Fall endlicher Temperaturen T ist das großkanonische Energiefunktional wie folgt definiert²:

$$\Omega_{T,\mu}\{n(\underline{r})\} = \tilde{E}\{n(\underline{r})\} - T S \quad (4.15)$$

mit

$$\tilde{E}\{n\} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_T(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) n(\varepsilon) d\varepsilon + \mu N + E_{dc}. \quad (4.16)$$

Die Dichte ist gegeben durch

$$n(\underline{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\underline{r})|^2. \quad (4.17)$$

In thermodynamischem Sinne sind T und μ die natürlichen Variablen des Potentials Ω . Die Entropie S für nicht wechselwirkende Fermionen lautet [24]:

$$S = -k_B \sum_{i=0}^{+\infty} \{f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)\}. \quad (4.18)$$

f_i ist die Fermi-Dirac-Verteilung für diskrete Energien $\varepsilon \equiv \varepsilon_i$. Für kontinuierliche Energiespektren lautet (4.15):

$$\begin{aligned} \Omega_{T,\mu}\{n(\underline{r})\} &= \int f_T(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) n(\varepsilon) d\varepsilon + \mu N + E_{dc} \\ &+ k_B T \int [f_T(\varepsilon) \ln f_T(\varepsilon) + (1 - f_T(\varepsilon)) \ln (1 - f_T(\varepsilon))] n(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Nach partieller Integration des ersten Terms auf der rechten Seite von (4.19) erhält man:

$$\begin{aligned} \Omega_{T,\mu}\{n(\underline{r})\} &= - \int f_T(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon - \int (\varepsilon - \mu) N(\varepsilon) f_T'(\varepsilon) d\varepsilon \\ &+ k_B T \int [f_T \ln f_T + (1 - f_T) \ln (1 - f_T)] n(\varepsilon) d\varepsilon \\ &+ \mu N + E_{dc}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Der Term $-TS$ hebt sich mit dem Term $-\int (\varepsilon - \mu) N f_T' d\varepsilon$ auf. Dies zeigt sich, wenn $-TS$ partiell integriert wird:

$$\begin{aligned} -TS &= k_B T \int [f_T \ln f_T + (1 - f_T) \ln (1 - f_T)] n(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= -k_B T \int [\ln (1 - f_T) - \ln f_T] N(\varepsilon) f_T' d\varepsilon \\ &= \int (\varepsilon - \mu) N(\varepsilon) f_T' d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4.21)$$

In (4.20) folgt für das Energiefunktional:

$$\Omega_{T,\mu}\{n(\underline{r})\} = - \int_{-\infty}^{+\infty} f_T(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon + \mu N + E_{dc}. \quad (4.22)$$

²Das Funktional $\tilde{E}\{n(\underline{r})\}$ wird in Kapitel 2 Abschnitt 5 definiert.

Der Term $-\int f_T(\varepsilon)N(\varepsilon)d\varepsilon$ wird in analoger Weise zur Ladungsdichte durch eine Konturintegration in der komplexen Ebene berechnet. Änderungen der integrierten Zustandsdichte $\Delta N(\varepsilon)$ bezüglich des Wirtskristalls können mit Hilfe der Lloydschen Formel [25] analytisch bestimmt werden. Die unendliche Ausdehnung der Störung der Wellenfunktionen im Kristall wird dabei exakt berücksichtigt, ohne eine Ortsintegration explizit ausführen zu müssen. Um letzteres zu verdeutlichen, soll die Änderung der integrierten Zustandsdichte aufgrund einer Störung des Referenzsystems kurz untersucht werden. In Operatorschreibweise lautet die Greensche Funktion G_0 des Referenzsystems mit Hamilton-Operator H_0 :

$$G_0(E) = \frac{1}{\varepsilon + i\gamma - H_0}. \quad (4.23)$$

Die Greensche Funktion des gestörten Systems ist mit G_0 über eine Dyson-Gleichung verknüpft:

$$G = G_0 + G_0 V G = G_0 + G_0 \Delta V \frac{1}{1 - G_0 \Delta V} G_0. \quad (4.24)$$

Dabei setzt sich das zugehörige Potential aus dem ungestörten Anteil V_0 und der Störung ΔV zusammen:

$$V = V_0 + \Delta V. \quad (4.25)$$

Die Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ ist durch den Imaginärteil der Spur über die Greensche Funktion gegeben:

$$n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp } G(\varepsilon). \quad (4.26)$$

Die Spurbildung entspricht einer Integration im Ortsraum über ein unendliches Volumen. Die Änderung der Zustandsdichte ist mit (4.24) gegeben durch:

$$\Delta n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Sp } G_0 \Delta V \frac{1}{1 - G_0 \Delta V} G_0 \quad (4.27)$$

und entsprechend die Änderung der integrierten Zustandsdichte:

$$\Delta N(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im Sp } \ln(1 - G_0 \Delta V). \quad (4.28)$$

Die Integration ist auf den Bereich, in dem $\Delta V \neq 0$ gilt, beschränkt. In unseren Rechnungen wird die von Drittler *et al.* [26] auf Vielfachstreuung und komplexe Energien verallgemeinerte Version der Lloydschen Formel verwendet:

$$\begin{aligned} \Delta N(\varepsilon) &= \frac{1}{\pi} \sum_{n,L} \text{Im} \ln \frac{\alpha_L^n(\varepsilon)}{\alpha_L^{0n}(\varepsilon)} \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \det \left| \delta_{nn'} \delta_{LL'} - G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon) \Delta t_{l'l'}^n(\varepsilon) \right|. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Die Einführung der α -Matrizen, die in enger Beziehung zu den Phasenverschiebungen stehen [26], garantiert das richtige analytische Verhalten für komplexe Energien,

was für die Berechnung der Einteilchenenergien E_{sp} durch eine Konturintegration wesentlich ist.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Extremaleigenschaft des großkanonischen Energiefunktionals gegenüber nicht teilchenzahlerhaltenden Dichteveränderungen $n(r)$ bei Verwendung von Verteilungsfunktionen zu diskutieren [27]. Es wird bewiesen, daß der von uns gewählte großkanonische Ansatz für das Energiefunctional (4.15), der als natürlich erscheint, nicht nur das gewünschte stationäre Verhalten garantiert, sondern dafür sogar notwendig ist. Bei expliziter Verwendung nicht ganzzahliger Besetzungszahlen f_i in Dichtefunktionalrechnungen wird gezeigt, daß ein Korrekturterm im Gesamtenergiefunctional $\tilde{E}\{n\}$ (vgl. (2.26)) berücksichtigt werden muß, um der Stationaritätsforderung zu genügen. Im Fall der Fermi-Dirac-Verteilung ist dieser Korrekturterm durch $-TS$ gegeben.

Ausgangspunkt ist das Energiefunctional

$$\tilde{E}\{n(r)\} = T_s\{n(r)\} + U\{n(r)\} + E_{xc}\{n(r)\} - \mu \left[\sum_i f_i - N \right]. \quad (4.30)$$

In der Nebenbedingung wird anstelle des Integrals $\int n(r) d^3r = N$ die Eigenschaft $\sum_i f_i = N$ verwendet. Ferner werden die Besetzungszahlen explizit in der Summe über die Einteilchenenergien ε_i berücksichtigt:

$$T_s\{n(r)\} = \sum_i f_i \varepsilon_i - \int n(r) V_{eff}(r) d^3r. \quad (4.31)$$

Eine Entwicklung des Energiefunktionals $\tilde{E}(n)$ mit $n = n_0 + \delta n$ um die exakte Dichte n_0 liefert unter Berücksichtigung der Eigenschaft nach Gleichung (2.24):

$$\tilde{E}\{n_0 + \delta n\} = \tilde{E}\{n_0\} + \sum_i \delta f_i (\varepsilon_i - \mu) + \mathcal{O}(\delta^2). \quad (4.32)$$

Außer den Summen, die von der Änderung der Besetzungszahlen abhängen, verschwinden alle Terme erster Ordnung. Für $\delta f_i \neq 0$ leisten diese Terme nicht verschwindende Beiträge. Um ein stationäres Variationsfunctional $\Delta E\{n_0\}$ zu erhalten, muß folglich ein Ausdruck $\Delta E\{n\}$ der Form

$$\Delta E\{n_0 + \delta n\} = \Delta E\{n_0\} - \sum_i \delta f_i (\varepsilon_i - \mu) + \mathcal{O}(\delta^2) \quad (4.33)$$

addiert werden. Der Korrekturterm hängt natürlich von der Gestalt der Besetzungszahlen ab.

Eine hinreichende Bedingung für dessen Existenz ist, daß eine Funktion mit der Eigenschaft $\mathcal{F}(f_i) = -\varepsilon_i + \mu$ existiert. In diesem Fall erhält man ΔE durch Integration von $\mathcal{F}$ bezüglich f_i . Für die Fermi-Dirac-Verteilung (siehe Gleichung (4.8)) kann $\mathcal{F}$ durch Auflösen nach $-\varepsilon_i + \mu$ leicht bestimmt werden:

$$\mathcal{F}(f_i) = k_B T \ln \left[\frac{f_i}{1 - f_i} \right]. \quad (4.34)$$

Wird dieser Ausdruck bezüglich f_i integriert, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta E &= k_B T \sum_i \int \left[\ln \left[\frac{f_i}{1-f_i} \right] \right] df_i \\ &= k_B T \sum_i \int [\ln f_i - \ln(1-f_i)] df_i \\ &= k_B T \sum_i [f_i \ln f_i + (1-f_i) \ln(1-f_i)] + C_0.\end{aligned}\quad (4.35)$$

Die Integrationskonstante C_0 ermöglicht eine Energieeichung. Im Fall nicht teilchenzahlerhaltender Änderungen wird C_0 gleich Null gewählt, und der Korrekturterm ΔE lautet:

$$\Delta E\{n\} = k_B T \sum_i [f_i \ln f_i + (1-f_i) \ln(1-f_i)]. \quad (4.36)$$

Dies ist gerade der Ausdruck $-TS$. D.h., der natürlich erscheinende, großkanonische Ansatz in (4.15) garantiert nicht nur die gewünschten Extremaleigenschaften des Energiefunktional, sondern ist bei Verwendung der Fermi-Dirac-Verteilung für die Stationarität sogar erforderlich. Auch für andere Verteilungsfunktionen bleibt die Extremaleigenschaft erhalten, jedoch besitzt die zugehörige Entropie eine andere Gestalt.

Für beliebige $f(\varepsilon)$ gilt allgemein:

$$\Delta E = \sum_i \int^{f_i} \mathcal{F}(f) df = \sum_i \Phi(f_i) = \int n(\varepsilon) \Phi\{f(\varepsilon)\} d\varepsilon. \quad (4.37)$$

Mit partieller Integration folgt aus (4.37):

$$\Delta E = - \int \frac{\partial \Phi}{\partial f} N(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon = - \int (\varepsilon - \mu) N(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.38)$$

Dabei wurde verwendet, daß $\mathcal{F}(f) = \frac{\partial \Phi}{\partial f} = (\varepsilon - \mu)$ gilt. D.h., der Term $\int (\varepsilon - \mu) N(\varepsilon) f'(\varepsilon) d\varepsilon$ hebt sich für beliebige Verteilungsfunktionen $f(\varepsilon)$ auf.

4.4. Testrechnungen

4.4.1. $\underline{k}$ - Konvergenz für Aluminium

In diesem Abschnitt soll die numerische Bedeutung komplexer Energien $z = \varepsilon + i\Gamma$ für $\underline{k}$ -abhängige Größen in einem einfachen Bild veranschaulicht werden.

Die Zustandsdichte, die für reelle Energien definiert ist, ergibt sich als Summe über alle Energien an den diskreten $\underline{k}$ -Punkten:

$$n(\varepsilon) = \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon(k_{\alpha})). \quad (4.39)$$

Ausgehend von der Greenschen Funktion $G(z)$

$$G(z) = \int \frac{1}{z - \varepsilon} \text{Im } G(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.40)$$

kann in Analogie zu $n(\varepsilon)$ eine Größe $n(z)$ für komplexe Energien definiert werden:

$$n(z) \propto \text{Im } G(z) = \int \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + \Gamma^2} \text{Im } G(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.41)$$

D.h., im Fall komplexer Energien werden die δ -förmigen Peaks lorentzartig mit der Breite Γ verbreitert (siehe Abbildung (4.5)). Um eine möglichst glatte Zustands-

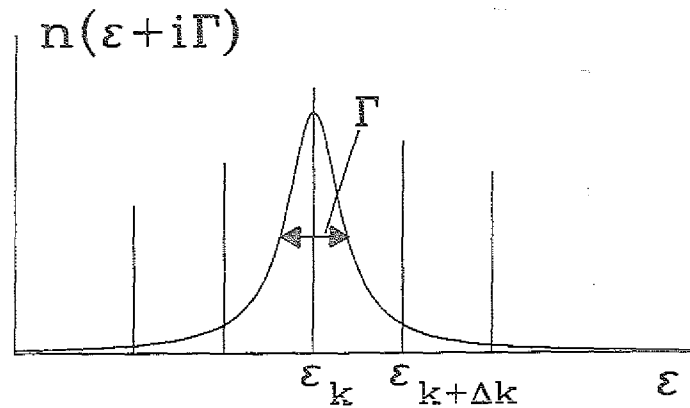


Abbildung 4.5: Lorentzartige Verbreiterung der deltaförmigen Peaks. Der Imaginärteil Γ wird als konstant angenommen.

dichte für komplexe Energien $z = E + i\Gamma$ zu erhalten, muß für das $\underline{k}$ -Netz folgendes Kriterium erfüllt werden, damit sich die Lorentz-Funktionen benachbarter Energiewerte hinreichend überlappen:

$$\begin{aligned} \Gamma > \Delta E = \frac{\partial E}{\partial k} \Delta k &= \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\pi}{a} \frac{1}{N_k} \quad \text{in 1 Dimension} \\ &= \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\pi}{a} \left(\frac{1}{N_k} \right)^{1/3} \quad \text{in 3 Dimensionen.} \end{aligned} \quad (4.42)$$

Dabei ist a die Gitterkonstante, und N_k gibt die Anzahl der $\underline{k}$ -Punkte an. Aus der Ungleichung (4.42) kann die Anzahl der $\underline{k}$ -Punkte, die für eine glatte Zustandsdichte mindestens benötigt wird, wie folgt abgeschätzt werden:

$$N_k > \left(\frac{\pi}{a} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{1}{\Gamma} \right)^3 \quad (4.43)$$

Aus Beziehung (4.43) folgt, daß N_k sehr stark von dem Imaginärteil Γ abhängt. Ferner können Zustandsdichten, die aus flachen d -Bändern resultieren, i.a. leichter berechnet werden als sp -artige Zustandsdichten.

Die folgenden Testergebnisse für einen idealen Aluminiumkristall, die aus [28] stammen, verschaffen einen quantitativen Eindruck darüber, wieviele k -Punkte für eine gegebene komplexe Energie benötigt werden. Die relative Abweichung der Zustandsdichte $\Delta n(z)/n_0(z)$ vom exakten Wert $n_0(z)$ ist in Abbildung (4.6) nach [28] für eine Temperatur von $k_B T = 0.003 Ry$ und 9 Pole in Abhängigkeit von der Anzahl der k -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone abgebildet. Die Pole befinden sich bei $z_n = E_F + i \cdot n \cdot 0.13 eV$, wobei n von 1 bis 9 läuft. Es wird deutlich, daß

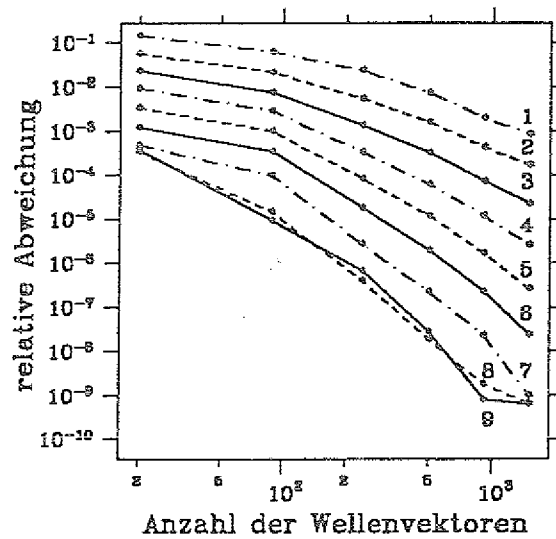


Abbildung 4.6: Relative Abweichung der Zustandsdichte $\Delta n(z)/n_0(z)$ von Al in Abhängigkeit vom Energiepunkt und der Anzahl der k -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone nach [28].

für die Pole in der Nähe der Fermi-Energie eine hohe und für die Pole in größerer Entfernung von der reellen Achse eine vergleichsweise niedrige k -Punkt-Zahl benötigt wird. Während beim ersten Pol, der sich im Abstand von $0.13 eV$ von der reellen Achse befindet, für eine relative Genauigkeit $\Delta n(z)/n_0(z)$ von 10^{-3} ca. 1000 k -Punkte benötigt werden, verringert sich für den fünften Pol (Abstand $0.65 eV$) die Anzahl der benötigten k -Punkte um einen Faktor 10 auf ca. 100. Für den neunten Pol werden für die gleiche relative Genauigkeit nur noch 10 Punkte benötigt.

4.4.2. Testrechnungen für die Ag(001)-Oberfläche

Um die Anwendbarkeit der Fermi-Dirac-Verteilung auf Oberflächenrechnungen zu überprüfen, wurden Testrechnungen für die Ag(001)-Oberfläche für fünf verschiedene Temperaturen durchgeführt. Die Greenschen Funktionen, die zugehörigen Potentiale und Ladungsdichten wurden für alle Temperaturen selbstkonsistent berechnet. Auf unserer Kontur wurden 36 Energiepunkte gewählt, davon 28+3 Stützstellen auf der Halbellipse und 5 Matsubara-Pole oberhalb der Fermi-Energie. Für die drei

T in [K]	235	470	940	1880	2820
$k_B T$ in [eV]	0.06	0.13	0.25	0.51	0.76
Ag	46.74255	46.74246	46.74236	46.74194	46.74128
Vc^1	0.26208	0.26209	0.26216	0.26245	0.26290
Vc^2	0.00407	0.00408	0.00409	0.00414	0.00423

Tabelle 4.1: Lokale Ladungen innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel für ein Ag-Oberflächenatom und die darüber liegenden Vakuumpositionen Vc^1 und Vc^2 als Funktion der Temperatur.

Pole mit dem größten Abstand von der reellen Achse wurden 120 und für die der reellen Achse am nächsten gelegenen 2 Pole wurden 465 k -Punkte verwendet. Jeder Energiepunkt auf der Halbellipse wurde mit 45 k -Punkten berechnet. In Tabelle (4.1) sind die lokalen Ladungen innerhalb der Wigner-Seitz-Kugel für ein Ag-Oberflächenatom und die darüber liegenden Vakuumpositionen Vc^1 und Vc^2 als Funktion der Temperatur aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Ladungen auf Variationen der Temperatur sehr unempfindlich reagieren. Rechnungen mit Temperaturen bis zu einigen tausend K sind im Fall der Ag-Oberfläche hinreichend genau, weil die Ladungen sich nur um ca. 10^{-4} Elektronen ändern.

4.4.3. Testrechnungen für 4d-Adsorbatatome auf Ag(001)

Ferner wurden die lokalen Momente (Tabelle (4.2) und Abbildung (4.7)) und Spinpolarisationsenergien (Abbildung (4.8)), i.e. die Energiedifferenz zwischen einer paramagnetischen und einer spinpolarisierten Rechnung, für 4d-Adsorbatatome auf einer Ag(001)-Oberfläche berechnet. In unserem Cluster wurden 13 Atome, d.h. das Fremdatom und die nächsten Nachbarplätze, als gestört berücksichtigt. In Ta-

T in [K]	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
235	0.87	2.73	3.87	3.49	2.24	0.38	0.00
470	0.84	2.72	3.87	3.48	2.23	0.30	0.00
940	0.64	2.69	3.85	3.47	2.20	0.00	0.00
1880	0.00	2.56	3.77	3.40	2.17	0.00	0.00
2820	0.00	2.28	3.58	3.28	2.04	0.00	0.00

Tabelle 4.2: Lokale Momente von 4d-Adsorbatatomen auf Ag(001) für verschiedene Temperaturen.

belle (4.2) zeigt sich, daß die Momente durch die Temperatur i.a. kaum beeinflusst werden. Nur Zr am linken und Rh am rechten Rand der Reihe verlieren bei höheren Temperaturen ihre Momente. Dies liegt in der geringen Spinpolarisationsenergie

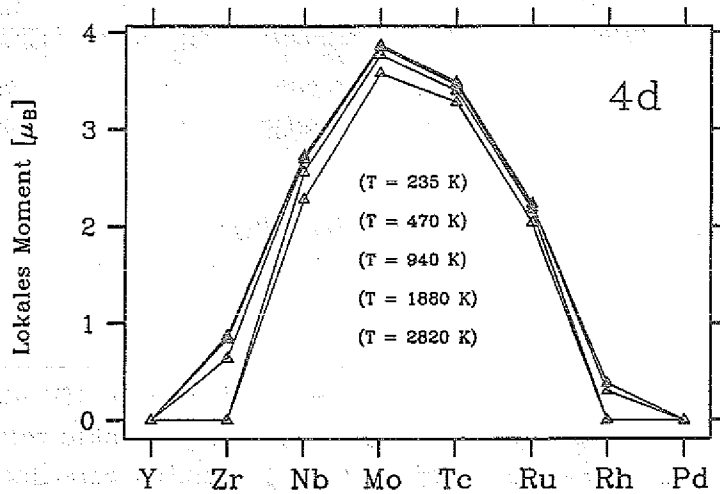


Abbildung 4.7: Lokale Momente von 4d-Adsorbatatomen auf einer Ag(001)-Oberfläche für verschiedene Temperaturen. Von oben nach unten zunehmende Temperatur.

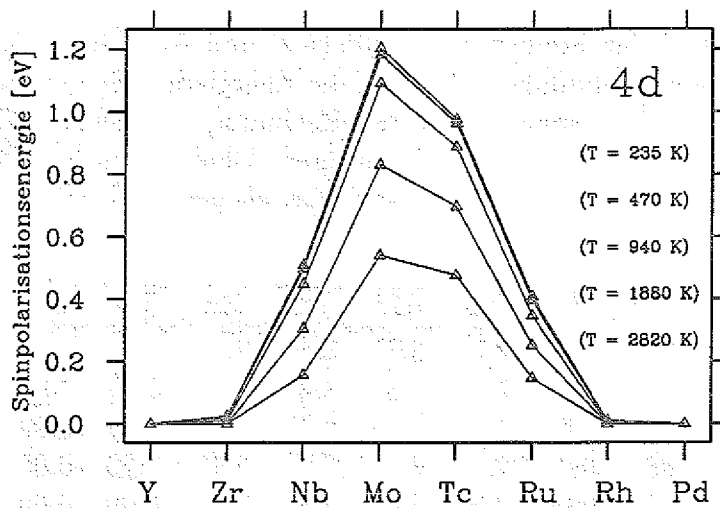


Abbildung 4.8: Spinpolarisationsenergien von 4d-Adsorbatatomen auf einer Ag(001)-Oberfläche für verschiedene Temperaturen. Von oben nach unten zunehmende Temperatur.

und damit in der geringen Stabilität dieser Momente begründet. Insbesondere Rh stellt mit einer magnetischen Energie von 0.01eV bei 235K einen sehr kritischen Fall dar. Die Ergebnisse zeigen, daß die von uns gewählte Temperatur von 470K eine ausreichende Genauigkeit liefert.

Die Spinpolarisationsenergien (Abbildung (4.8)) werden bei höheren Temperaturen stärker beeinflusst, als dies für die lokalen magnetischen Momente der Fall ist. Verglichen mit 235K und 470K gehen die magnetischen Energien ab 1880K deutlich zurück. Bei 2820K sind sie in der Mitte der Reihe (Mo, Tc) nur noch halb so groß wie für $T = 235\text{K}$.

Die sehr gute Übereinstimmung der Energien für $T = 235\text{K}$ und $T = 470\text{K}$ zeigt jedoch, daß die von uns gewählte "Standardtemperatur" (470K) auch für magnetische Energien eine ausreichende Genauigkeit gewährleistet.

Im folgenden Kapitel werden die von uns berechneten lokalen Momente von $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Punktdefekten auf Cu und Ag(001)-Oberflächen diskutiert werden.

Kapitel 5

Lokale Momente von 3d-, 4d- und 5d-Punktdefekten auf Cu(001)- und Ag(001)-Oberflächen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse unserer Rechnungen für Punktdefekte an Oberflächen vorgestellt. Um diese Resultate einzuordnen, wird ein kurzer Überblick über das Gebiet des Magnetismus' der Übergangsmetalle gegeben. Anschließend werden die Ergebnisse für 3d-Fremdatome in und auf einer Cu(001)-Oberfläche und für Punktdefekte der 4d- und 5d-Reihe in und auf Ag(001) und Cu(001) diskutiert.

Für die Übergangsmetalle ist der Magnetismus in drei Dimensionen auf die Elemente Cr, Mn, Fe, Co und Ni der 3d-Reihe beschränkt. Im allgemeinen sind Co und Ni ferromagnetisch, Cr antiferromagnetisch, während Mn und Fe in Abhängigkeit von ihrer Kristallstruktur ferromagnetisch oder antiferromagnetisch ordnen. Die anderen Metalle der 3d-Reihe (Sc, Ti, V) und alle 4d- und 5d-Metalle sind nicht magnetisch. Bei den 4d-Metallen wurde die Möglichkeit für Ferromagnetismus von Gunnarsson [31] und Janak [32] auf der Grundlage des Stoner-Modells für Ferromagnetismus¹ untersucht. Sie konnten zeigen, daß mit einem intraatomaren Austauschintegral I_{4d} von ca. 47.8 mRy und einer lokalen Zustandsdichte n_{loc} an der Fermi-Energie (E_F), die von 4.35 (*Zuständen/Spin/Ry*) im Fall von Mo bis zu 15.64 (*Zuständen/Spin/Ry*) für Pd variiert, das Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus $I \cdot n_{loc}(E_F) > 1$ von keinem 4d-Metall erfüllt wird. Dies wurde auch durch ab-initio-Bandstrukturrechnungen von Moruzzi und Marcus [48], die keine magnetischen Lösungen für die 4d-Metalle im Gleichgewicht fanden, bestätigt.

Aufgrund der zunehmenden Delokalisierung der Elektronen von der 3d-, 4d- zur 5d-Reihe wird das d-Band verbreitert und die Zustandsdichte an der Fermi-Energie erniedrigt: $n_{3d}(E_F) > n_{4d}(E_F) > n_{5d}(E_F)$. Zusammen mit einem leicht abnehmenden Austauschintegral $I_{3d} > I_{4d} > I_{5d}$ schwindet für die Metalle der 5d-Reihe die Möglichkeit des Magnetismus' gänzlich.

Magnetismus an Oberflächen ist a priori nicht auf jene Elemente beschränkt, die in drei Dimensionen magnetisch sind. Aufgrund der geringeren Koordinationszahl an Oberflächen nimmt die Breite des d-Bandes beträchtlich ab. Dadurch sollte eine magnetische Instabilität für eine größere Vielfalt von Übergangsmetal-

¹Dieses Modell wird im Anhang B vorgestellt. Es wird insbesondere bei der Diskussion der Zustandsdichten in Abschnitt 5.2 herangezogen.

len möglich sein. Ferner sollten die reduzierte Symmetrie, sich möglicherweise ausbildende Oberflächenzustände und Bandstruktureffekte in zwei Dimensionen, die im wesentlichen durch phasen- und kristallstruktur-abhängige Interferenzen von elektronischen Zuständen verursacht werden, bisher unbekannte Phänomene hervorrufen. Eine technische Anwendung neuer magnetischer Systeme, wie z.B. die Herstellung neuer magnetischer Speichermaterialien, setzt neben der technischen Realisierung auch ein Verständnis der dabei auftretenden vielfältigen Phänomene voraus. Der Theorie kommt dabei neben der Erklärung der physikalischen Effekte und der Bestätigung zahlreicher Experimente auch die Aufgabe zu, neue magnetische Materialien vorherzusagen.

In den vergangenen Jahren ist z.B. aufgrund theoretischer und technologischer Fortschritte das Interesse an ultradünnen magnetischen Filmen und Vielschichtsystemen stark gewachsen. Im allgemeinen zeigt sich, daß die Momente magnetischer Monolagen und die Oberflächenmomente der Ferromagnete wegen der geringeren Koordinationszahl stark erhöht sind [49, 51, 52]. Sogar magnetische Monolagen der 4d- und 5d-Elemente wurden vorausgesagt [53, 54, 55]. Für eine Ru-Monolage auf Ag(001) wurde ein Moment von $1.7 \mu_B$ und für eine Rh-Monolage ein Moment von $1.1 \mu_B$ berechnet. Nach Blügel sollte eine Ir-Monolage auf Ag(001) ein Moment von $0.9 \mu_B$ besitzen [54].

In den letzten Jahren wurde auch verstärkt der Magnetismus kleiner Cluster untersucht. In Abhängigkeit von Geometrie und Clustergröße ergibt sich ein sehr unterschiedliches Verhalten. Reddy *et al.* [68] untersuchen die Elektronenstruktur von Pd-, Rh- und Ru-Clustern, die aus 13 Atomen bestehen. In allen Fällen erhalten sie magnetische Momente; für Rh_{13} finden sie für den Grundzustand ein überraschend großes Moment von $21 \mu_B$, was sie auf die niedrigere Dimensionalität und die aufgrund der Clustersymmetrie größere elektronische Entartung zurückführen. Cox *et al.* [69] messen experimentell sehr große magnetische Momente für verschiedene Rh-Cluster Rh_n , wobei sie n von 12 bis 32 variieren.

In diesem Kontext stellen Fremdatome auf Oberflächen andere interessante Systeme mit z.T. überraschend großen Momenten dar. Im Vergleich zu Monolagen, die das Substrat vollständig bedecken, kann ein einzelnes Adsorbatatom als verdünnter Grenzfall aufgefaßt werden, bei dem keine Wechselwirkung innerhalb der Monolage, sondern nur die Wechselwirkung mit dem Substrat auftritt. Solche Systeme können heute durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) leicht hergestellt werden. Man benötigt nur eine hinreichend geringe Bedeckung sowie eine möglichst niedrige Substrattemperatur, damit die Diffusion der Adsorbatatome verhindert wird. Die Rastertunnelmikroskopie (STM) ermöglicht es, einzelne Atome auf Oberflächen aufzulösen und Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich kontrolliert zu verändern: Crommie *et al.* [59] untersuchen einzelne Fe-Atome auf einer Pt(111)-Oberfläche mit Hilfe von STM. Durch Messung des Tunnelstroms gegen (an die Spitze) angelegte Spannung können sie die lokale Zustandsdichte der Adatome an der Fermi-Energie vermessen. Zuvor berichteten Crommie *et al.* [60] über Messungen der LDOS von Oberflächenelektronen auf einer Cu(111)-Oberfläche, die von einem Ring aus 48 Fe-Atomen eingeschlossen wurden. Mit einer Tunnelmikroskopspitze wurden die

Fe-Atome individuell positioniert. Sie messen in der Zustandsdichte ein räumliches Muster stehender Wellen, ähnlich wie man es für ein Elektron erwartet, das in einer kreisförmigen, zweidimensionalen Box eingesperrt wird.

In unseren Rechnungen für Punktdefekte an Oberflächen möchten wir zwei wesentliche Fragen beantworten:

- Wie verhält sich das lokale Moment eines magnetischen Fremdatoms an der Oberfläche?
- Können auch Fremdatome, die im Volumen nicht magnetisch sind, an der Oberfläche magnetisch werden?

5.1. 3d-Fremdatome auf Cu(001)

In diesem Abschnitt werden unsere Ergebnisse für Fremdatome der 3d-Reihe auf einer Cu(001)-Oberfläche vorgestellt. Als Gitterkonstante r_{lat} wurde der experimentelle Wert für Cu $r_{lat} = 6.8314a_0$ (a_0 : Bohrscher Radius) verwendet. Das Potential wurde in der "Atomic Sphere Approximation" (ASA) und das Austausch- und Korrelationspotential nach Vosko, Wilk und Nusair berechnet. Die Fremdatome der 3d-Reihe wurden nichtrelativistisch berechnet, die späteren Rechnungen für die 4d- und 5d-Elemente wurden skalarrelativistisch durchgeführt. Abbildung (5.1) zeigt die lokalen Momente der 3d-Fremdatome in und auf Cu(001). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte der Fremdatome in Cu-Bulk abgebildet. Die Nomenklatur "in" Cu(001) soll im folgenden ein substitutionelles Fremdatom in der Oberflächenmonolage von Cu und "auf" Cu(001) ein Fremdatom als Adsorbatatom auf der Cu-Oberfläche bezeichnen, das einen regulären, aber sonst nicht besetzten Gitterplatz einnimmt.

Deutlich erkennbar ist die Verstärkung der Momente an der Oberfläche. Aufgrund der geringeren Koordinationszahl sind die magnetischen Momente der Adatome (Koordinationszahl vier) größer als die Momente der Fremdatome in der Oberfläche (Koordinationszahl acht) und die der Atome im Bulk (Koordinationszahl zwölf). Die Erhöhung ist besonders ausgeprägt für die Elemente Ti, Cr und V am Beginn der Reihe. Weil die d-Orbitale am Anfang der 3d-Reihe ausgedehnter sind als am Ende, reagieren diese Elemente wegen der stärkeren Hybridisierung mit den Nachbarn sensibler auf Veränderungen ihrer Umgebung. In der Mitte der Reihe nimmt das lokale Moment stets sein Maximum an, da halbgefüllte d-Schalen nach der Hundschen Regel die maximale Zahl ungepaarter Elektronen aufweisen. In Tabelle (5.1) sind die berechneten Momente aufgelistet.

Es ist interessant, unsere Resultate für die 3d-Adatome mit den entsprechenden ferromagnetischen Monolagen auf Cu(001) zu vergleichen. Die dabei auftretenden Änderungen resultieren hauptsächlich aus der d-d-Wechselwirkung innerhalb der Monolage, die für Adsorbatatome nicht vorhanden ist. In Abbildung (5.2) sind die Momente der Adatome zusammen mit den Momenten der entsprechenden ferromagnetischen Monolagen [52] abgebildet. An beiden Enden der Reihe sind die Unterschiede groß, haben aber unterschiedliche Vorzeichen. Dieses Verhalten verdeutlicht

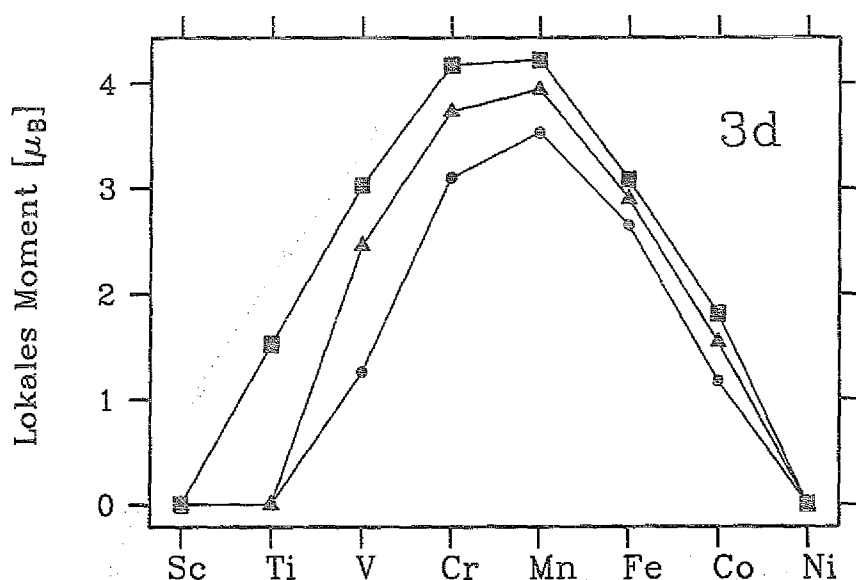


Abbildung 5.1: Lokale Momente von 3d-Atomen auf einer Cu(001)-Oberfläche. Adatome: ausgefüllte Quadrate; Atome in der Oberfläche: ausgefüllte Dreiecke; Atome in Cu-Bulk: ausgefüllte Kreise.

Lokales Moment μ_B	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ad-Atom	0.00	1.53	3.03	4.17	4.22	3.08	1.81	0.00
in-Atom	0.00	0.00	2.46	3.73	3.94	2.90	1.54	0.00
Bulk	0.00	0.00	1.26	3.10	3.53	2.65	1.17	0.00

Tabelle 5.1: Lokale Momente der 3d-Atome auf einer Cu(001)-Oberfläche.

das komplexe Wechselspiel zwischen einer reduzierten Koordinationszahl, die das Moment erhöht, der Wechselwirkung der 3d-Elektronen mit den *sp*-Elektronen des Substrats, die zu einer Reduktion des Moments führt, und der 3d-3d-Hybridisierung in der Monolage. Die Hybridisierung der 3d-Wellenfunktionen des Fremdatoms bzw. der Monolagenatome mit dem Cu-*d*-Band (siehe Abbildung (5.3)), das ca. 1.6eV unterhalb der Fermi-Energie beginnt, führt ebenfalls zu einer Reduktion der Momente. Diese Wechselwirkung wird sehr schwach, wenn z.B. Cu durch Ag ersetzt wird, weil die Ag-*d*-Bänder mit ca. 3eV unterhalb der Fermi-Energie sehr tief liegen (vgl. Abbildung (5.13)). Punktdefektrechnungen für die 3d-Elemente auf Ag wurden wegen des zu großen Unterschieds der Gitterkonstanten nicht durchgeführt, da die dadurch zu erwartenden großen Gitterrelaxationen in unseren Rechnungen nicht berücksichtigt werden können. Die Gitterkonstante von Ag ist um ca. 12%

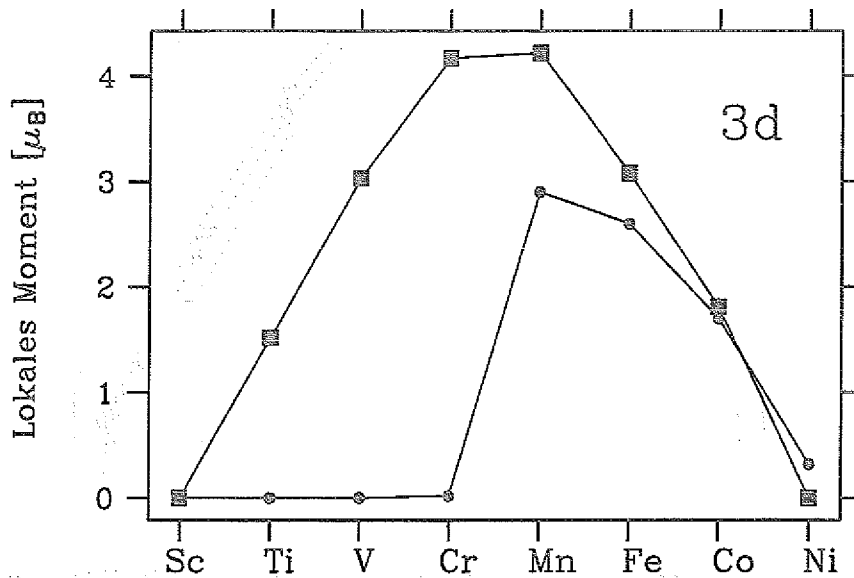


Abbildung 5.2: Lokale Momente von 3d-Adatomen und von ferromagnetischen 3d-Monolagen auf Cu(001). Adatome: ausgefüllte Quadrate; Monolagen nach [52]: ausgefüllte Kreise.

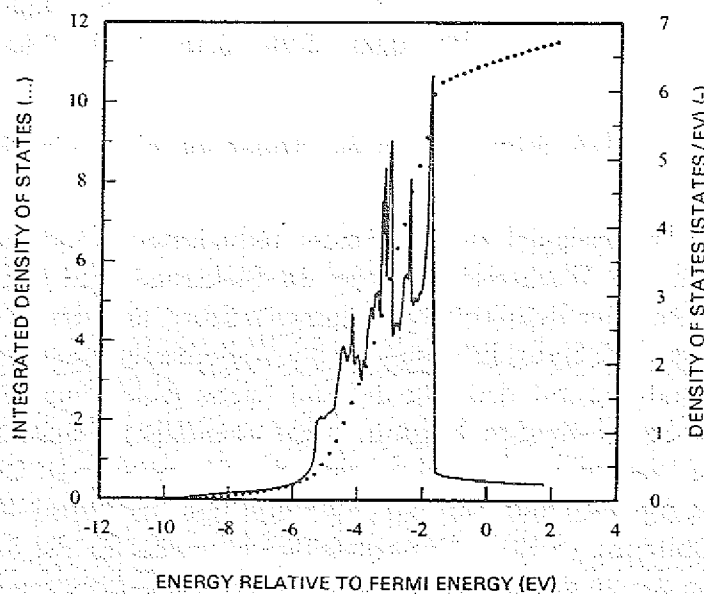


Abbildung 5.3: Zustandsdichte für Cu-Bulk nach [14].

größer als die von Cu.

Während wir für ein V-Adatom ein Moment von $3\mu_B$ und für ein Cr-Adatom sogar eins von mehr als $4\mu_B$ erhalten, ist V als Monolage unmagnetisch; die Cr-Monolage weist nur für die antiferromagnetische Konfiguration ein von Null verschiedenes Moment auf [52]. Das maximale Moment wird auch für eine Mn-Monolage in der Mitte der Reihe gefunden. Die größere Ausdehnung der $3d$ -Wellenfunktionen am Beginn der Reihe führt zu einer stärkeren $4sp-3d$ - und $3d-3d$ -Hybridisierung. Dadurch wird die lokale Zustandsdichte der $3d$ -Atome verbreitert und insbesondere der Wert n_{loc} an der Fermi-Energie reduziert. Dieser Effekt ist für die Elemente der $4d$ - und $5d$ -Reihe weit ausgeprägter und wird deshalb in Verbindung mit dem Stoner-Modell für Ferromagnetismus im folgenden Abschnitt diskutiert.

Am Ende der Reihe stellt sich ein gegensätzlicher Trend ein. Während ein Co-Adatom ein Moment von $1.81\mu_B$ und eine Co-Monolage von $1.72\mu_B$ aufweisen, ist Ni als Adatom unmagnetisch. Die Ni-Monolage verfügt hingegen über ein Moment von $0.32\mu_B$. Die Hauptursache für dieses Verhalten besteht darin, daß zum Ende die $3d$ -Wellenfunktionen viel stärker lokalisiert sind, als dies für die frühen Elemente der $3d$ -Reihe der Fall ist. Qualitativ führt die $d-d$ -Wechselwirkung zu einer Verschiebung des Magnetismus' zu höheren Valenzen. Dieser Effekt wird bei den Elementen der $4d$ - und $5d$ -Reihe noch deutlicher zu beobachten sein. Dieselben Trends werden für Fremdatom-Paare in Cu-Bulk gefunden [56]. Für das Ni-Adatom wie auch für ein Ni-Fremdatom in Cu ist die Zustandsdichte an der Fermi-Energie zu niedrig, um den Magnetismus zu ermöglichen. Der Grund hierfür liegt in der Gestalt der Zustandsdichte, die näherungsweise die Form einer Lorentzfunktion besitzt. Letztere hat typischerweise lang auslaufende "Schwänze", vor allem bei hohen Energien. Im Fall von Ni mit einem fehlenden d -Elektron bedeutet dies, daß sich das Maximum des "virtual bound state" ca. 1eV unterhalb der Fermi-Energie befindet und die Zustandsdichte bei E_F bereits zu klein ist, um das Stoner-Kriterium erfüllen zu können.

5.2. 4d- und 5d-Fremdatome auf Ag(001)

In den Abbildungen (5.4) und (5.5) sind die lokalen Momente der $4d$ - und $5d$ -Elemente in und auf Ag(001) abgebildet. In den Tabellen (5.2) und (5.3) sind die berechneten Werte aufgeführt. Als Gitterkonstante r_{lat} wurde erneut der experimentelle Wert für Ag $r_{lat} = 7.7289a_0$ verwendet.

Lokales Moment μ_B	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
ad-Atom	0.00	0.84	2.72	3.87	3.48	2.23	0.30	0.00
in-Atom	0.00	0.00	1.69	3.13	3.02	1.65	0.00	0.00

Tabelle 5.2: Lokale Momente der $4d$ -Atome auf einer Ag(001)-Oberfläche.

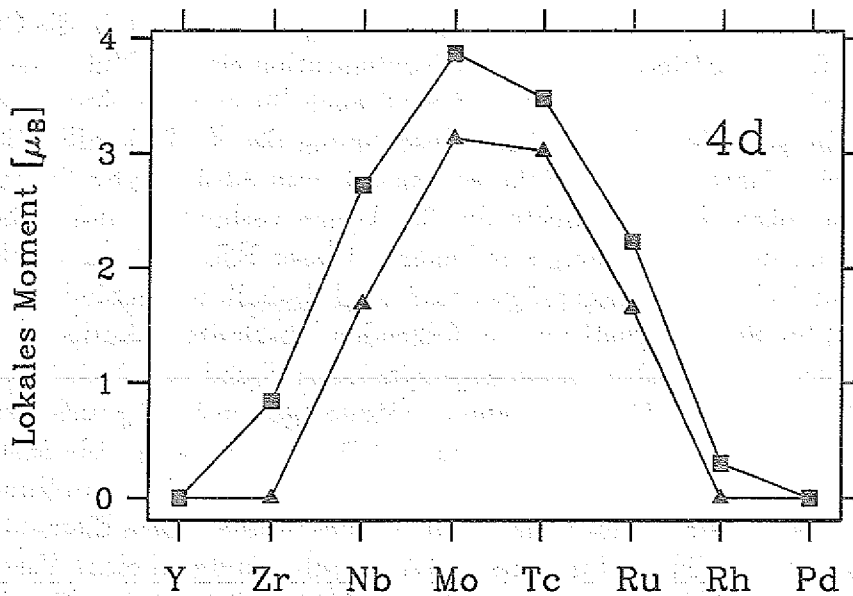


Abbildung 5.4: Lokale Momente von 4d-Atomen auf einer Ag(001)-Oberfläche. Adatome: ausgefüllte Quadrate, Atome in der Oberfläche: ausgefüllte Dreiecke.

Lokales Moment μ_B	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
ad-Atom	0.00	2.09	3.45	3.56	2.37	0.35	0.00
in-Atom	0.00	0.42	2.53	2.75	1.33	0.00	0.00

Tabelle 5.3: Lokale Momente der 5d-Atome auf einer Ag(001)-Oberfläche.

Während 4d- und 5d-Fremdatome in Ag-Bulk mit Ausnahme von Tc und Mo unmagnetisch sind [61], besitzen die meisten Elemente an der Oberfläche sehr große Momente. Für die Adatome Nb, Mo, Tc, W und Re sind sie größer als $3\mu_B$. Auch die frühen Übergangselemente (Zr, Ta) und die späten Elemente (Ru, Os) zeigen überraschend hohe Momente. Rh- und Ir-Adsorbatatome am Ende der Reihen sind schwach magnetisch.

In Ag-Bulk unterdrückt die Hybridisierung der sp -Zustände des Wirtsgitters mit den weit ausgedehnten Wellenfunktionen der 4d- und 5d-Elektronen den Magnetismus. Dadurch wird der virtuell gebundene Zustand ("virtual bound state") an der Fermi-Energie E_F soweit erniedrigt, daß das Stoner-Kriterium von den meisten Fremdatomen nicht mehr erfüllt werden kann. Ein virtuell gebundener Zustand ist im wesentlichen eine lorentzartige Verbreiterung des atomaren d -Niveaus aufgrund der Wechselwirkung der d -Wellenfunktionen des Fremdatoms mit den sp -artigen Wellenfunktionen der Wirtsgitterelektronen. In einem Jellium-Modell (einfaches

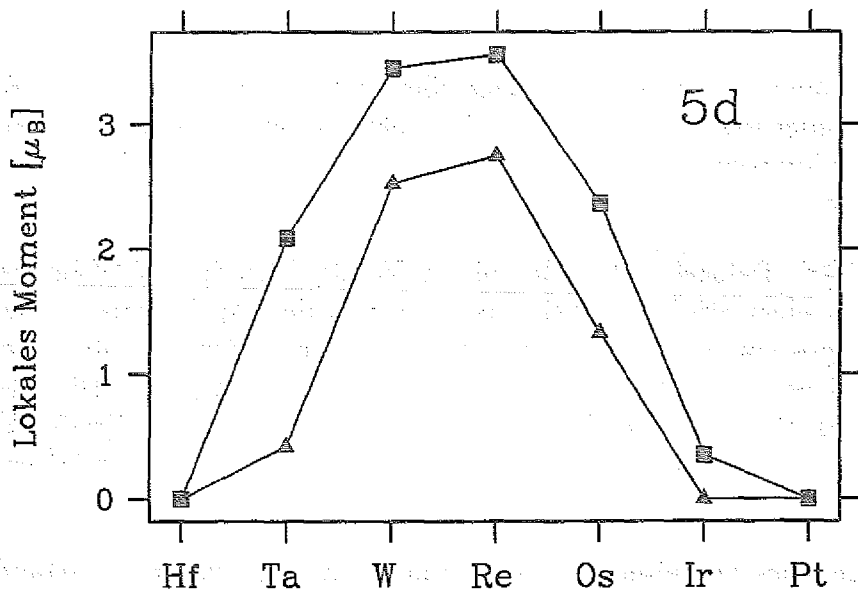


Abbildung 5.5: Lokale Momente von 5d-Atomen auf einer Ag(001)-Oberfläche. Adatome: ausgefüllte Quadrate, Atome in der Oberfläche: ausgefüllte Dreiecke.

Metall) kann gezeigt werden, daß die lokale Zustandsdichte an der Stelle des atomaren d -Niveaus lorentzartig zu einem Resonanzzustand der Breite Γ verbreitert wird. Eine für das Stoner-Kriterium ausreichend hohe lokale Zustandsdichte bei E_F wird im Bulk lediglich für Tc und Mo erhalten. Ihre Momente von $1.21\mu_B$ und $1.25\mu_B$ sind jedoch mit einer Spinpolarisationsenergie, i.e. die Energiedifferenz zwischen der paramagnetischen und der spinpolarisierten Lösung, von nur $1mRy$ nicht sehr stabil. Die Wechselwirkung des Ag- d -Bandes, das ca. $3eV$ unterhalb E_F beginnt (siehe Abbildung (5.13)) [14], mit den d -Wellenfunktionen der 4d- und 5d-Fremdatome ist hingegen relativ schwach.

In den Abbildungen (5.6) bis (5.10) sind die paramagnetischen und spinpolarisierten Zustandsdichten für die 4d- und 5d-Atome auf und in Ag(001) abgebildet. Wir beobachten folgende Trends:

- Aufgrund der geringeren Koordinationszahl an der Oberfläche ist der "virtual bound state" im Vergleich zu den Zustandsdichten in Bulk Ag [61] stark verschmälert und die lokale Zustandsdichte an der Fermi-Energie erhöht (Abbildungen (5.6), (5.7), (5.8)). Die paramagnetischen Zustandsdichten zeigen, daß das Stoner-Kriterium an der Ag(001)-Oberfläche praktisch für alle Elemente erfüllt ist.

- Die Zustandsdichte für Atome in der Oberfläche (Abbildung (5.6)) ist gegenüber der LDOS für Adatome (Abbildung (5.7)) sichtbar verbreitert. Dies ist verständlich, da Fremdatome in der ersten Lage über 8 nächste Ag-Nachbarn verfügen, während im Fall der Adatome die Zahl der nächsten Nachbarn nur halb so groß ist.
- Bewegt man sich in der Übergangsreihe nach rechts, so nimmt die Breite des d -Zustandes wegen der zunehmenden Lokalisierung der d -Elektronen deutlich ab (Abbildungen (5.6), (5.7), (5.8)), während die maximale Höhe entsprechend zunimmt.
- Die größere Delokalisierung der $5d$ - im Vergleich zu den $4d$ -Wellenfunktionen führt zu einer stärkeren Hybridisierung mit den Ag-Valenzzuständen. Dadurch wird zum einen die Höhe des virtuell gebundenen Zustands erniedrigt und andererseits dessen Breite vergrößert (Abbildung (5.8)). Die Wechselwirkung des Ag- d -Bandes, das ca. 3eV unterhalb E_F beginnt (siehe Abbildung (5.13)) [14], mit den d -Wellenfunktionen der $4d$ - und $5d$ -Fremdatome ist hingegen relativ schwach.
- Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in den spinaufgespaltenen Zustandsdichten (Abbildung (5.9) und (5.10)). Die Austauschaufspaltung des "virtual bound state" ist deutlich erkennbar. Sie ist näherungsweise durch $I \cdot M$ gegeben, wobei I das Austauschintegral und M das lokale Moment bezeichnen (siehe Anhang B). Weil die d -Zustände zum Ende der Reihe aufgefüllt werden, wird die Zustandsdichte zu niedrigeren Energien verschoben.
- In den Zustandsdichten der $5d$ -Adsorbatome ist in der Spitze des virtuell gebundenen Zustands ein kleiner "dip" erkennbar. Eine Symmetrieaufspaltung der Zustandsdichten, die durch Ausnutzung der Punktsymmetrie des Defektproblems C_{4v} in die einzelnen irreduziblen Darstellungen zerlegt wird, zeigt, daß dieser "dip" durch eine relativ große Kristallfeldaufspaltung verursacht wird. Die im Vergleich zu einem Fremdatom im Bulk² stärkere Kristallfeldaufspaltung resultiert aus der größeren Anisotropie an der Oberfläche. Aufgrund der größeren Ausdehnung der $5d$ -Wellenfunktionen ist die Aufspaltung für die $5d$ -Adsorbatome größer als für die Adatome der $4d$ -Reihe. In den Abbildungen (5.11) und (5.12) sind die symmetrieaufgespaltenen paramagnetischen und spinpolarisierten Zustandsdichten für ein W-Adsorbatom abgebildet. Die irreduziblen Darstellungen A_1 (gestrichelt), B_1 (strichpkt.), B_2 (durchgezogen) und E' (punktiert) können folgenden d -Orbitalen zugeordnet werden: A_1 : d_{z^2} , B_1 : $d_{x^2-y^2}$, B_2 : d_{xy} , E' : d_{zx} , d_{zy} . Da die Orbitale d_{zx} , d_{zy} (punktiert) und d_{z^2} (gestrichelt) aufgrund ihrer z -Abhängigkeit mit den Orbitalen des Substrats stärker hybridisieren als die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} , sind die zugehörigen Zustandsdichten stärker verbreitert.

²Im Bulk zeigen die Darstellungen E_g und T_{2g} der O_h -Gruppe praktisch keine Aufspaltung.

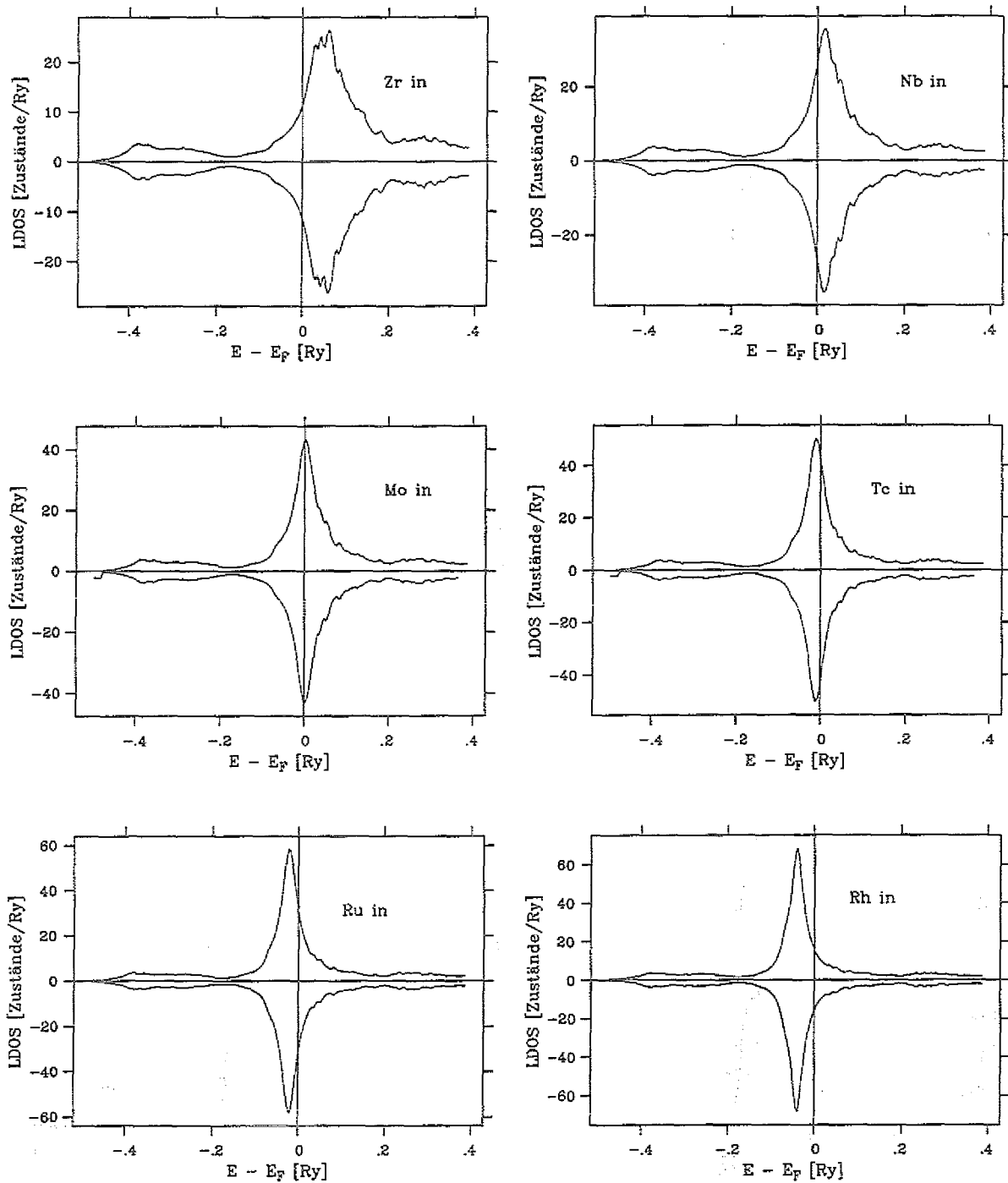


Abbildung 5.6: Paramagnetische Zustandsdichten der 4d-Atome in der Ag(001)-Oberfläche.

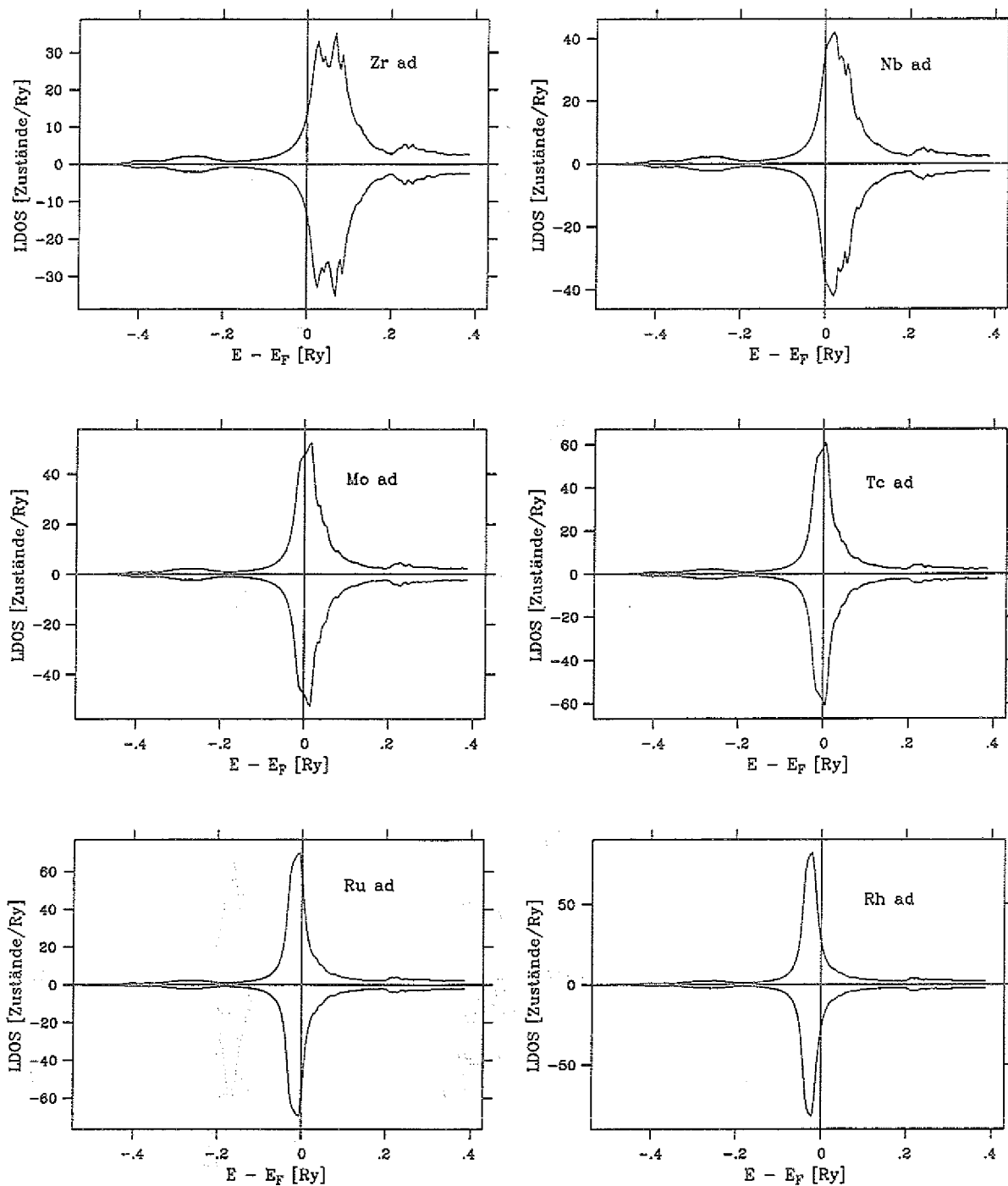


Abbildung 5.7: Paramagnetische Zustandsdichten der 4d-Adatome auf Ag(001).

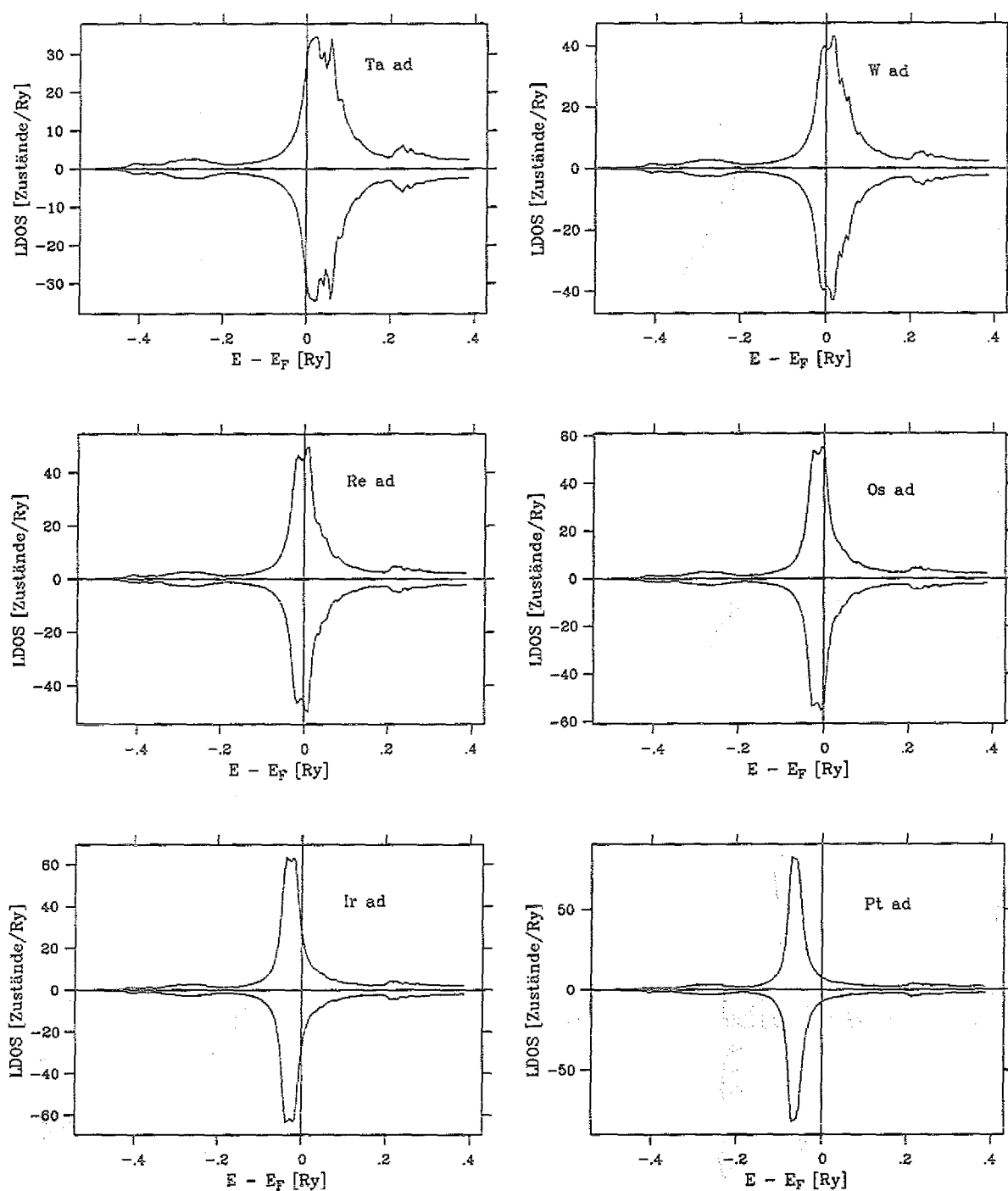


Abbildung 5.8: Paramagnetische Zustandsdichten der 5d-Adatome auf Ag(001).

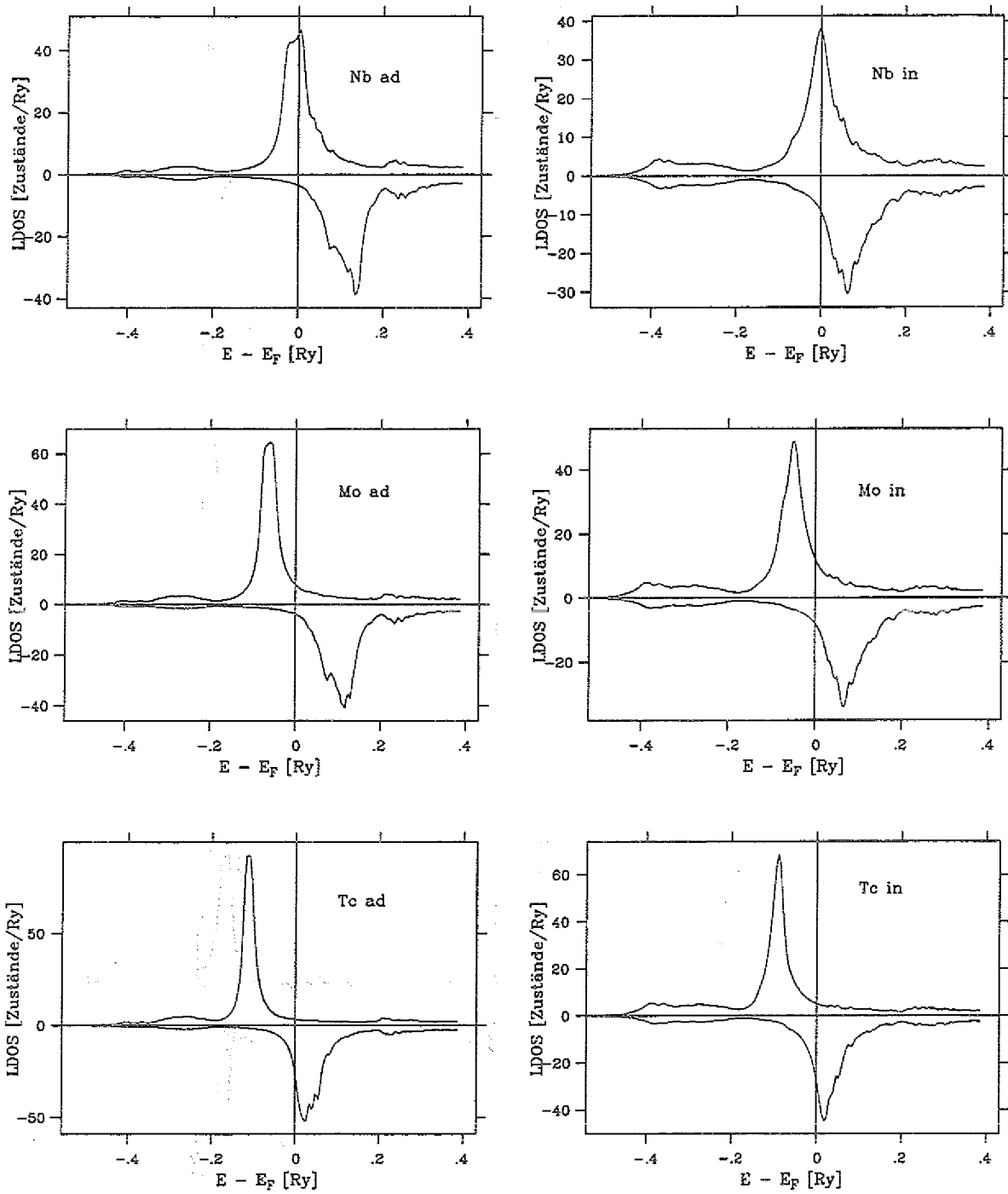


Abbildung 5.9: Spinpolarisierte Zustandsdichten für Elemente aus der Mitte der 4d-Reihe. links: ad Ag(001); rechts: in Ag(001).

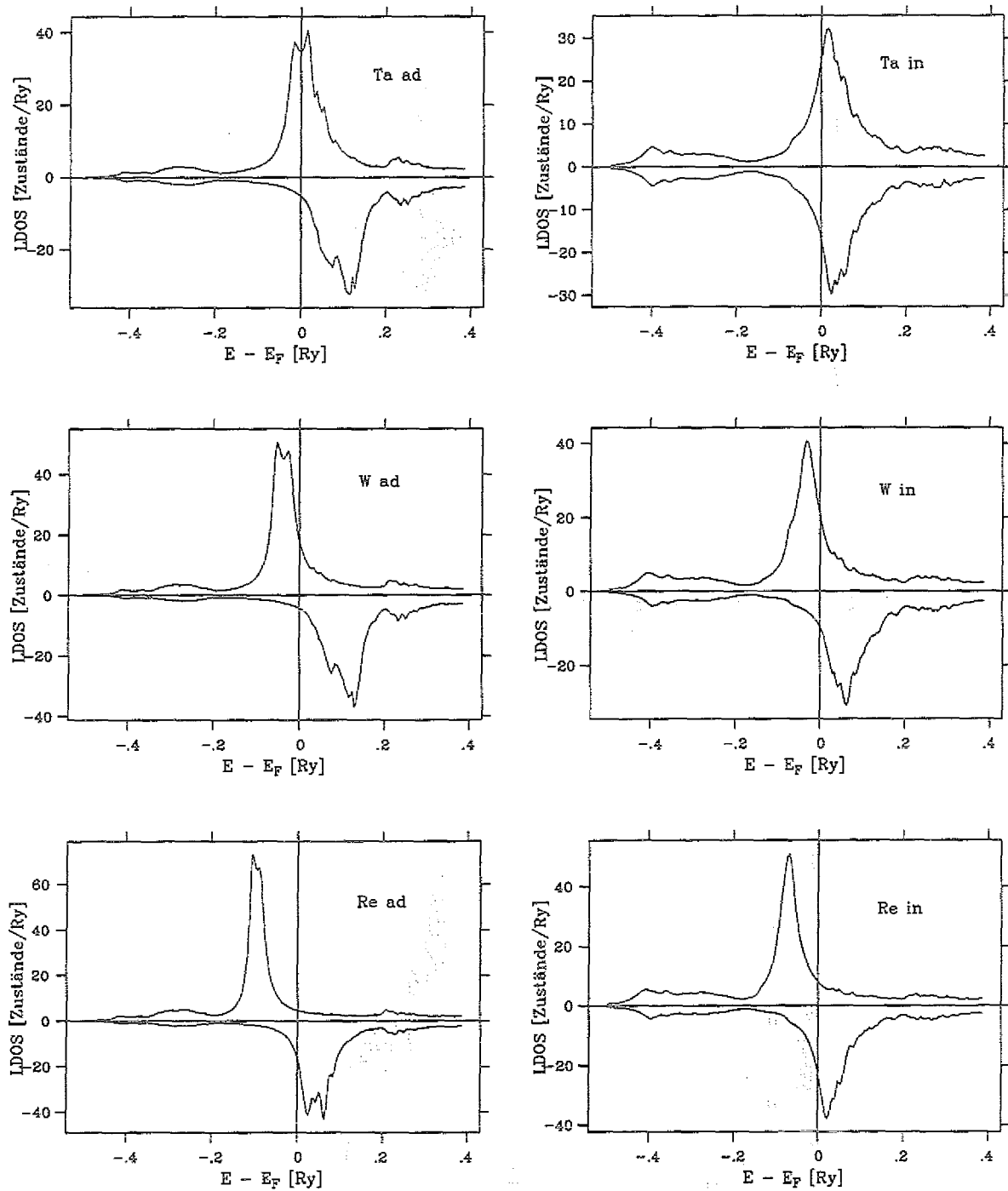


Abbildung 5.10: Spinpolarisierte Zustandsdichten für Elemente aus der Mitte der 5d-Reihe. links: ad Ag(001); rechts: in Ag(001).

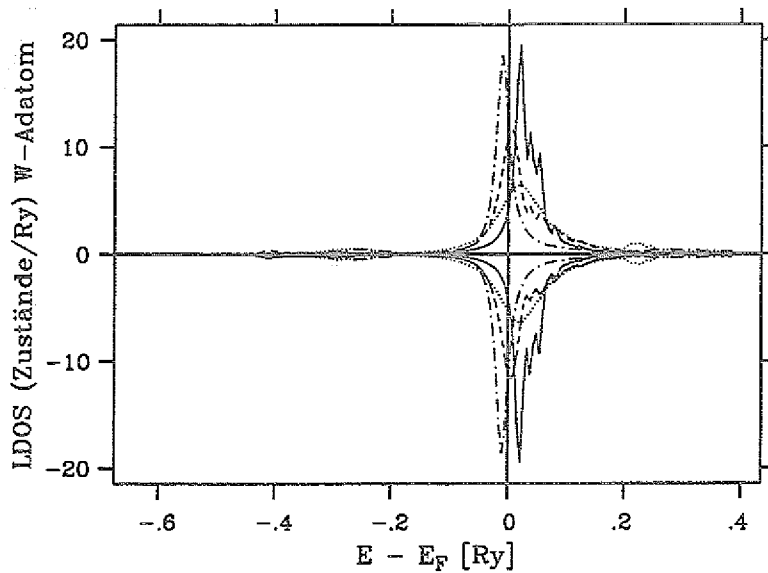


Abbildung 5.11: Symmetrieaufgespaltene, paramagnetische, lokale Zustandsdichte für ein W-Adsorbatatom auf Ag(001). strichpunktierte Linie: B₁; gestrichelte Linie: A₁; punktierte Linie: E'; durchgezogene Linie: B₂;

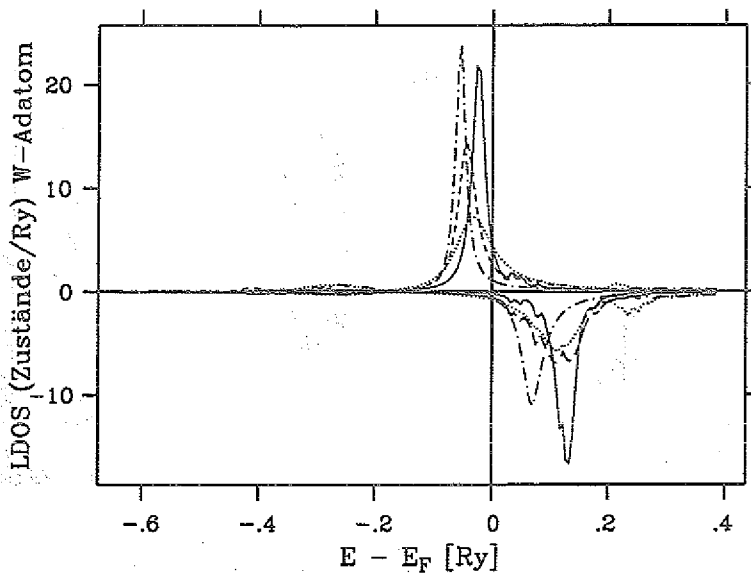


Abbildung 5.12: Symmetrieaufgespaltene, spinpolarisierte, lokale Zustandsdichte für ein W-Adsorbatatom auf Ag(001). strichpunktierte Linie: B₁; gestrichelte Linie: A₁; punktierte Linie: E'; durchgezogene Linie: B₂;

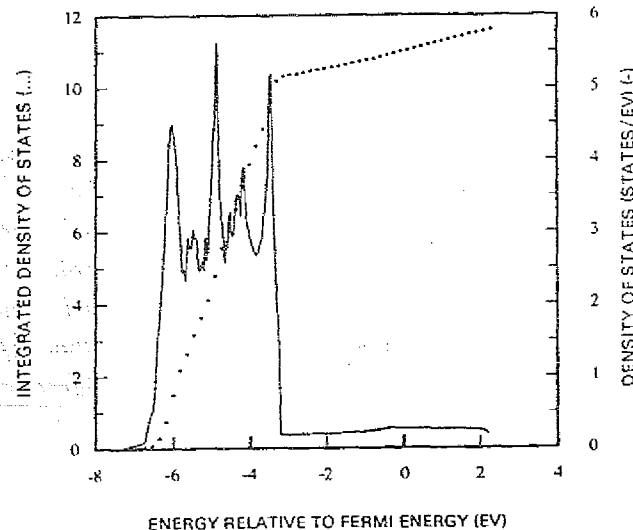


Abbildung 5.13: Zustandsdichte für Ag-Bulk nach [14].

In den Abbildungen (5.14) und (5.15) sind die lokalen Momente der 4d- und 5d-Adatome im Vergleich zu den Momenten der zugehörigen ferromagnetischen Monolagen nach [54, 55] dargestellt. Während die Adatome in der Mitte der Reihe die größten Momente aufweisen, sind die Momente der Monolagen zu höheren Valenzen verschoben. Bei den Elementen der 4d-Reihe befindet sich das Maximum bei Ru (isoelektronisch zu Fe) mit einem Moment von $1.73\mu_B$ und in der 5d-Reihe bei Ir (isoelektronisch zu Co) mit $0.91\mu_B$. Nb, Mo, Tc und Ta, W und Re dagegen zeigen auf Ag(001) keinen Ferromagnetismus³. Gehorcht der Magnetismus der 3d-Monolagen im wesentlichen der ersten Hundschen Regel – dies gilt vor allem für die 3d-Elemente auf Ag(001) [52] –, so gilt dies für die 4d- und 5d-Reihe nicht mehr. Die Unterschiede werden durch die große Ausdehnung der 4d- und 5d-Wellenfunktionen verursacht: Das Zusammenspiel der starken d-d-Wechselwirkung in der Ebene und der zunehmenden Lokalisierung der Wellenfunktionen am Ende der Reihe verschiebt den Magnetismus zu höheren Valenzen. Dieses Verhalten ist für die 5d-Elemente wegen der größeren Delokalisation der d-Elektronen stärker ausgeprägt. Weil die Anzahl der d-Löcher zum Ende der Reihe abnimmt, werden die magnetischen Momente kleiner. Die Stärke der d-d-Wechselwirkung in der Ebene kann an den Zustandsdichten der Monolagen abgeschätzt werden. Die 4d- und 5d-Bänder sind gegenüber den Bändern der 3d-Monolagen um 1eV bzw. 2eV verbreitert [55]. Im Vergleich zum Bulk sind die Zustandsdichten jedoch schmal genug, um am Ende der Reihe eine magnetische Instabilität hervorzurufen.

In Abbildung (5.16) ist der Einfluß der d-d-Wechselwirkung für Paare von 4d-Adsorbatatomen auf einer Ag(001)-Oberfläche dargestellt. Rechnungen für solche

³Ähnliche Ergebnisse werden auch für 4d- und 5d-Monolagen auf Au(001) erhalten [52]. Dies beruht auf der ähnlichen Gitterkonstanten und Elektronenstruktur von Ag und Au.

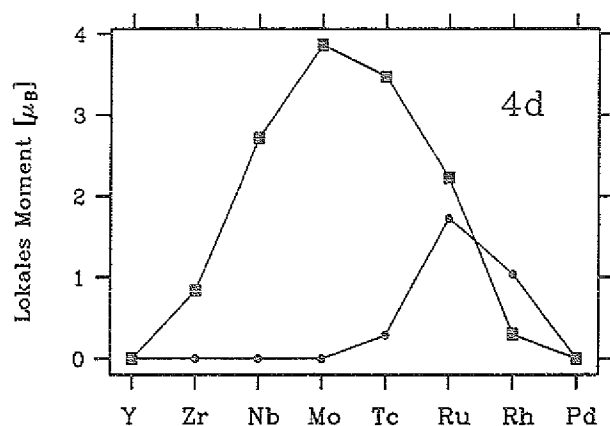


Abbildung 5.14:
Lokale Momente von 4d-
Adatomen und 4d-Mo-
nolagen auf Ag(001).
Adatome: ausgefüllte
Quadrate,
Monolagen nach [54,55]:
ausgefüllte Kreise.

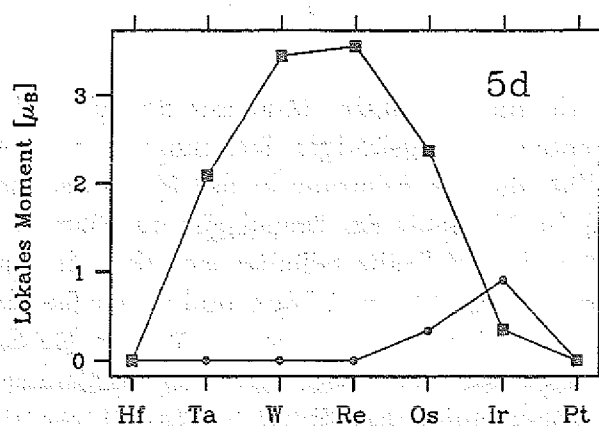


Abbildung 5.15:
Lokale Momente von 5d-
Adatomen und 5d-Mo-
nolagen auf Ag(001).
Adatome: ausgefüllte
Quadrate,
Monolagen nach [54,55]:
ausgefüllte Kreise.

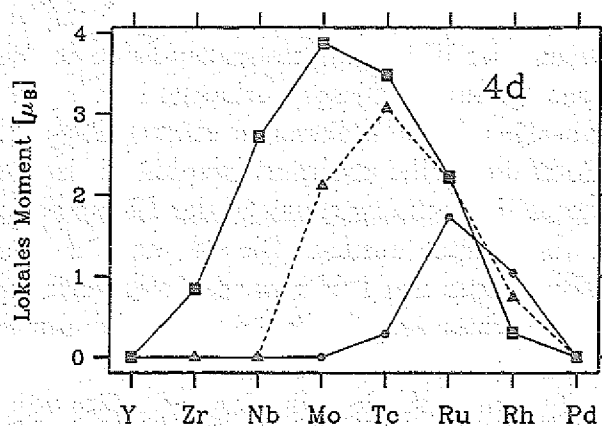


Abbildung 5.16:
Lokale Momente von 4d-
Adatomen,
4d-Paaren und 4d-Mo-
nolagen auf Ag(001).
Adatome: ausgefüllte
Quadrate,
Monolagen: ausgefüllte
Kreise, Paare: - - -

Paare und kleine Cluster von Adsorbatatomen werden in Kapitel 6 vorgestellt. An dieser Stelle sollen nur die Trends für die ferromagnetische Konfiguration der nächsten Nachbar-Paare mit den Ergebnissen einzelner Adsorbatatome einerseits und ferromagnetischen Monolagen andererseits diskutiert werden. Das Maximum der Momentenkurve ist von Mo nach Tc verschoben, wobei das Moment von Mo von $3.87\mu_B$ auf $2.12\mu_B$ erniedrigt wird. Als genereller Trend zeigt sich, daß der Magnetismus aufgrund der nächsten Nachbarwechselwirkung zu höheren Valenzen verschoben wird. Dabei stellen Rh und Ir kritische Fälle dar, bei denen es auf Details in den Zustandsdichten ankommt. Während Rh und Ir als einzelne Adsorbatatome schwach magnetisch sind, verfügt Rh als Dimer über ein lokales Moment von $0.74\mu_B$. Für Ir-Paare wurde hingegen keine magnetische Lösung gefunden. Wie in Kapitel 6, wo z.T. unerwartete Ergebnisse für verschiedene Fremdatom-Cluster auf Ag(001) vorgestellt werden, gezeigt wird, wird das magnetische Verhalten am Ende der Reihe durch nichtlokale Beiträge nachhaltig beeinflusst.

Letzteres ist auch im Bild der Spinsuszeptibilität $\chi(q)$ verständlich, die für kleine Magnetfelder die Magnetisierung M mit einem äußeren Magnetfeld H in linearer Response verknüpft: $M = \chi(q) \cdot H$. Nach [57] kann die Zustandsdichte $n^0(E_F)$ wie folgt aufgespalten werden:

$$n^0(E_F) = \chi^0(q=0) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int^{E_F} G_{00}^0(\varepsilon) G_{00}^0(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int^{E_F} \sum_{\alpha>0} G_{0\alpha}^0(\varepsilon) G_{\alpha 0}^0(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Der erste Summand auf der rechten Seite stellt den intraatomaren, lokalen Anteil der Spinsuszeptibilität dar; der zweite Term enthält die interatomaren, nicht lokalen Beiträge, die das Hüpfen der d -Elektronen auf dem zweidimensionalen (001)-Gitter beschreiben. Dieser nicht lokale Term ist für den Magnetismus der $4d$ - und $5d$ -Monolagen sehr wichtig [61], während der Magnetismus für die $3d$ -Monolagen durch den lokalen Anteil maßgeblich bestimmt wird (Hundsche Regel).

5.3. Spinpolarisationsenergien und $4d$ - und $5d$ -Fremdatome auf Cu(001)

In unseren Rechnungen wurden keine Gitterrelaxationen berücksichtigt. An Oberflächen können jedoch strukturelle Relaxationen in manchen Fällen wichtig werden. Deshalb ist die Frage berechtigt, ob Gitterverschiebungen unsere Ergebnisse wesentlich modifizieren. Ein Maß für die Stabilität der lokalen Momente stellt die Spinpolarisationsenergie E_{sp} dar, i.e. die Gesamtenergiedifferenz zwischen der paramagnetischen und der magnetischen Lösung: $E_{sp} = E_{para} - E_{mag}$. Da Relaxationsenergien typischerweise kleiner als $0.1\text{eV}/\text{Atom}$ sind, kann dieser Wert als Kriterium dienen, ob Gitterrelaxationen unsere berechneten Momente nachhaltig beeinflussen können oder nicht. Die berechneten Spinpolarisationsenergien der $4d$ - und $5d$ -Fremdatome auf Ag(001) sind in den Abbildungen (5.17) und (5.18) dargestellt. Für Nb-, Mo-, Tc- und Ru-Adatome sind die Energien sehr groß und die Momente stabil. Gleiches gilt für Mo und Tc als Fremdatome in der Oberfläche. Bei den $5d$ -Adsorbatatomen

sind die Spinpolarisationsenergien für Ta, W, Re und Os ausreichend hoch, so daß die Momente durch mögliche Relaxationen nicht wesentlich beeinflusst werden sollten. In der Oberfläche zeigen nur W und Re in der Mitte der Reihe relativ hohe magnetische Energien. Die Momente von Rh und Ir sind mit einer sehr geringen Energie von jeweils 0.01 eV nicht sehr stabil.

Im folgenden sollen die Relaxationseffekte für ein Mn-Fremdatom in Cu-Bulk und an der Cu(001)-Oberfläche detaillierter diskutiert werden. Selbstkonsistente Rechnungen für ein Mn-Atom in einer Cu-Matrix [58] ergeben eine nach außen gerichtete Verschiebung der auf nächsten Nachbarplätzen befindlichen Cu-Atome um 1%, was mit EXAFS-Messungen gut übereinstimmt. Diese Relaxation ist rein magnetischen Ursprungs, da paramagnetische Rechnungen eine nach innen gerichtete Verschiebung von 0.2% ergeben. Die Stärke der Relaxationen an der Oberfläche kann mit Messungen und Rechnungen von Wuttig *et al.* [63] für eine geordnete Cu(001)c(2×2)Mn-Oberflächenlegierung abgeschätzt werden. Dabei verfügt ein Mn-Atom in der ersten Lage nur über nächste Cu-Nachbarn, was in erster Näherung eine Fremdatomumgebung darstellt. Letzteres ist vor allem aufgrund der Dominanz der nächsten Nachbarwechselwirkung gerechtfertigt. In einer unrelaxierten Konfiguration verfügt ein Mn-Atom über ein Moment von $3.64\mu_B$. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als unser Wert für die "in"-Position (vgl. Tabelle (5.1)). Unter Berücksichtigung der Relaxation werden die Cu-Atome um 2.5% nach innen verschoben, während sich das Mn-Atom um 11.5% nach außen bewegt. Analog zu den Ergebnissen im Bulk werden diese Verschiebungen durch einen Magneto-Volumen-Effekt verursacht und durch LEED-Messungen bestätigt [63]. Aufgrund der großen nach außen gerichteten Relaxation erhöht sich das Mn-Moment auf $3.75\mu_B$, während sich die Gesamtenergie um 0.1eV erniedrigt. Auf der Basis dieser Resultate erwarten wir ein ähnliches, jedoch schwächer ausgeprägtes Verhalten für Fremdatome in der Mitte der 4d- und 5d-Reihe auf der Ag-Oberfläche. Die Relaxation sollte ebenfalls nach außen gerichtet und Folge des Magnetismus' sein. Die Momente sollten sich dadurch leicht erhöhen.

Die Stabilität der Momente auf der Ag(001)-Oberfläche wird auch durch Rechnungen für die Elemente der 4d- und 5d-Reihe auf Cu(001) bestätigt. Trotz einer im Vergleich zu Ag um 12% kleineren Gitterkonstanten, die zu einer weit stärkeren Hybridisierung der Wellenfunktionen der Fremdatome mit denen der Cu-Atome führt, erhalten wir auch in diesem Fall –speziell für die 4d-Reihe– sehr hohe Momente (Abbildungen (5.19) und (5.20)). Das Maximum der Momente für die "ad"-Position befindet sich bei Mo und Tc mit $3.24\mu_B$ bzw. $3.18\mu_B$. In der Oberfläche beträgt das lokale Moment von Mo $1.57\mu_B$ und das von Tc $2.14\mu_B$, so daß hier Tc das größte Moment aufweist. Dieses Verhalten wird durch die größere Ausdehnung der Mo-Wellenfunktion und der damit verbundenen stärkeren Hybridisierung der 4d-Elektronen mit den Cu-Elektronen verursacht. Dieses Beispiel zeigt, daß die Elemente der 4d- und 5d-Reihe sehr sensitiv auf ihre Umgebung reagieren. Die Stabilität der Momente in der Oberfläche ist jedoch kritisch (Abbildung (5.21)). Für 5d-Fremdatome in der Cu-Oberfläche wurde kein Magnetismus gefunden.

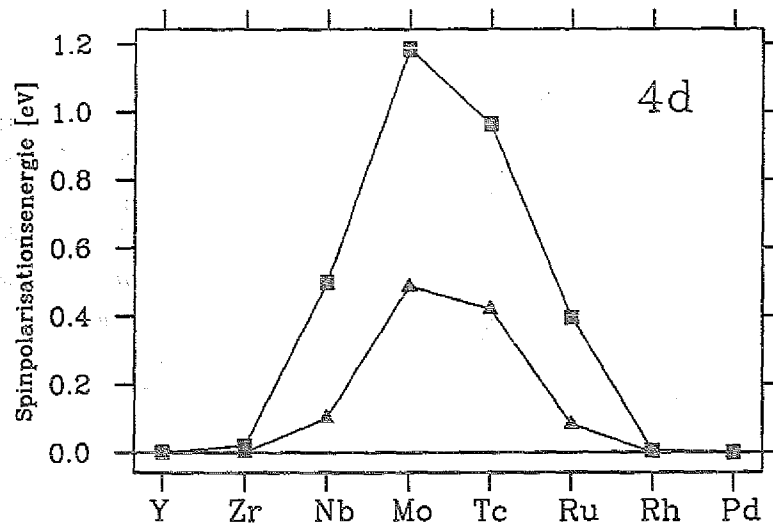


Abbildung 5.17: Spinpolarisationsenergien der 4d-Atome auf Ag(001). Adatome: ausgefüllte Quadrate; Atome in der Oberfläche: ausgefüllte Dreiecke.

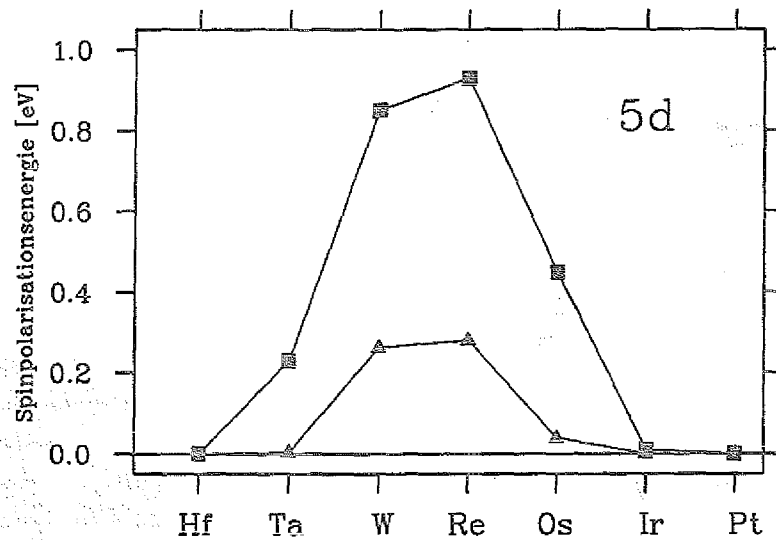


Abbildung 5.18: Spinpolarisationsenergien der 5d-Atome auf Ag(001). Adatome: ausgefüllte Quadrate; Atome in der Oberfläche: ausgefüllte Dreiecke.

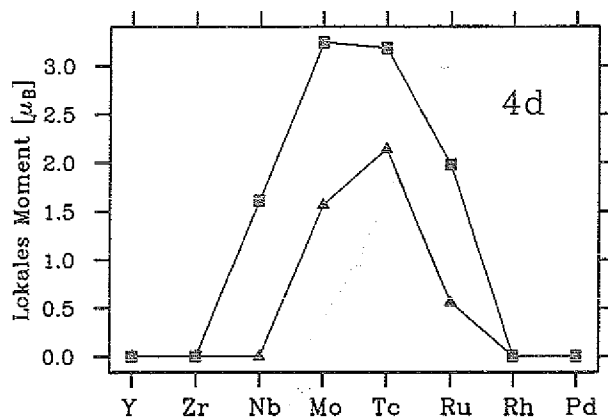


Abbildung 5.19:
Lokale Momente von 4d-
Adatomen auf einer
Cu(001)-Oberfläche.
Adatome (ausgefüllte
Quadrate), Atome in der
Oberfläche (ausgefüllte
Dreiecke).

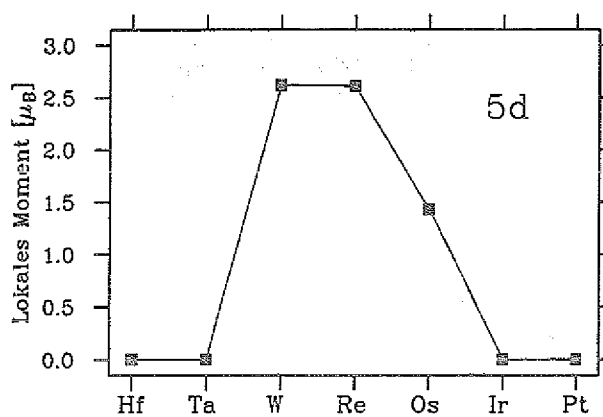


Abbildung 5.20:
Lokale Momente von 5d-
Adatomen auf einer
Cu(001)-Oberfläche.
Adatome: ausgefüllte
Quadrate.

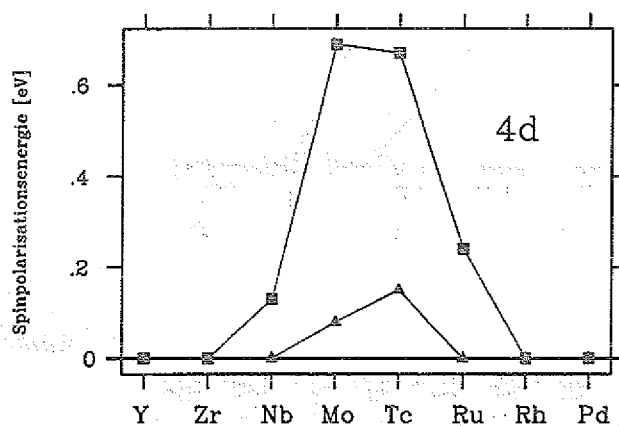


Abbildung 5.21:
Spinpolarisationsenergien
der 4d-Atome auf Cu
(001). Adatome: aus-
gefüllte Quadrate; Atome
in der Oberfläche: aus-
gefüllte Dreiecke.

Kapitel 6

Magnetische Cluster auf einer Ag(001)-Oberfläche

6.1. Einleitung

Atomare Cluster stellen eine Systemklasse dar, die sich in ihrer Elektronenstruktur und in ihren magnetischen Eigenschaften stark von Bulk-Materialien unterscheidet. Aus fundamentaler Sicht erlauben magnetische Cluster ein systematisches Studium des Festkörpermagnetismus'. Es kann z.B. untersucht werden, wie lokalisierte Elektronen eines Atoms beginnen, über mehrere Atome zu delokalisieren, bzw. wie sich der für den Festkörper charakteristische itinerante Magnetismus mit zunehmender Clustergröße ausbildet. Ferner können Cluster helfen, strukturabhängige magnetische Eigenschaften der Übergangsmetalle zu erklären. Ein populäres Beispiel stellt Fe dar. Bcc- α -Fe ordnet ferromagnetisch ($\mu = 2.21\mu_B$ bei $T = 0K$), während fcc- γ -Fe paramagnetisch ist, bzw. nach Rechnungen von Sandratskii und Kübler einen Grundzustand mit einer inkommensurablen Spindichtewelle besitzt [64, 65].

In den letzten Jahren wurden freie Cluster der Übergangselemente verstärkt Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Die magnetischen Eigenschaften von Clustern hängen sehr stark von deren Größe, Geometrie und Symmetrie ab [66, 67]. Basierend auf der Methode der "Linear Combination of Atomic Orbitals" und der Dichtefunktionaltheorie untersuchen Reddy *et al.* [68] Pd-, Rh- und Ru-Cluster, bestehend aus 13 Atomen. In allen Fällen erhalten sie magnetische Momente; der Grundzustand von Rh_{13} weist überraschenderweise 21 ungepaarte Elektronen und damit ein Moment von $21\mu_B$ auf. Dieses Ergebnis ist auf eine reduzierte Koordinationszahl und die hochsymmetrische ikosaedrische Struktur des 13-Atom-Clusters zurückzuführen. Systeme mit hoher Symmetrie neigen zu entarteten elektronischen Zuständen, die als Ergebnis wechselseitiger Coulomb-Abstoßung und Minimierung der freien Energie eine hohe Spinkonfiguration entsprechend der Hund-schen Regel bevorzugen¹. Wenig später berichten Cox *et al.* [69] über experimentelle Messungen an Rh_n -Clustern bei einer Temperatur von $T = 93K$, wobei sie n zwi-

¹In diesem Zusammenhang ergibt sich eine weitere interessante Fragestellung: ein Cluster könnte seine Energie durch eine Störung seiner symmetrischen Struktur gemäß eines Jahn-Teller-Effekts erniedrigen und die Entartung der Zustände teilweise brechen. Dies würde zu einem niedrigeren Spinzustand führen. Die Balance beider Fälle eröffnet einen weiteren Aspekt des Cluster-Magnetismus'.

schen 12 und 32 variieren. Für alle Clustergrößen messen sie magnetische Momente, die von $0.35\mu_B$ (für $n = 32$) bis $1.09\mu_B$ (für $n = 16$) reichen. Die Cluster befinden sich in einem superparamagnetischen Zustand, d.h. ihre Momente richten sich frei in der Richtung eines äußeren angelegten Magnetfeldes aus, unabhängig von der Anordnung der Atome.

Neben freien Clustern wächst auch das Interesse an Clustern auf Oberflächen. Eine technische Anwendung neuer und bisher unbekannter Clustereigenschaften setzt deren Deposition auf Oberflächen voraus. Neben der Magnetspeichertechnologie und Optoelektronik bieten sich im Bereich der Katalyse Anwendungsmöglichkeiten. Ferner spielen Cluster eine wichtige Rolle beim Herstellungsprozeß dünner Filme und Oberflächen, da die Formation kleiner Adatom-Agglomerate einen frühen Schritt beim Wachstumsprozeß darstellt. Sie dienen als Keime für die entstehende Schicht und beeinflussen je nach Qualität, Größe und Anordnung das Kristallwachstum. Eine kontrollierte Anwendung von Clustereigenschaften erfordert jedoch, das Verhalten von Clustern auf Oberflächen und deren Wechselwirkung mit der Substratoberfläche zu verstehen. Elektronenstrukturechnungen kommt dabei für ein systematisches Studium eine große Bedeutung zu. Unseres Wissens wurden Cluster der 4d- und 5d-Elemente auf metallischen Oberflächen mit ab-initio-Methoden bisher nicht untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse unserer Rechnungen für 4d- und 5d-Cluster auf einer Ag(001)-Oberfläche vorgestellt. Mehrere ein- und zweidimensionale Strukturen, die experimentell beobachtet werden (s.u.), wurden von uns untersucht: Dimere, Trimere, lineare Ketten und Ringe, die aus 4 Atomen, sowie inselartige Strukturen, die aus 5 und 9 Atomen bestehen.

Neben der modernen STM-Technik, die es ermöglicht, Strukturen an Oberflächen auf atomaren Längenskalen kontrolliert zu verändern und sichtbar zu machen (vgl. Abschnitt 4.1), können Cluster auf Oberflächen auch mit Hilfe der Feldionenmikroskopie direkt beobachtet werden. Schwoebel und Kellogg [70] untersuchen mit FIM die Struktur von Ir-Adatomclustern auf einer Ir(001)-Oberfläche. Für 5 oder weniger Adatome beobachten sie lineare Ketten in [110]-Richtung, während 6 oder mehr Adatome zweidimensionale inselartige Anordnungen einnehmen. Die meisten Konfigurationen sind stabil bis zu Temperaturen von ca. 450K. Ähnliche Strukturen werden für Pt-Adatom-Cluster auf Pt(001) beobachtet [71]. Rechnungen, die auf der semi-empirischen "Embedded-Atom-Method" basieren, bestätigen für Pt-, Pd- und Ni-Cluster auf Pt(001) die oben genannten Strukturen [71, 72]. Für Pt-Adatome werden lineare Ketten entlang der [110]-Richtung, für 4, 6 oder mehr Atome werden kleine Inseln gefunden. Pd bevorzugt mit Ausnahme von 3 Atomen eine inselartige Konfiguration, während für Ni in allen Fällen die lineare Anordnung energetisch günstiger ist. Da wir in unseren Rechnungen keine Relaxationen berücksichtigen, können wir nicht garantieren, daß die von uns untersuchten Strukturen tatsächlich stabil sind. Die bisher vorliegenden experimentellen Daten lassen jedoch die von uns gewählten Anordnungen als realistisch erscheinen. Ferner zielen unsere Rechnungen nicht auf eine Strukturbestimmung ab, sondern die elektronischen und vor allem magnetischen Eigenschaften von Clustern sollen in Abhängigkeit von deren Größe und Anordnung untersucht werden.

6.2. Paare von Adsorbatatomen

Fremdatom-Paare (siehe Abbildung (6.1)) stellen die einfachste Systemerweiterung einzelner Fremdatome auf Oberflächen dar. Qualitativ erwartet man, daß Übergangsmetalladsorbatatome auf Ag zur Clusterung neigen und stark gebundene Paare bilden, wobei wahrscheinlich die magnetischen Momente durch die d - d -Hybridisierung unterdrückt werden. Vor allem sollten die ungebundenen d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale benachbarter Adsorbatatome bindende und antibindende Zustände ausbilden. Da gerade die hohe Zustandsdichte dieser ungebundenen d -Zustände den Magnetismus der einzelnen Adsorbatatome stark begünstigt, könnte die Aufspaltung dieser Niveaus zu einer drastischen Reduktion der magnetischen Momente führen. Wie stark diese Erniedrigung ist, und ob Paare überhaupt noch magnetisch sind, soll in diesem Kapitel für nächste Nachbarn aus $4d$ - und $5d$ -Adsorbatatomen auf Ag(001) quantitativ untersucht werden. Gleichzeitig ergibt sich bei Paaren ein zusätzlicher

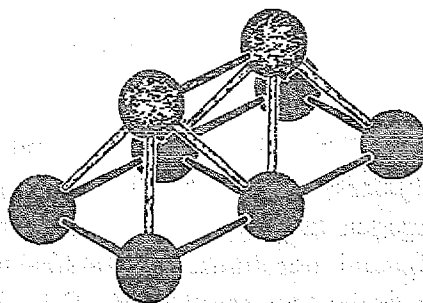


Abbildung 6.1: Schematische Anordnung von Fremdatom-Paaren auf der (001)-Oberfläche

Freiheitsgrad durch die ferro- und antiferromagnetische Einstellung der Momente. Auch dieser Aspekt wird untersucht.

In Tabelle (6.1) und Tabelle (6.2) sind die berechneten lokalen Momente für Paare der $4d$ - und $5d$ -Reihe aufgelistet. Dabei wurden sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Lösungen gefunden. Da in unseren Clusterrechnungen die Gesamtenergieberechnungen noch nicht vollständig abgeschlossen sind, wird die Stabilität der ferro- und antiferromagnetischen Lösungen an dieser Stelle nicht diskutiert. Aufgrund der Größe der Momente ist jedoch zu erwarten, daß die antiferromagnetischen Lösungen in der Mitte der Reihe (Nb und Mo, W und Re) stabil sind, während am Ende der Reihe (Ru, Os) die ferromagnetische Lösung energetisch bevorzugt wird. Rechnungen dazu werden in naher Zukunft durchgeführt werden.

Bei den ferromagnetischen Paaren der $4d$ -Reihe verfügt Tc mit $3.07\mu_B$ über das maximale lokale Moment, während bei den Adatomen Mo mit $3.87\mu_B$ das größte

Lokales Moment μ_B	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
ferromagnetisch	0.00	0.00	2.12	3.07	2.17	0.74	0.00
antiferromagnetisch	0.00	± 0.88	± 3.17	± 2.97	± 1.47	0.00	0.00
Adsorbatatom	0.84	2.72	3.87	3.48	2.23	0.30	0.00

Tabelle 6.1: Lokale Momente von 4d-Adsorbatatom-Paaren für die ferro- und antiferromagnetische Konfiguration auf Ag(001). Zum Vergleich sind die Ergebnisse der einzelnen Adsorbatatome aufgeführt.

Lokales Moment μ_B	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
ferromagnetisch	0.00	0.00	2.13	2.12	0.00	0.00
antiferromagnetisch	0.00	± 2.44	± 2.74	± 0.89	0.00	0.00
Adsorbatatom	2.09	3.45	3.56	2.37	0.35	0.00

Tabelle 6.2: Lokale Momente von 5d-Fremdatom-Paaren auf Ag(001).

Moment aufweist. Bei den Paaren ist das Mo-Moment gegenüber dem einzelnen Fremdatom um $1.75\mu_B$ reduziert, für Tc ist es um $0.41\mu_B$ und für Ru lediglich um $0.06\mu_B$ erniedrigt. Rh hingegen besitzt als Paar ein lokales Moment von $0.74\mu_B$. Dies verdeutlicht, daß aufgrund der nächsten Nachbarwechselwirkung der Ferromagnetismus am Ende der Reihe bevorzugt wird. D.h., bei den ferromagnetischen 4d-Paaren wird qualitativ der gleiche Trend wie bei den 4d-Monolagen beobachtet: die stärkste Tendenz zum Magnetismus wird von der Mitte der 4d-Reihe zum Ende der Reihe hin verschoben, wobei diese Verschiebung bei den Paaren schwächer ausgeprägt ist als bei den Monolagen. Die resultierenden Paarmomente sind noch erstaunlich groß, mit einem maximalen Moment von $3.07\mu_B$ für Tc. Bei den antiferromagnetischen Lösungen wird keine Verschiebung des Magnetismus beobachtet. Die größte Stabilität wird in der Mitte der Reihe (Mo) erwartet. Nb hingegen weist bereits ein stark reduziertes Moment auf.

In der 5d-Reihe ergeben sich nur für Re und Os ferromagnetische Lösungen, wobei sich das lokale Moment für das Os-Paar von dem Adatom weit weniger unterscheidet als das Moment von Re. Ir ist als Paar unmagnetisch, für W erhalten wir nur die antiferromagnetische Lösung. Es ist zu erwarten, daß für Os die ferromagnetische Konfiguration stabil ist, während für W und Re die antiferromagnetischen Lösungen stabiler sein sollten. Ir stellt einen kritischen Fall dar und befindet sich wahrscheinlich an der Schwelle zu einer ferromagnetischen Lösung, wie an den im folgenden zu diskutierenden Zustandsdichten gesehen werden kann.

In den Abbildungen (6.2)–(6.5) sind die paramagnetischen und spinpolarisierten Zustandsdichten (nur ferromagnetische Lösungen) der Paare der 4d- und 5d-Reihe abgebildet. Neben der Verbreiterung des "virtual bound state" der Adatome ist die

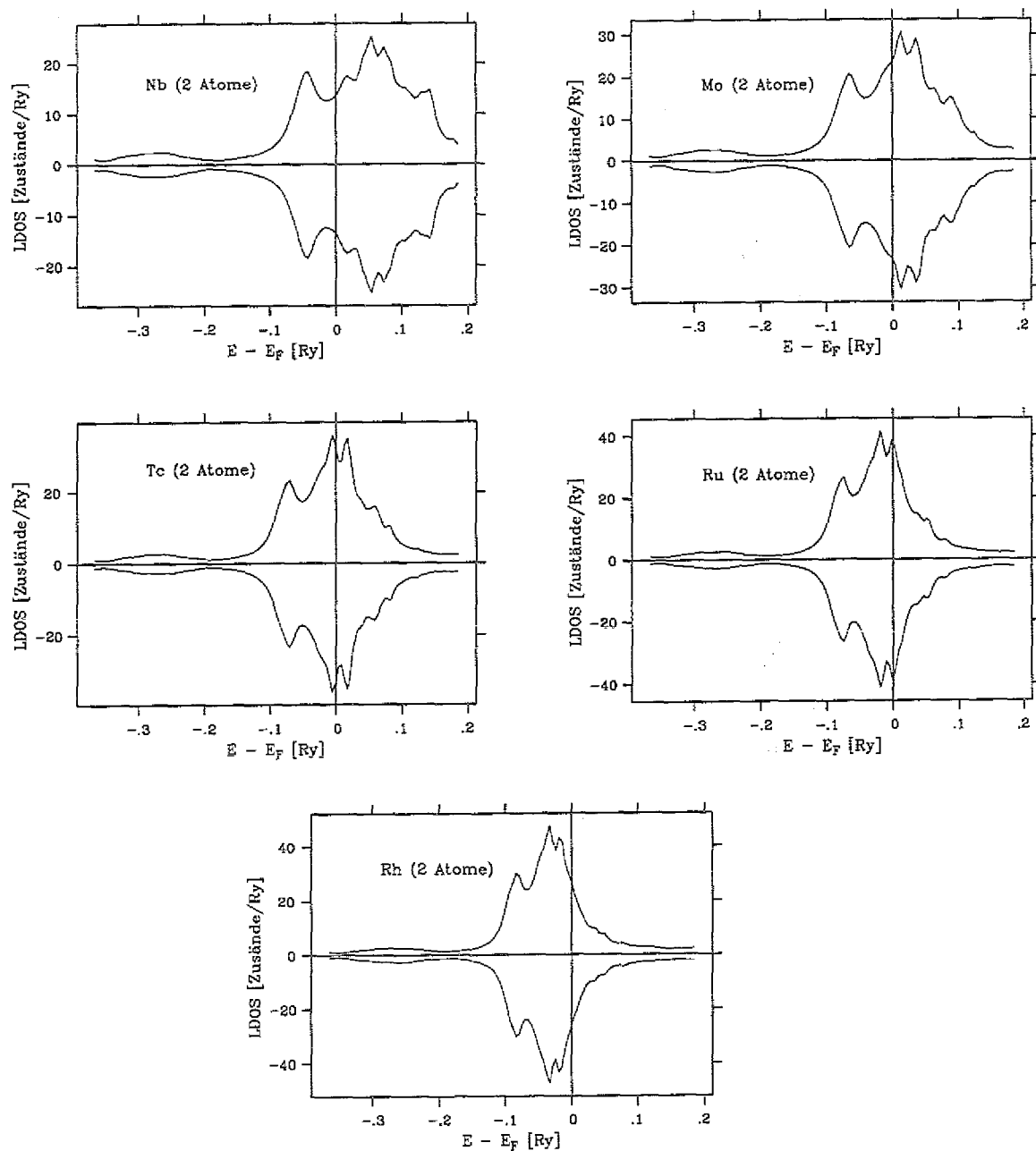


Abbildung 6.2: Paramagnetische Zustandsdichten der 4d-Paare auf Ag(001).

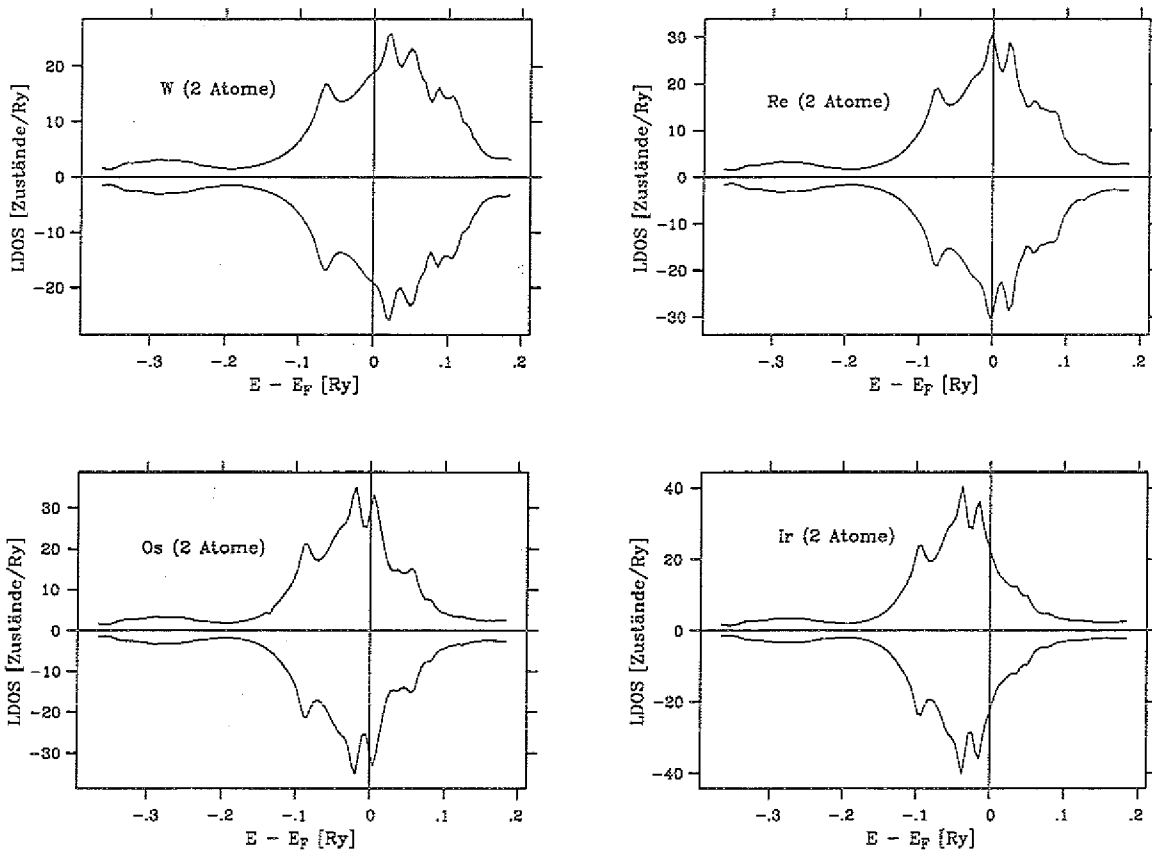


Abbildung 6.3: Paramagnetische Zustandsdichten der 5d-Paare auf Ag(001).

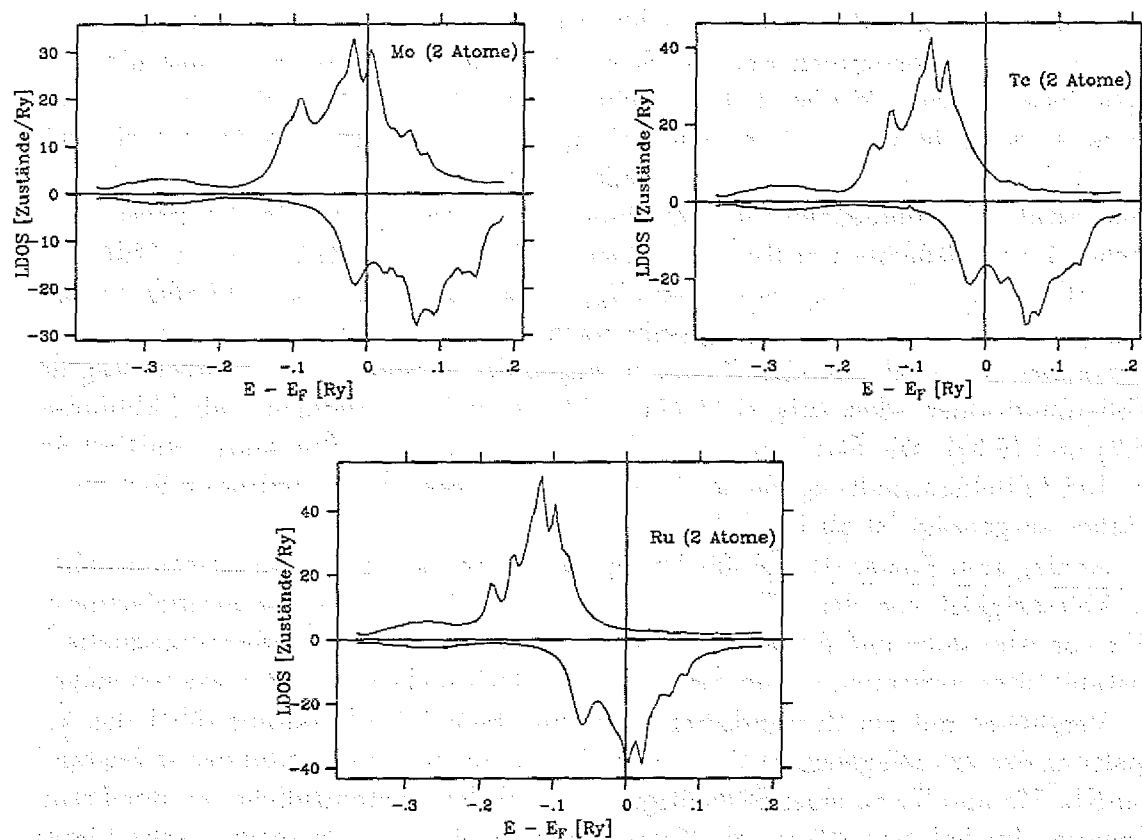


Abbildung 6.4: Spinpolarisierte Zustandsdichten der 4d-Paare auf Ag(001).

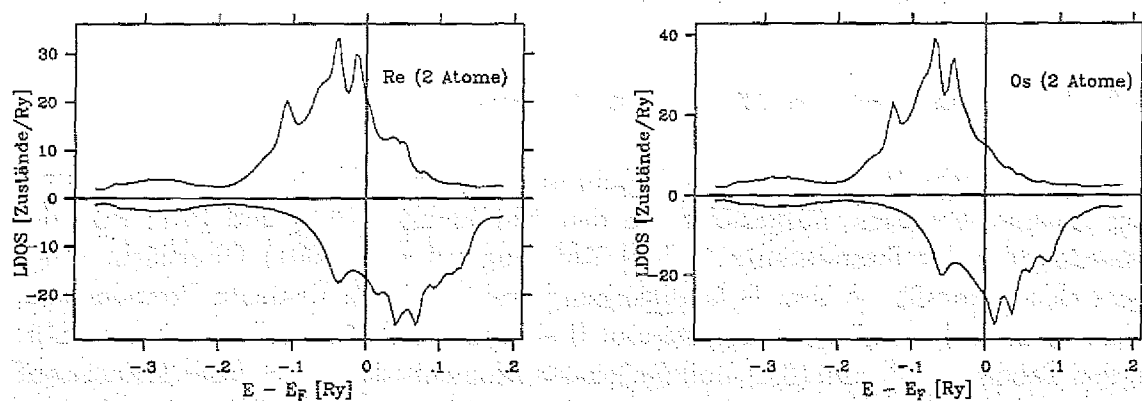


Abbildung 6.5: Spinpolarisierte Zustandsdichten der 5d-Paaren auf Ag(001).

Ausbildung bindender und antibindender Zustände deutlich erkennbar. Dies kann im Rahmen eines einfachen Modells nach Alexander und Anderson [73, 74] verstanden werden, in dem die nächste Nachbarwechselwirkung der beiden Fremdatome als dominant angenommen und durch ein Matrixelement $V_{12} = V$, das die d - d -Hybridisierung charakterisiert, beschrieben wird. Dadurch entstehen zwei "virtual bound states", die um $\varepsilon \pm V$ zentriert sind, wobei ε das Zentrum des ursprünglich nicht hybridisierenden, virtuell gebundenen Zustands beschreibt. Dabei beträgt die Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände $2V$. In der paramagnetischen Zustandsdichte von Ru befindet sich z.B. der bindende bei ca. $-0.75Ry$ und der antibindende Zustand bei ca. $-0.1Ry$, so daß die Aufspaltung $0.65Ry$ beträgt. Bewegt man sich in der Übergangsreihe nach rechts, so nimmt die Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände wegen der zunehmenden Lokalisierung der Wellenfunktionen – dies entspricht einem kleineren Matrixelement – ab (Abbildung (6.2) und (6.3)). Die Struktur innerhalb des antibindenden Zustands resultiert aus der Kristallfeldaufspaltung, die an der Oberfläche wegen der erniedrigten Symmetrie stärker ausgeprägt ist als im Bulk.

Analog zum Stoner-Modell für Ferromagnetismus können diese Zustandsdichten in Abhängigkeit von der Höhe der LDOS an der Fermi-Energie spinpolarisieren. Wie von Alexander und Anderson diskutiert wird, können auch antiferromagnetische Instabilitäten auftreten, die an dieser Stelle jedoch nicht betrachtet werden sollen.

Verglichen mit der Zustandsdichte der einzelnen Adsorbatatome führt die Aufspaltung des virtuell gebundenen Zustands in bindende und antibindende Zustände bei Nb, Mo und Tc zu einer Erniedrigung der lokalen Zustandsdichte an der Fermi-Energie. Im Fall von Nb ist die Zustandsdichte für eine ferromagnetische Lösung zu niedrig; das Stoner-Kriterium ist nicht mehr erfüllt. Am Ende der Reihe wird die LDOS an der Fermi-Energie durch die Aufspaltung des "virtual bound state", der für Rh- und Ir-Adsorbatatome knapp unterhalb E_F lokalisiert ist, für Rh leicht erhöht und für Ir leicht erniedrigt. Diese kleinen Änderungen reichen aus, um das magnetische Verhalten nachhaltig zu beeinflussen.

6.3. Lineare Ketten (3 und 4 Atome)

In diesem Abschnitt werden unsere Ergebnisse für lineare Ketten, die aus drei und vier Atomen bestehen, vorgestellt. In den Abbildungen (6.6) und (6.7) sind die Anordnungen der Fremdatome in $[110]$ -Richtung auf einer (001) -Oberfläche schematisch dargestellt. A und B kennzeichnen jeweils nicht äquivalente Fremdatome, wobei A in beiden Fällen ein inneres und B ein äußeres Atom der Kette bezeichnet. In den Tabellen (6.3) und (6.4) sind die lokalen Momente der $4d$ - und $5d$ -Trimere auf Ag(001) aufgeführt. Unter der ferromagnetischen Lösung wird im folgenden eine parallele Ausrichtung der Spinmomente und unter der "antiferromagnetischen" Lösung eine alternierende Orientierung der Momente der Atome A und B verstanden². Es ist

²Bei drei Atomen bedeutet dies: Atom A "Spinmoment ab", Atom B "Spinmoment auf". Bei vier Atomen bedeutet dies: Atom A, B' "Spinmoment ab", Atom A', B "Spinmoment auf".

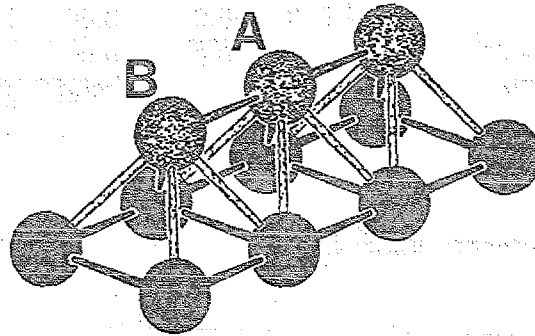


Abbildung 6.6: Schematische Anordnung von 3 Adsorbatatomen auf einer (001)-Oberfläche.

ist essentiell, daß im Fall der Trimere sowohl die ferromagnetische als auch die antiferromagnetische Konfiguration dieselbe Symmetrie besitzt. Dies erlaubt einen direkten Übergang von einer ferromagnetischen zu einer antiferromagnetischen Ordnung, ohne die Symmetrie zu ändern. Darin unterscheiden sich die Trimere wesentlich von den Dimeren und von den vier Fremdatomen, bei denen die ferro- und antiferromagnetischen Konfigurationen unterschiedliche Symmetrien aufweisen. Bei vier Atomen sind zusätzlich noch weitere Spinkonfigurationen möglich, die jedoch nicht systematisch untersucht wurden.

Lokales Moment μ_B		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
ferromagnetisch	A	0.00	0.00	0.00	0.34	2.20	1.01	0.00
	B	0.00	0.00	0.00	2.94	2.08	0.69	0.00
mittleres Moment (ferro)		0.00	0.00	0.00	2.07	2.12	0.80	0.00
antiferromagnetisch	A	0.00	-0.59	-2.82	-2.70	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	+1.77	+3.30	+2.91	0.00	0.00	0.00

Tabelle 6.3: Lokale Momente einer linearen Kette auf Ag(001), die aus 3 Atomen besteht (4d-Reihe).

Bei den Trimeren der 4d-Reihe weist Ru mit $2.12\mu_B$ das größte mittlere Moment auf, während das Moment von Tc gegenüber dem Paar-Moment um $1\mu_B$ erniedrigt ist. Die berechnete ferromagnetische Lösung von Tc ist jedoch nur metastabil, da die antiferromagnetische Lösung um 0.46eV energetisch niedriger liegt als die ferromagnetische. Für Mo und Nb werden nur antiferromagnetische Lösungen

Lokales Moment μ_B		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
ferromagnetisch	A	0.00	0.00	0.00	1.31	0.70	0.00
	B	0.00	0.00	0.00	1.50	0.44	0.00
mittleres Moment (ferro)		0.00	0.00	0.00	1.44	0.53	0.00
antiferromagnetisch	A	0.00	-1.89	-2.58	0.00	0.00	0.00
	B	0.00	+2.70	+2.68	0.00	0.00	0.00

Tabelle 6.4: Lokale Momente einer linearen Kette auf Ag(001), die aus 3 Atomen besteht (5d-Reihe).

erhalten. Dies liegt wahrscheinlich in der Stabilität und Symmetrie der Anordnung begründet. In der Mitte der Reihe wird eine alternierende Spinstellung bevorzugt und aufgrund der Symmetrie eine parallele Anordnung gleichsam unterdrückt. Im Gegensatz dazu wurden von uns bei Mo- und Tc-Paaren sowohl für ferro- als auch antiferromagnetische Konfigurationen, die sich bezüglich ihrer Symmetrie unterscheiden, sehr große lokale Momente berechnet. Dieser Trend bestätigte sich in der 5d-Reihe. Für W und Re wurde nur die antiferromagnetische und für Os nur die ferromagnetische Lösung gefunden.

Rh und Ir am Ende der Reihen sind magnetisch, wobei Rh ein mittleres Moment von $0.80\mu_B$ und Ir ein Moment von $0.53\mu_B$ besitzt. Die Fälle Rh und Ir verdeutlichen, daß das magnetische Verhalten sehr stark von Details in der Zustandsdichte abhängt und diese Elemente sehr sensitiv auf kleine Änderungen ihrer Umgebung reagieren. Dies wird sich auch bei größeren Clustern, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden, bestätigen.

In Tabelle (6.5) sind die lokalen Momente für vier Adsorbatatome der 4d-Reihe, die linear in [110]-Richtung auf Ag(001) angeordnet sind (vgl. Bild (6.7)), aufgelistet.

Lokales Moment μ_B		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
ferromagnetisch	A	0.00	0.00	1.85	2.90	2.16	0.96	0.00
	B	0.00	0.00	3.00	3.15	2.16	0.76	0.00
mittleres Moment		0.00	0.00	2.43	3.03	2.16	0.86	0.00
antiferromagnetisch	A	0.00	∓ 0.67	∓ 2.87	∓ 2.58	∓ 1.87	0.00	0.00
	B	0.00	± 1.40	± 3.26	± 2.99	± 2.15	0.00	0.00

Tabelle 6.5: Lokale Momente einer linearen Kette auf Ag(001), die aus 4 Atomen besteht (4d-Reihe).

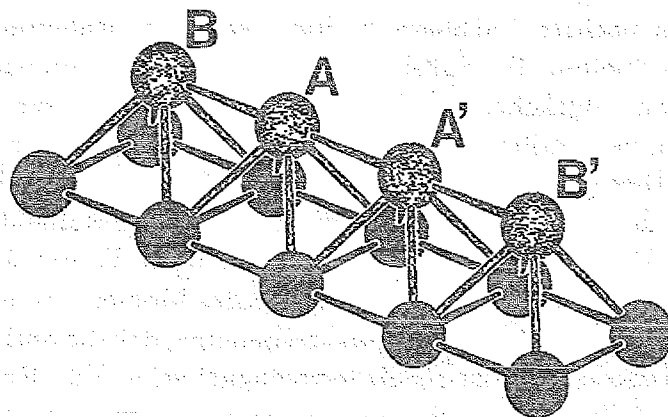


Abbildung 6.7: Schematische Anordnung von 4 Fremdatomen auf einer (001)-Oberfläche.

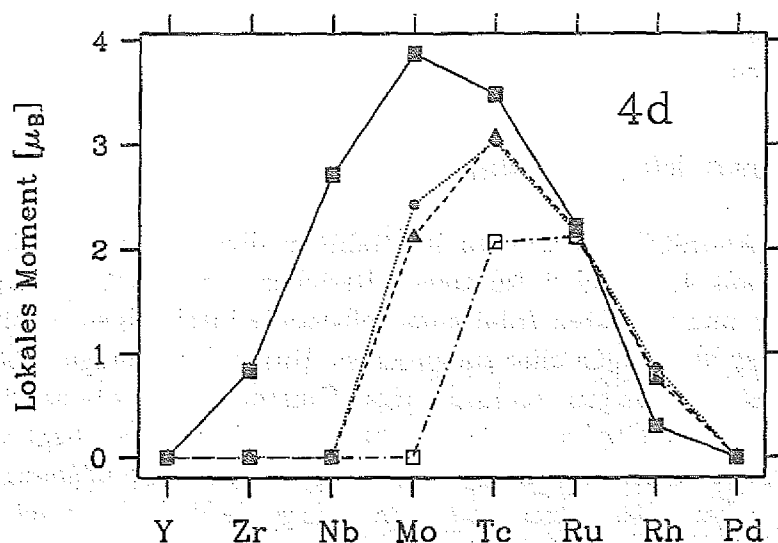


Abbildung 6.8: Lokale Momente von Adatomen (durchgezogene Linie) und mittlere lokale Momente von Dimeren (gestrichelte Linie), Trimeren (strichpunktierte Linie) und 4 Atomen in einer linearen Anordnung der 4d-Reihe (punktuelle Linie) auf einer Ag(001)-Oberfläche. Nur die ferromagnetischen Lösungen wurden berücksichtigt.

Im Fall der ferromagnetischen Konfiguration ist das lokale Moment von Tc für Atom A, das zwei nächste Nachbarn besitzt, reduziert, während wir für Rh ein erhöhtes Moment erhielten. Die äußeren Atome B mit nur einem nächsten Nachbarn verhalten sich genau umgekehrt. Für Tc ist das Moment von Atom B erhöht und für Rh erniedrigt. Bei der antiferromagnetischen Lösung ist das Moment des inneren Atoms reduziert. Dies gilt besonders für den Anfang der Reihe (Nb).

Verglichen mit den Paaren ändern sich die mittleren Momente der vier Atome nur unwesentlich. Das maximale mittlere Moment weist Tc mit $3.03\mu_B$ auf. Auch Mo verfügt mit $2.43\mu_B$ über ein überraschend großes Moment, zu dem vor allem die äußeren Atome beitragen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die antiferromagnetische Konfiguration von Mo stabiler ist als die ferromagnetische. Vier Rh-Atome sind mit jeweils $0.86\mu_B$ ebenfalls magnetisch.

Zum Vergleich sind in Abbildung (6.8) die lokalen Momente der 4d-Adatome und -Dimere mit den mittleren lokalen Momenten von 3 und 4 Atomen in einer linearen Anordnung abgebildet, wobei nur die ferromagnetischen Lösungen berücksichtigt wurden. Eine Verschiebung des Magnetismus' innerhalb der 4d-Reihe nach rechts ist deutlich erkennbar, wobei die ferromagnetische Lösung für 3 Tc-Atome metastabil und die Stabilität der ferromagnetischen Anordnung für 4 Mo-Atome unwahrscheinlich ist. Rh ist sowohl für 3 als auch für 4 Atome magnetisch. Unsere Ergebnisse liefern für lineare Ketten mit 2, 3 und 4 Atomen in fast allen Fällen relativ große Momente, so daß wir auch für eine unendlich lange Kette ähnlich große Momente erwarten.

6.4. Ringe und kleine Inseln

Neben linearen Anordnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch inselartige Strukturen, die aus 4, 5 und 9 Adatomen bestehen, untersucht. Verglichen mit atomaren Ketten und isolierten Adatomen sollten die inselartigen Konfigurationen dem Verhalten der Monolagen eher entsprechen. Unsere Rechnungen zeigen jedoch, daß das magnetische Verhalten von inselartigen Clustern der hier behandelten Größe struktur- und größenabhängigen Schwankungen unterliegt. Dies liegt vor allem in der langreichweitigen Wechselwirkung der 4d- und 5d-Wellenfunktionen begründet.

Die von uns behandelten Cluster erlauben eine große Vielzahl verschiedener Orientierungen der Momente. Im folgenden werden wir uns jedoch im wesentlichen auf die parallele, d.h. ferromagnetische Anordnung beschränken.

6.4.1. Ring (4 Adatome)

In Bild (6.9) sind vier Adatome, die auf nächsten Nachbarplätzen angeordnet sind, schematisch auf einer (001)-Oberfläche abgebildet. Im Fall der parallelen Orientierung der Spinmomente, die in einer Rechnung durch Ausnutzung der Punktsymmetrie des Defektproblems erzwungen wird, sind alle vier Atome äquivalent.

Als genereller Trend wird die Verstärkung des Magnetismus' am Ende der Reihe auch durch 4 ringartig angeordnete Atome bestätigt. In den Tabellen (6.6) und

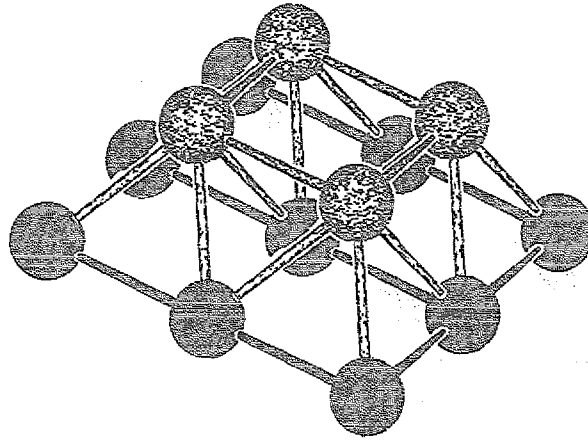


Abbildung 6.9: Ringartige Anordnung von 4 Fremdatomen auf nächsten Nachbarplätzen auf einer (001)-Oberfläche.

(6.7) sind die von uns berechneten lokalen Momente für die 4*d*- und 5*d*-Elemente zusammengestellt. Ru und Os verfügen mit $1.89\mu_B$ und $1.22\mu_B$ über die größten lokalen magnetischen Momente, wobei Rh und Ir mit $1.01\mu_B$ und $0.32\mu_B$ am Ende der 4*d*- und 5*d*-Reihe ebenfalls magnetisch sind. In der Mitte der Reihe schwin-

Lokales Moment μ_B	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
ferromagnetisch	0.00	0.00	0.18	1.89	1.01	0.00

Tabelle 6.6: Lokale Momente eines Rings auf Ag(001), der aus 4 Atomen besteht (4*d*-Reihe).

Lokales Moment μ_B	W	Re	Os	Ir	Pt
ferromagnetisch	0.00	0.00	1.22	0.32	0.00

Tabelle 6.7: Lokale Momente eines Rings auf Ag(001), der aus 4 Atomen besteht (5*d*-Reihe).

det die Tendenz zum Ferromagnetismus; nur Tc besitzt mit $0.18\mu_B$ ein von Null verschiedenes Moment. Allerdings schließen wir nicht aus, daß in der Mitte der Reihe andere Orientierungen der Momente als die parallele Anordnung existieren. In einer Rechnung, die keine Symmetrie berücksichtigt, erhalten wir z.B. für Mo

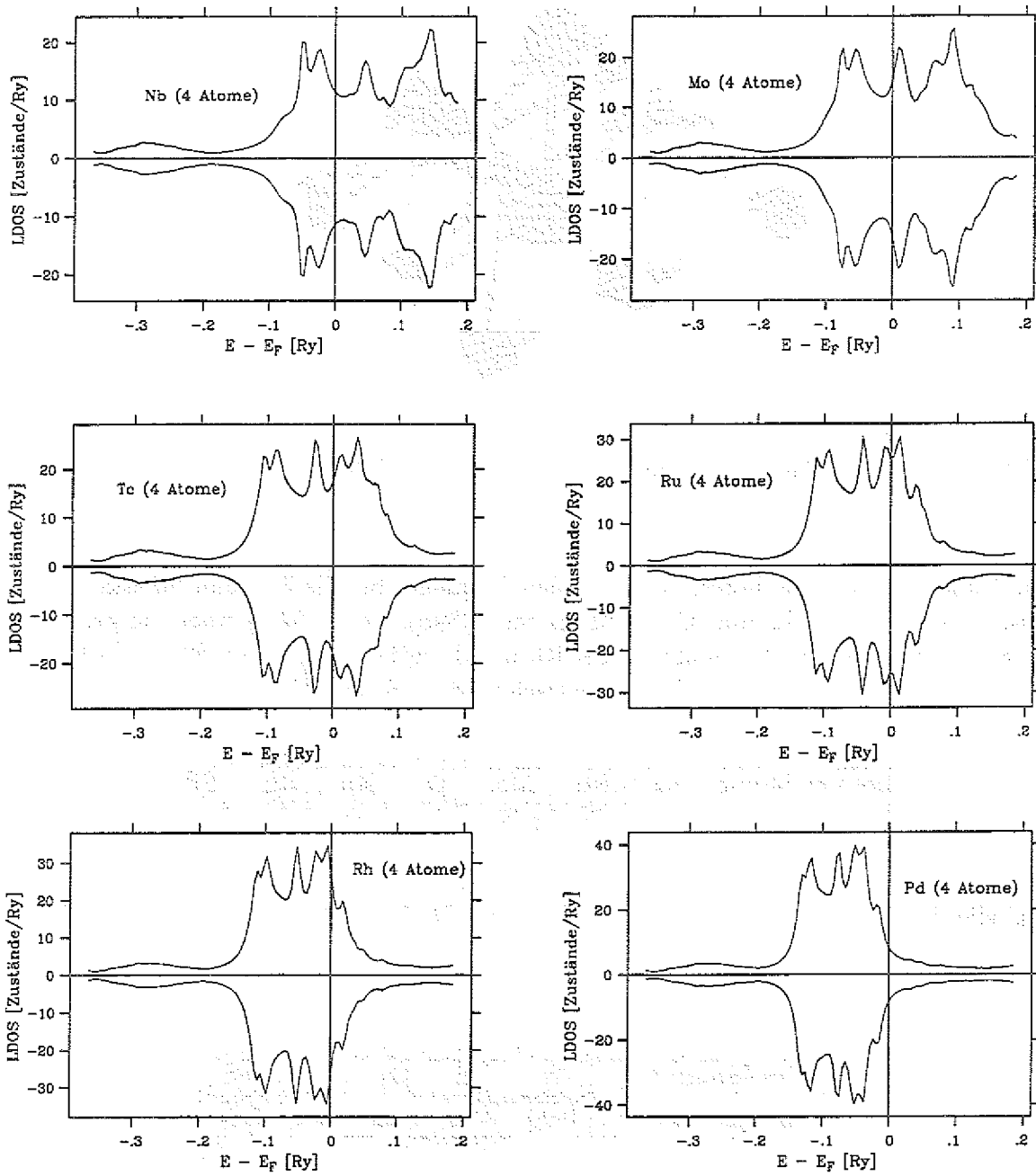


Abbildung 6.10: Paramagnetische Zustandsdichten der 4-Atom-Cluster (4d).

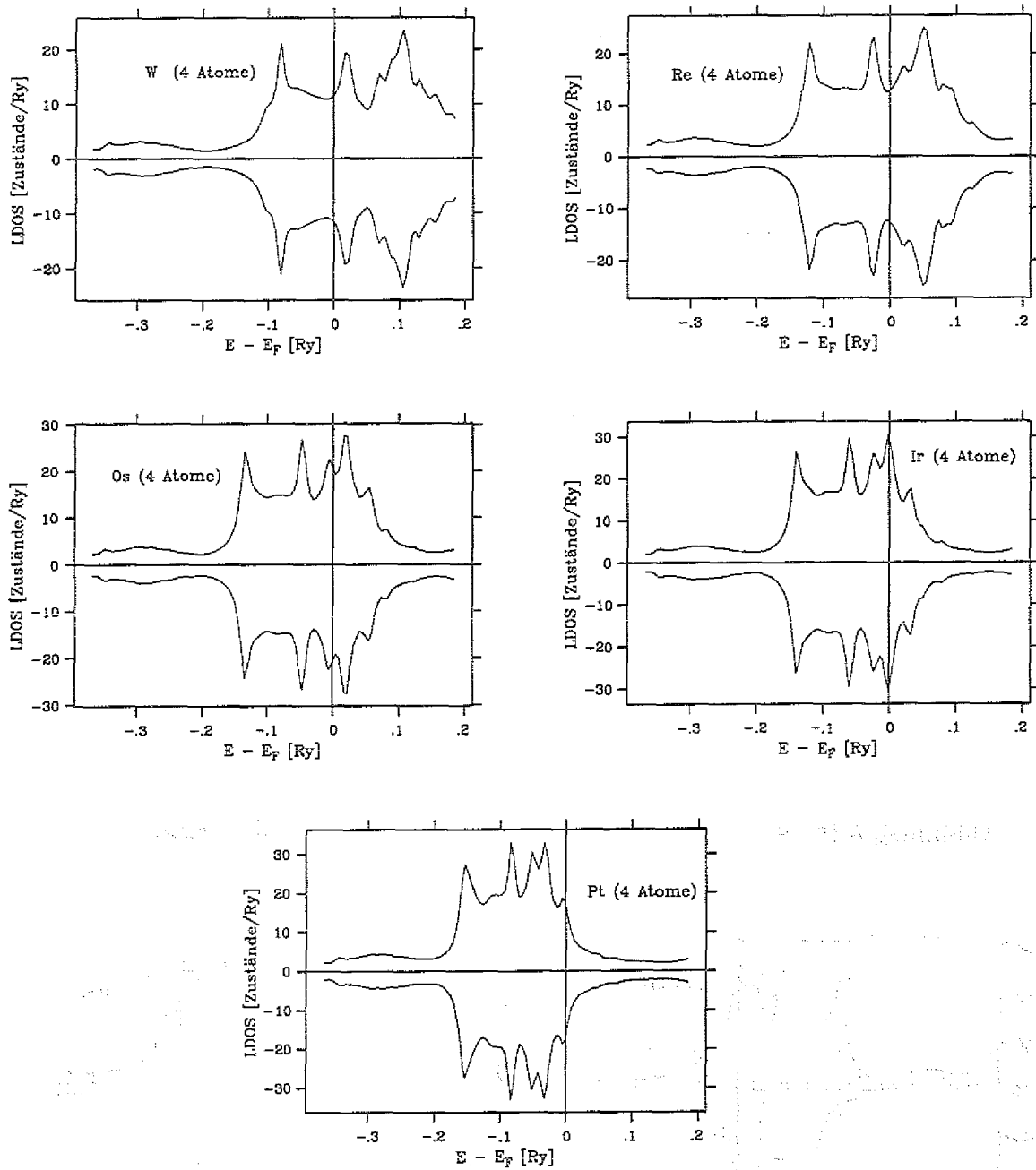
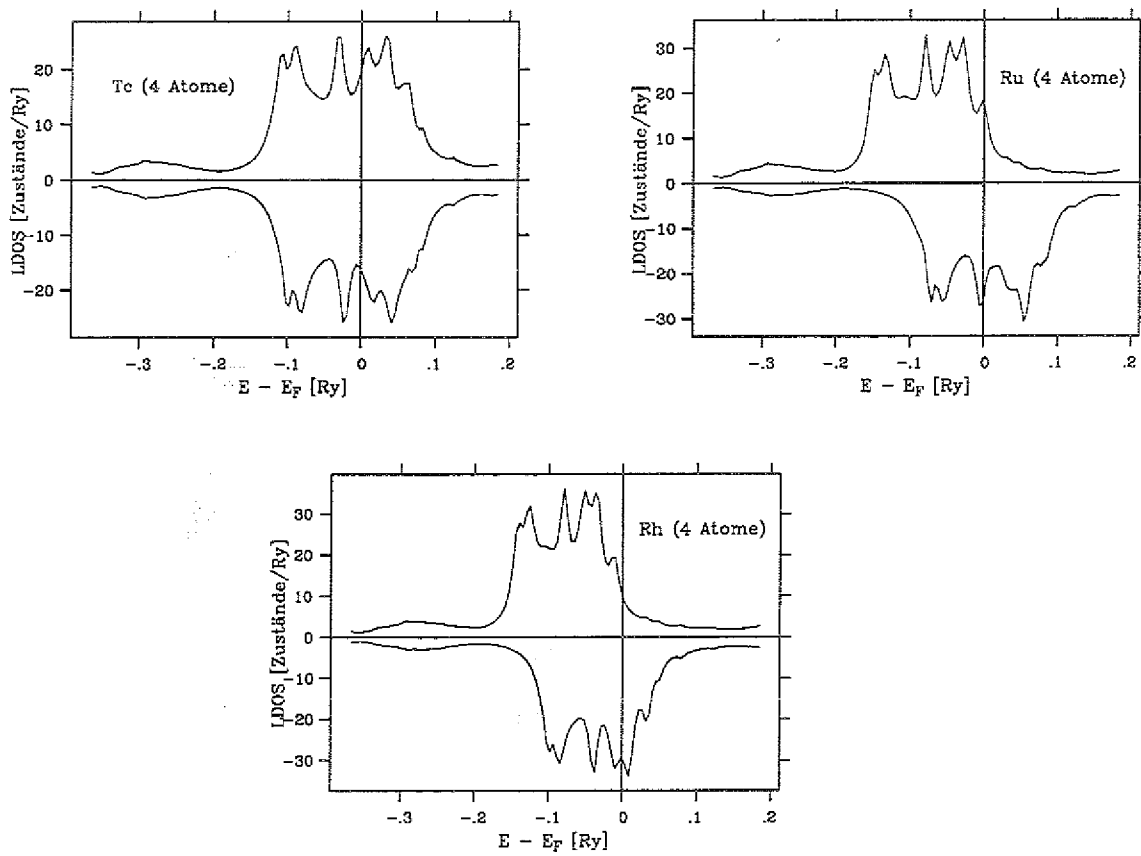
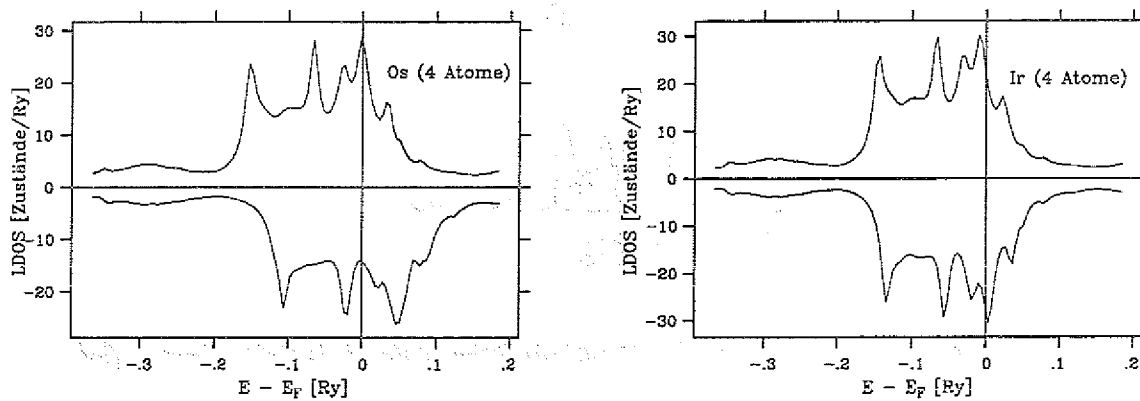


Abbildung 6.11: Paramagnetische Zustandsdichten der 4-Atom-Cluster (5d).

Abbildung 6.12: *Spinpolarisierte Zustandsdichten der 4-Atom-Cluster (4d).*Abbildung 6.13: *Spinpolarisierte Zustandsdichten der 4-Atom-Cluster (5d).*

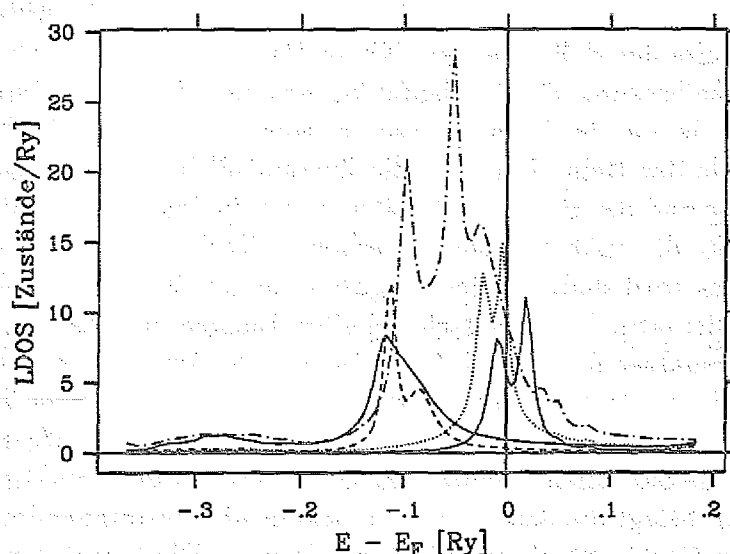


Abbildung 6.14: *Symmetrieaufgespaltene, paramagnetische, lokale Zustandsdichte für 4 ringartig angeordnete Rh-Adsorbatatome. v.l.n.r.: durchgezogene Linie: A_1 ; gestrichelte Linie: B_2 ; strichpunktierte Linie: E' ; punktierte Linie: B_1 ; durchgezogene Linie: A_2 ;*

eine Lösung, bei der die Momente mit $\pm 2.24\mu_B$ alternieren. In der Mitte der Reihe führt die nächste Nachbarwechselwirkung dazu, daß die lokalen Momente mit Ausnahme von Tc verschwinden. Eine Rechnung für 4 Tc-Atome auf übernächsten Nachbarplätzen³ ergibt ein Moment von $3.43\mu_B$, was praktisch mit dem Ergebnis des isolierten Adatoms übereinstimmt.

Überraschenderweise zeigen unsere Ergebnisse für 4 Atome der 4d-Reihe eine gute Übereinstimmung mit den magnetischen Momenten der entsprechenden Monolagen auf Ag(001), die von Blügel berechnet wurden [54, 55]. Für die Fremdatome am Ende der Reihe spielen jedoch auch langreichweitigere Wechselwirkungen eine wichtige Rolle, wie unsere Ergebnisse für Inseln mit 5 bzw. 9 Atomen zeigen werden. Dabei unterliegen die lokalen Momente für die Elemente Ru, Rh, Os und Ir größenabhängigen Schwankungen. Deshalb ist die Übereinstimmung mit den magnetischen Monolagen eher zufälliger Natur.

Auch die Zustandsdichten der 4 ringartig angeordneten Atome, die in den Abbildungen (6.10)–(6.13) zu sehen sind, unterscheiden sich stark von denen der Monolagen-Zustandsdichten, die von Blügel [55] berechnet wurden. Ferner ist die Verbreiterung des *d*-Bandes im Vergleich zu den Zustandsdichten der Adsorbatatompaa-

³Diese Rechnung wurde mit dem Cluster für 5 Atome durchgeführt, wobei das Zentralatom durch eine Vakuum-Position ersetzt wurde.

aufgrund der Wechselwirkung mit den Nachbarn deutlich erkennbar. Betrachtet man die paramagnetischen Zustandsdichten der $4d$ -Elemente in Abbildung (6.10), so nimmt die Breite des d -Bandes von Nb zu Pd um ca. $0.15Ry$ ab. Dies liegt in der größeren Lokalisierung der Wellenfunktionen am Ende der Reihe begründet. Dieser Effekt ist in der $5d$ -Reihe stärker ausgeprägt. Durch Auffüllung des d -Bandes zum Ende der Reihe hin wird die Zustandsdichte zu niedrigeren Energien verschoben. Aufgrund der Bandverschmälerung ist die lokale Zustandsdichte an der Fermi-Energie für die späten Elemente erhöht. Nach dem Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus wird dadurch der Magnetismus am Ende der Reihe bevorzugt. Die wesentliche Struktur bleibt jedoch bei allen Elementen erhalten, was mit Hilfe einer Symmetrieanalyse der Zustandsdichten verstanden werden kann. In Abbildung (6.14) ist die symmetrieaufgespaltene, paramagnetische, lokale Zustandsdichte für 4 ringartig angeordnete Adsorbatatome abgebildet. Die Aufspaltung der Zustandsdichte in die einzelnen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Defektproblems C_{4v} belegt die Ausbildung bindender und antibindender Zustände, die aus der nächsten Nachbarwechselwirkung resultieren. Die bindenden Zustände, die z.B. für Rh bei $-0.1Ry$ liegen, gehören zu den irreduziblen Darstellungen A_1 und B_2 . Die antibindenden Zustände, die für Rh um die Fermi-Energie lokalisiert sind, gehören den Darstellungen A_2 und B_1 an. Die Struktur in der Mitte des d -Bandes resultiert aus Zuständen der zweidimensionalen Darstellung E' , die jedoch weder rein bindenden noch rein antibindenden Charakter haben. Dies kann anhand von Orbitaldarstellungen leicht gesehen werden. Eine Übersicht der Punktsymmetrien und der zugehörigen Darstellungen ist am Ende von Anhang A zusammengestellt.

6.4.2. Cluster (5 Adatome)

Die Anordnung von 5 Fremdatomen (siehe Bild (6.15)) ermöglicht analog zu der linearen Anordnung mit 3 Adsorbatatomen parallele und antiparallele Orientierungen der Momente, die derselben Punktsymmetrie genügen. Im folgenden beschränken wir uns jedoch auf die parallele Anordnung. In den Tabellen (6.8) und (6.9) sind die lokalen Momente für die Elemente der $4d$ - und $5d$ -Reihe aufgeführt. Während das Ru-Zentralatom (A) ein kleineres Moment als die äußeren Atome (B) besitzt, kehrt sich dieses Verhalten bei Rh um. Dies wurde bereits bei den linearen Ketten mit 3 und 4 Adsorbatatomen beobachtet. Die mittleren magnetischen Momente betragen für Ru und Rh $2.08\mu_B$ bzw. $0.91\mu_B$. Für Mo und Tc in der Mitte der Reihe sind wahrscheinlich die Lösungen stabil, bei denen die Momente antiparallel ("antiferromagnetisch") angeordnet sind⁴. Da die Symmetrie antiparallele und parallele Momentanordnungen nicht unterscheidet, kann analog zum Fall der Trimere ein direkter Übergang zwischen der ferro- und antiferromagnetischen Lösung stattfinden. Das Moment des zentralen Atoms kann z.B. seine Orientierung ändern, ohne die Symmetrie aufgeben zu müssen.

In der $5d$ -Reihe weisen die Elemente Os und Ir, die zu Ru und Rh isoelektronisch sind, ferromagnetische Lösungen auf, wobei das Zentralatom des Os-Clusters über

⁴Z.B. Zentralatom "Spin auf" und die vier nächsten Nachbaratome "Spin ab".

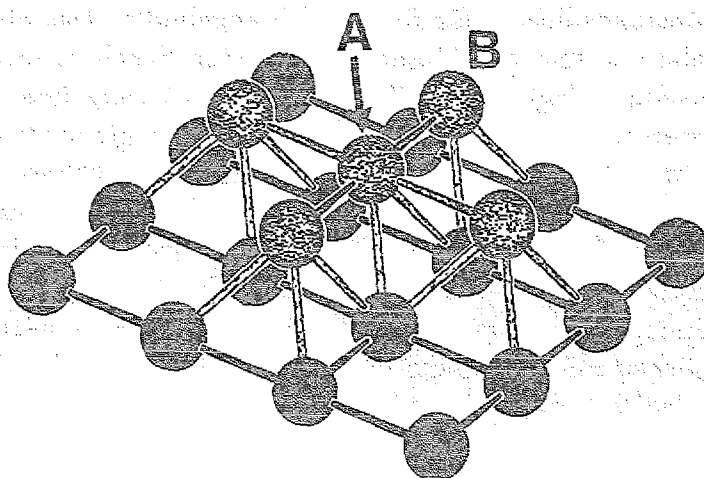


Abbildung 6.15: Anordnung von 5 Fremdatomen auf einer (001)-Oberfläche.

ein kleineres und das Zentralatom des Ir-Clusters über ein größeres Moment als

Lokales Moment μ_B	Mo	Tc	Ru	Rh
A	0.00	0.00	1.74	1.00
B	0.00	0.00	2.16	0.66
mittleres Moment	0.00	0.00	2.08	0.91

Tabelle 6.8: Lokale Momente eines Clusters auf Ag(001), der aus 5 Atomen besteht (4d-Reihe).

Lokales Moment μ_B	W	Re	Os	Ir
A	0.00	0.00	0.13	0.79
B	0.00	0.00	1.85	0.51
mittleres Moment	0.00	0.00	1.51	0.57

Tabelle 6.9: Lokale Momente eines Clusters auf Ag(001), der aus 5 Atomen besteht (5d-Reihe).

die äußeren Atome verfügt. Die mittleren magnetischen Momente betragen $1.51\mu_B$ bzw. $0.57\mu_B$. Im Fall von Os ist die parallele Anordnung der Momente jedoch nur metastabil.

In den Abbildungen (6.16) und (6.17) sind die paramagnetischen und spinpolarisierten lokalen Zustandsdichten für Ru und Rh abgebildet. Das Stoner-Kriterium ist für die Zentralatome und die Atome der nächsten Schale jedoch nicht separat anwendbar. Einerseits verfügt das Ru-Zentralatom mit $1.74\mu_B$ über ein großes lokales Moment, andererseits ist die LDOS an der Fermi-Energie niedrig. Das Moment des Zentralatoms wird hauptsächlich durch die nächsten Nachbarn erzwungen. Im Gegensatz dazu wird im Fall von Rh das magnetische Moment der Atome B im wesentlichen durch das Zentralatom A bestimmt. Die paramagnetischen Zustandsdichten der Zentralatome zeigen eine deutliche Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände, die aus der Wechselwirkung mit den 4 nächsten Nachbarn resultieren. Verglichen mit der LDOS des aus 4 Atomen bestehenden Rings weist die lokale Zustandsdichte des Zentralatoms insbesondere zwischen den bindenden und antibindenden Peaks weniger Struktur auf.

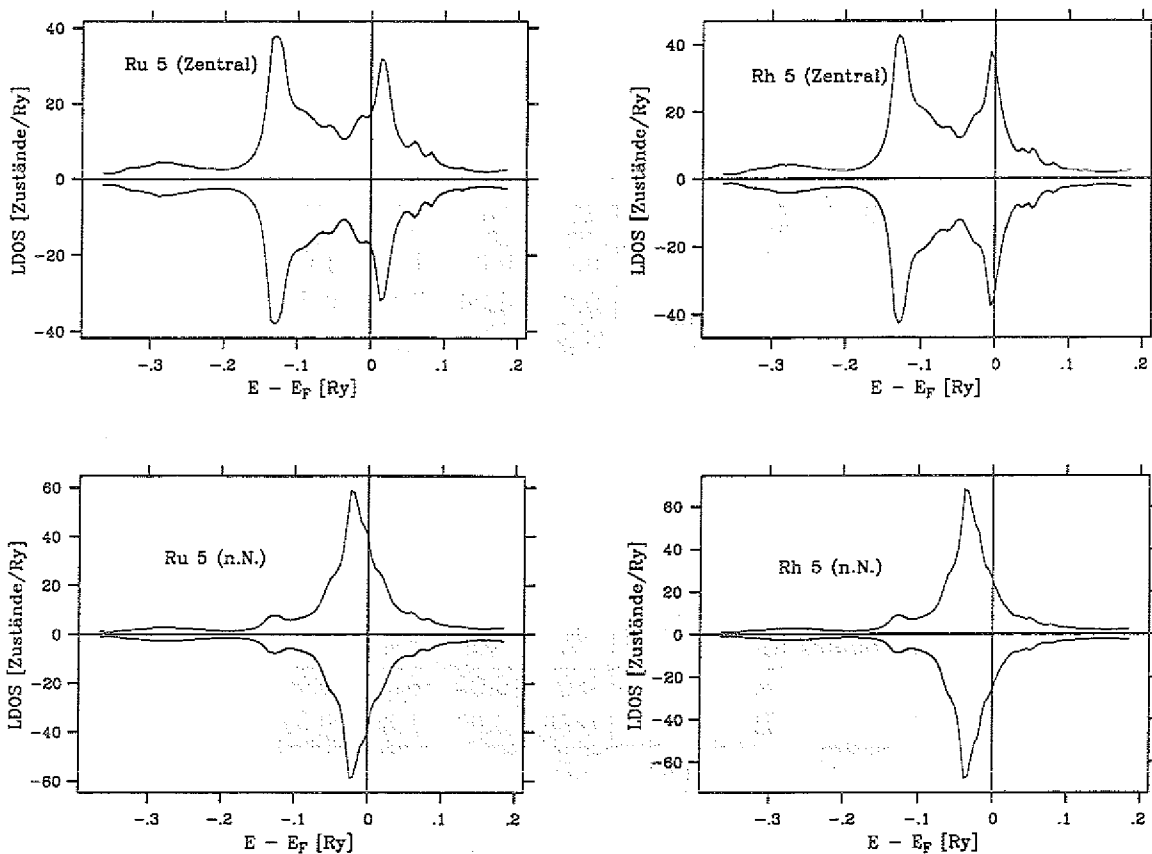


Abbildung 6.16: Paramagnetische Zustandsdichten des 5-Atom-Clusters. Links: Ru; rechts: Rh. "Zentral": zentrales Atom; "n.N.": nächster Nachbar des Zentralatoms.

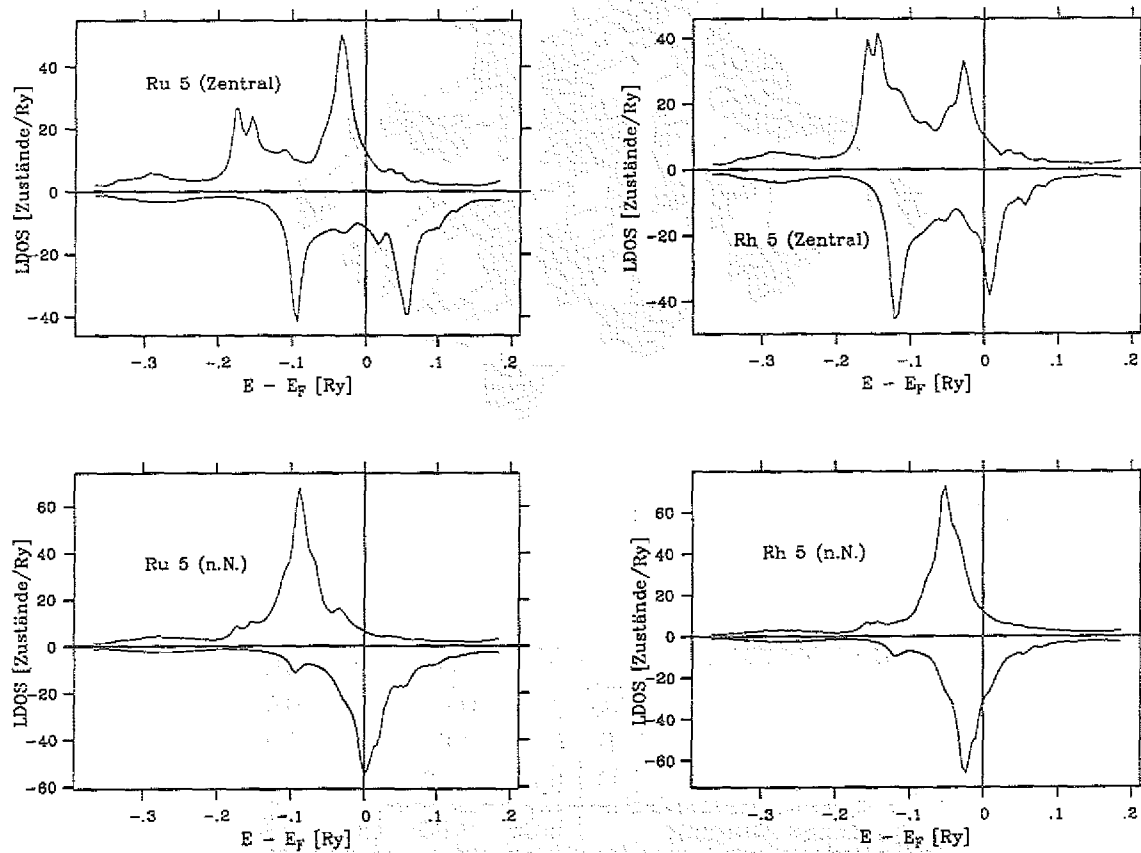


Abbildung 6.17: *Spinpolarisierte Zustandsdichten des 5-Atom-Clusters. Links: Ru; rechts: Rh.*

Dies liegt wahrscheinlich in der höheren Symmetrie des mittleren Atoms im Vergleich zu den Ringatomen begründet. Auch in der LDOS der 4 nächsten Nachbarn sind bindende und antibindende Zustände, die jedoch nicht so ausgeprägt sind, erkennbar. Für Rh befinden sie sich knapp unterhalb -0.1 Ry und an der Fermi-Energie, wo sie sich in Form einer flachen Schulter bemerkbar machen.

6.4.3. Cluster (9 Adatome)

Verglichen mit dem Cluster, der aus 5 Atomen besteht, sind die lokalen Momente des 9-Atom-Clusters erniedrigt. In Abbildung (6.18) bezeichnet das Adsorbatatom A das Zentralatom, Atom B repräsentiert die Atome der zweiten und Atom C die der dritten Schale. Die Momente, bei denen wir uns auf die parallele Orientierung beschränken, sind in den Tabellen (6.10) und (6.11) aufgelistet.

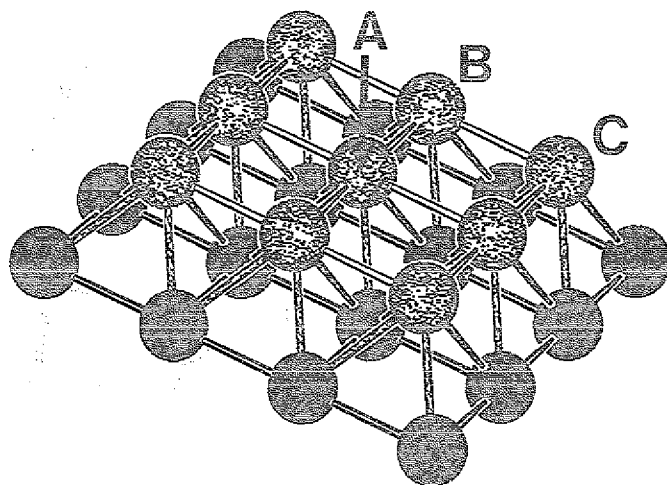


Abbildung 6.18: Anordnung von 9 Adsorbatatomen auf einer (001)-Oberfläche.

Lokales Moment μ_B		Mo	Tc	Ru	Rh
	A	0.00	0.00	1.12	0.16
	B	0.00	0.00	1.50	0.62
	C	0.00	0.00	1.61	0.64
mittleres Moment		0.00	0.00	1.51	0.58
erweiterter Cluster	A	0.00	0.00	0.90	0.66
	B	0.00	0.00	1.26	0.66
	C	0.00	0.00	1.70	0.70

Tabelle 6.10: Lokale Momente eines Clusters auf Ag(001), der aus 9 Atomen besteht (4d-Reihe).

Lokales Moment μ_B		W	Re	Os	Ir
	A	0.00	0.00	0.00	0.16
	B	0.00	0.00	0.00	0.28
	C	0.00	0.00	0.00	0.29
mittleres Moment		0.00	0.00	0.00	0.27

Tabelle 6.11: Lokale Momente eines Clusters auf Ag(001), der aus 9 Atomen besteht (5d-Reihe).

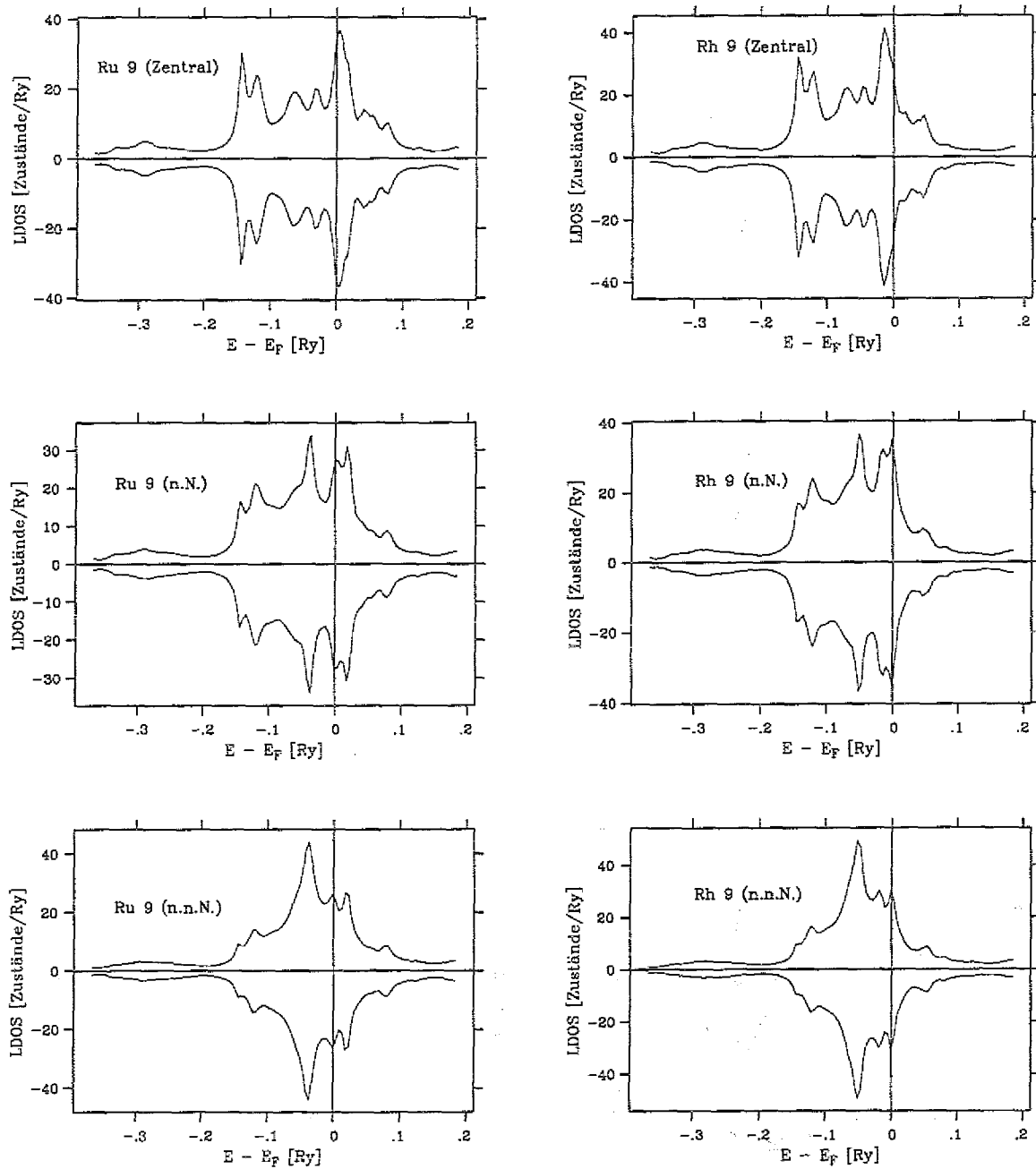


Abbildung 6.19: Paramagnetische Zustandsdichten des 9-Atom-Clusters. Links: Ru; rechts: Rh. "Zentral": zentrales Atom; "n.N.": nächster Nachbar des Zentralatoms; "n.n.N.": übernächster Nachbar des Zentralatoms.

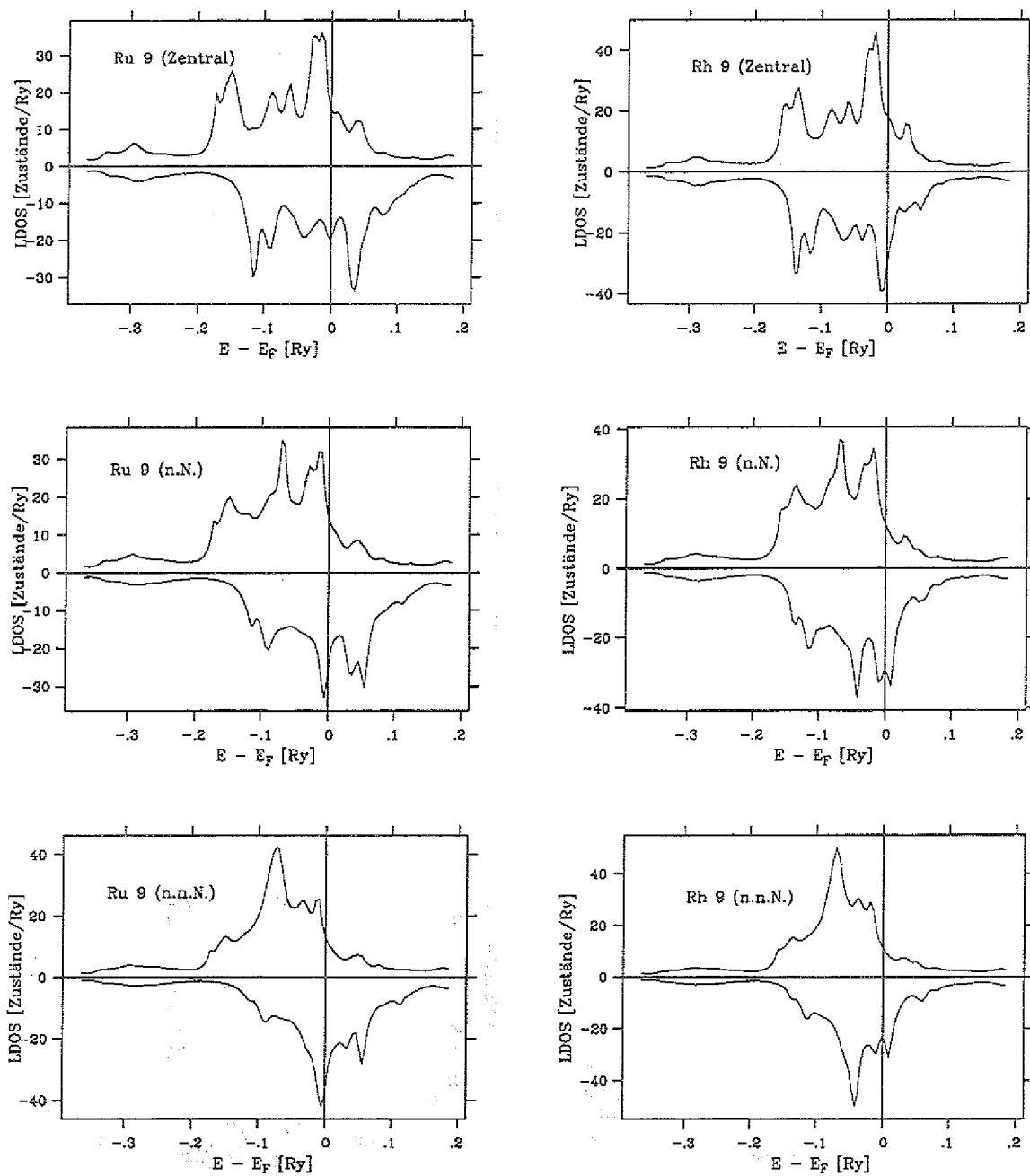


Abbildung 6.20: *Spinpolarisierte Zustandsdichten des 9-Atom-Clusters.*

Für Tc wurde keine ferromagnetische Lösung gefunden. Die lokalen magnetischen Momente von Ru sind gegenüber 5 Atomen reduziert. Besonders überraschend ist, daß das Moment des Rh-Zentralatoms, verglichen mit 5 Atomen, um $0.84\mu_B$ erniedrigt ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß das magnetische Verhalten von Clustern der 4d- und 5d-Reihen größenabhängigen Schwankungen unterliegt. Offensichtlich reagieren die einzelnen Atome sensitiv auf langreichweitigere Wechselwirkungen. Intuitiv erwartet man, daß das Zentralatom dem Moment der Monolage entsprechen sollte. In Rechnungen, bei denen die vierte und fünfte Schale "single-site"-artig ohne nächste Nachbarn berücksichtigt wurden⁵, erhöht sich das lokale Moment des Zentralatoms auf $0.66\mu_B$. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle (6.10) unter "erweiterter Cluster" aufgeführt. Es ist zu erwarten, daß bei einer weiteren Vergrößerung des Clusters die Momente gegen die ferromagnetische Lösung der Monolagen konvergieren. Für die Elemente der 5d-Reihe finden wir nur für Ir eine ferromagnetische Lösung.

Die Zustandsdichten der Cluster mit 9 Atomen (Abbildungen (6.19 und 6.20)) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der 5 Atome. Die Zustandsdichten der Atome A und C haben erwartungsgemäß eine ähnliche Gestalt. Aufgrund der Wechselwirkung mit einer größeren Zahl von Nachbarn sind die Zustandsdichten für das Zentralatom und die Atome der dritten Schale ("C" bzw. "n.n.N.") jedoch stärker strukturiert. Besonders auffällig ist, daß kleinste Änderungen in der Zustandsdichte ausreichen, um das Moment nachhaltig zu verändern.

⁵Dies ergibt zusammen $21=9+12$ Adsorbatatome.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Elektronenstruktur von Fremdatomen der $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Elemente auf Cu(001)- und Ag(001)-Oberflächen mit ab-initio-Verfahren untersucht. Diese Rechnungen wurden mit Hilfe der KKR-Greenschen Funktionsmethode auf der Grundlage der Spindichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung durchgeführt. Die Lösung des Defektproblems wird dabei in zwei Schritte unterteilt: zunächst wird die Greensche Funktion der ungestörten Oberfläche bestimmt, die in den Defektrechnungen danach als Referenzfunktion dient. Die Oberfläche wird dabei als eindimensionale Störung des Idealkristalls behandelt, wobei durch Entfernen einiger Monolagen aus dem Idealkristall die Oberfläche durch zwei praktisch entkoppelte Halbkristalle angenähert wird. Im Anschluß wird die Greensche Funktion des Defektproblems durch Lösung einer Dyson-Gleichung mit der Greenschen Funktion der ungestörten Oberfläche als Referenzfunktion berechnet. Die Greensche Funktion der Oberfläche braucht nur in dem als gestört behandelten Teilraum erzeugt zu werden, der in den von uns durchgeführten Rechnungen aus den Fremdatomen und den nächsten Nachbarplätzen bestand. Alle Potentiale wurden im Rahmen der Atomic Sphere Approximation (ASA) selbstkonsistent berechnet. Die Rechnungen für die $4d$ - und $5d$ -Elemente auf Ag wurden in skalar-relativistischer Näherung durchgeführt. Für die Energieintegration wurde die Methode der komplexen Energien durch die Einführung der Fermi-Dirac-Verteilung für endliche Temperaturen erweitert. Dabei wurde gezeigt, daß bei Verwendung von Verteilungsfunktionen das Gesamtenergiefunktional großkanonisch verallgemeinert werden muß, um dessen Stationarität zu gewährleisten. Testrechnungen für die Temperaturabhängigkeit von Punktdefektrechnungen an Oberflächen zeigen, daß die Momente gegenüber Variationen der Temperatur sehr stabil sind. Spinpolarisationsenergien beschreiben bei der von uns gewählten Temperatur von $T = 470K$ den Grundzustand hinreichend genau.

Die Rechnungen für Punktdefekte an Oberflächen wurden aus Computerzeitgründen erst durch Anwendung der Gruppentheorie möglich. Dabei wird durch Ausnutzung der Punktsymmetrie des Defektproblems die Greensche Funktion blockdiagonalisiert, so daß die Dyson-Gleichung blockweise gelöst werden kann.

Bei den Elementen der $3d$ -Reihe an der Cu(001)-Oberfläche zeigt sich eine deutliche Verstärkung der lokalen magnetischen Momente. Wegen der geringeren Koordinationszahl verfügen Adsorbatatome über größere Momente als Atome in der Oberfläche, die ihrerseits größere Momente als $3d$ -Fremdatome in Cu-Bulk auf-

weisen. Die Verstärkung ist für die Elemente Ti und V besonders ausgeprägt, da die d -Wellenfunktionen am Beginn der Reihe weiter ausgedehnt sind. Die größten Momente werden für Mn und Cr in der Mitte der Reihe gefunden.

Während Fremdatome der $4d$ - und $5d$ -Reihe in Ag-Bulk mit Ausnahme von Mo und Tc nicht magnetisch sind, erhalten wir für Adsorbatatome der $4d$ - und $5d$ -Reihe auf der Ag(001)-Oberfläche zum Teil riesige ("giant") magnetische Momente. Für die Elemente Nb, Mo, Tc, W und Re liegen sie im Bereich zwischen 3 und $4\mu_B$. Der Magnetismus wurde anhand der berechneten Zustandsdichten mit Hilfe des Stoner-Kriteriums ausführlich diskutiert. Ferner wurde eine im Vergleich zum Bulk deutlich vergrößerte Kristallfeldaufspaltung an der Oberfläche gefunden, was an einer symmetrieraufgespaltenen lokalen Zustandsdichte für ein W-Adsorbatatom gezeigt wurde. Auch $4d$ - und $5d$ -Fremdatome in der Ag-Oberfläche verfügen noch über beträchtliche lokale Momente.

Die von uns berechneten Momente der Adsorbatatome wurden in einem Vergleich mit den Ergebnissen der entsprechenden Monolagen auf Ag(001) ausführlich diskutiert. Es zeigt sich, daß bei den Monolagen die d - d -Hybridisierung in der Ebene zu einer Verschiebung des Magnetismus' zu höheren Valenzen führt, während der Magnetismus der Adsorbatatome im wesentlichen der Hundschen Regel gehorcht, so daß die Momente in der Mitte der Reihen maximal sind.

Da in unseren Rechnungen keine Gitterrelaxationen berücksichtigt werden konnten, wurden die Spinpolarisationsenergien, i.e. die Energiedifferenz zwischen der paramagnetischen und der spinpolarisierten Lösung, als Kriterium für die Stabilität unserer Momente berechnet. Da die magnetischen Energien weit über den Werten für typische Relaxationsenergien von 0.1eV liegen, können Gitterrelaxationen die Momente nicht wesentlich ändern. Dies wird auch durch Ergebnisse für $4d$ - und $5d$ -Fremdatome auf Cu(001) belegt, wo wir ebenfalls überraschend große magnetische Momente finden.

Als Erweiterung einzelner Adsorbatatome wurden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Clustern der $4d$ - und $5d$ -Reihe auf Ag(001) berechnet. Dabei wurden lineare Anordnungen, wie Dimere, Trimere, Ketten mit 4 Atomen, sowie inselartige Strukturen, wie Ringe mit 4 Atomen, kleine Inseln mit 5 und 9 Atomen, untersucht. Solche Strukturen werden auch experimentell mittels STM beobachtet. Bei den Adsorbatatom-Paaren ist eine Verschiebung des Magnetismus' zu höheren Valenzen aufgrund der nächsten Nachbarwechselwirkung erkennbar, wobei die lokalen Momente gegenüber einzelnen Adsorbatatomen i.a. reduziert sind. So ist in der $4d$ -Reihe das Maximum von Mo zu Tc verschoben. Die Reduktion der Momente ist am Ende der Reihe weniger stark ausgeprägt, das lokale Moment von Rh-Paaren ist sogar erhöht. In der $5d$ -Reihe zeigt sich ein ähnlicher Trend, jedoch ist Ir als Dimer nicht magnetisch. Das magnetische Verhalten am Ende der Reihe hängt sehr stark von Details in der Zustandsdichte ab, was sich auch bei den größeren Clustern bestätigte. Sehr kleine Änderungen in der LDOS an der Fermi-Energie beeinflussen den Magnetismus nachhaltig. In der Mitte der Reihe finden wir antiferromagnetische Konfigurationen.

Lineare Ketten aus drei und vier Atomen zeigen einen ähnlichen Trend. Da im

Fall der Trimere die ferromagnetische und die antiparallele Konfiguration dieselbe Symmetrie aufweisen, erlaubt dies einen direkten Übergang von einer ferro- zu einer antiferromagnetischen Ordnung. Deshalb erhalten wir in der Mitte der Reihe antiferromagnetische Lösungen, während am Ende der Reihe die ferromagnetischen stabil sind. Bei 4 Atomen unterscheidet die Symmetrie zwischen paralleler und antiparalleler Orientierung. Deshalb finden wir in der Mitte der Reihe beide Lösungen.

Für inselartige Strukturen wurden nur ferromagnetische Lösungen untersucht. Es zeigt sich, daß das magnetische Verhalten stark von den Details in den Zustandsdichten abhängt und daß aufgrund der großen Ausdehnung der $4d$ - und $5d$ -Wellenfunktionen nichtlokale Beiträge wichtig sind. Dies gilt insbesondere für Rh und Ir. Eine weitere Vergrößerung des 9-Atom-Clusters zeigt, daß sich das Moment des Zentralatoms für Ru und Rh dem Wert der Monolage nähert.

Wir glauben, daß die von uns untersuchten $4d$ - und $5d$ -Adsorbatatome und Adatom-Agglomerate nicht nur auf Ag(001) und Cu(001), sondern auch auf vielen anderen Oberflächen (Ag(110), Ag(111), Au, Pd, Pt u.v.a.) magnetisch sind. Wir hoffen, daß diese Systeme in Zukunft auch experimentell untersucht werden.

Anhang A

Gruppentheorie

In den von uns behandelten Defektproblemen kann eine substantielle Reduktion der benötigten Computerzeit durch Ausnutzung der Punktsymmetrien erzielt werden. Die Lösung der Dyson-Gleichung ohne Symmetrieanwendung beansprucht bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ca. 90% der Rechenzeit. Da im wesentlichen eine Matrix der Form $\delta_{nn'} \delta_{LL'} - G_{LL'}^{0nn'}(\varepsilon) \Delta t_{ii'}^{nn'}(\varepsilon)$ invertiert werden muß, skaliert der numerische Aufwand mit der dritten Potenz der Anzahl der innerhalb des Clusters als gestört behandelten Atome. Die Dimension der zu invertierenden Matrizen ist durch $n \cdot (l_{max} + 1)^2$ gegeben¹.

Die Gruppentheorie ermöglicht eine Blockdiagonalisierung der in der Dyson-Gleichung auftretenden Matrizen, indem die Darstellung Γ der Punktgruppe $\mathcal{G}$ in ihre irreduziblen Darstellungen zerlegt wird. Jede Blockmatrix gehört dabei einem bestimmten irreduziblen Teilraum an, und die Dyson-Gleichung kann für jede Untermatrix separat gelöst werden. Eine Übersicht über die Größe der in unseren Rechnungen auftretenden Submatrizen und über den damit verbundenen Rechengewinn ist am Ende dieses Kapitels tabellarisch zusammengestellt.

Ziel dieses Anhangs ist es, die Anwendung der Gruppentheorie zur Berechnung eines symmetrieangepaßten Basissatzes und zur Symmetrisierung der strukturellen Greenschen Funktion vorzustellen. Die Darstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern soll sich auf den für uns relevanten Rahmen beschränken. Die Grundlagen der Gruppentheorie können in der einschlägigen Literatur [75, 76] nachgelesen werden. Definitionen und elementare Ergebnisse der Gruppentheorie werden nur insofern explizit vorgestellt, als sie für eine klare Präsentation hilfreich sind.

Die M -dimensionale Darstellung Γ einer endlichen Gruppe $\mathcal{G}$ ($M = \sum_{\lambda=1}^N d_{\lambda} \sigma_{\lambda}$) kann in N irreduzible, nicht äquivalente Darstellungen Γ^{λ} ($\lambda = 1, 2, \dots, N$) der Dimension d_{λ} , die mit den Vielfachheiten σ_{λ} auftreten, zerlegt werden. Der Darstellungsraum V von Γ zerfällt somit in die direkte Summe über die Teilräume V_{λ}

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_N. \quad (\text{A.1})$$

Die Vielfachheit σ_{λ} kann aus den Charakteren $\chi_{\lambda}(T)$ jeder irreduziblen Darstellung

¹Der Rechenaufwand für MT- und für volle Zellpotentiale ist nahezu der gleiche, da im Fall voller Zellpotentiale der zusätzliche Aufwand nur linear mit der Anzahl der Atome skaliert.

λ und den Charakteren $\chi(T)$ der Gesamtdarstellung Γ berechnet werden:

$$\sigma_\lambda = \frac{1}{g} \sum_{T \in \mathcal{G}} \chi_\lambda^*(T) \chi(T). \quad (\text{A.2})$$

Die Summe in (A.2) erstreckt sich über alle Gruppenelemente T der Gruppe $\mathcal{G}$ mit Ordnung g . Die Charaktere $\chi_\lambda(T)$ können in Standardbüchern über Gruppentheorie gefunden werden [76].

Im Falle eigentlicher Drehungen T können die Charaktere $\chi(T)$ mit

$$\chi(T) = N_T \sum_{l=0}^{l_{\max}} \chi_l(T) = N_T \sum_{l=0}^{l_{\max}} \frac{\sin(l + 1/2) \omega_T}{\sin \omega_T/2}. \quad (\text{A.3})$$

bestimmt werden. Für uneigentliche Drehungen muß ein multiplikativer Faktor $(-1)^l$ in der Summe (A.3) berücksichtigt werden. ω_T beschreibt den Drehwinkel, und N_T gibt die Anzahl der Atome an, die nach Anwendung der Operation T ihre Position nicht geändert haben. Im Spezialfall $\omega_T = 0$ ergibt sich $\chi_l(T) = 2l + 1$. Dabei bezeichnet $l_{\max}$ den Abschneidewert in der Drehimpulsentwicklung; in unseren Rechnungen wurde durchweg $l_{\max} = 3$ gewählt.

Jede normierbare Funktion $\psi(\underline{r})$ kann als Linearkombination von Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der zur Schrödinger-Gleichung gehörenden Gruppe geschrieben werden.

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^{d_\lambda} \sum_{\mu=1}^{\sigma_\lambda} \psi_\mu^{\lambda\alpha}(\underline{r}). \quad (\text{A.4})$$

Dabei transformiert sich $\psi_\mu^{\lambda\alpha}(\underline{r})$ wie die α -te Zeile der unitären irreduziblen Darstellung Γ^λ . Die erste Summe in (A.4) erstreckt sich über alle nicht äquivalenten irreduziblen Darstellungen. Die Basisfunktionen $\psi_\mu^{\lambda\alpha}(\underline{r})$ hängen von $\psi(\underline{r})$ ab und können aus $\psi(\underline{r})$ mit Hilfe von Projektionsoperatoren $\mathcal{P}_{\mu\alpha\beta}^\lambda$ erzeugt werden, die wie folgt definiert sind:

$$\mathcal{P}_{\mu\alpha\beta}^\lambda = \frac{d_\lambda}{g} \sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta} P(T). \quad (\text{A.5})$$

$(\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta}$ ist das Matricelement $\alpha\beta$ zum Gruppenelement T . $P(T)$ bezeichnet den Transformationsoperator des Gruppenelements T (z.B. des Elements c_{4v}). Es gilt:

$$P(T) \psi_\mu^{\lambda\alpha}(\underline{r}) = \sum_{\alpha'=1}^{d_\lambda} (\Gamma_\mu^\lambda(T))_{\alpha\alpha'} \psi_{\mu'}^{\lambda\alpha'}(\underline{r}). \quad (\text{A.6})$$

Die Eigenschaften des Projektionsoperators sollen im folgenden näher beschrieben werden, da mit seiner Hilfe symmetriegerechte Wellenfunktionen konstruiert werden können.

Mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems für Matrizen [75]

$$\sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\kappa\rho} (\Gamma_{\mu'}^{\lambda'}(T))_{\eta\varepsilon} = \frac{g}{d_\lambda} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\kappa\eta} \delta_{\rho\varepsilon} \quad (\text{A.7})$$

kann gezeigt werden, daß sich $\psi_{\mu'}^{\lambda\rho}(r)$ wie die ρ -te Zeile von Γ^λ transformiert. Durch Einsetzen in (A.5) folgt:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{\mu\alpha\beta}^\lambda \psi_{\mu'}^{\lambda\rho}(r) &= \frac{d_\lambda}{g} \sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta} P(T) \psi_{\mu'}^{\lambda\rho}(r) \\
 &= \frac{d_\lambda}{g} \sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta} \sum_{\kappa=1}^{d_{\lambda'}} (\Gamma_{\mu'}^{\lambda'}(T))_{\kappa\rho} \psi_{\mu'}^{\lambda'\kappa}(r) \\
 &= \sum_{\kappa=1}^{d_{\lambda'}} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\alpha\kappa} \delta_{\beta\rho} \psi_{\mu'}^{\lambda'\kappa}(r) \\
 &= \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\beta\rho} \psi_{\mu'}^{\lambda\alpha}(r). \tag{A.8}
 \end{aligned}$$

Aus (A.8) folgt speziell:

$$\mathcal{P}_{\mu\alpha\alpha}^\lambda \psi(r) = \psi_\mu^{\lambda\alpha}(r). \tag{A.9}$$

D.h. $\mathcal{P}_{\mu\alpha\alpha}^\lambda$ projiziert aus einer normierbaren Funktion $\psi(r)$ den Teil der Funktion $\psi_\mu^{\lambda\alpha}(r)$ heraus, der sich wie die α -te Zeile von Γ^λ transformiert. Im folgenden gilt es, diese Eigenschaft auszunutzen, um eine gegebene Darstellung Γ in irreduzible Teilräume zu zerlegen und darüberhinaus einen symmetriegerechten Basissatz zu bestimmen.

Zur Bestimmung symmetrieangepaßter Orbitale starten wir von den regulären Lösungen

$$R_L^i(r; \varepsilon) = R_L^i(r; \varepsilon) Y_L^i(\hat{r}) \tag{A.10}$$

am Gitterplatz i mit Drehimpulsquantenzahlen $L = (lm)$. Weil die reellen Kugelflächenfunktionen $Y_L^i(\hat{r})$ das Transformationsverhalten von $R_L^i(r; \varepsilon)$ vollständig beschreiben, wird im weiteren nur auf $Y_L^i(\hat{r})$ Bezug genommen.

Die Atome des Kristalls transformieren sich nur innerhalb sogenannter Schalen S_n (n numeriert die Schalen), da die Punktgruppen nur Rotations- und Inversions-Rotationsoperationen enthalten. Eine Schale S_n enthält alle Atome i und j , die -bezogen auf einen Ursprung- durch die Symmetrioperationen der Punktgruppe ineinander überführt werden.

$$P(T) Y_{lm}^i(\hat{r}) = \sum_{\substack{j \in S_n \\ m'}} Y_{lm'}^j(\hat{r}) D_{jm',im}^l(T). \tag{A.11}$$

Die $D^l(T)$ sind die zur Punktsymmetrie gehörenden Darstellungsmatrizen in einer l -Entwicklung. Es ist zu beachten, daß die Summation in (A.11) l -unabhängig ist. Analog zu (A.8) können die Kugelflächenfunktionen symmetrisiert werden.

$$\begin{aligned}
 Y_{\mu}^{\lambda\alpha}(\hat{r}) &= \mathcal{P}_{\mu\alpha\beta}^\lambda Y_L^i(\hat{r}) \\
 &= \frac{d_\lambda}{g} \sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta} \sum_{\substack{j \in S_n \\ m'}} D_{jm',im}^l(T) Y_{lm'}^j(\hat{r}). \\
 &= \sum_{\substack{j \in S_n \\ m'}} \left[\frac{d_\lambda}{g} \sum_T (\Gamma_\mu^\lambda(T))^*_{\alpha\beta} D_{jm',im}^l(T) \right] Y_{lm'}^j(\hat{r}). \tag{A.12}
 \end{aligned}$$

In Anlehnung an [77, 78, 79] soll im folgenden die Symmetrisierung mit Hilfe der sogenannten S -Matrix, die die Transformation der lokalen MT-Orbitale $Y_{lm}^i(\hat{r})$ zu den symmetrisierten Orbitalen $Y_{\mu}^{\lambda\alpha}(\hat{r})$ beschreibt und die in enger Beziehung zu den Projektionsoperatoren steht [77], formuliert werden.

$$Y_{\mu}^{\lambda\alpha}(\hat{r}) = \sum_{\substack{j \in S_n \\ m'}} S_{jlm',\mu}^{\lambda\alpha} Y_{lm'}^j(\hat{r}) \quad \text{mit } m' = (-l, \dots, +l). \quad (\text{A.13})$$

Da die Symmetrieoperationen nur auf Orbitale derselben Schale S_n für einen bestimmten Drehimpuls l wirken, hängt der Index μ implizit von der Drehimpulsquantenzahl l und der Schale S_n ab. Ferner ist zu beachten, daß in Gleichung (A.13) nicht explizit über den Drehimpuls l summiert wird. Da reelle Kugelflächenfunktionen betrachtet werden, ist die S -Matrix orthogonal:

$$\sum_{\substack{j \in S_n \\ m}} S_{jlm,\mu}^{\lambda\alpha} S_{jlm,\nu}^{\lambda'\alpha'} = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{A.14})$$

Wird aus den Orbitalen $Y_{lm}^j(\hat{r})$ einer Schale S_n ein Vektor² gebildet

$$\underline{Y}_{S_n}^T(\hat{r}) = (Y_{00}^1, \dots, Y_{00}^2, \dots, Y_{1,-1}^3, \dots), \quad (\text{A.15})$$

so kann durch eine schalenbezogene Definition der Darstellungsmatrizen $\underline{D}_{S_n}(T)$ die Wirkung des Operators $P(T)$ auf den Vektor $\underline{Y}_{S_n}(\hat{r})$ beschrieben werden:

$$P(T) \underline{Y}_{S_n}^T(\hat{r}) = \underline{Y}_{S_n}^T(\hat{r}) \underline{D}_{S_n}(T). \quad (\text{A.16})$$

Zu den Vektoren $\underline{Y}_{S_n}(\hat{r})$ können entsprechend die S -Matrizen $\underline{S}_{S_n}$ schalenweise gebildet werden:

$$\underline{S}_{S_n} = \begin{pmatrix} S_{100,1\Gamma_1}^{\Gamma_1,1\Gamma_1} & S_{100,1\Gamma_1}^{\Gamma_1,2\Gamma_1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \\ S_{200,1\Gamma_1}^{\Gamma_1,1\Gamma_1} & S_{200,1\Gamma_1}^{\Gamma_1,2\Gamma_1} & \dots \\ \vdots & \ddots & \dots \\ \dots & \dots & S_{n_{\text{max}},n_{\text{max}},\sigma_N}^{\Gamma_N,d_N} \end{pmatrix} \quad (\text{A.17})$$

Aus den Matrizen $\underline{S}_{S_n}$ kann die Matrix

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} \boxed{\underline{S}_{S_1}} & & \\ & \boxed{\underline{S}_{S_2}} & \\ & & \ddots \\ & & & \boxed{\underline{S}_{S_N}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

² T bedeutet hier Transposition.

konstruiert werden, welche die Transformation zwischen der lokalen und der symmetrisierten Basis für alle Schalen des Clusters beinhaltet. Die unitäre Darstellungsmatrix $\underline{\underline{D}}$, die analog zur S -Matrix erweitert wird, kann mit Hilfe letzterer vollständig reduziert werden. Wird Gleichung (A.16) formal geschrieben als

$$P \underline{\underline{Y}}^T = \underline{\underline{Y}}^T \underline{\underline{D}} \quad (\text{A.19})$$

so sieht man leicht, daß

$$P(\underline{\underline{Y}}^T \underline{\underline{S}}) = \underline{\underline{Y}}^T \underline{\underline{D}} \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{Y}}^T \underline{\underline{S}} (\underline{\underline{S}}^T \underline{\underline{D}} \underline{\underline{S}}) \quad (\text{A.20})$$

gilt. Damit lautet die Reduktion der Matrix $\underline{\underline{D}}(T)$:

$$\underline{\underline{D}}_{sym}(T) = \underline{\underline{S}}^{-1} \underline{\underline{D}}(T) \underline{\underline{S}}. \quad (\text{A.21})$$

Dabei wurde die Orthogonalität der S -Matrix $\underline{\underline{S}}^T = \underline{\underline{S}}^{-1}$ verwendet (siehe Gleichung (A.14)). In analoger Weise erlaubt die $\underline{\underline{S}}$ -Matrix ferner, die Greensche Funktion G , welche der Symmetrie Γ genügt, zu reduzieren, wie im folgenden kurz gezeigt wird. G ist unter den Symmetrioperationen $P(T)$ der Punktgruppe invariant:

$$P(T) G(\underline{r}, \underline{r}', \varepsilon) = G(\underline{r}, \underline{r}', \varepsilon). \quad (\text{A.22})$$

Fügt man im "backscattering"-Term in Gleichung (3.30) die Einheitsmatrix $\underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{S}}^{-1}$ rechts und links von der strukturellen Greenschen Funktion ein, so folgt

$$\underline{\underline{G}}_{sym} = \underline{\underline{S}}^{-1} \underline{\underline{G}} \underline{\underline{S}}. \quad (\text{A.23})$$

In Komponentenschreibweise lautet die Symmetrisierung der Greenschen Funktion:

$$G_{\mu,\nu}^{0\lambda\alpha} = \sum_{\substack{i \in S_n \\ j \in S_{n'} \\ mm'}} S_{ilm,\mu}^{\lambda\alpha} G_{lm,l'm'}^{0ij} S_{jl'm',\nu}^{\lambda\alpha}. \quad (\text{A.24})$$

In praktischen Anwendungen wird die Greensche Funktion des Referenzsystems einmal symmetrisiert und anschließend auf Platte gespeichert. Bei Defektproblemen müssen folgende Dyson-Gleichungen für jede Darstellung λ gelöst werden, wobei die Δt -Matrix analog zu Gleichung (A.24) symmetrisiert wird:

$$G_{\mu,\nu}^{\lambda\alpha}(E) = G_{\mu,\nu}^{0\lambda\alpha}(E) + \sum_{\mu',\nu'=1}^{\sigma_\lambda} G_{\mu,\nu'}^{0\lambda\alpha}(E) \Delta t_{\nu',\mu'}^{\lambda\alpha}(E) G_{\mu',\nu}^{\lambda\alpha}(E). \quad (\text{A.25})$$

Die Rücksymmetrisierung der Greenschen Funktion lautet entsprechend:

$$G_{lm,l'm'}^{ij} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu,\nu=1}^{\sigma_\lambda} \sum_{\alpha=1}^{d_\lambda} S_{ilm,\mu}^{\lambda\alpha} G_{\mu,\nu}^{\lambda\alpha} S_{jl'm',\nu}^{\lambda\alpha}. \quad (\text{A.26})$$

In Tabelle (A.1) sind die Größen der Submatrizen und der Rechenzeitgewinn für die wichtigsten Defektprobleme, die durch die Anzahl der gestörten Atome, die

Anzahl nicht äquivalenter Schalen und die Punktsymmetrien charakterisiert werden, aufgeführt. A_1 , A_2 , B_1 , B_2 und E' geben die irreduziblen Darstellungen³ in der üblichen Bezeichnungsweise an. In den einzelnen Spalten sind die Größen der zugehörigen Submatrizen tabelliert. Zum Vergleich ist die Dimension der nicht symmetrisierten Matrix in der Spalte "volle Matrix" aufgeführt. Die Spalte "1 Iteration" gibt die Rechenzeit an, die für eine Iteration auf der KFA-eigenen Cray Y-MP M94/4256 benötigt wird. Zum Vergleich ist der Computerzeitgewinn gegenüber gleichen Rechnungen ohne Symmetrieanwendung in Form eines Faktors angegeben⁴. Der größte Zeitgewinn wird durch die Darstellung E' erzielt.

³A und B bezeichnen eindimensionale, E' bezeichnet zweidimensionale Darstellungen.

⁴Im Falle eines Fremdatoms mit 12 gestörten Nachbarn dauert z.B. eine Iteration ohne Symmetrienausnutzung 48 sec, während die Verwendung der Gruppentheorie die Zeit auf 8 sec reduziert.

Defekt- problem	Anzahl gestörter Atome	Anzahl der Schalen	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E'	volle Matrix	Sym- metrie	1 Iteration	Faktor
1 Fremdatom	13	4	34	18	28	24	52	208	C _{4v}	8 sec	6
Ring (4 Atome)	30	8	74	46	62	58	120	480	C _{4v}	45 sec	16
Cluster (5 bzw. 9 Atome)	53	11	122	90	112	100	212	848	C _{4v}	115 sec	29
Kette (3 Atome)	27	9	116	100	106	110	—	432	C _{2v}	57 sec	9

Tabelle A.1: Größe der Submatrizen für die wichtigsten Defektprobleme.
Erklärung der Spalten am Ende von Anhang A.

Anhang B

Stoner-Modell

B.1. Idealer Kristall

Im Anhang B soll das für die Diskussion unserer Ergebnisse relevante Stoner-Modell für Ferromagnetismus in einer einfachen Formulierung vorgestellt werden.

Während Magnetismus bei Atomen in den meisten Fällen auftritt, stellt er im Festkörper eher die Ausnahme dar. Ursache dafür ist die energetische Balance zwischen dem Gewinn an Austauschenergie durch Parallelstellung der Elektronenspins und dem Anstieg der kinetischen Energie durch Aufgabe der Doppelbesetzung aller k -Zustände innerhalb der Fermi-Kugel. Vollständig delokalisierte Elektronen zeigen keine Tendenz zum Magnetismus.

Qualitativ kann das Wechselspiel beider energetischen Beiträge im Modell freier Elektronen leicht diskutiert werden. Im Festkörper entscheidet der Grad der Lokalisierung der Valenzelektronen über die Existenz des Magnetismus'.

In der Spindichtefunktionaltheorie ist die Magnetisierungsdichte $m(r)$ im Vergleich zur Dichte $n(r)$ ein kleiner Parameter. Entwickelt man in der LSDA die Austauschkorrelationsenergie $\varepsilon_{xc}(r, \xi)$ mit $\xi = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} = \frac{m}{n}$ bis zur quadratischen Ordnung in ξ , so ergibt sich:

$$\varepsilon_{xc}(r, \xi) = \varepsilon_{xc}(r, 0) + \frac{1}{2} \varepsilon_{xc}''(r, 0) \xi^2 + \dots \quad (\text{B.1})$$

Für das Austausch- und Korrelationspotential $V_{xc}^\pm(r)$ folgt daraus, daß neben dem paramagnetischen Term in nullter Ordnung in ξ bzw. $m(r)$ ein zusätzlicher Potentialbeitrag auftritt, der proportional zu $m(r)$ ist und für beide Spinrichtungen verschiedene Vorzeichen aufweist:

$$V_{xc}^\pm(r) = V_{xc}^0(r) \mp \tilde{V}(r) m(r) \quad \text{mit} \quad \tilde{V} > 0. \quad (\text{B.2})$$

Elektronen mit Spin "auf" erfahren ein anziehenderes, Elektronen mit Spin "ab" ein abstoßenderes Potential. Dadurch wird die Besetzung der "+"-Zustände erhöht und die der "-"-Zustände erniedrigt.

Im Stoner-Modell für Ferromagnetismus werden die Anhebung und Absenkung des Potentials für die verschiedenen Spinrichtungen durch eine Konstante simuliert:

$$V_{xc}^\pm(r) = V_{xc}^0(r) \mp \frac{1}{2} IM \quad \text{mit} \quad M = \int_{V_{\text{at}}} m(r) d^3r. \quad (\text{B.3})$$

M ist das lokale Moment und wird aus $m(r)$ durch Integration über die atomare Einheitszelle V_{at} erhalten. I bezeichnet das Austauschintegral (Stoner-Parameter). Weil die Spinabhängigkeit des Potentials durch eine Konstante beschrieben wird, ändern sich die Wellenfunktionen $\psi_{k\nu}^{\pm}(r)$ in den Kohn-Sham-Gleichungen gegenüber dem paramagnetischen Fall nicht. Die Einteilchenenergien $\varepsilon_{k\nu}^{\pm}$ erfahren hingegen eine konstante Anhebung bzw. Absenkung:

$$\psi_{k\nu}^{\pm}(r) = \psi_{k\nu}^0(r) \quad \text{und} \quad \varepsilon_{k\nu}^{\pm} = \varepsilon_{k\nu}^0 \mp \frac{1}{2}IM. \quad (\text{B.4})$$

In diesem Zusammenhang spricht man von einer spinaufgespaltenen Bandstruktur. Insbesondere ergeben sich die Zustandsdichten $n^{\pm}(\varepsilon)$ beider Spinrichtungen durch Verschiebung der paramagnetischen Zustandsdichte um $\pm \frac{1}{2}IM$:

$$n^{\pm}(\varepsilon) = n^0(\varepsilon \pm \frac{1}{2}IM). \quad (\text{B.5})$$

Die Austauschspaltung der paramagnetischen Zustandsdichte ist in Abbildung (B.1) für bcc-Fe zu sehen [14].

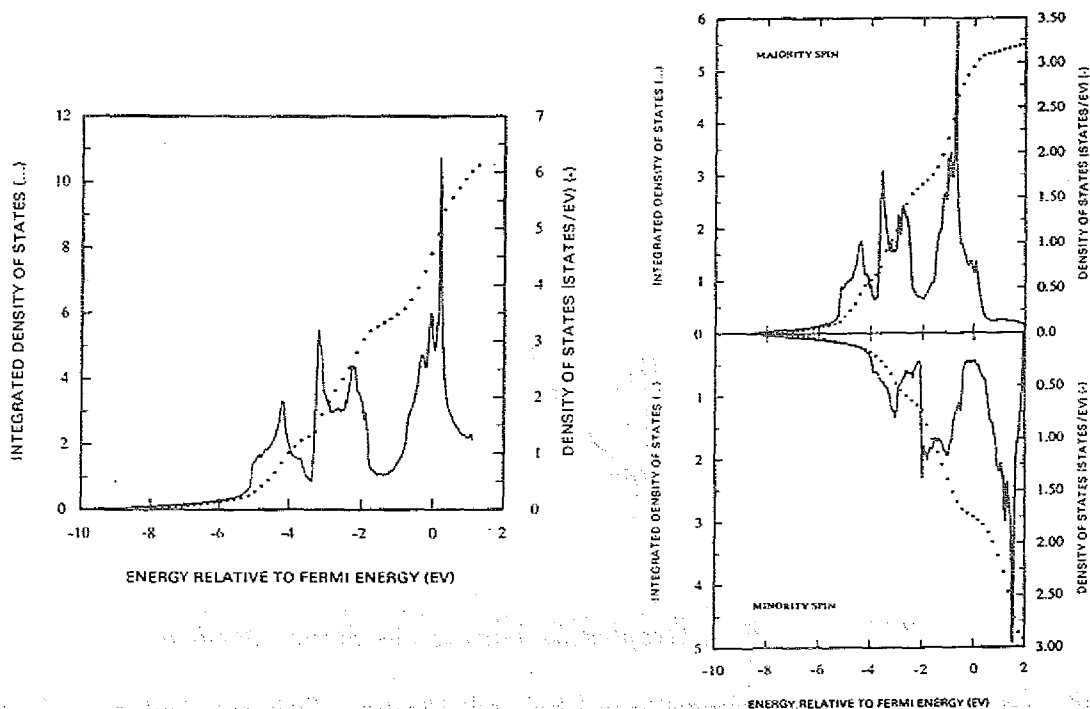


Abbildung B.1: Die paramagnetische Zustandsdichte von bcc-Fe (links) wird spinaufgespalten (rechts) [14].

Aus der oben beschriebenen Näherung soll im folgenden ein hinreichendes Kriterium für Ferromagnetismus hergeleitet werden. Durch Integration über alle besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F erhält man für die Zahl N der

Elektronen und für das Moment M pro Zelle:

$$\begin{aligned} N &= \int^{E_F} \left[n^0(\varepsilon + \frac{1}{2}IM) + n^0(\varepsilon - \frac{1}{2}IM) \right] d\varepsilon \\ M &= \int^{E_F} \left[n^0(\varepsilon + \frac{1}{2}IM) - n^0(\varepsilon - \frac{1}{2}IM) \right] d\varepsilon. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Da $n^0(\varepsilon)$ durch eine paramagnetische Rechnung und N aus Gründen der Ladungsneutralität festliegen, bestimmen die Gleichungen (B.6) die Unbekannten E_F und M . Wird aus der oberen Gleichung in (B.6) E_F als Funktion von M bestimmt, d.h. $E_F = E_F(M)$, so muß zur Festlegung von M die folgende Gleichung selbstkonsistent gelöst werden:

$$M = F(M) \quad \text{mit} \quad F(M) = \int^{E_F(M)} \left[n^0(\varepsilon + \frac{1}{2}IM) - n^0(\varepsilon - \frac{1}{2}IM) \right] d\varepsilon. \quad (\text{B.7})$$

Die Funktion $F(M)$ besitzt folgende Eigenschaften¹:

1. $F(0) = 0$.
2. $F(M) = -F(-M)$ bzw. $E_F(-M) = E_F(M)$.
3. $F(\pm\infty) = \pm M_\infty$.
4. $F'(M) > 0$.

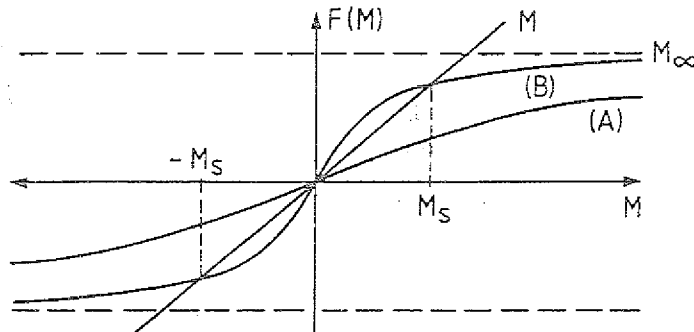


Abbildung B.2: Graphische Lösung des Stoner-Modells.

M_∞ ist die Sättigungsmagnetisierung bei vollständiger Spinpolarisation, d.h. alle Majoritätszustände sind besetzt, und alle Minoritätszustände sind unbesetzt.

Die aufgeführten Charakteristika der Funktion $F(M)$ können für eine graphische Lösung der Gleichung $M = F(M)$ verwendet werden. Zwei mögliche Verläufe von $F(M)$ sind in Abbildung (B.2) abgebildet. Im Fall A erhält man nur die triviale Lösung $M = 0$ (paramagnetischer Fall). Im Fall B existieren neben der Lösung $M =$

¹Dies kann gezeigt werden, indem die Eigenschaft $n^0(E) > 0$ ausgenutzt wird.

0 zwei Lösungen mit einer endlichen, spontanen Magnetisierung $M = \pm M_s$. Es kann gezeigt werden, daß die ferromagnetischen Lösungen stabil und die paramagnetische Lösung instabil sind. Ein hinreichendes Kriterium für ferromagnetische Lösungen ist $F'(0) > 1$, weil in diesem Fall die Kurve $F(M)$ die Gerade M bei einem endlichen Wert M_s schneiden muß². Bildet man in (B.7) die Ableitung $F'(M)$ an der Stelle $M = 0$, so erhält man nach kurzer Rechnung:

$$F'(0) = In^0(E_F). \quad (\text{B.8})$$

Damit lautet das Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus:

$$In^0(E_F) > 1. \quad (\text{B.9})$$

Ferromagnetismus wird folglich durch ein hohes Austauschintegral I und vor allem durch eine hohe paramagnetische Zustandsdichte $n^0(E_F)$ an der Fermi-Energie begünstigt. Während I ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung darstellt, mißt die Zustandsdichte $n^0(E_F)$ den Beitrag der kinetischen Energie. Die Zustandsdichten der Festkörper sind i.a. sehr stark strukturiert. In einfachster Näherung kann jedoch angenommen werden, daß die Zustandsdichte reziprok zur Bandbreite W skaliert, weil das Integral $\int_W n^0(\varepsilon) d\varepsilon = 2l + 1$ auf die Anzahl der Zustände mit Quantenzahl l normiert ist. Je geringer die Bandbreite, d.h. je höher die Zustandsdichte $n^0(E_F)$ ist, desto weniger steigt der Aufwand der kinetischen Energie durch Parallelstellung der Spins an, und der Magnetismus wird begünstigt. In kritischen Fällen hängt es von den Details der Zustandsdichte ab, ob ein Material magnetisch ist oder nicht. Wenden wir das Stoner-Kriterium auf das Beispiel von bcc-Fe an, so zeigt sich, daß mit einem Austauschintegral $I^{Fe} \simeq 0.93 \text{ eV}$ und einer lokalen Zustandsdichte im paramagnetischen Fall $n^0(E_F) \simeq 1.54 \text{ Zuständen/eV/Atom}$ das Kriterium erfüllt ist: $I^{Fe} \cdot n^0(E_F) \simeq 1.43 > 1$.

B.2. Stoner-Modell für magnetische Fremdatome

Das Stoner-Modell, das für den idealen Kristall gilt, ist nicht notwendigerweise auch auf das magnetische Verhalten von Fremdatomen anwendbar, da diese eine lokalisierte Störung in einem ansonsten ungestörten System darstellen. Es läßt sich jedoch mit einigen relativ einfachen Annahmen zeigen, daß dies doch so ist. Dazu gehen wir von einer Störung $\Delta V^\pm = \pm(H + \frac{I M_{loc}}{2})$ in der Fremdatomzelle aus, wobei H ein äußeres Magnetfeld bezeichnet, das ebenfalls in der Fremdatomzelle lokalisiert sei. In linearer Response läßt sich damit die Greensche Funktion schreiben als

$$G^\pm \simeq G_0 + G_0 \left[\pm \left(H + \frac{I M_{loc}}{2} \right) \right] G_0, \quad (\text{B.10})$$

wobei G_0 die Greensche Funktion des nicht magnetischen, idealen Kristalls bezeichnet. Die Änderung der Spinladungsdichte ergibt sich durch eine Ortsintegration

²Es ist wichtig zu bemerken, daß dies keine Methode zur Berechnung des Moments darstellt, sondern lediglich ein (hinreichendes) Kriterium für dessen Existenz ist.

über den gestörten Bereich, i.e. das Volumen der Fremdatomzelle V_{FA} :

$$\Delta n^\pm(r) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon \int_{V_{FA}} d^3r' G_0(r, r'; \varepsilon) G_0(r', r; \varepsilon) \left(H + \frac{I M_{loc}}{2} \right). \quad (\text{B.11})$$

Die Differenz der Spinladungsdichten für Spin "auf" bzw. Spin "ab", integriert über die Fremdatomzelle, liefert das durch die Störung induzierte lokale Moment M_{loc} .

$$M_{loc} = \int_{V_{FA}} (\Delta n^+(r) - \Delta n^-(r)) d^3r. \quad (\text{B.12})$$

M_{loc} kann auch über die lokale Spinsuszeptibilität χ_{loc} ausgedrückt werden:

$$M_{loc} = \chi_{loc} \cdot (2H + I M_{loc}) = \frac{\chi_{loc}}{1 - I \chi_{loc}} 2H, \quad (\text{B.13})$$

wobei gilt:

$$\chi_{loc} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon \int_{V_{FA}} d^3r \int_{V_{FA}} d^3r' \text{Im} G_0(r, r'; \varepsilon) G_0(r', r; \varepsilon). \quad (\text{B.14})$$

Falls das lokale magnetische Moment in der Fremdatomzelle lokalisiert ist, was in praktischen Rechnungen in guter Näherung realisiert ist, kann das Integral über die Fremdatomzelle durch ein Integral mit den Integrationsgrenzen $-\infty$ und $+\infty$ ersetzt werden:

$$M = \int_{V_{FA}} d^3r \dots \cong \int_{-\infty}^{+\infty} d^3r \dots \quad (\text{B.15})$$

Mit der Identität

$$\int G_0(r', r; \varepsilon) G_0(r, r'; \varepsilon) d^3r = -\partial_\varepsilon G_0(r', r'; \varepsilon) \quad (\text{B.16})$$

folgt schließlich, daß die lokale Suszeptibilität durch die lokale Zustandsdichte in der Fremdatomzelle an der Fermi-Energie gegeben ist:

$$\chi_{loc} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} d\varepsilon \int_{V_{FA}} d^3r' \partial_\varepsilon G_0(r', r'; \varepsilon) = n_{loc}(E_F) \quad (\text{B.17})$$

D.h., Beziehung (B.13) kann geschrieben werden als:

$$M_{loc} \cong \frac{n_{loc}(E_F)}{1 - I n_{loc}(E_F)} 2H, \quad (\text{B.18})$$

so daß folgende Fälle unterschieden werden können:

- Falls $I \cdot n_{loc}(E_F) < 1$ gilt, so sind der Kristall und der Defekt ohne ein äußeres Feld nicht magnetisch; jedoch wird durch das äußere Magnetfeld H ein lokales Moment in der Fremdatomzelle induziert.
- Falls $I \cdot n_{loc}(E_F) = 1$ gilt, so wird die nicht magnetische Lösung instabil.
- Falls $I \cdot n_{loc}(E_F) > 1$ gilt, so erhält man eine spontane Magnetisierung in der Zelle V_{FA} . D.h., auch ohne ein äußeres Feld H existiert ein lokales magnetisches Moment. Dies ist gerade die Stoner-Bedingung.

Literaturverzeichnis

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] A. R. Williams, J. Kübler und C. D. Gelatt, Phys. Rev. B19, 6094 (1979).
- [3] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [4] W. Kohn und N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [5] T. H. Dupree, Ann. Phys. (N.Y.), 15, 63 (1961).
- [6] J. L. Beeby, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A302, 113 (1967).
- [7] N. A. W. Holzwarth, Phys. Rev. B11, 3718 (1975).
- [8] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [9] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76, 6062 (1979).
- [10] M. Levy, Phys. Rev. A26, 1200 (1982).
- [11] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [13] W. Kohn und P. Vashishta, in: S. Lundqvist und N. H. March (Hrsg.), *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press, New York (1983).
- [14] V. L. Moruzzi, J. F. Janak und A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York (1978).
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [16] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [17] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller und P. H. Dederichs, Phys. Rev. B39, 930 (1989).
- [18] L. S. Rodberg und R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic Press, New York (1967).
- [19] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, Springer-Verlag, New York (1982).

- [20] B. Drittler, Dissertation, RWTH Aachen, (1990);
B. Drittler, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül - 2445, (1991).
- [21] C. Koenig, J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1497 (1973).
- [22] H. Dreyssé und R. Riedinger, J. Physique 42, 437 (1982).
- [23] R. Zeller, J. Deutz und P. H. Dederichs, Solid State Comm. 44, 993 (1982).
- [24] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Edward Arnold, London (1991).
- [25] P. Lloyd, Proc. Phys. Soc. London 90, 207 (1967);
ibid. 90, 217 (1967).
- [26] B. Drittler, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1988).
- [27] M. Weinert und J. W. Davenport, Phys. Rev. B45, 13709 (1992).
- [28] K. Willenborg, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1992).
- [29] B. T. Matthias und R. M. Bozorth, Phys. Rev. 109, 604 (1958).
- [30] B. T. Matthias et al. , Phys. Rev. Lett. 7, 7 (1961).
- [31] O. Gunnarsson, J. Phys. F 6, 587 (1976).
- [32] J. F. Janak, Phys. Rev. B16, 255 (1977).
- [33] R. Podloucky, R. Zeller und P. H. Dederichs, Phys. Rev. B22, 5777 (1980).
- [34] R. Zeller und P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. 42, 1713 (1979).
- [35] I. Mertig, E. Mrosan und P. Ziesche, *Multiple Scattering Theory of Point Defects in Metals: Electronic Properties*, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig (1987).
- [36] J. Deutz, Dissertation, RWTH Aachen, (1982);
J. Deutz, R. Zeller und P. H. Dederichs, *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Jül - 1805, (1982).
- [37] H. L. Davis, in: P. M. Marcus, J. F. Janak und A. R. Williams (Hrsg.), *Computational Methods in Band Theory*, Plenum Press, New York (1971).
- [38] H. Ebert, Dissertation, LMU München, (1985).
- [39] B. Segall und An-Bahn Chen, Phys. Rev. B16, 2556 (1977).
- [40] Ph. Lambin und J. P. Vigneron, Phys. Rev. B29, 3430 (1984).
- [41] J. E. Müller, Surf. Sci. 178, 589 (1986).

- [42] O. Jepsen, J. Madsen und O. K. Andersen, Phys. Rev. B18, 605 (1978);
H. Krakauer, M. Posternak und A. J. Freeman, ibid. 19, 1706 (1979);
ibid. 25, 755 (1982);
E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert und A. J. Freeman, ibid. 24, 864 (1982);
M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981) .
- [43] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London (1974).
- [44] A. Gonis, Phys. Rev. B34, 8313 (1986).
- [45] A. Gonis, Phys. Rev. B42, 3798 (1990).
- [46] P. Lang, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1991).
- [47] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler und P. H. Dederichs, in: W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, R. L. Weaver (Hrsg.), *Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science*, Materials Research Society, Pittsburgh (1992).
- [48] V. L. Moruzzi und P. M. Marcus, Phys. Rev. B42, 10322 (1990).
- [49] C. L. Fu, A. J. Freeman und T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. 54, 2700 (1985).
- [50] R. Richter, J. G. Gay und J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. 54, 2704 (1985).
- [51] L. M. Falicov, R. H. Victoria und J. Tersoff, in: M. A. van Hove und S. Y. Tong (Hrsg.), *The Structure of Surfaces*, Springer Series in Surface Sciences, 2, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [52] M. Weinert und S. Blügel, in: L. H. Bennett und R. E. Watson (Hrsg.), *Magnetic Multilayers*, World Scientific, Singapore (1993).
- [53] M. J. Zhu, D. M. Bylander und L. Kleinman, Phys. Rev. B43, 4007 (1991).
- [54] S. Blügel, Phys. Rev. Lett. 68, 851 (1992).
- [55] S. Blügel, Europhys. Lett. 18, 257 (1992) .
- [56] S. Blügel, B. Drittler, R. Zeller und P. H. Dederichs, Appl. Phys. A49, 547 (1989).
- [57] R. Zeller, in: 24. IFF-Ferienkurs, KFA-Jülich 1993, S. 18.11 .
- [58] P. H. Dederichs, B. Drittler und R. Zeller, Mater. Res. Symp. Proc. 253, 185 (1992).
- [59] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Phys. Rev. B48, 2851 (1993).
- [60] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler, Nature 363, 524 (1993).
- [61] K. Willenborg, R. Zeller und P. H. Dederichs, Europhys. Lett. 18, 263 (1992).

- [62] S. Blügel, in: A. Gonis und G. M. Stocks (Hrsg.), *Equilibrium Structure and Properties of Surfaces and Interfaces*, Plenum Press, New York (1992).
- [63] M. Wuttig, Y. Gauthier und S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3619 (1993).
- [64] G. J. Johanson, M. B. Mc Girr, und D. A. Wheeler, *Phys. Rev. B* **1**, 3208 (1970).
- [65] L. M. Sandratskii und J. Kübler, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6927 (1992).
- [66] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila und K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **40**, 7642 (1989).
- [67] K. Lee und J. Callaway, *Phys. Rev. B* **48**, 15358 (1993).
- [68] B. V. Reddy, S. N. Khanna und B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
- [69] A. J. Cox, J. G. Louderback und L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 923 (1993).
- [70] P. R. Schwoebel und G. L. Kellogg, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 578 (1988).
- [71] P. R. Schwoebel, S. M. Foiles, C. L. Bisson und G. L. Kellogg, *Phys. Rev. B* **40**, 10639 (1989).
- [72] A. F. Wright, M. S. Daw und C. Y. Fong, *Phys. Rev. B* **42**, 9409 (1990).
- [73] S. Alexander und P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **133**, A1594 (1964).
- [74] A. Oswald, R. Zeller, P. J. Braspenning und P. H. Dederichs, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 193 (1985).
- [75] J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*, North-Holland Publishing Co., (1969).
- [76] J. F. Cornwell, *Group Theory in Physics*, Vol. 1, Academic Press, London (1984).
W. Ludwig und C. Falter, *Symmetries in Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences **64**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
- [77] C. E. van Dijkum, Dissertation, Universität Amsterdam (1980).
- [78] P. J. Braspenning, Dissertation, Universität Amsterdam (1982).
- [79] R. Zeller, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 553, (1993).

Jül-3022
Januar 1995
ISSN 0944-2952